



Université Abou Bakr Belkaïd

- TLEMCEM -

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

Mémoire de :

**MAGISTER**

En Chimie

Option : Catalyse et Chimie Fine



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

Présenté par:

**El Ouchdi Mohamed Saïd**

*Soutenue le : 10 - 06 - 2010*

*devant le jury composé de :*

**Présidente :**

**M<sup>me</sup>. Malika Mokhtari**

**Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen**

**Examineurs :**

**M<sup>f</sup>. Abdelkader Bengueddach**

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

**M<sup>f</sup>. Redouane Bachir**

**Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen**

**M<sup>me</sup>. Sumeya Merad Bedrane**

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

**Membre invité :**

**M<sup>f</sup>. Mohamed Sassi**

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

**Rapporteurs :**

**M<sup>me</sup>. Leïla Chérif**

**Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen**



Laboratoire de Catalyse

&  
Synthèse en Chimie Organique



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# Dédicaces

## Dédicaces

*À la mémoire de mes regrettables grands parents,*

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

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

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

*À mes adorables nièces et mon futur neveu,*

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

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

*À tous ceux qui me sont chers.*

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique « L.C.S.C.O » de l'Université Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen.*

*Je tiens à remercier le Professeur A.Choukchou Braham ainsi que le Professeur R.Bachir pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.*

*Je prie Madame L.Chérif, Professeur à l'Université de Tlemcen, ainsi que Madame S.Merad-Bedrane, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements et de mon profond respect pour la bienveillance avec laquelle elles ont guidé mes travaux, pour leur soutien, ainsi que pour les précieux conseils qu'elles m'ont prodigués. Elles n'ont jamais ménagé ni leurs personnes ni leur temps pour que ce travail puisse aboutir. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec elles.*

*Mes plus vifs remerciements vont à Madame M.Mokhtari, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle me fait en présidant le Jury de ce travail.*

*J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur A.Bengueddach, Professeur à l'Université ES-Sénia d'Oran, pour l'honneur qu'il me fait en jugeant ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur R.Bachir, Professeur à l'Université de Tlemcen, , pour l'honneur qu'il me fait en jugeant ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur M.Sassi, Professeur à l'Université ES-Sénia d'Oran, pour l'honneur qu'il me fait en jugeant ce travail.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur A.Bengueddach, Professeur à l'Université ES-Sénia Oran, pour la caractérisation de nos matériaux au sein de son laboratoire.*

*Je tiens également à remercier chaleureusement Monsieur B.Dahmani, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour la caractérisation (IR) de nos matériaux au sein de son laboratoire.*

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

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

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

***Merci***

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES MATERIAUX MESOPOREUX</b>	
<b>I. Introduction</b>	4
<b>II. Rappel sur la chimie des surfactants</b>	6
II.1. Classification des surfactants	7
II.1.1. Surfactants anioniques	7
II.1.2. Surfactants cationiques	7
II.1.3. Surfactants non ioniques	7
II.1.4. Surfactants amphotères	8
II.2. Comportement des surfactants en solutions aqueuse	8
II.2.1. Effet de la concentration	8
II.2.2. Effet du contre cation	9
II.2.3. Influence de la longueur de chaîne du surfactant	10
II.2.4. Influence de la température	10
<b>III. Mécanismes d'hydrolyse-condensation du Tétraéthoxysilane (TEOS)</b>	11
<b>IV. Les solides mésoporeux organisés</b>	12
IV.1. Mésoporeux de type M41S	12
IV.1.1. Procédé de synthèse de la MCM-41	13
IV.1.2. Mécanisme de formation de la MCM-41	13
IV.1.3. Autres voies de synthèse	15
IV.1.3.1. Mécanisme $S^- I^+$	15
IV.1.3.2. Mécanisme $S^+ X^- I^+(X^- = Cl^-, Br^-)$	16
IV.1.3.3. Mécanisme $S^- X^+ I^-$	16
IV.1.3.4. Mécanisme $S^0 I^0$	16
IV.2. Matériaux de type SBA-15	18
IV.2.1. Procédé générale de synthèse	18
IV.2.2. Influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux SBA-15	18
IV.2.2.1. Influence de la longueur des chaînes du copolymère tribloc (pluronic)	18
IV.2.2.2. Influence de la concentration du copolymère tribloc	21
IV.2.2.3. Influence de la source de la silice	21

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

## **CHAPITRE II**

### **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

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

## **CHAPITRE III**

### **PREPARATION ET CARACTERISATION DES SUPPORTS MESOPOREUX**

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

I.2.3. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	50
<b>II. Préparation et caractérisation du matériau mésoporeux Al-SBA-15</b>	<b>50</b>
II.1. Préparation	54
II.2. Caractérisation	55
II.2.1. Etude par diffraction de rayons X (DRX)	55
II.2.2. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	57
<b>III. Préparation et caractérisation du matériau mésoporeux CMK-3</b>	<b>58</b>
III.1. Préparation	60
III.2. Caractérisation	61
III.2.1. Etude par diffraction de rayons X (DRX)	61
III.2.2. Etude par adsorption d'azote	62
III.2.3. Etude par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)	63
<b>IV. Conclusion</b>	<b>64</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>65</b>

## CHAPITRE IV

### PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

<b>I. Préparation et caractérisation des matériaux Me-SBA-15</b>	<b>67</b>
I.1. Préparation	67
I.2. Caractérisation	68
I.2.1. Etude par diffraction de rayons X (DRX)	68
I.2.2. Etude par adsorption d'azote	69
I.2.3. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	72
I.2.4. Etude par chimisorption	73
<b>II. Préparation et caractérisation des matériaux Cu-Ni-SBA-15</b>	<b>74</b>
II.1. Préparation	74
II.2. Caractérisation	74
II.2.1. Etude par diffraction de rayons X (DRX)	74
II.2.2. Etude par adsorption d'azote	75
II.2.3. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	77
<b>III. Préparation et caractérisation des matériaux Cu-Ni-Al-SBA-15</b>	<b>79</b>
III.1. Préparation	79



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

## CHAPITRE V

### VAPOREFORMAGE DES ALCOOLS SUR DES CATALYSEURS A BASE DE MATERIAUX MESOPOREUX

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

I.4.2.4. Le reformage autotherme	99
I.4.3. Le vaporeformage du méthanol	99
I.4.3.1. Procédé	100
I.4.3.2. Thermodynamique	100
I.4.3.3. Mécanisme	101
I.4.3.3.1. Décomposition du méthanol puis réaction de gaz à l'eau (WGS)	101
I.4.3.3.2. Non formation du CO au cours de la réaction	102
I.4.3.3.3. Le vaporeformage puis la décomposition du méthanol	103
I.4.3.3.4. Le vaporeformage puis la réaction inverse du gaz à l'eau (WGSR)	103
I.4.4. Le vaporeformage de l'éthanol	103
I.4.4.1. Procédé	104
I.4.4.2. Thermodynamique	104
I.4.4.3. Mécanisme	106
I.4.4.3.1. Mécanisme suivant le chemin de la déshydrogénation de l'éthanol	106
I.4.4.3.2. Mécanisme suivant le chemin de la déshydratation de l'éthanol	106
I.4.4.3.3. Le vaporeformage puis la réaction de gaz à l'eau (WGS)	107
I.4.4.3.3. La formation du coke	107
I.4.5. Catalyseurs utilisés	108
<b>II. Préparation des matériaux mésoporeux</b>	113
<b>III. Application catalytique</b>	114
III.1. Réactions catalytiques	114
III.2. Résultats et discussions	116
III.2.1. Influence de la nature de la phase active sur le vaporeformage du méthanol	116
III.2.2. Influence de la nature de la phase active sur le vaporeformage de l'éthanol	119
III.2.2.1. Test à 300°C	120
III.2.2.2. Test à 500°C	123
III.2.3. Influence de la teneur de la phase active sur le vaporeformage de l'éthanol	127
III.2.4. Influence de la température sur le vaporeformage de l'éthanol	130
III.2.5. Influence du support sur le vaporeformage de l'éthanol	132
<b>IV. Conclusion</b>	135
<b>Références bibliographiques</b>	137
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	143

# ***INTRODUCTION GENERALE***

Un développement technologique en pleine expansion d'une part et une explosion démographique d'autre part font que la demande mondiale en énergie est en très forte croissance. Toutefois, l'énergie produite de nos jours est largement basée sur les combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon). De ce fait, l'économiste américain Jeremy Rifkin a déclaré en tenant compte des prévisions les plus optimistes que la planète risque de manquer de pétrole d'ici à 2050 ; c'est-à-dire demain [1]. Suite à cette pénurie annoncée, l'économiste ajoute trois raisons essentielles exigeant une réflexion d'urgence aux futures sources énergétiques :

- ✓ La pollution environnementale et le réchauffement climatique qui en résulte,
- ✓ Les dettes du tiers-monde liées principalement à l'exportation d'hydrocarbures,
- ✓ La situation géopolitique explosive (concentration de la quasi-totalité des réserves non exploitées au Moyen-Orient).

