

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

و البحث العلمي وزارة التعليم العالي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي

معسكر

Faculté des Sciences et de la technologie

Département de Génie des procédés

Laboratoire de Matériaux, Applications et Environnement « LMAE »

THESE de DOCTORAT 3^{eme} CYCLE

Spécialité Chimie –Environnement et Développement Durable

Intitulée

Préparation des catalyseurs à base de métaux déposés sur des oxydes et oxydes/argiles.

Tests catalytiques

Présentée par : BOUDADI Khedidja

Le 08/07/2021

Devant le jury :

Président	BOUCHEKARA Mohammed	Professeur	Université de Mascara
Examineur	GHELAMALLAH Madani	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur	MAROUF Réda	Professeur	Université de Mascara
Examineur	FERTOUT Radia	MCA	Université de Sidi Bel Abbes
Encadreur	BELLIFA Abderrahim	MCA	Université de Mascara

Année Universitaire : 2020-2021

Dédicaces

Aucune dédicace ne serait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour mes parents. Je les remercie pour l'énorme support qu'ils m'avaient apporté durant ces années, leurs encouragements, leur confiance, et infiniment plus encore... Sans eux, rien de tout ceci n'aurait été possible.

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Je remercie ALLAH de m'avoir donné le courage, la patience et la bonté de pouvoir terminer cette thèse.

*Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Matériaux, Applications et Environnement « LMAE » de l'Université Mustapha Stambouli Mascara, Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Monsieur **BELLIFA Abderrahim** qui a guidé mes réflexions tout le long de ces années. Je le remercie particulièrement pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant de diriger ce travail, pour ses encouragements, pour tout le temps qu'il a consacré pour venir à bout de ce travail et pour ses qualités humaines d'écoute et de compréhension.*

*Je reste reconnaissant à Monsieur **Vicenté Cortès Corberan** de m'avoir accueilli au sein de leur équipe du Laboratoire de l'Institut de Catalyse et de Pétrochimie (ICP) de Madrid à Espagne et de m'avoir formé à l'application de la réaction de reformage catalytique à la vapeur et pour ses nombreux conseils. Je tiens à remercier aussi toute l'équipe pour leur gentillesse, leur politesse et leur encouragement.*

*Je remercie Vivement Monsieur **BOUCHEKARA Mohammed** Professeur à l'université de Mascara, de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de thèse.*

*Je remercie également Monsieur **GHELAMALLAH Madani** Professeur à l'université de Mostaganem d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse et de bien vouloir juger ce travail.*

*Je remercie Vivement Monsieur **MAROUF Réda** Professeur à l'université de Mascara, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail, et pour la caractérisation MEB*

*Je remercie vivement Madame **FERTOUT Radia**, Maître de Conférences A à l'Université de Sidi Bel Abbes qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.*

Abréviations	Significations
d_{001}	Espacement basal
PILC	Les argiles intercalées
D_p	Diameters des pores
S_{BET}	Surface BET
S_{BJH}	Surface des mesopores
S_{tplot}	Surface des micropores
MEB	Microscopie électronique à balayage
T	Température
V_p	Volume poreux
DRX	Diffraction des rayons X
R_{H_2}	Rendement en hydrogène, % en mole
R_i	Rendement en produit i (uniquement pour les composés carbonatés), % en moles
Bal C	Balance des atomes de carbone, %
C_i	Nombre d'atomes de carbone dans le composé i
F_{H_2out}	Flux molaire d' H_2 à la sortie
F_i	Flux molaire à la sortie du système, mol/h
X_{EtOH}	Conversion de l'éthanol
S_i	Sélectivité par rapport au produit i, en %
m_{EtOH}	Flux molaire d'éthanol dans l'alimentation
AIPEA	Association internationale pour l'étude des argiles
ESR	Réaction de reformage de l'éthanol à la vapeur
ATR	Réforme auto-thermique
POE	Partial oxydation d'éthanol
WGS	Water gas shift
v	Mode de vibration

LISTE DES ABRÉVIATIONS

rpm	Tour par minute
Ni/La-27	Catalyseur à base de la bentonite de Mostaganem
Ni/La-13	Catalyseur à base de la bentonite de Maghnia

Table des matières

Introduction générale	1
Références	4
Chapitre I : Etude bibliographique	
Introduction	5
I.1 Généralités sur les argiles	5
I.1.1 La Bentonite	6
I.1.1.1 La Montmorillonite.....	7
I.1.1.2 Les impuretés.....	8
I.1.2 Les Argiles Pontées.....	9
I.1.2.1 L'ion de Keggin Al_{13}	11
I.1.3 Applications des argiles	12
I.2 Généralités sur les oxydes	13
I.2.1 Oxydes simples	13
I.2.1.1 Oxyde d'aluminium ou alumine Al_2O_3	13
I.2.1.2 Oxyde de titane TiO_2	14
I.2.1.3 Oxyde de cérium CeO_2	15
I.2.2 Oxydes mixtes	16
I.3 Matériaux catalytiques	16
I.3.1 Méthodes de préparation des catalyseurs	17
I.3.1.1 Procédé d'imprégnation.....	17
I.3.2 Désactivation du catalyseur.....	19
I.3.2.1 Frittage.....	20
I.3.2.2 Empoisonnement	20
I.3.2.3 Cokéfaction.....	21
I.3.3 Régénération des catalyseurs	21

I.4 L'hydrogène	22
I.4.1 Ethanol comme matière première pour la production d'hydrogène.....	24
I.4.1.1 Production de bioéthanol	24
I.4.1.2 Roulettes catalytiques pour la production d'hydrogène.....	25
I.5 Reformage à la vapeur de l'éthanol	27
I.5.1 Voies de réaction et thermodynamique	28
I.5.2 Catalyseurs utilisés dans la réaction ESR	30
I.5.3 L'effet des promoteurs pour l'amélioration des catalyseurs	32
Références	35
Chapitre II : Technique expérimentale et analyses	
Introduction	45
II.1 Procédures expérimentales	45
II.1.1 Réactifs utilisés	45
II.1.2 Traitement et modification de la bentonite	46
II.1.2.1 Protocole de purification	46
II.1.2.2 Préparation des argiles pontées	48
II.1.2.3 Modification avec addition de lanthane	49
II.1.2.4 Préparation des catalyseurs Ni/La-PILC	49
II.1.3 Préparation et modification des oxydes	50
II.1.3.1 Préparation des supports mixtes $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	50
II.1.3.2 Ajout d'élément modificateur	51
II.1.3.3 Préparation des catalyseurs	51
II.2 Montages et conditions expérimentales du procédé ESR	52
II.2.1 Préparation de l'échantillon de catalyseur.....	52
II.2.2 Propriété du réacteur	53
II.2.3 Description de l'équipement de la réaction ESR.....	53

II.2.4 Système d'analyse	56
II.2.5 Conditions de la réaction et Calculs.....	57
II.2.5.1 Activation du catalyseur.....	58
II.2.5.2 Analyse et traitement des données	58
II.3 Techniques de caractérisation.....	59
II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	59
II.3.2 Mesure de la surface spécifique	61
II.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	64
II.3.4 L'analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	66
II.3.5 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	67
II.3.6 Spectroscopie infrarouge (FT-IR).....	68
Références.....	71
Chapitre III : Etude de la performance catalytique	
Introduction.....	73
III.1 Essais catalytiques dans la réaction ESR.....	73
III.1.1 Catalyseur Ni/La-Al ₂ O ₃	76
III.1.2 Catalyseur Ni/La-TiO ₂	82
III.1.3 Catalyseur Ni/La-TiO ₂ -Al ₂ O ₃	87
III.1.4 Catalyseur Ni/La-CeO ₂ -Al ₂ O ₃	91
III.1.5 Catalyseur Ni/La-13	94
III.1.6 Catalyseur Ni/La-27	99
III.2 Comparaison de la performance des catalyseurs étudiés.....	103
Conclusion.....	110
Références.....	112
Chapitre IV : Caractérisation des matériaux catalytique	
Introduction.....	114

IV.1 Caractérisation des supports	114
IV.1.1 Mesure de la surface spécifique	114
IV.1.2 Diffraction des rayons X (DRX)	120
IV.2 Caractérisation des catalyseurs	128
IV.2.1 Spectroscopie infrarouge (FT-IR)	128
IV.2.2 Mesure de la surface spécifique	131
IV.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)	134
IV.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	136
IV.3 Caractérisation des catalyseurs après le test	141
IV.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)	141
IV.3.2 Analyse thermique.....	142
IV.4 Discussion générale	144
Conclusion	150
Références	151
Conclusion générale et perspectives	155
Annexe	159

Introduction générale

Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de développer des propriétés physico-chimiques intéressantes et utiles dans le domaine industriel et en catalyse, a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chimistes du solide. Parmi ces matériaux recherchés, nous retrouvons les catalyseurs supportés. La catalyse par ces matériaux est un domaine important pour le développement de catalyseurs hétérogènes utilisés dans diverses applications.

La synthèse d'un catalyseur est un domaine très important dans la chimie industrielle. En effet, les catalyseurs sont utilisés dans la plus part des réactions chimiques. La catalyse est une réaction de surface et d'interface dont le catalyseur est défini comme une entité capable d'activer une réaction chimique. Il est constitué d'une ou plusieurs espèces métalliques réparties sur un support de plus grande taille. La bonne performance d'un catalyseur permet de guider la réaction à la bonne voie ce qui demande à surveiller la dispersion, la taille et la composition des sites actifs afin d'obtenir un catalyseur stable, plus actif et plus sélectif lors de la réaction.

La réaction de reformage d'éthanol est considérée parmi les réactions les plus importantes dans l'industrie. Cette réaction produit une source d'énergie alternative à savoir l'hydrogène qui fait l'objet d'une demande croissante pour des raisons environnementales et il est considéré comme le futur vecteur d'énergie propre [1-4].

Le reformage à la vapeur de l'éthanol (ESR) a été étudié ces dernières années comme une ressource renouvelable qui pourrait satisfaire une partie de la demande énergétique mondiale, avec un faible impact environnemental et une forte proportion d'hydrogène par rapport aux autres produits. L'utilisation de l'éthanol comme réactif possède plusieurs avantages à cause de sa faible toxicité, de la sécurité de son stockage et l'accessibilité de son transport [5].

Plusieurs types de catalyseurs métalliques ont été utilisés dans ce processus de réaction afin d'améliorer les rendements et la sélectivité en hydrogène. Les études ont été focalisées à synthétiser des catalyseurs moins coûteux et accessibles en tenant compte à la fois du métal et du support. En effet le support utilisé joue un rôle très important sur l'activité et la stabilité du catalyseur, il affecte aussi la dispersion du métal ainsi il peut participer à la réaction [6]. En plus la modification du support est un moyen efficace de régler les propriétés du catalyseur, ce qui entraîne une certaine amélioration de la performance catalytique [7,8]. Sur la base de l'influence de la nature du métal et du support sur les caractéristiques catalytiques des métaux

supportés, le choix de ces éléments est un facteur clé pour développer des catalyseurs supportés qui répondent aux exigences demandées.

Les catalyseurs au nickel sur support sont parmi les catalyseurs les plus répandus dans l'industrie car ils sont moins coûteux par rapport aux catalyseurs à base de métaux nobles et offrent généralement une bonne activité et une grande sélectivité par rapport à l'hydrogène dans les réactions de reformage et pour leur affinité dans la rupture des C-C [9].

Ce travail de thèse entre dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire LMAE de l'université de Mascara et l'institut de catalyse et de pétrochimie (ICP) de l'université de Madrid-Espagne. La partie synthèse des matériaux (supports et catalyseurs) a été réalisée au sein du laboratoire LMAE, alors que la caractérisation et les tests catalytiques ont été réalisés au sein du laboratoire de Madrid.

L'objet de ce travail est la synthèse, la caractérisation et l'étude de la réactivité catalytique des catalyseurs supportés au nickel dans la réaction de reformage de l'éthanol à la vapeur (ESR). Le choix du métal et des supports utilisés, n'est pas arbitraire mais après une recherche bibliographique qui a montré leurs efficacité dans diverses applications.

Le manuscrit est subdivisé en quatre chapitres. Dans le chapitre I, nous ferons le point sur le contexte général du sujet ; nous parlons sur les supports de base des catalyseurs puisque nous avons travaillé avec les argiles, les oxydes et les oxydes mixtes. Nous avons parlé aussi sur les principaux travaux de la réaction de vaporeformage de l'éthanol et des réactions d'inter-conversion.

L'objectif du deuxième chapitre consiste à décrire les différents protocoles de préparation mis en œuvre lors de cette étude. Ce chapitre décrit aussi les techniques d'analyse employées et présente une description détaillée sur le réacteur dans lequel nous avons réalisé la réaction.

Dans le chapitre III, nous détaillerons les évaluations des catalyseurs et leurs performances catalytiques dans la réaction de vaporeformage d'éthanol et les réactions d'inter-conversion possibles pour chaque catalyseur. Cette partie inclut également une comparaison totale et générale de ces catalyseurs et leur effet sur la réaction. Signalons que peu de travaux ont été réalisés sur ce type de réaction en utilisant les argiles comme supports et notamment en présence du nickel comme espèce active. En effet les supports les plus utilisés, en général, pour la réaction ESR sont à base d'alumine, de cérine et des oxydes mixtes.

Le chapitre IV sera consacré aux propriétés intrinsèques des catalyseurs. Dans cette partie, nous avons présenté les résultats de chaque analyse et nous avons essayé de trouver les

interprétations convenables. A partir de l'analyse de ces catalyseurs, nous avons établi des critères permettant de fixer à priori la performance de ces catalyseurs.

Enfin, dans la dernière partie de ce travail, nous présenterons une conclusion générale sur les résultats auxquels nous sommes parvenus ainsi que quelques perspectives.

Références

1. X.Yongqing, et al., *Sorption enhanced steam reforming of ethanol over Ni-based catalyst coupling with high-performance CaO pellets*. Chemical Engineering Journal, 2021. **406**: p. 126903-126913.
2. R.L.Estela, et al., *Electrochemical reforming of ethanol in a membrane-less reactor configuration*. Chemical Engineering Journal, 2020. **379**: p. 122289-122296.
3. C.Diagne, H.Idriss, and A.Kiennemann, *Hydrogen production by ethanol reforming over Rh=CeO₂-ZrO₂ catalysts*. Catalysts communications 2002. **3**: p. 565-571.
4. F.Frusteri, et al., *Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming of ethanol for the production of hydrogen for MCFC*. Journal of Power Sources, 2004. **132**(1): p. 139-144.
5. F.Marino, et al., *Hydrogen production via catalytic gasification of ethanol. A mechanism proposal over copper-nickel catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2004. **29**(1): p. 67-71.
6. M.C.Sanchez-Sanchez, R.M. Navarro, and J.L.G. Fierro, *Ethanol steam reforming over Ni/La-Al₂O₃ catalysts: Influence of lanthanum loading*. Catalysis Today, 2007.**129**: p. 336-345.
7. L.Maoshuai, et al., *Hydrogen production from ethanol steam reforming over nickel based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**: p. 6699 - 6708.
8. S.Natesakhawat, et al., *Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming*. Journal of Catalysis 234 2005.**234**: p. 496-508.
9. B.Bej, N.C.Pradhan, and S.Neogi, *Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over alumina supported nano-NiO/SiO₂ catalyst*.Catalysis Today, 2014.**237**: p. 80-88.

Chapitre I

Etude bibliographique

Introduction

Ce chapitre comporte trois parties. Dans la première partie, nous donnerons un aperçu bibliographique sur les définitions et la classification des argiles, leurs modifications et leurs structures. La deuxième partie est subdivisée en deux volets. Le premier est consacré aux supports de type oxydes simples et oxydes mixtes utilisés dans la catalyse hétérogène. Dans le second volet, nous présenterons un aperçu général sur les catalyseurs. La réaction de reformage catalytique comme procédé de synthèse d'hydrogène est décrite dans la dernière partie de ce chapitre.

I.1 Généralités sur les argiles

Le terme «argile» est couramment utilisé pour désigner différentes roches sédimentaires, cristaux, présentant une forte teneur en minéraux. Selon leur composition et concentration en minéraux, les différentes argiles ont des structures et des propriétés différentes [1-3]. Ces minéraux sont des phyllosilicates constitués de feuillets élémentaires dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre avec une extension latérale pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres [4]. Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches octaédriques composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre. Les deux grandes familles de phyllosilicates sont caractérisées par le type d'empilements successifs de ces couches octaédriques (O) et tétraédriques (T) [5, 6]. Les minéraux argileux sont structurellement constitués d'un agencement de tétraèdres siliciques $(\text{SiO}_4)^{4-}$ et/ou éventuellement AlO_4^{5-} , et d'octaèdres aluminiques et/ou magnésiques. Ces tétraèdres et ces octaèdres résultent de la superposition de trois types de plans anioniques disposés parallèlement et contenant des anions oxygène et des groupements hydroxyle. Ils sont séparés par un espace dit interfeuillelet qui peut être occupé par des cations éventuellement hydratés. L'ensemble feuillelet élémentaire et espace interfeuillelet forme une unité structurale [7]. L'épaisseur de cette unité est appelée distance basale. C'est une caractéristique essentielle des minéraux argileux [8-10].

Le problème de la classification des phyllosilicates est particulièrement délicat en raison de leur aspect microcristallin et que leur composition chimique est très variable du fait des nombreuses substitutions qu'ils admettent. À ces contraintes s'ajoutent l'ordre structural et la présence de substances étrangères non cristallisées. De ce fait, des efforts ont été déployés

par l'AIPEA dans l'optique d'amener une certaine rationalité à la problématique. Selon les paramètres (la combinaison des feuillets, le cation présent au centre de l'octaèdre et l'espace interfoliaire...), il existe plusieurs familles d'argile telles que Kaolinite, Illite, Smectites et Chlorite [2, 11]. Selon la bibliographie, il existe plusieurs types d'argiles minérales [12], dont les principaux groupes sont présentés dans le tableau I-1.

Tableau I- 1: Grands groupes d'argiles minérales.

Nom du Groupe	Famille	Structure
Smectite	Montmorillonite, talc, pyrophyllite, vermiculite, saunonite, saponite, nontronite	$(Ca,Na,H)(Al,Mg,Fe,Zn)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_{2-x}H_2O$
	Kaolinite	
Illite	Kaolinite, dickite, nacrite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	Illite	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2(H_2O)]$
Chlorite	1. Amesite	1. $(Mg,Fe)_4Al_4Si_2O_{10}(OH)_8$
	2. Chamosite	2. $(Fe,Mg)_3Fe_3AlSi_3O_{10}(OH)_8$
	3. Cookeite	3. $LiAl_5Si_3O_{10}(OH)_8$
	4. Nimitite	4. $(Ni,Mg,Fe,Al)_6AlSi_3O_{10}(OH)_8$

I.1.1 La Bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite [13], mais également des impuretés telles que le quartz et le feldspath.

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,...,

etc) [14]. La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [15].

I.1.1.1 La Montmorillonite

Dans ce travail, nous avons utilisé la bentonite comme matériau de base pour préparer les supports modifiés. Pour comprendre la microstructure de la bentonite, nous présentons dans ce paragraphe un aperçu bibliographique sur la microstructure de la montmorillonite.

Parmi les différents types de minéraux argileux, la montmorillonite est de loin la plus couramment utilisée, c'est une argile de la famille des smectites. La montmorillonite a été découverte en France à Montmorillon en 1847 par Damour et Salvétat et identifiée par Knight en 1986 [13, 16]. Elle présente une structure T-O-T, c'est-à-dire une couche octaédrique superposée sur une couche tétraédrique inversée et superposée à la partie supérieure de la couche octaédrique également par la mise en commun d'atome d'oxygène [17], comme l'illustre la figure I-1 [7].

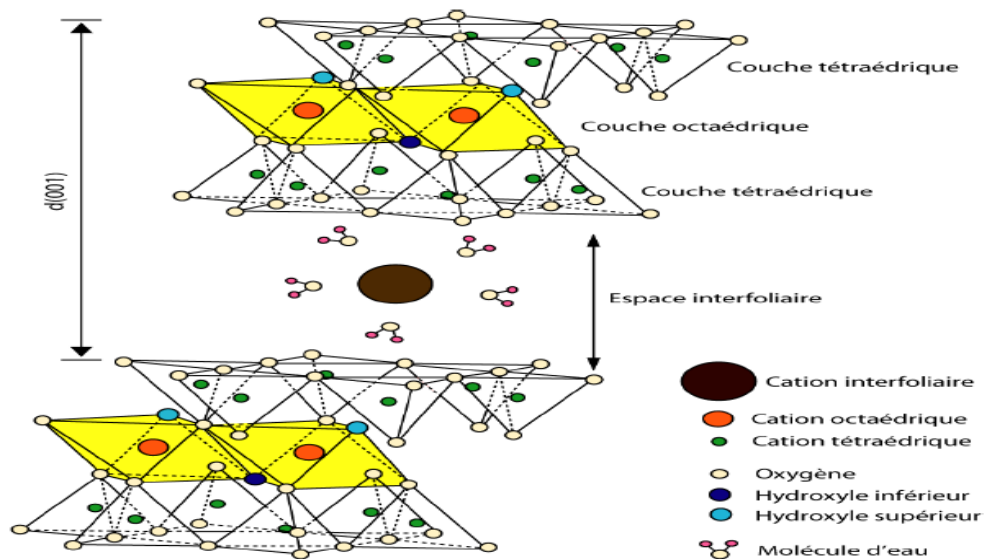


Figure I- 1: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle : en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou agrégats, comme schématisé dans la figure I-2 [18, 19]. La structure élémentaire des feuillets de phyllosilicates 2:1 est représentée dans la figure I-2. Chaque feuillet élémentaire, d'épaisseur proche du nanomètre, est composé d'une couche d'octaèdres d'alumine, entourée de deux couches de tétraèdres de silice. Ses dimensions latérales peuvent varier de 100 à 1000 nm.

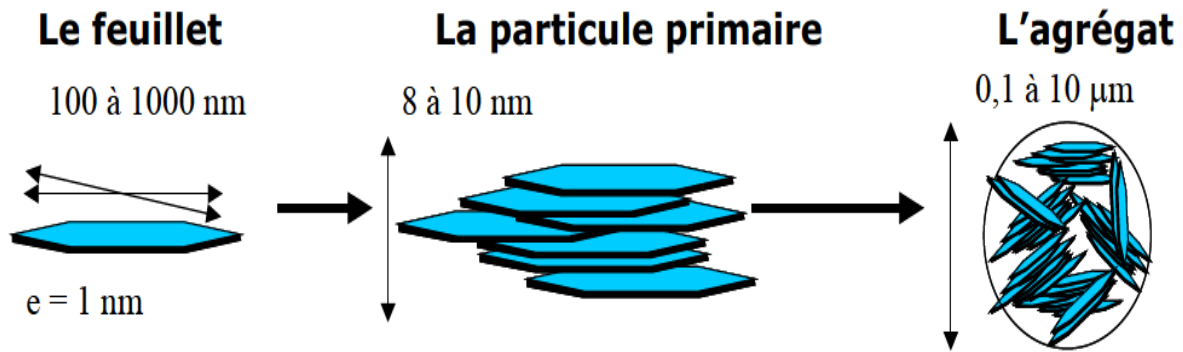


Figure I- 2: Organisation multi-échelle de la montmorillonite.

De plus, une des spécificités de la montmorillonite est qu'un échange partiel des ions situés dans les sites octaédriques des feuillets de montmorillonite peut avoir lieu, par exemple Al^{3+} sera remplacé par Mg^{2+} . Ce phénomène, encore appelé substitution isomorphe, va créer un excès de charges négatives dans la plaquette qui sera compensé globalement par la présence de cations, généralement des ions calcium ou sodium, dans l'espace interfoliaire. En plus, la présence de ces cations dans l'espace interfoliaire, va conférer à la montmorillonite naturelle un comportement hydrophile.

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. La distance interfeuille, en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic, d_{001} , qui caractérise l'empilement des feuillets élémentaires. Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne de 10 nm, forme des amas de taille micrométrique (1 à 30 μm), encore appelés agrégats [18].

I.1.1.2 Les impuretés

En général, les impuretés rencontrées dans les bentonites sont souvent constituées de quartz et de feldspath. Dans les argiles naturelles de Maghnia et de Mostaganem, la silice se rencontre essentiellement sous forme de quartz (figure I-3). Dans la nature, il existe deux formes allotropiques du quartz : la forme α et la forme β .

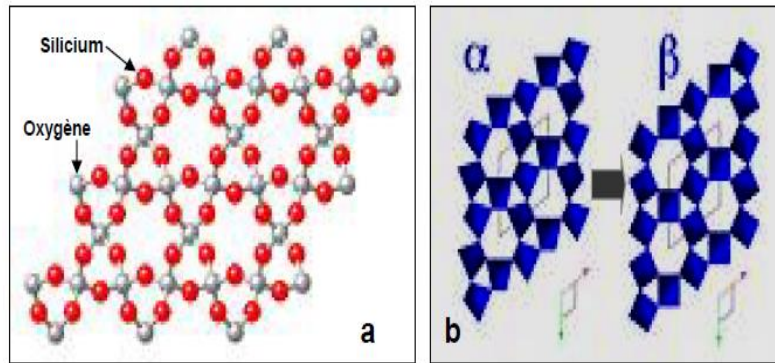


Figure I- 3: Structure générale du quartz (a) ; formes allotropiques α et β du quartz (b).

La forme α est la forme cristalline la plus courante ; elle est stable à des températures inférieures à 573°C et à pression ordinaire. La forme stable β existe à des températures supérieures à 573°C ; elle est appelée aussi «quartz–haute–température» [20].

Le feldspath, de formule générale $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, appartient à la famille des tecto aluminosilicates. Au cours d'un frittage ou d'un chauffage, le feldspath peut réagir avec le quartz pour se transformer en alumino silicate de sodium $\text{Na}(\text{AlSiO}_4)$ [20].

I.1.2 Les Argiles Pontées

A cause de leur grande performance et surtout leur stabilité thermique et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles pontées. De nouvelles équipes et laboratoires auront de nouvelles perspectives sur les différentes méthodes de préparation des argiles pontées et surtout leur utilisation. Les argiles intercalées à piliers (PILC) sont intéressantes et sont considérées comme des matériaux micro et mésoporeux. Elles possèdent des propriétés intéressantes ce qui leur permettent d'avoir de nombreuses applications en particulier dans la catalyse et dans l'adsorption.

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire [15]. Le pilonnage est réalisé par (i) une méthode quasi réversible d'intercalation par échange de cation inorganique avec des piliers cationiques volumineux, causant l'augmentation de l'espacement basal (d_{001}) de l'argile minérale déterminé par DRX ; (ii) chauffage à haute températures pour obtenir des solides poreux thermiquement stables.

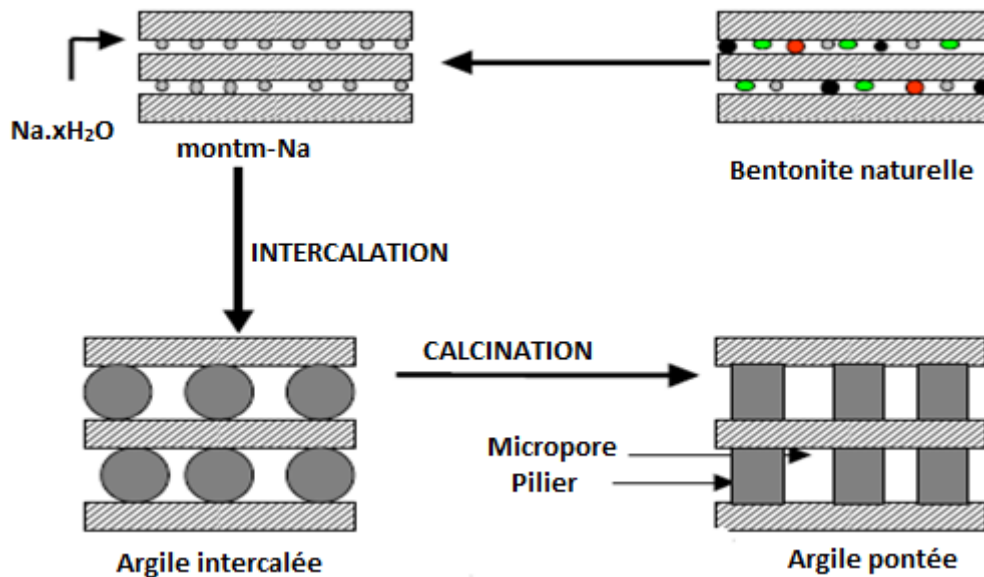


Figure I-4: Méthode de préparation des argiles pontées.

Pendant le chauffage, l'espacement basal peut diminuer, mais ne devrait pas s'effondrer. La figure I-4 représente la méthode de préparation des argiles pontées [15]. Il est également recommandé que les espèces intercalées ne doivent pas remplir la totalité de l'espace intercalaire argileux afin d'avoir une porosité accessible de grande surface spécifique. Le matériau à piliers doit avoir une stabilité chimique et thermique en préservant sa structure cristalline [21].

Dans les phyllosilicates du type smectite, les feuillets sont chargés négativement à cause de l'oxygène des articulations trouvé dans le coin et ils sont équilibrés avec des petits cations échangeables tels que Na^+ et Ca^{2+} . En raison des propriétés de gonflement de ces types d'argiles, elles présentent une structure en cage extensible obtenue par l'échange de cations structurels avec des cations volumineux. Grâce à ces propriétés, la minérale argileuse montmorillonite a l'avantage d'être l'hôte de la formation de piliers. L'obtention des solides avec des dimensions de pores souhaitées dépend du choix d'agent d'intercalation. De nombreux types d'agent et divers procédés de pilonnage ont été étudiés dans le but d'améliorer les propriétés poreuses et catalytiques de l'argile intercalée (PILC). La plupart des recherches sur les PILC ont été axées sur le polyoxocation Al_{13} (ion Keggin) en tant que précurseur de pilonnage [21, 22].

I.1.2.1 L'ion de Keggin Al₁₃

La composition de la solution intercalée d'alumine dépend fortement des conditions de préparation. Le degré d'hydrolyse ou de basicité (rapport OH_{base}/Al_{sel}) qui contrôle le pH de la solution sont des facteurs importants à la nature des espèces Al [23]. L'hydrolyse contrôlée des sels d'Al donne naissance à un certain nombre d'espèces, comme les monomères [Al(H₂O)₆]³⁺ et plusieurs polymères.

L'ion ou molécule de Keggin est un motif structural métal-oxo dans les matériaux naturels et synthétiques, l'amas de Al₁₃-Keggin [AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ a été cristallisé pour la première fois et caractérisé structurellement il y a plus de 50 ans [24], la figure I-5 représente la structure de Al₁₃ [25]. Cet ion a un tétraèdre central AlO₄ entouré de douze octaèdres AlO₆ d'angle et de bordure.

La figure I-6, schématise l'oligomère hydroxy-Al-oxo-Al en position d'intercalation entre deux feuillets argileux. L'argile intercalée par le polycation d'aluminium sera notée Al-PILC.

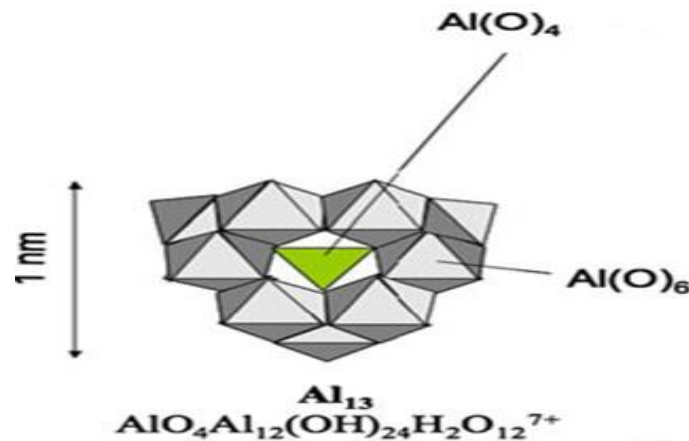


Figure I- 5: Structure de Al₁₃ (AlO₄Al₁₂ (OH)₂₄H₂O₁₂⁷⁺).

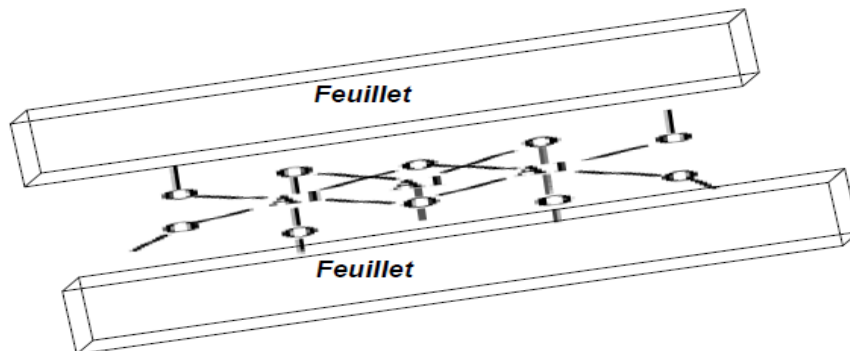


Figure I- 6: Ion oligomère trivalent de keggin entre deux feuillets de silicates [20].

Plusieurs voies chimiques ont été utilisées et proposées afin d'expliquer la formation de polycations d'aluminium $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ (Al_{13}) [26]. Il existe trois procédés pour obtenir Al_{13} . La première méthode, largement utilisée, est l'hydrolyse de solutions aqueuses de sel d'Al avec une solution de NaOH ou du Na_2CO_3 solide [27]. Quant à la deuxième méthode, elle consiste à dissoudre l'Al métallique dans du HCl ou dans une solution aqueuse d' $AlCl_3$, qui est acide en raison de la dissociation des molécules d'eau induites par le pouvoir polarisant élevé du petit cation Al^{3+} [28]. La troisième méthode consiste à électrolyser une solution d' $AlCl_3$, ce qui donne du Al_{13} pur avec un rapport OH/Al de 2,4 [29].

Les polycations d'aluminium offrent une charge et une résistance uniques et possèdent des propriétés structurales particulièrement intéressantes pour le traitement des eaux usées, pour la catalyse hétérogène et pour la science du sol [20, 30-32].

I.1.3 Applications des argiles

Grâce à ses propriétés diverses, l'argile et en particulier la montmorillonite est très utilisée dans plusieurs domaines [33, 34]. L'argile modifiée est utilisée dans un certain nombre de domaines, notamment l'environnement, elle est efficace comme matériau adsorbant pour l'élimination des contaminants organiques dans les eaux de surface et les eaux souterraines [35, 36]. Le domaine des nano-argiles a un vecteur dans l'application médicale, grâce à la capacité de l'argile minérale à piéger les molécules organiques polaires entre ses couches et à fournir différents composés intercalés, ces matériaux ont d'énormes applications biologiques potentielles en tant que vecteur de médicaments dans l'industrie pharmaceutique [37]. L'amélioration au niveau des propriétés mécaniques des argiles permet d'utiliser ces composites dans des applications structurelles et fonctionnelles de haute performance telles que les laminés et les composites, les adhésifs, les produits d'étanchéité, l'outillage, le moulage, la coulée, l'électronique et la construction [38].

Dans le domaine de la catalyse, la montmorillonite modifiée au cuivre(I) a été étudiée comme catalyseur dans la synthèse organique [39]. L'argile montmorillonite est considérée comme un matériau de soutien/stabilisation inoffensif pour l'environnement, bon marché, facilement disponible et robuste pour la synthèse de différentes nanoparticules métalliques. Elle a été utilisée aussi dans la réaction de reformage à la vapeur d'éthanol (ESR) où elle a présenté une activité catalytique améliorée et une grande sélectivité en hydrogène [40, 41]. Il a été reporté que l'argile modifiée a été étudiée dans les réactions de reformage à la vapeur du

glycérol [42], de l'hydrodéchloration des polluants chlorés dans l'eau [43], de la synthèse verte de 1,5 benzodiazépines assistée par micro-ondes [44], de reformage à sec du méthane [45] et de l'oxydation du phénol [46].

I.2 Généralités sur les oxydes

Dans cette partie nous présentons une petite synthèse sur les oxydes simples et mixtes.

I.2.1 Oxydes simples

Dans cette étude, nous avons travaillé avec trois oxydes simples à savoir l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de titane et l'oxyde de cérium.

I.2.1.1 Oxyde d'aluminium ou alumine Al_2O_3

Les oxydes d'aluminium communément appelées alumines se déclinent en trois grandes familles [47] à savoir les hydrates d'alumines, les alumines de transition et l'alumine alpha (α -alumina).

Les alumines de transition sont obtenues à partir de la déshydratation thermique d'hydrates d'aluminium (hydroxydes ou oxyhydroxydes) à des températures inférieures à 1200 °C. Elles contiennent en général de l'eau en très faible quantité et possèdent une cristallinité peu marquée. Ces composés peuvent donc être notés $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ (x : degré d'hydratation). Les plus connues sont : η , γ , δ , θ et α . au-delà de 1200 °C, on obtient le corindon (alumine α), thermodynamiquement stable et totalement anhydre. Depuis de nombreuses années, les alumines ont démontré leurs performances comme supports poreux de catalyseurs pour la transformation du pétrole, pour les réactions de pétrochimie mais également pour la chimie fine. Une des variétés d'alumine utilisée principalement pour les procédés de reformage et d'hydrotraitement est l'alumine γ , les alumines θ et δ sont quant à elles surtout employées pour la dépollution automobile.

Les alumines de transition sont métastables et gardent leurs propriétés en-dessous d'une certaine température limite qui dépend de divers facteurs. Des travaux ont permis de constater qu'une alumine amorphe commence à se transformer en corindon vers 900 °C alors qu'une forme plus cristallisée n'évolue vers la forme α que vers 1100 °C à 1200 °C [48]. La calcination sous air de la boehmite ($AlO(OH)$) conduit à une succession d'alumines de transition comme le présente la figure I-7 [49]. L'alumine se présente sous une grande variété

de formes cristallographiques. Les plus intéressantes pour la catalyse sont les phases η et γ du fait notamment de leur surface spécifique élevée (en général entre 100 et 200 m²/g) [50].

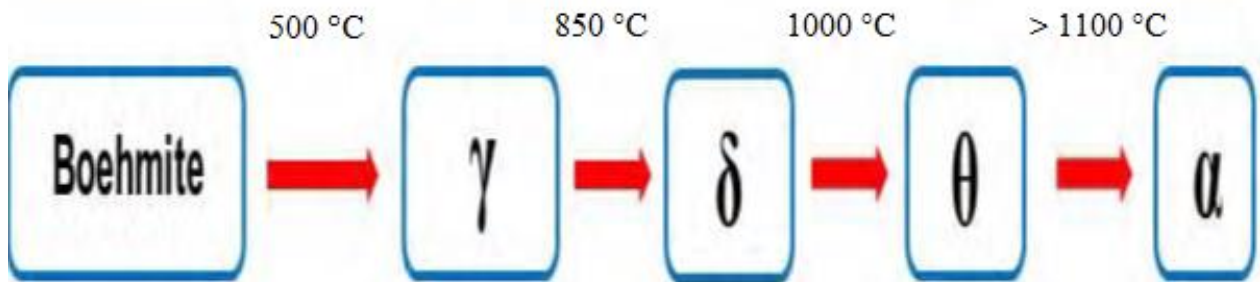


Figure I- 7: Obtention de différentes alumines de transition par traitement thermique de la boehmite.

I.2.1.2 Oxyde de titane TiO₂

Le dioxyde de titane, TiO₂, existe sous trois formes cristallographiques: l'anatase (tétragonale), le rutile (tétragonale) et la brookite (orthorhombique) (figure I-8). L'anatase et la brookite sont deux formes allotropiques métastables qui se transforment en la forme stable, le rutile, si elles sont chauffées entre 600 °C et 800 °C. Ces structures sont composées d'arrangement d'octaèdres de TiO₂. L'anatase est la phase la plus couramment obtenue par voies de synthèse en solution [51].

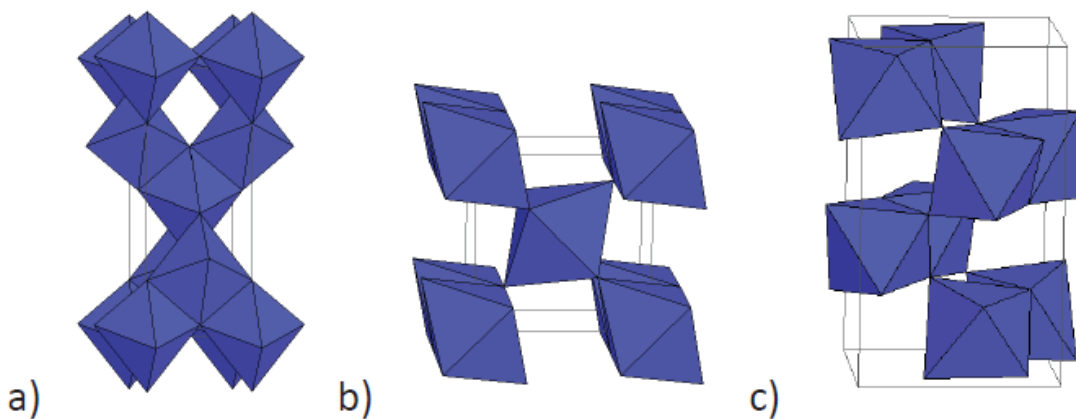


Figure I- 8: Structure de l'anatase (a) ; du rutile (b) et de la brookite (c).

Les structures anatase et rutile sont formées d'octaèdres de TiO₆, un cation de Ti⁴⁺ étant au centre d'un octaèdre de six atomes d'oxygène. Les cristaux ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres et de leurs distorsions. Dans la forme anatase, chaque octaèdre est en contact avec huit autres octaèdres alors que dans la forme rutile, un octaèdre possède dix voisins. Les distances Ti-Ti sont plus grandes dans la forme anatase que dans la forme rutile alors que les distances Ti-O sont plus grandes dans la forme rutile que dans la structure

anatase. L'anatase est moins dense que le rutile. Ce sont ces différences de structure qui entraînent des différences de propriétés entre les deux formes. En effet, le rutile a plus de mal à adsorber l'oxygène. Ainsi, le piégeage des électrons est moins efficace [52].

I.2.1.3 Oxyde de cérium CeO₂

Le cérium présente deux degrés d'oxydation +III et +IV. Deux oxydes peuvent exister CeO₂ et Ce₂O₃. Le dioxyde de cérium CeO₂, communément appelé « cérine », est la phase la plus stable qui cristallise suivant une structure de type fluorine (CaF₂). La maille cristalline est cubique à faces centrées. Le paramètre de maille est de l'ordre de 541,1 pm. La maille primitive de CeO₂ est formée de quatre unités formulaires, où les cations Ce⁴⁺ forment un arrangement cubique à faces centrées, et les anions O²⁻ occupent tous les sites tétraédriques (figure I-9) [53, 54].

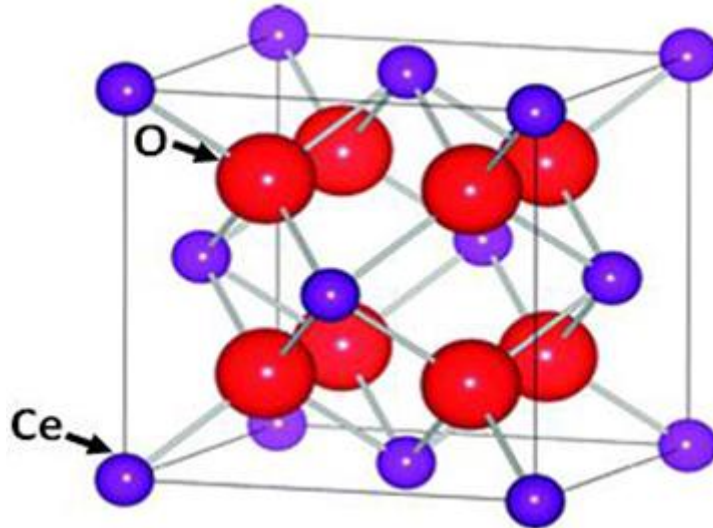


Figure I- 9: Structure Fluorine de CeO₂.

C'est un matériau sous forme solide de couleur jaune synthétisé à partir de la décomposition des sels de cérium (nitrate, carbonate ou hydroxyde) suivie généralement d'une calcination sous air pouvant aller de 500 °C à 1000 °C.

La cérine est utilisée dans les domaines d'activité tels que l'isomérisation ou encore la déshydrogénation. Il est généralement supposé que la cérine agit comme un système de stockage d'oxygène : stockage faible dans les conditions riches en oxygène et recouvrement important d'oxygène dans les conditions pauvres en oxygène [54].

I.2.2 Oxydes mixtes

Ces dernières années, les oxydes mixtes (désignés A-B), tels que CeO₂-ZrO₂ [55, 56], TiO₂-SiO₂ [57, 58], SiO₂-Al₂O₃ [59, 60], et TiO₂-Al₂O₃ [61, 62], CeO₂-Al₂O₃ [63, 64] ont fait l'objet de nombreuses études pour leurs applications potentielles comme supports dans les préparations catalytiques. Ces matériaux tirent non seulement avantage de A et B, mais étendent également leurs applications grâce à la génération de nouveaux sites catalytiques actifs grâce à l'interaction de A avec B. Les matériaux à base de cérium-zircone ont des capacités de stockage d'oxygène et de tampon d'oxygène, une stabilité thermique élevée et de grandes surfaces et ont été considérés comme des catalyseurs potentiels pour la catalyse environnementale [65]. Par ailleurs, les matériaux à base de dioxyde de titane et de silice ont montré les propriétés d'un semi-conducteur et d'un support catalytique actif, à haute stabilité thermique et excellente résistance mécanique, et ont été largement étudiés pour des applications notamment en photocatalyse [66, 67], et autres réactions [68].

Les oxydes mixtes contenant deux ou plusieurs composants présentent des propriétés légèrement ou très différentes des oxydes simples correspondants [69]. Parmi ces nouveaux supports, il a été montré aussi que les catalyseurs, utilisant Al₂O₃-TiO₂, ZrO₂-TiO₂ et SiO₂-TiO₂ comme supports, sont très efficaces dans la réaction d'oxydation partielle de méthanol [70] et dans la conversion du dibenzothiophène [71] et d'hydrogénation de CO [72].

Par ailleurs, il a été rapporté que le catalyseur CeO₂-TiO₂ a montré une activité remarquable dans la réaction de la réduction photo-catalytique du CO₂ sous irradiation U-V. En effet, il a été constaté que l'addition de CeO₂ stabilise la phase anatase de TiO₂, diminue la taille des cristallites, augmente la surface spécifique, réduit l'énergie de la bande interdite et inhibe la recombinaison des paires photogénérées de trous électroniques en TiO₂. Donc la présence du CeO₂ conduit à une amélioration de l'activité du catalyseur pour la conversion photocatalytique du CO₂ en produits liquides sous forme de méthanol et de formaldéhyde [73, 74].

I.3 Matériaux catalytiques

Les principales caractéristiques d'un catalyseur, sont d'une part, d'accélérer une réaction sans être altéré et d'autre part, d'orienter la réaction susceptible de conduire à différents produits vers la formation du produit désiré. La réaction catalysée se produit à la surface du catalyseur d'où la nécessité d'avoir un matériau avec une grande surface spécifique

et une porosité importante. Pour cela il faut bien choisir la méthode de synthèse afin d'obtenir un catalyseur de propriétés catalytiques acceptables et convenables aux réactions correspondantes.

I.3.1 Méthodes de préparation des catalyseurs

La composition chimique et les propriétés physiques relatives à la structure du catalyseur conditionnent sa réactivité et sa stabilité. Les propriétés physiques d'un catalyseur dépendent particulièrement de la méthode de préparation. Il est essentiel de contrôler la microstructure et la composition du système catalyseur/support. Ceci peut être fait en changeant le type de précurseur utilisé et ou les conditions opératoires de formulation comme le pH, la température, la méthode de dépôt ou de calcination. Il existe plusieurs méthodes de préparation des catalyseurs à savoir imprégnation, précipitation, sol-gel et microémulsion [75]. Cependant, la technique la plus fréquemment utilisée reste l'imprégnation à cause de sa simplicité de mise en œuvre, de la possibilité de recyclage de l'eau utilisée comme solvant et pour son faible coût [76].

I.3.1.1 Procédé d'imprégnation

Cette méthode consiste en une imprégnation du support avec la solution du sel précurseur soit par remplissage des pores du support avec la solution, soit par suspension du support dans une grande quantité de la solution, suivie d'une évaporation. L'échantillon est séché, calciné puis parfois réduit. L'interaction entre le support et le précurseur de la phase active est faible et le support réagit seulement comme la surface mère [77, 78]. Le dépôt du précurseur est réalisé selon deux types d'imprégnation : l'imprégnation avec interaction ou l'imprégnation sans interaction entre le précurseur et le support.

a) Imprégnation avec interaction

Dans ce cas, le précurseur interagit avec le support par différents types de liaisons comme celles de Van der Waals, covalentes, ou encore ioniques. Le précurseur se partage entre la solution et l'interface solide-liquide selon sa concentration en solution, sa nature et celle du support, la surface spécifique du support, la température, le pH, etc. Ce type d'imprégnation est le cas le plus fréquent et résulte d'opérations d'échange ionique, après mise en contact du solide avec une solution aqueuse d'un sel métallique à une température donnée [79]. Les cations As, présents dans la solution, diffusent vers l'intérieur des pores et se

substituent aux cations de compensation du solide Bz, jusqu'à atteindre l'équilibre, selon la réaction R.I.1 suivante :



Avec s et z se rapportent respectivement aux cations en solution et en phase solide.

Les oxydes comme le dioxyde de titane ou l'alumine présentent des groupements hydroxyles en surface. Ils peuvent se charger positivement ou négativement lors de la mise en contact avec une solution aqueuse. La nature et la densité de ces charges sont principalement fonction du type de support et du pH de la solution. La valeur de pH pour laquelle il n'y a pas de charge de surface est appelée point isoélectrique (PIE). Dans le cas de l'oxyde de titane, Brunelle donne une valeur du PIE de 5,5 pour le rutile. Ainsi en milieu acide, le dioxyde de titane se charge positivement et peut échanger des anions. A l'inverse en milieu basique, il peut échanger des cations. Plus le pH du milieu s'éloigne du point isoélectrique, plus la charge du solide et donc sa capacité d'échange augmentent. Cette technique permet une meilleure interaction entre le métal et le support, conduisant généralement à une meilleure dispersion du métal. Cependant, compte tenu des capacités d'échange limitées des supports, les catalyseurs préparés par échange ionique permettent de déposer de plus faibles teneurs en métal [80].

b) Imprégnation sans interactions:

Dans l'imprégnation sans interaction, le mouillage du support est réalisé avec une solution qui contient le sel précurseur. Lors de l'imprégnation sans interaction, deux cas peuvent être distingués selon que la porosité du support est remplie au départ par l'air ambiant ou préalablement remplie par le solvant. L'imprégnation est dite « capillaire » dans le premier cas et « diffusionnelle » dans le second cas.

L'imprégnation capillaire est principalement caractérisée par son exothermicité, et par les pressions capillaires développées dans les pores, autrement dit la vitesse avec laquelle les pores sont remplis. Ce phénomène est souvent sans grande conséquence sur la qualité de l'imprégnation sauf si le précurseur a une concentration proche de celle à saturation et si la solution présente un mélange de plusieurs précurseurs métalliques.

La fixation du solvant (eau) à la surface du solide lors de l'emploi d'une solution ayant une concentration en précurseur voisine de la saturation conduit à la fois à une augmentation de la température et à une précipitation d'un composé mixte ayant une composition éloignée

de la solution mère. Pour éviter ces phénomènes indésirables, une des solutions envisagées consiste à prétraiter le support par un courant de vapeur d'eau surchauffée (désactivation du support) à des températures inférieures à 200 °C. Cette opération conduit à la formation d'un film liquide à la surface du solide (couche adsorbée). Ainsi, lors de l'immersion du support dans la solution mère, les phénomènes de fixation du solvant à la surface du support peuvent être évités, entraînant une minimisation de l'élévation de température à l'échelle locale [79].

L'imprégnation diffusionnelle consiste à réaliser dans un premier temps l'imbibition du support par le solvant, puis de son immersion dans une solution contenant le précurseur métallique. Ce sel métallique va migrer lentement dans les pores sous l'effet d'un gradient de concentration entre le milieu extragranulaire et le front d'avancement du soluté. Le temps de migration sera bien plus long que dans le cas de l'imprégnation capillaire.

Bien entendu, dans le cas d'une imprégnation diffusionnelle, un excès de solution est nécessaire ce qui peut être délicat à mettre en œuvre dans le cas d'utilisation de précurseurs métalliques contenant des métaux nobles [79].

I.3.2 Désactivation du catalyseur

L'un des principaux problèmes liés au fonctionnement d'une catalyse hétérogène est la perte d'activité du catalyseur au fil du temps, c'est-à-dire la " désactivation ". Il peut y avoir de nombreuses raisons qui conduisent à la désactivation du catalyseur (figure I-10). La désactivation peut se produire par un certain nombre de mécanismes différents, tant chimiques que physiques. Ceux-ci sont généralement divisés en trois classes, à savoir le frittage, l'empoisonnement et la cokéfaction. Il convient de mentionner ici qu'une distinction peut être faite entre l'intoxication et la désactivation thermique : si, lors d'une utilisation continue, l'activité diminue plus rapidement que la surface, on peut soupçonner une intoxication, alors que, si une diminution de la surface est concomitante avec une diminution de l'activité, la désactivation thermique est alors indiquée. C'est le cas, par exemple, du "frittage" [81].

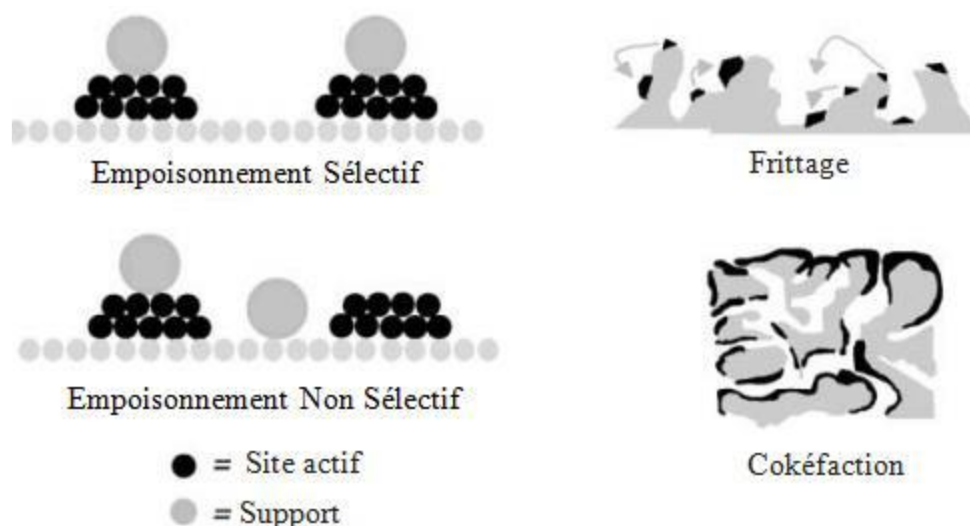


Figure I- 10: Phénomènes de désactivation à l'intérieur d'une particule de catalyseur.

I.3.2.1 Frittage

Le frittage se réfère généralement à la perte de surface active par modification structurale du catalyseur due à la croissance cristalline soit du matériau support, soit de la phase active. Il s'agit généralement d'un processus activé thermiquement et de nature physique. Le frittage se produit aussi bien dans les catalyseurs métalliques supportés que dans les catalyseurs non supportés. La température élevée et l'atmosphère en contact avec le catalyseur sont les facteurs les plus importants qui favorisent le frittage [81].

I.3.2.2 Empoisonnement

L'empoisonnement d'un catalyseur est dû à une forte chimisorption d'un composé ou d'une impureté sur les sites catalytiques. Un composé est dit « poison » pour un catalyseur, dépendamment de son degré d'adsorption sur un site actif par rapport aux autres composés. Une fois adsorbé, le poison bloque chimiquement l'accès aux sites actifs, il peut aussi induire des changements électroniques et géométriques de la surface.

La toxicité du poison augmente avec sa taille atomique ou son électronégativité, mais diminue dans le cas où le poison peut être gazéifié par l' O_2 , l' H_2O ou H_2 présents dans les réactifs. Les poisons peuvent être classés selon leurs effets sur des catalyseurs spécifiques, par exemple les bases organiques et l'ammoniac sont des poisons pour les solides acides (silice-alumine et les zéolites) ; les sulfures et l'arsenic sont des poisons pour les métaux [82].

Les poisons peuvent être classés en « sélectif » ou « non sélectif ». Dans ce dernier cas, les sites en surface du catalyseur sont uniformes pour le poison, et en conséquence la

chimisorption du poison se produit d'une manière uniforme. Par conséquent, l'activité de la surface est une fonction de la quantité de poison chimisorbé. D'autre part, dans le cas d'empoisonnement « sélectif », il existe une certaine distribution sur les sites actifs et en conséquence les plus forts sites actifs seront empoisonnés. Cela peut conduire à diverses relations entre l'activité du catalyseur et la quantité de poisons chimisorbés [83].

I.3.2.3 Cokéfaction

Pour les réactions catalytiques impliquant des hydrocarbures, des réactions secondaires peuvent se produire sur la surface du catalyseur conduisant à la formation de résidus carbonés (généralement appelé coke ou carbone) qui ont tendance à couvrir physiquement la phase active. Les dépôts de carbone peuvent atteindre les 15 % ou même 20 % (en masse) du catalyseur et, par conséquent, ils peuvent désactiver le catalyseur soit en couvrant les sites actifs soit par blocage des pores [83].

I.3.3 Régénération des catalyseurs

Pour rendre un catalyseur prêt pour l'utilisation il doit être premièrement activé. La régénération, qui devient nécessaire après un certain nombre de cycles de travail ou après un certain temps de fonctionnement, se réalise d'habitude d'une manière similaire. La méthode la plus commune consiste à faire passer un courant d'air chaud au travers de la couche de catalyseur. Par ailleurs, il a été noté que la régénération avec l'oxygène permet de récupérer et d'améliorer les propriétés catalytiques des matériaux.

Pour les catalyseurs comportant des métaux nobles, la régénération est aussi faite par un lavage chimique qui dissout sélectivement les impuretés déposées sur le matériau sans détruire les espèces actives. Dans la plupart des cas, la surface et l'activité du catalyseur reviennent à l'état initial. Les compositions des solutions de régénération et les méthodes précises utilisées sont adaptées pour chaque type de catalyseur mais, en général, elles supposent des traitements avec des acides, des bases ou des agents de complexation [84]. En effet, E. Kolobova et al ont réalisé la régénération en faisant un prétraitement suivi d'une réduction du catalyseur par un courant d'oxygène et d'hydrogène successive. Les résultats ont montré que le catalyseur régénéré présente une activité beaucoup plus élevée dans la réaction de l'oxydation CO [85]. L'effet positif de prétraitements consécutifs d'oxydation a été signalé aussi dans d'autres systèmes métalliques ; par exemple l'étude menée par N. Pinton et al a montré que le traitement de régénération oxydative des catalyseurs désactivés en appliquant

un mélange d'H₂ et d'O₂ a permis de récupérer l'activité initiale des catalyseurs imprégnés et d'améliorer celle des catalyseurs préparés par microémulsions [86].

I.4 L'hydrogène

L'énergie est l'une des pierres angulaires principales dans nos vies journalières. La majeure partie de l'énergie utilisée vient de nos jours de la combustion des combustibles fossiles qui constitue une source d'énergie non-renouvelable. Alternativement, notre dépendance à l'égard des sources d'énergie fossiles a causé des problèmes écologiques sérieux, c.-à-d. l'impact dangereux des polluants d'air, le chauffage provoqué par l'émission de gaz à effet de serre et l'épuisement de ressources naturelles. Le besoin d'alternatives renouvelables devient de plus en plus urgent. L'énergie solaire, l'énergie éolienne et la biomasse sont des ressources renouvelables prometteuses, mais elles sont généralement spécifiques à un site, intermittentes et ne sont donc pas disponibles en permanence pour soutenir une économie entière [87]. Une stratégie prometteuse pour atténuer les impacts environnementaux de l'utilisation massive des combustibles fossiles consiste à choisir l'hydrogène comme future source d'énergie pour les transports, pour les piles à combustible et pour les centrales électriques [88].

L'hydrogène, en tant que source d'énergie alternative, fait l'objet d'une demande croissante pour des raisons environnementales [89]. Les premières idées d'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie sont apparues et ont été relancées autour de deux thèmes principaux, il y a des siècles, lorsque l'écrivain français Jules Verne parlait pour la première fois de l'avenir quand l'homme se réchauffera en utilisant de l'eau divisée en hydrogène et oxygène.

Au XXe siècle, l'idée de l'hydrogène-énergie a été portée à l'attention des scientifiques et des décideurs politiques, et s'est développée rapidement par de nombreux groupes de recherche dans le monde entier et enfin en 1974 l'institut de recherche sur l'énergie propre de l'Université de Miami (États-Unis d'Amérique) crée l'institut de recherche sur l'énergie propre « association internationale pour l'énergie de l'hydrogène (IAHE) ». Peu de temps après, l'IAHE a commencé à publier l'International Journal of Hydrogen Energy (IJHE), qui est l'une des revues les plus prestigieuses du monde. Des références bien connues de la recherche scientifique sur la recherche liée à l'hydrogène fonctionne [90].