L'impact environnemental le plus connu est la pollution atmosphérique due aux gaz d'échappements, qui cause des maladies respiratoires et qui contribue au réchauffement de la planète [2]. En effet, le trafic routier est considéré comme étant le principal responsable des "smogs" urbains, phénomène observé à la fin des années 60 dans la région de Los Angeles. Il est aussi à l'origine d'une grande part des émissions de gaz polluants tels que le CO<sub>2</sub>, principal gaz à effet de serre, dont l'accumulation en atmosphère engendre des perturbations climatiques, comme le réchauffement global de la planète (augmentation de 0,6°C de la température moyenne du globe au cours du 20<sup>ème</sup> siècle), le retrait des glaciers dans l'hémisphère nord, l'apparition d'un trou dans la couche d'ozone au dessus du pôle sud, etc. Ceci n'a attiré l'attention des organisations internationales que vers 1980 [3].

Ainsi, une prise de conscience générale de l'impact de cette pollution sur l'environnement a abouti à des négociations internationales telles que la conférence de Rio en 1992 et Kyoto en 1997 dont l'objet était de décider des moyens permettant de réduire et stabiliser les émissions des gaz à effet de serre et revenir en 2012 au niveau des émissions de 1990 [4]. La conférence de la Haye en 2000 et celle de Johannesburg en 2002 visaient à leur tour à prendre des mesures urgentes pour limiter les émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

Cependant, afin de tenir de tels engagements, face à un parc automobile mondial toujours croissant, diverses solutions à court et moyen terme ont été envisagées. L'une d'elles consiste en la substitution des combustibles fossiles par des sources énergétique plus propres.

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

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

Notre travail est une contribution à la mise au point de catalyseurs de vaporeformage des alcools en utilisant comme phase active (Cu, Ni, Co et Pd) dispersée sur des matrices mésoporeuses (SBA-15, Al-SBA-15 et carbone mésoporeux CMK-3). Ces matériaux mésoporeux se distinguent par une surface spécifique élevée (de l'ordre de 1000 m<sup>2</sup>/g), des canaux ordonnés hexagonalement, des tailles de pores uniformes pouvant atteindre 30 nm et des épaisseurs de murs comprises entre 3 et 6 nm ; ce sont donc des supports potentiels pour disperser la phase active. Ce manuscrit comporte six chapitres :

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

## **Références bibliographiques :**

- [1]: Jeremy Rifkin, *"Le pétrole s'essouffle, vive l'hydrogène"*, La tribune, 29 octobre 2002.
- [2]: Charles Raux, *"Les permis négociables dans le secteur des transports"*, Transports recherche innovation, coll. « Le point sur », France, 1 février 2007, p98.
- [3]: M. Philippe Rouvillois, *"Le changement climatique"*, Groupe de réflexion académies et conseil économique et social, 2005.
- [4]: R.Galley, C. Gatignol, *"Rapport sur les perspectives offertes par la technologie de la pile à combustible"* (2001).
- [5]: D. Zejli, R. Benchrifa et A. Bennouna, *"L'hydrogène, énergie de l'avenir"*, 5<sup>èmes</sup> journées du groupe d'études et de recherches sur les énergies renouvelables, faculté des Sciences, Rabat 5 - 6 Décembre 1991.

***CHAPITRE I :***  
***RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES***  
***MATERIAUX MESOPOREUX***

## I. Introduction :

Les matériaux poreux naturels ou synthétiques ont trouvé une large application dans divers procédés industriels. Selon la classification de l'IUPAC [1], ces matériaux peuvent être classés en trois catégories selon la dimension des pores :

- ✓ Les matériaux microporeux tels que les zéolithes dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- ✓ Les matériaux mésoporeux organisés ou non dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- ✓ Les matériaux macroporeux tels que les verres poreux dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

Les principaux avantages des solides poreux par rapport aux solides massiques sont leurs très grandes surfaces spécifiques (qui conduisent souvent à une plus grande activité grâce à une dispersion accrue des sites actifs, des capacités d'adsorption élevées et la possibilité d'induire une sélectivité de taille à la réaction. Il faut cependant noter que l'utilisation des matériaux macroporeux comme catalyseur ou adsorbants est relativement limitée à cause de leurs faibles surfaces spécifiques et leurs larges pores non uniformes. Par contre, les zéolithes sont des catalyseurs très utilisés dans l'industrie de nos jours. Néanmoins les réactions catalytiques impliquant ces matériaux microporeux vont être limitées à la transformation des substrats ayant des diamètres cinétiques inférieurs à environ 1,5 nm. Des molécules plus volumineuses, ne peuvent donc pas s'accommoder dans les ouvertures d'une zéolithe microporeuse.

Les chercheurs de différents groupes se sont donc attelés à la mise au point de la préparation de matériaux possédant des ouvertures de taille supérieure, dans le domaine mésoporeux (figure I.1).

Le concept d'empreinte moléculaire ayant déjà fait ses preuves pour la synthèse des zéolithes, a été étendu au début des années 1990 à la préparation de solides mésoporeux [2]. La préparation de ces matériaux repose sur l'utilisation de grosses molécules tensioactives capables de former en solution aqueuse des assemblages supramoléculaires (micelles) dont la taille se situe dans la gamme mésométrique. Plus précisément, la synthèse de matériaux mésoporeux découle d'un processus de polycondensation hydrolytique d'un précurseur



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

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

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

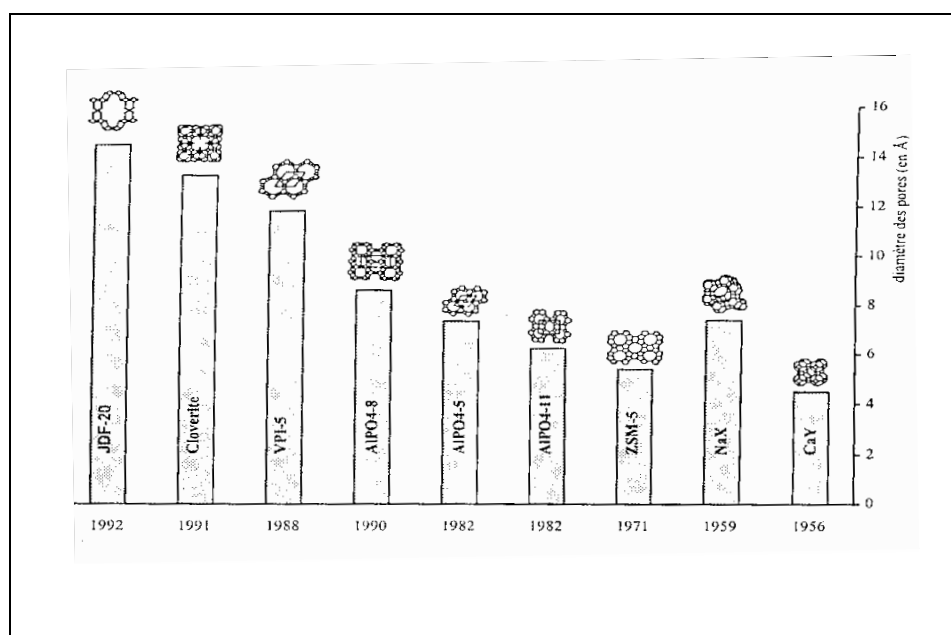


Figure I.1. Ouverture de pores de différents tamis moléculaires (d'après Davis et Lobo [4])

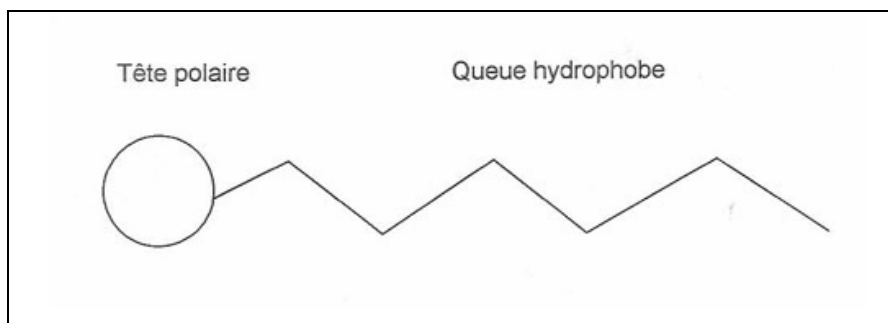
Les matériaux mésoporeux font l'objet d'un nombre impressionnant et sans cesse croissant de publications, ce qui montre tout l'intérêt porté à ce type de matériaux. Toutes ces publications ont pour objectif :

- ✓ D'étudier les mécanismes de formation des matériaux,
- ✓ D'orienter la structure (hexagonale, cubique, lamellaire),
- ✓ D'ajuster et d'uniformiser la taille des ouvertures,
- ✓ De contrôler la morphologie (sphère, cylindre),
- ✓ De moduler la composition,
- ✓ De tester leur stabilité thermique et hydrothermique.

Dans un premier temps, afin de mieux comprendre la chimie des matériaux mésoporeux, nous procéderons à un bref rappel sur la chimie des surfactants et sur la chimie des silicates en solution aqueuse.

## II. Rappel sur la chimie des surfactants :

Les surfactants (**surface active agent**) sont des molécules amphiphiles composées de deux parties: une tête polaire hydrophile qui peut être anionique, cationique, amphotère ou neutre, et une queue apolaire hydrophobe qui est dans la majorité des cas une ou plusieurs chaînes aliphatiques (figure I.2).



**Figure I.2.** Schéma simplifié d'une molécule amphiphile.

## II.1. Classification des surfactants :

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

### II.1.1. Surfactants anioniques :

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

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

### II.1.2. Surfactants cationiques :

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

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

### II.1.3. Surfactants non ioniques :

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

polyéthoxylé et le tribloc copolymère le Pluronic P123 ((POE)<sub>20</sub>-(POP)<sub>70</sub>-(POE)<sub>20</sub>) où (POE) : polyoxydes d'éthylène et (POP) : polyoxydes de propylène, le polyoxydes d'éthylène est la partie hydrophile et polyoxydes de propylène est la partie hydrophobe.

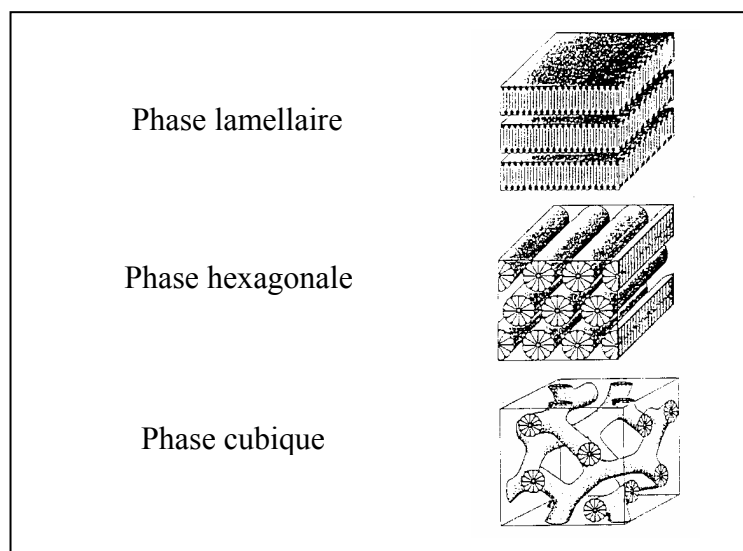
#### II.1.4. Surfactants amphotères :

Les surfactants zwitterioniques ou amphotères libèrent un ion positif ou un ion négatif suivant le pH du milieu où ils se trouvent, en pH alcalin, ils se comportent comme des anioniques, tandis qu'en pH acide, ils se comportent comme des cationiques.

### II.2. Comportement des surfactants en solutions aqueuse :

#### II.2.1. Effet de la concentration :

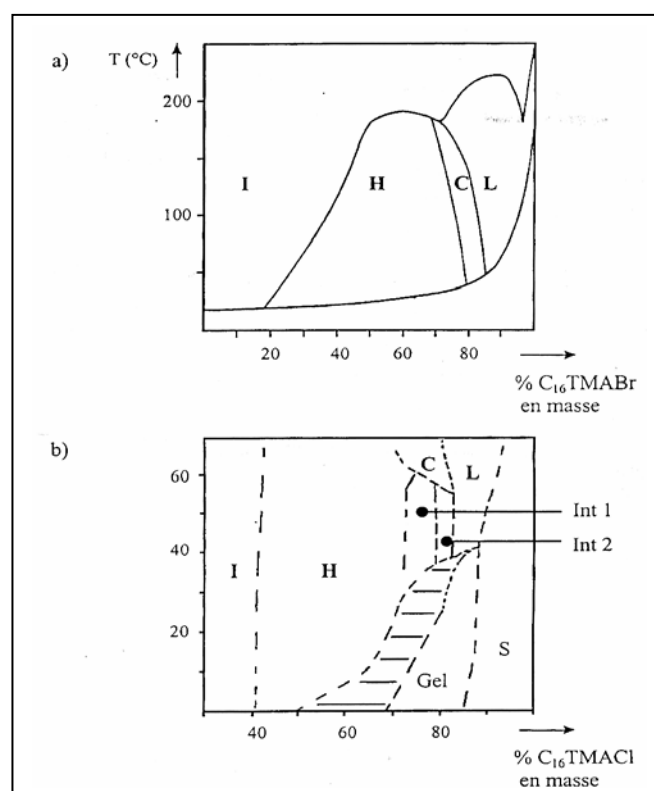
Mis en solution, les surfactants vont former des systèmes organisés à l'échelle moléculaire (Molecular-Based-Organized-Systems). En fait pour une concentration limite appelée concentration micellaire critique, les molécules de surfactants s'agglomèrent en micelles afin de minimiser les contacts défavorables. Dans l'eau par exemple, les parties hydrocarbonées se rejoindront au cœur d'une micelle alors que la surface de celle-ci sera formée des têtes hydrophiles, en contact avec l'eau.



**Figure I.3.** Représentation schématique de trois mésophases obtenues en solution aqueuse avec le chlorure ou bromure d'hexadécyltriméthylammonium (d'après Fyfe et Fu [6]).

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

## II.2.2. Effet du contre cation :



**Figure I.5.** Diagramme de phase de  $C_{16}TMABr$  (a) et  $C_{16}TMACl$  (b) en solution aqueuse [8, 9]

**I** : phase micellaire isotrope ; **H** : phase hexagonale ; **C** : phase cubique ; **L** : phase lamellaire  
 Concernant le diagramme de phase de  $C_{16}TMACl$ , les termes Int 1, Int 2, et Gel correspondant à des phases intermédiaires.

L'influence du contre cation sur le degré d'ionisation de la paire d'ion  $C_{16}TMA^+X^-$  (TMA : triméthyl ammonium et  $X^- = OH^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$  et  $CO_3^{2-}$ ) a clairement été mise en évidence [10]. La force relative de la liaison électrostatique de  $X^-$  avec l'ammonium quaternaire est plus intense avec  $Br^-$  qu'avec  $Cl^-$  et serait beaucoup plus faible qu'avec  $OH^-$ . Plus le degré d'ionisation est élevé, moins les micelles résultantes seront stables. Ces considérations sont également à mettre en parallèle avec les observations effectuées par le groupe de recherche animé par G.D.Stucky [11], indiquant qu'à une température donnée, la

transition micelles sphérique/micelles tubulaires est d'autant plus importante que le degré de dissociation de la paire d'ion est important.