L'hydrogène possède plusieurs atouts. En effet cette molécule a l'avantage d'être particulièrement énergétique : 1 kg d'hydrogène libère environ 3 fois plus d'énergie qu'un kilo d'essence (soit 120 MJ/kg contre 45 MJ/kg pour l'essence), l'énergie de l'hydrogène par unité de masse est beaucoup plus élevée que les combustibles fossiles utilisés actuellement et que les autres combustibles de remplacement (tableau I-2) [91]. C'est un élément abondant mais qui n'existe pratiquement pas à l'état pur sur terre. C'est un constituant de l'eau ou de composés organiques.

Tableau I- 2: Contenu énergétique et émissions de carbone de l'hydrogène et d'autres combustions [91].

Type de carburant	Énergie (J/kg)	Énergie (J/m³)	Émissions spécifiques de C (kg C/kg C*)
Hydrogène liquide	141,90	10,10	0,00
Hydrogène gazeux	141,90	0,03	0,00
Mazout	45,50	38,65	0,84
Essence	47,40	34,85	0,86
Carburacteur	46,50	35,30	-
GPL	48,80	24,40	-
Méthanol	22,30	18,10	0,50
Ethanol	29,90	23,60	0,50
Diesel biologique	37,00	33,00	0,50
Gaz naturel	50,00	0,04	0,46
Charbon de bois	30,00	-	0,50

C : carbone ; C* : carburant

L'hydrogène est incolore, inodore, non toxique et n'a pas d'impact environnemental (sa combustion produit de l'eau et de la chaleur) et il est plus léger que l'air (il se dissipe 4 fois plus vite que le gaz naturel) [92]. Plusieurs technologies ont été mises au point pour la production d'hydrogène, notamment l'électrolyse, la photolyse et la thermolyse de l'eau, les réactions biologiques, la gazéification et la pyrolyse de la biomasse, le reformage à la vapeur et l'oxydation partielle d'hydrocarbures. Cependant, la comparaison entre les différents procédés disponibles (en termes d'efficacité énergétique) encourage le reformage des combustibles fossiles et aujourd'hui la quasi-totalité de l'hydrogène est produite de cette façon [88]. Dans ce travail, nous citons seulement les réactions de production d'hydrogène à partir de l'éthanol.

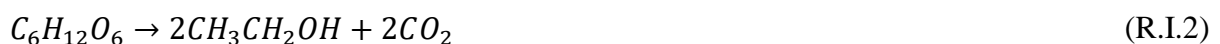
I.4.1 Ethanol comme matière première pour la production d'hydrogène

L'utilisation de l'éthanol comme matière première dans la production d'hydrogène, présente plusieurs avantages parce qu'il s'agit d'une matière première renouvelable, facile à transporter, biodégradable, peu toxique, à forte teneur en hydrogène, facile à stocker et à manipuler, et le dioxyde de carbone libéré lors du processus est réabsorbé pendant la croissance de la biomasse [93]. L'éthanol est une source d'énergie renouvelable presque neutre en CO₂ lorsqu'il est dérivé de la biomasse. Cela se produit parce que le dioxyde de carbone libéré par sa combustion est consommé lors de la croissance de la biomasse. Il est beaucoup moins toxique que le méthanol et peut être manipulé et entreposé sans danger en raison de sa chaleur élevée de vaporisation [94].

L'éthanol est liquide dans les conditions ambiantes et plus facile à transporter et à stocker que d'autres carburants de remplacement comme l'hydrogène. Il est également exempt d'éléments toxiques comme le soufre présent dans l'essence et le gaz naturel [89]. Considérant que l'éthanol présente ces avantages par rapport aux carburants les plus courants, il est naturel que tant d'études aient été réalisées en utilisant le reformage à la vapeur d'éthanol (ESR) dans le but de développer un moyen efficace de produire de l'hydrogène d'une manière plus écologique [95].

I.4.1.1 Production de bioéthanol

Le bioéthanol est le produit de la respiration anaérobie (R.I.2) effectuée par des levures convertissant le glucose en éthanol et en dioxyde de carbone et généralement appelée fermentation de biomasse [91].



Le bioéthanol peut être produit par fermentation de sources de biomasse, comme les plantes énergétiques, les déchets agro-industriels, les résidus forestiers et la fraction organique des déchets solides urbains. Le bioéthanol peut être produit à partir des matières premières riches en amidon comme la canne à sucre, le panic raide et le maïs. Par ailleurs, malgré sa mise en œuvre facile, cette technique n'est pas préférée en raison du coût élevé de la plantation de ces matières premières. La production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique comme matière première présente de nombreux avantages tels que la baisse du prix de production et l'abondance de lignocellulosique qui correspond à 50 % de la biomasse mondiale. Cependant, en raison de sa structure moléculaire plus complexe, le

procédé est plus difficile à mettre en œuvre que l'utilisation de matières riches en amidon comme matière première. La fermentation de la biomasse lignocellulosique commence par l'hydrolyse de la cellulose et de l'hémicellulose en sucres monomériques et se poursuit par l'étape de fermentation dans laquelle le bioéthanol est obtenu. Dans l'étape de fermentation, on utilise des enzymes, des acides concentrés et dilués qui rendent ce processus différent des autres processus de fermentation. Malgré sa faible efficacité, on s'attend à ce que ce processus soit plus efficace et rentable avec la technologie en développement [91].

L'utilisation du bioéthanol comme vecteur d'hydrogène renouvelable est attrayante en raison de sa grande disponibilité, de sa sécurité de stockage et de manipulation, et parce qu'il peut être produit à partir de plusieurs sources de biomasse [96].

I.4.1.2 Roulettes catalytiques pour la production d'hydrogène

En ce qui concerne les réactions catalytiques, les hydrocarbures ou les composés oxygénés peuvent être convertis en hydrogène et en dioxyde de carbone essentiellement par trois réactions : le reformage à la vapeur (SR), oxydation partielle (POX) et le reformage autothermique (ATR) [91, 93]. L'espace de fonctionnement d'un processeur de combustible pour la production d'hydrogène est représentée sur la figure I-11.

a) Reformage à la vapeur de l'éthanol

Le reformage à la vapeur d'éthanol reste une réaction de conversion prototype classique importante pour la transformation efficace des oxygénés en hydrogène, un procédé très prometteur pour la conversion du combustible tant pour les grandes applications que pour les petits dispositifs [97]. Le reformage à la vapeur d'eau de l'éthanol (ESR) a attiré l'attention car la matière première de 10 % (v/v) d'éthanol de biomasse peut être obtenue directement de l'industrie de production sans distillation. Le processus de réaction s'exprime selon la réaction R.I.3.



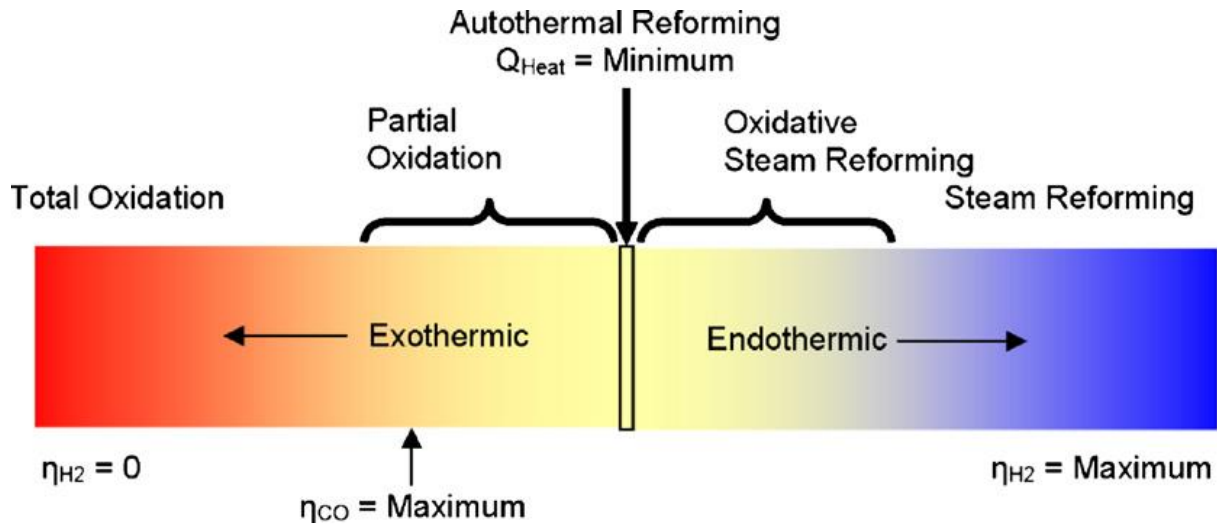
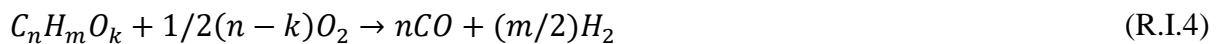


Figure I- 11: Différentes conditions de fonctionnement pour le reformage de l'éthanol [91].

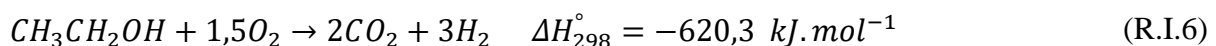
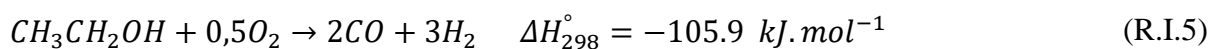
L'ESR à l'hydrogène est endothermique, avec des réactions complexes et formation de nombreux sous-produits, dont l'acétaldéhyde, l'acétone, l'éthylène, le CO et le dépôt de carbone [98].

b) *Oxydation partielle de l'éthanol*

L'oxydation partielle de carburants ou d'huiles dérivées de la biomasse est une voie alternative très intéressante pour la production de l'hydrogène. En oxydation partielle, les composés oxygénés, que l'on trouve généralement après le traitement de la biomasse, réagissent avec un agent oxydant commun (O_2) en une quantité inférieure à la quantité stœchiométrique requise pour une combustion complète. L'oxydation partielle est une réaction exothermique et donc moins de chaleur doit être fournie au système, ce qui réduit le coût d'exploitation [99]. L'équation globale de la réaction d'oxydation partielle des composés oxygénés est la suivante:



La réaction d'oxydation partielle de l'éthanol (POE) est plus complexe grâce au groupe méthyl C-C. Les réactions globales pour l'oxydation partielle de l'éthanol en cas d'apport insuffisant et suffisant d'oxygène respectivement peuvent être décrites idéalement par les équations R.I.5 et R.I.6 [100].

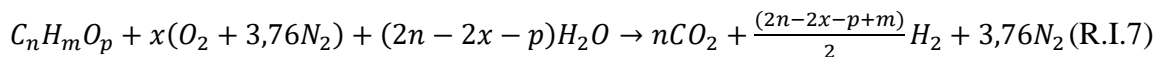


La réaction d'oxydation partielle présente quelques inconvénient à savoir le carburant et l'oxygène doivent être pré-mélangés et les proportions sont telles que le mélange peut être

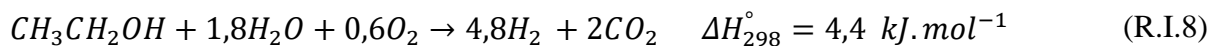
inflammable, voire explosif, surtout si de petites variations (par exemple à la suite du pompage et de la vaporisation de combustibles liquides) [99, 101].

c) *Réformage auto-thermique de l'éthanol*

Les réactions auto-thermique (ATR) sont généralement considérées comme étant thermiquement auto-entretenues qui ne produisent et ne consomment pas d'énergie thermique externe. La formule de réaction générale pour l'ATR, en utilisant l'air comme source d'oxygène et en supposant que le CO₂ et le H₂ sont des produits, peut être équilibrée comme suit :



Dans un procédé de reformage auto-thermique (ATR) de l'éthanol les deux réactions de reformage à la vapeur et d'oxydation partielle peuvent avoir lieu simultanément [102, 103]. Idéalement, l'oxydation partielle exothermique de l'éthanol devrait fournir la chaleur nécessaire au reformage à la vapeur endothermique de l'éthanol. Ainsi, en alimentant CH₃CH₂OH, H₂O et O₂ dans un rapport approprié, la réaction globale fonctionne dans un état proche de la neutralité thermique (ATR), tandis que H₂ et CO₂ peuvent être obtenus comme produits finaux [87, 104].



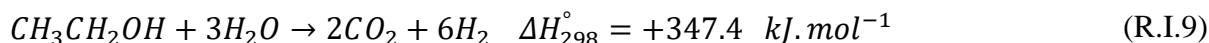
La comparaison de la demande totale d'énergie, qui correspond à l'énergie du procédé pour le chauffage, l'évaporation, le reformage et le refroidissement et à l'énergie chimique, au pouvoir calorifique inférieur, de l'éthanol utilisé, montre clairement que le reformage à la vapeur est l'opération la moins gourmande en énergie. La demande énergétique totale est dans l'ordre suivant POE > ATR > ESR [105]. En plus la réaction ESR possède la possibilité de produire un rendement supérieur en hydrogène.

I.5 Reformage à la vapeur de l'éthanol

Parmi les trois procédés utilisés pour la production d'hydrogène à partir d'éthanol, le reformage d'éthanol à la vapeur d'eau (ESR) a attiré l'attention comme une méthode très efficace et très répandue à la demande croissante de sources d'énergie alternatives [106]. Le rendement en hydrogène plus élevé que permet l'ESR et la maturité technologique par rapport à d'autres procédés de reformage à la vapeur font que, dans la pratique, la majeure partie de la recherche est consacrée à l'ESR.

I.5.1 Voies de réaction et thermodynamique

Les calculs thermodynamiques ont prouvé et pris en compte la faisabilité du reformage à la vapeur d'éthanol (ESR). La réaction globale de l'ESR est donnée par l'équation (R.I.9).



La voie de réaction de l'ESR dépend en grande partie de l'activité des matériaux catalytiques et des conditions de la réaction [107]. Cependant, plusieurs voies de réaction peuvent se produire dans le procédé de reformage à la vapeur de C₂H₅OH, selon les catalyseurs utilisés. La distribution des réactions possibles est schématisée dans la figure I-12 [108-110].

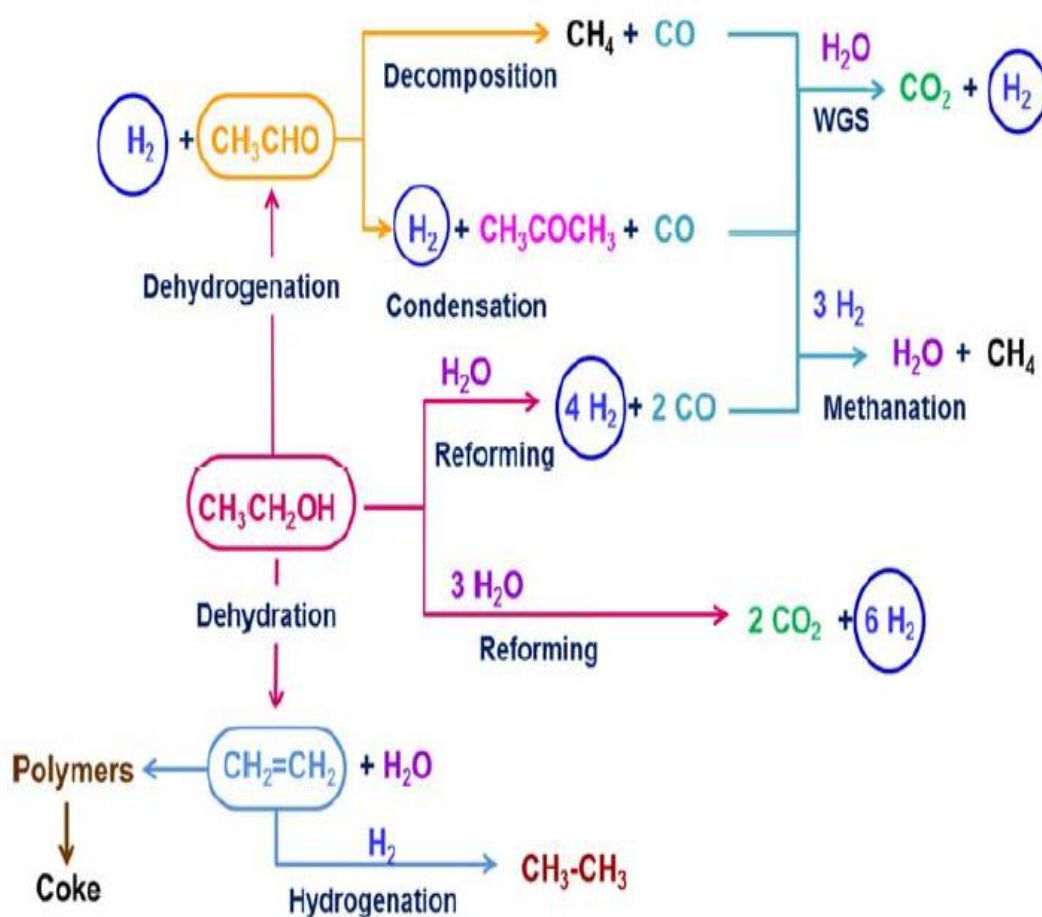
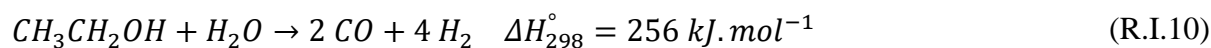


Figure I- 12: Schéma de réaction du reformage à la vapeur de l'éthanol.

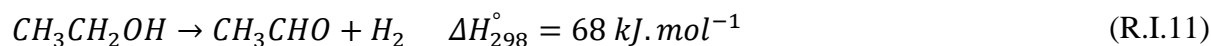
L'ESR avec une faible alimentation en vapeur produira du CO comme sous-produits avec une quantité réduite de H₂ selon la réaction R.I.10. La déshydrogénation de l'éthanol (R.I.11) entraîne la formation d'acétaldéhyde comme sous-produit qui, lors de sa décomposition, conduira à nouveau à la formation de CO et de CH₄ (R.I.16). Le

vaporeformage partiel de l'acétaldéhyde entraîne la formation de 2 moles de CO par mole d'acétaldéhyde (R.I.15), aussi la condensation de ce réactif fournie à la produire de l'acétone, CO et l'H₂ (R.I.17). Le vaporeformage de l'acétaldéhyde conduit à 5 moles de l'hydrogène avec 2 moles de CO₂ (R.I.14). Le CO₂ peut réagir avec l'hydrogène pour produire le CH₄ (R.I.19). La déshydratation de l'éthanol en éthylène (R.I.12) est l'une des réactions indésirables dans ce procédé et notamment son influence sur l'activité du catalyseur. En effet, l'éthylène formé peut subir une polymérisation conduisant à la formation de coke (R.I.13). La méthanation de CO₂ entraîne la production de H₂O, ainsi que de CH₄. La réaction de Water-gas shift convertit le CO en CO₂ et produit également de l'hydrogène (R.I.18).

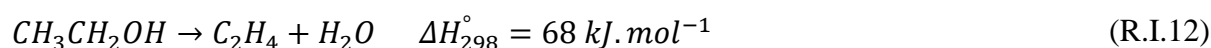
Reformage partiel



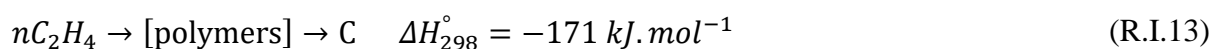
Déshydrogénation



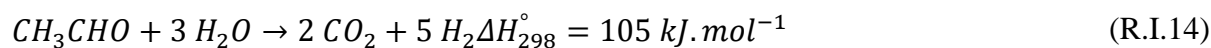
Déshydrations



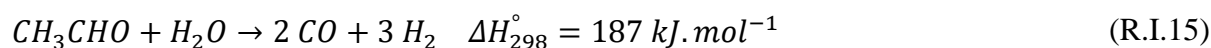
La formation de coke



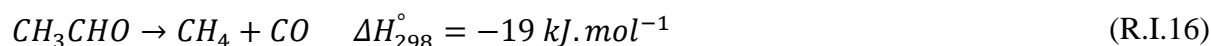
Vaporeformage d'acétaldéhyde



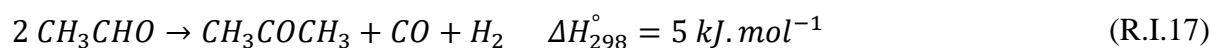
Partiel vaporeformage d'acétaldéhyde



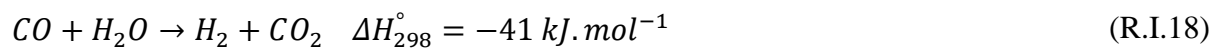
Décomposition d'acétaldehyde



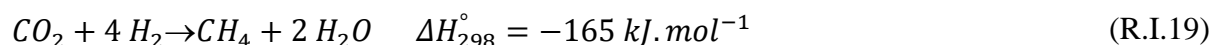
Condensation d'acétaldehyde



Water gas shift (WGS)



Méthanation de CO₂



I.5.2 Catalyseurs utilisés dans la réaction ESR

La production d'hydrogène par ESR a été réalisée en utilisant différents systèmes catalytiques. L'activité des catalyseurs dépend de plusieurs facteurs à savoir la nature du catalyseur métallique actif et du support du catalyseur, le précurseur utilisé, la méthode adoptée pour la préparation du catalyseur, la présence de promoteurs ainsi que les conditions de réaction comme le rapport molaire eau/éthanol et la température [109]. La réaction ESR a fait l'objet d'études approfondies au cours des dernières années. Plusieurs études sur le développement de catalyseurs appliqués à l'ESR ont été publiées. Il a été reporté que les catalyseurs utilisés dans cette réaction sont très diversifiés. En effet, plusieurs travaux ont étudié l'effet de la phase active en utilisant soit les métaux nobles (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir) soit les métaux de transition (Cu, Co, Ni) [111-116]. Par ailleurs, le support possède aussi un grand effet sur les performances de cette réaction et pour cela les chercheurs ont essayé d'avoir le support optimal en utilisant différents supports comme les oxydes métalliques, les oxydes métalliques mixtes, les argiles, spinelle et pérovskite [89, 117-122].

Les catalyseurs à base des métaux nobles présentent une activité catalytique élevée sur une large gamme de températures (400 °C-600 °C) en termes de rendement en hydrogène et de conversion d'éthanol. En effet, Aupretre et al ont travaillé avec différents métaux nobles, supportés sur l'oxyde de cérium, dans la réaction ESR. Ils ont étudié l'effet du métal sur l'activité des catalyseurs en utilisant le bioéthanol comme réactif. Dans cette étude réalisée à 500 °C, ils ont constaté que l'activité des catalyseurs métalliques diminuait dans l'ordre suivant : Pt > Pd > Rh ≥ Ru [106]. Cependant, le prix élevé de ces métaux a fait attention à une alternative peu coûteuse [123]. Haryanto et al ont fait une synthèse sur plusieurs groupes de catalyseurs, utilisés dans ESR, à savoir les catalyseurs Co/supports, Ni/supports, Rh/supports et d'autres catalyseurs à base de Pt de Ni-Cu, de Rd et d'Au. Cette recherche a montré que les métaux de transition peuvent concurrencer les métaux nobles du point de vue d'efficacité où il a été observé que Co/ZnO, Rh/Al₂O₃, Rh/CeO₂ et Ni/La₂O₃-Al₂O₃ étaient les catalyseurs les plus performants parmi les autres catalyseurs [108]

Il a été noté que le catalyseur à base de cuivre supporté par Al₂O₃ présente une bonne activité à basse température de réaction (350 °C-400 °C), tandis que sa sélectivité en hydrogène est faible [124]. Batista et al ont choisi le cobalt supporté sur différents supports comme catalyseur. Ils ont travaillé avec Co/Al₂O₃, Co/SiO₂, and Co/MgO dans la réaction ESR. Les résultats ont montré que le catalyseur Co/Al₂O₃ produit de l'éthylène par une

réaction de déshydratation de l'éthanol. Dans cette étude il a été proposé que la formation de méthane sur les catalyseurs Co/SiO₂ se fasse par méthanisation du CO et par décomposition de l'éthanol [125]. Par ailleurs, une autre étude a été réalisée dans ce domaine en employant aussi les catalyseurs à base de cobalt. Dans ce travail, il a été trouvé que le Co/ZnO présente la meilleure performance catalytique. Toutefois, ces catalyseurs peuvent se désactiver rapidement en cours de fonctionnement en raison de la formation de coke à cause de l'oxydation du cobalt ou du frittage [126]. Les catalyseurs à base des métaux de transitions présentent une bonne activité, mais généralement une sélectivité insuffisante [123].

La voie réactionnelle du reformage à la vapeur de l'éthanol est plus complexe, car cette réaction implique un clivage supplémentaire des liaisons C-C, ce qui augmente les voies possibles dans le réseau réactionnel [127]. En conséquence, des efforts de recherche accrus ont été consacrés au développement de catalyseurs capables de rompre les liaisons C-C. Les catalyseurs au nickel ont été largement utilisés dans la réaction ESR en raison de leur forte activité de déshydrogénation [94, 128-131] et grâce à leur propriété de clivage des liaisons C-C, C-H, et O-H [109, 132]. Les catalyseurs à base de nickel ont fait l'objet d'études approfondies et ont fait l'objet dans de nombreux processus industriels en raison de la disponibilité et au coût raisonnable de ces catalyseurs par rapport aux catalyseurs à base de métaux nobles [94, 133, 134]. Ces matériaux garantissent généralement une bonne activité et une forte sélectivité à l'égard de l'hydrogène dans les réactions de reformage. Plusieurs chercheurs ont étudié les performances catalytiques et l'étude cinétique de l'ESR sur divers catalyseurs à base de nickel tels que Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃, Ni/Al₂O₃, Cu/Ni/K/Al₂O₃, Ni/MgO, Ni/ZnO [116, 135-138].

En outre, les supports jouent un rôle essentiel dans la réaction ESR [110]. Jie Suna et al ont trouvé que l'interaction de différents matériaux de support avec le nickel et l'utilisation d'oxalate de nickel comme précurseur affecte la taille, la surface et les propriétés des catalyseurs. Les résultats de cette étude ont montré que l'activité catalytique, la stabilité et la sélectivité en hydrogène varient selon l'ordre suivant : Ni/La₂O₃ > Ni/Y₂O₃ > Ni/Al₂O₃, ce qui correspond à l'ordre des énergies d'activation et à l'ordre des granulométries cristallines des trois catalyseurs [136]. Par ailleurs, des catalyseurs de type Ni/B₂O₄ (B = Al, Fe, Mn) ont été testés dans la réaction ESR [139]. Dans ce travail, l'influence du métal du site B et de la cristallinité sur la performance catalytique ont été étudiés. Les résultats ont révélé que tous les oxydes de type spinelle favorisaient la réaction ESR. Le catalyseur NiAl₂O₄ présentait une conversion de l'éthanol, un rendement en hydrogène et une sélectivité en C₁ stables, par contre

les catalyseurs Ni/Fe₂O₄ et Ni/Mn₂O₄ présentaient une diminution dans leur activité à cause de dépôt de carbone. Dans une autre étude, Tingting Li et al ont utilisé la montmorillonite, modifié par l'échange avec Ni²⁺ et Al³⁺ et avec un traitement au NaOH, dans la réaction ESR de production d'hydrogène. Le catalyseur NiAl-Mt/NaOH a présenté une activité catalytique améliorée et une sélectivité élevée en l'hydrogène, ainsi qu'une stabilité supérieure aux catalyseurs NiAl-Mt et NiAl dans l'ESR [128].

Valentina Nichele et al ont utilisé les catalyseurs Ni/TiO₂ dans le reformage à la vapeur d'éthanol. Dans cette étude, les chercheurs ont étudié l'effet du procédé de synthèse sur les propriétés des catalyseurs et sur leur activité. Les résultats de ce travail ont démontré que les systèmes de Ni supportés par TiO₂ sont très sensibles aux paramètres de synthèse. Il a été constaté qu'une bonne activation thermique par calcination à 800 °C permet d'obtenir des catalyseurs stables grâce aux fortes interactions entre la phase active et le support [140].

D'autres travaux ont également porté sur différents supports tels que Al₂O₃, CeO₂-Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂, CeO₂-ZrO₂. Les résultats ont montré que l'activité du catalyseur en vaporeformage augmente lorsque la mobilité des groupements hydroxyles (OH) de surface augmente, et la sélectivité en CO₂ est contrôlée par l'activité dans le WGS. Cette dernière varie selon l'ordre suivant Ni/y-Al₂O₃ > Ni/CeO₂-y-Al₂O₃ > Ni/CeO₂ > Ni/Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂, ce qui signifie que l'utilisation de supports à base d'oxyde de cérium, très actifs dans le WGS, conduit immédiatement à l'équilibre thermodynamique CO/CO₂ [141]. Jordi Llorca et al ont étudié le comportement de plusieurs oxydes (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZnO, La₂O₃...) dans la réaction ESR. Les résultats ont confirmé que quelques catalyseurs ont engendré des bonnes performances pour la production d'hydrogène sans CO et que l'activité catalytique est liée aux propriétés redox et acido-basiques des supports [142]. En général, les sites acides favorisent la déshydratation de l'éthanol en éthylène en concurrence avec la déshydrogénation en acétaldéhyde. L'acidité des supports génèrent des dépôts de carbone qui désactivent le catalyseur [109]. Afin d'éviter cet inconvénient, les études ont montré que l'addition d'autres éléments appelés promoteurs peut stabiliser le catalyseur et par conséquent éviter sa désactivation.

I.5.3 L'effet des promoteurs pour l'amélioration des catalyseurs

Le problème le plus important auquel sont confrontés les matériaux utilisés dans les réactions catalytiques en particulier dans l'ESR est la désactivation qui est généralement

attribuée au dépôt d'espèces carbonées ainsi qu'au frittage ou à l'oxydation des particules métalliques [118, 143, 144]. Il a été reporté que la désactivation a eu lieu en utilisant les métaux de transition et même les métaux nobles supportés sur différents supports. C'est-à-dire que les types de dépôts carbonés formés dépendent de la nature du métal choisi. Sur les catalyseurs à base de Ni ou de Co, le carbone formé lors de la réaction diffuse à travers les cristallites (grains) de Ni ou de Co en favorisant la nucléation et la formation des filaments de carbone qui se développent derrière la particule métallique, la soulevant du support et modifiant la structure du catalyseur [145-147].

Les catalyseurs au nickel possèdent l'avantage d'engendrer des activités élevées et sont très accessibles par rapport aux métaux nobles. En outre, ce type de catalyseurs favorise la formation de grandes quantités de coke. Selon plusieurs études, la formation de coke sur les catalyseurs au Ni est liée à la formation de grands ensembles d'atomes métalliques. Pour augmenter la dispersion du Ni et réduire les dépôts de carbone, il suffit d'ajouter d'autres métaux comme l'au [148] et le Cu [149] en petite fraction. Généralement, ces catalyseurs modifiés ont montré de bonnes propriétés catalytiques pour la réaction ESR, mais n'arrivent pas à inhiber totalement le dépôt de coke qui reste le principal inconvénient [137, 149].

Beaucoup d'efforts ont été consacrés à l'amélioration de la formulation des catalyseurs pour la résistance au coke. Plusieurs voies ont été étudiées, comme l'ajout de petites quantités d'ions alcalins mais cette procédure présente l'inconvénient de diminuer la sélectivité catalytique en hydrogène [116, 150, 151]. Par ailleurs, il a été montré que la modification de l'oxyde d'aluminium par l'ajout de métaux alcalins, d'oxydes de terres rares et d'autres oxydes basiques, diminue l'acidité, augmente la mobilité de l'oxygène, améliore la dispersion du métal et empêche le frittage des sites métalliques [118]. Récemment, des études se sont concentrées sur l'utilisation d'éléments des terres rares pour promouvoir l'activité et la stabilité des catalyseurs [152]. Parmi les modificateurs utilisés, le La_2O_3 est connu pour être une excellente formulation comme support et promoteur de la stabilité des catalyseurs à base de Ni, ce qui est attribué au piégeage du dépôt de coke par les espèces d'oxycarbonate de lanthane qui sont développées sur les particules de Ni ou à l'interface Ni-La [153, 154]. De même, le CeO_2 a également montré d'excellents résultats dans la stabilité du catalyseur car il favorise la gazéification du coke et la réaction WGS en raison de sa capacité à stocker, libérer et transporter l'oxygène [113, 155]. De plus, CeO_2 améliore la réversibilité redox de la phase métallique et peut empêcher la perte de surface de l'alumine nue et le frittage des espèces métalliques pendant le traitement thermique [156]. Le promoteur de lanthane semble inhiber

la croissance des cristallites métalliques dans des conditions de réduction et de réaction. De même, l'addition de terres rares est utile pour la réduction de l'oxyde de nickel, la réduction des particules de nickel et l'augmentation des performances catalytiques. L'effet des cations du dopant comme La^{3+} , Y^{3+} ou Gd^{3+} sur les propriétés catalytiques des catalyseurs CuO-CeO_2 a également été étudié récemment dans la réaction ESR [152]. Papavasiliou et al ont observé un effet négligeable de l'incorporation du dopant sur l'activité catalytique, l'effet de la ségrégation de surface l'emportant sur l'effet de la modification du réseau de la cerine [157]. Par ailleurs, H.Melchor-Hernandez et al ont modifié Al_2O_3 avec lanthane et ont trouvé que l'ajout progressif de lanthane au support a eu plusieurs effets à savoir un effet structurel dans l'alumine, la promotion d'une meilleure dispersion de la phase NiO et l'augmentation du nombre d'espèces NiO se réduisant à basse température [144]. L'utilisation des catalyseurs modifiés par des promoteurs peut favoriser les voies de réaction qui minimisent la formation de composés indésirables et l'amélioration de la sélectivité des principaux produits.

Références

1. K.G.Bhattacharyya and S.S.Gupta, *Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite*. *Advances in Colloid and Interface Science* 2008.**28**: p. 1539–1641.
2. Hernot François, *L'argile, son utilisation l'officine*. 2016, Université angers.
3. A.Qlihaa, et al., *Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a morrocan clay]*. *Journal of Materials and Environmental Science* 2016. **5**: p. 1741-1750.
4. Chloé Fourdrin, *Effets d'irradiation dans les argiles. Applications environnementale et géologique*. 2009, Université Pierre et marie curie-Paris.
5. Hattab Youcef, *Etude de l'évolution des propriétés électriques et thermiques de nanocomposites polymères-Argiles en milieux agressifs*. 2015, Université Mohamed boudiaf Oran.
6. Remi Wache, *Formulation et caractérisation des polyethilenes charges avec des argiles .propriétés des barrières des nanocoposites obtenus*. 2004, Université Bretagne occidentale.
7. Lahcen Bouna, *Fonctionalisation des minéraux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux*. 2012, Université Toulouse.
8. Jade Allègre, *Les silicates d'alumine (argiles) en thérapeutique*. 2012, Université Paris XIII.
9. Emna ERRAIS, *Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques*. 2011, Université Strasbourg.
10. Ibn Ghazala, *Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds in Electrochimie et Chimie Analytique*. 2009, Université Mohamed V-Agdal Rabat.
11. Alain Decarreau, *Matériaux argileux :Structure, propriétés et applications*. Vol. I. 1990, Paris: la société française de minéralogie et de cristallographie.
12. F.Bergaya, et al., *General introduction: clays, clay minerals, and clay science, in Developments in Clay Science*. 2006, Elsevier. p. 1-18.
13. Adel Benchabane, *Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles -polymères. Effets de l'ajout de polymères*. 2006, Université Louis Pasteur Strasbourg.
14. Nevila Jozja, *Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne*. 2003, Université Orléans.
15. Omar Bouras, *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation*. 2003, Université Limoges.
16. Benbayer Chahinez, *Nanocomposites a base d'argile et de surfactants polymerisales (surfmers) synthèse et propriétés*. 2014, Université Es-senia Oron.
17. Trystan Domenech, *Structure et propriétés de nanocomposites polypropylene/argile lamellaire préparés par mélange a l'état fondu*. 2012, Institut des sciences et technologie.
18. Saliha Chaoui, *Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale*. 2018, Université Ferhat Abbas Setif.

19. Loic Le Plurat, *Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*. 2002, Institut national des sciences appliquées de Lyon.
20. siham barama, *Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane*. 2012, Université Sciences et de la Technologie Houari Boumediene.
21. F.Tomul and S.Balci, *Synthesis and characterization of Al-Pillared interlayered bentonites*. Journal of Science, 2007. **21(1)**: p. 21-31.
22. Bensid Nadia, *Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques*. 2016, Université Badji Mokhtar B Annaba.
23. M.A. Vicente, A. Gilb, and F. Bergaya, *Pillared clays and clay minerals*. Vol. 5A. 2013: Elsevier.
24. O.Sadeghi, L.N.Zakharov, and M.Nyman, *Aqueous formation and manipulation of the iron-oxoKeggin ion*. 2015, Oregon State University, Corvallis USA.
25. J.Mertens, *Al nanoclusters in coagulants and granulates: Application in arsenic removal from water*. Environmental Science and Bio/technologie, 2011.**10(2)**: p. 111-117.
26. A.Lionel and T.Francis, *Conversion of Al₁₃ Keggin e into Al₃₀: a reaction controlled by aluminum monomers*. Inorganic Chemistry Communications 2003.**6**: p. 1167–1170.
27. J.Y.Bottero, et al., *Studies of hydrolyzed aluminium chloride solutions. 1.Nature of aluminium species and composition of aqueous solutions*. The Journal of Physical Chemistry, 1980.**84(22)**: p. 2933-2939.
28. J. W.Akitt and A.Farthing, *Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 5. Slow hydrolysis using aluminium metal*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1981(7): p. 1624-1628.
29. J.W.Akitt and A.Farthing, *Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 2.Gel-permeation chromatography*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1981(7): p. 1606-1608.
30. L.Z.Wang, et al., *A new mesoporous manganese oxide pillared with double layers of alumina*. Advanced Materials, 2004.**16(16)**: p. 1412-1416.
31. J.Sun, et al., *Theoretical study on (Al₂O₃)_n (n = 1-10 and 30) fullerenes and H₂ adsorption properties*. Inorganic Chemistry, 2008.**47(7)**: p. 2274-2279.
32. Z.Qian, et al., *Theoretical investigation of water exchange on the nanometer-sized polyoxocation AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂⁷⁺ (Keggin-Al₁₃) in aqueous solution*, A.C. Society, Editor. 2008.
33. Khadija Bourakadi, et al., *Chapter 20-Processing and Biomedical Applications of Polymer/Organo-modified Clay Bionanocomposites, in Nanostructured Polymer Composites for Biomedical Applications*. 2019, Elsevier. p. 405-428.
34. M.Schlegel, et al., *Sorption of metal Ions on clay minerals: I. polarized EXAFS evidence for the adsorption of Co on the edges of hectorite particles*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999.**215(1)**: p. 140-158.

35. Y.Park, A.Godwin, and F.Ray, *Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media*. Journal of Colloid and Interface Science, 2011.**354**(1): p. 292-305.
36. G.Beall, *The use of organo-clays in water treatment*. Applied Clay Science, 2003.**24**(1): p. 11-20.
37. H.Patel, et al., *Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment*. Bulletin of Materials Science, 2006.**29**(2): p. 133-145.
38. A.Azeez, et al., *Epoxy clay nanocomposites - processing, properties and applications: A review*. Composites Part B: Engineering, 2013. **45**(1): p. 308-320.
39. M.Mekhzoum, et al., *Copper(I) confined in interlayer space of montmorillonite: A highly efficient and recyclable catalyst for click reaction*. Catalysis Letters, 2016.**146**(1): p. 136-143.
40. T.Li, et al., *Montmorillonite-supported Ni nanoparticles for efficient hydrogen production from ethanol steam reforming*. Fuel, 2014.
41. W.Mulewa, M.Tahir, and A.N.Saidina, *MMT-supported Ni/TiO₂ nanocomposite for low temperature ethanol steam reforming toward hydrogen production*. Chemical Engineering Journal, 2017.**326**: p. 956-969.
42. B.Jiang, et al., *Highly dispersed Ni/montmorillonite catalyst for glycerol steam reforming: Effect of Ni loading and calcination temperature*. Applied Thermal Engineering, 2016.**109**: p. 99-108.
43. A.H.Pizarro, et al., *On the effect of Ce incorporation on pillared clay-supported Pt and Ir catalysts for aqueous-phase hydrodechlorination*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016.**197**: p. 236-243.
44. I.N.Shaikh, et al., *Microwave-assisted green synthesis of 1,5 benzodiazepines using Cu(II)-clay nanocatalyst*. Journal of King Saud University - Science, 2020.**32**(1): p. 979-985.
45. H.Liu, et al., *Natural clay based nickel catalysts for dry reforming of methane: On the effect of support promotion (La, Al, Mn)*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019.**44**(1): p. 246-255.
46. J.Baloyi, T.Ntho, and J.Moma, *Synthesis of highly active and stable Al/Zr pillared clay as catalyst for catalytic wet oxidation of phenol*. Journal of Porous Materials, 2019.**26**(2): p. 583-597.
47. M.Digne, et al., *Structure and stability of aluminum hydroxides: a theoretical study*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002.**106**: p. 5155-5162.
48. Alexandre Charmot, *Nouvelles stratégies d'insertion de particules d'oxyde de fer dans des mésostructures organisées, caractérisation et activité catalytique*. 2007, Ecole supérieure d'ingénieurs de Poitiers.
49. GuerbaHadjira, *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux mésoporeux de type SBA-15 à propriétés texturales et structurales contrôlées. Application dans la réaction d'oxydation totale de CO et d'époxydation d'éthylène*. 2014, Ferhat Abbas –Setif.
50. Irène Maupin, *Etude des propriétés catalytique de mélanges oxyde/faujasite pour le traitement de composés organiques volatils (COV): caractérisation -mobilité de l'oxygène -oxydation,*. 2006, Université Poitiers.

51. France Schmit, *Catalyseurs à base d'oxyde de manganèse pour l'oxydation en voie humide catalytique de la méthylamine*. 2004, Université Claude Bernard Lyon 1.
52. Ménana Haddou, *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse*. 2010, Université Paul Sbatier Toulouse III.
53. Lamia Bourja, *Étude du système $CeO_2-Bi_2O_3$ pour applications catalytiques et conductimétriques*. 2011, Université Ibn Zohr D'agadir Et Sud-Toulon-Var.
54. Julien Jolly, *Préparation et caractérisation haut débit de catalyseurs nanostructurés*. 2010, Ecole supérieure d'ingénieurs de Poitiers.
55. K.Vikanova, et al., *Template-free one-step synthesis of micro-mesoporous CeO_2-ZrO_2 mixed oxides with a high surface area for selective hydrogenation*. *Ceramics International*, 2020.**46**(9): p. 13980-13988.
56. L.Atzori, et al., *CO and CO_2 co-methanation on Ni/CeO_2-ZrO_2 soft-templated catalysts*. *Catalysts*, 2019.**9**(5): p. 415-429.
57. D.Shee, et al., *Characterization and reactivity of vanadium oxide supported on TiO_2-SiO_2 mixed oxide support*. *Molecular Catalysis*, 2018.**451**: p. 228-237.
58. M.Waseen, et al., *Photocatalytic studies of tio_2/sio_2 nanocompositexerogels*. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 2017.**8**: p. 1-4.
59. B.Zhang, et al., *Tuning the number of active sites and turnover frequencies by surface modification of supported $ReO_4/(SiO_2-Al_2O_3)$ catalysts for olefin metathesis*. *ACS Catalysis*, 2021.**11**: p. 2412-2421.
60. S.Bepari, et al., *Composite mesoporous $SiO_2-Al_2O_3$ supported Fe, FeCo and FeRu catalysts for Fischer-Tropsch studies in a 3-D printed stainless-steel microreactor*. *Materials Today: Proceedings*, 2021.**35**: p. 221-228.
61. M.Shah, et al., *Effect of Ti/Al ratio on the performance of $Ni/TiO_2-Al_2O_3$ catalyst for methane reforming with CO_2* . *Fuel Processing Technology*, 2019.**192**: p. 21-35.
62. I.Vazquez-Garrido, et al., *Effect of support on the acidity of $NiMo/Al_2O_3-MgO$ and $NiMo/TiO_2-Al_2O_3$ catalysts and on the resulting competitive hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation reactions*. *Fuel*, 2019.**236**: p. 55-64.
63. A.L.A.Marinho, et al., *Highly active and stable Ni dispersed on mesoporous $CeO_2-Al_2O_3$ catalysts for production of syngas by dry reforming of methane*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021.**281**: p. 119459.
64. K.Kamonsuangkasem, et al., *Remarkable activity and stability of Ni catalyst supported on $CeO_2-Al_2O_3$ via $CeAlO_3$ perovskite towards glycerol steam reforming for hydrogen production*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017.**218**: p. 650-663.
65. M.Thammachart, et al., *Catalytic activity of CeO_2-ZrO_2 mixed oxide catalysts prepared via sol-gel technique: CO oxidation*. *Catalysis Today*, 2001.**68**(1-3): p. 53-61.
66. J.Aguado, et al., *A comprehensive study of the synthesis, characterization and activity of TiO_2 and mixed TiO_2/SiO_2 photocatalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 2006.**312**: p. 202-212.
67. M.Mitronika, et al., *TiO_2-SiO_2 mixed oxide deposited by low pressure PECVD: Insights on optical and nanoscale electrical properties*. *Applied Surface Science*, 2020.**541**: p. 148510.

68. L.Dong, et al., *Dispersion behaviors of copper oxide on the mixed "CeO₂ + γ-Al₂O₃" support*. Chemistry of Materials, 2001. **13**: p. 4227-4232.
69. Tchenar Yasmina esrine, *Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes MxOy-Al₂O₃ (M = Cr, Cu, V) et de 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃. Application à l'oxydation du cyclohexane*. 2013, Université Tlemcen.
70. E.Hernandez-Ramirez, et al., *Partial oxidation of methanol catalyzed with Au/TiO₂, Au/ZrO₂ and Au/ZrO₂-TiO₂ catalysts*. Applied Surface Science, 2016. **399**: p. 77-85.
71. K.Segawa, M.Katsuta, and F.Kameda, *TiO₂-coated on Al₂O₃ support prepared by the CVD method for HDS catalysts*. Catalysis Today, 1996. **29**(1): p. 215-219.
72. L.Han, et al., *Synthesis of C₂-oxygenates from syngas over Rh-based catalyst supported on SiO₂, TiO₂ and SiO₂-TiO₂ mixed oxide*. Catalysis Communications, 2012. **23**: p. 20-24.
73. A.Hamidah, et al., *CeO₂-TiO₂ as a visible light active catalyst for the photoreduction of CO₂ to methanol*. Journal of Rare Earths, 2015. **33**: p. 1155-1161.
74. X.Zhuo, et al., *Efficient photocatalytic reduction of CO₂ into liquid products over cerium doped titania nanoparticles synthesized by a sol-gel auto-ignited method*. Fuel Processing Technology, 2015. **135**: p. 6-13.
75. Mamadou Mbodji, *Conception et dimensionnement de réacteurs échangeurs microstructurés pour la production de gaz de synthèse par vaporeformage du méthane*., 2013, Université Lorraine.
76. Dariusz Swierczyński, *Elaboration et développement d'un catalyseur Ni/Olivine pour la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse en lit fluidisé*. 2004, Université Louis Pasteur.
77. AzzizHadjer, *Oxydation du toluène, composé organique volatil modèle, sur des catalyseurs à base d'or et/ou de palladium supportés sur oxydes poreux hautement structurés*. 2014, Université Tlemcen.
78. Tarek Barakat, *Oxydation des COVs en présence de catalyseurs Au et/ou Pd déposés sur TiO₂ nanostructuré dopé*. 2012, Université Littoral- Cote d'Opale.
79. S.Desportes, *Imprégnation en voie sèche en lit fluidisé application à la synthèse de catalyseurs supportés*. 2005, Université Polytechnique de Toulouse.
80. Benoît Tapin, *Préparation et caractérisation de catalyseurs bimétalliques Re-Pd/TiO₂ pour l'hydrogénation de l'acide succinique issu de la biomasse*. 2006, Université Poitiers.
81. M.Doris Homsí, *Steam reforming of methane and ethanol over Co Mg Al, Ru/Co Mg Al and Cu/Co Mg Al catalysts*. 2012, Université Balamand.
82. Esma Ines Achouri, *Ingénierie d'un catalyseur spinelle Ni-Al pour le reformage à la vapeur du diesel: analyse et optimisation*. 2015, Université Sherbrooke.
83. Jihane Abou Rached, *Production d'hydrogène par reformage catalytique du toluène sur des oxydes mixtes Ni-Mg-Al. Effet de l'ajout de cérium ou de lanthane*. 2017, Université Littoral Côte d'opale et Balamand.
84. Carmen-Mihaela Tibirna, *Développement de catalyseurs pour l'incinération catalytique*., 1997, Université Laval.

85. E.Kolobova, et al., *Low-temperature CO oxidation on Ag/ZSM-5 catalysts: Influence of Si/Al ratio and redox pretreatments on formation of silver active sites*. Fuel 2017.**188**: p. 121–131.
86. N.Pinton, et al., *Ethanol steam reforming on nanostructured catalysts of Ni, Co and CeO₂: Influence of synthesis method on activity, deactivation and regenerability*. Catalysis Today 2017. **296**: p. 135–143.
87. Weijie Cai, *Production d'hydrogène par reformage de l'éthanol sur catalyseurs à base d'iridium et rhodium supportés sur cérine*. 2006, Université Claude Bernard-Lyon1.
88. V.Palma, et al., *Renewable hydrogen from ethanol reforming over CeO₂-SiO₂ based catalysts*. Catalysts 2017.**7**: p. 1-16.
89. C.Diagne, H.Idriss, and A.Kiennemann, *Hydrogen production by ethanol reforming over Rh=CeO₂-ZrO₂ catalysts*. Catalysts Communications 2002.**3**: p. 565-571.
90. Ali Hedayati, *On-site pure hydrogen production in a catalytic membrane reactor by ethanol steam reforming*. 2016, Université Nantes Angers Lemans.
91. ArzuArslan, *Ethanol stream reforming with based catalysts*. 2014, Université Middle East Technical.
92. Anthony Le Valant, *Production d'hydrogene par vaporeformage du bioéthanol brut*. 2008, Université Poitiers.
93. A.Bineli, M.B.TASIĆ, and R.M.FILHO, *Catalytic steam reforming of éthanol for hydrogen production: brief status*. Chemical Industry - Chemical Engineering Quarterly, 2016.**22(4)**: p. 327–332.
94. B.Bej, N.Pradhan, and S.Neogi, *Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over alumina supported nano-NiO/SiO₂ catalyst*. Catalysis Today, 2014.**237**: p. 80-88.
95. João Pedro Almeida Durão, *Hydrogen production from ethanol through steam reforming, partial oxidation and autothermal reforming in a short contact time Ni/Al₂O₃ reactor*. 2017, Université Tecnico Liboa.
96. M.Kourtelesis, P.Panagiotopoulou, and X.E.Verykios, *Influence of structural parameters on the reaction of low temperature ethanol steam reforming over Pt/Al₂O₃ catalysts*. Catalysis Today 2015.**258**: p. 247–255.
97. Z.Liu, S.D.Senanayake, and J.A.Rodriguez, *Elucidating the interaction between Ni and CeOx in ethanol steam reforming catalysts: A perspective of recent studies over model and powder systems*. Applied Catalysis B: Environmental 2016.**197**: p. 184–197.
98. F.Ma, et al., *Preparation of La_xCoO₃ (X = Mg, Ca, Sr, Ce) catalysts and their performance for steam reforming of ethanol to hydrogen*. Chinese Journal of Catalysis 2014.**35**: p. 1768–1778.
99. R.L.Oliveira and F.B.Passos, *Estudo da oxidaçãoparcial do etanolem catalisadores de Rh por drifts*. Quimica Nova, 2013.**36**: p. 375-381.
100. K.L.Hohn and Y.C.Lin, *Catalytic partial oxidation of methanol and ethanol for hydrogen generation*. Chemistry-Sustainability- Energy-Materials, 2009.**2**: p. 927 – 940.
101. De Rogatis Loredana and Fornasiero Paolo, *Catalyst Design for Reforming of Oxygenates*, in *Catalysis for Sustainable Energy Production*. 2009. p. 171-233.

102. W.Cai, et al., *Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over an Rh/CeO₂ catalyst*. Catalysis Today 2008.**138**: p. 152–156.
103. N.Srisiriwat and C.Wutthithanyawat, *Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis*. Applied Mechanics and Materials, 2013.**415**: p. 658-665.
104. Maria Cruz Sánchez Sánchez, *Desarrollo de catalizadores de Ni para la obtención de hidrógeno a partir del reformado de etanol con vapor de agua. Influencia del soporte y de la adición de Pt*. 2008, Université Catálisis y Petroleoquímica Madrid.
105. Gerd Rabenstein and Viktor Hacker, *Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis*. Power Sources 2008.**185**: p. 1293–1304.
106. A.Erdohelyi , et al., *Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts*. Catalysis Today, 2006.**116**: p. 367-376.
107. C.K.S.Choong, et al., *Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al₂O₃: II. Acidity/basicity, water adsorption and catalytic activity*. applied catalysis A: General, 2011.**407**: p. 155-162.
108. A.Haryanto, et al., *Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol*. Energy & Fuels 2005.**19**: p. 2098-2106.
109. A.Bshish, et al., *Steam-reforming of ethanol for hydrogen production*. Review Chemical Papers, 2011. **65** (3): p. 251–266
110. B.Cifuentes, et al., *Hydrogen production by steam reforming of ethanol on a RhPt/CeO₂/SiO₂ catalyst: Synergistic effect of the Si:Ce ratio on the catalyst performance*. Applied Catalysis A: General, 2016.**523**: p. 283-293.
111. M.Martinelli, et al., *Effect of sodium loading on Pt/ZrO₂ during ethanol steam reforming*. Applied Catalysis A: General, 2021.**610**: p. 117947.
112. M.A.Goula, S.K.Kontou, and P.E.Tsiakaras, *Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/γ-Al₂O₃ catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004.**49**(2): p. 135-144.
113. I. I.Soykal, H.Sohn, and U.S.Ozkan, *Effect of Support Particle Size in Steam Reforming of Ethanol over Co/CeO₂ Catalysts*. ACS Catalysis, 2012.**2**(11): p. 2335-2348.
114. P.D.Vaidya and A.E.Rodrigues, *Kinetics of steam reforming of ethanol over a Ru/Al₂O₃ catalyst*. Industrial & engineering chemistry research, 2006.**45**(19): p. 6614-6618.
115. B.Zhang, et al., *Hydrogen production by steam reforming of ethanol over an Ir/CeO₂ catalyst: Reaction mechanism and stability of the catalyst*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008.**33**(16): p. 4377-4386.
116. F.Frusteri, et al., *Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell*. Applied Catalysis A: General, 2004.**270**(1): p. 1-7.
117. A.N.Fatsikostas, D.I.Kondarides, and X.E.Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol*. Catalysis Today 2002.**75**: p. 145–155.
118. S.d.Lima, et al., *New approaches to improving catalyst stability over Pt/ceria during ethanol steam reforming: Sn addition and CO₂ co-feeding*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010.**96**(3): p. 387-398.

119. A.L.A.Marinho, et al., *Steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts obtained from LaNiO₃ and LaNiO₃/CeSiO₂ perovskite-type oxides for the production of hydrogen*. Applied Catalysis A: General, 2016.**520**: p. 53-64.
120. M.Zimowska, et al., *Hydrogen production over Fe enriched porous clay-based nanocomposites and mesoporous silica in bio-ethanol reforming - The role of the clay component*. Applied Clay Science, 2020.**198**: p. 105801.
121. M.NunezMeireles, et al., *Ni particles generated in situ from spinel structures used in ethanol steam reforming reaction*. Materials Today Chemistry, 2020.**15**: p. 100213.
122. A.Kumar, R. Prasad, and Y.C. Sharma, *Steam reforming of ethanol: production of renewable hydrogen*. International Journal of Environmental Research and Development, 2014.**4**: p. 203-212.
123. J.Dobosz, S.Hull, and M.Zawadzki, *Catalytic activity of cobalt and cerium catalysts supported on calcium hydroxyapatite in ethanol steam reforming*. Chemical Technology, 2016.**18(3)**: p. 59-67.
124. Nishiguchia, T., et al., *Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone*. Applied Catalysis A: General, 2005.**279**: p. 273–277.
125. Marcelo S. Batista, et al., *Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol*. Power Sources 2003.**124**: p. 99-103.
126. H.Wang, et al., *Steam reforming of ethanol over Co₃O₄/CeO₂ catalysts prepared by different methods*. Catalysis Today 2007.**129**: p. 305–312.
127. Prakash D.Vaidya, Yi-Jiang Wu, and Alirio E.Rodrigues, *Kinetics of ethanol steam reforming for hydrogen production*, in Elsevier. 2019. p. 341-354.
128. T.Li, et al., *Montmorillonite-supported Ni nanoparticles for efficient hydrogen production from ethanol steam reforming*. Fuel, 2015.**143**: p. 55-62.
129. C.Quan, et al., *Ethanol steam reforming on Ni/CaO catalysts for coproduction of hydrogen and carbon nanotubes*. International Journal of Energy Research 2019.**43(3)**: p. 1-17.
130. Z.Liu, S.D.Senanayake, and J.A.Rodriguez, *Elucidating the interaction between Ni and CeOx in ethanol steam reforming catalysts: A perspective of recent studies over model and powder systems*. Applied Catalysis B: Environmental 2016.**197**: p. 184–197.
131. L.Maoshuai, et al., *Hydrogen production from ethanol steam reforming over nickel based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010.**35**: p. 6699-6708.
132. M.Chen, et al., *Hydrogen generation by steam reforming of tar model compounds using lanthanum modified Ni/sepiolite catalysts*. Energy Conversion and Management 2019.**184**: p. 315–326.
133. R.Zhang, et al., *Compared study on the bentonite supported nickel based catalysts materials*. Materials Letters, 2013.**113**: p. 146-148.
134. M.Aziz, et al., *CO₂methanation over Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles: Influence of Ni loading and water vapor on activity and response surface methodology studies*. Chemical Engineering Journal, 2015.**260**: p. 757-764.
135. M.Barroso, et al., *Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2006.**304**: p. 116-123.

136. J.Sun, et al., *H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005.**30**(4): p. 437-445.
137. F.Marino, et al., *Hydrogen production via catalytic gasification of ethanol. A mechanism proposal over copper-nickel catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2004.**29**(1): p. 67-71.
138. F.Soyal-Baltacıoglu, A.E.Aksoylu, and Z.I.Onsan, *Steam reforming of ethanol over Pt–Ni Catalysts*. Catalysis Today 2008.**138**: p. 183–186.
139. H.Muroyama, et al., *Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxide*. International Journal of Hydrogen Energy 2010.**35**: p. 1575–1581.
140. V.Nichele, et al., *Hydrogen production by ethanol steam reforming: Effect of the synthesis parameters on the activity of Ni/TiO₂ catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014.**39**(9): p. 4252-4258.
141. F.Aupretre, C.Descorme, and D.Duprez, *Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts*. Catalysis Communications, 2002.**3**(6): p. 263-267.
142. J.Llorca, et al., *Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts*. Chemical Communications, 2001(7): p. 641-642.
143. J.A.Torres, et al., *Steam reforming of ethanol at moderate temperature: multifactorial design analysis of Ni/La₂O₃-Al₂O₃, and Fe- and Mn-promoted Co/ZnO catalysts*. Journal of Power Sources 2007.**169**: p. 158–166.
144. C.Melchor-Hernandez, A.Gomez-Cortés, and G.Diaz, *Hydrogen production by steam reforming of ethanol over nickel supported on La-modified alumina catalysts prepared by sol-gel*. Fuel, 2013.**107**: p. 828-835.
145. A.E.Galetti, et al., *Study of CuCoZnAl oxide as catalyst for the hydrogen production from ethanol reforming*.Catalysis Communications, 2008.**9**(6): p. 1201-1208.
146. F.Frusteri, et al., *Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO₂ Ni supported catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006.**31**(15): p. 2193-2199.
147. J.Llorca, et al., *Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming*. Journal of Catalysis, 2002.**209**(2): p. 306-317.
148. F.Besenbacher, et al., *Design of a surface alloy catalyst for steam reforming*. Science, 1998 **279**: p. 1913-1915.
149. A.J.Vizcaino, A.Carrero, and J.A.Calles, *Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007.**32**(10): p. 1450-1461.
150. M.C.Demicheli, et al., *Deactivation of steam-reforming model catalysts by coke formation .II. promotion with potassium and effect of water*. Journal of Catalysis, 1994.**145**(2): p. 437-449.
151. R.Shiozaki, et al., *Partial oxidation of methane over a Ni/BaTiO₃ catalyst prepared by solid phase crystallization*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1997.**93**(17): p. 3235-3242.
152. F.Can, et al., *New active and selective Rh-REO_x-Al₂O₃ catalysts for ethanol steam reforming*. Journal Physical Chemistry C, 2008.**112**: p. 14145–14153.

153. H.Melchor-Hernandez, A.Gomez-Cortés, and G.Diaz, *Hydrogen production by steam reforming of ethanol over nickel supported on La-modified alumina catalysts prepared by sol-gel*. Fuel, 2013.**107**: p. 828-835.
154. K.Lin, C.Wang, and S.Chien, *Catalytic performance of steam reforming of ethanol at low temperature over LaNiO₃perovskite*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013.**38**(8): p. 3226-3232.
155. X.Han, et al., *Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over rhodium catalysts supported on Ce-La solid solution*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013.**38**(25): p. 10293-10304.
156. P.Osorio-Vargasa, et al., *Improved stability of Ni/Al₂O₃ catalysts by effect of promoters(La₂O₃, CeO₂) for ethanol steam-reforming reaction*. Catalysis Today, 2015.**407**: p. 169-181.
157. J.Papavasiliou, G.Avgouropoulos, and T.Ioannides, *Effect of dopants on the performance of CuO-CeO₂ catalysts in methanol steam reforming*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007.**69**(3): p. 226-234.

Chapitre II

Techniques expérimentales

et analyses

Introduction

Cette section de notre travail décrit la méthodologie de la préparation des catalyseurs étudiés, ainsi que les fondements théoriques et les procédures expérimentales des techniques utilisées pour leur caractérisation. Des techniques d'analyse de surface ont été utilisées, compte tenu de l'importance de la surface dans les phénomènes hétérogènes de catalyse, ainsi que de la structure et de la composition chimique des échantillons. De même, l'équipement et la méthodologie de réaction utilisés pour les mesures de l'activité catalytique et l'analyse des produits de réaction issus du reformage à la vapeur de l'éthanol sont détaillés.

II.1 Procédures expérimentales

II.1.1 Réactifs utilisés

Dans ce travail, nous avons utilisés différents réactifs et précurseurs commerciaux solides et liquides. Ces réactifs sont résumés dans le tableau II-1.

Tableau II- 1: Les différents réactifs utilisés.

Réactif	Source	Pureté
Sodium chloride, NaCl	prochima-sigma	≥99%
Nitrate de nickel (II) hexahydraté, Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Sigma-Aldrich	≥ 97 %
Nitrate d'aluminium nonahydraté Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Sigma-Aldrich	≥98,0 %
Nitrate de lanthane (II) hexahydraté, La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Sigma-Aldrich	≥99,0 %
Oxyde d'aluminium (γ), Al ₂ O ₃	Alfa Aesar	> 99 %
Oxyde de cérium, CeO ₂	E.Merck	> 99,99 %
Oxyde de titane (IV), TiO ₂	Sigma-Aldrich	≥99,5%
Acide chlorhydrique concentré, HCl	Sigma-Aldrich	37 %
Ethanol absolue, CH ₃ CH ₂ OH	Pharmpur	99.99%

L'analyse chimique des deux bentonites a été réalisée par H. Khalaf [1]. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le tableau II-2.

Tableau II- 2: Analyse chimique (en % massique) de la bentonite.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	autre	P.A.F. ^a
Maghnia	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05	11
Mostaganem	65,2	17,2	2,1	3,1	1,2	2,1	0,6	0,2	-	8,2

^aPerte au feu à 900 °C en pourcentage massique.

II.1.2 Traitement et modification de la bentonite

Le gisement de la bentonite a une composition complexe principalement formée de smectites et contenant des minéraux de silice libres, comme le quartz, la cristobalite et l'opale; des minéraux de silicate comme le feldspath, le mica et la zéolite ; des carbonates ou sulfates de métaux alcalino-terreux, comme la calcite, la dolomite et le gypse ; ainsi que des composés du fer et l'humus. La matière brute ne contenant en général que 30 à 60 % environ de matière active, il est donc indispensable de la purifier pour obtenir une argile pure. Nous avons travaillé avec deux types d'argile :

- Bentonite Maghnia : riche en montmorillonite et provenant du gisement de Hammam Boughrara (Maghnia) situé au Nord-Ouest de l'Algérie [2],
- Bentonite de Mostaghanem : provient du gisement de M'Zila (Mostaghanem) situé au Nord-Ouest de l'Algérie [3].

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homo ionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques.

II.1.2.1 Protocole de purification

Dans la nature, les argiles ne se rencontrent pas isolément, mais dans des roches composées d'un mélange de minéraux. L'objectif de cette purification est d'éliminer ces impuretés. La méthode de purification choisie est celle décrite dans la bibliographie [4, 5]. Le protocole de la purification suit plusieurs étapes :

II.1.2.1.1 Broyage et tamisage

Après un séchage à 80 °C pendant une nuit, la bentonite est broyée ensuite tamisée à l'aide de deux tamis de 0,71 mm et de 212 µm de diamètre. Par la suite, nous avons travaillé uniquement par une poudre dont le diamètre est inférieur ou égale à 212 µm.

II.1.2.1.2 sédimentation et élimination de la matière indésirable

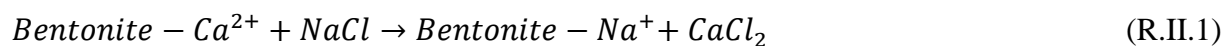
Afin d'assurer une bonne dispersion, l'argile finement tamisée est mise en suspension dans un grand volume d'eau distillée sous une forte agitation pendant trois heures. Le mélange est ensuite laissé au repos durant 24 h pour la décantation. Enfin, nous récupérons seulement la partie clair surnagée de la suspension qui contient les particules $\leq 2\mu\text{m}$.

La suspension argileuse est acidifiée par l'acide chlorhydrique (0,1N) jusqu'à pH compris entre 2 et 3 puis abandonnée pendant 12 h. Ce mélange, après décantation, est lavé par l'eau distillée jusqu'à pH avoisinant 7. Cette technique permet d'éliminer les carbonates (calcite et dolomite).

II.1.2.1.3 Echange des cations et récupération de l'argile

Après destruction de la matière indésirable, nous dispersons l'argile dans une solution de NaCl (0,1 M). La solution est abandonnée sous agitation pendant une nuit. Après décantation et lavage à l'eau distillée, l'argile est versée dans des éprouvettes de volume égal à 1 litre. Les suspensions sont laissées dans les éprouvettes au repos durant 8 heures, ensuite la partie surnageant est récupérée. Cette opération est répétée jusqu'à obtention d'une suspension limpide.

Les suspensions récupérées sont rassemblées dans un ustensile. Afin d'assurer que tous les sites sont échangés par les cations de sodium, il a fallu réaliser une deuxième opération d'échange cationique.



Après un séjour d'une nuit dans une solution de NaCl 1M, l'argile est lavée à l'eau distillée. Ensuite la séparation est assurée par centrifugation (4000 et 5000 tours par minutes) durant 25 min. Ces opérations de lavage et centrifugation sont répétées jusqu'à avoir un test négatif au nitrate d'argent. L'argile récupérée est séchée à 60 °C ensuite à 100 °C puis broyée et enfin stockée dans des flacons étanches.

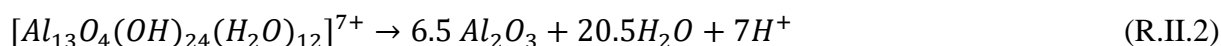
II.1.2.2 Préparation des argiles pontées

L'objectif principal de l'intercalation est d'améliorer les propriétés de l'argile et en particulier sa stabilité thermique afin de l'utiliser dans des réactions catalytiques à haute température. La préparation de la bentonite pilée (PILC) a été réalisée en utilisant une solution pontante d'oligomère Al-hydroxy. Cette solution a été préparée par addition progressive, à raison de 1 à 3 ml.min⁻¹ sous agitation continue à température ambiante, d'une solution de NaOH à une solution d'Al(NO₃)₃.9H₂O avec rapport molaire OH/Al =2. Après, la solution est laissée sous agitation pendant 12 h. La durée de vieillissement est de quatre jours à température ambiante. La solution d'intercalation obtenue est principalement constituée de polyhydroxycations OH/Al de structure Al₁₃⁺⁷ et d'une faible proportion (< 5 %) d'ions Al comme monomères [6, 7].

Le processus de l'intercalation de la montmorillonite sodique par des polycations métalliques a pour but, non seulement, d'espacer le mieux possible les feuillets du minéral et élargir davantage leurs distances basales d(001), mais aussi de créer les pores dans le plan (a,b) de ce minéral. Le pontage des montmorillonites par des polycations d'oxydes métalliques est réalisé selon une procédure qui est devenue classique et qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales qui sont l'échange cationique suivi d'un traitement thermique.

Le protocole d'intercalation consiste à homogénéiser préalablement la bentonite sodique dans une quantité d'eau pendant une heure, ensuite la solution pontante est ajoutée, à l'aide d'une ampoule à décanter, goutte à goutte (3 mL.min⁻¹) sous agitation rapide. La quantité d'Al ajoutée était de 20 mmol d'Al par gramme d'argile. A la fin de la titration, la bentonite est laissée en contact avec les polycations métalliques pendant environ 24 heures dans le but d'assurer une bonne insertion [8]. Après plusieurs lavages à l'eau suivie de centrifugation, les complexes sont séchés dans une étuve à 80 °C pendant 24 h [9].

Après le séchage, une étape de calcination à 350°C (5 °C/min) dans l'air pendant 2 heures permet de convertir les précurseurs de polyoxycation d'aluminium en piliers rigides d'alumine. Ce procédé de chauffage est nécessaire pour obtenir un PILC stable avec une microporosité permanente. Au cours de la calcination, des réactions de déshydratation et de déshydroxylation des précurseurs du pilier chargé se produisent pour donner des particules d'oxyde neutres [10] selon la réaction R.II.2.



Les différentes étapes de purification et d'intercalation de la bentonite sont illustrées dans la figure II-1.

II.1.2.3 Modification avec addition de lanthane

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le problème majeur associé à l'utilisation d'argiles comme catalyseurs est leur faible de stabilité thermique. Cela implique généralement l'intercalation avec des cations suivie de l'ajout d'un autre cation comme le lanthane pour donner au PILC des propriétés spécifiques.

L'addition de lanthane se fait par la méthode d'imprégnation en voie humide avec un rapport massique de 10 % (La/PILC). La solution de sel de lanthane ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est versée goutte à goutte à l'argile hydrolysée. Après 2 h d'agitation, le mélange est séché dans l'étuve maintenue à 80 °C durant une nuit et puis calciné à 350 °C pendant 2 h.

II.1.2.4 Préparation des catalyseurs Ni/La-PILC

Les catalyseurs ont été préparés par la méthode d'imprégnation. Pour cela, nous avons imprégné le Ni (10 % massique) sur les différents supports en utilisant $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme précurseur. Nous avons adopté la procédure suivante : dans un bécher nous avons mélangé une quantité de La/PILC dans l'eau ultra pure sous agitation pendant 30 minutes. Par ailleurs, dans un autre bécher nous avons solubilisé le sel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans une quantité d'éthanol. Par la suite, le contenu des deux béchers a été mélangé et agité à l'aide de l'évaporateur rotatif avec une vitesse de 125 rpm à une température de 100 °C. La pâte obtenue a été séchée dans l'étuve pendant une nuit à 80 °C. Le solide obtenu a été calciné sous air à 350 °C (5 °C/min) pendant 2 h. Les catalyseurs obtenus sont nommés Ni/La-13 et Ni/La-27 respectivement pour la bentonite de Maghnia et pour la bentonite de Mostaganem.

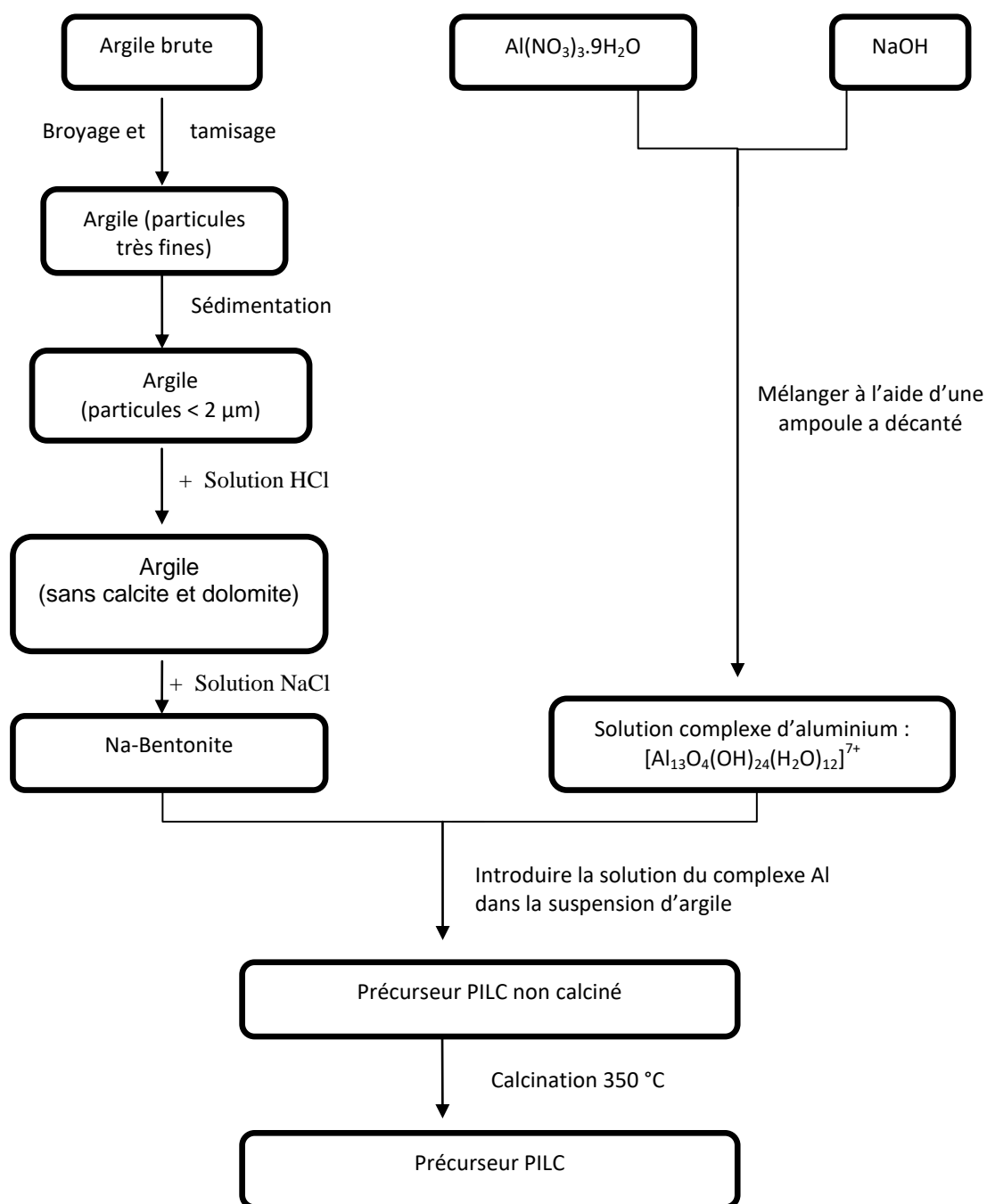


Figure II-1: Organigramme des différentes étapes expérimentales utilisées pour la synthèse de PILC.

II.1.3 Préparation et modification des oxydes

II.1.3.1 Préparation des supports mixtes $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Avant leurs utilisations, les oxydes simples Al_2O_3 , TiO_2 et CeO_2 ont été prétraités avec l'eau ultra pure, séchés à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une nuit, broyés et tamisés à une taille de $0,125 \text{ mm}$ et calcinés à $350 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h [11, 12].

Pour préparer les supports 10 % $\text{MO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (M : Ti et Ce), une masse de l'oxyde MO_2 a été ajoutée à la suspension d' Al_2O_3 sous agitation magnétique pendant 5 h dans un bain de sable à 60 °C. Après filtration le solide a été séché à 120 °C pendant une nuit et finalement calciné à 400 °C pendant 3 h, pour obtenir le support mixte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13].

II.1.3.2 Ajout d'élément modificateur

Le choix de l'utilisation du lanthane comme modificateur est basé sur sa capacité à modifier certaines propriétés des supports (telles que l'acidité, la résistance thermique...), et/ou pour les améliorations qu'il peut apporter à l'activité (même en participant à la réaction). L'addition du lanthane a été réalisée par la méthode d'imprégnation humide. L'addition du lanthane (10 % en masse) a été faite selon la méthode décrite dans les travaux de M.M. Tijani et ses collaborateurs [14]. Dans un bécher, nous avons mis une quantité de support tamisé à laquelle la solution de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 ml/g support) a été ajoutée goutte à goutte sous agitation mécanique à température ambiante pendant 2 h. Le mélange obtenu est par la suite agité dans un bain de sable à 60 °C puis séché dans l'étuve à 120 °C. Le solide obtenu a été calciné sous air à 350 °C (5°C/min) pendant 2 h.

II.1.3.3 Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs sont préparés par imprégnation humide de Ni (10 % en masse) sur les supports modifiés au lanthane. L'incorporation de la phase métallique aux supports a été réalisée selon la procédure décrite ci-dessus pour l'addition du lanthane au support. Les catalyseurs ont été calcinés sous air à 350 °C pendant 2 h et enfin étiquetés comme suit : Ni/La- Al_2O_3 , Ni/La- TiO_2 , Ni/La- $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni/La- $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. La méthode d'imprégnation humide pour préparer les différents catalyseurs à base des oxydes est résumée dans la figure II-2.

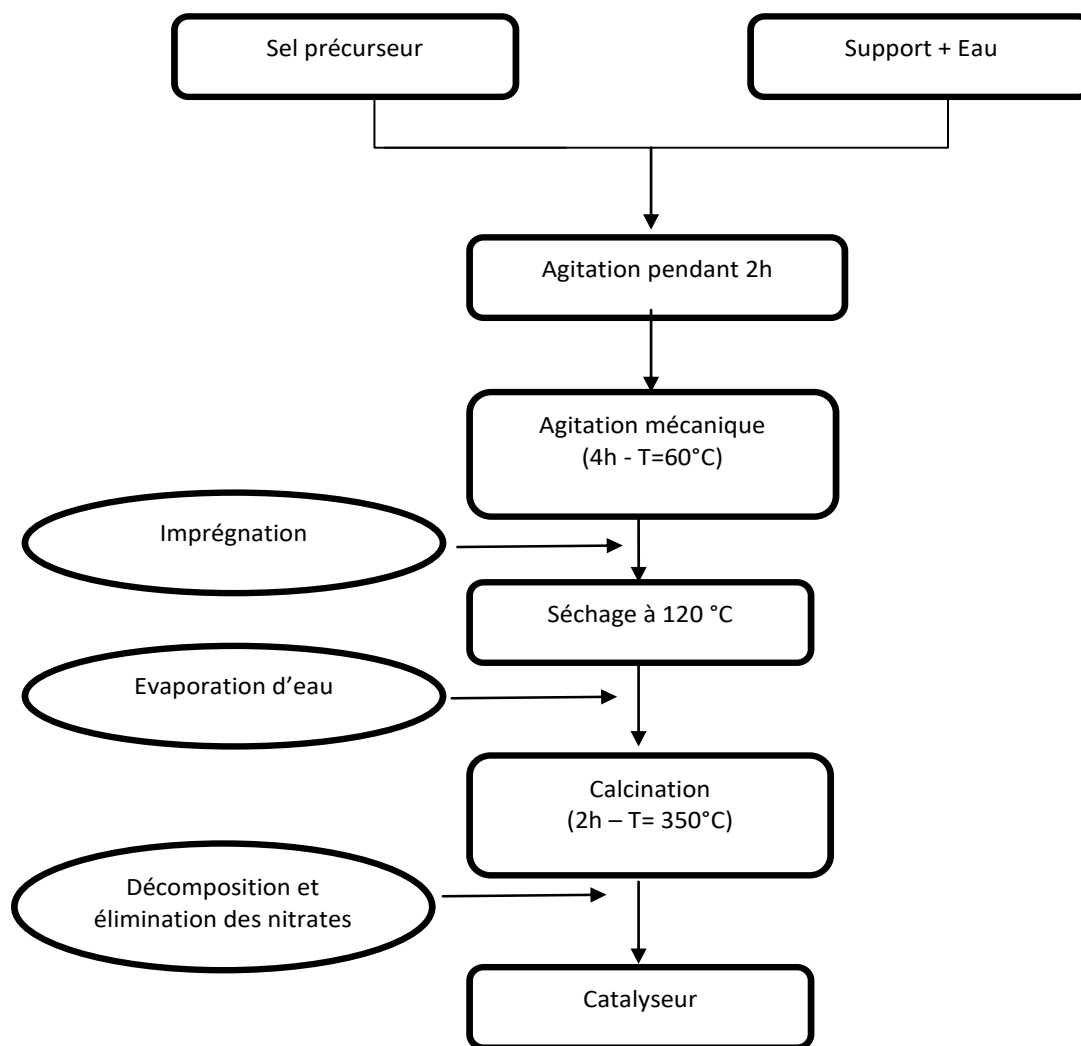


Figure II-2: Procédé pour le traitement d'un catalyseur.

II.2 Montages et conditions expérimentales du procédé ESR

II.2.1 Préparation de l'échantillon de catalyseur

Après la synthèse, les particules de catalyseur ont des tailles très différentes. Une taille de catalyseur homogène est nécessaire pour des essais catalytiques comparables et reproductibles. De plus, il est important de s'assurer que le volume de particules est adéquat pour éviter les problèmes de diffusion et, en même temps, qu'il ne génère pas une perte de charge très élevée dans le lit. Selon le diamètre du réacteur (10 mm), nous avons travaillé avec des catalyseurs dont la taille est comprise entre 0,25 et 0,42 mm.

Pour homogénéiser la taille des particules du catalyseur, une petite quantité d'échantillon en poudre est introduite dans une presse en acier et soumise à une pression de 50 kPa pendant 5 minutes. Les "pastilles" de catalyseur qui en résultent sont broyées et tamisées.

Seules les particules dont la taille se situe dans les limites indiquées sont sélectionnées, celles dont la taille est plus grande sont regroupées et celles dont la taille est plus petite sont collectées pour fabriquer de nouveaux comprimés.

II.2.2 Propriété du réacteur

Le réacteur utilisé est un réacteur tubulaire dont le diamètre interne est de 10 mm. Ce réacteur est constitué d'un lit fixe qui est entièrement construit en quartz (figure II-3). La température à l'intérieur du réacteur est contrôlée par un thermocouple au centre du lit catalytique. Le catalyseur est dilué avec du carbure de silicium dans un rapport catalyseur/SiC de 1/3 (en volume). Ceci permet d'éviter la formation de points froids dans les tests de reformage d'éthanol. La taille des particules de carbure de silicium est entre 0,42 nm et 0,59 mm qui est légèrement supérieure à celle du catalyseur pour faciliter la séparation et donc récupérer le catalyseur une fois utilisé.

Le lit catalytique est situé entre deux zones (70 et 130 mm) remplies de carbure de silicium afin d'éviter les volumes morts et pour stabiliser l'écoulement des gaz avant d'entrer en contact avec le catalyseur. La laine de quartz a été utilisée pour séparer le lit catalytique de la charge.

II.2.3 Description de l'équipement de la réaction ESR

Les essais de la réaction ESR ont été réalisés à pression atmosphérique et à 500 °C dans un réacteur tubulaire à lit fixe, situé dans un four programmable (figure II-4 ,5). L'ensemble du système réactionnel est logé dans une boîte chauffée pendant toute la durée de la réaction à une température de 150 °C.

Le flux de réactif passe par une vanne qui le conduit au réacteur ou au chromatographe en phase gazeuse. De cette façon, le flux de réactif peut être analysé sans entrer en contact avec le catalyseur. Tous les tuyaux sont chauffés pour éviter la condensation de liquides dans le système.

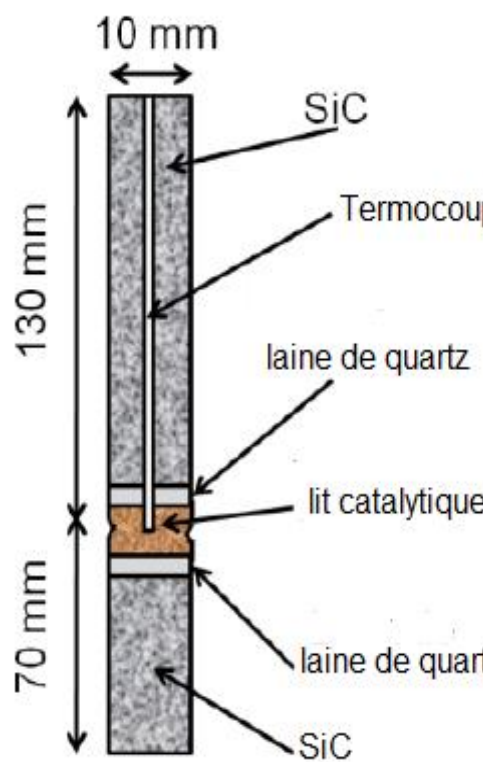


Figure II-3: Schéma du réacteur utilisé pour les essais de la réaction ESR.

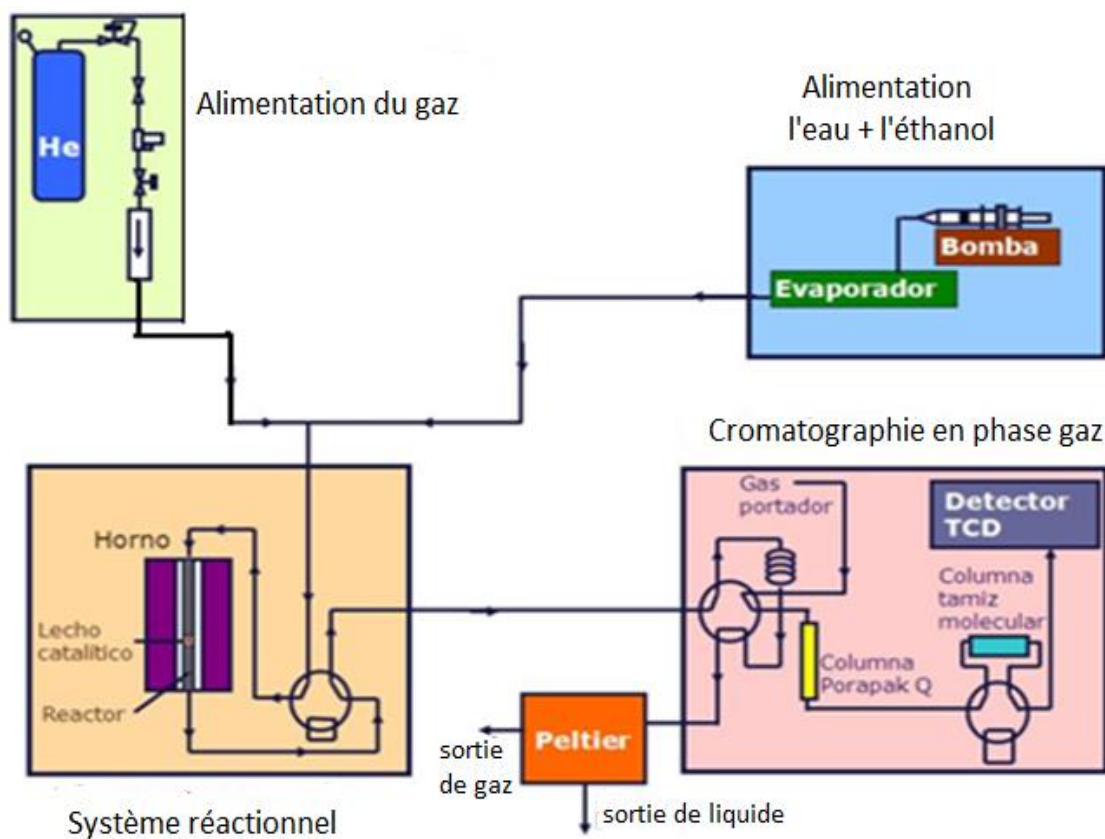


Figure II-4: Schéma de l'installation expérimentale utilisée dans ESR.



Figure II-5: Schéma en réalité du montage réactionnel de ESR: Montage réactionnel complet.

II.2.4 Système d'analyse

La sortie du réacteur est reliée à un système d'analyse en ligne composé d'un chromatographe en phase gazeuse Varian 3400 (figure II-6) avec un détecteur de conductivité thermique (TCD).

Le courant de sortie du réacteur passe à travers une vanne à six voies et recharge continuellement une boucle (figure II-7(A)).

Lorsqu'une analyse est effectuée, la vanne d'échantillonnage tourne et le gaz porteur (hélium) entraîne le contenu de la boucle vers la colonne Porapak Q. Cette colonne permet la séparation des composés les plus lourds (figure II-7(C)), mais pas l'hydrogène, l'oxygène, le méthane et le CO, qui ne sont pas retenus et passent dans une colonne à tamis moléculaire. Cette deuxième colonne permet la séparation des composés plus légers (figure II-7(B)). Une fois que l'hydrogène, l'oxygène, le méthane et le CO ont été élués de la colonne du tamis moléculaire, ils sont déconnectés et isolés du système d'analyse au moyen d'une vanne à six voies pour empêcher les composés plus lourds qui pourraient les détériorer de les atteindre.



Figure II-6: Chromatographe Varian 3400.

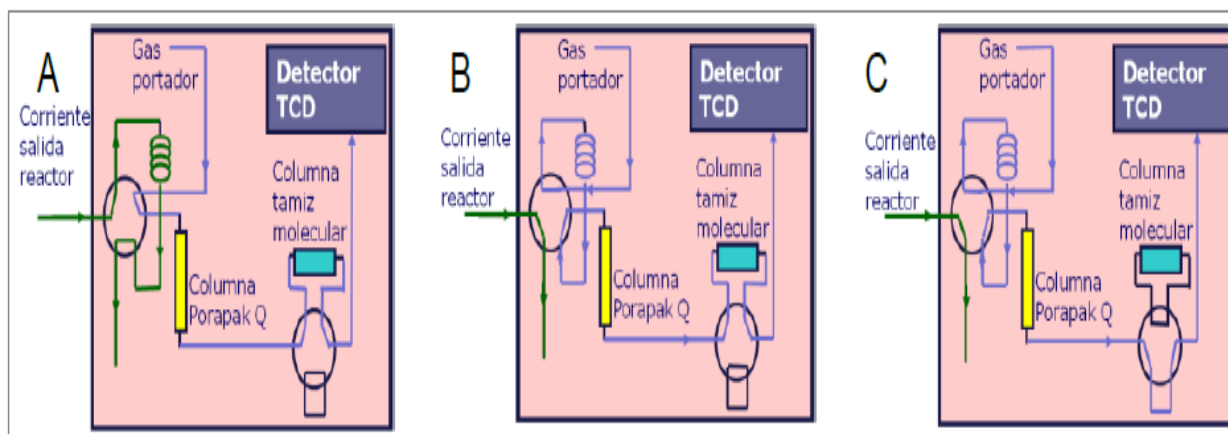


Figure II-7: Recharge de la boucle et analyse.

Avec A : recharge de la spirale de prélèvement d'échantillon ; B : analyse et séparation des produits au moyen d'une colonne à tamis moléculaire ; C : analyse et séparation des produits sans passage à travers la colonne du tamis moléculaire.

Les effluents des colonnes passent dans le détecteur TCD. Les produits, traînés par l'hélium, arrivent au détecteur séparément, chacun à un temps qui le caractérise, ce qui permet son identification. En mesurant la conductivité thermique du courant atteignant le détecteur et en la comparant à la conductivité thermique d'un courant de référence à l'hélium pur, on peut déterminer la quantité de chacun des produits dans l'échantillon de sortie du réacteur.

La sortie de gaz, après avoir traversée la vanne de prélèvement, est reliée à une cellule (condenseur) qui permet la condensation des liquides pour les séparer du flux gazeux, avant leur sortie vers l'extérieur.

II.2.5 Conditions de la réaction et Calculs

Le reformage de l'éthanol est une réaction endothermique et est donc favorisé à des températures élevées, nous avons utilisé la température de 500 °C pour la réaction. Un rapport eau-éthanol égale à 6/1 a été chargé dans le récipient muni d'un évaporateur. Avant de commencer la réaction, il faut s'assurer du bilan carbone et oxygène en faisant passer le réactif (eau-éthanol) directement vers l'analyse chromatographique sans passer par le réacteur. Chaque essai commence avec un échantillon frais et les conditions de température et d'alimentation sont maintenues constantes pendant toute la durée de l'expérience.

II.2.5.1 Activation du catalyseur

Avant les mesures d'activité catalytique, les catalyseurs sont soumis à un traitement de réduction à 650 °C sous un courant d'un mélange gazeux (O₂/He ; 10 % volumique) avec un flux de 50 ml/min pendant une heure. La vitesse de chauffe était de 10 °C.min⁻¹.

II.2.5.2 Analyse et traitement des données

Les résultats de l'intégration des zones chromatographiques ont été saisis dans un tableur (Excel) conçu pour obtenir la composition des gaz de combustion et, à partir de là, les paramètres cinétiques (conversion et sélectivité) de manière simple et rapide. Ces calculs ont été effectués selon les expressions suivantes :

➤ *Rendements*

Le rendement en composés carbonatés (R_i) a été calculé en fonction des atomes de carbone alimentés avec l'éthanol, et est défini comme le rapport du nombre d'atomes de C dans le produit et du nombre d'atomes de C dans l'éthanol introduit, exprimé en pourcentage molaire.

Le rendement en hydrogène (R_{H_2}) a été calculé en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction. Si l'on considère qu'il est possible d'obtenir un maximum de 6 moles d'hydrogène par mole d'éthanol alimenté, cette quantité est considérée comme une sélectivité de 100 %.

$$R_i = \frac{F_i C_i}{2F_{EtOH-in}} \cdot 100 \quad (E.II.1)$$

$$R_{H_2} = \frac{F_{H_2 out}}{6F_{EtOH in}} \cdot 100 \quad (E.II.2)$$

Sachant que : C_i représente le nombre de carbone de composé i , F_i est le flux molaire (mol/h) et $F_{EtOH-in}$ représente le flux molaire d'éthanol à l'alimentation.

➤ *Conversion de l'éthanol*

La conversion de l'éthanol (X_{EtOH}) est calculée comme la somme des rendements des produits carbonatés, exprimés en pourcentage molaire.

$$X_{EtOH} = \sum R_i \quad (E.II.3)$$

➤ *Sélectivités*

La sélectivité d'un produit est le rapport entre le rendement de produit *i* et la conversion de l'éthanol. La sélectivité d'hydrogène est le rapport entre le rendement de H₂ et le flux d'éthanol réagie dans ESR multiplié par 1/6.

$$S_i = \frac{R_i}{X_{EtOH}} \cdot 100 \quad (E.II.4)$$

$$S_{H_2} = \frac{R_{H_2 \text{ out}}}{6(F_{EtOH \text{ in}} - F_{EtOH \text{ out}})} \cdot 100 \quad (E.II.5)$$

➤ *Bilans carbone*

Pour assurer et vérifier la correcte alimentation des réactifs dans le réacteur, des bilans des différents éléments (H, O et C) peuvent être calculés pour chaque analyse chromatographique. Le bilan de carbone (bal C) est assez important car il permet d'indiquer s'il y a une accumulation de C sur le lit catalytique et de montrer l'équilibre de matière dans les atomes de carbone.

$$Bal C = \sum (C_i \cdot m_i \cdot 100) / (2 \cdot m_{EtOH}) \quad (E.II.6)$$

Où : C_i : nombre d'atomes de carbone dans le composé *i* ; m_i : flux molaire du composé *i* (mol/h) ; m_{EtOH} : flux molaire d'éthanol dans l'alimentation.

Le carbone provient uniquement de l'éthanol ; l'oxygène provient de l'éthanol et de l'eau. Par conséquent et compte tenu du fait que la méthode expérimentale présente une erreur implicite de 5 %, toute analyse avec des bilans carbone et oxygène de 100 ± 5 % est jugée acceptable.

II.3 Techniques de caractérisation

II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X est l'une des techniques les plus utilisées pour caractériser les diverses phases cristallines présent dans un composé donné, mais aussi pour estimer et déterminer la taille des cristallites. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques, ayant une longueur de même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Lors du contact avec l'échantillon, les rayons X seront diffusés par les atomes de cristal. Le cristal présentant un ordre à grande distance, les rayons diffusés interfèrent et amènent au phénomène de diffraction (figure II-8). La loi générale décrivant à la fois le

cristal, le rayonnement incident et la réflexion de ce rayonnement par une famille de plans réticulaires, est donnée par la loi de Bragg représentée par l'équation II.7 [15].

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (E.II.7)$$

Avec d_{hkl} : distance inter-réticulaire entre deux plans réticulaires de familles (hkl) ; θ : angle de Bragg de diffraction, formé par deux faisceaux incident et diffracté et de valeur variante, il s'exprime en degrés ; λ : la longueur d'onde du rayonnement monochromatique, exprimée en Å et n : nombre entier représentant l'ordre de diffraction de Bragg.

Le fonctionnement en mode $\theta/2\theta$ du diffractomètre implique un déplacement de la source RX et du détecteur formant toujours des angles θ de Bragg égaux avec le support (figure II-8). Le détecteur enregistre l'intensité des rayons diffractés en fonction de l'angle 2θ [15].

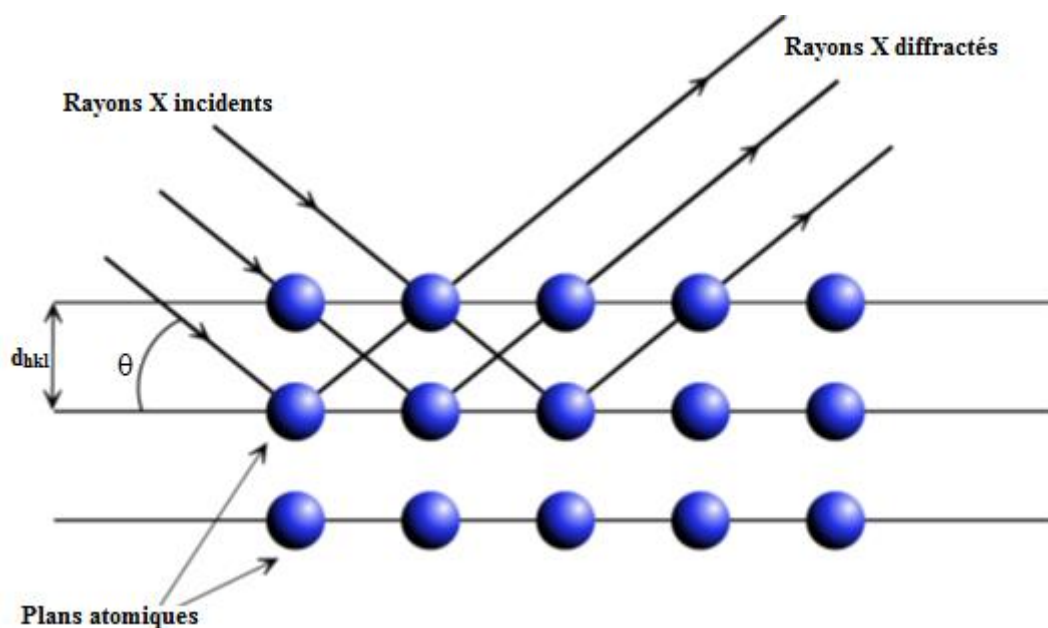


Figure II-8: Illustration de la diffraction des rayons X par des plans atomiques.

Dans notre travail nous avons analysé par cette technique les supports et les catalyseurs avant et après test catalytique. Nous avons réalisé les analyses à l'aide d'un diffractomètre de modèle Pert Pro Panalytical équipé d'une anode en cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5406$ Å). Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans le domaine de 2θ compris entre 10° et 100° avec un pas de mesure de $2,3^\circ$ (en 2θ), un temps d'acquisition ou une durée d'intégration de 20 secondes et avec une fenêtre (sollerslit) de $0,04^\circ$. L'échantillon est d'abord bien broyé, pesé et mis dans un porte échantillon en aluminium qui est ensuite placé dans l'appareil après avoir bien compacté la poudre.

L'identification des phases cristallines a été effectuée par comparaison avec les diffractogrammes de composés purs publiés par le centre international pour les données sur la diffraction (JCPDS).

Cette technique d'analyse, nous a permis de connaître la cristallinité de nos produits, d'identifier les différentes phases présentes et d'avoir une idée sur la taille des cristallites.

II.3.2 Mesure de la surface spécifique

Les solides présentent sur leur surface des défauts, voire des pores de tailles variables, qui augmentent la surface de contact du solide avec l'extérieur (surface active). La valeur de l'aire spécifique étant directement liée au nombre de pores à la surface du solide, ce paramètre est très important en catalyse hétérogène où une grande aire spécifique est généralement recherchée. L'une des méthodes les plus utilisées pour la détermination de l'aire spécifique est celle proposée par Brunauer, Emmet et Teller, connue sous le nom de méthode BET. Elle repose sur l'évaluation de la quantité de gaz inerte physisorbée sur le solide étudié.

La manométrie d'adsorption d'azote sert à déterminer les caractéristiques texturales de solides (surfaces, volumes et distribution en tailles de pores). La quantité d'azote physisorbée à température constante (77 K) à la surface d'un solide est mesurée en fonction de la pression. On obtient une isotherme d'adsorption en travaillant à pression croissante puis une isotherme de désorption en travaillant à pression décroissante [16, 17]. Ces isothermes ont été classées en 6 catégories (figure II-9) [17].

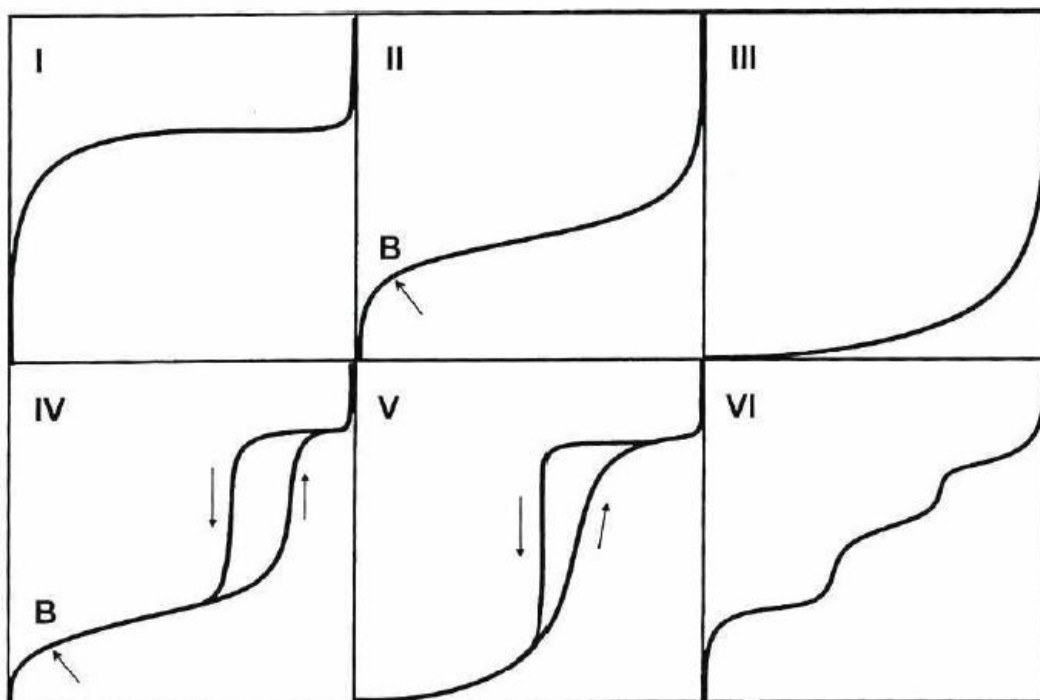


Figure II- 9: Différents types d'isothermes d'adsorption-désorption, selon la classification de l'IUPAC [18].

L'isotherme de type I est obtenue sur des solides microporeux (\varnothing poreux < 2 nm) par contre les isothermes de type II et III sont obtenues sur des solides non poreux ou macroporeux, pour lesquels le diamètre de pores est supérieur à 50 nm. L'isotherme de type III est très rare et est liée à une chaleur d'adsorption quasiment nulle. Avant le point B (isotherme de type II, faibles valeurs de pressions relatives p/p_0), une monocouche de molécules d'azote se constitue sur le solide. Au-delà de ce point, à des pressions plus élevées, on observe une adsorption en multicouche. La section quasi-linéaire du graphe correspond à l'augmentation progressive de l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée qui continue jusqu'à ce que la pression de condensation soit atteinte. L'adsorption sur ce substrat est totalement réversible. Par ailleurs, les isothermes de type IV et V sont obtenues en présence de solides mésoporeux ($2 < \varnothing$ poreux < 50 nm). Le saut apparaissant aux hautes valeurs de pressions relatives est lié au phénomène de condensation capillaire (remplissage de la mésoporosité). Une fois les pores remplis, l'adsorption continue à la surface du solide. Le phénomène inverse a lieu à une pression différente lors de la désorption générant le cycle d'hystérésis. Le type V est très rare et est associé à des solides dont la chaleur d'adsorption est quasiment nulle. Les isothermes à marche du type VI sont rares également. Elles sont obtenues avec des surfaces assez bien définies comme des noirs de carbone graphitique [17].

La surface spécifique des matériaux est déterminée par l'étude des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K selon la méthode BET. Cette technique consiste à déterminer le volume d'une monocouche de molécules gazeuses adsorbées sur le solide étudié. La surface de la monocouche étant égale à celle du solide, il suffit de connaître ce volume pour obtenir l'aire spécifique qui peut être calculée selon l'équation II.8.

$$S_p = \frac{V_M \cdot N \cdot S}{v \cdot m} \quad (E.II.8)$$

S_p = surface spécifique (m^2/g)

V_M = volume du gaz adsorbé correspondant à une monocouche (cm^3)

N = nombre d'Avogadro

S = surface occupée par une molécule de gaz soit $16,2 \cdot 10^{-20} m^2$ pour l'azote

v = volume molaire du gaz (cm^3/mol)

m = masse de l'échantillon (g).

Aux environ de $P/P_0 = 0,4$, il se produit un remplissage des pores par condensation capillaire, qui est caractéristique par l'augmentation du volume pour une même pression partielle. Cette section de l'isotherme permet d'évaluer la taille des pores des matériaux mésostructures à l'aide de la méthode BJH (Barrett Joyner Halenda) [19].

Il a été montré par Kelvin qu'il existait une relation simple entre le rayon de pore d'un solide, et la pression P . Pour un gaz et un solide connus cette relation peut être représentée par l'équation suivante :

$$r_p = t + C_1 / [\ln(P/P_0)] \quad (E.II.9)$$

r_p : Rayon de pores du solide

t : Epaisseur de la couche adsorbée

C_1 : Constante caractéristique de la couche adsorbée

En outre, la méthode du t-plot, lorsqu'elle est utilisée avec la surface BET, permet de connaître la valeur de la surface microporeuse d'un solide. En effet, le nombre de couches moléculaires adsorbées à la pression P sur le solide est donné par le rapport entre le volume V

de vapeur adsorbée à chaque pression P et la valeur V_m du volume de la monocouche calculée par l'équation BET. Le produit de ce nombre, c'est-à-dire V/V_m , avec l'épaisseur statique « e » d'une couche mono moléculaire, fournit l'épaisseur « t » et est donné par l'équation (E.II.10). La méthode du t -plot découle de la relation entre l'épaisseur de la couche « t » et le rapport P/P_0 [20].

$$t = (V/V_m)e = eP_0/(P_0 - P) \quad (E.II.10)$$

Les surfaces spécifiques, les volumes poreux et les diamètres de tous nos échantillons ont été déterminés en utilisant un équipement Asap2420. Avant l'analyse, les échantillons ont été pesés ensuite dégazés à 140 °C pendant 12 h dans un système sous vide afin d'éliminer les contaminants gazeux et/ou liquides retenus dans les pores et la surface externe. Par la suite les échantillons sont placés dans un vase de Dewar rempli d'azote liquide. Enfin, le vase de Dewar est placé dans l'appareil de mesure (pilote par un micro-ordinateur). La procédure utilisée pour les mesures est appelée BJH.

II.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et l'étude de l'homogénéité du solide.

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des électrons avec l'échantillon. La figure II-10 illustre les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière.

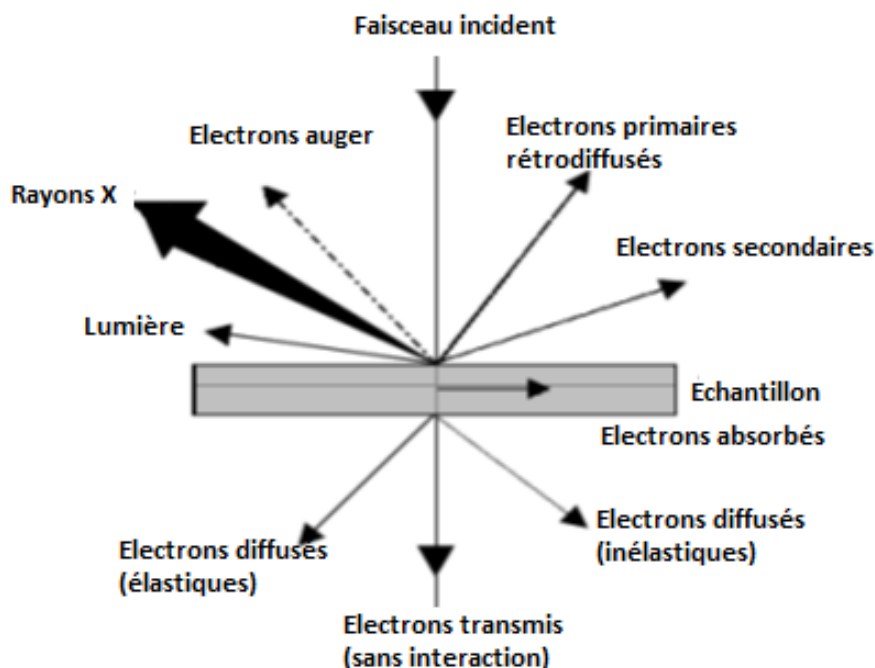


Figure II-10: Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

Dans un microscope électronique à balayage standard, les électrons secondaires sont utilisés pour la réalisation des images. En effet, ces électrons sont très sensibles au milieu qui les entoure. Les images sont réalisées par la collecte des électrons secondaires par un détecteur formé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur (figure II-11).

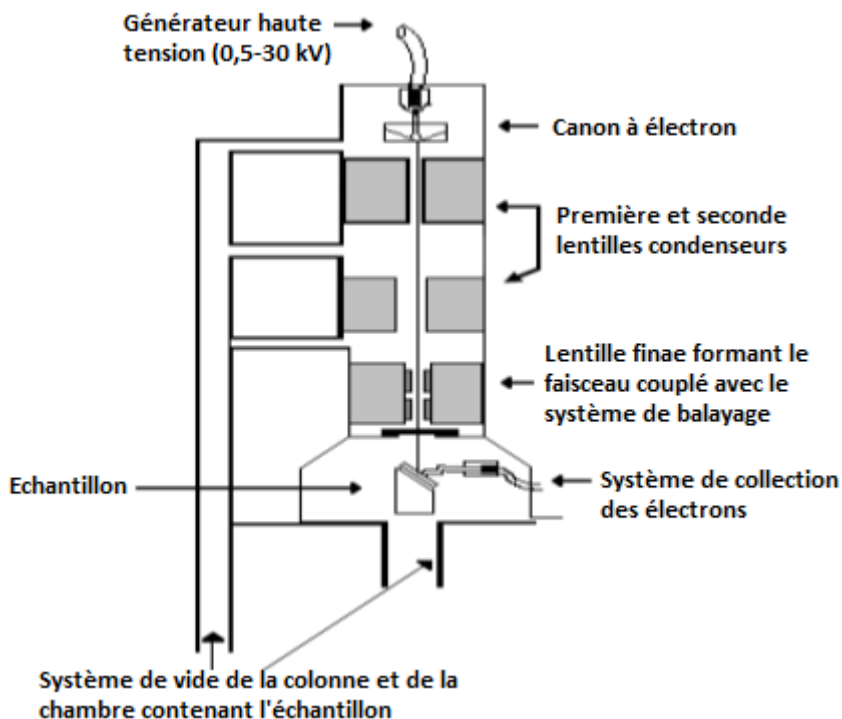


Figure II-11: Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB).

Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB [21].

Le microscope utilisé est de marque Philips XL30 et présente une résolution maximale de 100 nm. Le microscope est couplé à un détecteur de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition. Les observations sont réalisées sous différentes tensions (de 10 à 25 kV), selon le type d'observation et la nature de l'échantillon.

II.3.4 L'analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Le microscope électronique a la capacité de concentrer un faisceau d'électrons de haute énergie de manière contrôlée sur une zone spécifique de l'échantillon. Lorsque le faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon, il provoque une série de transits électroniques entre différents niveaux d'énergie. L'ion excité est détendu à son état initial par le transfert d'un électron d'une orbite extérieure à une couche intérieure, ce qui entraîne l'émission de rayons X (figure II-12). Chaque élément a un spectre d'émission caractéristique constitué d'une série des pics marqués, chacun correspondant à une transition électronique d'une orbite à haute énergie à une orbite à basse énergie. Ce spectre est caractéristique de chaque élément et fournit donc une méthode d'analyse élémentaire qui est parmi les méthodes les plus utilisées dans la science des matériaux.

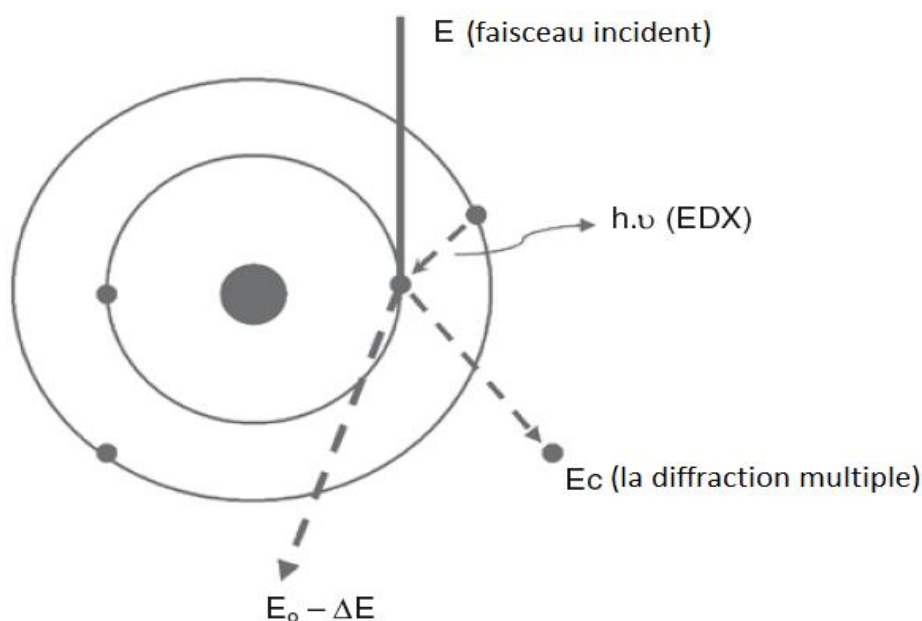


Figure II-12: Schéma des transitions électroniques qui donnent lieu à des signaux de rayons X à énergie dispersive (EDX).

II.3.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui détermine la perte ou le gain de masse en fonction de la température, c'est un outil qui étudie la stabilité thermique des matériaux dans différentes conditions expérimentales [22].

Cette analyse fournit des informations sur la stabilité thermique et la composition de l'échantillon initial, ainsi que sur les intermédiaires et la composition des déchets restants à la fin du processus. Il est possible d'appliquer cette technique à la caractérisation des dépôts carbonés formés sur les catalyseurs soumis à des conditions de réaction en quantifiant la quantité [23, 24].

Un thermogramme représente le changement de poids, généralement en pourcentage, en fonction du temps (TG). Les profils DTG sont la représentation de la dérivée de poids en fonction de la température (ou du temps), et présentent une série de pics qui correspondent aux points d'inflexion de la TG. Ainsi, on obtient des informations sur la température où le taux de perte de masse est maximal, et on obtient la séparation des pics de perte de masse qui apparaissent superposés dans le thermogramme [23].

L'instrumentation utilisée en thermogravimétrie est appelée thermobalance (figure II-13) et se compose essentiellement de cinq éléments : balance de précision, four de chauffage contrôlé par un programmateur, capteur de température (thermocouple), système d'admission de gaz et système d'acquisition de données.

Les conditions requises pour la balance sont celles qui sont analogues à celles de toute balance analytique en termes de précision, de sensibilité et de reproductibilité.

Les échantillons susmentionnés ont été analysés par thermogravimétrie (ATG) à l'aide d'un appareil de type Perkin Elmer dans les conditions convenues (20 °C/min et 25-800 °C) et conformément à la procédure de travail standard en vigueur. Les catalyseurs testés ont été chauffés sous l'air de l'atmosphère.



Figure II-13: L'équipement de thermobalance à flux vertical (Perkin Elmer TA-7) avec interface pour connexion à un spectromètre de masse.

II.3.6 Spectroscopie infrarouge (FT-IR)

La détermination des propriétés chimiques et du nombre des sites constitue une part essentielle de la recherche en catalyse hétérogène. A cet égard, la technique de caractérisation la plus utilisée est la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR). Elle se révèle suffisamment sensible pour détecter de petites quantités des sites de l'ordre de quelques $\mu\text{mol/g}$.

Après activation, les catalyseurs, généralement constitués d'un support de type oxyde métallique et d'une phase active, présentent généralement des bandes d'absorption vers $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongation $\nu(\text{OH})$ des groupements hydroxyles de surface.

L'adsorption de molécules sondes suivie par FTIR est une technique très souvent utilisée pour caractériser les sites acides et basiques des matériaux. Paradoxalement, c'est l'absence de bande d'absorption dû au catalyseur dans une grande partie du domaine de l'IR moyen qui fait la force de cette technique de caractérisation car elle permet d'observer directement le spectre d'espèces adsorbées.

Le choix de la molécule à adsorber, la *molécule sonde*, est dicté par la propriété chimique des sites que l'on souhaite sonder. On utilisera ainsi des bases (pyridine,

acétonitrile, monoxyde de carbone, ...) pour caractériser l'acidité, des acides (dioxyde de carbone) pour caractériser la basicité, et des molécules amphotères (alcools légers par exemple) pour caractériser des paires acide-base ou des sites à caractère redox. Les sites à caractère métallique, enfin, peuvent être révélés par l'emploi de monoxyde de carbone ou d'azote. Ces sondes, assez classiquement utilisées, présentent un spectre *caractéristique* de la nature du site: l'adsorption conduit à une redistribution électronique « interne » à la molécule et par suite à une modification de ses fréquences de vibration.

Les critères de choix d'une molécule sonde pour la caractérisation des sites acides en IR sont :

- ❖ Force basique adéquate : interaction optimum entre la sonde et les sites acides.
- ❖ Taille adaptée : accessibilité aux sites acides des différents systèmes poreux.
- ❖ Réponse spectrale adaptée, sensibilité : intensité importante, position des bandes d'interaction.
- ❖ Stabilité thermique : pas d'hydrolyse ou d'oxydation sur le support.

La spectroscopie infrarouge des molécules de sonde adsorbées est une technique largement utilisée pour étudier les propriétés acides et basiques des solides. La pyridine, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le méthanol, l'éthanol, le chloroforme ou l'ammoniac, ainsi que les composés nitrile, sont largement utilisées comme molécules sondes pour la caractérisation des sites acides et basiques [25-27]. Dans ce travail, nous avons utilisé l'acétonitrile comme molécule sonde.

La caractérisation des sites acides a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de l'acétonitrile adsorbée (figure II-14). Les spectres ont été enregistrés dans la région de l'infrarouge moyen ($400-4000\text{ cm}^{-1}$), en mode transmission, à une résolution de 4 cm^{-1} en utilisant un spectrophotomètre de type Thermo Nicolet Nexus 670 muni d'un détecteur MCT. Les échantillons ont été préparés sous forme de plaquettes autoportantes (épaisseur d'environ $10,0\text{ mg/cm}^2$) et traités sous vide à 350 °C pendant 2 h. Les plaquettes prétraitées ont été refroidies à température ambiante, maintenues en contact avec une impulsion de 14 mbar de CD_3CN (Aldrich, 99,8%) pendant 15 min et enfin la cellule IR a été évacuée pendant 10 min à température ambiante. Les résultats sont présentés sous forme de spectres FTIR de différence des CD_3CN adsorbée, obtenus en soustrayant le spectre enregistré après le prétraitement à celui enregistré après l'adsorption de l'acétonitrile. Tous les spectres ont été normalisés à une épaisseur d'échantillon de $10,0\text{ mg/cm}^2$.

Les mesures quantitatives en spectroscopie FTIR sont basées sur la loi empirique de Beer-Lambert-Bouguer qui met en relation l'intensité de l'absorption de la lumière et la concentration d'une substance analysée. Pour la spectroscopie FTIR de molécules adsorbées, cette loi est appliquée sous la forme suivant :

$$A = \log I_0/I = \epsilon b_0 C \quad (E.II.11)$$

Où A est l'absorbance intégrée (cm^{-1}), I_0 et I sont respectivement l'intensité de rayonnement initiale et l'intensité du rayonnement de la sortie, ϵ est le coefficient d'extinction, b_0 est le chemin optique et C est la concentration des molécules qui s'adsorbent [23].

La concentration de sites actifs sur la surface du catalyseur a été estimée par la formule de l'équation II.12.

$$N[\mu\text{mol}/g] = (A.S)/(p.A_0) \quad (E.II.12)$$

Avec A_0 est le coefficient d'absorption intégré (intensité intégrée de la bande d'absorption pour 1 mole de l'adsorbat par 1 cm^2 de section transversale du flux lumineux), p est le poids d'une plaquette d'échantillon (g) et S est la surface d'une plaquette d'échantillon (cm^2) [28].



Figure II-14: L'équipement de l'infrarouge et le montage de l'adsorption avec l'acétonitrile.