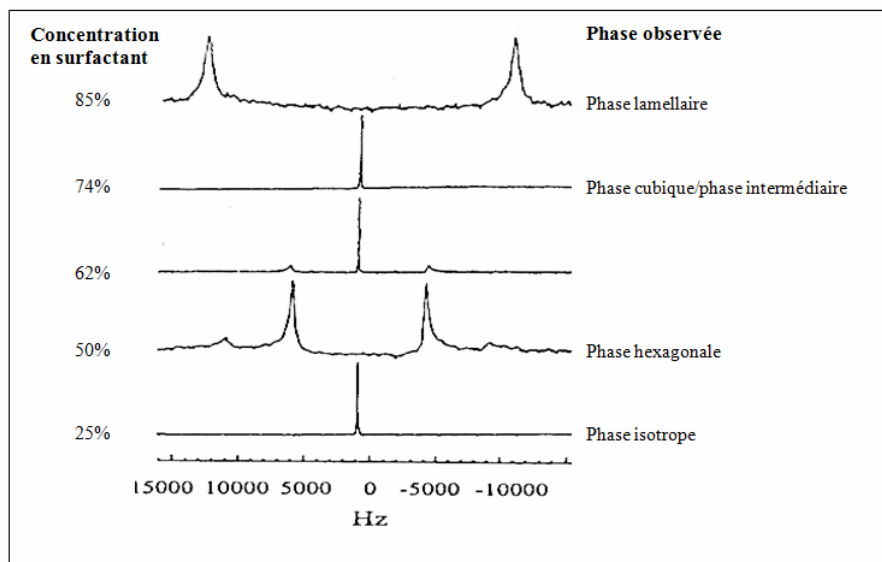
La figure I.4 montre l'influence du contre cation sur la nature des mésophases obtenues.

### II.2.3. Influence de la longueur de chaîne du surfactant :

La longueur de la chaîne du surfactant est un paramètre très influant sur la formation et la stabilité des phases micellaires. Ainsi, contrairement au C<sub>16</sub>TMACl et quelle que soit la concentration, le C<sub>12</sub>TMACl, ne permet pas la formation de micelles de géométrie tubulaire, la formation de mésophases siliciques à base de ce tensioactif a pourtant été réalisée [11,12].

### II.2.4. Influence de la température :

La stabilité des mésophases est fortement influencée par la température. Bien que l'ensemble des mésophases puissent être observées à 90°C [13] (figure I.5), leur stabilisation ne peut être obtenue que pour des concentrations en surfactant supérieures à celles nécessaires pour leur formation à température ambiante [14]. De manière analogue, des micelles de géométrie tubulaire existent à température ambiante pour des concentrations de l'ordre de 7 à 10% en masse tandis qu'à 70°C, pour voir apparaître la transition micelle sphérique/micelle tubulaire, il faut attendre une concentration en surfactant de 25% [11].



**Figure I.5.** Spectre RMN de l'azote 14 du système C<sub>16</sub>TMACl-H<sub>2</sub>O à 90°C pour différentes concentrations (en pourcentage massique) ; C<sub>16</sub>TMACl : chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (d'après Steel et al. [13]).

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

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

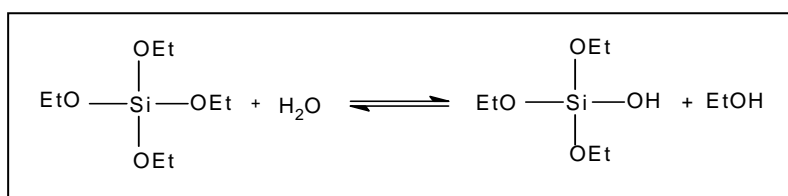


Figure I.6. Hydrolyse d'une molécule de TEOS.

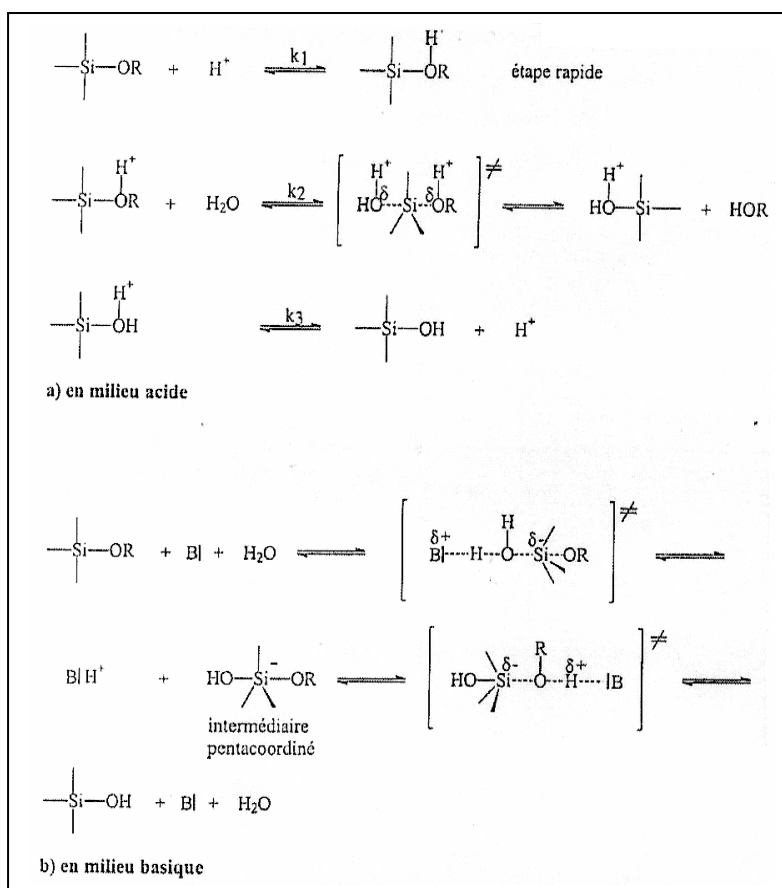


Figure I.7. Mécanisme proposé pour l'hydrolyse catalysée des alkoxysilanes (d'après Vansant et al [16]).

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

l'influence que pouvait avoir la teneur en eau sur la réaction [17]. Des rapports élevés entraînent une hydrolyse plus complète du précurseur alkoxo avant qu'une condensation significative puisse avoir lieu.

La condensation fait intervenir des réactions d'oxolation qui vont être à la base de la formation de ponts siloxane Si-O-Si [16] (figure I.8). Ces réactions de condensation peuvent être catalysées par un acide ou une base, la morphologie des matériaux mésoporeux résultants est fonction du catalyseur employé.

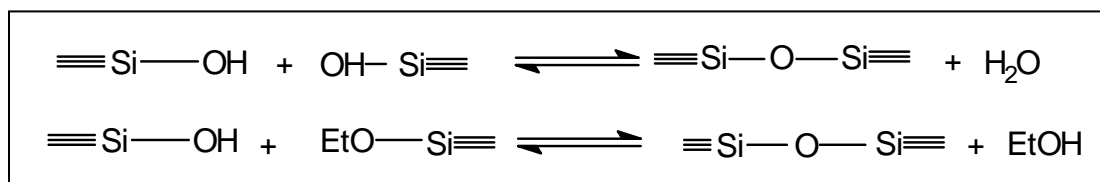


Figure I.8. Formation de ponts siloxane par oxolation.

Les réactions d'hydrolyse sont beaucoup plus rapides que celles de condensation en milieu acide [15,16,18], ceci est favorable à la formation de polymères faiblement branchés. Tandis qu'en milieu basique, les réactions de condensation sont plus rapides que celle d'hydrolyse, ce qui conduit à la formation d'entités plus volumineuses.

Il est donc préférable de se placer en milieu acide afin d'obtenir de petites entités peu condensées en solution présentant un grand nombre de potentialités hydroxo.

## IV. Les solides mésoporeux organisés :

### IV.1. Mésoporeux de type M41S :

Différentes structures poreuses sont susceptibles d'être générées en fonction des conditions du milieu réactionnel (pH, température, etc.) et de la nature du tensioactif sélectionné. Ainsi parmi la famille M41S, la phase MCM-41 a été de loin la plus étudiée du fait de la facilité de mise en œuvre de sa synthèse et de la stabilité. Cette phase présente une structure bidimensionnelle à symétrie hexagonale formée de canaux unidimensionnels. L'organisation en 3D de la phase MCM-48 est en fait la structure la plus complexe de la famille des M41S. Ce solide se présente sous la forme d'une maille cubique constituée d'un entrelacement bicontinu tridimensionnel des canaux. Le dernier membre de cette famille est la phase MCM-50 à structure lamellaire (figure I.9).



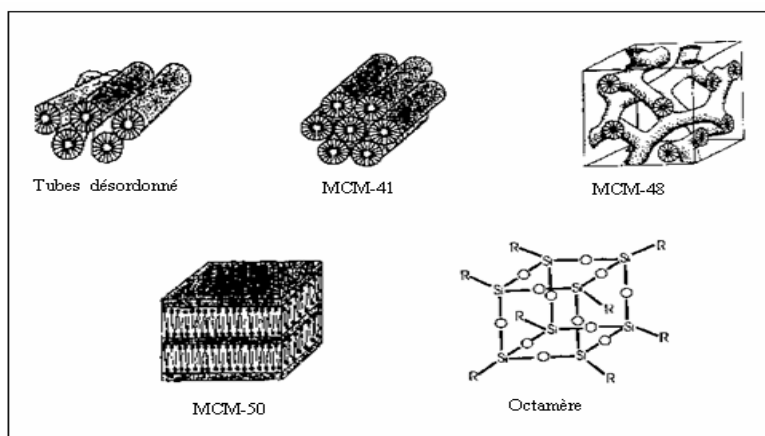


Figure I.19. Phases formées à partir de  $C_{16}TMA/SiO_2/H_2O$  [19]

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

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

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

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

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

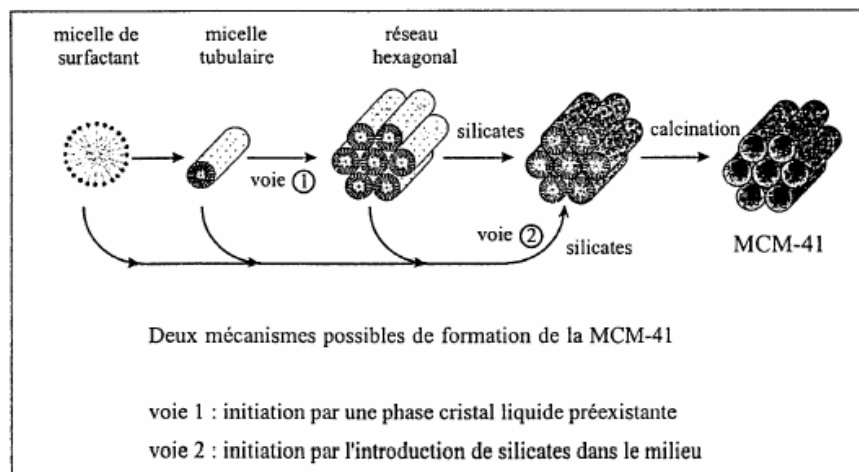
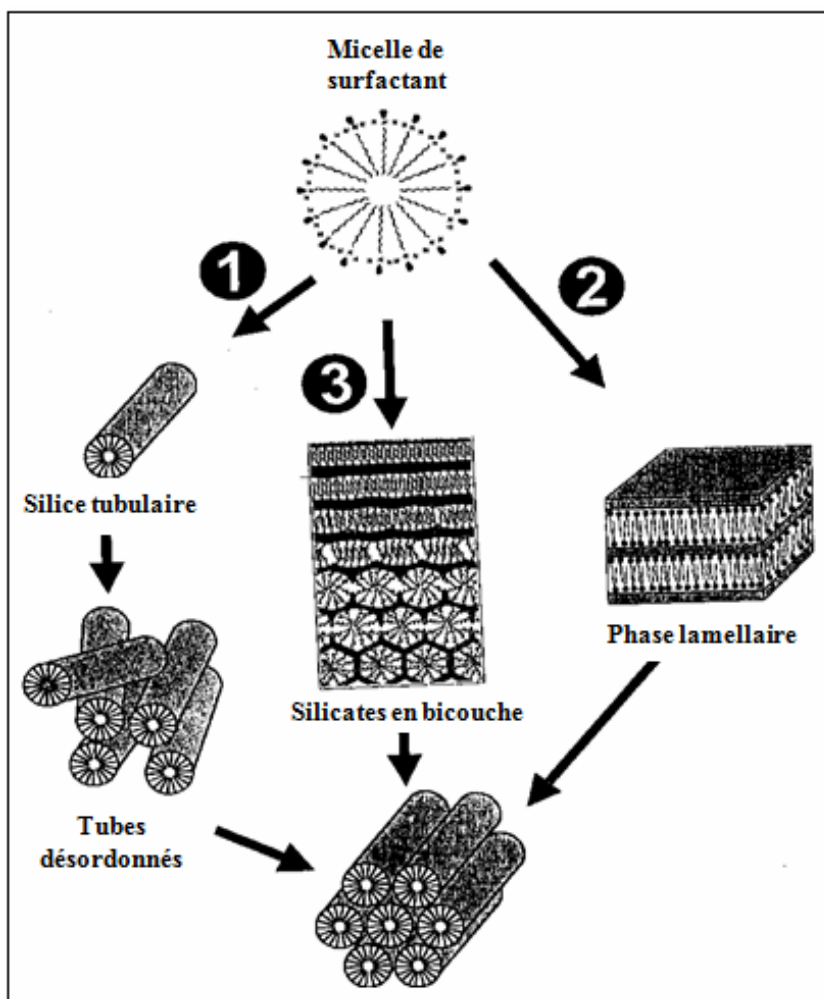


Figure I.10. Mécanismes possibles de formation de la MCM-41 selon Beck et al [12,20].

Chen et al. [14], ont étudié par RMN de l'azote 14 insitu des échantillons purement siliciques ; cette étude les a amenés à exclure la formation d'une phase cristal liquide qui guiderait la condensation des silicates (figure I.10.1). En effet, à aucun moment de la synthèse une mésophase hexagonale n'est observée. Par ailleurs d'autres phases intermédiaires ont été proposées pour décrire la formation de la silice MCM-41 (figure I.11).

Huo et al. [11,21] et Inagaki et al. [22] ont effectué une analyse détaillée sur la formation de ces mésophases, ils ont observé la formation d'une phase silice- surfactant en feuillet qui, avec le temps, produit la structure du matériau mésoporeux MCM-41. Davis et Burkett. [23] proposent un mécanisme semblable où selon la température de la réaction, la formation du matériau mésoporeux MCM-41 se produit par l'intermédiaire d'une structure désordonnée ou lamellaire [23].

Plusieurs voies mécanistiques ont été admises mais la plus admise est celle basée sur un mécanisme de formation coopérative entre espèces minérales et organiques [24]. Dans une solution diluée du tensioactif (CTAB) et en absence de silicates, seules des micelles sphériques existent. Lors de la formation du matériau MCM-41, l'échange des contre ions ( $\text{Br}^-$ ) du tensioactif par les anions silicates présents en solution induit une compensation de charge adéquate qui est le moteur de la transformation micelle sphérique/micelle cylindrique. La réorganisation ultérieure des ces micelles en mésophase hexagonale est contrôlée par la cinétique de condensation des espèces silicates et correspond à l'agencement conduisant au minimum d'énergie.



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

#### IV.1.3. Autres voies de synthèse :

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

##### IV.1.3.1. Mécanisme $S^- I^+$ :

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

d'oxyde de plomb ( $Pb^{2+}$ ) et de fer ( $Fe^{2+}$ ) a été réalisée [11,20]. En revanche cette voie de synthèse ne conduit pas aux silices mésoporeuses structurées.

#### IV.1.3.2. Mécanisme $S^+ X^- I^+$ ( $X = Cl, Br^-$ ) :

Cette voie de synthèse a permis d'obtenir, pour la première fois la formation de matrices hexagonales, cubiques et lamellaires siliciques et aluminosiliciques en milieu fortement acide. La condensation d'espèces inorganiques chargées en présence de molécules de tensioactifs de même charge, nécessite l'intervention de contre ions de charge opposée en quantité stœchiométrique, entre le surfactant et l'espèce inorganique. La MCM-41 a été synthétisée suivant cette voie en utilisant un surfactant cationique ammonium quaternaire  $C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3N^+$ , ( $n=12, 14, 16, 18$ ) dans un milieu très acide ( $pH < 1$ ).

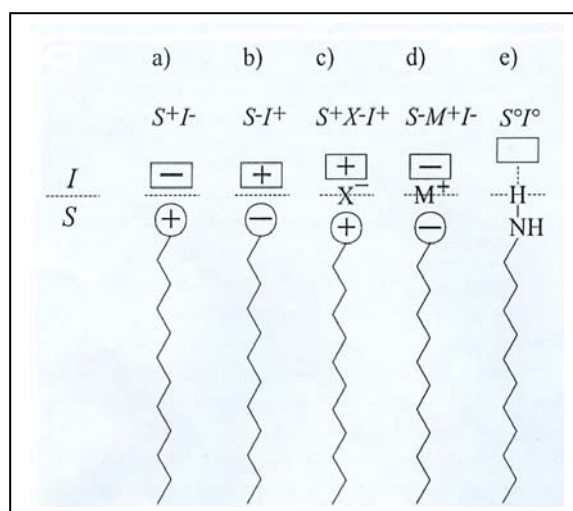
#### IV.1.3.3. Mécanisme $S^- X^+ I^-$ :

Cette voie est analogue à la précédente avec inversion des charges, citons comme exemple la phase aluminique lamellaire obtenue à partir de l'association d'aluminates et d'un surfactant anionique,  $C_{12}H_{25}OPO_3^{2-}$ , par l'intermédiaire du cation  $Na^+$ .