Références

1. H.Khalaf, O.Bouras, and V.Prrichon, *Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite*. Microporous Materials, 1997.**8**: p. 141-150.
2. M.Larakeb, L.Yousef, and S.Achour, *Etude comparative del'élimination du zinc par adsorption sur la goethite et sur la bentonite de Maghnia*. Larhyss Journal, 2014.**19**: p. 87-100.
3. S.Achour and N.Seghairi, *Possibilités de rétention de substances humiques par adsorption sur la bentonite*. Larhyss Journal, 2002.**1**: p. 129-138.
4. B.D.Kevadiya, et al., *Montmorillonite-alginate composites as a drug delivery system: intercalation and in vitro release of diclofenac sodium*. Indian Journal Pharmaceutical Sciences, 2010.**72(6)**: p. 732-737.
5. Mrah Lahouari, *Synthèse et caractérisation de ply(oxyde de poropylène) et polystyrène/montmorillonite nanocomposites*. 2016, UniversitéEs-Senia Oran.
6. J.T.Kloprogge, L.V.Duong, and R.L.Frost, *A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels*. Environmental Geology, 2005.**47**: p. 967-981.
7. J.T.Kloprogge, et al., *Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia)*. Applied Clay Science, 2002.**20(4-5)**: p. 157-163.
8. C.Volzone and L.B.Garrido, *High temperature structural modifications of intercalated montmorillonite clay mineral with OH-Al polymers*. Procedia Materials Science 2012.**1**: p. 164 – 171.
9. D.I.Nistor, N.D.Miron, and I.Siminiceanu, *Préparation des argiles pontées d'origine roumaine avec des polycations d'aluminium et de fer*. Scientific study & research, 2006.**3**: p. 505-514.
10. P.Cool and E.F.Vansant, *Pillared Clays: preparation, characterization and applications*, in *Molecular sieves Springer-Verlag Berlin Heidelberg* 1998. p. 265-286.
11. B.Mitra, et al., *Characterization of supported rhenium oxide catalysts : effect of loading, support and additives*. Physcal Chemistry Chemecal Physics, 2001.**3**: p. 1144-1152.
12. K.Ray, S.Sengupta, and G.Deo, *Reforming and cracking of CH₄ over Al₂O₃ supported Ni, Ni-Fe and Ni-Co catalysts*. Fuel Processing Technology, 2017.**156**: p. 195–203.
13. A.Hamidah, et al., *CeO₂-TiO₂ as a visible light active catalyst for the photoreduction of CO₂ to methanol*. Journal of Rare Earths, 2015.**33**: p. 1155-1161.
14. M.M.R.Tijani, A.Aqsha, and N.Mahinpey, *Synthesis and study of metal-based oxygen carriers (Cu, Co, Fe, Ni) and their interaction with supported metal oxides (Al₂O₃, CeO₂, TiO₂, ZrO₂) in a chemical looping combustion system*. Energy, 2017. **100**.
15. Christian Davesnne, *Elaboration et caractérisation de films de ZnO dopé pour des applications optoélectroniques*. 2015, Université Caen Basse-Normandie.
16. Bistra Savova, *Etude du dopage de catalyseurs de d'éshydrogénation oxydante de l'éthane et du propane*. 2012, Université Claude Bernard-Lyon1.

17. Azziz Hadjer, *Oxydation du toluène, composé organique volatil modèle, sur des catalyseurs à base d'or et/ou de palladium supportés sur oxydes poreux hautement structurés*. 2014, Université Tlemcen.
18. K.S.W.Sing, et al., *International Union Of Pure and Applied Chemistry*. Pure Applied Chemistry, 1985. **57**: p. 603-619.
19. Tchenar Yasmina esrine, *Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes $MxOy-Al_2O_3$ ($M = Cr, Cu, V$) et de 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$. Application à l'oxydation du cyclohexane*. 2013, Université Tlemcen.
20. Gauthier Winé, *Synthèse de zéolithe BETA sur du β -SiC et dans des nanotubes de carbone. Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts*. 2004, Université Louis Pasteur de Strasbourg.
21. Khalid Ouzaouit, *Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite*. 2007, Université Sud Toulon Var.
22. Marisol Faraldos and Consuelo Goberna, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. 2011.
23. Maria Cruz Sánchez Sánchez, *Desarrollo de catalizadores de Ni para la obtención de hidrógeno a partir del reformado de etanol con vapor de agua. Influencia del soporte y de la adición de Pt*. 2008, Université Catálisis y Petroleoquímica Madrid.
24. Fagen Wang, *Hydrogen production from steam reforming of ethanol over an Ir/ceria-based catalyst: catalyst ageing analysis and performance improvement upon ceria doping*. 2012, Université Claude de Bernard-Lyon 1.
25. G.Busca, *Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts*. Catalysis Today, 1998.**41**(1): p. 191-206.
26. K.Sadowska, K.Gora-Marek, and J.Datka, *Accessibility of acid sites in hierarchical zeolites: quantitative IR studies of pivalonitrile adsorption*. Journal Physical Chemistry C, 2013.**117** (18): p. 9237-9244.
27. Konstantin Hadjiivanov, *Identification and characterization of surface hydroxyl groups by infrared spectroscopy*. 2014, advances in catalysis. p. 99-318.
28. Theophanides Theophile, *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. 2012: Tech.

Chapitre III

Étude de la performance catalytique

Introduction

L'hydrogène peut être produit par la réaction de reformage à la vapeur des composés oxygénés ($C_nH_mO_p$). Parmi les composés oxygénés, l'éthanol est particulièrement adapté puisqu'il est facilement produit à partir de sources renouvelables [1]. Le principal avantage de l'éthanol est sa haute densité énergétique et sa facilité de manipulation [2, 3].

Il a été démontré que le reformage à la vapeur de l'éthanol (ESR) pour la production d'hydrogène est thermodynamiquement réalisable [4]. Le mécanisme de la réaction est très complexe car plusieurs intermédiaires de réaction peuvent se former. Le développement d'un système catalytique actif, sélectif et stable pour produire de l'hydrogène est un défi majeur en ce qui concerne la réaction ESR.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le reformage de l'éthanol s'effectue à travers un système complexe de réactions qui donnent naissance à une série de sous-produits tels que le CO, le CH_4 , l'éthylène ainsi que la formation de coke, ce qui implique à la fois une diminution de la production d' H_2 et la désactivation du catalyseur. Par conséquent, dans le développement des systèmes catalytiques stables et sélectifs pour la production d'hydrogène à partir de l'éthanol, il est essentiel de connaître et de contrôler toutes les réactions possibles impliquées dans le mécanisme par lequel la réaction de reformage de l'éthanol a lieu.

Dans cette partie de notre travail, nous présentons les performances catalytiques de nos matériaux qui ont été réalisées dans la réaction ESR.

III.1 Essais catalytiques dans la réaction ESR

La réaction ESR est un processus complexe où la voie de réaction dépend de plusieurs paramètres en particulier du métal actif du catalyseur. Plusieurs mécanismes de réaction ont été proposés, par exemple Fatsikostas et Verykios, en utilisant des catalyseurs à base de nickel, ont signalé que l'éthanol était d'abord déshydrogéné en acétaldéhyde, puis ce dernier se décomposait en CO et en CH_4 . Par la suite, le CO serait convertie en CO_2 et en H_2 via la réaction WGS, tandis que le CH_4 peut être converti en CO_x et en H_2 par reformage à la vapeur de méthane. Dans ce système, le nickel favorise principalement les clivages des liaisons C-C et C-H. Les particules de nickel ont également une activité dans la transformation du CH_4 et du CO. Comme les deux réactions sont réversibles, la distribution des produits est déterminée par la disponibilité des types de sites actifs [5].

Afin d'effectuer une analyse correcte et de discerner quels effets peuvent être attribués au catalyseur, il est nécessaire de connaître le comportement du système en absence du catalyseur. Pour ce faire, une série d'essais est effectuée par R.O.Fraile dans les mêmes conditions que nos essais catalytiques en termes de débit et de composition d'alimentation, mais sans catalyseur, le réacteur étant chargé uniquement de SiC. Ces essais ont été réalisés avec un rapport molaire eau/éthanol de 6:1. Les résultats obtenus de la réaction ESR, sans catalyseur, sont représentés par la figure III-1. Aucune conversion apparente de l'éthanol jusqu'à 500 °C n'est observée. Au-dessus de cette température, on observe une augmentation significative de la conversion de l'éthanol, qui atteint 65 % à 700 °C.

De tout cela on peut conclure qu'il n'y a pas de réaction, sans catalyseur, jusqu'à des températures supérieures à 500 °C et que les principales voies réactives étant la formation d'éthylène par déshydratation de l'éthanol et d'acétaldéhyde par déshydrogénation.

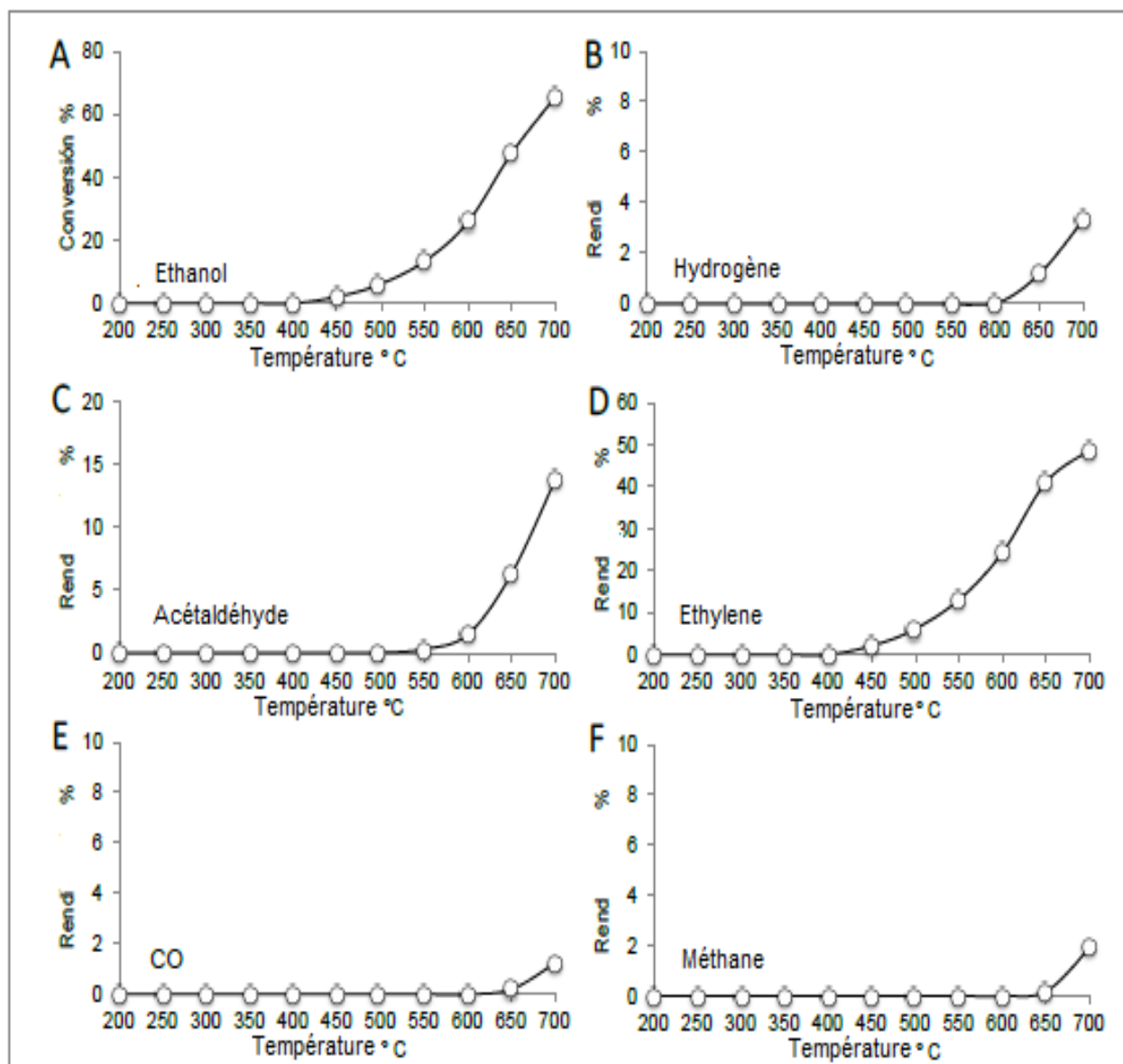


Figure III- 1: La réaction ESR sans catalyseur en fonction de la température.

Les résultats présentés dans les figures suivantes sont ceux obtenus avant et après régénération des catalyseurs. Il faut signaler que la réaction, avant régénération, est réalisée pendant 6 h ; cette durée est assez suffisante pour une éventuelle désactivation initiale du catalyseur. Par la suite un traitement de régénération est fait à 650 °C pendant 1 h.

III.1.1 Catalyseur Ni/La-Al₂O₃

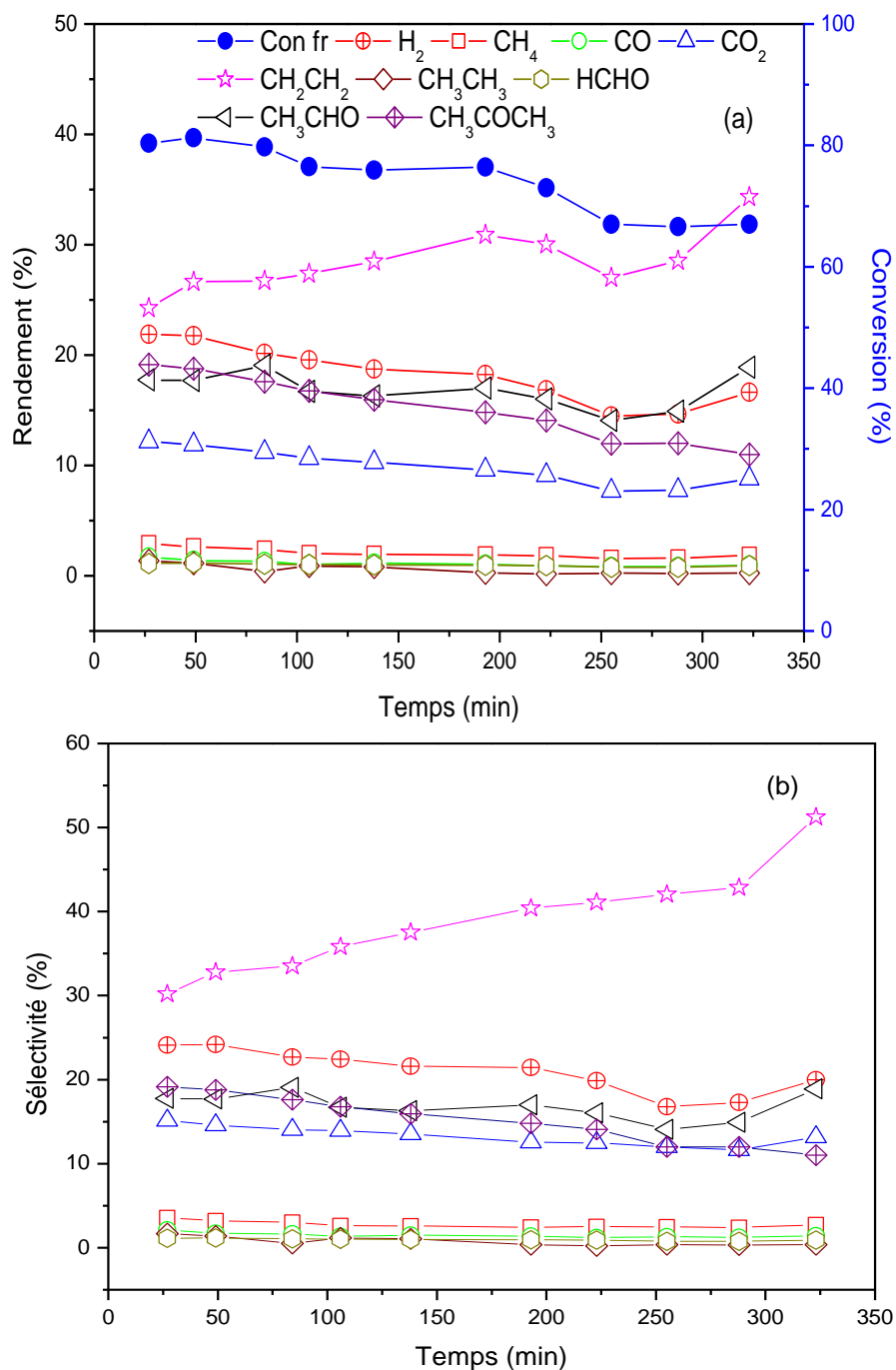


Figure III- 2: Résultats catalytiques sur Ni /La-Al₂O₃ à l'état frais : conversion de l'éthanol avec rendement des produits(a), sélectivités des produits(b).

En général, les catalyseurs à base d'aluminium sont très actifs à basse température pour la déshydratation de l'éthanol en éthylène [6]. La figure III-2(a) montre les résultats obtenus avec le catalyseur Ni/La-Al₂O₃. La conversion de l'éthanol est autour de 80 % et elle reste pratiquement stable pendant 4 h de réaction pour atteindre 70 % à la fin de la réaction.

Par ailleurs, les rendements en H₂ et en CO₂ sont respectivement 20 % et 10 % avec une légère diminution d'H₂ après 6 h de réaction. Le produit majoritaire obtenu est l'éthylène, avec un rendement initial de 25 % qui augmente avec le temps pour atteindre environ 35 %. Signalons aussi la formation des quantités importantes de l'acétaldéhyde et de l'acétone (19 %) et des traces de CH₄, HCHO, CH₃CH₃ (2 %). Ces résultats obtenus témoignent que seule une partie de l'éthanol qui a suivi la voie du reformage. La distribution des produits montre qu'il y a une diminution des rendements en hydrogène, en méthane, en monoxyde de carbone et en dioxyde de carbone par contre une augmentation des rendements en éthylène. En effet, Agus Haryanto, et al. ont trouvé que l'activité du catalyseur Al₂O₃ a été attribuée à sa grande capacité d'adsorption de C₂H₅OH, tandis que le faible rendement en H₂ a été attribué à la déshydratation de C₂H₅OH vers C₂H₄ qui domine la voie de la réaction [7].

Les résultats de la figure III-2(b) montrent que la sélectivité de H₂, CO₂, acétaldéhyde et acétone reste pratiquement stable par contre celle de l'éthylène augmente remarquablement en fonction du temps. A partir de ces résultats, selon la figure III-3, on peut déduire que l'éthanol peut subir deux types de réactions primaires à savoir déshydrogénation pour donner l'acétaldéhyde plus l'hydrogène (R.I.11) et déshydratation pour avoir l'éthylène plus l'eau (R.I.12). Par la suite, l'éthylène peut se polymériser et produire du coke induisant la désactivation du catalyseur.

L'utilisation d'Al₂O₃ comme support favorise la désactivation des catalyseurs par dépôt de carbone à partir de l'intermédiaire de l'éthylène produit par la réaction de déshydratation de l'éthanol sur les sites acides du support [8]. La déshydratation de l'éthanol en éthylène peut facilement être polymérisée en présence de vapeur d'eau pour former du coke à la surface du catalyseur [9].

Il est bien connu que les cations alcalins et alcalino-terreux modèrent l'acidité de surface de l'alumine et peuvent également induire une basicité de surface [10]. Les métaux alcalino-terreux sont également largement utilisés comme promoteurs dans les catalyseurs de reformage à la vapeur. Ces éléments seraient efficaces pour améliorer l'activité catalytique et pour supprimer les réactions secondaires qui peuvent causer la désactivation du catalyseur [11, 12]. Il a été démontré que ces éléments n'ont pas d'impact important sur l'état d'oxydation et la dispersion des centres métalliques mais modifient fortement les propriétés acido-basiques du support [12].

Fatsikostas et ses collaborateurs [9] ont montré les avantages de La_2O_3 dans le reformage à la vapeur d'éthanol sur différents supports tels que Al_2O_3 , MgO et YSZ . Ils ont signalé que La_2O_3 était capable de présenter une stabilité à long terme dans ce type de réaction qui pourrait être attribuée à la formation d'espèces d'oxycarbonate de lanthane possédant la capacité d'éliminer le carbone déposé à la surface du métal. L'effet bénéfique de l'oxyde de lanthane sur la stabilité des catalyseurs à base de Ni a été attribué au piégeage du dépôt de coke à la surface du nickel par des espèces d'oxycarbonate de lanthane qui se développent sur les particules de Ni ou à l'interface Ni-La dans des conditions de réaction. Dans une autre étude il a été montré que l'addition d'une quantité insuffisante de lanthane, ne peut pas neutralisée tous les sites acides. En effet, il a été révélé que la sélectivité de l'éthylène diminue en présence d'une teneur importante de lanthane déposé sur l'alumine. Par ailleurs, la présence du lanthane réduisait la capacité des particules de nickel à déshydrogéner l'éthylène et/ou augmenter la participation à la gazéification des précurseurs du carbone par l'intermédiaire d'oxycarbonates de lanthane et par conséquent inhibe la déposition du coke [8].

Dans notre cas, en utilisant Ni/La- Al_2O_3 comme catalyseur, nous pouvons dire que nos résultats sont similaires et en accord avec ceux trouvés dans les études prescrites précédemment.

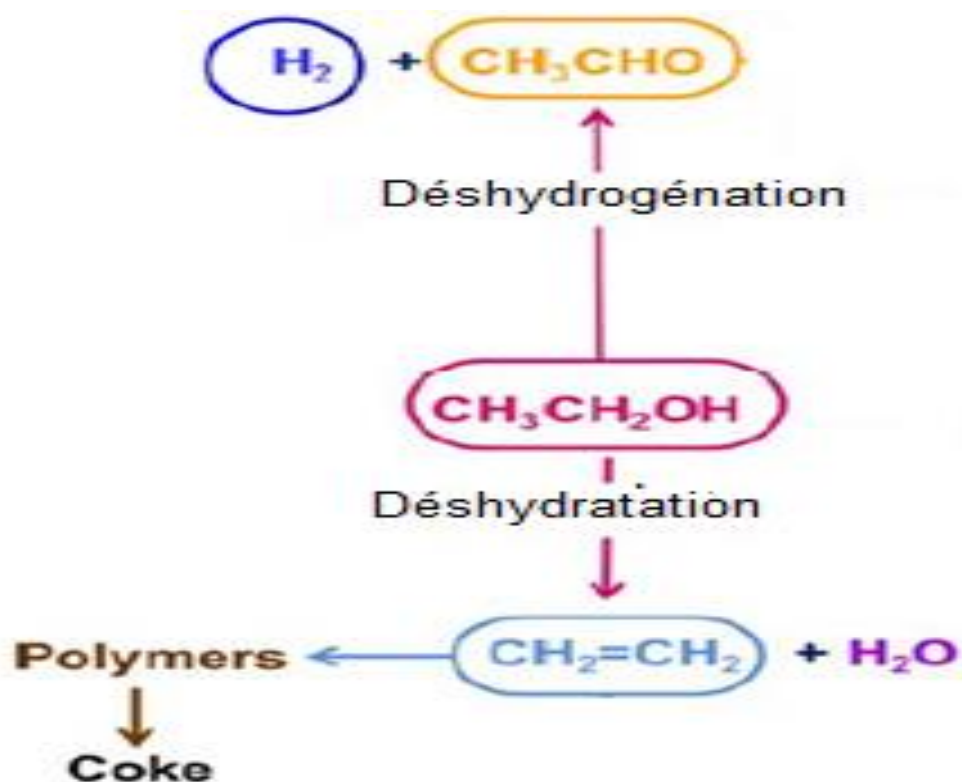


Figure III- 3: Chemins possibles de la conversion de l'éthanol lors de la réaction ESR en présence du catalyseur Ni/La- Al_2O_3 .

La façon la plus courante d'activer les catalyseurs métalliques supportés pour le reformage à la vapeur des alcools, consiste à réduire le l'oxyde métallique par l' H_2 pour obtenir la phase métallique active. Cependant, un prétraitement avec l' H_2 pur à une température relativement élevée peut provoquer le frittage du métal, ce qui diminue la dispersion du métal. La réduction par un réducteur plus doux (comme l'éthanol, par exemple ; de plus, lorsqu'il est combiné avec de l'eau dans le mélange de réactifs ESR) peut permettre de maintenir la dispersion du métal plus près de la dispersion initiale dans l'aire du précurseur oxydatif [13].

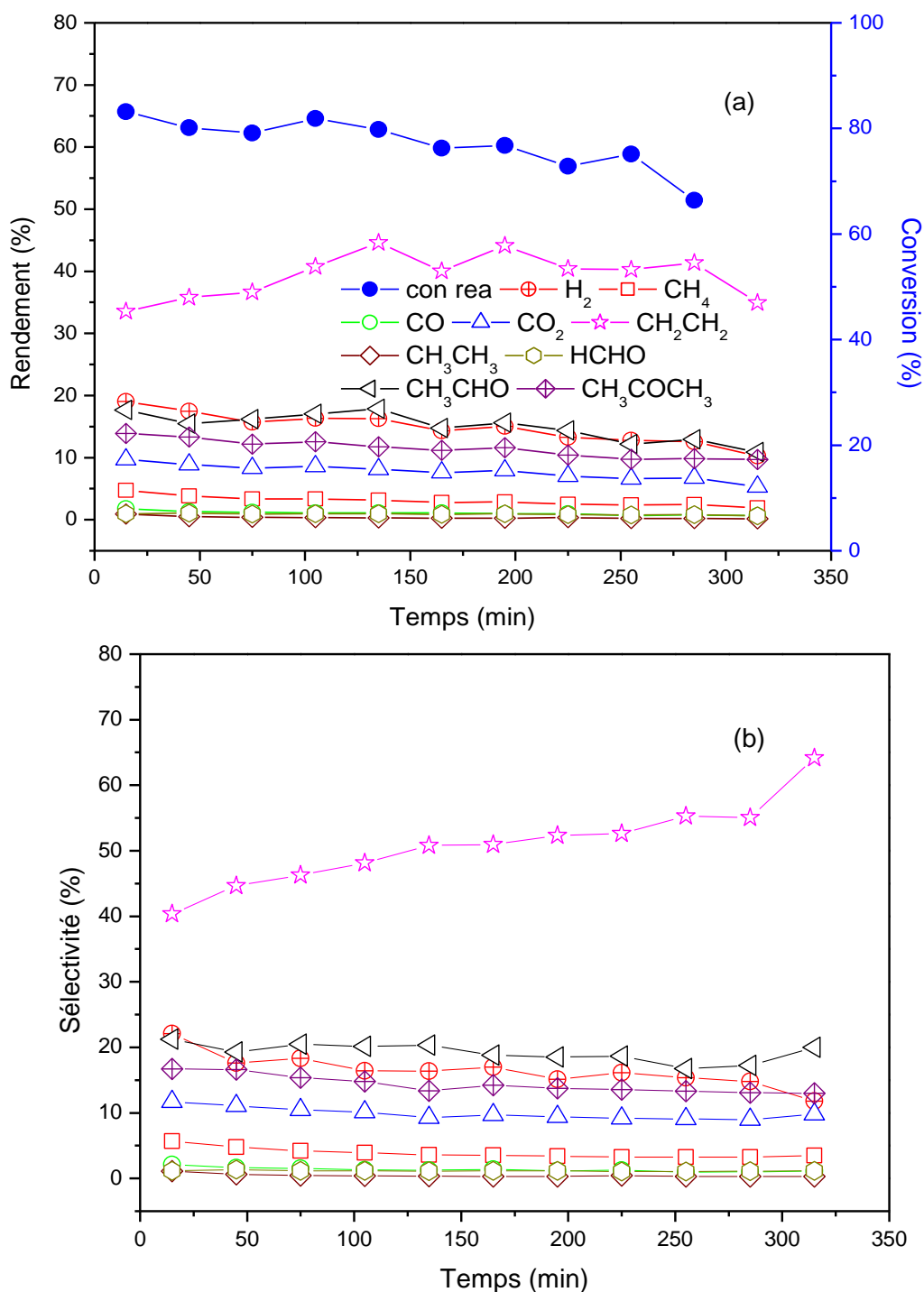


Figure III- 4: Résultats catalytiques sur Ni /La-Al₂O₃ à l'état réactif : conversion de l'éthanol avec rendement des produits(a), sélectivités des produits(b).

Pour ces raisons, nous avons utilisé l'activation oxydative pour homogénéiser l'état initial d'oxydation du métal dans les catalyseurs la méthode consiste à faire en un traitement avec 10 ml/min d'O₂ (10 %) dans de l'hélium pendant une heure à 650 °C pour éliminer les dépôts de carbone et laisser la réduction du composant métallique actif se faire par son interaction avec le milieu réactionnel. La figure III-4 représente l'évolution temporelle des

produits après la régénération. D'après les résultats trouvés, nous pouvons dire que l'activité du catalyseur régénéré devient presque comme celle du catalyseur à l'état initial.

Afin de faire une comparaison et vu que notre réaction est orientée vers une déshydratation et une déshydrogénation, nous avons tracé les conversions et les rendements (en H_2 et en éthylène) avant et après réactivation du catalyseur (figure III-5). Nous remarquons que le traitement n'influe pas sur la conversion, diminue le rendement en H_2 et augmente le rendement en éthylène. Ces résultats indiquent que le chemin de la réaction reste le même que celui du catalyseur avant régénération.

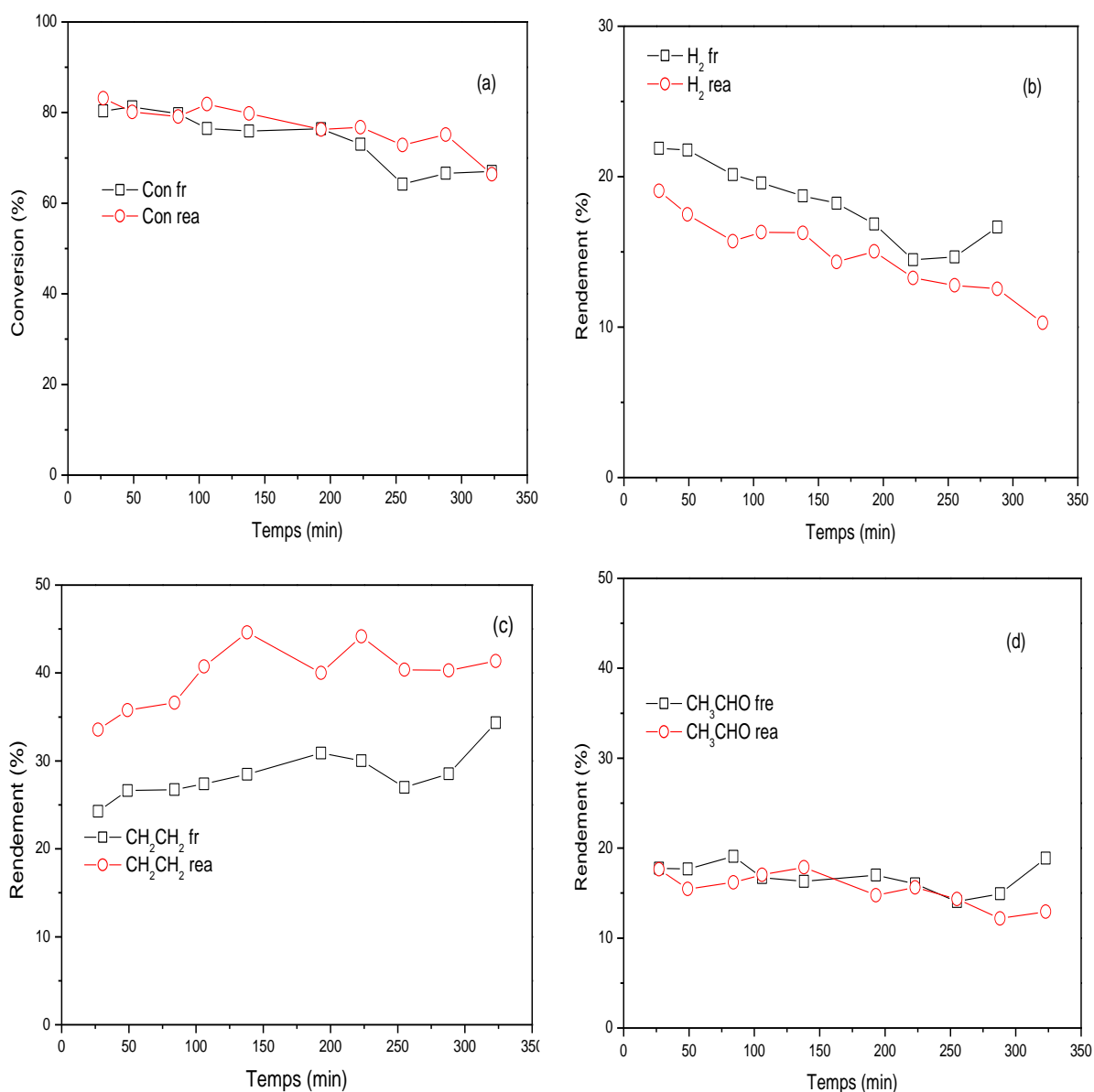


Figure III- 5: Conversion et rendement de H_2 , C_2H_4 et CH_3CHO ; catalyseur : $Ni/La-Al_2O_3$; fr : frais ; rea : réactivé.

III.1.2 Catalyseur Ni/La-TiO₂

Il est généralement admis que la réaction ESR possède deux chemins réactionnels principaux à savoir la déshydratation pour donner l'éthylène et la déshydrogénation pour produire de l'acétaldéhyde [14]. D'après la figure III-6(a), le catalyseur Ni/La-TiO₂ présente une conversion autour de 50 % qui diminue pour atteindre 30 % en fin de réaction. Cette diminution est accompagnée simultanément par diminution de méthane et augmentation de CO₂. Par ailleurs, nous observons que l'H₂ constitue le produit majoritaire suivi par l'acétaldéhyde et des traces d'éthylène. L'acétone n'a pas été détectée avec ce catalyseur, bien qu'elle ait souvent été signalée dans l'étude ESR. En outre, nous remarquons clairement le rendement élevé de CH₄ au début de la réaction. Ce dernier peut provenir de la décomposition thermique de l'acétaldéhyde (R.I.16) ou de la méthanisation du CO₂ (R.I.19). La perte en activité observée est principalement due à la diminution de la formation de CH₄, partiellement compensée par l'augmentation de la formation de CO₂. La quantité négligeable détectée d'éthylène au cours de la réaction pourrait être attribuée au support non acide [14].

D'après la figure III-6(b), nous remarquons que la sélectivité en H₂ et en CO₂ augmente simultanément avec la diminution de celle en CH₄. En effet, l'ordre de sélectivité des produits est le suivant : H₂ > CH₃CHO > CH₄ > CO₂ > CO > C₂H₄ > C₂H₆. En conséquence, nous pouvons dire que le catalyseur Ni/La-TiO₂ est sélectif pour la production de l'hydrogène.

Une régénération et une amélioration ont été remarquées après le traitement de la réactivation du catalyseur où nous avons obtenu une conversion de 99 % (figure III-7(a)). La forte augmentation de l'activité initiale après réactivation du catalyseur est principalement causée par l'augmentation de la formation de CH₄ et de CO (par rapport aux rendements à l'état frais), ce qui indique que dans ce cas, ces produits proviennent probablement de la décomposition de l'acétaldéhyde (R.I.16). Cependant, il y a une désactivation rapide. Comme les rendements d'acétaldéhyde n'ont pas varié, cela peut signifier que de nouveaux types de centres actifs ont été générés par le traitement de réactivation.

Selon la figure III-7(b), la sélectivité en CH₄, et en CO diminue par contre celle en H₂, en acétaldéhyde et en CO₂ augmente au cours du temps, ce qui implique que la réaction sur le système catalytique actuel passe par la formation d'un intermédiaire acétaldéhyde par la

réaction de déshydrogénation suivie par la décomposition de l'acétaldéhyde en CO et en CH₄ (figure III-8).

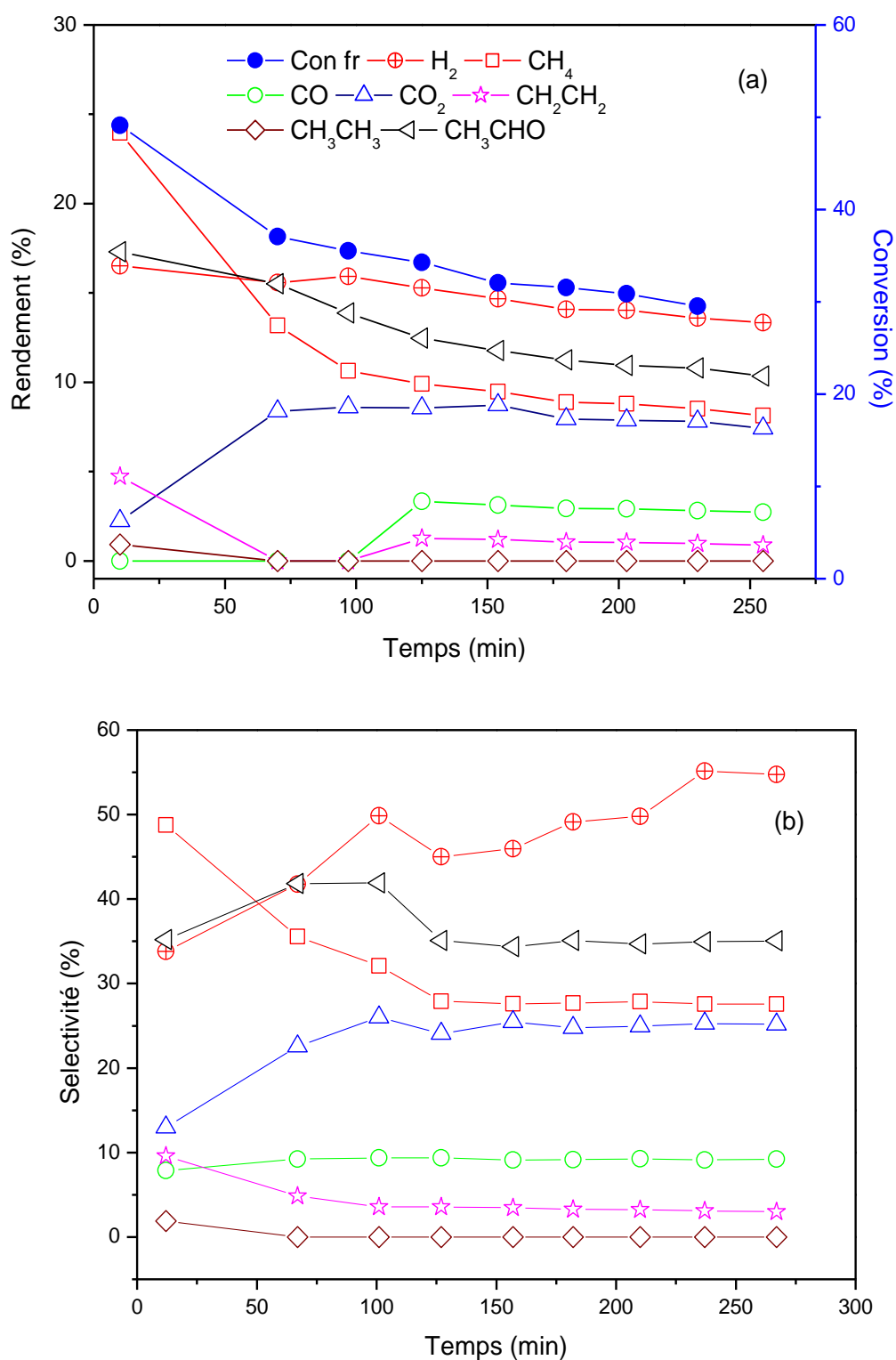


Figure III- 6: Résultats catalytiques sur Ni/La-TiO₂ à l'état frais: conversion de l'éthanol avec rendement des produits(a), la sélectivité des produits(b).

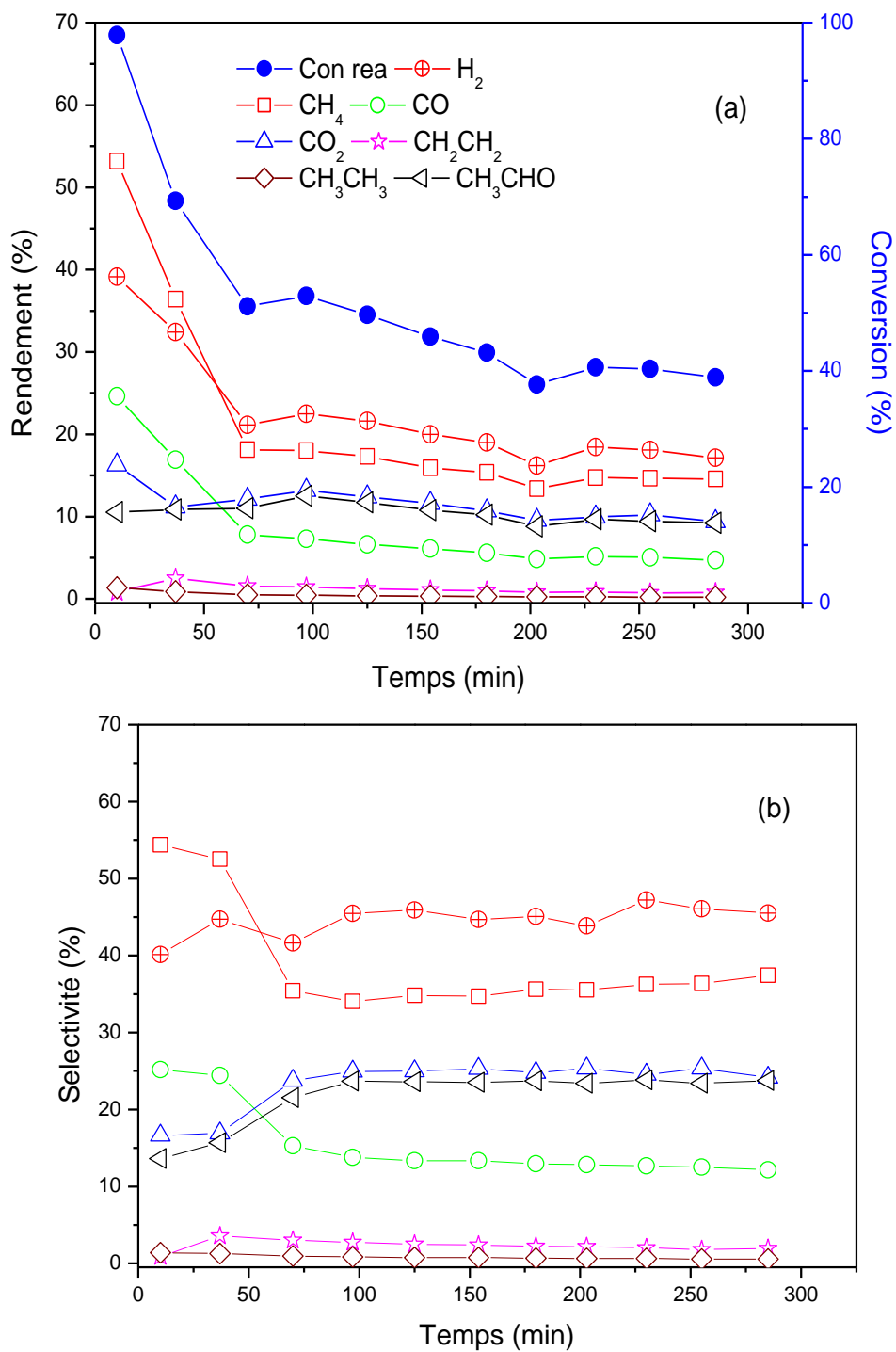


Figure III- 7: Résultats catalytiques sur Ni/La-TiO₂ à l'état réactif : conversion de l'éthanol avec rendement des produits(a), la sélectivité des produits(b).

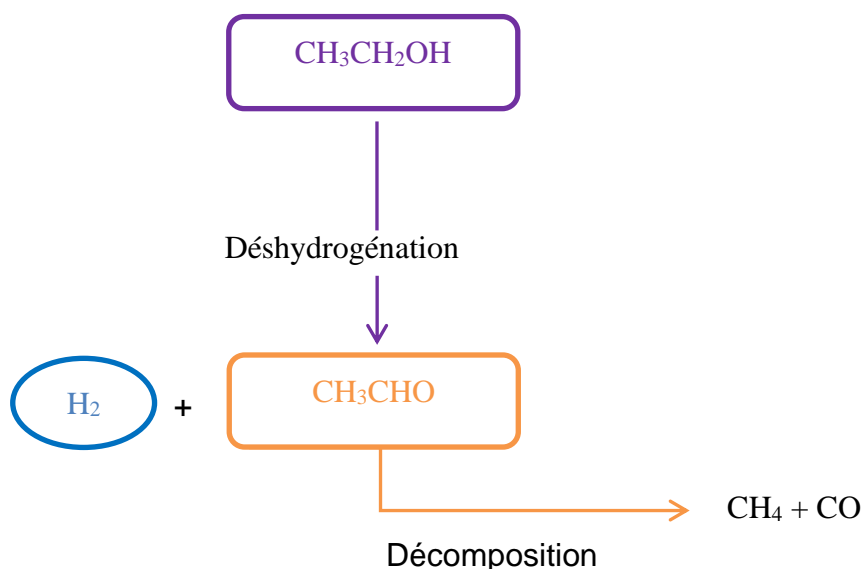


Figure III- 8: Chemins possibles de la conversion de l'éthanol lors de la réaction ESR en présence du catalyseur Ni/La-TiO₂.

Le TiO₂ a l'avantage d'être un oxyde réductible, l'utilisation de ce dernier comme support a permis des interactions électroniques uniques entre le métal et le support dans des conditions de température de réaction plus douces [15], ce qui signifie peut être la désactivation rapide du catalyseur par la perte des sites actifs. Par ailleurs l'acétaldéhyde intermédiaire pourrait s'accumuler à la surface du catalyseur en raison de la faible activité de clivage du C-C par rapport à l'activité de déshydrogénation de l'éthanol. L'acétaldéhyde pourrait réagir davantage pour former de l'acétone sur les sites basiques de l'oxyde. Par conséquent, l'accumulation d'acétaldéhyde pourrait favoriser la formation de coke [16].

Comme dans des nombreux procédés hydrocarbonés, le processus normal de désactivation se fait par dépôt de carbone [17] et est inévitable dans les systèmes catalytiques qui ne sont pas parfaitement sélectifs [2, 16]. D'après les résultats obtenus, nous pouvons supposer que la diminution de la conversion est causée par trois réactions de cokéfaction liées aux produits observés :



Ces trois réactions de cokéfaction entraîneraient respectivement une augmentation, une stagnation ou une diminution du rendement en H₂ [14].

Généralement, les catalyseurs au nickel souffrent du frittage des particules métalliques et du dépôt de carbone, ce qui entraîne la désactivation du catalyseur et le colmatage dans le

réacteur. Une solution possible consiste à mettre au point des catalyseurs ayant une forte interaction métal-support qui pourrait supprimer le frittage et la formation de carbone [5].

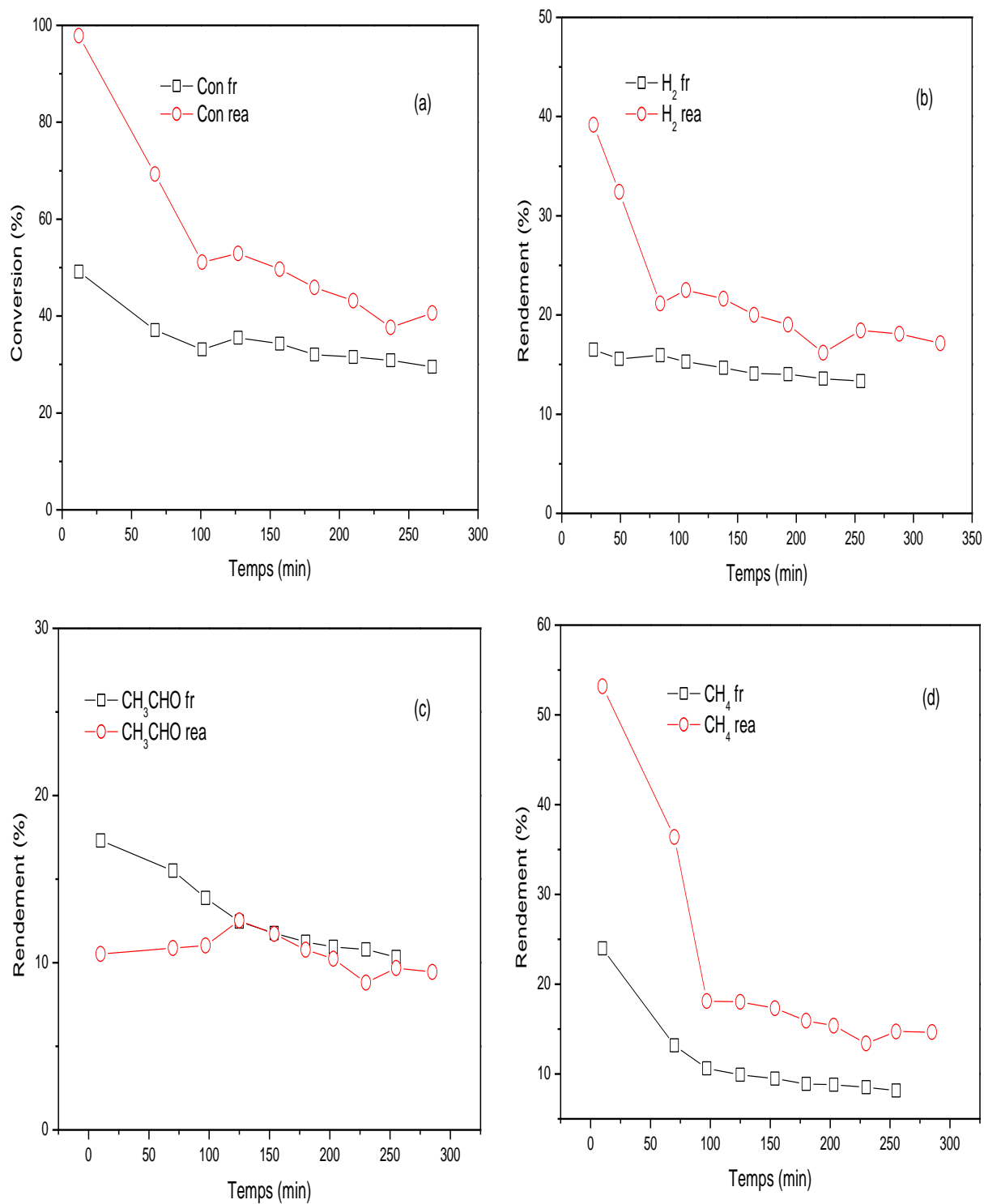


Figure III- 9: Conversion et rendement de H₂, CH₃CHO et CH₄; catalyseur : Ni /La-TiO₂ ; fr : frais ; rea : réactivé.

III.1.3 Catalyseur Ni/La-TiO₂-Al₂O₃

Les distributions détaillées des produits correspondants sont illustrées sur la figure III-10 qui montre la formation d'une quantité importante d'éthylène. Le catalyseur Ni/La-TiO₂-Al₂O₃ donne une activité autour de 60 %. La réaction engendre 15 % de rendement en acétaldéhyde, mais il y a seulement des traces de méthane et de monoxyde de carbone ce qui signifie qu'il n'y a pas une décomposition de l'acétaldéhyde par la suite. En contrepartie, nous avons remarqué la présence d'acétone, cela nous laisse supposer qu'il y a eu une condensation d'acétaldéhyde (R.I.17). Le mécanisme de la réaction est très complexe car plusieurs intermédiaires de réaction peuvent se former. D'après les résultats, nous pouvons suggérer que l'acétaldéhyde est formé par déshydrogénation de l'éthanol, tandis que l'éthylène est produit par déshydratation de l'éthanol (figure III-3).

Après régénération du catalyseur, d'après la figure III-11, nous signalons un changement d'ordre de rendement et de la sélectivité des produits à l'exception d'éthylène qui reste le produit majoritaire de la réaction. En effet, l'ordre de rendement est CH₃CHO > H₂ > CH₃COCH₃ > CO₂ devient H₂ > CH₃CHO > CO₂ = CH₄ > CH₃COCH₃ respectivement avant et après régénération. En outre, la présence du méthane après activation nous laisse supposer qu'il y a une décomposition de l'acétaldéhyde (R.I.16). La figure III-12 présente l'évolution de la conversion et du rendement du catalyseur avant et après régénération. Nous remarquons bien que le traitement augmente le rendement en éthylène et engendre un effet positif à la fois sur la conversion et sur le rendement en hydrogène.

Par ailleurs, il a été montré que l'incorporation de TiO₂ dans l'alumine augmente la stabilité du catalyseur dans les réactions de déshydratation de l'éthanol en affaiblissant la résistance des sites acides, ce qui a ralenti la consommation d'éthylène pour former du coke [18]. Ceci est en accord avec nos résultats où nous avons obtenu une quantité importante d'éthylène (précurseur de formation de coke) avec une conversion constante ce qui explique peut-être l'effet de TiO₂ sur la stabilité de notre catalyseur bien sûr sans oublier l'effet de lanthane qui empêche aussi la formation du dépôt de carbone.

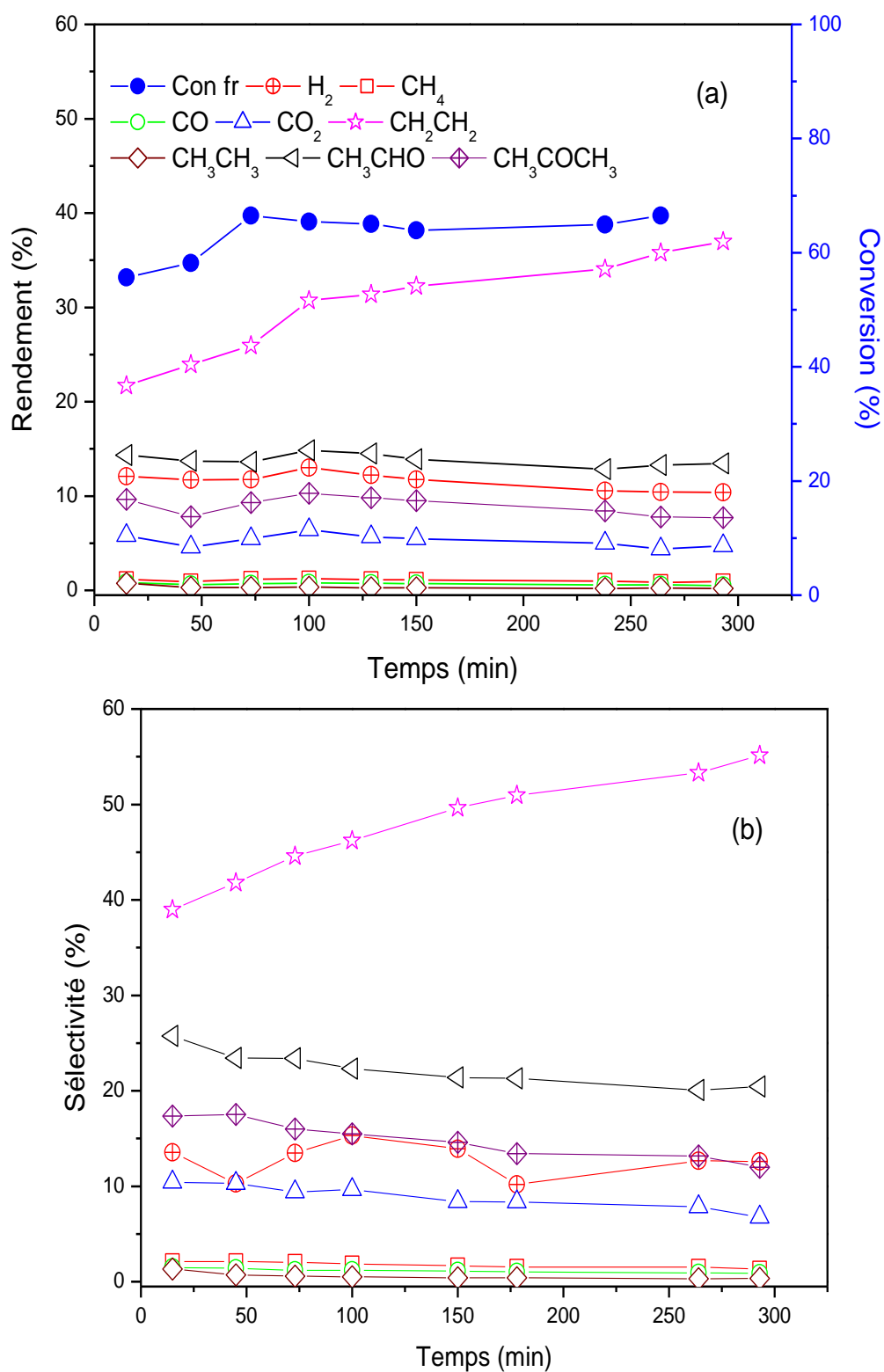


Figure III- 10: Résultats catalytiques sur Ni/La-TiO₂-Al₂O₃ à l'état frais: conversion de l'éthanol avec rendement des produits(a), la sélectivité des produits(b).

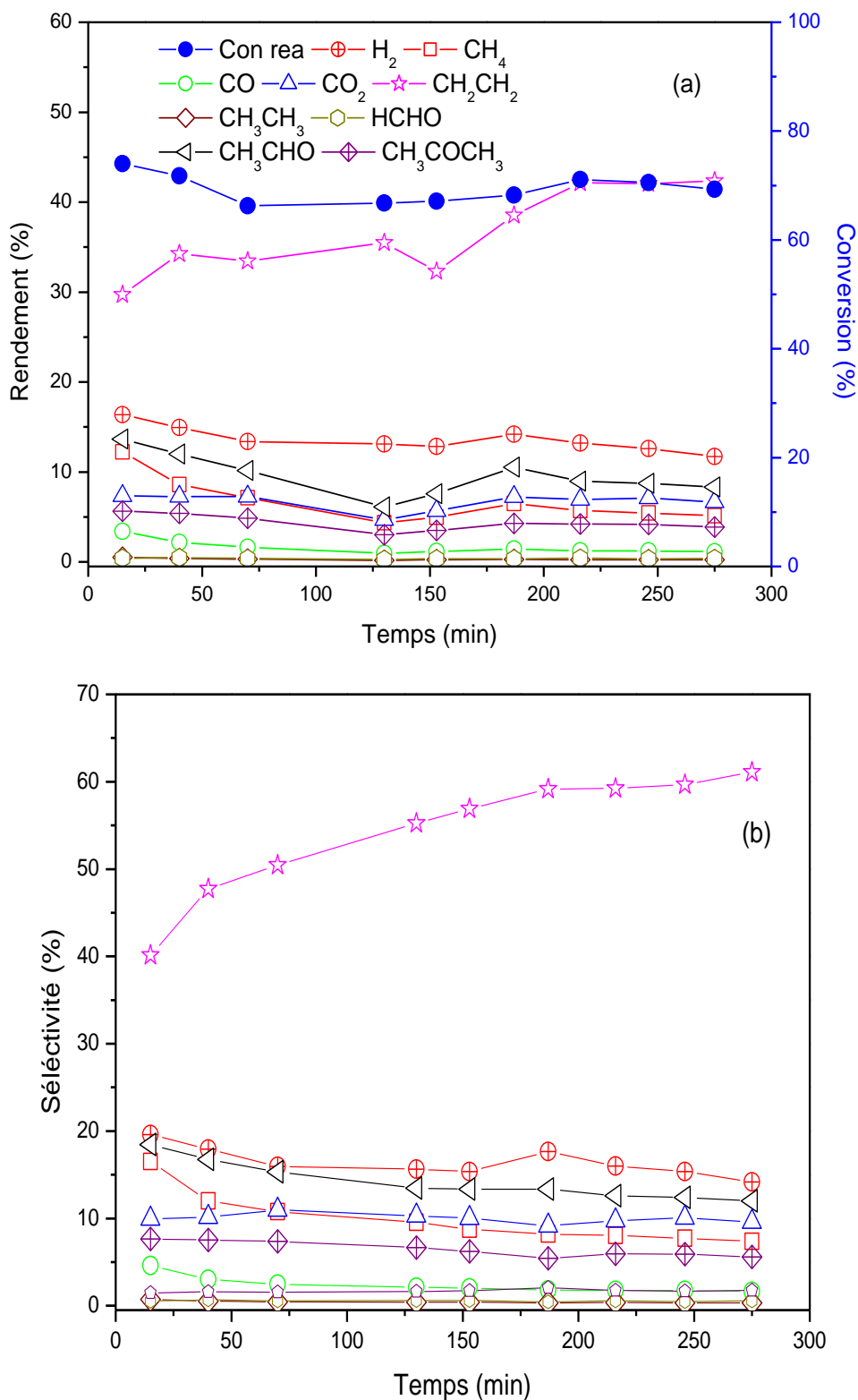


Figure III- 11: Résultats catalytiques sur Ni/La-TiO₂-Al₂O₃ à l'état réactif: conversion de l'éthanol avec rendement des produits(a), la sélectivité des produits(b).

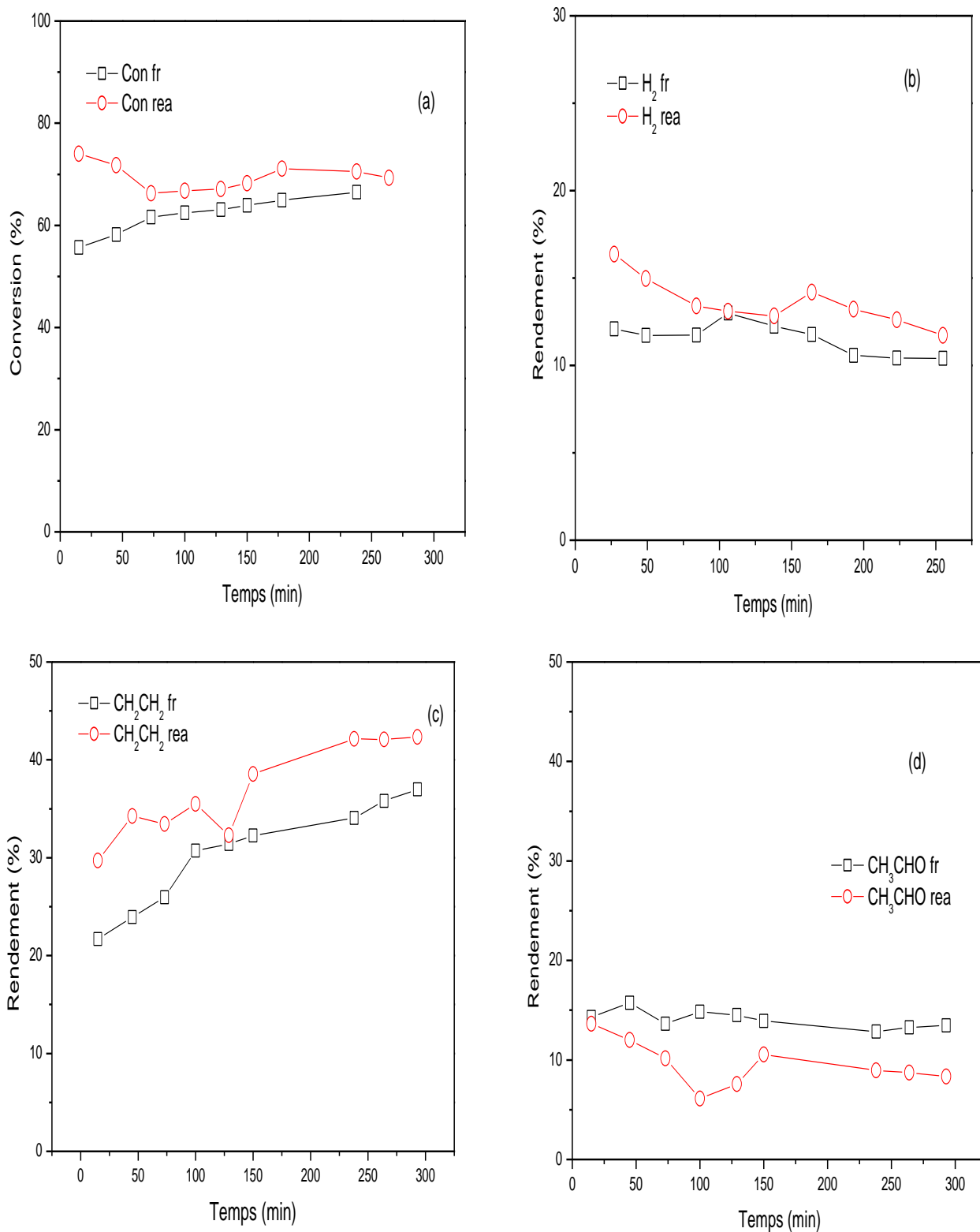


Figure III- 12: La conversion et rendement de H₂ et C₂H₄; catalyseur : Ni /La-TiO₂-Al₂O₃; fr : frais ; rea : réactivé.

III.1.4 Catalyseur Ni/La-CeO₂-Al₂O₃

Le catalyseur Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ a été aussi testé dans la réaction de reformage à la vapeur d'éthanol dans les mêmes conditions. D'après la figure III-13, nous constatons que le matériau présente une conversion constante de 70 %. En outre, la réaction engendre l'éthylène comme produit majoritaire avec une sélectivité considérable qui atteint 55 %. Signalons aussi que le catalyseur a donné le même rendement en acétone et en acétaldéhyde et donc la même sélectivité. Le rendement en H₂ représente la moitié du rendement en éthylène. La direction de la réaction ressemble à celle obtenue avec le catalyseur Ni/La-Al₂O₃ (figure III-3). La formation d'éthylène et d'éthane représente un problème majeur, car ces composants jouent un rôle très important dans la formation du carbone [19].

La stabilité observée du catalyseur Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ laisse supposer qu'il n'y a pas de déposition du carbone à la surface. Ce résultat est consolidé par N.Laosiripojana et S. Assabumrungrat qui ont trouvé que la résistance au dépôt de carbone du CeO₂ était considérablement plus élevée [19]. Par ailleurs, il a été reporté que la grande mobilité de l'oxygène du catalyseur à base de CeO₂ non seulement supprime le dépôt de carbone et aide à maintenir la surface active, mais elle permet également la livraison de l'oxygène à proximité immédiate des espèces éthoxy, favorisant l'oxydation complète du carbone en CO₂, ce qui entraîne une conversion plus stable [20]. En effet, le CeO₂ possède une résistance considérable au dépôt de carbone grâce à sa grande mobilité de l'oxygène (propriété redox), à sa grande capacité de stockage de l'oxygène et à sa capacité de recevoir des quantités importantes d'H₂ [19, 21].

D'après les résultats, nous avons obtenu une très faible quantité (traces) du CH₄ probablement dû à la présence du lanthane qui ne favorise pas la réaction de méthanisation du CO par H₂ [12], contrairement à ce qui a été observé par Pettigrew [21].

D'après des études, l'addition de cérium diminue l'acidité superficielle d'Al₂O₃ et engendre une meilleure dispersion de nickel [9]. La déshydratation de l'éthanol conduit à la production d'éthylène à cause de l'acidité du support. La présence des terres rares conduit à une réduction de la concentration des sites acides de Lewis les plus forts [12]. Malgré, l'ajout du cérium et du lanthane nous n'avons pas réussi à neutraliser tous les sites acides d'Al₂O₃. En outre, la formation d'éthylène est d'autant plus dommageable qu'elle conduit à

unedésactivation du catalyseur, ce qui n'est pas observé dans notre cas, où le catalyseur garde sa stabilité probablement à cause de la présence des éléments de terres rares.

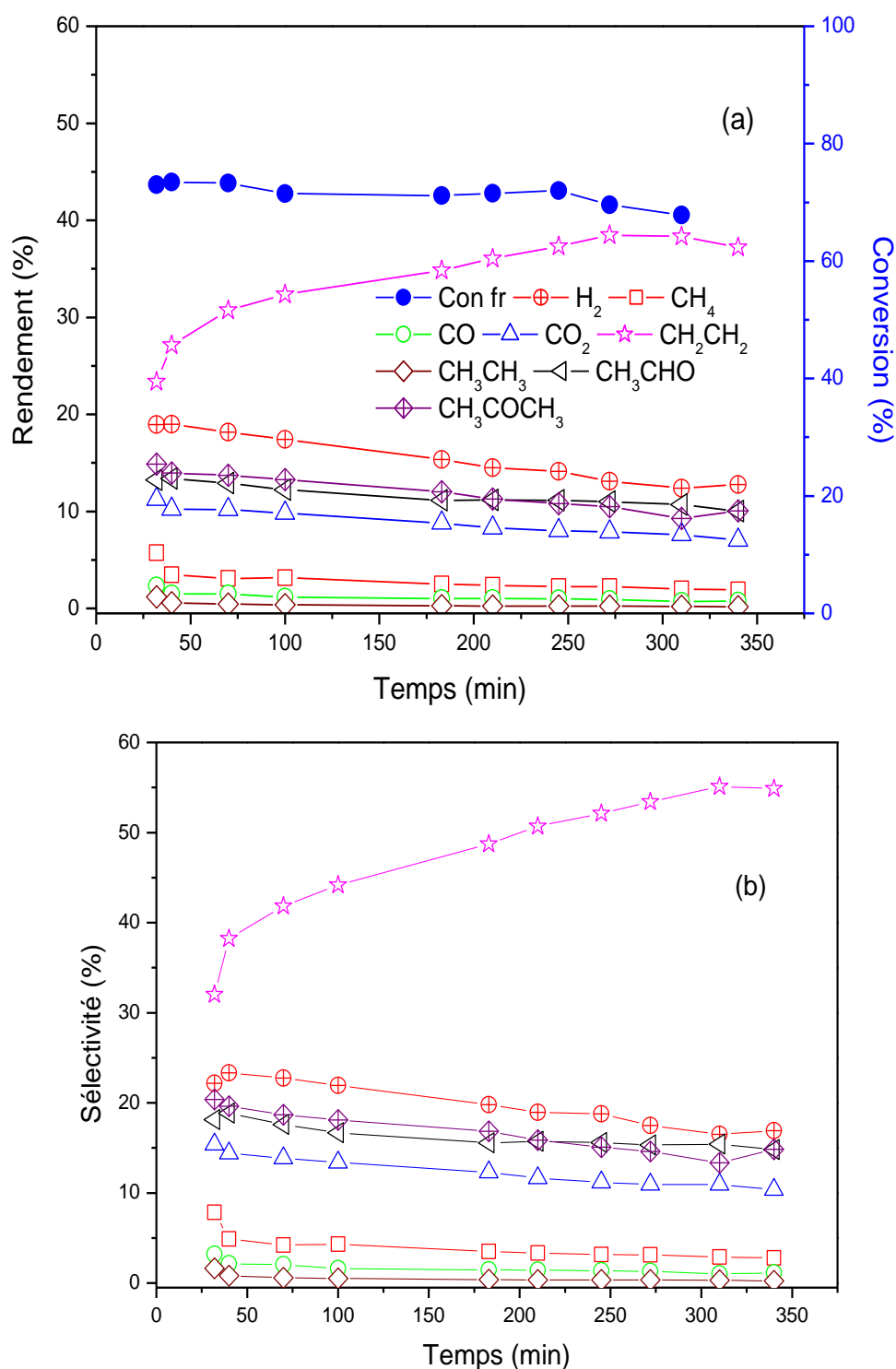


Figure III- 13: Résultats catalytiques sur Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ à l'état frais: conversion de l'éthanol avec rendement des produits(a), la sélectivité des produits(b).

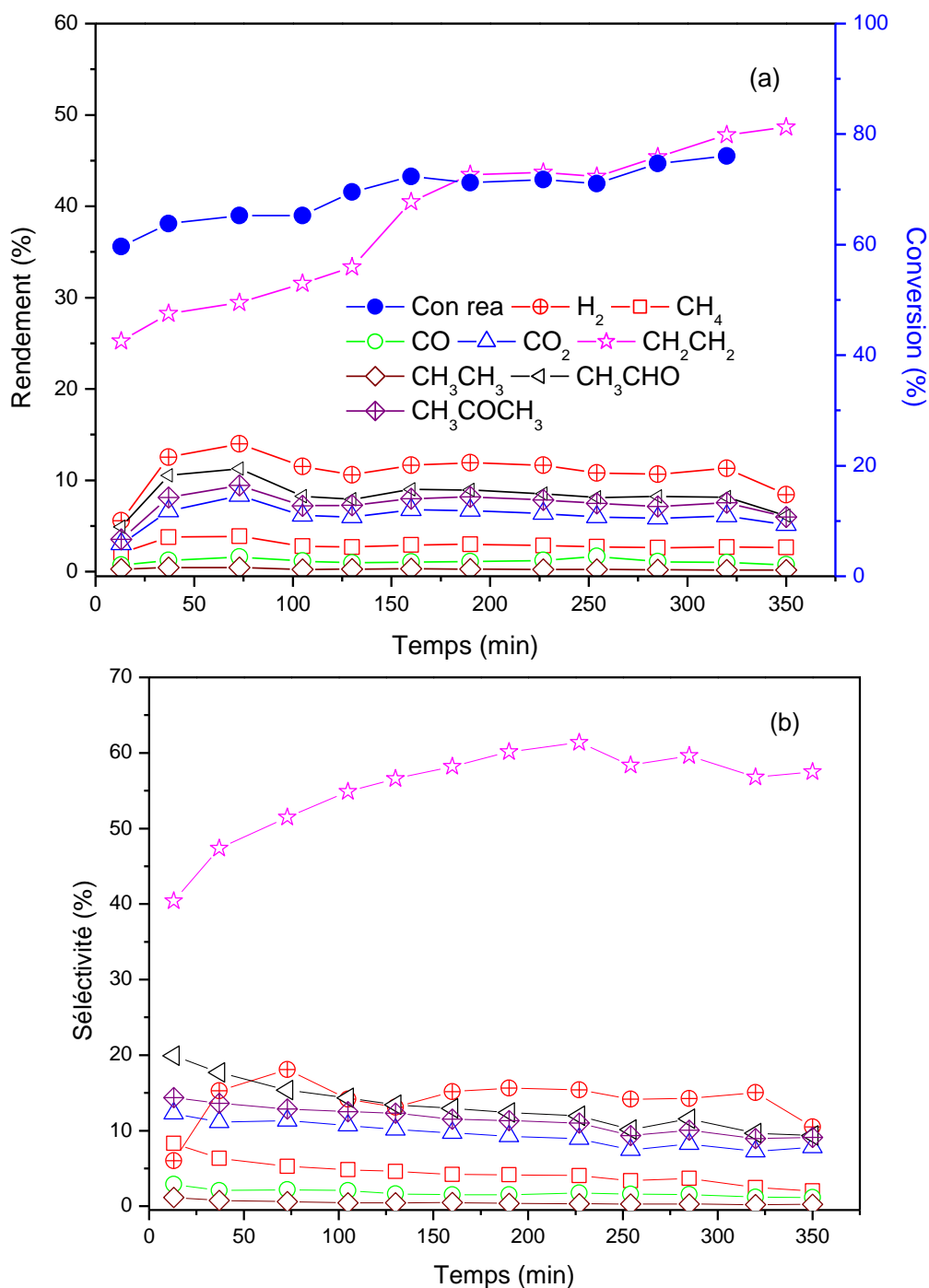


Figure III- 14: Résultats catalytiques sur Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ à l'état réactivé: conversion de l'éthanol avec rendement des produits(a), la sélectivité des produits(b).

D'après la figure III-14, la régénération du catalyseur conduit aux mêmes produits et à la même direction que ceux du catalyseur frais. Après réactivation le catalyseur perd un peu de son activité au début de la réaction puis il reprend pour atteindre la même conversion que celle du catalyseur frais à cause de l'augmentation du rendement en éthylène (figure III-15). La régénération a rendu le catalyseur plus sélectif en éthylène par rapport au catalyseur frais.

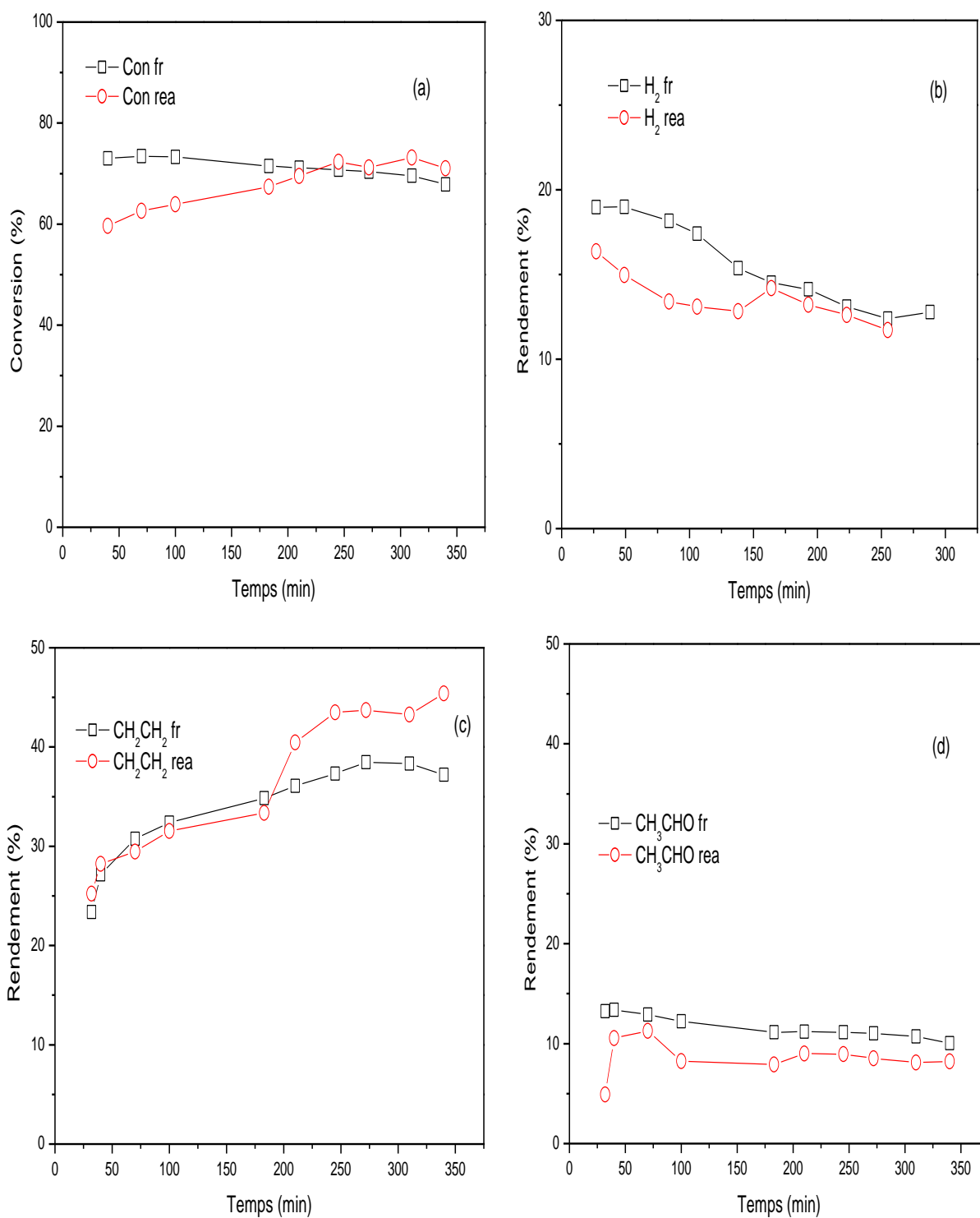


Figure III- 15: Conversion et rendement de H₂, CH₂CH₂ et CH₃CHO ; catalyseur Ni /La- CeO₂-Al₂O₃ ; fr : frais ; rea : réactivé.

III.1.5 Catalyseur Ni/La-13

La montmorillonite est un minéral argileux abondant à structure lamellaire et à morphologie en feuille, considérée comme un support idéal pour la dispersion des

nanoparticules de nickel en raison de sa grande surface spécifique, de sa stabilité hydrothermale élevée et de sa rentabilité.

La figure III-16 montre les résultats obtenus pour le catalyseur Ni/La-13 à l'état frais. Nous observons une diminution rapide de la conversion qui passe de 65% au début de la réaction à 35 % après 275 min donc une désactivation rapide du catalyseur. L'acétaldéhyde est le produit principal, avec un rendement qui diminue au court du temps. L'H₂, l'éthylène, le CH₄ et le CO sont obtenus comme produits minoritaires avec des faibles rendements. De tout cela, nous pouvons conclure que les principales voies réactives étant la formation d'acétaldéhyde et d'éthylène respectivement par déshydrogénation (R.I.11) et par déshydratation de l'éthanol (R.I.12) (figure III-3).

En supposant que le dépôt de coke est la principale cause de la désactivation du catalyseur, nous avons réalisé un traitement de régénération du catalyseur afin d'éliminer le coke déposé et de restaurer l'activité. Selon, la figure III-17, nous remarquons que le rendement ainsi que la sélectivité d'H₂, de l'acétaldéhyde et de CO₂ augmentent tandis que ceux de CH₄ et de CO diminuent ; ce qui laisse supposer que la réaction est orientée vers le chemin de déshydrogénation de l'éthanol (R.I.11) et le vaporeformage d'acétaldéhyde (R.I.14). En comparant les résultats du catalyseur frais avec ceux du catalyseur régénéré, nous constatons qu'il y a une amélioration dans les propriétés catalytiques après réactivation. D'après la figure III-18, nous avons récupéré presque la même conversion avec une augmentation remarquable en rendement d'H₂ et une diminution à la fois du rendement en éthylène et en acétaldéhyde. Cela suggère que le catalyseur a une capacité à rompre les liaisons C-C [22]. Donc, la régénération du catalyseur n'influe pas sur la direction de la réaction mais améliore la sélectivité en H₂.

Il a été rapporté que l'ajout de lanthane améliorerait la stabilité catalytique et que les lanthanides favorisent la dispersion métallique sur le support. En outre La présence d'oxycarbonates sur le La₂O₃ facilite l'élimination du coke puisqu'il semble agir comme un réservoir d'oxygène dynamique [23, 24]. Dans le cas du catalyseur à base d'argile, l'effet inhibiteur du lanthane semble absent si nous supposons que le dépôt de carbone est la cause de la désactivation.

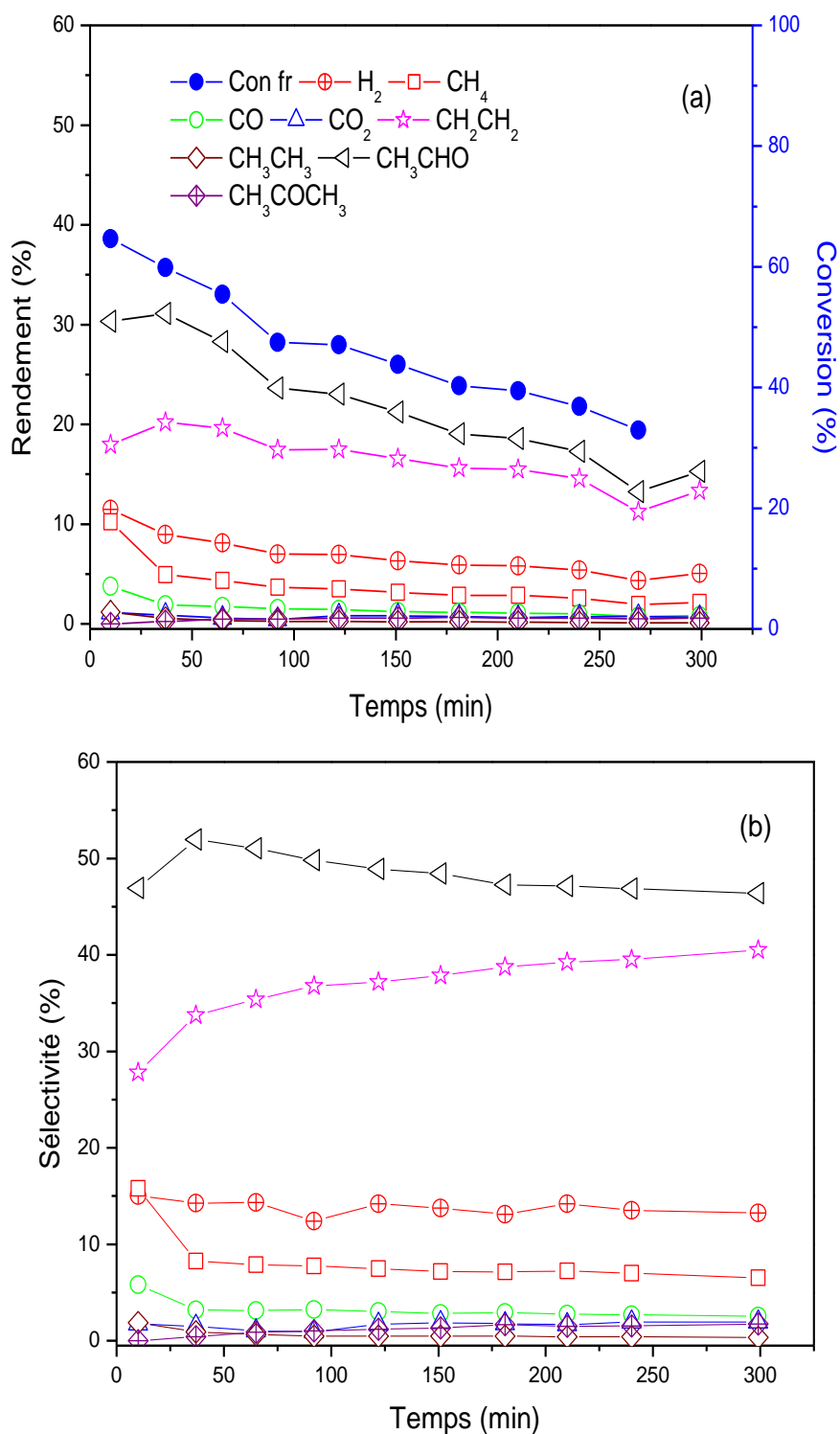


Figure III- 16: Résultats catalytiques sur Ni/La-13 à l'état frais : conversion de l'éthanol avec le rendement des produits(a), la sélectivité des produits(b).

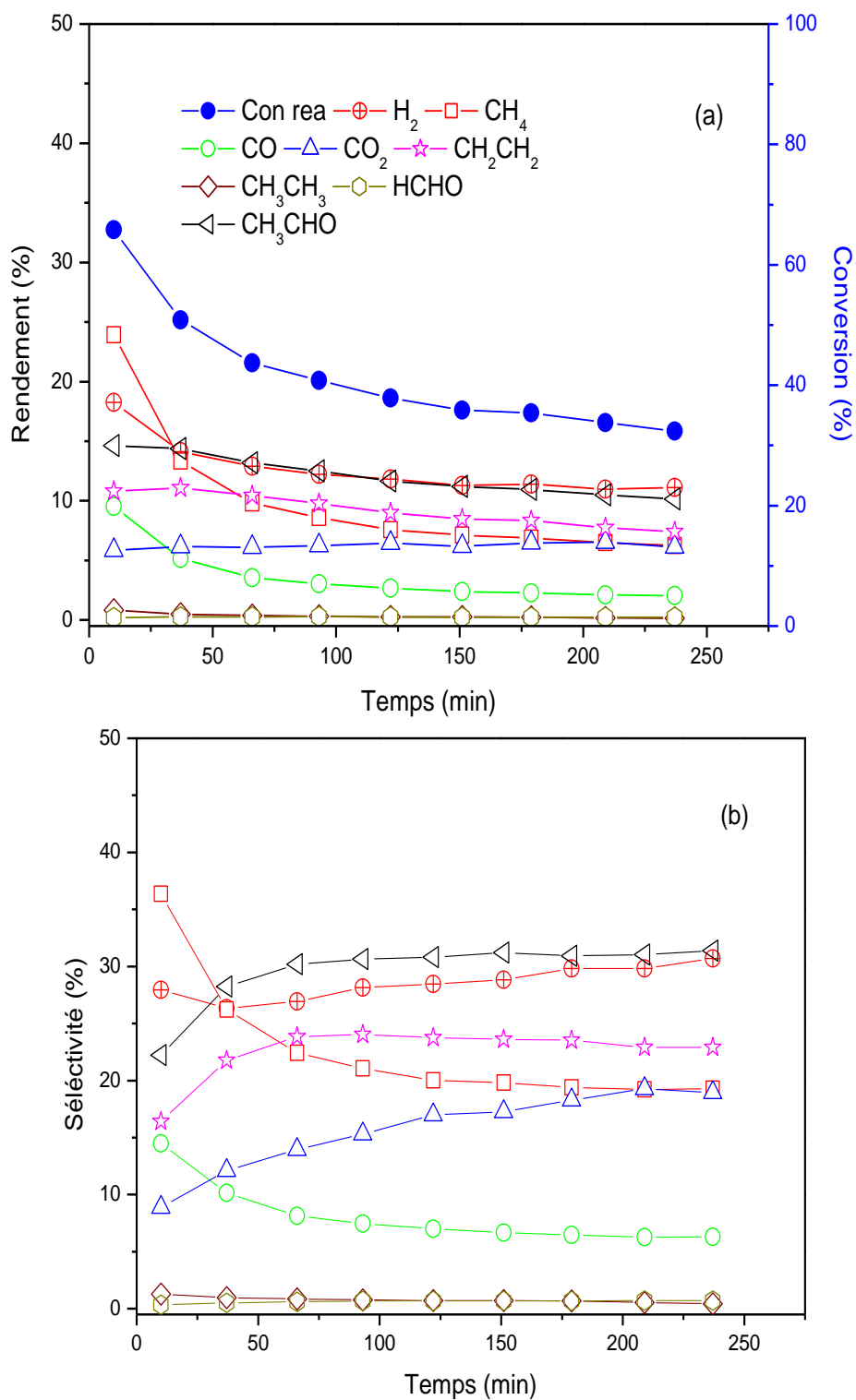


Figure III- 17: Résultats catalytiques sur Ni/La-13 à l'état réactif : conversion de l'éthanol avec le rendement des produits(a), la sélectivité des produits(b).

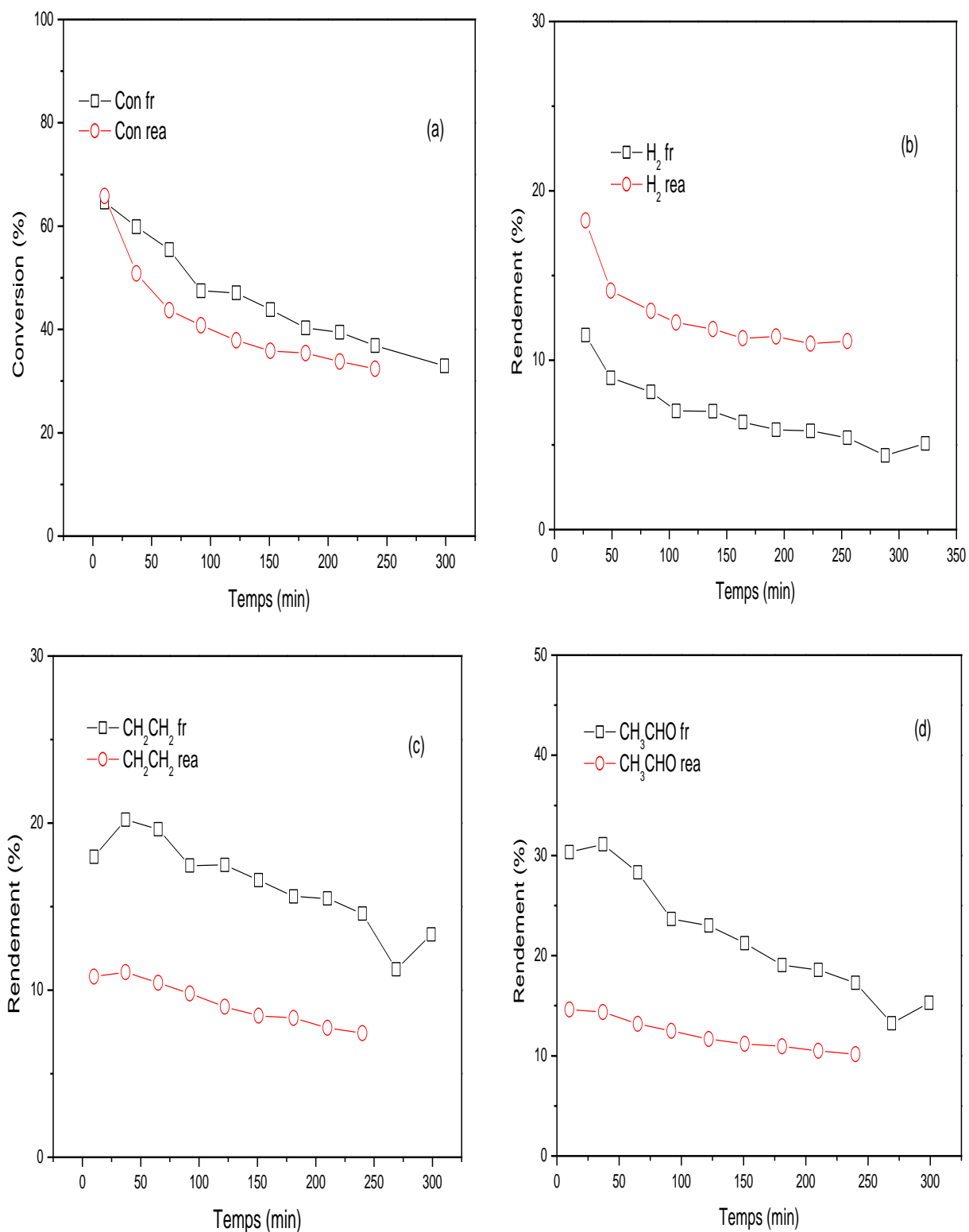


Figure III- 18: Conversion et le rendement de H₂, CH₂CH₂, CH₃CHO ; catalyseur : Ni/La-13 ; fr : frais ; rea : réactivé.

III.1.6 Catalyseur Ni/La-27

Les résultats de l'essai avec Ni/La-27 sont présentés dans la figure III-19. La conversion passe de 100 % à 70 % après seulement 50 min de réaction. La conversion se stabilise après 225 min pour atteindre 36 %. Le rendement et la sélectivité en CH₄ et en CO diminuent durant la réaction. D'après les résultats obtenus, la réaction est plus sélective en acétaldéhyde et en H₂. La figure III-19(b) présente une augmentation de la sélectivité en acétaldéhyde, en CO₂, et en H₂ avec une diminution de la sélectivité en CH₄, et en CO. Cela signifie qu'il y a une décomposition de l'acétaldéhyde (R.I.16) qui s'accompagne au même temps par un vaporeformage de l'acétaldéhyde (R.I.14).

Les traitements effectués avec l'oxygène ont permis de régénérer le catalyseur et de récupérer la conversion initiale d'éthanol (figure III-20). Après régénération, la réaction garde le même chemin que celui du catalyseur frais mais avec une meilleure sélectivité en H₂.

La figure III-21 présente une comparaison entre les performances du catalyseur avant et après régénération. Nous signalons qu'il y a, après réactivation, une légère amélioration dans la conversion, une augmentation du rendement en H₂ et un décroissement de l'éthylène et l'acétaldéhyde. Nous pouvons conclure que la réaction prend la bonne direction et que la régénération améliore les performances du catalyseur.

Le catalyseur Ni/La-27 subit une désactivation rapide réduisant son activité de moitié en seulement deux heures et demie. Après régénération, le catalyseur devient plus sélectif en H₂. La désactivation du catalyseur est attribuée peut être à deux phénomènes à savoir la formation de coke [25] (sur la surface du catalyseur, sur la phase métallique, à l'interface métal-support, sur le support ou du coke graphitique) et le frittage de la phase métallique entraînant une chute drastique de l'accessibilité métallique [26].

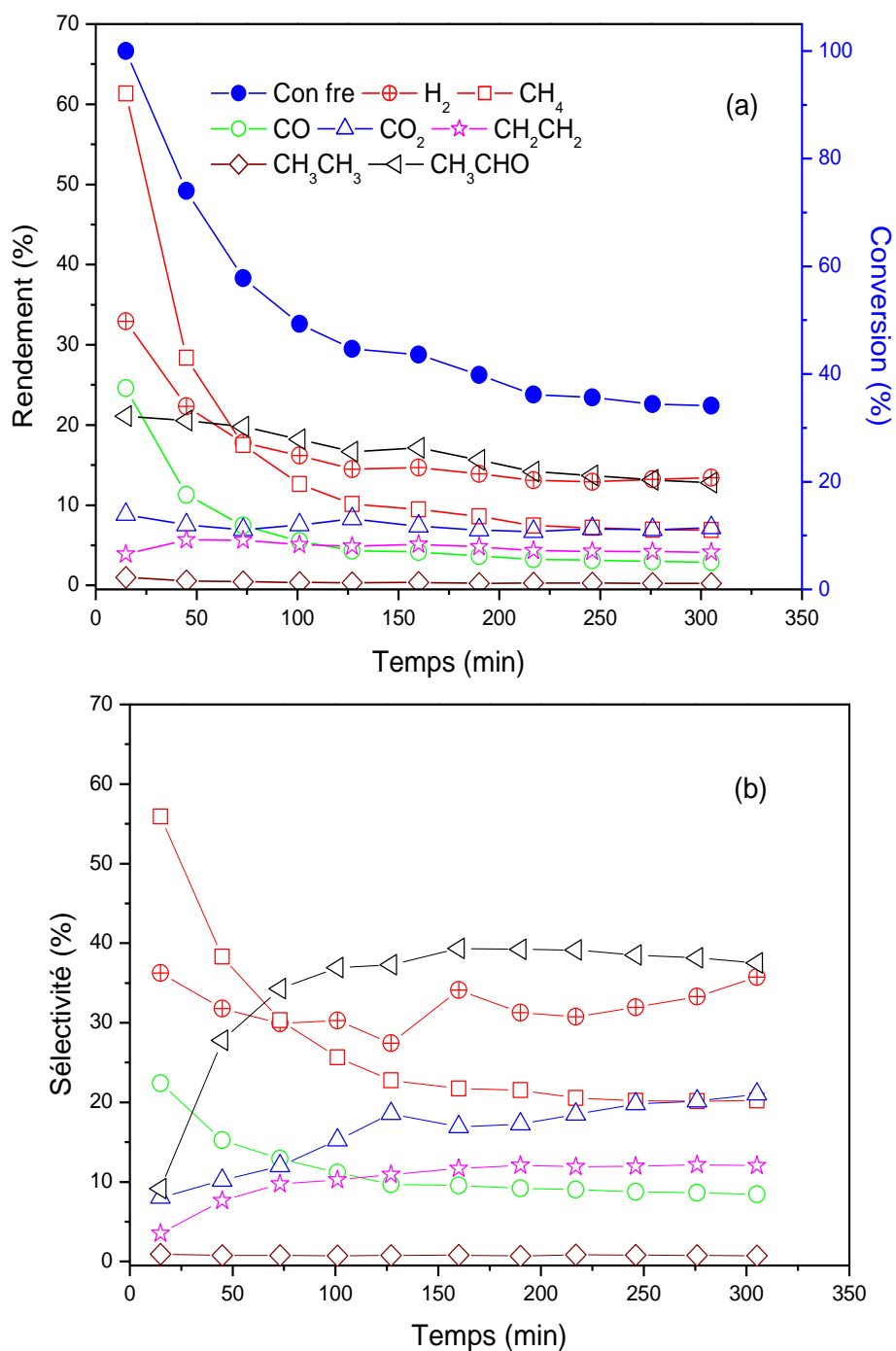


Figure III- 19: Résultats catalytiques sur Ni/La-27à l'état frais : conversion de l'éthanol avec rendement des produits(a), la sélectivité des produits(b).

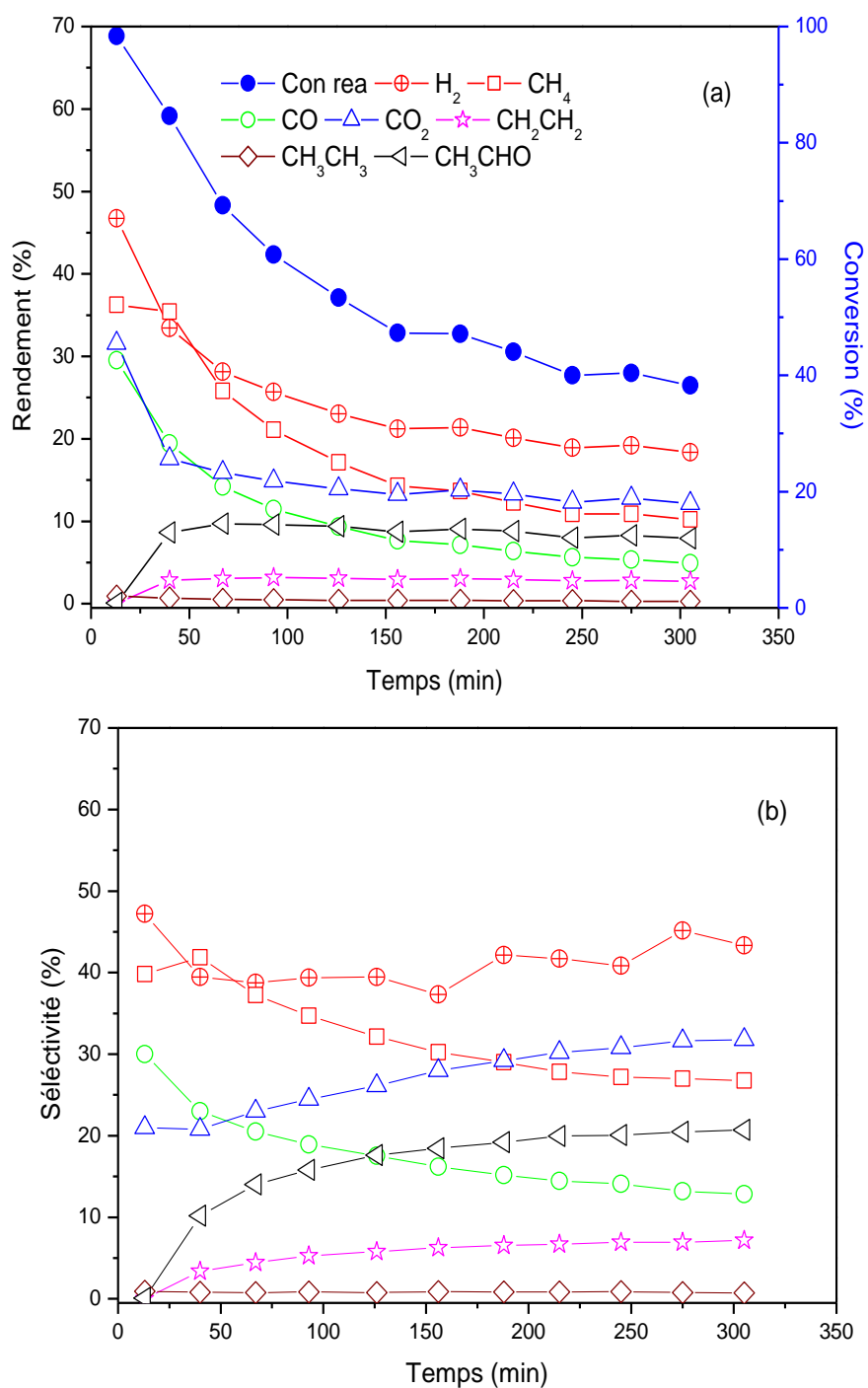


Figure III- 20: Résultats catalytiques sur Ni/La-27 à l'état réactif: conversion de l'éthanol avec rendement des produits(a), la sélectivité des produits(b).

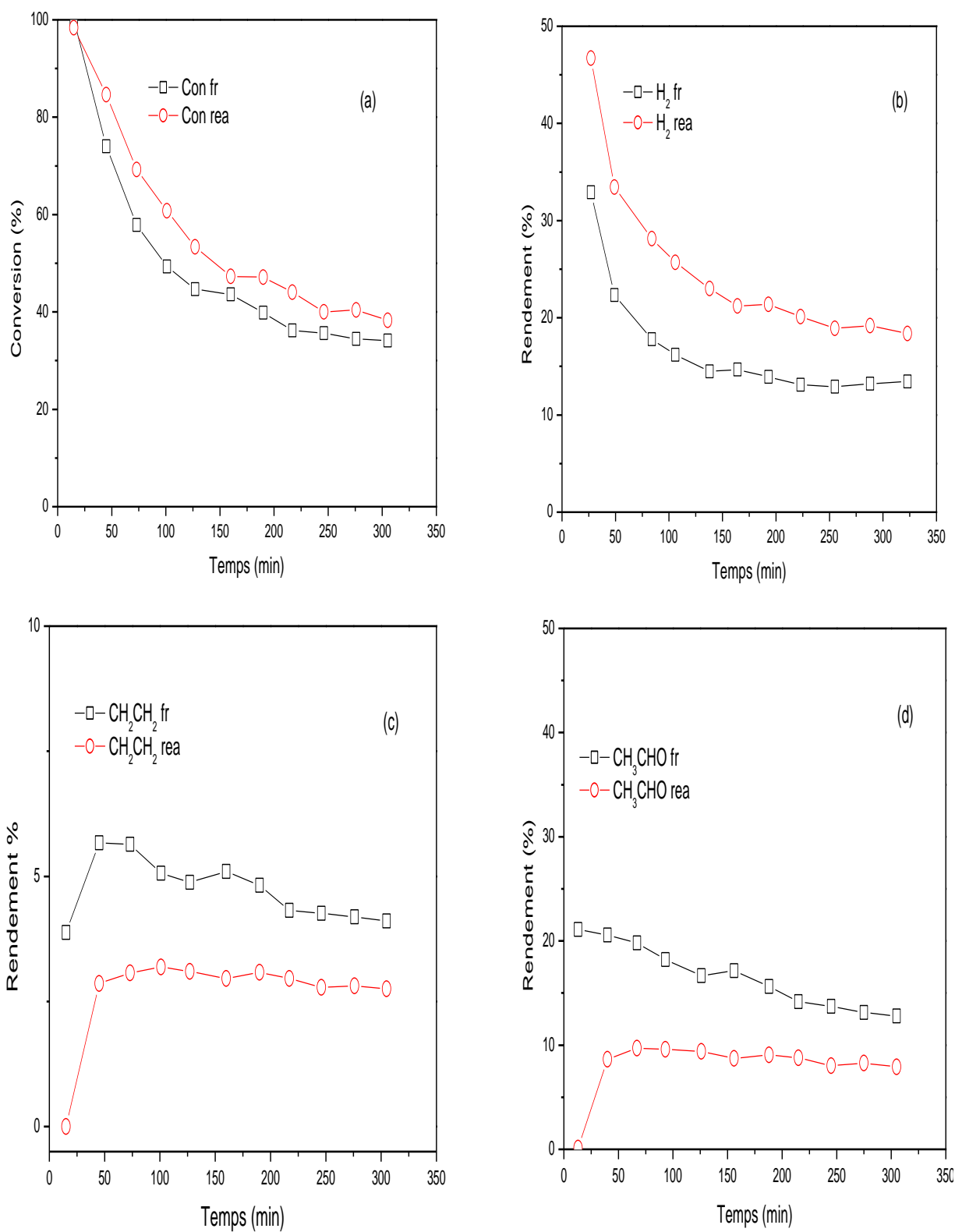


Figure III- 21: Conversion et rendement de H₂, CH₂CH₂, CH₃CHO ; catalyseur : Ni/La-27 ; fr : frais ; rea : réactivé.

III.2 Comparaison de la performance des catalyseurs étudiés

Le reformage à la vapeur d'éthanol est une réaction endothermique et est donc préférable à des températures élevées. Cependant, des études publiées montrent que plus la température est élevée, plus le catalyseur est désactivé et plus se forment de produits indésirables.

Pendant le reformage catalytique à la vapeur d'éthanol, la production améliorée d'H₂ est soumise à un catalyseur. Plusieurs chercheurs ont effectué des recherches pour trouver le catalyseur le plus approprié ayant une stabilité et une sélectivité élevées en H₂ [27]. Nous avons étudié plusieurs types des supports de catalyseur à savoir l'oxyde d'alumine, l'oxyde de titane, les oxydes mixtes et la bentonite dans le vaporeformage catalytique d'éthanol.

Afin de voir l'effet du support sur la réaction, nous avons assemblé la variation de la conversion des différents catalyseurs frais et réactivés dans la figure III-22. Avant régénération, Ni/La-27 est le seul catalyseur qui présente une conversion totale mais malheureusement se désactive rapidement. En outre, les catalyseurs à base d'alumine présentent la meilleure stabilité à l'inverse des catalyseurs à base de bentonite qui se désactivent rapidement. La plus faible conversion a été signalée dans le cas de Ni/La-TiO₂.

Les mêmes résultats du point de vue activité et stabilité ont été obtenu après régénération à l'exception du catalyseur Ni/La-TiO₂ où il y avait une amélioration dans l'activité mais en contrepartie une désactivation plus rapide (tableau III-1).

Tableau III- 1: Conversion en présence de différents catalyseurs à l'état frais et réactivé.

Catalyseurs	Ni/La-Al ₂ O ₃		Ni/La-TiO ₂		Ni/La-TiO ₂ -Al ₂ O ₃		Ni/La-CeO ₂ -Al ₂ O ₃		Ni/La-27		Ni/La-13	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Conf ^{a,b} (%)	81	67	37	30	58	65	74	68	74	36	60	37
Conr ^{a,b} (%)	80	75	69	41	72	69	64	71	85	40	51	32

a : 49 min ; b : 255 min ; Conf : conversion de catalyseur frais ; Conr : conversion de catalyseur réactivé.

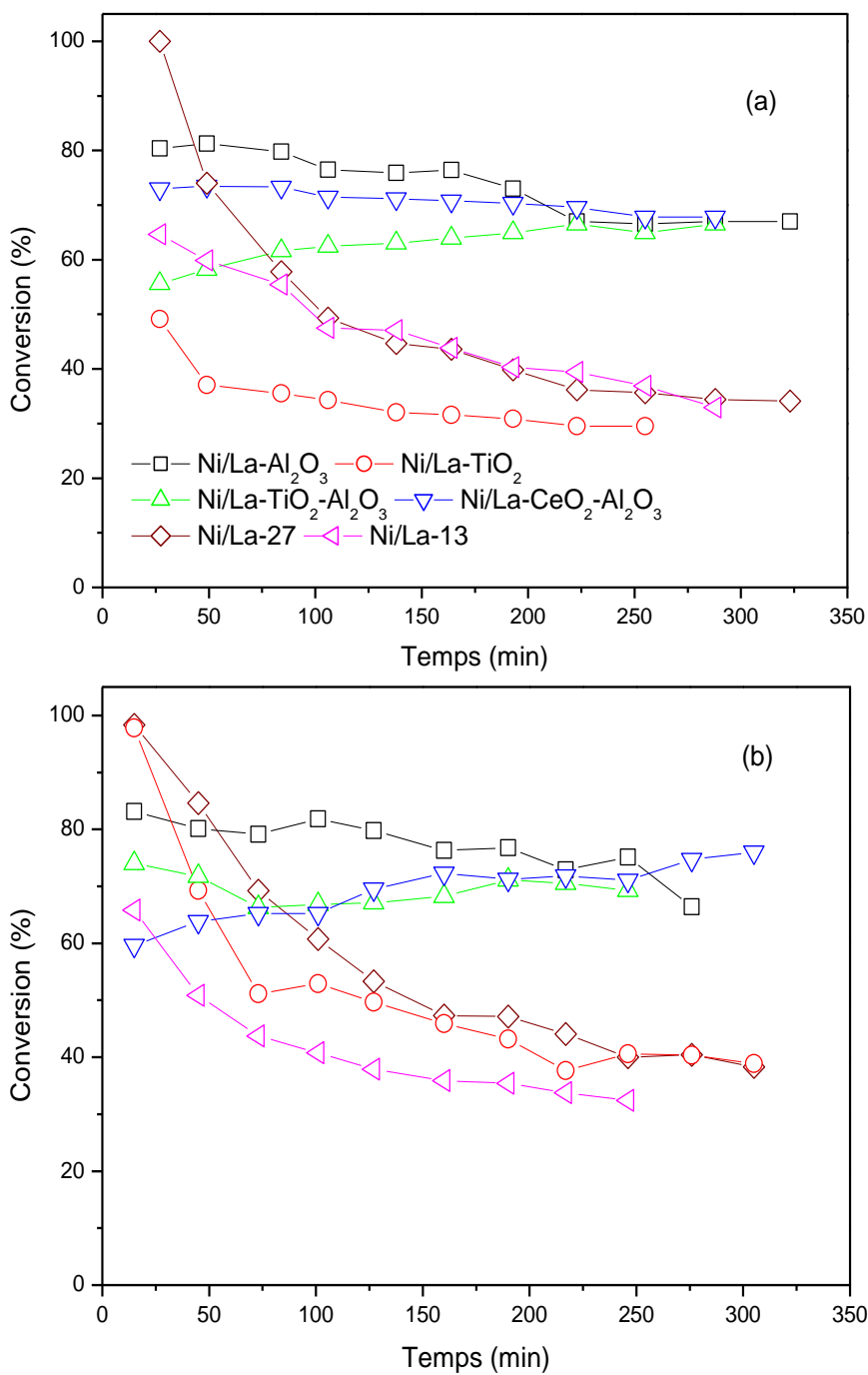


Figure III- 22: Evolution de la conversion de l'éthanol en présence des différents catalyseurs lors de la réaction ESR : catalyseurs frais(a), catalyseurs réactivés(b).

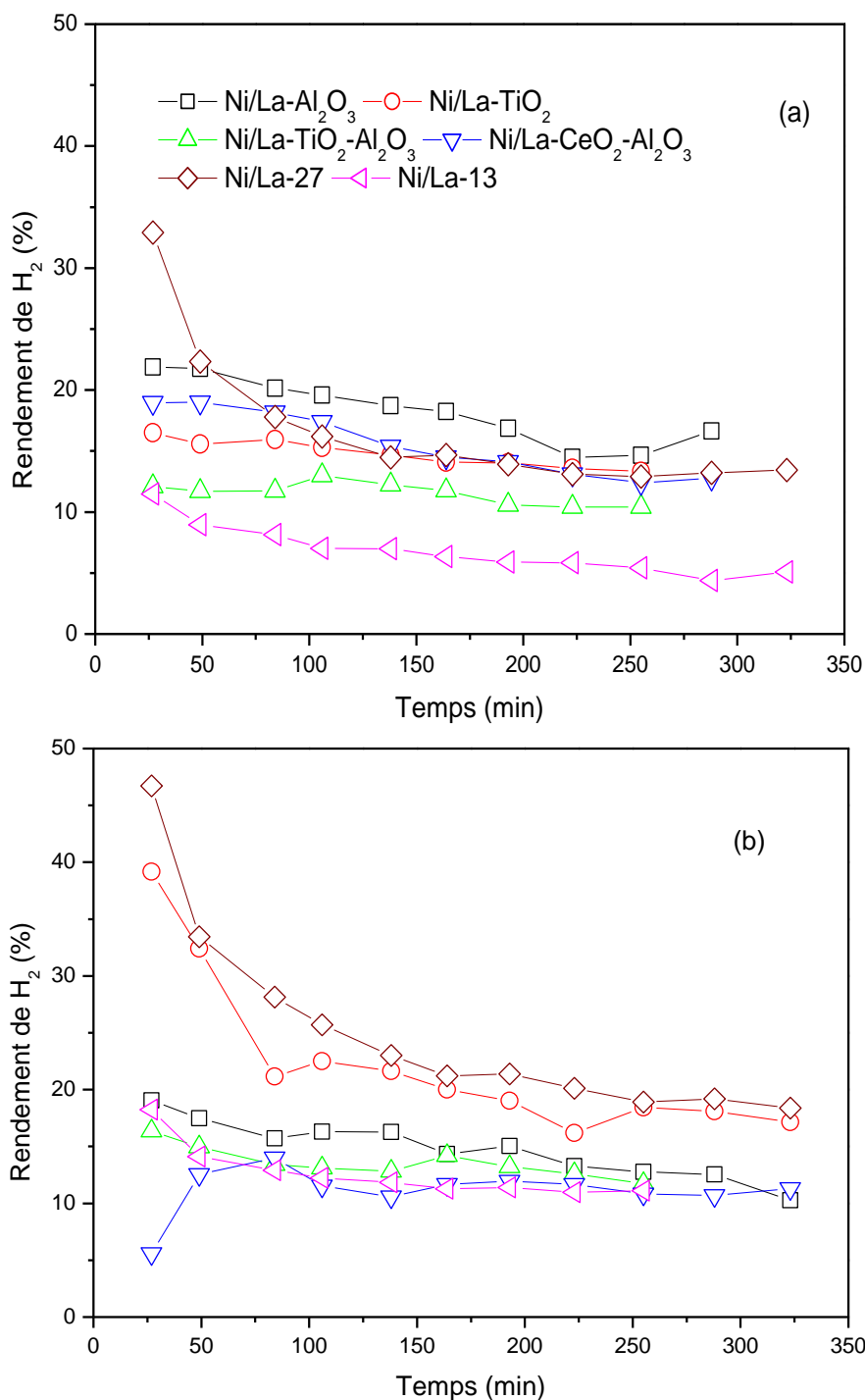


Figure III- 23: Distribution du rendement d'H₂: catalyseurs frais(a), catalyseurs réactivés(b).

Les distributions du rendement d'H₂ en présence des différents catalyseurs sont présentées sur la figure III-23. Le rendement en H₂ varie d'un catalyseur à un autre selon le support utilisé et aussi après la régénération. D'après le tableau III-2, nous pouvons classer la performance des catalyseurs dans la production d'H₂ avant et après réactivation respectivement dans l'ordre suivant : Ni/La-Al₂O₃ > Ni/La-27 ≥ Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ ≥ Ni/La-TiO₂ > Ni/La-TiO₂-Al₂O₃ > Ni/La-13 et Ni/La-27 > Ni/La-TiO₂ > Ni/La-Al₂O₃ > Ni/La-TiO₂-

$\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni/La-13} \geq \text{Ni/La-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ce classement montre bien que le catalyseur Ni/La-27 présente la meilleure production en H_2 malgré sa faible stabilité. En addition, il suffit de réaliser un simple traitement pour rendre le catalyseur Ni/La-TiO₂ très sélectif en H_2 même s'il se désactive rapidement. Par ailleurs nous avons tracé la sélectivité en H_2 des différents catalyseurs. D'après la figure III-24, nous remarquons que Ni/La-TiO₂ et Ni/La-27 sont les deux catalyseurs les plus sélectifs en H_2 . En outre, le traitement de régénération agit positivement sur Ni/La-13 qui devient plus sélectif en H_2 (voir annexe sélectivité en H_2 de différents catalyseurs).

Tableau III- 2: Rendement de l' H_2 de différents catalyseurs à l'état frais et réactivé.

Catalyseurs	Ni/La- Al ₂ O ₃		Ni/La- TiO ₂		Ni/La-TiO ₂ - Al ₂ O ₃		Ni/La-CeO ₂ - Al ₂ O ₃		Ni/La- 27		Ni/La- 13	
	Renf ^{a,b} (%)	22	15	16	13	12	10	19	12	22	13	9
Renr ^{a,b} (%)	18	13	32	19	15	12	13	11	34	19	14	11

a : 49 min ; b : 255 min ; Renf : rendement pour catalyseur frais ; Renr : rendement pour catalyseur réactivé.

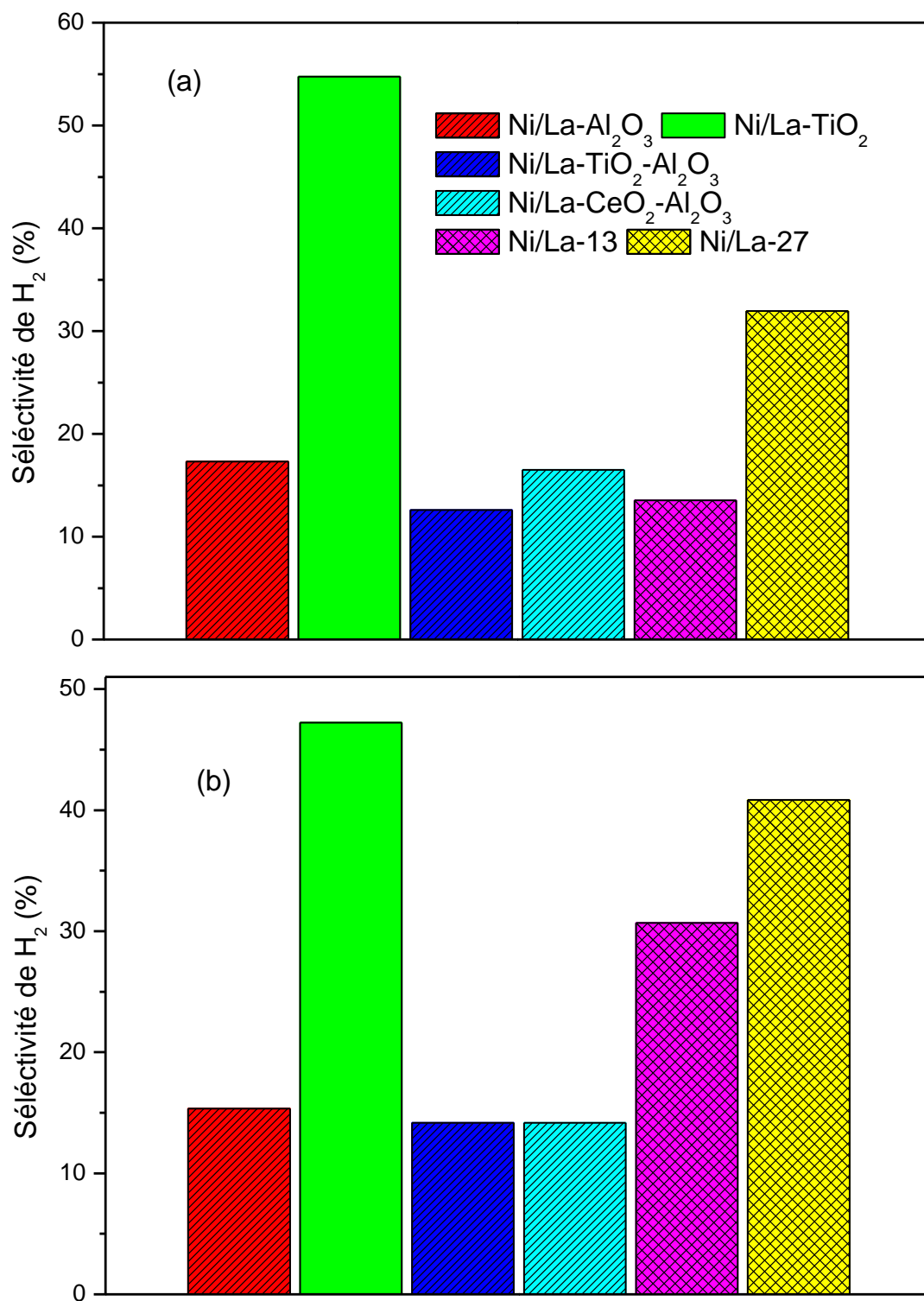


Figure III- 24: Sélectivité de l'H₂ de différents catalyseurs (à 255 min) : a : frais ; b : réactivés.