#### IV.1.3.4. Mécanisme $S^0 I^0$ :

Le mode  $S^0 I^0$  implique l'utilisation de tensioactifs neutres, telles que les amines primaires  $C_nH_{2n+1}NH_2$  ( $n= 8-18$ ) en présence d'une source organique de silice (TEOS) [27]. Ce mécanisme est différent des quatre autres par le fait qu'ici, les interactions agent structurant/espèces inorganiques se produisent par l'intermédiaire de liaisons hydrogène (figure I.12.e), contrairement aux autres où ces interactions sont de nature électrostatiques. En 1996, Ryoo et al. [28], par l'addition de l'éthylènediamine tétra-acide acétique à un pH de synthèse élevé, ont abouti à la formation de nouveaux matériaux mésoporeux siliciques stables désignés par KIT-1.

Zhao et al. [29,30], par l'emploi copolymères constitués de plusieurs chaînes de polyoxydes d'alkylenes, ont synthétisé en milieu fortement acide de nouveaux matériaux notés SBA-15 et qui sont décrits par une structure hexagonale. Un rappel bibliographique détaillé concernant le matériau SBA-15 est développé au paragraphe IV.2 dans la mesure où nous allons nous même nous y intéresser. Afin d'alléger le contenu de ce rappel bibliographique nous n'avons pas procédé à une étude détaillée de chaque matériau mésoporeux silicique. Le tableau I.1 donne les propriétés structurales de diverses mésophases.



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

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

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

## IV.2. Matériaux de type SBA-15 :

Les silices mésoporeuses de type SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) ont été découvertes par l'équipe de G. D. STUCKY de l'Université de Santa-Barbara en Californie [29]. Ces silices sont synthétisées par précipitation entre des agrégats de molécules de copolymères triblocs neutres de formule générale  $(OE)_{20}(OP)_{70}(OE)_{20}$  où OE représente l'oxyde d'éthylène et OP l'oxyde de propylène.

### IV.2.1. Procédé générale de synthèse :

Dans une préparation typique, le copolymère tribloc P123 est additionné à une solution d'acide chlorhydrique à  $\text{pH} < 1$  (au dessous du point isoélectrique de la silice ( $\text{pH} = 2$ )), ce mélange est mis sous agitation à température donnée, on ajoute ensuite goutte à goutte le tétraéthylorthosilicate (TEOS) et le mélange est laissé sous agitation pendant un temps donné ; le gel obtenu est transféré dans des autoclaves en téflon (traitement hydrothermal). Le solide obtenu est ensuite filtré, séché sous air à température ambiante. L'échantillon subit ensuite une calcination à  $500^\circ\text{C}$  pendant 4h afin d'éliminer le copolymère tribloc.

En milieu fortement acide, l'hydrolyse du TEOS engendre des espèces siliciques cationiques ( $\text{I}^+$ ) telles que  $\equiv \text{Si-OH}_2^+$  ; la SBA-15 est synthétisée selon un mécanisme de structuration du type  $(\text{S}^0\text{H}^+)(\text{X}\text{I}^+)$  ( $\text{S}^0$  : surfactant neutre,  $\text{X}^-$  :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ). Le matériau SBA-15 a une structure analogue au matériau MCM-41 mais avec une épaisseur de mur plus importante comprise entre 31 et 64 Å contre 8 à 10 Å pour le matériau MCM-41. Avant d'exposer les résultats bibliographiques concernant l'influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau SBA-15, nous donnons un bref aperçu du comportement du tribloc copolymère en solution aqueuse.

### IV.2.2. Influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux SBA-15 :

#### IV.2.2.1. Influence de la longueur des chaînes du copolymère tribloc (pluronic) :

Les copolymères tribloc  $(OE)_x-(OP)_y-(OE)_x$  sont utilisés dans la synthèse de la SBA-15 en raison de leur caractère amphiphile, ils comportent un bloc hydrophobe d'oxyde de polypropylène entouré par deux blocs hydrophiles d'oxyde de polyéthylène. En présence d'un

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

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

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

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

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

**Tableau I.2.** Données sur les triblocs copolymères :

Séries	Pluronic	Masse moléculaire (g/mol)	(OP) <sub>y</sub> <sup>(a)</sup>	(OE) <sub>x</sub> <sup>(b)</sup>
<b>I</b>	L101	3800	59	4
	P103	4950	59	17
	P104	5900	61	27
	P105	6500	56	37
	F108	14600	50	132
<b>II</b>	P65	3400	29	19
	P84	4200	43	19
	P103	4950	59	17
	P123	5750	70	20

(a): bloc de poly-oxyde de propylène.

(b): bloc de poly-oxyde d'éthylène.

**Série I:** la longueur des blocks OP est constante alors que la longueur des blocs OE est variable.

**Série II:** la longueur des blocs OE est constante alors que la longueur des blocks PO est variable.

**Tableau I.3.** Températures de synthèse et résultats [40].

Pluronic	Température de la synthèse (°C)	Structure	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre des pores (Å)	Epaisseur des murs (Å)
L101	2	Lamellaire	-	-	-
P103	45	Hexagonale	990	52	51
P104	75	Hexagonale	710	48	58
P105	85	Hexagonale	760	53	62
F108	22	Cubique	-	-	-
P65	75	Hexagonale	920	35	44
P84	75	Hexagonale	840	41	50
P103	45	Hexagonale	990	52	51
P123	35	Hexagonale	940	55	56



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

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

- ✓ Une concentration en copolymère tribloc supérieure à 6% entraîne la formation d'un gel silicique, ou ne conduit pas à la précipitation de la silice.
- ✓ L'équipe de Choi. [42] a étudié les propriétés texturales du matériau SBA-15 en fonction du rapport SiO<sub>2</sub>/copolymère tribloc. La taille des pores, le volume poreux ainsi que la surface spécifique diminuent quand ce rapport augmente.

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

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

#### ***IV.2.2.4. Influence du pH du milieu réactionnel :***

Le matériau mésoporeux SBA-15 est synthétisé en milieu fortement acide (pH<1, au dessous du point isoélectrique de la silice) [44]. Diverses sources d'acide peuvent être utilisées [29] : HBr, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Pour des valeurs de pH appartenant à l'intervalle 2-7, il y'a soit formation d'un gel silicique soit absence de précipitation de la silice. Pour des valeurs de pH supérieures à 7, il y'a formation d'une silice amorphe ou d'une structure désordonnée [43]. Tandis qu'en milieu fortement acide, les mésophases formées sont hexagonales et bien ordonnées. A l'inverse du milieu acide, en milieu basique, la vitesse de condensation est plus rapide que celle de l'hydrolyse ce qui conduit à la formation d'un gel sans mésopores.

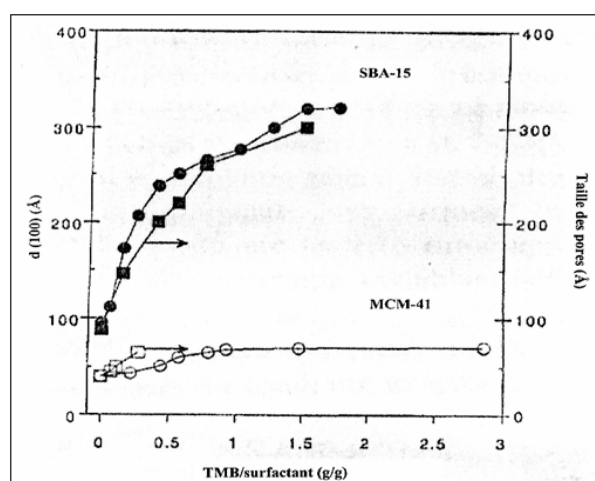
D. Choi et al. [42] ont synthétisé le matériau SBA-15 par voie sol-gel en deux étapes en opérant d'abord dans la première étape à une valeur de pH très faible suivie d'une deuxième étape à pH élevé ; le but des auteurs est de voir l'influence du changement brutal du pH sur la mésostructure ; le protocole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

accroissement du pH jusqu'à la valeur de  $\text{pH}=4.54$ , la mésophase est conservée et un accroissement de la surface spécifique ainsi que celui de la taille des pores sont observés. Lorsque le pH augmente, la mésophase est moins bien ordonnée. Les auteurs de cette étude ont expliqué la taille très importante des pores ( $d=200\text{\AA}$ ) et la structure désordonnée obtenues lorsque le pH de la deuxième étape est égal à 9.02 comme suit :

A pH supérieur à 7, la condensation des silicates est plus rapide que leur hydrolyse ce qui fait que les silicates contiennent encore des groupes éthyle conséquence d'une hydrolyse incomplète. Les groupes éthyle résiduels conduisent à des interactions plus faibles entre les silicates et les blocs hydrophiles du copolymère conduisant ainsi à des structures désordonnées. Ces structures étant moins denses que les structures ordonnées, les précurseurs silicates qui n'ont pas réagi peuvent pénétrer dans le cœur hydrophobe entraînant un accroissement de la taille des pores.

#### IV.2.2.5. Influence de l'addition d'un co-solvant organique :

La taille des pores des matériaux mésoporeux peut être augmentée par l'introduction d'auxiliaires organiques ((TMB) triméthylbenzène, xylène, butanol, alcanes) durant la synthèse. La figure I.13 montre les évolutions des tailles des pores des matériaux SBA-15 et MCM-41 en fonction du rapport des masses : triméthylbenzène/surfactant [29] ; l'accroissement de la taille des pores est plus important dans le cas du matériau SBA-15 ; en effet en présence du TMB, la taille des pores peut être exaltée jusqu'à  $300\text{\AA}$  pour le matériau SBA-15.



**Figure I.13.** Variation de  $d(100)$  (présentée par le cercle) et la taille des pores (présentée par des carrés) des matériaux mésoporeux SBA-15 et MCM-41 en fonction du rapport TMB/surfactant (g/g) [29].

#### IV.2.2.6. Influence de la température :

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

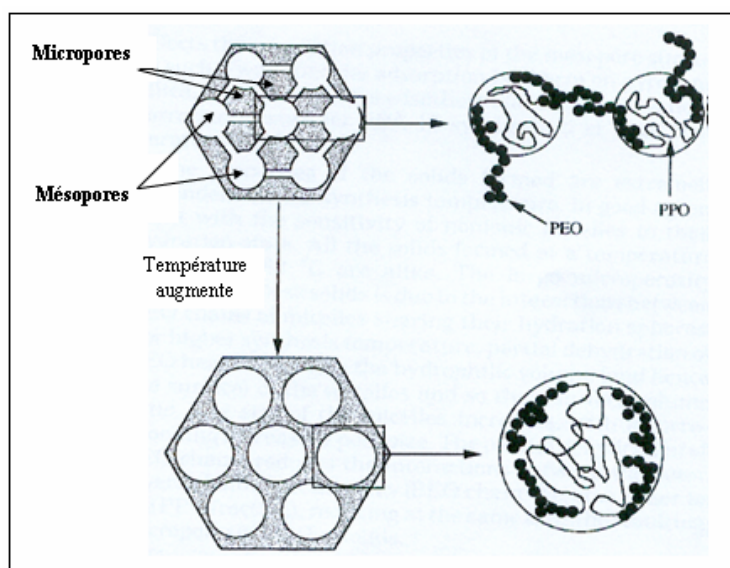
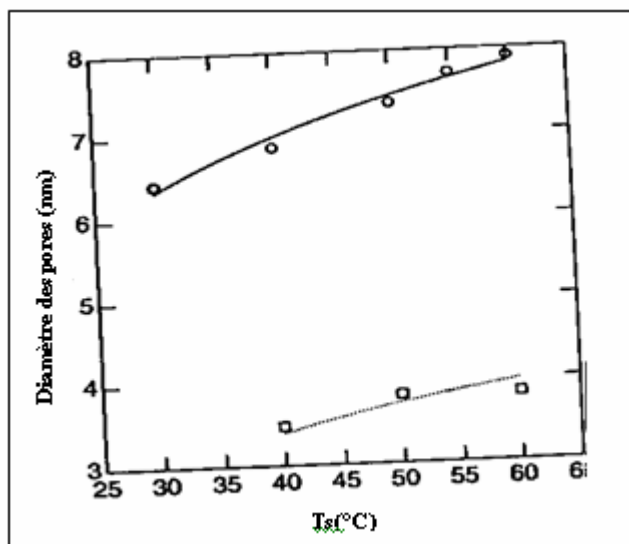


Figure I.14. Représentation schématique de la structure de la SBA-15

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



**Figure I.15.** Variation du diamètre des pores des matériaux mésoporeux SBA-15 (présentée par le cercle) et les matériaux SBA-16 (présentée par des carrés) en fonction de la température de la réaction [47].

#### IV.2.3. Méthodes d'élimination de l'agent structurant :

L'étape de séparation entre les espèces inorganiques et celles organiques (l'agent structurant), est une étape indispensable pour réaliser des structures poreuses. La calcination à 773K sous débit d'air, d'azote ou d'oxygène, est une méthode conventionnelle pour éliminer l'agent structurant et libérer les pores. Zhao et al. [29] en utilisant l'analyse thermogravimétrique et thermogravimétrique dérivée ont montré que la décomposition du copolymère tribloc s'effectue à 145°C, température plus faible que celle à laquelle se décompose le copolymère tribloc pur et qui est de 250°C. Ce résultat provient du fait que la SBA-15 catalyse la décomposition du tribloc [48], les espèces carbonées résiduelles sont éliminées de la charpente à hautes températures allant de 300°C à 550°C [48]. Lors de la calcination, les groupes silanols se condensent entraînant une diminution de la capacité d'échange d'ions ainsi qu'une contraction de la maille hexagonale du matériau mésoporeux SBA-15 [48].

L'élimination de l'agent structurant peut également être réalisée par de simples méthodes d'extraction en utilisant l'éthanol comme solvant [49] ; il est à noter que cette méthode n'extrait pas totalement le solvant, et une calcination ultérieure est nécessaire pour le retrait total de l'agent structurant. Par ailleurs, cette méthode présente des avantages :

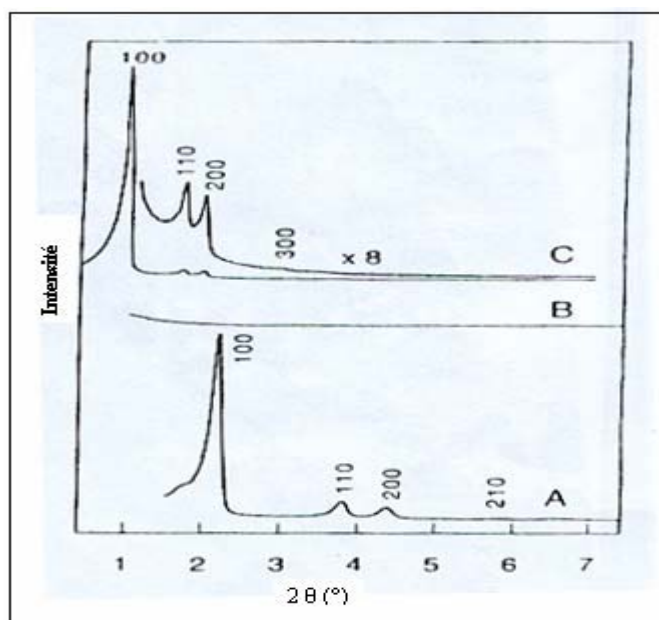
- ✓ Une partie de l'agent structurant reste intacte et peut être recyclée.
- ✓ Le traitement est moins nocif vis-à-vis l'environnement.
- ✓ Une grande capacité d'échange d'ion [49].

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

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

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

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



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

## V. Mésophases non siliciques :

Stucky et son équipe [11,51], ont généré de nombreuses mésophases d'oxydes métalliques à partir des mécanismes de structuration des matériaux à savoir  $S^+I^-$ ,  $S^-I^+$ ,  $S^+X^-I^+$  et  $S^-M^+I^-$  (avec S : surfactant, I : espèces inorganiques,  $X^-$  :  $Cl^-$  ou  $Br^-$  et  $M^+$  :  $Na^+$  ou  $K^+$ ). D'après les auteurs, la formation d'une mésophase d'oxyde métallique n'est possible que si trois conditions sont satisfaites [52] :

- ✓ Le précurseur inorganique doit avoir le pouvoir de former des polyanions ou polycations permettant l'établissement de liaisons multidentates avec le surfactant.
- ✓ Ces polyions doivent pouvoir se condenser afin de former des murs stables.
- ✓ L'équilibre de la densité de charge entre le surfactant et l'espèce inorganique est nécessaire afin de contrôler la formation d'une phase particulière.