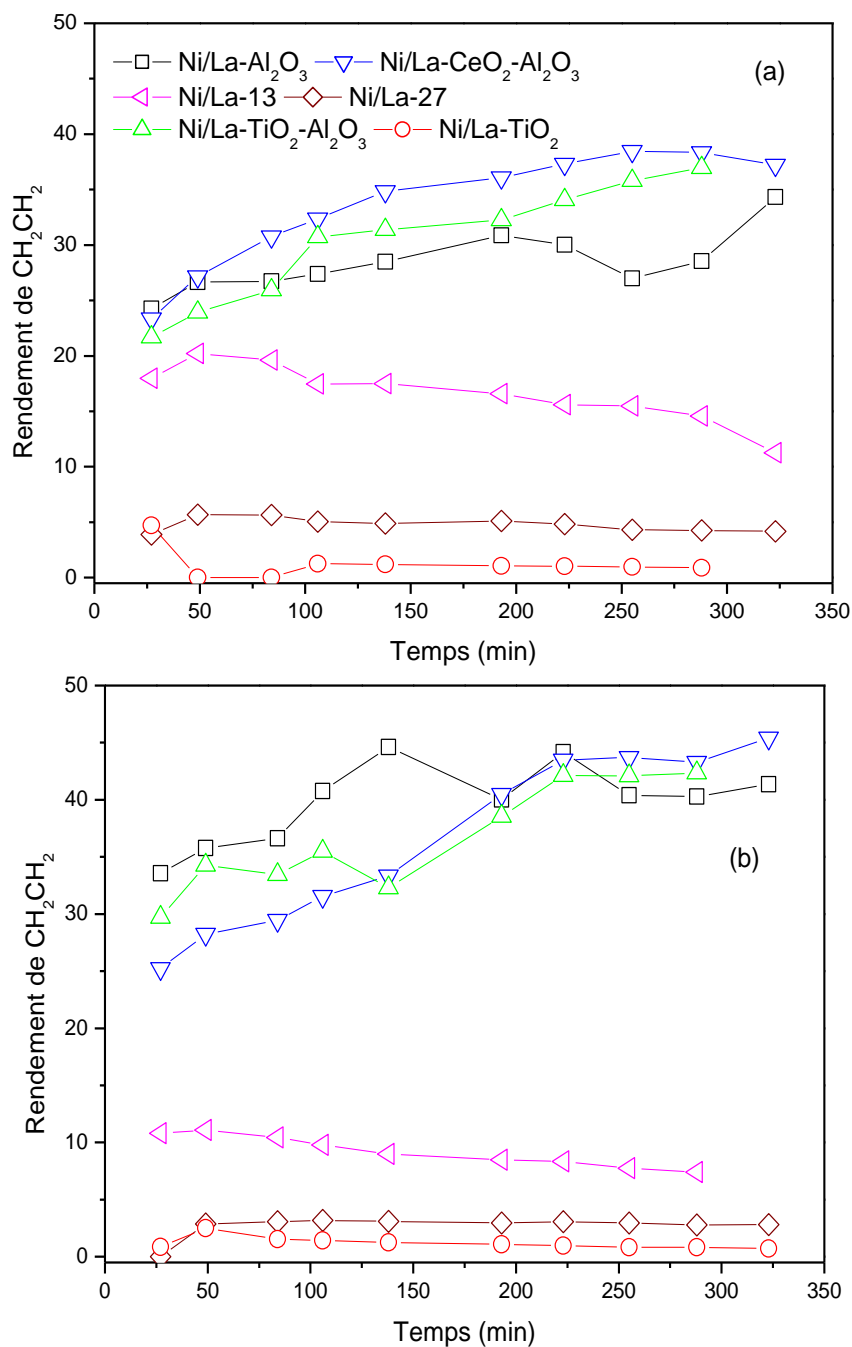


Figure III- 25: Evolution au cours du temps du rendement d'éthylène en présence des différents catalyseurs : catalyseurs frais(a), catalyseurs réactivé(b).

Idéalement, la réaction ESR ne produit que du CO₂ et de l'H₂. Dans la pratique, de nombreuses autres réactions ont lieu, conduisant à la formation d'intermédiaires et de sous-produits. La formation d'acétaldéhyde suggère que l'éthanol est décomposé par la voie de déshydrogénation et la présence de l'éthylène signifie que l'éthanol est décomposé par la voie de déshydratation.

La figure III-25 présente l'évolution au court du temps du rendement d'éthylène en présence des différents catalyseurs lors de la réaction ESR. La figure nous indique que les catalyseurs au nickel supportés sur l'alumine seule et mixte engendrent les plus importants rendements en d'éthylène qui augmentent progressivement au cours du temps. Cette évolution est indicative d'une désactivation de la phase active Ni, alors que les supports de ces catalyseurs maintiennent une activité stable dans la déshydratation de l'éthanol. Cependant la polymérisation de l'éthylène pourrait conduire à la formation de coke, ce qui pourrait réduire considérablement l'activité du catalyseur et favoriser sa désactivation [28-30]. Dans notre cas nous n'avons pas remarqué cette désactivation sur ces catalyseurs.

Par ailleurs, nous signalons un rendement de 20 % en éthylène qui passe à 10 % à la fin de la réaction dans le cas de Ni/La-13. Les deux catalyseurs Ni/La-TiO₂ et Ni/La-27 présentent des valeurs négligeables en éthylène. Après régénération, le rendement en éthylène augmente dans le cas des catalyseurs à base d'alumine et diminue dans le cas de catalyseurs à base de bentonite.

D'après les résultats et les observations cités précédemment, nous pouvons dire que nos matériaux sont performant du point de vue activité et sélectivité malgré leur désactivation précoce dans certains cas. Cette dernière est causée peut être par la formation de coke à la surface du catalyseur, par frittage des catalyseurs et par l'empoisonnement des centres actifs par l'un des intermédiaires de réaction. En effet, une température de réaction élevée provoquera la désactivation rapide des catalyseurs métalliques supportés en raison de la formation de coke à la surface et du frittage des sites métalliques, ce qui limitera leurs applications généralisées [31].

La régénération consiste à éliminer les dépôts de particule de carbone. Il s'agit donc de brûler les particules sans provoquer des contraintes thermiques excessives pour le matériau. Vu les résultats obtenus, nous avons remarqué, après régénération, que certains catalyseurs reprennent leur activité initiale alors que d'autres deviennent plus actifs. Des résultats similaires ont été obtenus avec des catalyseurs au rhodium supportés par des oxydes mixtes de cérium et de zirconium où il a été signalé qu'une certaine récupération de l'activité du catalyseur était possible, par traitement à l'O₂ (1 %) dans l'hélium, même à température ambiante [32]. Il a été démontré aussi que l'activité et la sélectivité du catalyseur à base de rhodium sont restaurées par oxydation dans des conditions douces suivie d'une réduction. Ceci est attribué à la combustion facile du carbone amorphe déposé sur le catalyseur

pendant la réaction [16, 25]. Donc, nous confirmons que la déposition du coke est la seule cause de la désactivation signalée de nos catalyseurs.

La fonction métallique et les propriétés acido-basiques des catalyseurs utilisés jouent un rôle important dans la réaction ESR [2, 33]. Il a été démontré que les performances catalytiques des catalyseurs sont principalement dues à l'augmentation de la basicité du support et à la réorganisation des sites acides. La présence d'un nouveau type de sites acides de Lewis de faible résistance sur les matériaux conduit à diminuer la production de précurseur de coke (éthylène). Ces études ont conclu que le support le plus basique conduit au rendement en H₂ le plus élevé et au coke le moins stable [12]. Aussi les différences dans les interactions entre l'éthanol et les sites acides du support peuvent modifier la sélectivité du produit dans l'ESR lorsque des matériaux de grande surface sont appliqués [18]. Nous savons aussi que les sites basiques favorisent la formation d'acétone à partir de l'acétaldéhyde par une voie de réaction de condensation-déshydrogénation de l'aldol. La condensation aldolique de l'acétone pourrait facilement se poursuivre sur les sites basiques pour former des oligomères qui se transforment en dépôts de carbone et bloquent les sites actifs pour le reformage de l'éthanol [16].

Dans cette étude, nous avons travaillé avec différents supports de propriétés différentes. Afin de donner des explications et des corrélations entre les résultats trouvés dans ce chapitre et les propriétés (acido-basiques, surface...) des catalyseurs, il fallait réaliser différentes analyses de caractérisation qui seront traitées dans le chapitre IV suivant.

Conclusion

Comme conclusion nous pouvons dire, après avoir réalisé la réaction ESR sur différents catalyseurs à base de nickel, que la nature du support influe fortement sur la composition des produits de la réaction. Les matériaux à base d'alumine suivent le chemin de déshydratation en formant l'éthylène comme produit majoritaire. Ces catalyseurs ayant une bonne activité ainsi qu'une bonne stabilité, présentent l'inconvénient de production élevée de l'éthylène, qui constitue la contrainte majeure dans leur utilisation. En outre, les autres catalyseurs présentent une forte sélectivité en H₂ mais avec une forte désactivation. Pour cela, à cause de plusieurs facteurs, il est difficile de classer les catalyseurs testés par ordre d'efficacité.

L'addition du lanthane dans les supports à base d'alumine n'est pas suffisante pour neutraliser tous les sites acides, qui favorisent les produits indésirables mais assure la stabilité de ces catalyseurs en inhibant la déposition du coke.

La régénération des catalyseurs avec l'oxygène est une méthode plus efficace pour récupérer et améliorer les propriétés du catalyseur. Après réactivation, une fois le coke éliminé de la surface, l'activité catalytique et la sélectivité en H₂ varient selon le type du support. A l'exception du catalyseur Ni/La-13 qui présente une légère diminution de son activité, les autres catalyseurs soit ils récupèrent leur activité initiale soit ils deviennent plus actifs. Cela indique qu'en reformage à la vapeur d'éthanol, il est possible de récupérer et améliorer l'activité du catalyseur avec un simple traitement d'oxydation.

Grace à leur sélectivité élevée en H₂ et aux très faibles rendements en éthylène, nous pouvons considérer Ni/La-27 et Ni/La-TiO₂ comme systèmes catalytiques les plus appropriés pour la réaction ESR par rapport aux autres catalyseurs. Toutefois, des travaux supplémentaires sont nécessaires pour identifier des méthodes permettant d'atténuer la formation de carbone (si on suppose que la formation de carbone est la seule cause de la désactivation) sur ces deux matériaux.

Références

1. D.Chen, W.Wang, and C.Liu, *Ni-encapsulated graphene chainmail catalyst for ethanol steam reforming*. International journal of hydrogen energy, 2019.**44**(13): p. 6560-6572.
2. James Anderson, *Supported Metals in Catalysis*. Catalytic science series ed. G. J.Hutchings. Vol. 5. 2005.
3. Y.M. Bruschi, et al., *Coupling exothermic and endothermic reactions in an ethanol microreformer for H₂ production*. Chemical Engineering Journal 2016.**294**: p. 97–104.
4. F.Liu, et al., *Study on the preparation of Ni-La-Ce oxide catalyst for steam reforming of ethanol*. International journal of hydrogen energy 2014. **39**: p. 10454-10466.
5. C.Zhang, et al., *Hydrogen production via steam reforming of ethanol on phyllosilicate-derived Ni/SiO₂: enhanced metal–support interaction and catalytic stability*. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2013.**1**: p. 161–173.
6. J.P. Breen, R. Burch, and H.M. Coleman, *Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications*. Applied Catalysis B: Environmental 2002.**39**: p. 65-75.
7. A.Haryanto, et al., *Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol*. Energy & Fuels 2005.**19**: p. 2098-2106.
8. M.C. Sanchez-Sanchez, R.M. Navarro, and J.L.G. Fierro, *Ethanol steam reforming over Ni/La–Al₂O₃ catalysts: Influence of lanthanum loading*. Catalysis Today, 2007.**129**: p. 336-345.
9. A.Bshish, et al., *Steam-reforming of ethanol for hydrogen production*. Review Chemical Papers, 2011. **65** (3): p. 251–266
10. G.Garbarino, et al., *Steam reforming of ethanol–phenol mixture on Ni/Al₂O₃: Effect of magnesium and boron on catalytic activity in the presence and absence of sulphur*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014.**147**: p. 813-826.
11. J.H.Song, et al., *Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni–X/Al₂O₃–ZrO₂ (X = Mg, Ca, Sr, and Ba) xerogel catalysts: Effect of alkaline earth metal addition*. Molecular Catalysis A: Chemical, 2016.**415**: p. 151-159.
12. F.Can, et al., *New active and selective Rh-REO_x-Al₂O₃ catalysts for ethanol steam reforming*. Journal Physical Chemistry C, 2008.**112**: p. 14145–14153.
13. N.Pinton, et al., *Ethanol steam reforming on nanostructured catalysts of Ni, Co and CeO₂: Influence of synthesis method on activity, deactivation and regenerability*. Catalysis Today 2017.**296**: p. 135–143.
14. L.Chen and S.D.Lin, *The ethanol steam reforming over Cu-Ni/SiO₂ catalysts: Effect of Cu/Ni ratio*. Applied Catalysis B: Environmental 2011.**106**: p. 639– 649.
15. E.TengKho, J.Scott n, and R.Amal, *Ni/TiO₂ for low temperature steam reforming of methane*. Chemical Engineering Science, 2016.**140**: p. 161–170.
16. A.M.Karima, et al., *A comparative study between Co and Rh for steam reforming of ethanol*. Applied Catalysis B: Environmental 2010.**96**: p. 441–448.
17. J.Kugai, S.Velu, and C.Song, *Low-temperature reforming of ethanol over CeO₂-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production*. Catalysis Letters 2005.**101**: p. 255-264.

18. A.S.Gonçalves, et al., *One-pot synthesis of mesoporous Ni-Ti-Al ternary oxides: Highly active and selective catalysts for steam reforming of ethanol*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017. **9**(7): p. 6079-6092.
19. N.Laosiripojana and S.Assabumrungrat, *Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental 2006.**66**: p. 29-39.
20. H.Song and U.S.Ozkan, *Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility*. Journal of Catalysis 2009.**261**: p. 66-74.
21. D.J.Pettigrew and D.L.Trimm, *The effects of rare earth oxides on the reverse water-gas shift reaction on palladium/alumina*.Catalysis Letters 1994.**28**: p. 313-319.
22. C.K.S.Choong, et al., *Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al₂O₃: II. Acidity/basicity, water adsorption and catalytic activity*. Applied catalysis A: General, 2011. **407**: p. 155-162.
23. A.Serrano-Lotina, et al., *Dry reforming of methane to syngas over La-promoted hydrotalcite clay-derived catalysts*. Internatinal Journal of Hydrogen Energy, 2012.**37**: p. 12342-12350.
24. M.Chen, et al., *Hydrogen generation by steam reforming of tar model compounds using lanthanum modified Ni/sepiolite catalysts*.Energy Conversion and Management 2019.**184**: p. 315–326.
25. H.Roh, et al., *Catalyst deactivation and regeneration in low temperature ethanol steam reforming with Rh/CeO₂–ZrO₂ catalysts*. Catalysis Letters, 2006. **110**: p. 1-6.
26. Anthony Le Valant, *Production d'hydrogene par vaporeformage du bioethanol brut*. 2008, Université de Poitiers.
27. C.Quan, et al., *Ethanol steam reforming on Ni/CaO catalysts for coproduction of hydrogen and carbon nanotubes*. International Journal of Energy Research 2019.**43**(3): p. 1-17.
28. L.Maoshuai , et al., *Hydrogen production from ethanol steam reforming over nickel based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds*. International Journal of Hydrogen Energy 2010.**35**: p. 6699-6708.
29. Z.Ferencz, et al., *Reforming of ethanol on Co/Al₂O₃ catalysts reduced at different temperatures*. Journal of Catalysis 2018.**358**: p. 118–130.
30. ZongyuanLui, et al., *Chapitr 5- Catalysts for the steam reforming of ethanol and other alcohols*, in *Ethanol*. 2019, Elsever. p. 133-158.
31. Y.Ping, et al., *Effect of template on catalytic performance of La_{0.7}Ce_{0.3}Ni_{0.7}Fe_{0.3}O₃ for ethanol steam reforming reaction*. Journal of Rare Earths, 2019. **37**(6): p. 594-601.
32. Raquel Olivera Fraile, *Actividad y estabilidad de catalizadores para obtención de hidrógenoporoxidaciónparcial y reformado de etanol*. 2012, Université Autónoma de Madrid.
33. C.Mingqiang, et al., *Hydrogen production from ethanol steam reforming: Effect of Ce content on catalytic performance of Co/Sepiolite catalyst*. Fuel 2019.**247**: p. 344–355.

Chapitre IV

Caractérisations des

matériaux catalytiques

Introduction

Dans cette partie de notre travail, nous présentons, nous discutons et nous exploitons les résultats des différentes analyses réalisées. Nous présentons l'étude de la caractérisation des supports qui sera suivie par celle des catalyseurs. L'objectif principal de cette partie est de discuter l'effet de l'ajout de lanthane et de la phase active (nickel) respectivement sur les propriétés des supports et des catalyseurs.

IV.1 Caractérisation des supports

Afin de connaître la structure et les propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés pour supporter la phase active et ainsi déterminer leur influence sur les propriétés du solide final et sur son activité catalytique, nos supports ont été caractérisés par deux techniques analytiques à savoir la mesure de la surface spécifique (BET) et la diffraction des rayons X (DRX).

IV.1.1 Mesure de la surface spécifique

Les propriétés texturales des différents supports ont été déterminées par des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K. Dans le tableau IV-1 sont résumées les valeurs de la surface spécifique, du volume poreux et de la taille moyenne des différents supports oxydes et oxydes mixtes utilisés.

Les oxydes non modifiés avec du lanthane, à l'exception de l'oxyde de titane, possèdent pratiquement les mêmes valeurs de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre moyen des pores. En outre, l'oxyde de titane présente une surface spécifique et un volume poreux très faibles mais avec un remarquable diamètre moyen des pores par rapport aux autres oxydes.

Il est important d'avoir une grande surface spécifique des matériaux après l'imprégnation du métal. C'est pourquoi, nous avons comparé la surface spécifique des oxydes seuls à celle des oxydes modifiés avec lanthane. Les résultats expérimentaux trouvés indiquent que l'ajout de lanthane aux différents supports, γ -Al₂O₃, TiO₂, TiO₂-Al₂O₃ et CeO₂-Al₂O₃, produit des changements importants dans les paramètres de texture à l'exception du support TiO₂. En effet, nous signalons une diminution significative de la surface spécifique et du volume des pores des supports modifiés. Cette diminution peut être justifiée par le fait que

l'agrégat du modificateur (lanthane) diminue la surface en recouvrant les pores [1]. Par contre, l'imprégnation de TiO₂ avec du lanthane ne modifie pas beaucoup la surface spécifique.

La figure IV-1 présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des supports oxydes. Pour l'ensemble des oxydes, avant et après modification avec lanthane, les isothermes d'adsorption sont de type IV avec présence de boucle d'hystérésis de type H1, suggérant la présence de mésopores cylindriques uniformes [2-4]. Par contre, les isothermes d'adsorption de l'oxyde de titane, avant et après modification avec lanthane (TiO₂ et La-TiO₂), sont de type V avec une boucle d'hystérésis étroite de type H1 dans le domaine de la pression relative supérieure, qui indique une forte condensation capillaire due au remplissage et à la vidange des molécules N₂ de la matrice poreuse, donc ils présentent un profil typique d'un agglomérat [5]. D'après la figure IV-2, l'évolution du volume poreux en fonction des diamètres poreux met en évidence une porosité constituée de mésopores à l'exception de l'oxyde de titane qui présente des macropores. Par ailleurs, nous constatons que l'ajout du lanthane n'a pas d'influence sur la taille moyenne des pores. En outre et d'après l'exploitation BJH, comme le montre la figure IV-2, la taille des pores de TiO₂ et La-TiO₂ est hétérogène et non uniforme, par conséquent la distribution de la taille des pores indique la présence de la propriété macroporeuse.

Tableau IV- 1: Résultats de BET des oxydes.

Support	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{PORE} (cm ³ g ⁻¹)	D _{PORE} (nm)
Al ₂ O ₃	291	0,80	10,60
La-Al ₂ O ₃	244	0,60	9,90
TiO ₂	55	0,40	25,20
La-TiO ₂	41	0,30	28,60
TiO ₂ -Al ₂ O ₃	299	0,70	9,60
La-TiO ₂ -Al ₂ O ₃	238	0,60	9,20
CeO ₂ -Al ₂ O ₃	302	0,70	8,36
La-CeO ₂ -Al ₂ O ₃	238	0,50	8,30

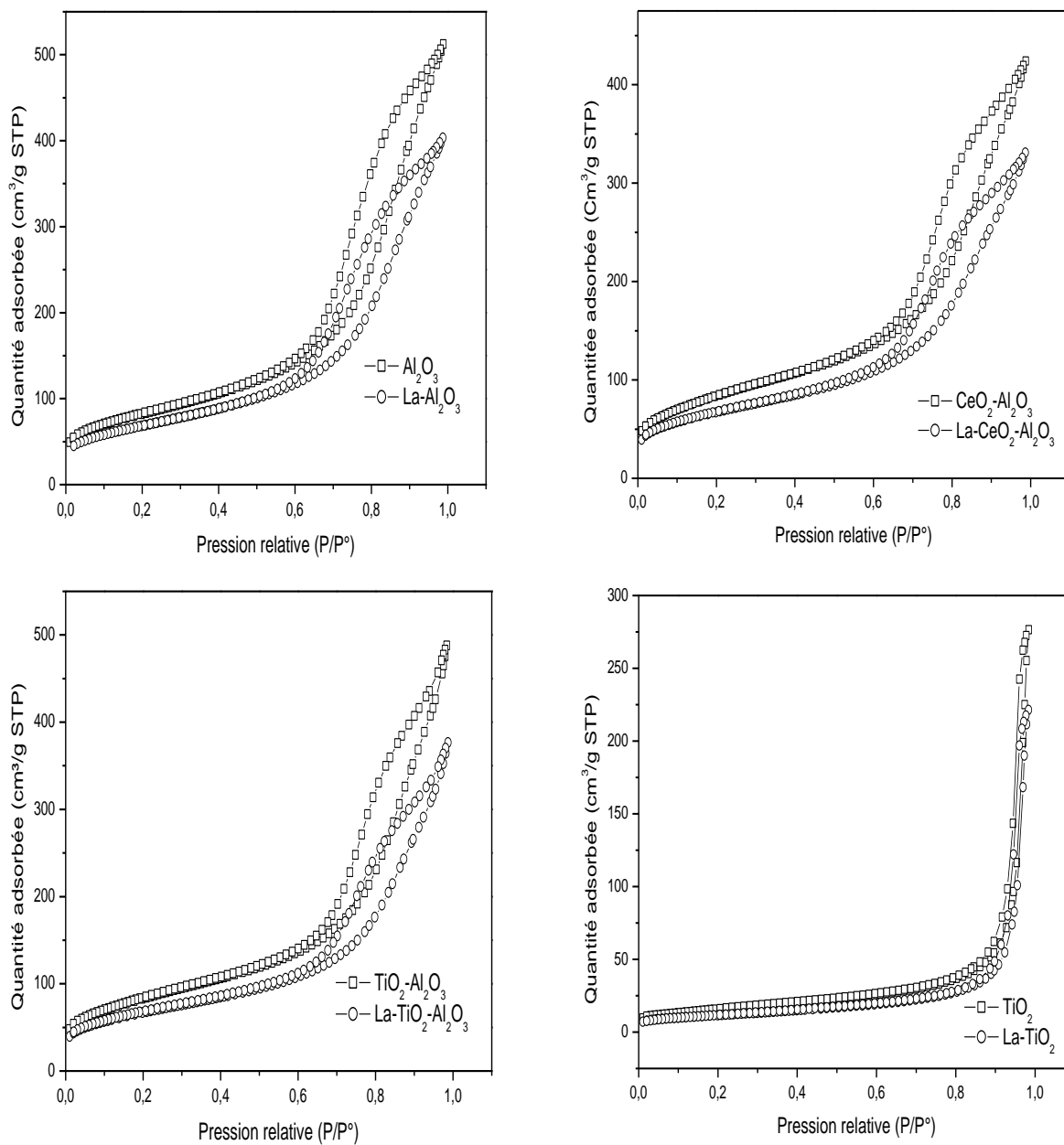


Figure IV- 1: Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 des oxydes.

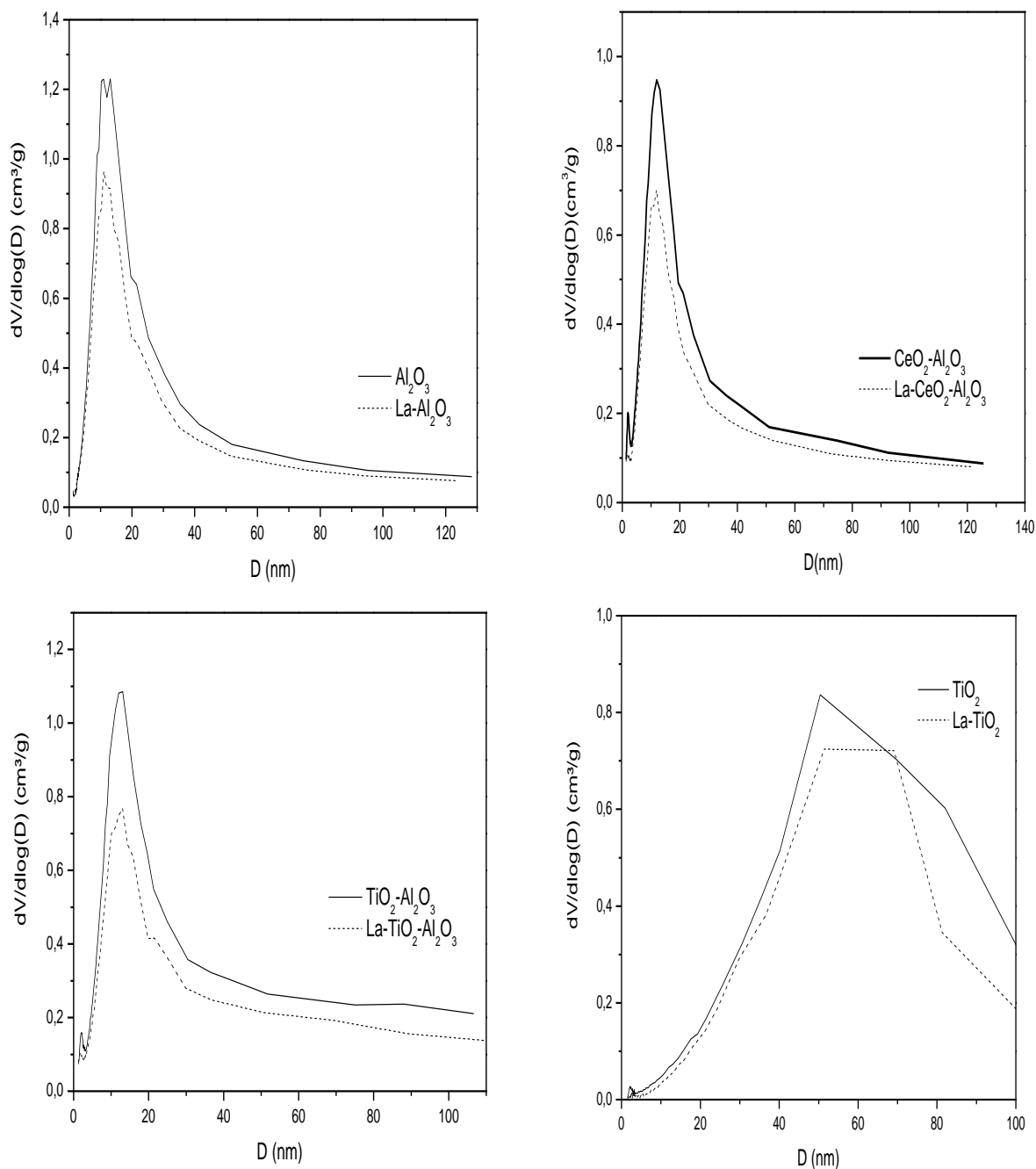


Figure IV- 2: Distribution BJH de taille des pores des oxydes.

Les surfaces spécifiques des minéraux argileux sont liées au nombre et à la taille des pores internes et externes qu'ils contiennent. Le nombre total des micropores (diamètre des pores ≤ 2 nm) et des mésopores ($2 \text{ nm} < \text{diamètre des pores} < 50 \text{ nm}$) a une importance primordiale sur les surfaces des argiles, par contre la contribution des macropores (largeur des pores $\geq 50 \text{ nm}$) est négligeable.

Tableau IV- 2: Résultats de BET des supports argileux.

Échantillon	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{PORE} (cm ³ g ⁻¹)	D _{PORE} (nm)
brute 27	8	0,02	13,90
purifiée-27	52	0,12	15
Al-27	93	0,08	3,40
La-Al-27	38	0,04	4,40
brute 13	80	0,09	4,90
purifiée -13	54	0,15	13
Al-13	175	0,15	3,30
La-Al-13	108	0,10	3,40

D'après les résultats obtenus (tableau IV-2), nous constatons que les argiles modifiées avec le complexe d'aluminium, présentent une surface spécifique plus importante que celle des argiles brutes et purifiées. Par contre, le diamètre moyen des argiles diminue après leur modification. Ces résultats pourraient être expliqués par la présence de micropores, au fait qu'une partie des espèces de silice et d'alumine provenant de la désilication et de la désalumination a été intercalée dans la zone intercouche de l'argile et que des piliers d'oxyde sont formés pendant la calcination [6, 7].

Une diminution de la surface BET est observée entre l'échantillon intercalé et l'échantillon modifié avec lanthane. Cette différence est essentiellement due soit à une diminution de la microporosité soit à l'agglomération du lanthane dans les pores [8].

Par ailleurs, nous remarquons que l'addition de lanthane diminue la surface spécifique et le volume poreux mais n'influe pratiquement pas sur la taille des pores.

D'après la figure IV-3, les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des argiles intercalées et modifiées avec du lanthane sont de type IV avec des boucles d'hystérésis de type H3 associées à la condensation capillaire dans les mésopores d'agrégats en plaques à capillaires ouverts en forme de fente [9, 10]. Ces isothermes sont similaires à ceux rapportées par d'autres études [11-13].

A partir des isothermes, nous déduisons que les échantillons sont constitués de mésopores. Dans la même figure IV-3, nous présentons la distribution BJH de la taille des pores des échantillons Al-13, La-Al-13, Al-27 et La-Al-27. Nous remarquons, que la distribution est très homogène. Pour les deux types d'argile, il y a présence des mésopores dont la taille moyenne des pores était autour de 4 nm.

Par ailleurs, nous constatons une diminution de l'intervalle d'hystérésis après l'addition de lanthane. Du fait de la présence des micropores, cette réduction pourrait être due à la déposition des particules de lanthane sur ces micropores.

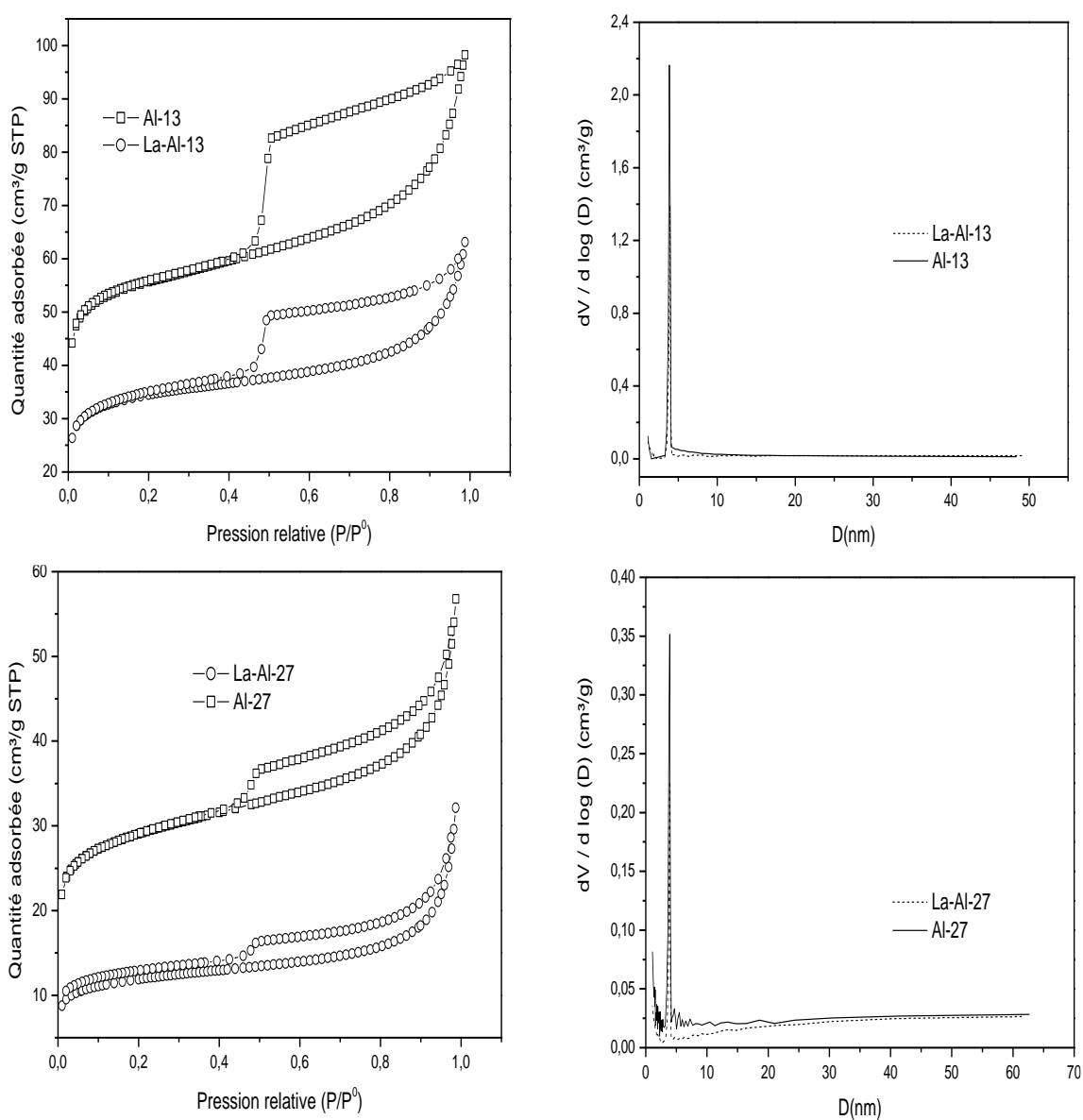


Figure IV- 3: Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 et distribution de la taille des pores des bentonites 13 et 27.

IV.1.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX nous permet de vérifier les phases des oxydes préparés, ainsi que leur structure cristallographique. Nous avons analysé par DRX les supports oxydes et oxydes mixtes avant et après l'ajout de lanthane.

La figure IV-4 présente les diffractogrammes des supports Al_2O_3 et $\text{La-Al}_2\text{O}_3$. Les raies de diffraction de γ -alumine ont été clairement observées dans les deux diffractogrammes (a) et (b), aucun changement sur la structure d'alumine. Le diffractogramme (b) montre que le lanthane n'est pas détecté, ce qui peut être expliqué soit par une bonne dispersion du lanthane à la surface du support soit par le fait que le lanthane est à l'état amorphe.

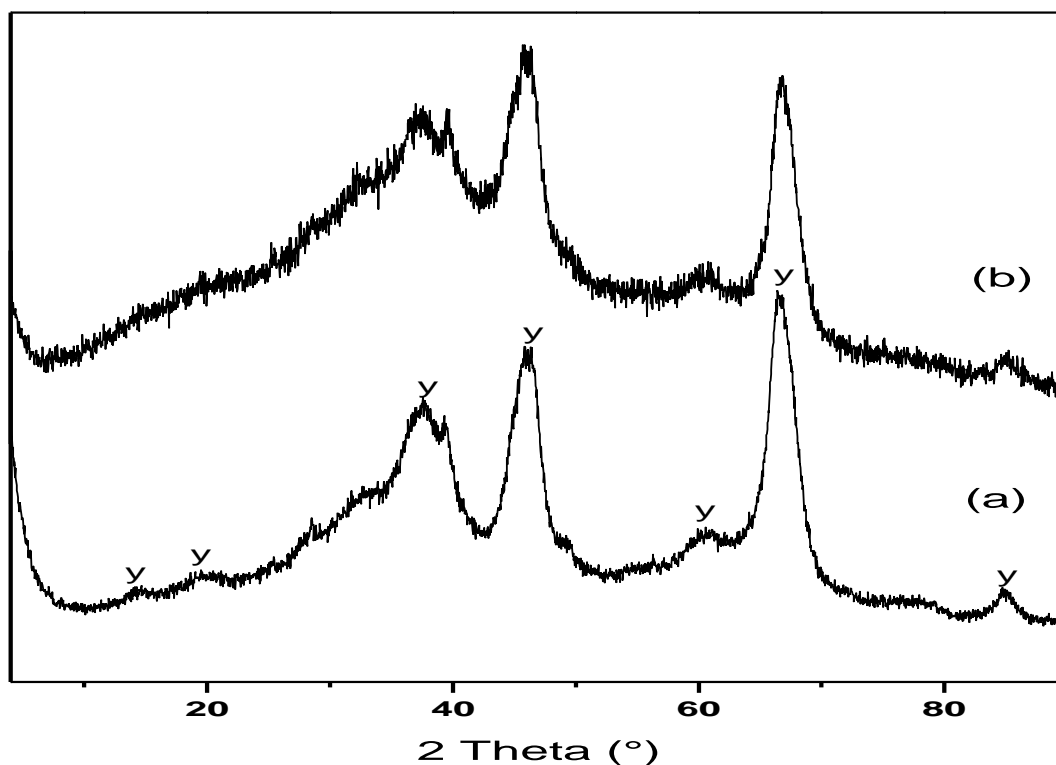


Figure IV- 4: Diffractogrammes de Al_2O_3 (a) et de $\text{La-Al}_2\text{O}_3$ (b) ; y : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

D'après la figure IV-5, nous remarquons que les deux diffractogrammes de l'oxyde de titane TiO_2 avant et après addition du lanthane, montrent seulement les deux phases cristallographiques à savoir l'anatase et la rutile. Cependant, aucun pic correspondant aux phases de lanthane n'est détecté. Ce dernier résultat confirme qu'il n'y a pas d'interaction entre TiO_2 et lanthane. Dans ce contexte, une étude a proposé que l'ion lanthanide ne puisse pas entrer dans le réseau du TiO_2 pour remplacer l'ion Ti^{4+} [9, 14, 15]. Dans cette étude, les résultats ont révélé que les structures de TiO_2 sont à peine affectées par le dopage au lanthane,

ce qui indique qu'il est difficile pour les ions de La^{3+} (rayon ionique : 0,115 nm) de remplacer Ti^{4+} (rayon ionique : 0,068 nm) et d'entrer dans la structure du réseau cristallin du titane. Par contre, dans une autre étude, il a été suggéré que l'ion La^{3+} peut s'introduire dans le TiO_2 pendant sa formation et provoquer l'augmentation des paramètres du réseau TiO_2 et du volume cellulaire [10, 16], ce qui entraîne la formation de défauts structuraux. Dans notre cas, la phase de l'élément lanthane n'est pas détectée dans la figure IV-5, ce qui revient d'une part à la bonne dispersion de La^{3+} sur TiO_2 sous forme de petit amas La_2O_3 et d'autre part la technique DRX n'est pas assez sensible pour détecter un tel mineur changement.

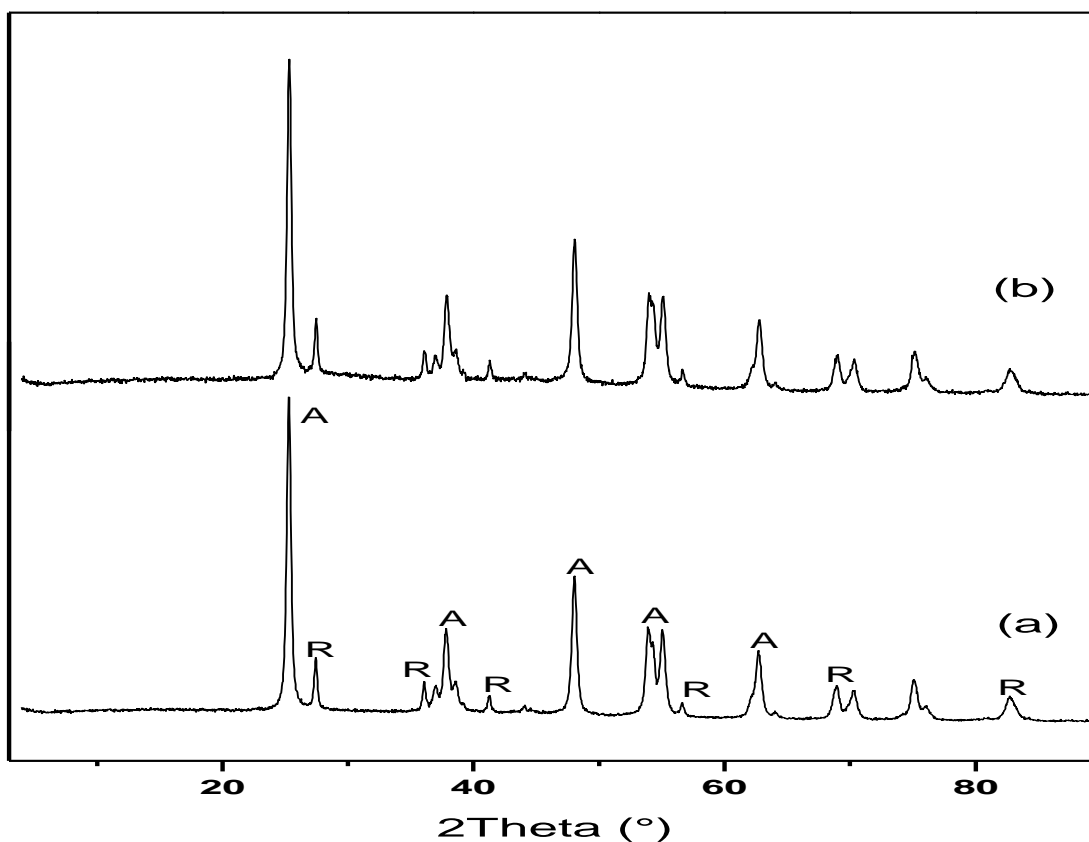


Figure IV- 5: Diffractogrammes de support TiO_2 (a) et de La-TiO_2 (b) ; A: anatase ; R: rutile.

La figure IV-6 regroupe les diffractogrammes de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de $\text{La-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en présence des deux diffractogrammes de l'oxyde TiO_2 et de l'oxyde Al_2O_3 à titre de comparaison. Nous remarquons, d'après les diffractogrammes, qu'il y a présence seulement des pics caractéristiques de l'oxyde TiO_2 (anatase et rutile) et de l'oxyde Al_2O_3 (γ -alumine). Les deux oxydes ont été observés comme des phases d'intensité moyenne. Aucun pic caractéristique d'interaction entre les deux oxydes ne figure sur les diffractogrammes. Ces résultats sont pratiquement similaires à ceux rapportés par Rajeev Kumar et al [17,18], qui ont

observé que les pics caractéristiques des oxydes de terres rares ne sont pas définis. Nous pouvons donc supposer que l'oxyde de lanthane est bien dispersé à la surface et non incorporé dans la structure.

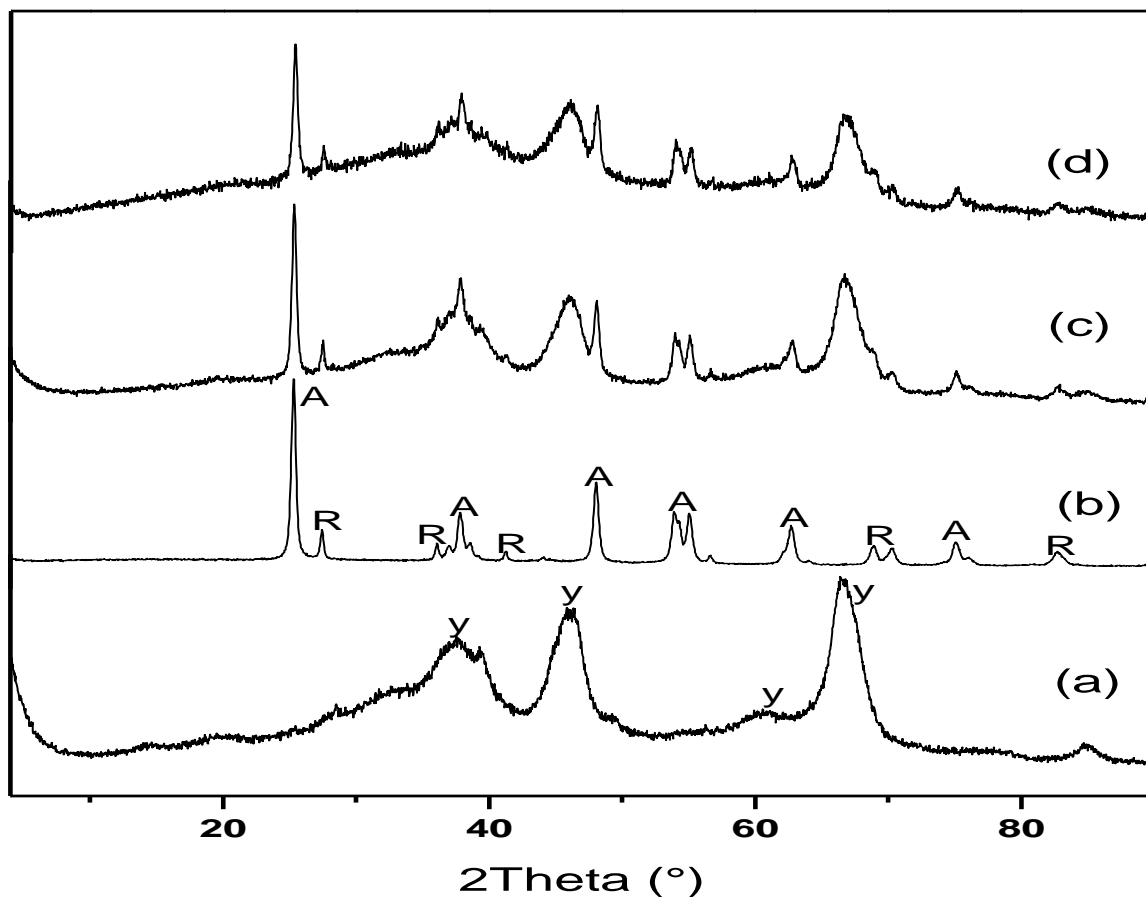


Figure IV- 6: Diffractogrammes de support Al_2O_3 (a), TiO_2 (b), $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) et $\text{La-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (d); y: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; A: anatase; R: rutile.

La figure IV-7 montre les diffractogrammes DRX de l'échantillon $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ avant et après dopage au lanthane. Les deux diffractogrammes sont identiques avec présence des pics caractéristiques des deux oxydes à savoir $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et CeO_2 . Toutefois, l'intensité des pics $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est assez faible par rapport à ceux de CeO_2 qui est bien cristallisé. En effet, il n'y a aucun changement dans la largeur totale des pics ou distorsions dans le réseau $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et CeO_2 , ce qui signifié la non incorporation (pas d'interaction) entre les deux oxydes. Par ailleurs, aucun pic de lanthane n'est observé à cause peut être à sa bonne dispersion à la surface des deux oxydes ou à son état amorphe.

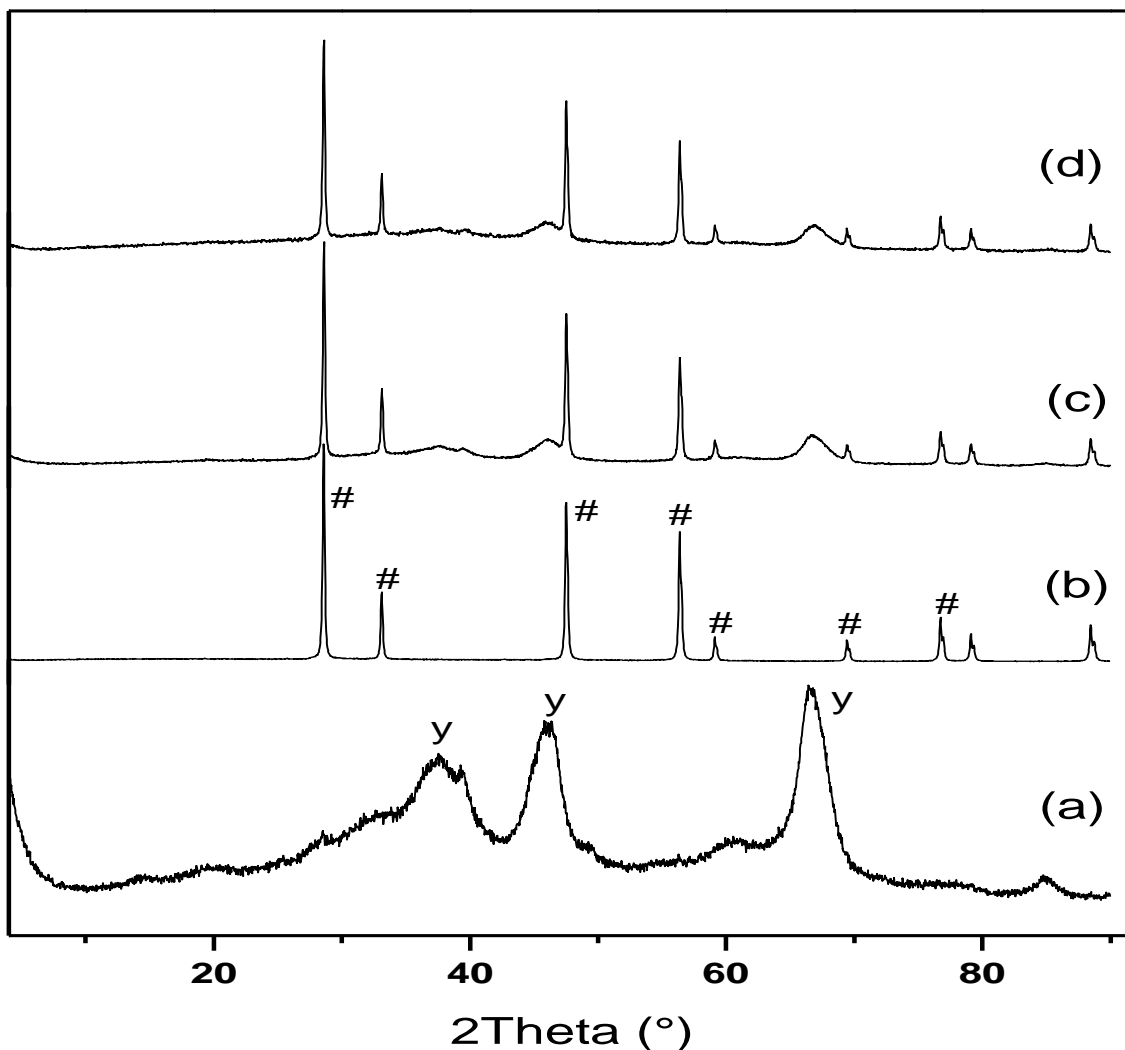


Figure IV- 7: Diffractogrammes de supports Al_2O_3 (a), CeO_2 (b), $CeO_2-Al_2O_3$ (c) et $La-CeO_2-Al_2O_3$ (d) ; #: CeO_2 ; y: $\gamma-Al_2O_3$.

De nombreux travaux antérieurs [19, 20] ont montré la difficulté de relier la structure réelle des argiles à la forme et à la position des réflexions présentes sur un diagramme de diffraction X. Pour lever les ambiguïtés, les échantillons sont soumis à des prétraitements thermiques ou chimiques qui modifient sélectivement les distances entre feuillets selon la nature minéralogique de l'argile. Pour cela nous avons changé les différents cations disponible dans l'interfeuillé par les cations de sodium.

Les diffractogrammes des argiles précurseurs (bentonite naturelle et bentonite purifié sodique) (figure IV-8) révèlent la présence des minéraux argileux et de phases cristallines essentiellement sous forme de tectosilicates (quartz, feldspath,...). La bentonite sodique de Maghnia (figure IV-8(a)) présente des pics caractéristiques similaires à ceux de la forme brute. Là encore, le modèle de diffraction de la montmorillonite est celui qui contribue le plus

au profil DRX. Il est également possible de remarquer que les pics de certaines impuretés, telles que le quartz et le feldspath, ont sensiblement diminué, prouvant ainsi l'efficacité de la sédimentation [21]. Nous n'avons pas éliminé complètement toutes les impuretés. Il est probable que leur fine granulométrie a rendu impossible une séparation totale. La comparaison entre les diffractogrammes des deux bentonites brute et purifiée a montré que dans cette dernière la montmorillonite a un pic plus large. En addition, les espaces basales sont $d_{(001)} = 12,38 \text{ \AA}$ ($2\theta = 7,14^\circ$) et $d_{(001)} = 14,98 \text{ \AA}$ ($2\theta = 5,9^\circ$) respectivement pour la bentonite purifiée et pour la bentonite brute. Cette diminution de l'espacement basale $d_{(001)}$ indique une perte de molécules d'eau inter-couche lors du remplacement des cations échangeables comme ceux du sodium (Na^+) [13]. La diminution de la distance entre les feuillets de la bentonite conduit à une diminution de la surface spécifique confirmée par l'analyse BET.

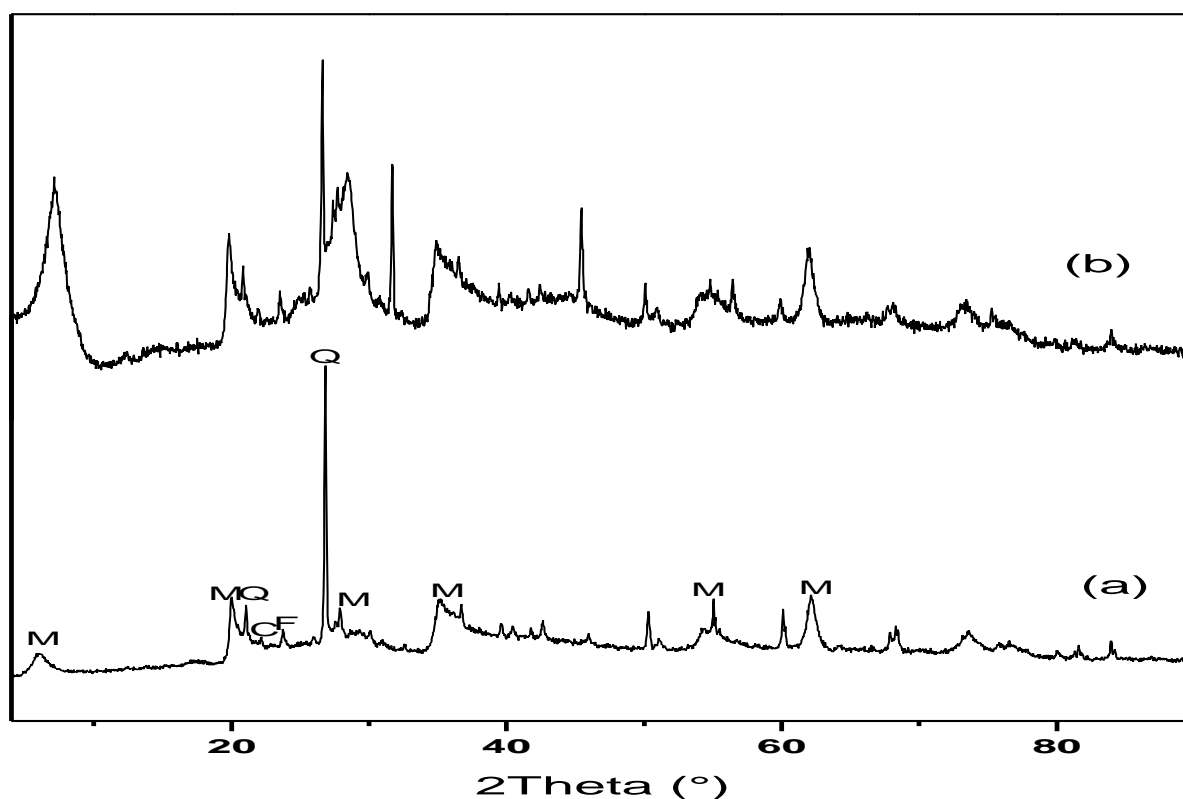


Figure IV- 8: Diffractogrammes de bentonite de Maghnia : naturelle(a), purifiée sodée(b) ; Q : quartz; M: Montmorillonite; C: Cristobalite et F: Feldspar.

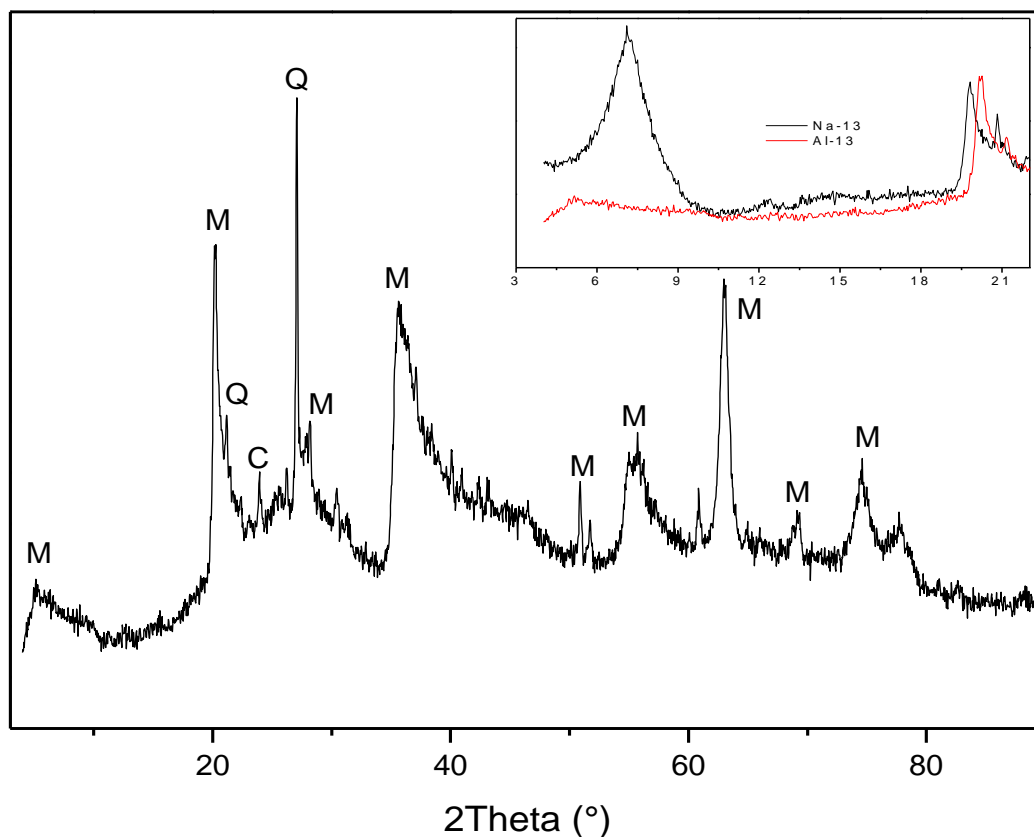


Figure IV- 9: Diffractogramme de la bentonite de Maghnia intercalée avec Al; Q : quartz; M: Montmorillonite et C: Cristobalite.

Notre intérêt va se porter sur le premier pic de diffraction qui correspond au plan $d_{(001)}$ du groupe d'argile caractérisant la distance interfoliaire. Selon la figure IV-9, le solide intercalé avec l'aluminium montre un diffractogramme typique aux argiles à piliers en alumine. Après intercalation au complexe d'aluminium, l'espacement basal passe de 12,38Å à 17,46 Å. L'intercalation est confirmée par l'augmentation de l'espace basale ainsi que par les résultats de BET où il y avait une augmentation de la surface spécifique.

Les diffractogrammes de la bentonite brute et purifiée de Mostaganem, présentés sur la figure IV-10, indiquent la présence des pics de montmorillonite et des impuretés (quartz, calcite..). En ce qui concerne la distance basale (d_{001}), elle augmente après purification où elle passe de 12,73 Å à 14,9 Å avec un déplacement vers les faibles 2 thêta. Cette augmentation induit une hausse de la surface spécifique. Ce dernier résultat est en accord avec celui de l'analyse BET où nous avons mentionné que la surface spécifique augmente après purification.

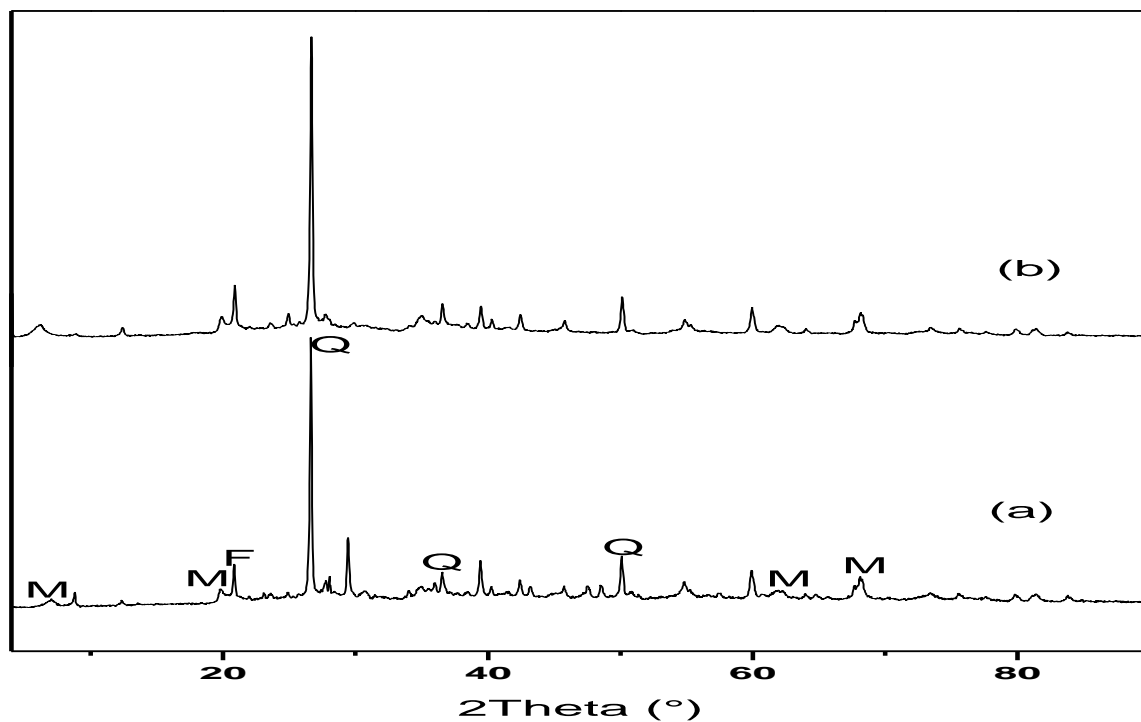


Figure IV- 10: Diffractogrammes de la bentonite de Mostaganem : brute(a), purifié(b) ; Q : quartz, M: Montmorillonite et F: Feldspar.

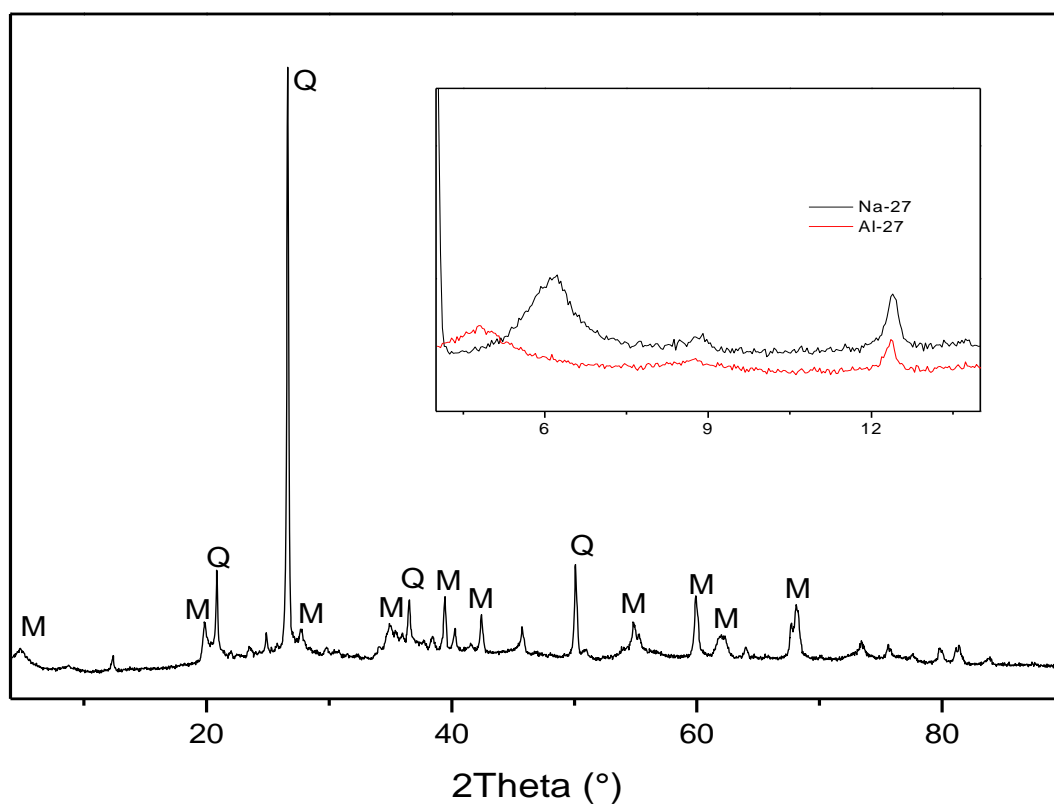


Figure IV- 11: Diffractogramme de la bentonite de Mostaganem intercalée avec Al ; Q : quartz et M: Montmorillonite.

Le but de l'intercalation est d'améliorer la surface spécifique en augmentant l'espace basale de la bentonite. D'après la figure IV-11, nous signalons un décalage de 2 θ vers la gauche ce qui confirme une augmentation de la distance basale (18,49 Å) et par conséquent un accroissement de la surface spécifique (tableau IV-2).

En général, l'intercalation est confirmée soit par l'augmentation de l'espace basale soit par le grand développement du réseau microporeux ou par l'augmentation de la surface spécifique. Dans notre cas, nous avons remarqué à la fois l'augmentation de l'espace basale et de la surface spécifique, ce qui confirme que nous avons réussi à réaliser une bonne intercalation pour les deux bentonites.

L'analyse par DRX des deux bentonites intercalées et dopées par l'addition du lanthane, est représentée par la figure IV-12. Les diffractogrammes sont semblables à ceux des bentonites intercalées. Aucun pic de lanthane n'a été signalé sur les diffractogrammes signifiant peut être sa bonne dispersion ou qu'il se trouve à l'état amorphe.

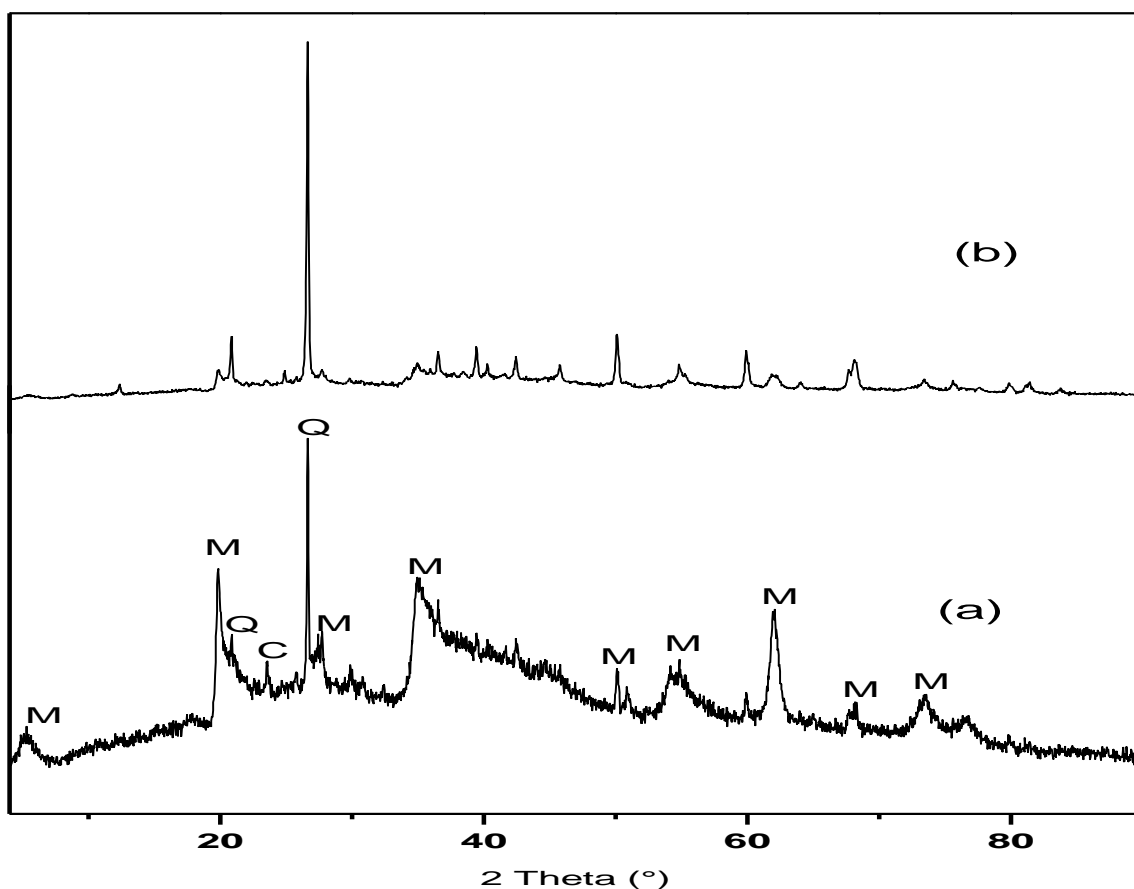


Figure IV- 12: Diffractogrammes de l'argile modifiée avec lanthane : Maghnia(a), Mostaganem(b) ; Q : quartz; M: Montmorillonite et C: Cristobalite.

IV.2 Caractérisation des catalyseurs

Les catalyseurs ont été aussi caractérisés par différentes méthodes d'analyse à savoir l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), l'analyse par mesure de la surface spécifique (BET), l'analyse thermogravimétrique sous oxygène (TPO), l'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) in situ et l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).

IV.2.1 Spectroscopie infrarouge (FT-IR)

L'acétonitrile est une base faible, cette molécule interagit avec les sites acides de Lewis et de Brønsted par l'intermédiaire de la paire d'électrons isolés située sur l'atome d'azote, ce qui entraîne une augmentation du nombre d'ondes des modes d'étirement ν (CN). Cette augmentation est due à un renforcement de la liaison $C\equiv N$ provoqué par la réhybridation des orbitales de l'azote, entraînant une augmentation de la résistance de la composante σ -bonds [22]. Lors de l'adsorption de l'acétonitrile sur les catalyseurs, des bandes se sont développées dans la région $2350\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ des spectres FTIR, qui correspond à l'étirement du groupe CN de CD_3CN en interaction avec les sites acides de Lewis et de Brønsted. Cette interaction provoque un déplacement de la bande de vibration d'étirement du CN vers des nombres d'ondes plus élevés. La coordination avec les cations métalliques accessibles entraîne des décalages d'environ $30\text{ à }60\text{ cm}^{-1}$ (l'acétonitrile adsorbé sur les sites de Lewis), tandis que lors de la coordination avec un groupe hydroxyle, on observe des déplacements d'environ $10\text{ à }30\text{ cm}^{-1}$ (l'acétonitrile adsorbé sur les sites de Brønsted). En raison de sa petite taille, l'acétonitrile est fréquemment utilisé et appliqué avec succès pour la caractérisation des différents oxydes [23-27]. Une complication de l'utilisation des CD_3CN est la possibilité d'échange H/D avec la surface, mais ce processus ne se produit qu'à des températures très élevées [25-27].

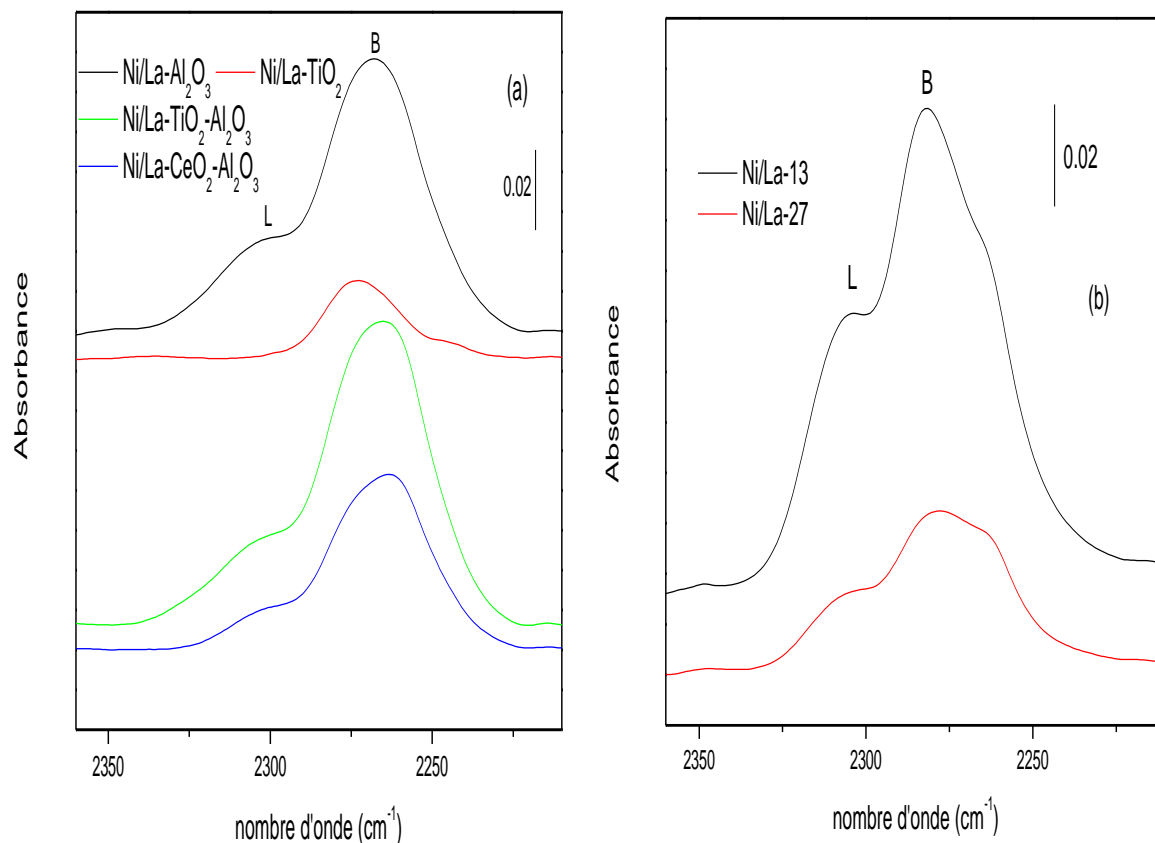


Figure IV- 13: Spectres FTIR de CD_3CN adsorbé sur différents catalyseurs : les catalyseurs à base oxyde(a), les catalyseurs à base argile(b) ; L : sites de Lewis ; B : sites de Brønsted.

La figure IV-13 illustre les spectres IR de l'acétonitrile adsorbé sur les différents catalyseurs. Les trois échantillons $Ni/La-Al_2O_3$, $Ni/La-CeO_2-Al_2O_3$ et $Ni/La-TiO_2-Al_2O_3$ (figure IV-13 (a)) présentent une forte bande symétrique de mode $\nu(C-N)$ à 2267 cm^{-1} , par contre le catalyseur Ni/TiO_2 présente la même bande à 2273 cm^{-1} mais très faible à celles des catalyseurs précédents. Cette bande reflète l'interaction de l'acétonitrile avec les groupes OH caractérisant les sites acides de Brønsted. En outre, il existe une deuxième bande à environ 2300 cm^{-1} correspondant à l'acétonitrile coordonné sur les sites acide de Lewis.

Le catalyseur à base de la bentonite de Maghnia $Ni/La-13$ (figure IV-13(b)) présente des bandes (2276 cm^{-1} et 2307 cm^{-1}) plus intenses et plus larges par rapport à celles des autres catalyseurs, ce qui signifie une grande quantité d'acide de Brønsted et de Lewis. Par ailleurs, une bande symétrique à 2274 cm^{-1} d'intensité sensiblement plus faible est bien résolue dans le spectre, correspondant à l'interaction du groupe C-N avec les sites de Brønsted pour $Ni/La-27$.

Tableau IV- 3: Densité et force des sites acides des catalyseurs.

Catalyseur	Sites de Lewis		Sites de Brønsted	
	Q (μmol/g)	C.G (cm ⁻¹)	Q (μmol/g)	C.G (cm ⁻¹)
Ni/La-Al ₂ O ₃	17	2306,80	105	2269,70
Ni /LaTiO ₂	0	2300,70	25	2272,40
Ni/La-TiO ₂ -Al ₂ O ₃	17	2307,10	117	2269,00
Ni/La-CeO ₂ -Al ₂ O ₃	7	2303,10	76	2265,80
Ni /La-13	39	2307,40	152	2275,50
Ni-La/27	12	2305,5	53	2273,7

Q : quantité ; C.G : centre de gravité

La force de la liaison de l'acétonitrile aux sites acides se traduit par le déplacement du mode d'étirement de $\nu(\text{C-N})$ vers des fréquences plus élevées. La détermination quantitative de la concentration des sites acides titrés par l'acétonitrile a été estimée à partir de l'absorbance intégrée des bandes composites à environ 2310 et 2270 cm^{-1} . Les coefficients d'extinction utilisés sont 2,05 $\text{cm} \mu\text{mol}^{-1}$ et 3,6 $\text{cm} \mu\text{mol}^{-1}$, pour la bande CN d'acétonitrile liée, respectivement aux sites de Brønsted et aux sites de Lewis [28].

Dans le tableau IV-3 sont résumés les quantités des sites et les valeurs de centre de gravité (sommet du spectre d'adsorption) pour les différents catalyseurs. La densité des sites acides de Lewis est assez faible comparativement avec celle des sites acides de Brønsted pour tous les catalyseurs. Nous remarquons, qu'il n'y a pas de changement dans la densité des sites acides de Lewis mais une légère augmentation de la densité des sites acides de Brønsted en comparant les deux catalyseurs Ni/La-Al₂O₃ et Ni/La-TiO₂-Al₂O₃, ce qui signifie peut être que l'addition de titane influe sur l'acidité de Brønsted et pas sur l'acidité de Lewis. D'autre part il y a une diminution de la concentration des deux acidités en passant de Ni/La-Al₂O₃ au Ni/La-CeO₂-Al₂O₃. Ce dernier résultat est peut être lié à la présence de l'oxyde de cérium. En outre, signalons que Ni/La-TiO₂ est le seul catalyseur qui ne contient pas des sites acides de Lewis et qui présente la plus faible quantité des sites acides de Brønsted.

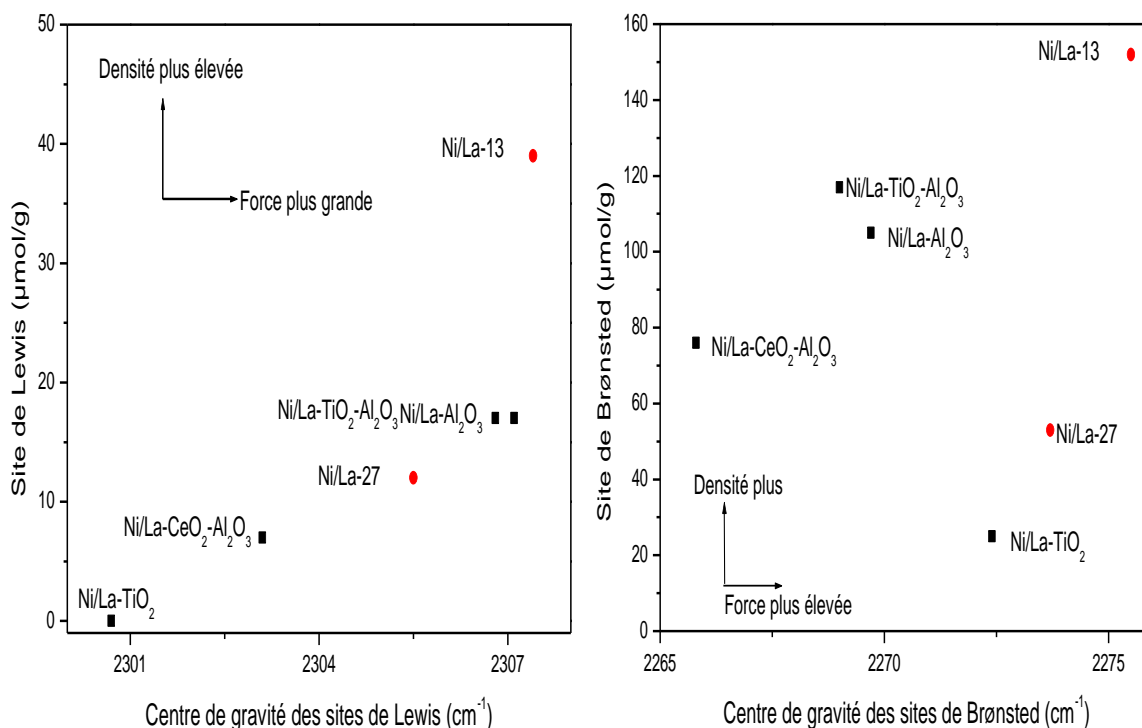


Figure IV- 14: Force relative des sites acides des différents catalyseurs.

Le centre de gravité des deux bandes composites a également été déterminé, comme une mesure de la force moyenne des sites acides. Il faut signaler que plus le centre de gravité est élevé, plus l'acidité est forte [29]. La figure IV-14 présente la classification de la force des sites de Brønsted et de Lewis, où nous avons remarqué que le catalyseur à base de la bentonite de Maghnia présente une forte force et une grande quantité dans les deux sites. Le catalyseur Ni/La-TiO₂ possède une force nulle pour les sites de Lewis et une force remarquable pour les sites de Brønsted. D'après la figure, la classification de la force des deux sites est comme suit :

- Brønsted : Ni/La-13 > Ni/La-27 > Ni/La-TiO₂ > Ni/La-Al₂O₃ > Ni/La-TiO₂-Al₂O₃ > Ni/La-CeO₂-Al₂O₃
- Lewis : Ni/La-13 > Ni/La-Al₂O₃ > Ni/La-TiO₂-Al₂O₃ > Ni/La-27 > Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ > Ni/La-TiO₂.

IV.2.2 Mesure de la surface spécifique

La figure IV-15 montre les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ des catalyseurs. Les profils illustrent clairement que les isothermes sont presque identiques à

celles des supports correspondant. Tous à l'exception de Ni/La-TiO₂ ont montré des isothermes d'adsorption de type IV, typiques des matériaux mésoporeux, mais avec des profils d'hystérésis différents. Celles de Ni/La-Al₂O₃ de Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ et de Ni/La-TiO₂-Al₂O₃ sont de type H1 (l'annexe A-1), généralement liées à des agglomérats de particules homogènes, tandis que les isothermes des échantillons Ni/La-13 et Ni/La-27 présentent une boucle de type H3, caractéristique des particules agglomérées en forme de plaques, typiques des argiles à piliers. L'isotherme de Ni/La-TiO₂ est de type V, caractéristique d'une très faible interaction d'adsorption, avec une hystérésis étroite à $p/p_0 > 0,9$, liée à des macropores (diamètre > 50 nm) formés entre des particules (inter-particulaires). Les distributions de la taille des pores de Ni/La-Al₂O₃, de Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ et de Ni/La-TiO₂-Al₂O₃ étaient assez semblables, unimodales et larges (5-50 nm) avec des maximal d'environ 12 nm, et celle de Ni/La-TiO₂ était également similaire, mais a été déplacée vers des pores de plus grands diamètres (20-100 nm, maximum à 60 nm). Les isothermes de Ni/La-Bentonite, d'après la figure IV-15 (c et d) sont de type IV et indiquent une large distribution de la taille des pores des mésopores (probablement interparticulaire). La fermeture forcée de la branche de désorption près de $p/p_0 = 0,4$, en raison de l'effet de résistance à la traction (Tensile Strength Effect EST) [30], implique qu'une partie de l'azote adsorbé s'évapore par des ouvertures plus petites que la valeur limite d'EST de 3,8 nm, indiquant que les espaces interlaminaires de l'argile sont plus petits que cette valeur (c.-à-d. que les piliers sont plus courts que 3,8 nm).

Tous les échantillons sont pratiquement exempts de micropores, comme le montre l'analyse t-plot, qui indique un volume de micropore inférieur à 0,01 cm³/g dans tous les cas (tableau A-1). Dans le tableau IV-4 sont résumées les valeurs de la surface spécifique, du volume poreux et de la taille du pore des catalyseurs. D'après les résultats, nous signalons une légère diminution de la surface spécifique après la déposition du nickel à l'exception de Ni/La-TiO₂ et de Ni/La-27 qui ont gardé les mêmes surfaces que celles de leur supports correspondant dopés au lanthane (tableaux IV-1 et IV-2). Cette diminution signifie une modification des propriétés texturales des échantillons [31]. Cependant le lanthane stabilise la surface spécifique de Ni/La-TiO₂ et Ni/La-27 pendant le dépôt de Ni.

Fait intéressant, les propriétés des systèmes Ni/La-TiO₂-Al₂O₃ et Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ et de leur évolution sont assez similaires à celles du système Ni/La-Al₂O₃ et très différentes de celles de Ni/La-TiO₂. Ceci revient peut être à la méthode de synthèse où nous avons obtenu

des surfaces externes pratiquement similaire à celle de l'alumine seule. La faible valeur de surface spécifique du matériau Ni/La-TiO₂ est liée à la présence de macropores.

La distribution BJH des tailles des pores des catalyseurs Ni/La-13 et Ni/La-27 est une distribution homogène où presque tous les pores possèdent le même diamètre. Par contre, dans le cas de Ni/La-TiO₂, nous remarquons une distribution hétérogène avec un large intervalle avec la présence de macropores.

Remarque : les isothermes de Ni/La-TiO₂-Al₂O₃ et de Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ sont présentées dans l'annexe.

Tableau IV- 4: Résultats de BET des catalyseurs.

Catalyseur	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{PORE} (cm ³ g ⁻¹)	D _{PORE} (nm)
Ni/La-Al ₂ O ₃	209	0,50	9,50
Ni/La-TiO ₂	42	0,30	26,40
Ni/La-TiO ₂ -Al ₂ O ₃	227	0,50	8,50
Ni/La-CeO ₂ -Al ₂ O ₃	219	0,40	7,70
Ni/La-A27	36	0,05	5,80
Ni/La-A13	81	0,08	3,90

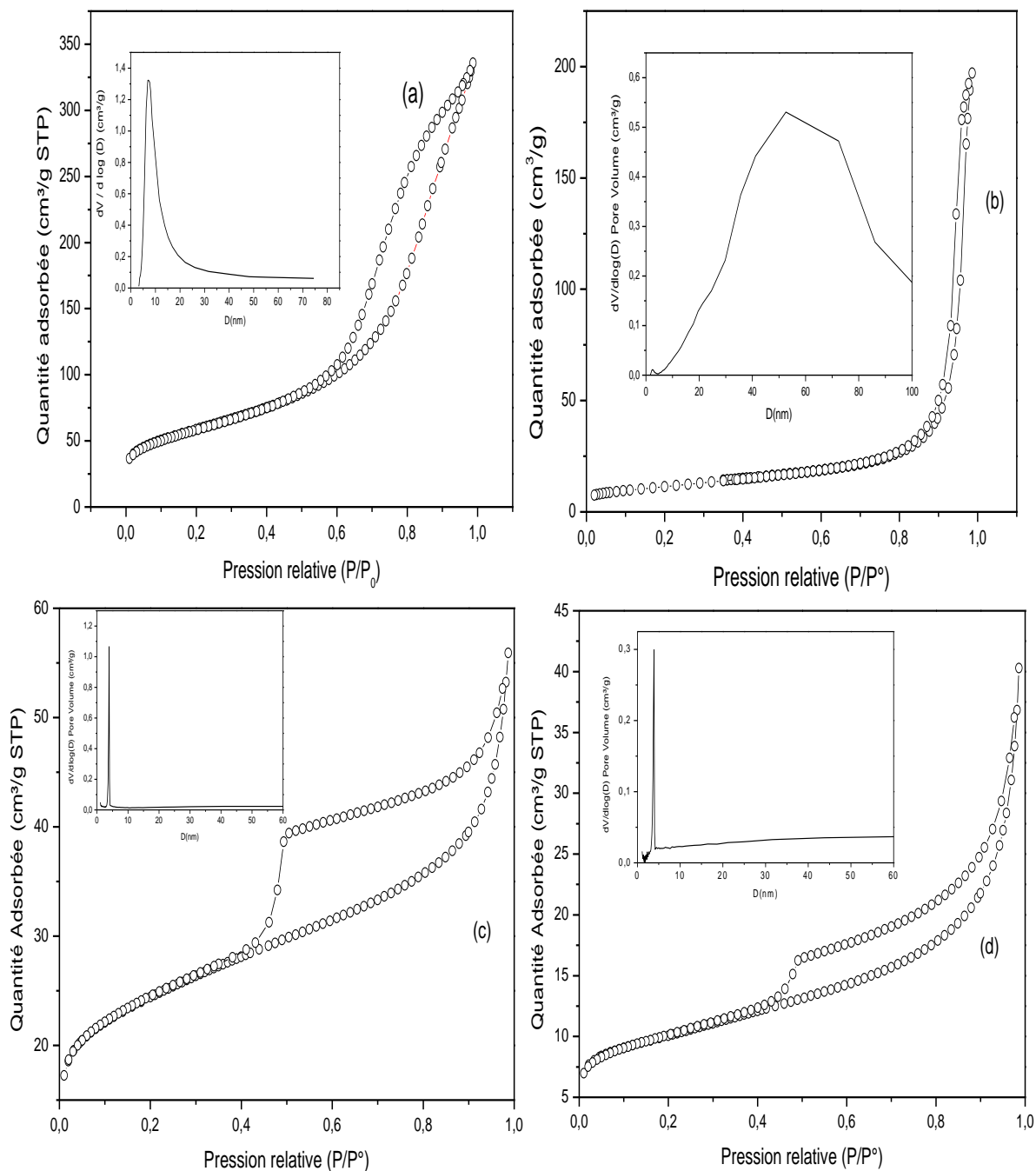


Figure IV- 15: Profils isothermes des catalyseurs: Ni-La/Al₂O₃(a), Ni-La/TiO₂(b), Ni-La/Al-13(c), Ni-La/Al-27(d).

IV.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes DRX des différents catalyseurs, d'après la figure IV-16, montrent des pics correspondant à γ -Al₂O₃ et à un mélange de phases anatase et rutile respectivement pour Ni/La-Al₂O₃ et Ni/La-TiO₂. En revanche, le diffractogramme de Ni/La-TiO₂-Al₂O₃ ne montre que les pics des phases γ -Al₂O₃ et TiO₂, ce qui signifie qu'il n'y

aprobablement pas d'interaction entre les deux oxydes. Les pics correspondant à des phases de nickel n'ont pas été détectés dans les diffractogrammes DRX, ce qui suggère une forte dispersion des espèces de nickel à la surface du support, formant des espèces amorphes ou des particules dont la taille est inférieure à la limite de détection de la diffraction des rayons X, ou que la teneur en métal est très petites pour permettre leur détection [32]. De plus, aucun pic caractéristique de lanthane n'a été détecté, ce qui indique que les espèces de lanthane étaient amorphes ou bien dispersées [33].

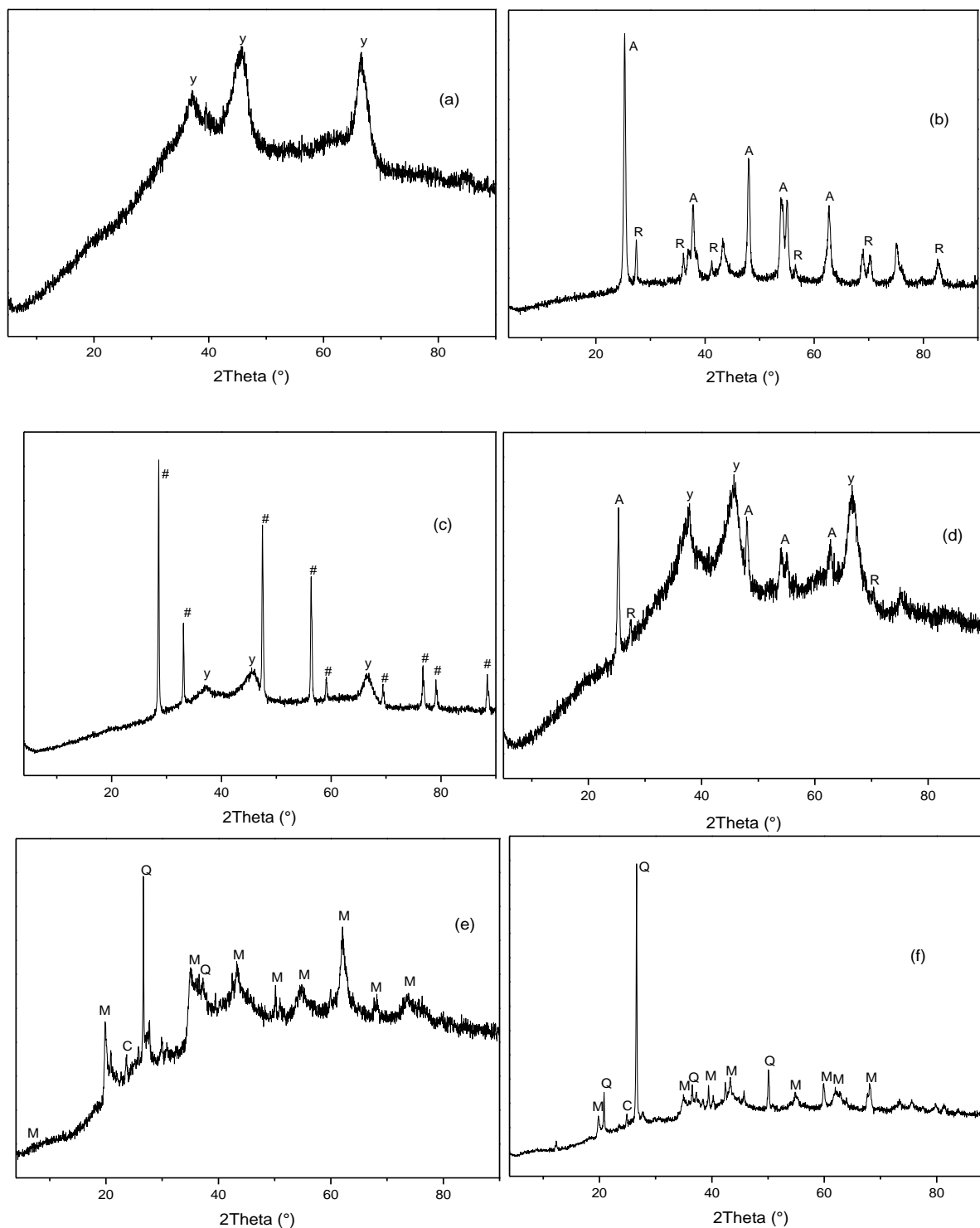


Figure IV- 16: Diffractogrammes des différents catalyseurs : Ni /La-Al₂O₃(a), Ni/La-TiO₂(b), Ni /La-CeO₂-Al₂O₃(c), Ni /La-TiO₂-Al₂O₃(d), Ni /La-13(e), Ni /La-27(f); y : y -Al₂O₃; A : anatase; R : rutile; # :CeO₂; Q : quartz; M: montmorillonite et C: cristobalit.

IV.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

En général, l'analyse par microscopie électronique, nous permet d'avoir une idée sur l'homogénéité des échantillons, la taille des particules et la distribution en taille des particules.

Par contre l'abondance ainsi que la répartition des espèces présentes sont vérifiées par l'analyse EDX. Cette dernière est une méthode locale (sur environ $1 \mu\text{m}^3$) dont les avantages sont d'obtenir rapidement un résultat avec de faibles quantités d'échantillon. Par contre, cette analyse n'est réellement quantitative que sur des échantillons massifs et plans [34]. Dans ce travail, nous avons analysé, par la technique MEB, seulement quatre échantillons (catalyseurs) parmi les six catalyseurs préparés et testés.

❖ **Ni/La- Al_2O_3**

La figure IV-17 montre que le catalyseur Ni/La- Al_2O_3 présente une structure uniforme, qui correspond la surface de l'alumine, Il n'y a aucune distinction évidente dans la morphologie pour le lanthane et le nickel. En outre, l'analyse EDX focalisée sur une seule zone (Figure IV-18) montre clairement la présence de La, de Ni et de Al avec des différents rapports. Le spectre EDX révèle un seul pic d'émission d'aluminium (1500 eV), deux pics d'émission de lanthane (4500 eV et 5000 eV) et trois pics d'émission de nickel (900 eV, 7500 eV et 8300 eV). Donc nous ne pouvons pas estimer ni l'homogénéité ni la distribution du nickel et du lanthane dans le catalyseur en se basant uniquement sur l'analyse d'une seule zone de l'échantillon.

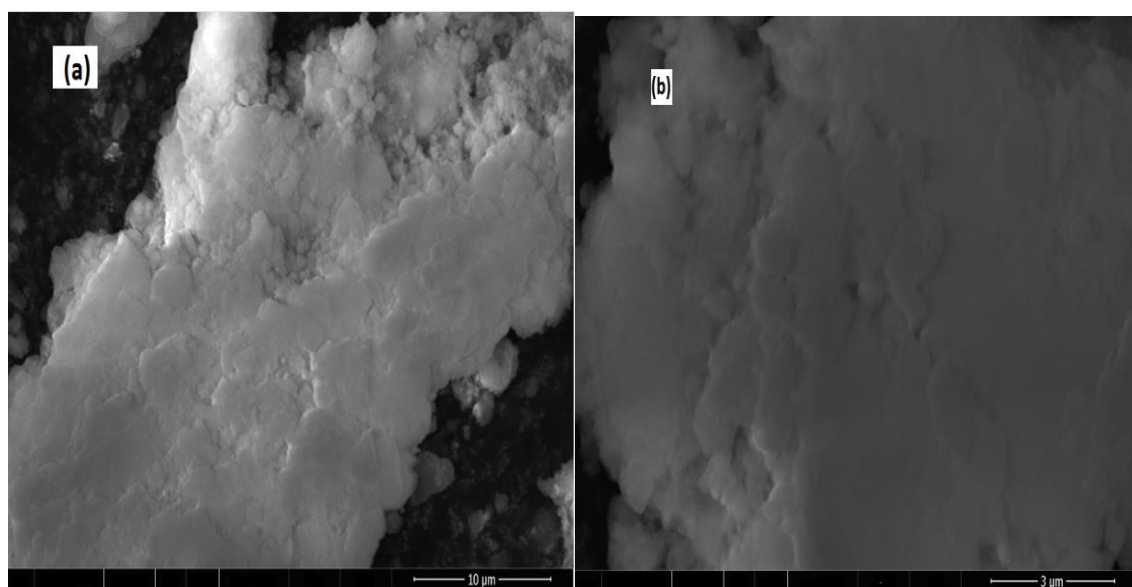


Figure IV- 17: Clichés de l'analyse MEB du catalyseur Ni/La- Al_2O_3 .

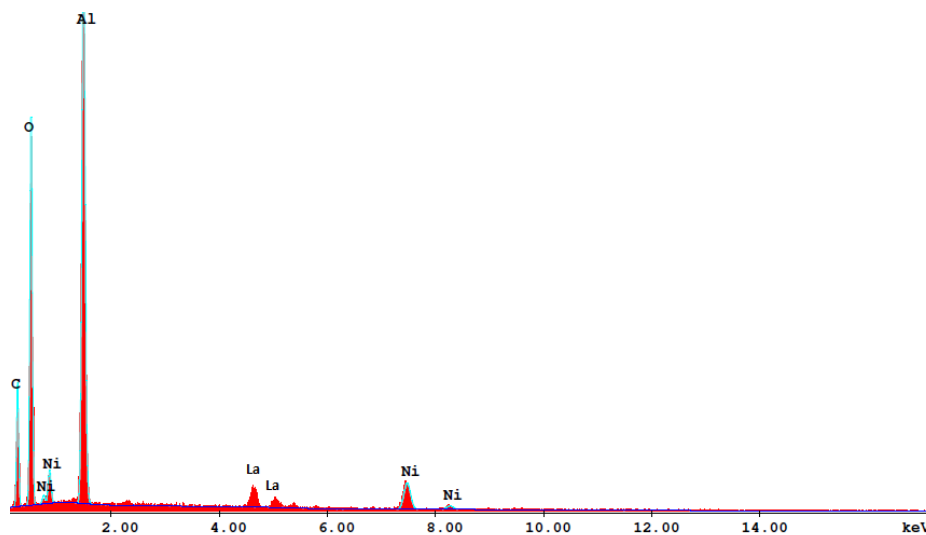


Figure IV- 18: Analyse EDX du catalyseur Ni/La-Al₂O₃.

❖ Ni/La-TiO₂

D'après le cliché de la figure IV-19, nous remarquons des agrégats de surface plus dense représentant ainsi le support TiO₂ et des petits grains qui désignent à la fois le nickel et le lanthane. En effet, le cliché montre bien qu'il y a une hétérogénéité de dimension des particules présentes sur la surface du support. Cependant, l'analyse EDX focalisée sur une zone de l'échantillon (figure IV-20), montre seulement les pics d'émission de Ti de Ni. Par ailleurs, les deux pics d'émission de lanthane et de titane sont situés dans la même position à savoir 4500 eV et 5000 eV et par conséquent les pics d'émission de lanthane sont superposés à ceux de titane et n'apparaissent pas sur le spectre.

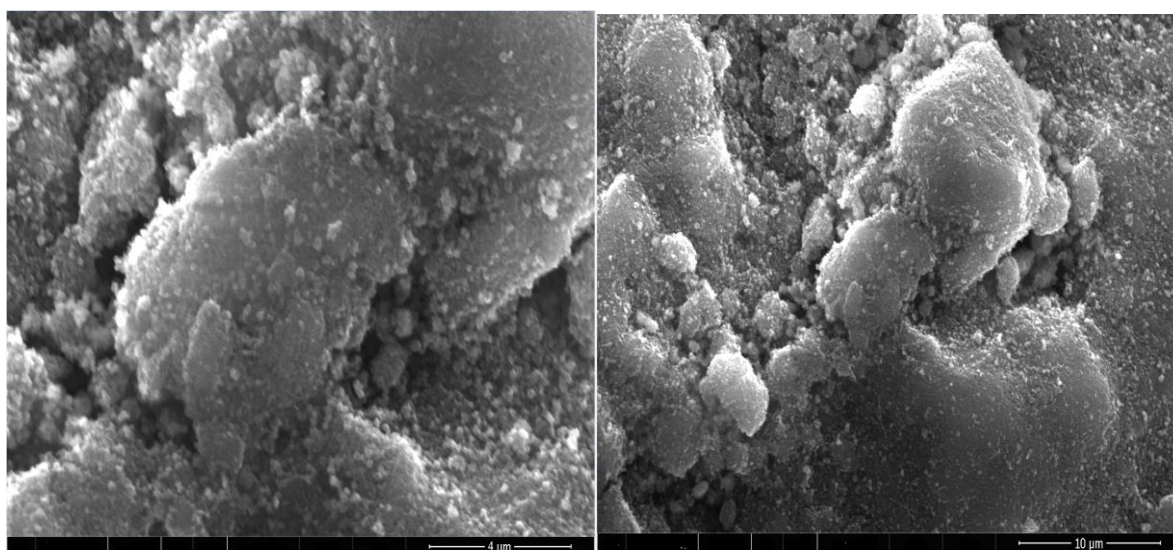


Figure IV- 19: Clichés MEB du catalyseur Ni-La/TiO₂.

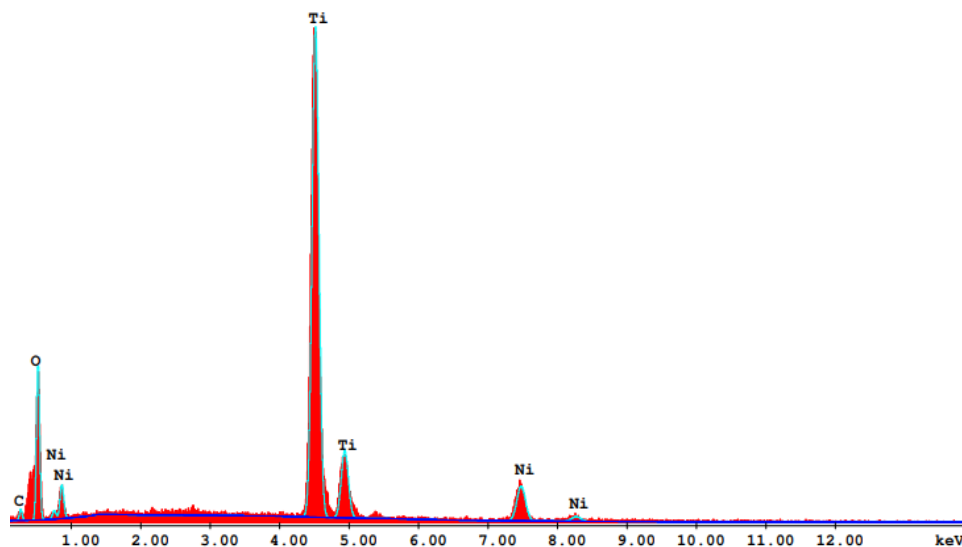


Figure IV- 20: Analyse EDX du catalyseur Ni/La-TiO₂.

❖ **Ni/La-TiO₂-Al₂O₃**

Le catalyseur Ni/La-TiO₂-Al₂O₃ présente une morphologie uniforme où les particules de métal se dispersent uniformément sur la surface d'après la figure IV-21 (a et b). Par ailleurs, nous constatons que le catalyseur possède une porosité bien claire sur la surface. Selon la figure IV-21 (b), nous ne pouvons pas distinguer entre les constituants du catalyseur. Par contre, l'analyse EDX (figure IV-22) révèle la présence de tous les éléments à savoir Al, Ti, Ni et La.

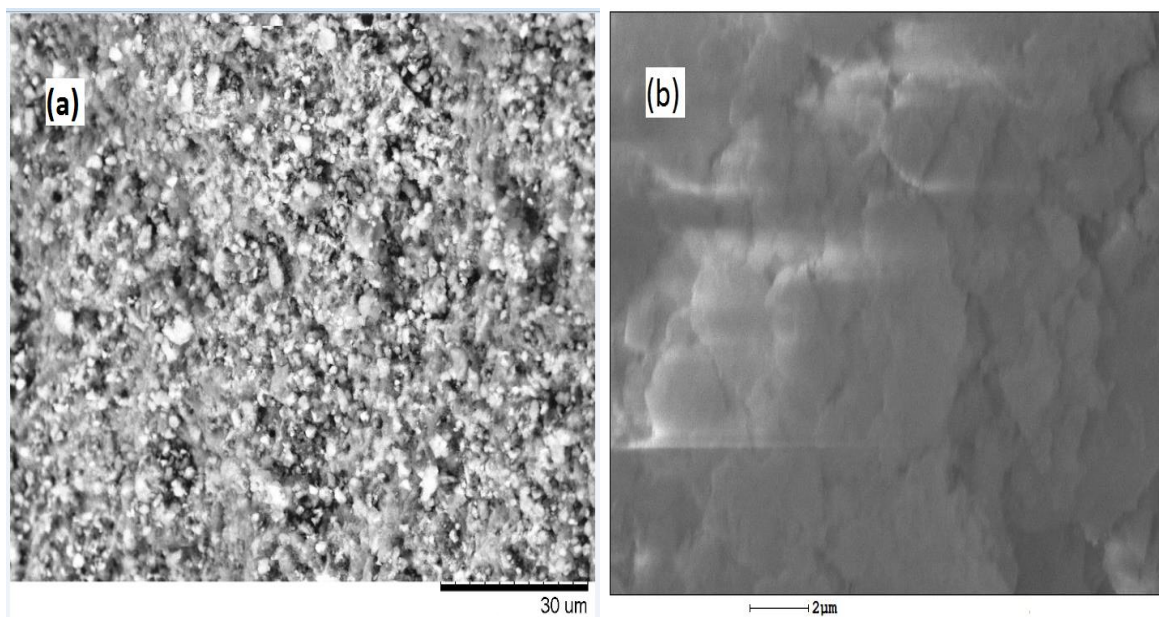


Figure IV- 21: Clichés MEB du catalyseur Ni /La-TiO₂-Al₂O₃.

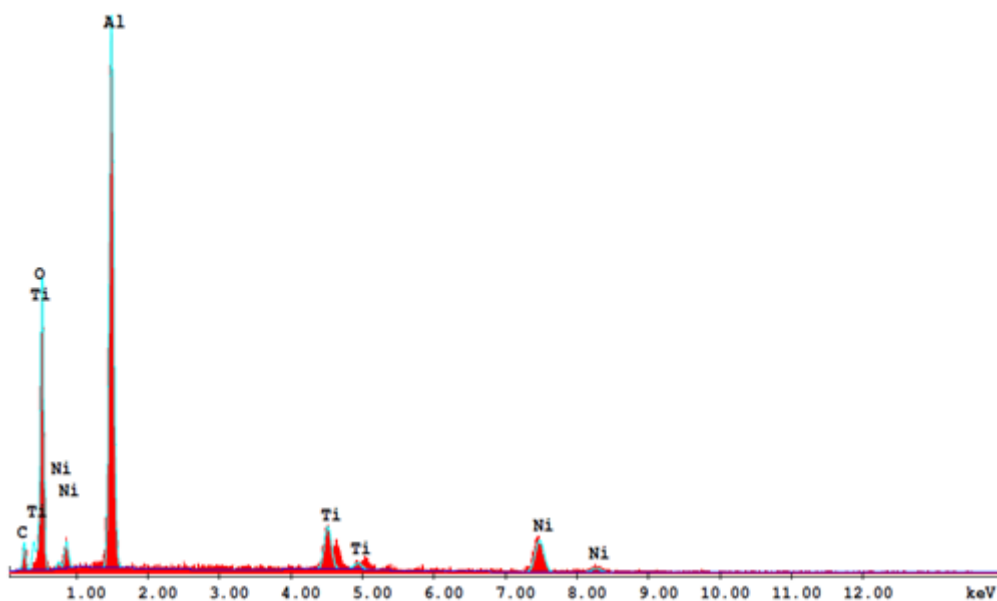


Figure IV- 22: Analyse EDX du catalyseur Ni/La-TiO₂-Al₂O₃.

❖ **Ni-La/Al-27**

Selon les clichés MEB (figure IV-23), le catalyseur à base d'argile possède des plaquettes de morphologie assez irrégulière, désordonnée sans aucune forme particulière dont nous pouvons facilement distinguer entre elles. Donc notre échantillon présente une structure lamellaire unique [6].

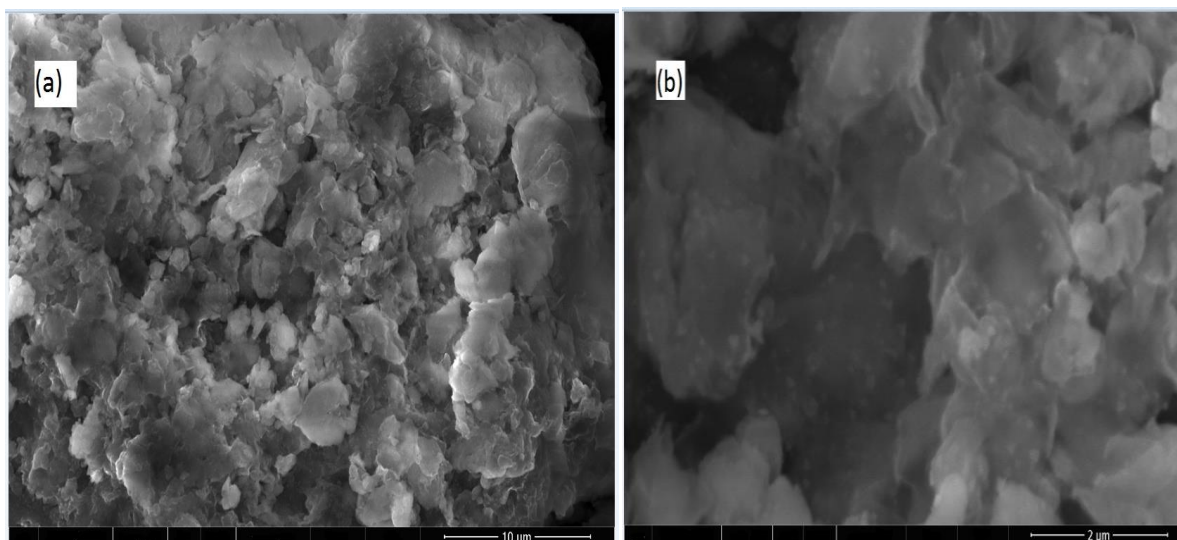


Figure IV- 23: Clichés MEB du catalyseur Ni/La-27.

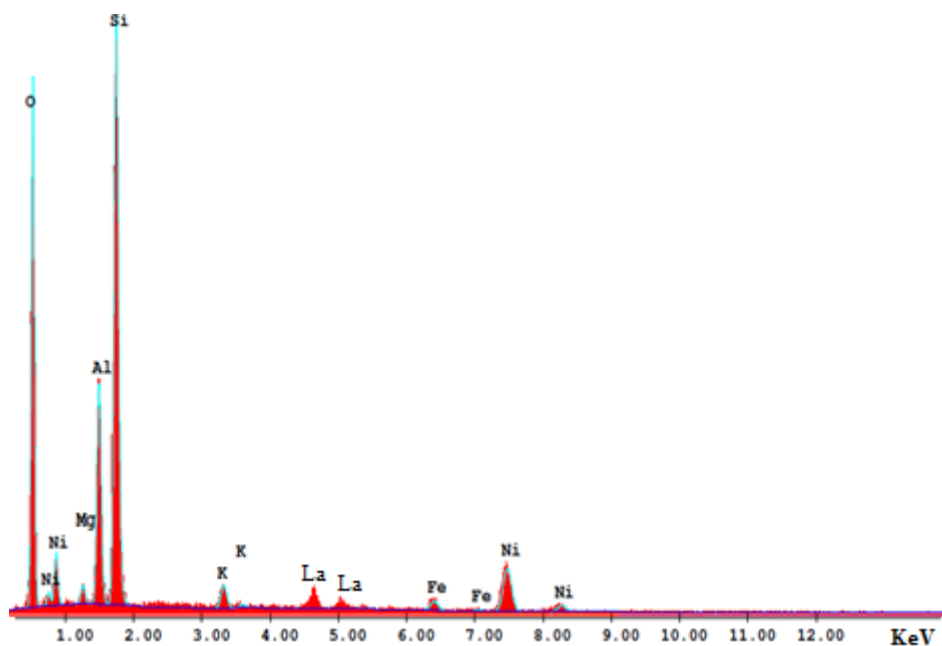


Figure IV- 24: Analyse EDX du catalyseur Ni/La-27.

De plus, la surface du catalyseur semble aussi poreuse. Ajoutons à cela une dispersion claire des particules correspondant soit au nickel [9, 35] soit au lanthane. Le spectre EDX d'après la figure IV-24, a révélé que la bentonite est composée principalement de Si, d'Al, de Mg, de Fe, de Ni et de La.

IV.3 Caractérisation des catalyseurs après le test

IV.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X, après les tests catalytiques, nous permet de voir s'il y a modification ou non de la structure cristallographique du catalyseur après réaction (figure dans l'annexe). D'après les résultats trouvés, tous les catalyseurs analysés après réaction, ont gardé les mêmes phases cristallographiques que celles trouvées avant réaction. Cependant, une seule raie de forte intensité à $2\theta=35,5^\circ$ est également détectée sur quelques catalyseurs après test. Cette raie est attribuée au carbure de silicium SiC utilisé comme un lit catalytique. En outre, en supposant que le nickel est à l'état amorphe avant le test, nous signalons l'absence totale des pics correspondants aux espèces de nickel malgré la température élevée du test catalytique.

IV.3.2 Analyse thermique

Compte tenu de la désactivation observée dans les catalyseurs, une analyse thermogravimétrique a été effectuée sur les catalyseurs après leur utilisation dans la réaction. Les résultats de cette analyse sont présentés dans les figures IV-25, IV-26 et A-5. Le thermogramme (TPO) des catalyseurs Ni/La-Al₂O₃, Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ (figure IV-25) montre globalement des allures similaires. Nous remarquons une petite perte à basse température (moins de 100°C) correspond à la déshydratation de l'eau physisorbée. Par ailleurs, nous signalons, entre 100 °C et 800 °C, une perte de masse de 5 % et 10% respectivement pour Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ et Ni/La-Al₂O₃ indiquant clairement leurs grandes stabilités grâce à l'absence de carbone sur les surfaces des catalyseurs.

Pour le catalyseur Ni/La-TiO₂, il y a présence d'un pic localisé entre 373-642°C, plus intense et bien visible, traduit la présence d'espèces carbonées qui sont éliminées par un traitement d'oxydation. La perte de carbone, formé après le test, observée à haute température nous laisse supposer que c'est du carbone graphite. Un pic similaire et moins intense que celui de Ni/La-TiO₂ avec un peu de décalage, a été observé pour le catalyseur Ni/La-TiO₂-Al₂O₃ ; signifiant ainsi moins de dépôt de carbone.

La présence de dépôts carbonés expliquerait la désactivation du catalyseur. Cependant, si c'est la seule cause de désactivation des catalyseurs, un traitement d'oxydation à 600 °C permettrait de ramener l'activité à ses valeurs initiales.

La figure IV-26 présente l'évolution de l'analyse TPO des deux catalyseurs à base de bentonite à savoir Ni/La-13 et Ni/La-27. Pour les deux catalyseurs, il y a une perte de masse mais se diffère dans l'intensité et dans l'intervalle de température, ce qui nous informe sur la quantité et la dureté de carbone. Le catalyseur Ni/La-27 présente un pic plus intense localisé entre 424 °C et 652°C avec une perte de masse aux alentours de 43 %, par contre le catalyseur Ni/La-13 présente un pic moins intense entre 499 °C et 683 °C avec une perte de masse de 15 %.

D'après les résultats d'analyse thermogravimétrique, on peut déduire que la régénération de nos catalyseurs peut être réalisée en éliminant les dépôts de carbone par un traitement d'oxydation à une température de 600 °C à l'exception de Ni/La-13 qui demande un traitement plus sévère.

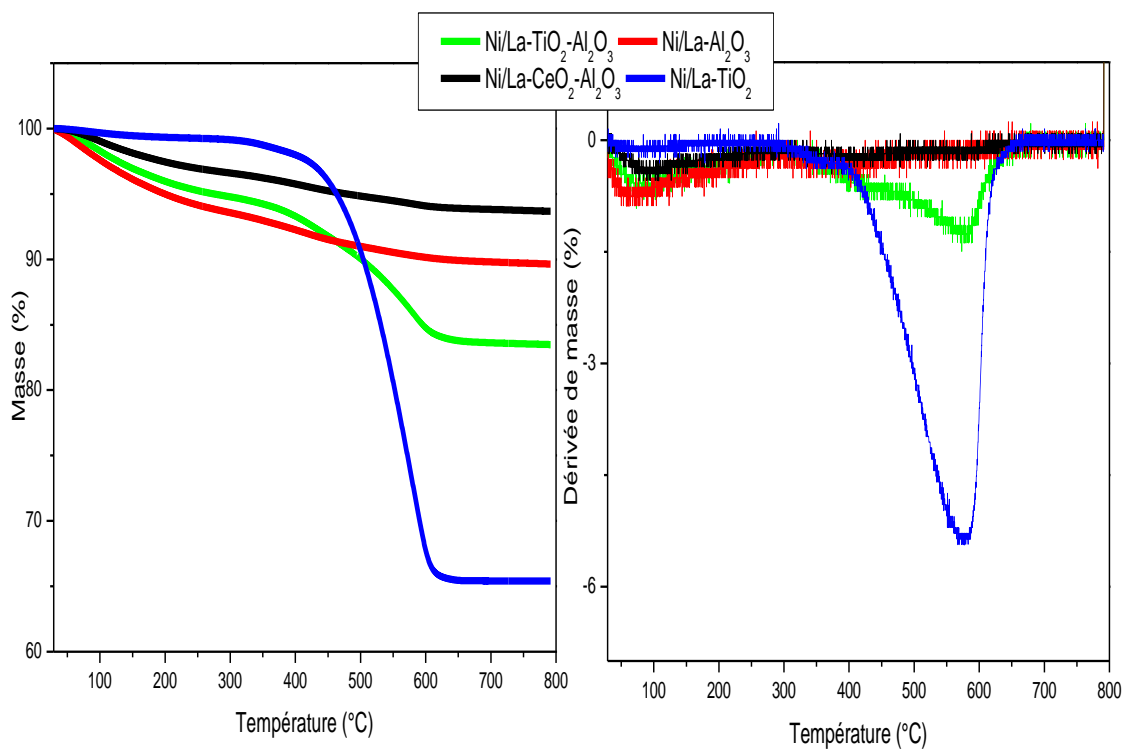


Figure IV- 25: Profil thermogravimétrique de l'oxydation à température programmée (TPO) des catalyseurs Ni/La-Al₂O₃, Ni/La-TiO₂, Ni/La-TiO₂-Al₂O₃, Ni/La-CeO₂-Al₂O₃.

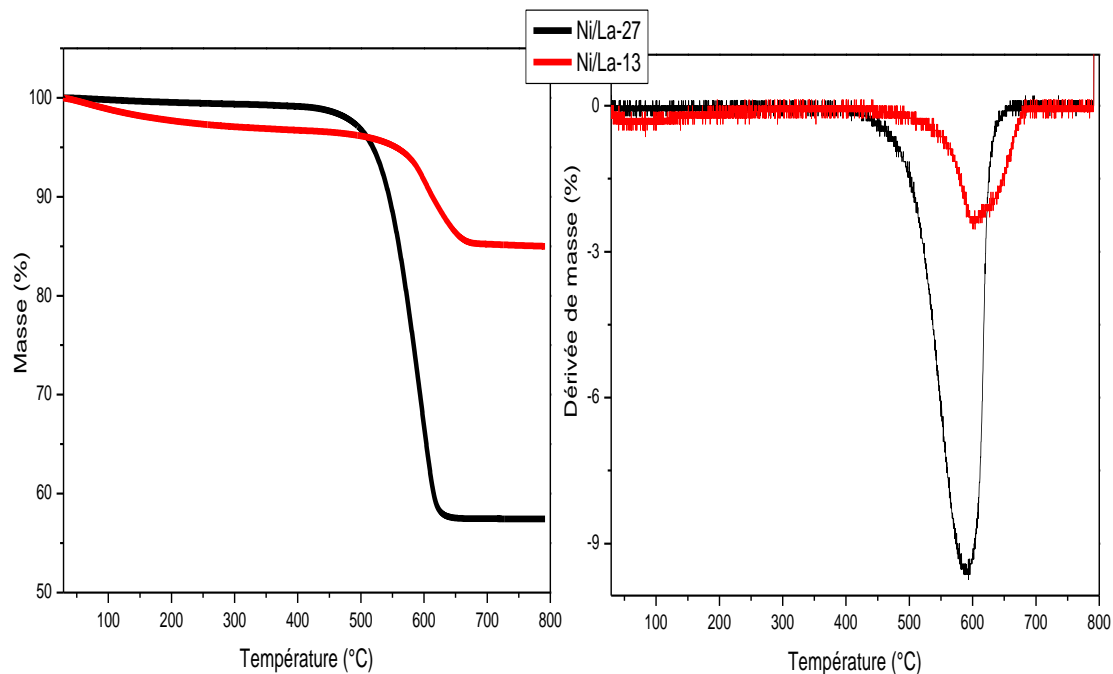


Figure IV- 26: Profil thermogravimétrique de l'oxydation à température programmée (TPO) des catalyseurs Ni/La-13 et Ni/La-27.

IV.4 Discussion générale

Le but de cette partie est de relier les résultats de la réaction ESR de chaque catalyseur avec les résultats des différentes analyses. En effet, nous essayerons de trouver des explications et des réponses concernant l'activité catalytique des catalyseurs.

Dans ce travail, la réaction ESR a été étudiée en présence de catalyseur à base de nickel, supportés par des oxydes et des bentonites. Nous avons étudié l'influence de la nature du support.

Le développement d'un catalyseur stable est l'une des questions les plus importantes dans la production d'hydrogène à partir de la réaction ESR, en particulier parce qu'il n'y a pas d'oxygène (oxydation partielle) disponible pour éliminer les dépôts de carbone qui sont préjudiciables à la stabilité catalytique [7]. Afin de garder une bonne stabilité nous avons modifié les supports par l'addition de lanthane.

Les supports jouent un rôle crucial dans l'amélioration de la performance catalytique [36, 37]. L'utilisation des différents types de support dans la réaction de reformage de l'éthanol provoque différents chemins réactionnels.

Pour TiO₂ comme support, l'activité catalytique de ce dernier dépend de sa structure cristalline, de la taille des particules, de la surface et des groupes hydroxyles de surface [36]. Nous avons montré avec l'analyse BET que Ni/La-TiO₂ ayant une morphologie macropore et une surface faible par rapport aux autres catalyseurs. Il présente différents chemins réactionnels à savoir déshydrogénation de l'éthanol pour donner l'acétaldéhyde, suivit par reformage à la vapeur d'acétaldéhyde ou la décomposition d'acétaldéhyde en méthane. L'analyse FTIR avec adsorption a montré que la surface du catalyseur contient seulement les sites acides de Brønsted qui sont plus forts que ceux des autres catalyseurs. En outre, l'analyse TPO a révélé la présence du coke graphitique qui est formé soit par la décomposition du méthane (R.IV.1), soit selon la réaction de Boudouard (R.IV.2), soit par la décomposition de l'oxyde de carbone (R.IV.3) [38-40] ou par les trois réactions à la fois. $CO_x + H_2 \rightarrow C + H_2O$

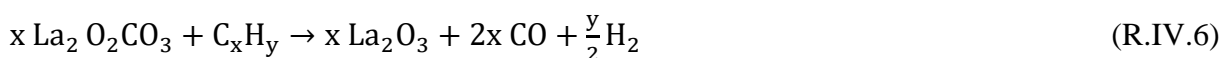
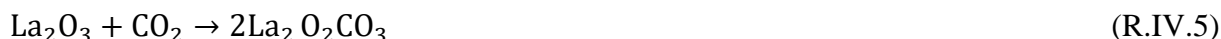


Cette déposition du coke est due en particulier à la présence des sites acides forts de Bronsted et par conséquent nous déduisons que la présence du lanthane n'a pas fait son rôle d'inhibiteur avec l'oxyde de titane pour empêcher la formation du carbone sur la surface du catalyseur.

La régénération du catalyseur Ni/La-TiO₂ avec un traitement d'oxygène améliore ses propriétés. En effet, après un deuxième test catalytique, il y a eu augmentation de la conversion. Ce dernier résultat a été aussi obtenu par Bartholomew et ses collaborateurs [41] qui ont montré que le traitement à l'oxygène (300 °C pendant 30 min) permet de rétablir l'activité des catalyseurs (à base de Ni) désactivés après formation du carbone à 450 °C. En plus, bien que le carbone déposé ne soit pas complètement éliminé, Moelleret et ses collaborateurs ont révélé que la régénération du catalyseur avec l'oxygène dilué améliore sa performance catalytique [42]. Aussi après la régénération de Ni/La-TiO₂ les principaux intermédiaires de la décomposition de l'éthanol sont les espèces CH₄ et H₂. Cela indique peut être la forte activité de l'interface nickel-support dans la rupture de la liaison C-C de l'éthanol.

En fait, l'élimination du carbone par le traitement avec l'oxygène a un effet exothermique et provoque une augmentation de la température sur la surface des métaux et par conséquent engendre un changement des sites actifs qui deviennent plus actifs. Ceci explique pourquoi il y a amélioration de l'activité catalytique des catalyseurs après régénération.

Les effets de l'oxyde de titane et de l'oxyde de cérium sur la performance du catalyseur à base de l'alumine ont été aussi étudiés. Les tests conduisent à des activités et des produits intermédiaires similaires et par conséquent l'ajout de ces derniers n'apporte aucun effet synergique positif ceci revient peut être à la méthode de préparation où l'analyse par DRX a montré qu'il n'y a pas des interactions entre ces oxydes avec l'alumine. Les catalyseurs Ni/La-Al₂O₃, Ni/La-TiO₂-Al₂O₃ et Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ restent stables (ne se désactivent pas) au court de la réaction malgré la formation d'éthylène, comme produit majoritaire, qui est un précurseur majeur de la formation du coke (R.IV.4) [39, 43]. En général, la production de l'éthylène provoque la formation du coke par polymérisation, par contre l'analyse par TPO nous a confirmé l'absence de la déposition de carbone sur les catalyseurs Ni/La-Al₂O₃ et Ni/La-CeO₂-Al₂O₃. La présence du lanthane pourrait gazéifier les espèces de carbone (C_xH_y) en gaz CO et H₂ (R.IV.5 et R.IV.6) et par conséquent inhibe la déposition du carbone [44-47].



La réduction des dépôts de carbone à la surface des catalyseurs grâce aux promoteurs pourrait expliquer d'avantage l'amélioration de l'activité catalytique des catalyseurs promus pour l'ESR. L'influence des interactions métal-support sur le taux de formation du carbone a reçu relativement peu d'attention [48]. Il a été rapporté que l'interaction unique entre La_2O_3 et les catalyseurs métalliques peut réduire la formation de coke [45].

Le catalyseur Ni/La-CeO₂-Al₂O₃, d'une part, présente une faible quantité de sites acides de Brønsted de force plus faible, d'autre part, il engendre la plus grande quantité d'éthylène. En comparant Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ avec Ni/La-Al₂O₃ et Ni/La-TiO₂-Al₂O₃, nous pouvons supposer que la production de l'éthylène est favorisée par les sites acides les plus faibles par rapport aux sites acides les plus forts de Brønsted.

Les catalyseurs Ni/Al₂O₃ ont montré une grande sélectivité vis-à-vis de la déshydratation de l'éthanol en éthylène et de la polymérisation de l'éthylène en coke, ce qui entraîne une désactivation rapide [36, 37]. L'ajout de lanthane a nettement amélioré la résistance au coke des catalyseurs où Ni/La-CeO₂-Al₂O₃, Ni/La-Al₂O₃ et Ni/La-TiO₂-Al₂O₃ ont montré qu'une légère désactivation pendant 12 h. En outre, l'analyse DRX a révélé l'absence totale des pics correspondant aux espèces de « Ni » ce qui signifie peut être une bonne dispersion. D'après des études [49-51], cette dispersion peut constituer un obstacle et inhibe la déposition du carbone.

L'analyse de BET a donné une illustration sur la surface et les tailles des pores de chaque catalyseur. Les résultats ont montré que la conversion est meilleure dans le cas des catalyseurs Ni/La-Al₂O₃, Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ et Ni/La-TiO₂-Al₂O₃, qui présentent les plus grandes surfaces par rapport aux autres catalyseurs. Cette augmentation de la conversion est peut être due aux grand nombre de sites actifs présents dans les grandes surfaces.

Le meilleur support doit rendre le catalyseur résistant à la formation de coke qui le désactive en réduisant le nombre de sites actifs et donc le taux de la réaction. Les catalyseurs à base d'alumine sont prometteurs en ce qui concerne leur résistance à la désactivation par le carbone. Nous avons remarqué que le lanthane travaille bien avec Ni/La-Al₂O₃ et Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ mais peu avec Ni/La-TiO₂-Al₂O₃. Par ailleurs, le dépôt de carbone est assez

remarquable dans le cas de Ni/La-TiO₂, cela nous ramène à penser que l'oxyde de titane peut être la cause de la déposition du carbone dans le cas de Ni/La-TiO₂-Al₂O₃.

Une activité différente a été signalée pour les catalyseurs à base de la bentonite malgré leur affiliation de la même famille, il a été noté que le catalyseur Ni/La-27 est plus sélectif en hydrogène que le catalyseur Ni/La-13. Ce résultat peut être dû à la différence de la nature des sites et à la surface spécifique. Il a été démontré que les catalyseurs argileux contiennent à la fois des sites acides de Brønsted et de Lewis. Les sites de Brønsted étant principalement associés à la région inter-lamellaire et les sites de Lewis étant principalement associés aux sites de bordure. Un chauffage supplémentaire (à environ 450 °C et plus) entraîne une déshydroxylation complète du réseau d'aluminosilicates, produisant un solide complètement amorphe qui conserve seulement l'acidité de Lewis [52]. Pour éviter l'effondrement de la charpente (état amorphe) de notre argile, nous l'avons intercalé avec le complexe d'alumine. Cette intercalation permet à la fois de garder la stabilité de l'argile et d'augmenter sa surface. L'analyse FTIR a révélé la présence à la fois des sites acides de Lewis et de Brønsted, ceci confirme qu'il n'y a pas effondrement de la charpente et par conséquent il n'y a pas de déformation des piliers de l'argile intercalée. En plus, Ni/La-13 possède une surface plus importante que celle de Ni/La-27 ce qui explique la différence dans la quantité des sites acides de Brønsted.

Les deux catalyseurs Ni/La-27 et Ni/La-13 présentent une forte désactivation. Par ailleurs, l'analyse TPO de ces catalyseurs, confirme la formation du coke sur leur surface. Donc, nous pouvons dire que le carbone est la cause principale de la désactivation des catalyseurs à base de Ni supporté sur les deux argiles. En outre, Ni/La-13 engendre un coke plus dure que celui de Ni/La-27. En plus, l'analyse FTIR a montré que Ni/La-13 possède une quantité et une force des sites acides de Brønsted plus importantes que celles de Ni/La-27. D'après les deux analyses TPO et FTIR, nous pouvons conclure que lorsque le catalyseur ayant des sites de Brønsted plus fort, il provoque une déposition de carbone plus résistant et que la quantité de carbone ne dépend pas de la quantité des sites.

Les résultats de reformage ont montré que l'acétaldéhyde était le produit prédominant en utilisant comme catalyseurs Ni/La-TiO₂, Ni/La-13 et Ni/La-27. La déshydrogénation d'un alcool primaire en aldéhyde correspondant est généralement plus rapide que la déshydratation de l'alcool sur des oxydes basiques et cette réaction nécessite de gros cations polarisables, tels que les ions alcalino-terreux [53]. La déshydrogénation implique l'adsorption initiale de

l'éthanol sur une paire de site (un site acide et un site basique fort), qui brise la liaison O-H en formant un intermédiaire éthoxy de surface. Ensuite, α -l'hydrogène dans le groupe éthoxy est extrait par un autre site basique fort. Le mécanisme de formation de l'acétaldéhyde est représenté par le schéma de la figure IV-27, où A et B sont respectivement des sites acides de Lewis et des sites basiques de Brønsted [54]. En outre, nous n'avons pas caractérisé les sites basiques donc nous ne pouvons pas relier la formation de l'acétaldéhyde à la basicité des échantillons Ni/La-TiO₂, Ni/La-13 et Ni/La-27. La seule explication que nous proposons concernant Ni/La-TiO₂ et Ni/La-27 est que la déshydrogénation est reliée à la force des sites acides de Brønsted.

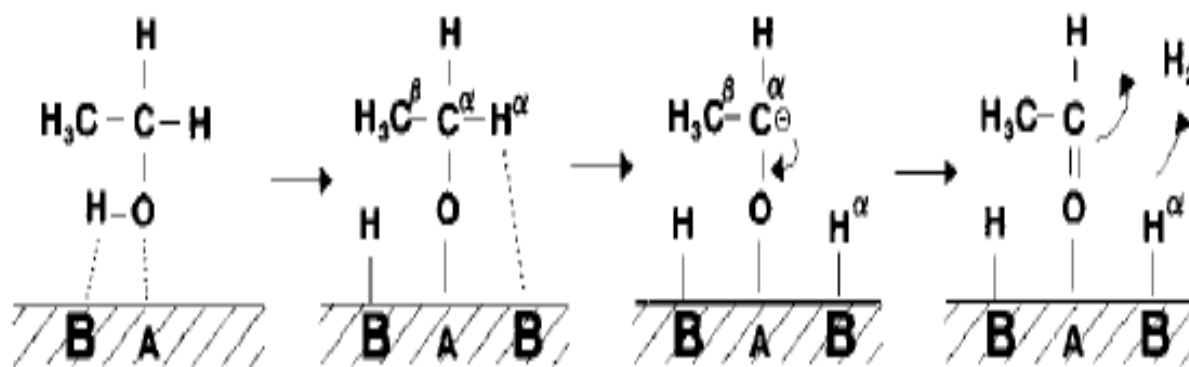


Figure IV- 27: Schéma de la formation d'acétaldéhyde sur la surface d'un catalyseur.

D'après les analyses FTIR, les catalyseurs Ni/La-Al₂O₃, Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ et Ni/La-TiO₂-Al₂O₃ présentent des sites acides forts de Lewis. Par ailleurs, les résultats des tests catalytiques ont montré que ces catalyseurs orientent la réaction ESR vers le chemin de déshydrogénation pour donner éthylène comme produit majoritaire. En supposant que ces échantillons possèdent des sites basiques, alors nous pouvons adopter le mécanisme réactionnel selon Di Cosimo et al [54], représenté par le schéma de la figure IV-28. Le mécanisme concerté en une seule étape qui fait intervenir des sites acides et basiques de Lewis de force équilibrée, de sorte qu'il n'y a pas de formation d'intermédiaire ionique.

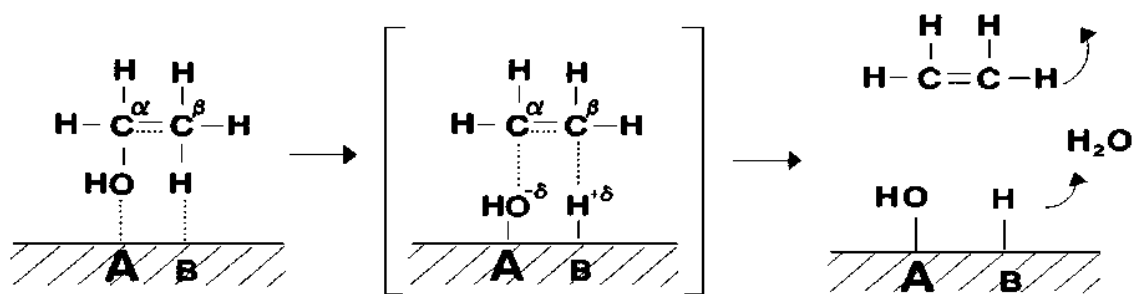


Figure IV- 28: Schéma de la formation d'éthylène sur la surface d'un catalyseur.

Le mécanisme de déshydratation peut être décrit comme une élimination presque concertée impliquant un site acide et un site basique. La déshydratation, c'est la liaison C-O qui est clivée et l'hydrogène qui est rejeté sur le site basique.

La déshydratation des alcools se produit sur des oxydes, contenant de petits cations très chargés [53] et qui présentent des propriétés acides. L'échantillon Ni/La-13 conduit à la formation à la fois de l'acétaldéhyde et de l'éthylène. Par ailleurs, les échantillons à base d'alumine sont sélectifs à la déshydratation. D'après les résultats de l'acidité des échantillons, nous pouvons dire que la présence d'une faible force et d'une grande charge des sites acides de Brønsted favorisent la réaction de déshydratation.

Les résultats précédents, nous permet de conclure que l'addition du lanthane stabilise l'activité des catalyseurs dont les supports sont l'oxyde d'aluminium simple et mixte. En effet, le lanthane a été peut être correctement dispersé sur ces supports mais pas sur les surfaces de l'oxyde de titane et d'argile, formant probablement des cristallites séparées.

Conclusion

Nous avons analysé nos supports et nos catalyseurs afin de déterminer leurs propriétés physico-chimiques. Chaque analyse donne des informations qui permettent de répondre à plusieurs questions et suggestions, qui sont proposées dans le chapitre précédant et d'avoir des explications concernant l'orientation et la performance des catalyseurs vis-à-vis la réaction.

Les catalyseurs à base des oxydes présentent des surfaces spécifiques plus importantes que celles des catalyseurs à base de bentonite. Ces derniers perdent leurs surfaces après la déposition de lanthane.

Les deux analyses DRX et BET justifient bien la réussite de l'intercalation des deux bentonites par l'augmentation de la surface spécifique et de l'espace basal des feuillets.

L'analyse FTIR avec adsorption de l'acétonitrile, montre que le catalyseur à base de bentonite de Maghnia possède des sites acides de Brønsted et de Lewis plus forts que ceux des autres catalyseurs. An addition, le catalyseur à base de TiO₂ est le seul catalyseur qui ne présente pas de sites acides de Lewis et contient la plus faible quantité de sites acides de Brønsted.

Une analyse thermique a été effectuée dans le but de prévoir la formation ou non du dépôt de carbone sur la surface des catalyseurs utilisés. Les résultats ont révélé que le dépôt de carbone a été engendré seulement dans le cas des catalyseurs à base de bentonite et à base de TiO₂.

L'analyse de la morphologie des échantillons à l'aide de la microscopie électronique à balayage MEB a montré que les argiles ont gardé leur structure de feuillets. En fin, l'identité des principaux constituants des catalyseurs a été confirmée à l'aide de l'analyse EDX.

Références

1. P.Osorio-Vargas, et al., *Rh/Al₂O₃-La₂O₃ catalysts promoted with CeO₂ for ethanol steam reforming reaction*. Molecular Catalysts A: Chemical, 2015.**407**: p. 169-181.
2. X.Leilei, et al., *Ordered mesoporous alumina supported nickel based catalysts for carbon dioxide reforming of methane*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012.**37**: p. 7497-7511.
3. J. Song, et al., *Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃-La₂O₃xerogel catalysts*. Molecular Catalysts, 2017.**434**: p. 123-133.
4. Y.Park, et al., *Structural characterisation and environmental application of organoclays for the removal of phenolic compounds*. Journal of Colloid and Interface Science, 2013.**393**: p. 319-334.
5. Christophe Lahousse, *synthese, caractérisation et étude de l'acido-basité d'oxyde mixtes in institut des sciences de la matière et du rayonnement*. 1994, Université Caen Normandie.
6. B.Jiang, et al., *Highly dispersed Ni/montmorillonite catalyst for glycerol steam reforming: Effect of Ni loading and calcination temperature*. Applied Thermal Engineering, 2016.**109**: p. 99-108.
7. W.Mulewa, M.Tahir, and A.N.Saidina, *MMT-supported Ni/TiO₂ nanocomposite for low temperature ethanol steam reforming toward hydrogen production*. Chemical Engineering Journal, 2017.**326**: p. 956-969.
8. H.Khalaf, O.Bouras, and V.Prrichon, *Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite*. Microporous Materials, 1997. **8**: p. 141-150.
9. M.Dhahri, N.Frini-Srasra, and E.Srasra, *The effect of preparation method on textural and structural properties of alumina-pillared interstratified illite-smectite*. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2016.**52**(6): p. 524-530.
10. L.Lin, et al., *A novel oxygen carrier for chemical looping reforming: LaNiO₃ perovskite supported on montmorillonite*. Energy 2017.**131**: p. 58-66.
11. Guiomar Mata Ortiz, *Preparación y actividad catalítica de sistemas cromos-arcilla y níquel-arcilla*. 2012, Université D Slamanca.
12. Zhihui Huang, et al., *Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye waste water*. Materials Chemistry and Physics, 2017.**202**: p. 266-276.
13. A.Ourari, et al., *Bentonite modified carbon paste electrode as a selective electrochemical sensor for the detection of cadmium and lead in aqueous solution*. International Journal of Electrochemical Science, 2018.**13**: p. 1683 – 1699.
14. B.Caglar, et al., *Characterization of AlFe-Pillared Unyebentonite: A Study of the surface acidity and catalytic property*. Journal of Molecular Structure, 2015.**1089**: p. 59-65.
15. W.Hai-Hong, et al., *The Preparation and Characterization of La Doped TiO₂ Nanotubes and Their Photocatalytic Activity*. Dispersion Science and Technology, 2010.**31**: p. 1311–1316.

16. W.Zhongbiao, et al., *Ceria modified MnO_x/TiO₂ as a superior catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature*. Catalysis Communications, 2008.**9**(13): p. 2217-2220.
17. S.Vibhu, K.Manpreet, and B.Sanjeev, *Development and characterization of high-velocity flame sprayed Ni/TiO₂/Al₂O₃ coatings on hydro turbine steel*. Journal of Thermal Spray Technology, 2019.**28**(7): p. 1379-1401.
18. Rajeev Kumar, SanjeevBhandari, and AtulGoyal, *Synergistic effect of Al₂O₃/TiO₂ reinforcements on slurry erosion performance of nickel-based composite coatings*. Journal of Engineering Tribology, 2017.**0**(0): p. 1-13.
19. Victor Drits and Cyril Tchoubar, *X-ray diffraction by disordered lamellar structures: Theory and applications to microdivided silicates and carbons*. 1990: Springer Science & Business Media.
20. NevilaJozja, *Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne*. 2003, Université Orléans.
21. Hattab Youcef, *Etude de l'évolution des propriétés électriques et thermiques de nanocomposites polymères-Argiles en milieux agressifs*. 2015, Université Mohamed boudiaf Oran.
22. K.F.Purcell and R.S.Drago, *Studies of the bonding in acetonitrile adducts*. Journal of the American Chemical Society, 1966.**88**(5): p. 919-924.
23. J.A.Lercher, C.Grundling, and G.Eder-Mirth, *Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules*. Catalysis Today, 1996.**27**(3): p. 353-376.
24. G.Busca, *Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts*. Catalysis Today, 1998.**41**(1): p. 191-206.
25. Konstantin Hadjiivanov, *Identification and characterization of surface hydroxyl groups by infrared spectroscopy*. J. Colloid Interface Sci, 2014,. p. 99-318.
26. W.Daniell, N. Y.Topsoe, and H.Knozinger, *An FTIR study of the surface acidity of USY zeolites: comparison of CO, CD₃CN, and C₃H₅N probe molecules*. Langmuir, 2001.**17**(20): p. 6233-6239.
27. C.Jiesheng, T.J.Meurig, and S.Gopinathan, *IR spectroscopic study of CD₃CN adsorbed on ALPO-18 molecular sieve and the solid acid catalysts SAPO-18 and MeAPO-18*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1994.**90**(22): p. 3455-3459.
28. B.Wichterlova, et al., *Determination and properties of acid sites in H-ferrierite a comparison of ferrierite and MFI structures*. Microporous and Mesoporous Materials 1998.**24**: p. 223–233.
29. A. G.Pelmenschikov, et al., *Acetonitrile-d₃ as a probe of Lewis and Broensted acidity of zeolites*. The Journal of Physical Chemistry, 1993.**97**(42): p. 11071-11074.
30. J.C.Groen, L.A.A.Peffer, and J.Pèrez-Ramirez, *Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitation in gas adsorption data analysis*. Microporous and Mesoporous Materials, 2003.**60**: p. 1-17.
31. P.Osorio-Vargasa, et al., *Improved stability of Ni/Al₂O₃ catalysts by effect of promoters(La₂O₃, CeO₂) for ethanol steam-reforming reaction*. Catalysis Today, 2015.**407**: p. 169-181.

32. Anthony Le VALANT, *Production d'hydrogene par vaporeformage du bioéthanol brut*. 2008, Université Poitiers.
33. H.Ma, et al., *Efficient hydrogen production from ethanol steam reforming over La-modified ordered mesoporous Ni-based catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016.**181**: p. 321–331.
34. Y.Shu-qian, et al., *Effect of rare-earth element modification on the performance of Cu/ZnAl catalysts derived from hydrotalcite precursor in methanol steam reforming*. Fuel Chemistry and Technology, 2018.**46(2)**: p. 179-188.
35. M. H.Ravari, A.Sarrafi, and M.Tahmooresi, *Synthesizing and characterizing the mixed Al, Cu-pillared and copper doped Al-pillared bentonite for electrocatalytic reduction of CO₂*. South African Journal of Chemical Engineering, 2020.**31**: p. 1-6.
36. J.L.Ye, et al., *Steam reforming of ethanol over Ni/Ce_xTi_{1-x}O₂ catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008.**33(22)**: p. 6602-6611.
37. X.P.Deng, et al., *Steam reforming of ethanol for hydrogen production over NiO/ZnO/ ZrO₂ catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008.**33(3)**: p. 1008-1013.
38. L.Chen and S.D.Lin, *The ethanol steam reforming over Cu-Ni/SiO₂ catalysts: Effect of Cu/Ni ratio*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011.**106**: p. 639– 649.
39. A.L.A.Marinho, et al., *Steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts obtained from LaNiO₃ and LaNiO₃/CeSiO₂ perovskite-type oxides for the production of hydrogen*. Applied Catalysis A: General, 2016.**520**: p. 53-64.
40. Doris Homsy El Murr, *Steam reforming of methane and ethanol over Co Mg Al, Ru/Co Mg Al and Cu/Co Mg Al catalysts*. 2012, Université Balamand.
41. Calvin H. Bartholomew, *Investigation of carbon deposition on fluidized methanation catalysts*. Vol. 6. 1981.
42. A.D.Moeller and C.H.Bartholomew, *Deactivation by carbon of nickel, nickel-ruthenium, and nickel-molybdenum methanation catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1982.**21(3)**: p. 390-397.
43. C.Mingqiang, et al., *Hydrogen production from ethanol steam reforming: Effect of Ce content on catalytic performance of Co/Sepiolite catalyst*. Fuel 2019.**247**: p. 344–355.
44. M.N.Shafiqah, et al., *Ethanol CO₂ reforming on La₂O₃ and CeO₂ promoted Cu/Al₂O₃ catalysts for enhanced hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. **45(36)**: p. 18398-18410.
45. H.Chen, et al., *Efficient and stable oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production: Effect of in situ dispersion of Ir over Ir/La₂O₃*. Journal of Catalysis, 2010.**269(2)**: p. 281-290.
46. A.N Shirsat, et al., *Thermochemistry of La₂O₂CO₃ decomposition*. Thermochemica Acta, 2003.**399(1)**: p. 167-170.
47. V.A.Tsipouriari and X.E.Verykios, *Carbon and oxygen reaction pathways of CO₂ reforming of methane over Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts studied by isotopic tracing techniques*. Journal of Catalysis, 1999.**187(1)**: p. 85-94.

48. J.L.Figueiredo and D.L.Trimm, *Carbon formation on unsupported and supported nickel catalysts*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1978.**28**(9): p. 611-616.
49. S.Takenaka, et al., *Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: effects of the supports on the catalytic lifetime*. Applied Catalysis A: General, 2001.**217**(1-2): p. 101-110.
50. S.Takenaka, et al., *Ni/SiO₂ catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber*. Journal of Catalysts, 2003. **217**(1): p. 79–87.
51. O.Yamazaki, et al., *Reduction of carbon dioxide by methane with Ni-on-MgO–CaO containing catalysts*. Chemistry Letters, 1992. **21**(10): p. 1953-1954.
52. K.Navjeet and K.Dharma, *Montmorillonite: An efficient, heterogeneous and green catalyst for organic synthesis*. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2012. **4**(2): p. 991-1015.
53. C. L.Kibby and W. Keith Hall, *Studies of acid catalyzed reactions: XII. Alcohol decomposition over hydroxyapatite catalysts*. Journal of Catalysis, 1973.**29**(1): p. 144-159.
54. J.I.D.Cosimo, et al., *Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al Basic oxides*. Journal of Catalysis, 1998.**178**(2): p. 499-510.

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail a consisté à évaluer les performances des catalyseurs en reformage à la vapeur de l'éthanol (ESR). Les tests catalytiques nous ont permis de comprendre les différentes réactions se produisant lors du procédé ESR avec chaque catalyseur et de déterminer les effets du support sur l'orientation du chemin réactionnel.

Le choix des catalyseurs est la clé essentielle pour la performance de la réaction. Dans ce travail, nous avons choisis le nickel comme métal actif pour trois raisons principales à savoir son activité importante vis-à-vis la réaction ESR, sa disponibilité et son coût faible par rapport aux métaux nobles.

L'analyse de la littérature nous a en effet montré qu'aucune étude comparative des supports oxydes avec des supports argileux n'est disponible pour la réaction ESR. Le but principal de ce travail est donc d'étudier l'effet du support sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs et sur leurs performances catalytiques. Pour cela, nous avons sélectionné différents supports qui ont été des agents non exclus dans cette réaction. Nous avons utilisé trois types de supports à savoir les oxydes, les oxydes mixtes et les bentonites intercalées. Afin de donner aux catalyseurs des propriétés spécifiques du point de vue stabilité et activité catalytique, nous les avons dopé avec du lanthane. Nous avons utilisé la méthode classique d'imprégnation humide pour préparer nos catalyseurs.

Les matériaux préparés ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse comme DRX, mesure de la surface spécifique, FTIR, ATG et MEB. L'analyse par DRX nous a révélé qu'il n'y a aucune interaction entre les oxydes mixtes constituant le support. En ce qui concerne les argiles, les résultats des analyses DRX et BET ont montré qu'il y a augmentation de l'espace basale et de la surface spécifique ce qui conduit à dire que leur intercalation a été bien réussite. Par ailleurs, les diffractogrammes nous ont confirmé qu'il n'y a aucune modification dans la structure des supports après l'addition du lanthane et du nickel ; ce qui signifie soit une bonne dispersion de ces deux éléments soit leur présence à l'état amorphe.

L'exploitation des résultats expérimentaux, nous a permis de constater que pratiquement la majorité des échantillons présentent des isothermes, d'adsorption et de désorption de N₂, de type IV avec présence de boucles d'hystérésis et par conséquent tous les solides possèdent des mésopores.

L'analyse thermogravimétrique sous air a donné une illustration de la déposition de coke sur la surface du catalyseur. Les résultats de cette analyse ont révélé que les catalyseurs à base d'oxydes possèdent du carbone graphite moins dure que ceux à base de bentonite. Ce carbone peut être éliminé par un simple traitement d'oxydation au tour d'une température de 600 °C. L'analyse thermique a décelé que la stabilité thermique diminue avec le changement du type de support. De plus, les résultats ont montré que les catalyseurs à base de titane et de bentonite sont les matériaux qui engendrent les plus grandes quantités de carbone.

D'après l'analyse MEB et l'analyse semi quantitative de la composition chimique par la technique de spectrométrie d'énergie (EDX), les catalyseurs possèdent une morphologie homogène avec présence de tous les éléments chimiques constitutifs des catalyseurs synthétisés.

L'analyse par FTIR avec adsorption de l'acétonitrile a été réalisée dans le but de déterminer les sites acides de Lewis et de Brønsted situés à la surface des catalyseurs. D'après les résultats, nous avons remarqué que les catalyseurs portent des sites de différentes force de Lewis et de Brønsted, qui varie dans l'ordre suivant : Ni/La-TiO₂ < Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ < Ni/La-27 < Ni/Al₂O₃ = Ni/TiO₂-Al₂O₃ < Ni/La-13 pour les sites acides de Lewis, Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ < Ni/TiO₂-Al₂O₃ < Ni/Al₂O₃ < Ni/La-TiO₂ < Ni/La-27 < Ni/La-13 pour les sites acides de Brønsted. L'acidité varie du point de vue force et quantité selon le support utilisé et par conséquent chaque catalyseur présente une acidité différente par rapport aux autres catalyseurs.

La réaction de reformage avec les catalyseurs Ni/La-Al₂O₃, Ni/La-TiO₂-Al₂O₃, Ni/La-CeO₂-Al₂O₃ prend le chemin réactionnel de déshydratation. La production d'éthylène est l'agent principal de la formation du coke qui conduit, le plus souvent, à la désactivation du catalyseur. En général, il y a une relation très importante entre les produits formés au cours de la réaction et les sites acides du catalyseur. La présence de l'éthylène est causée dans ce cas par la présence des sites acides qui ont été confirmés par l'analyse FTIR. En outre, d'après l'analyse thermique, nous avons remarqué que ces catalyseurs sont plus stables par rapport aux autres. Cette stabilité revient à la présence du lanthane qui a bien fonctionné avec ces catalyseurs en jouant le rôle d'inhibiteur et qui a réussi à empêcher la déposition de coke. En plus de ça, sa présence a amélioré la stabilité de ces trois catalyseurs en gardant la conversion constante pendant la réaction. Le catalyseur Ni/La-Al₂O₃ s'est révélé prometteur pour la réaction ESR comparativement avec Ni/La-TiO₂-Al₂O₃ et Ni/La-CeO₂-Al₂O₃. En effet, avec

ce catalyseur nous avons obtenu des bonnes conversions en éthanol, de bon rendement en dioxyde de carbone et une faible formation de coke. Ceci est dû à l'efficacité de la phase active et à l'effet synergétique de l'ajout du lanthane.

Le catalyseur Ni/La-TiO₂, présente une faible activité et une désactivation rapide. Après la régénération, le matériau reprend un peu son activité dès les premières heures de la réaction mais par la suite il y a une forte désactivation due à la macroporosité du catalyseur qui facilite la déposition du coke.

Quant aux catalyseurs à base d'argile comme support, nous avons remarqué que la régénération permet de récupérer l'activité initiale de ces échantillons. Les résultats ont montré que le catalyseur Ni/La-27 est plus actif et plus sélectif en hydrogène par rapport au catalyseur Ni/La-13. Ceci est dû à la force des sites acides de Bronsted et de Lewis de ce dernier.

Par ailleurs, malgré les températures élevées utilisées lors de la réaction et lors de la régénération, les catalyseurs ont gardé une bonne stabilité et ceci a été confirmé par l'analyse DRX après le test où les diffractogrammes ont révélé qu'il n'y a aucune incorporation ou une déformation dans les pics caractéristiques. Par contre, la régénération par un traitement thermique conduisait à récupérer voir améliorer l'activité des catalyseurs. Grâce à ce traitement, les rendements des produits secondaires ont été améliorés dans le cas des catalyseurs à base de titane et de bentonite.

Il est à signaler aussi, que les catalyseurs à base d'alumine comme support sont plus stables et moins sélectifs en hydrogène par contre ceux à base de titane ou d'argile comme supports sont moins stables mais très sélectifs en hydrogène. Pour cela, l'utilisation des catalyseurs Ni/La-27 et Ni/La-TiO₂ dans le procédé de production d'hydrogène par vaporeformage de l'éthanol semble être une voie prometteuse. Cependant la formulation du catalyseur doit être encore améliorée puisqu'il est nécessaire d'avoir un catalyseur qui soit inactif dans la réaction d'hydrogénation de CO afin de diminuer la formation de méthane et donc minimiser la formation du coke.

Ce travail amène un certain nombre de perspectives. Les résultats intéressants obtenus du point de vue sélectivité en hydrogène avec Ni/La-27 et Ni/La-TiO₂, nous laisse envisager d'améliorer leur stabilité en optimisant la méthode de préparation et de dopage. En plus, il serait intéressant pour la suite de ce travail, de mieux comprendre l'influence de la nature du

support sur les performances des catalyseurs dans la réaction ESR. Pour cela, une caractérisation plus complète des catalyseurs devra être envisagée. Il serait aussi captivant de comprendre pourquoi cette amélioration de l'activité après la régénération a eu lieu dans le cas de TiO_2 et de bentonite et non pas dans le cas de Al_2O_3 comme supports.

Comme perspectives, étant donné que la bentonite est une source disponible dans notre pays, nous envisagerons également de développer cette ressource pour servir la réaction de reformage de l'éthanol. Pour cela, il serait intéressant de doper l'argile en utilisant différents additifs dans le but d'avoir des matériaux plus stables et plus résistants à la formation du coke qui reste le majeur inconvénient de l'utilisation de ce type de solides dans les procédés à haute température.

Il est très clair que le degré de l'hydroxylation de la surface d'oxyde métallique dépend du prétraitement du solide qui a un effet sur la nature et la quantité de groupe hydroxy de surface. Pour cela, il serait attirant de réaliser d'autres études sur l'acidité de la surface en fonction de la température ainsi de déterminer les sites acides et basiques des catalyseurs pour mieux comprendre leur effet sur l'orientation de la réaction.

Annexe

Annexe

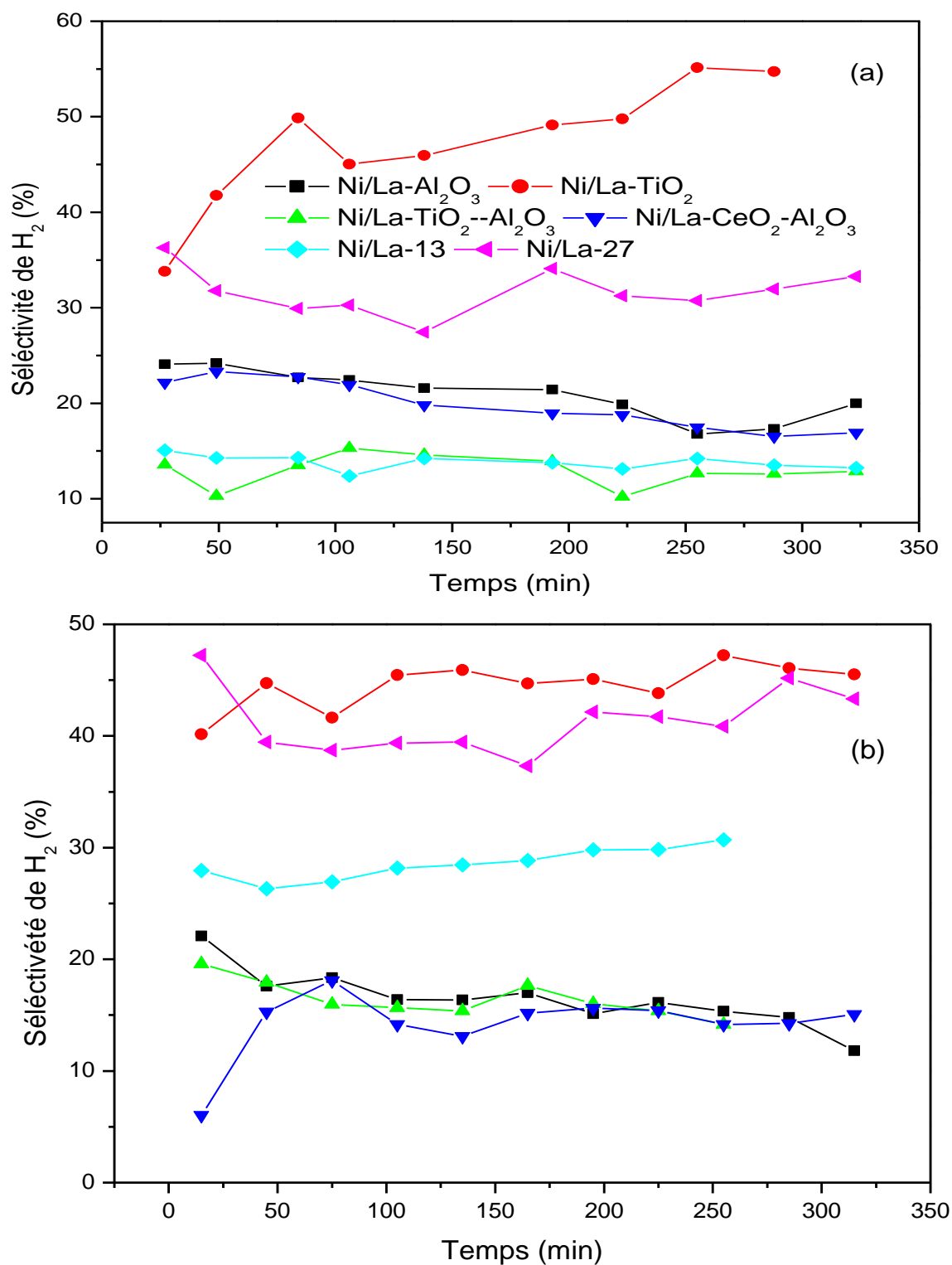


Figure A-1: Sélectivité en H₂ de différents catalyseurs à l'état frais(a) et à l'état réactivé(b).

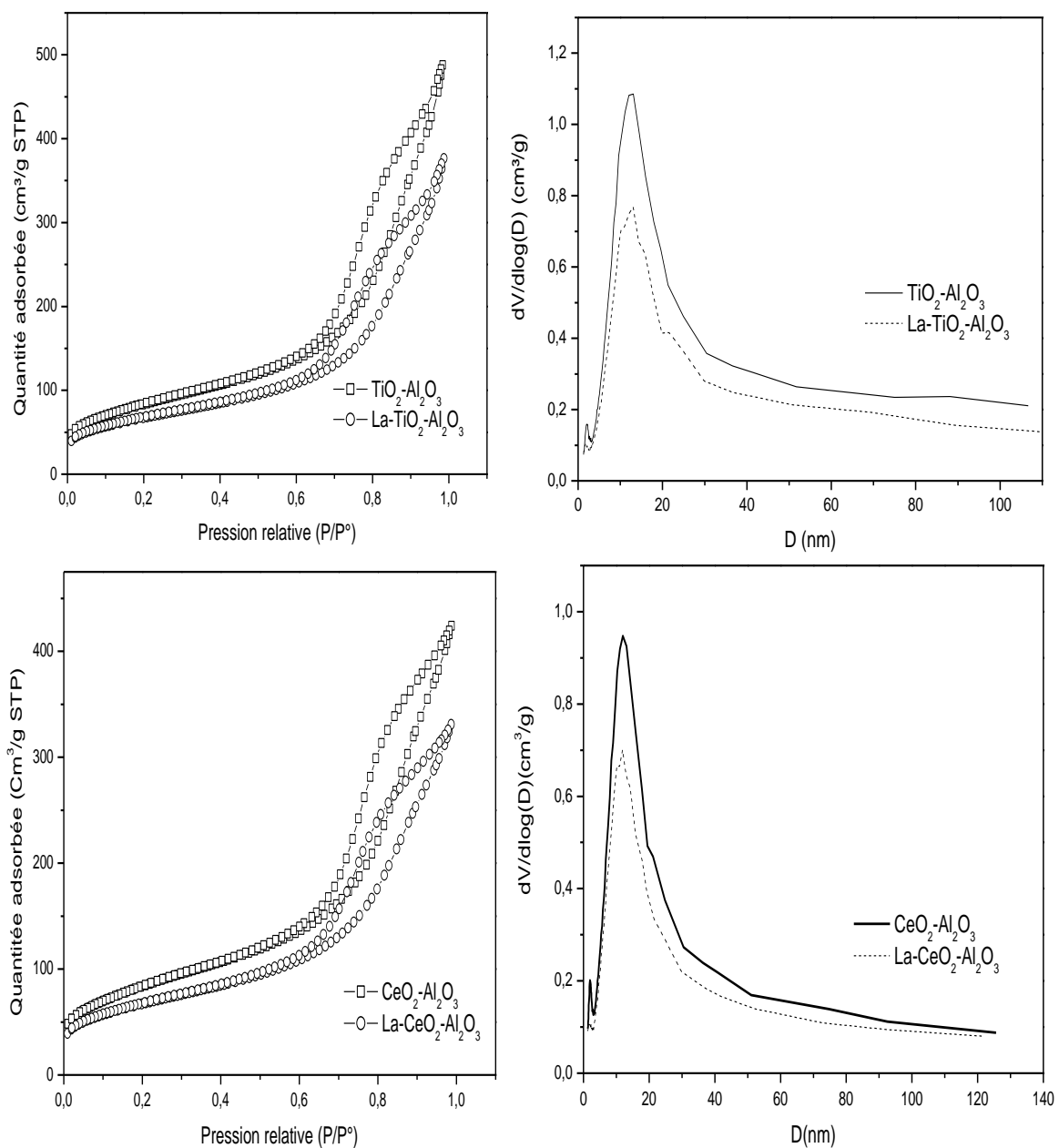


Figure A-2 : Isothermes d'adsorption-désorption et distribution de la taille des pores des supports $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{La-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{La-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

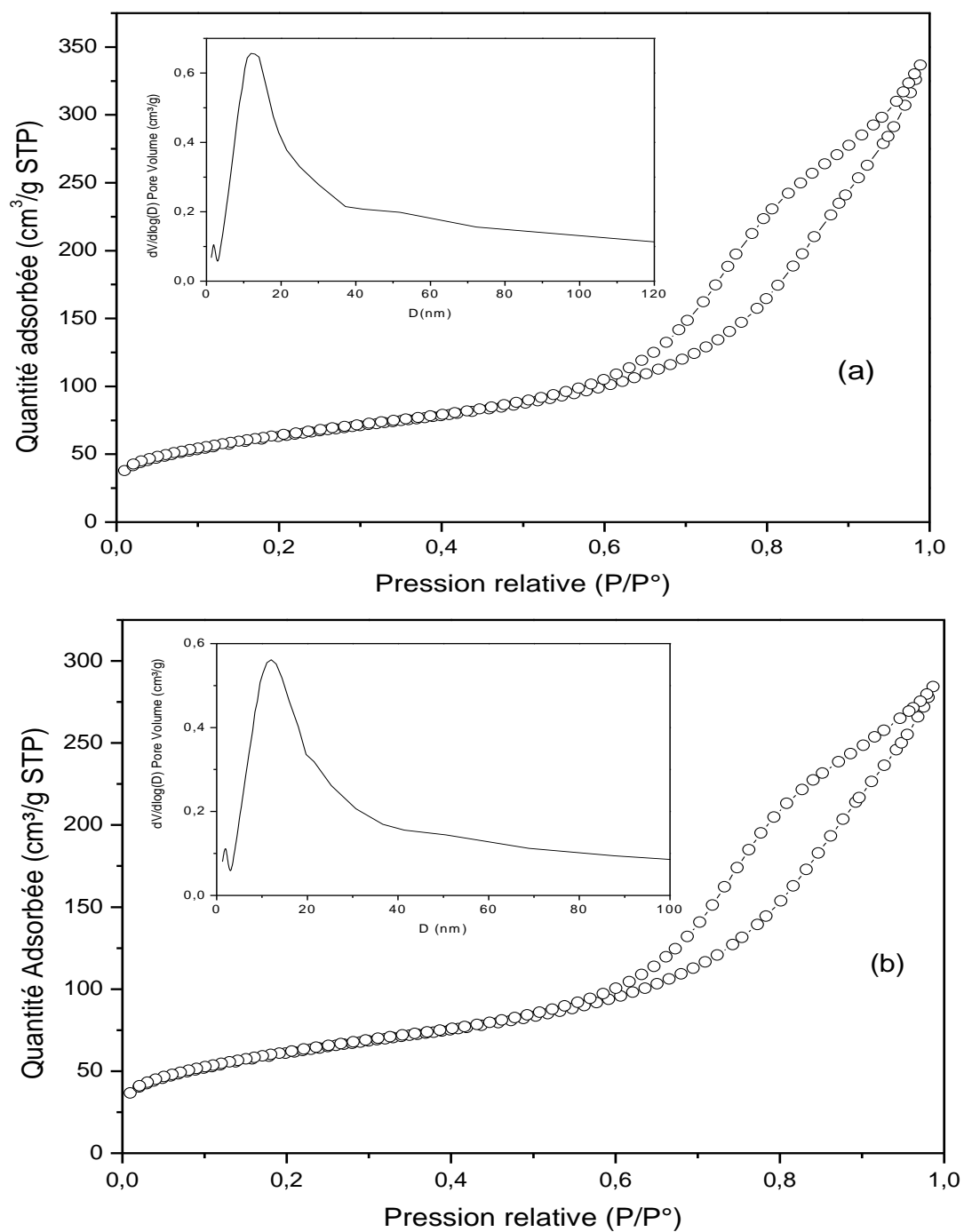


Figure A-3 : Isothermes d'adsorption du catalyseur : $\text{Ni/La-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a), $\text{Ni/La-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b).

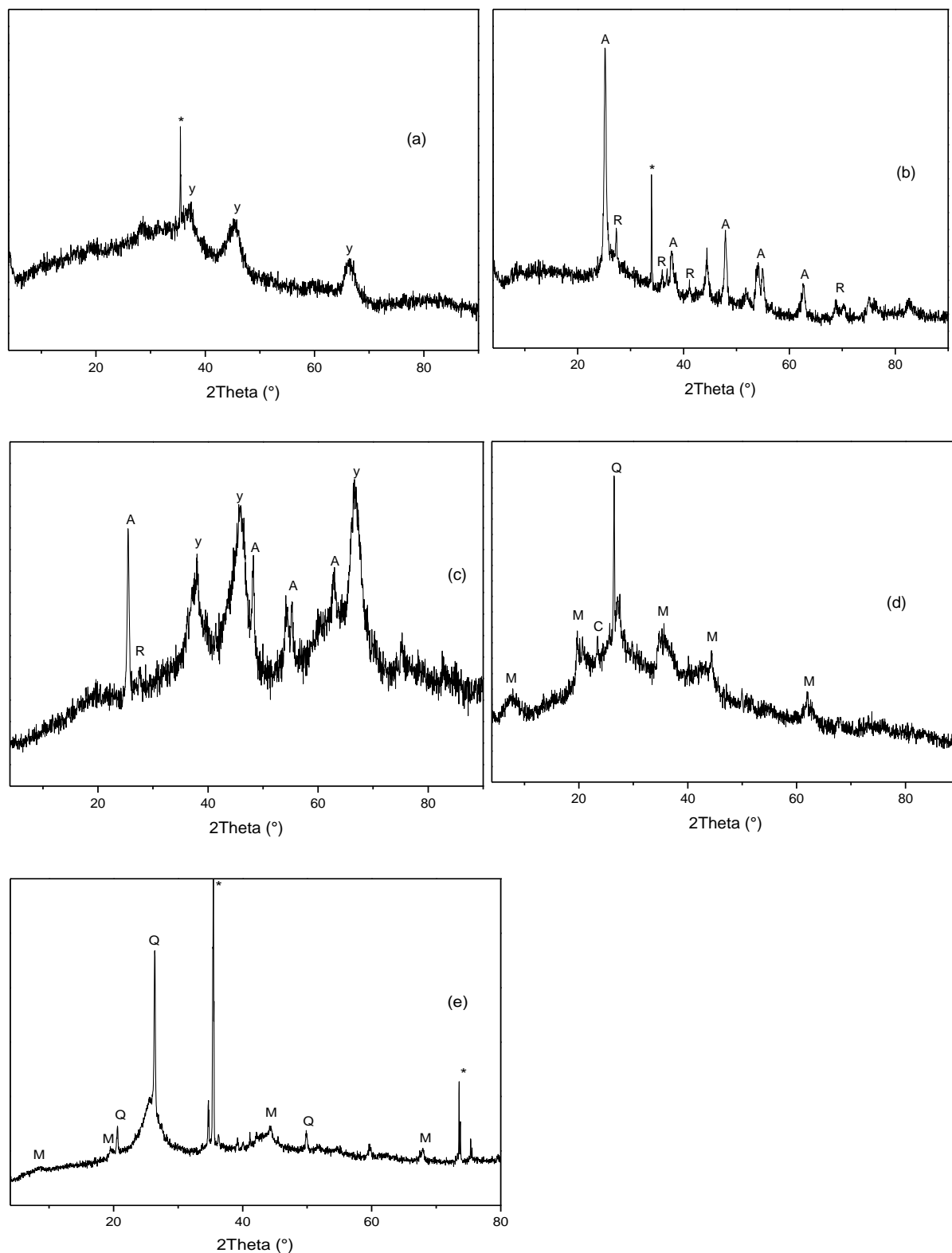


Figure A-4 : Diffraction des rayons X des catalyseurs après le teste : Ni/La- Al_2O_3 (a), Ni/La- TiO_2 (b), Ni/La- TiO_2 - Al_2O_3 (c), Ni/La-13(d), Ni/La-27(e); y : y - Al_2O_3 ; A : anatase; R : rutile; Q : quartz ; M: Montmorillonite ; C: Cristobalit et * : SiC.

Tableau A-1 : Caractérisation de la texture des catalyseurs.

Propriété	Catalyseurs					
	Ni/La-Al ₂ O ₃	Ni /La-TiO ₂	Ni/La-TiO ₂ -Al ₂ O ₃	Ni/La-CeO ₂ -Al ₂ O ₃	Ni/La-13	Ni/La-27
S _{BET}	209	42	227	219	81	36
S _{BJH}	206	38	228	218	56	24
S _{t-plot}	25	4	19	22	31	13
P _{BJH}	0.5	0.3	0.5	0.4	0.07	0.06
P _{t-plot}	0.01	0.002	0.006	0.008	0.02	0.005
D _{BJH}	9.9	32	9	8	5	9

S_{BET} : surface BET (m²/g), S_{BJH} : surface BJH (m²/g), S_{t-plot}: surface t-lot (m²/g), P_{BJH}: volume poreux des mésopores (cm³/g), P_{t-plot} volume poreux des micropores (cm³/g), D_{BJH} : diamètre des pores (nm).

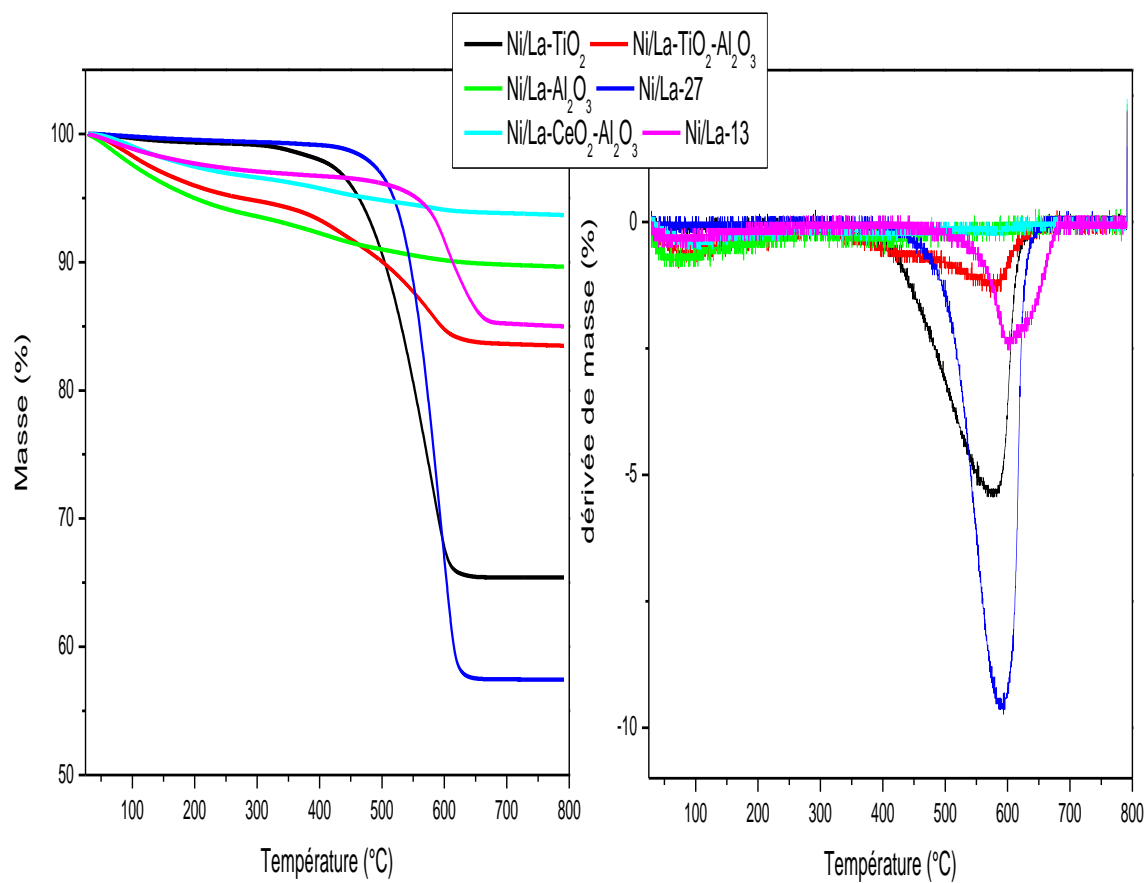


Figure A-5 : TPO des catalyseurs après le test.

ملخص	كلمات رئيسية
تعالج هذه الرسالة تحضير، معاينة وتقييم الأداء التحفيزي للمحفزات القائمة على النيكل، ذات الدعامات المختلفة (أكسيد بسيط، أكاسيد مختلطة و الطين) والمعدلة بإضافة اللانثانم. تم تحضير المحفزات بطريقة التثريب وقد تمت معاينتها بتقنيات تحليلية مختلفة: قياس مساحة السطح، الأشعة تحت الحمراء للادمصاص الحراري للأستونيتريزل لتقدير الحموضة، MEB, ATG, DRX. تمت الاختبارات التحفيزية لموادنا على تفاعل إعادة التشكيل البخاري للإيثانول.	إعادة التشكيل البخاري للإيثانول
يعتمد النشاط التحفيزي بشكل أساسي على نوع الدعم المستخدم. تُظهر المحفزات البسيطة والمختلطة القائمة على الألومينا ثباتًا جيدًا ولكن انتقائية عالية لنزع الماء وبالتالي تكوين الإيثيلين. بالإضافة إلى ذلك، المحفزات المدعمة على الطين وأكسيد التيتانيوم تظهر ثباتًا ضعيفًا ولكن انتقائية أفضل للهيدروجين.	تأثير الدعامات المعالجة باللانثانم
تعتمد فعالية اللانثانم على طبيعة الدعم؛ حيث يعمل هذا العنصر بشكل جيد كمثبط لترسب الكربون مع الدعامات القائمة على الألومينا ولكن ليس مع الدعامات الأخرى.	الخصائص الحمضية التجديد
يتيح التجديد بمعالجة حرارية بسيطة استعادة النشاط الأولي لجميع المحفزات المستخدمة وحتى تحسين أداء المحفزات القائمة على الطين وأكسيد التيتانيوم البسيط. قد يكون هذا التحسن غير المتوقع ناتجًا عن تغيير في طبيعة مراكز النيكل، بسبب ارتفاع درجة الحرارة المحلية أثناء احتراق الكربون المترسب.	

Keywords	Abstract
Ethanol steam reforming	This thesis treated the preparation, characterization and evaluation of the catalytic performance of nickel-based catalysts, on different support (single oxide, mixed oxide and bentonite) and modified by the addition of lanthanum. The catalysts were prepared by the impregnation method and characterized by N ₂ adsorption-desorption, IR spectroscopy of acetonitrile adsorption, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and Scanning electron microscope (SEM). Our catalysts have been investigated for the steam reforming of ethanol.
Effect of support nature	The catalytic activity depends essentially on the type of support. Catalysts based simple and mixed alumina show good stability but high selectivity to dehydration and thus to the formation of ethylene. On the other hand, catalysts supported on bentonite and titanium oxide show poor stability but better hydrogen selectivity. The effectiveness of lanthanum depends on the nature of the substrate; in fact this element worked well as an inhibitor of carbon deposition with alumina-based supports but not with other supports. Regeneration with a simple heat treatment recovers the original activity of all the catalysts used and even improve the performance of bentonite and simple titanium oxide catalysts. This unexpected improvement may be due to a change in the nature of the nickel centers, caused by local overheating during the combustion of the deposited carbon.
Lanthanum as modifier	
Acid properties	
Regeneration	

Mots clés	Résumé
Reformage à la vapeur d'éthanol	Cette thèse traite, la préparation, la caractérisation et l'évaluation des performances catalytiques des catalyseurs à base de nickel, supportés sur différents supports (oxyde simple, oxyde mixte et bentonite) et modifiés par l'addition du lanthane. Les catalyseurs ont été préparés par la méthode d'imprégnation et caractérisés par différentes techniques d'analyse : mesure de la surface spécifique (N ₂ adsorption-désorption), IR avec adsorption de l'acétonitrile pour estimer l'acidité, DRX, ATG et MEB. Les essais catalytiques de nos matériaux concernent le reformage à la vapeur d'éthanol.
Effet du support	L'activité catalytique dépend essentiellement du type de support utilisé. Les catalyseurs à base de l'alumine simple et mixte présentent une bonne stabilité mais une grande sélectivité à la déshydratation donc à la formation d'éthylène. Par ailleurs, les catalyseurs supportés sur la bentonite et sur l'oxyde de titane présentent une mauvaise stabilité mais une meilleure sélectivité en hydrogène. L'efficacité de lanthane dépend de la nature du support ; en effet cet élément a bien fonctionné comme inhibiteur du dépôt de carbone avec les supports à base d'alumine mais pas avec les autres supports. La régénération avec un simple traitement thermique permet de récupérer l'activité initiale de tous les catalyseurs utilisés et même d'améliorer les performances des catalyseurs à base de bentonite et d'oxyde de titane simple. Cette amélioration inattendue peut être due à un changement de nature des centres de nickel, causé par une surchauffe locale pendant la combustion du carbone déposé.
Modification avec lanthane	
Propriété acide	
Régénération	