Ces mésophases sont généralement décrites par une structure lamellaire, il était donc prévisible que celles-ci ne soient pas stables lors du traitement thermique; il en est de même pour les phases hexagonales d'oxyde de tungstène, de plomb et d'antimoine ainsi que de la phase cubique d'oxyde d'antimoine [11]. Afin d'éviter la dégradation de la structure des mésophases, d'autres méthodes d'extraction de l'agent structurant ont été réalisées telle que l'extraction par solvants mais sans succès [53].

Il est connu que la présence d'acétylacétonates: ligand chélatant permet le contrôle des réactions d'hydrolyse des alcoolates métalliques employés habituellement en chimie Sol-Gel en diminuant la réactivité de ces derniers [54]. En se basant sur ces considérations, Antonelli et Ying. [55] ont pu réaliser en 1995 la synthèse d'un oxyde de titane mésoporeux, à partir d'isopropoxyde du titane comme sel précurseur, et d'acétylacétonates et de tétradécylphosphates pour ce qui est de l'agent structurant, les matériaux résultants ont une surface spécifique de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  et sont stable même après calcination à  $500^\circ\text{C}$ .

En 1996, la synthèse de l'oxophosphate du zirconium poreux a été rapportée [56] ; le matériau obtenu a une surface spécifique supérieure à celle de l'oxyde de titane. Il est à noter que la présence de groupes phosphate peut altérer la stabilité du matériau.

La synthèse d'oxyde de vanadium mésoporeux a été réalisée par Luca et al. [57] en utilisant comme agent structurant le céthyltriméthylammonium et une solution de vanadate d'ammonium comme source de vanadium.

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

En 1996, la synthèse d'un matériau mésoporeux purement aluminique stable a été rapportée par Bagshaw et Pinnavaia. [60]. Ce solide est synthétisé via le mécanisme  $N^{01^0}$ , en présence de polyoxydes d'éthylène non ioniques et est stable même après traitement thermique prolongé à hautes températures.

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

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

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

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

## VI. Applications des matériaux mésoporeux :

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

murs, taille des pores, surface spécifique), au mécanisme de synthèse ainsi qu'à une meilleure compréhension de leurs états de surface et leurs modifications. Cette meilleure compréhension permettra de mieux appréhender l'application des solides mésoporeux : catalyse, l'adsorption et séparation [68], l'échange ionique, la chromatographie [69,70].

Nous n'allons pas ici nous étendre sur les applications des matériaux mésoporeux en catalyse ; s'il le désire le lecteur pourra se reporter à la revue de A. Corma [71] et celle de A. Tagushi [72]. Nous citons quelques exemples de ces applications.

Le matériau Al-SBA-15 possède une meilleure stabilité hydrothermique que celle du matériau Al-MCM-41, faisant de lui un catalyseur potentiel dans le craquage catalytique. Le matériau Al-SBA-15 possède une activité catalytique supérieure à celle du matériau Al-MCM-41 dans le craquage du cumène [73], et similaire dans le craquage d'un mélange d'acides gras [74].

Il a été montré en catalyse basique, que lorsque la charge négative de l'aluminium tétraédrique dans le matériau Al-MCM-41 est compensée par  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cs}^+$ , le matériau résultant est actif et sélectif dans la condensation du benzaldéhyde avec l'éthyl cyanoacétate [75].

La combinaison d'une acidité moyenne et de larges pores dans le matériau Al-SBA-15 a été exploitée afin de réaliser diverses réactions tels que la tert-butylation du phénol en phase gazeuse [76], le réarrangement de Beckman en phase liquide [77], la benzylation du benzène et plein d'autres aromatiques (toluène, p. xylène, mesitylène, anisole) par le chlorure de benzène [78]; dans la dernière application, il a été trouvé que le matériau Al-SBA-15 est plus actif et plus sélectif (en diphenylméthane) que le matériau Al-MCM-41.

Le catalyseur  $\text{WS}_2$ /SBA-15 montre des activités 1.4 et 7.3 fois plus élevées que le catalyseur commercial Co-Mo/Al respectivement en hydrodésulfuration du dibenzothiophène et en hydrogénation du toluène [79].

Y.M.Liu et al. [80] ont fait une comparaison entre les catalyseurs V-SBA-15, V-MCM-41 et V-SiO<sub>2</sub> en déshydrogénation oxydante du propane; les résultats de cette étude ont montré que le catalyseur V-SBA-15 est le plus actif et plus sélectif en propène. Cela est expliqué par le fait que le catalyseur V-SBA-15 possède une grande dispersion des espèces de vanadium, de larges tailles de pores et une faible acidité.

La déposition d'oxydes de vanadium et de titane sur les matériaux mésoporeux a également fait ses preuves pour la réduction de  $\text{NO}_x$  par l'ammoniac [81].

Le dépôt de métaux nobles tel que le platine sur les matériaux mésoporeux permet une dispersion élevée des particules métalliques qui est mise à profit dans des réactions d'hydrogénation de composés aromatiques [82-84]. De plus, il a été montré que ce genre de



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

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

La même équipe a reporté récemment que les catalyseurs Pd/SBA-15 et Pt/SBA-15 sont performants dans l'oxydation totale d'un composé organique volatil modèle [87]. Cette même équipe a également reporté le succès de la synthèse de chromosilicates mésoporeux obtenus par assemblage de nanoparticules de Cr-MFI autour du copolymère tribloc P123 ; ces chromosilicates mésoporeux sont performants dans l'oxydation du toluène en phase liquide en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme oxydant [88], contrairement au matériau Cr-MFI qui sont totalement inactifs dans cette même réaction [89].

Des acides forts de type hétéropolyacides (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) présentant de faible surface spécifique (10 m<sup>2</sup>/g), peuvent être ancrés et dispersés dans des matériaux mésoporeux à larges pores donnant des catalyseurs acides hétérogènes efficaces dans les réactions d'isomérisation du n-butane (sélectivité en isobutane au delà de 80%) [90,91].

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

**Références bibliographiques :**

- [1]: K.S.W.Sing, D.H.Everett, R.A.W.Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, T.Siemienieuska, J.Rouquerol, Pure. Appl. Chem. 57 (4) (1985) 603.
- [2]: J.S.Beck, J.C.Vartuli, W.J.Roth, M.E.Leonowicz, C.T.Kresge, K.D.Schmitt, C.T.W.Chu, D.H.Olsen, E.W.Sheppard, S.B.McCullen, J.B.Higgins, J. L.Schlenker, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10835.
- [3]: D.Zhao , J.Feng , Q.Huo , N.Melosh ,G.H. Frederickson , B.F .Chmelka, G.D. Stucky, Science. 279 (1998) 548.
- [4]: M.E.Davis, F.Lobo, Chem. Mater. 4 (1992) 756.
- [5]: S.E.Chitour, "*Chimie des surfaces. Introduction à la catalyse* ", 2<sup>ème</sup> Edition OPU, 1981.
- [6]: C.A.Fyfe, G.Fu, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 9709-9714.
- [7]: M.J.Lawrence, Chem. Soc. Rev. (1994) 417-424.
- [8]: U.Henriksson, E.S.Blackmore, G.J.T.Tiddy, O.Söderman, J. Phys. Chem. 96 (1992) 3894-3902.
- [9]: T.Wolff, G.V.Bünau, B.Bunsenges. Phys. Chem. 88 (1984) 1098-1101.
- [10]: L.Sepúlveda, J.Cortés, J. Phys. Chem. 89 (1985) 5322-5324.
- [11]: Q.Huo, D.I.Margolese, U.Ciesla, D.G.Demuth, P.Feng, T.E.Gier, P.Sieger, A.Firouzi, B.F.Chmelka, F.Schuth, G.D.Stucky, Chem. Mater. 6 (1994) 1176.
- [12]: J.S.Beck, J.C.Vartuli, M.E.Leonowicz, C.T.Kresge, K.D.Schmitt, C.T.W.Chu, W.J.Roth, D.H.Olsen, E.W.Sheppard, S.B.McCullen, J.B.Higgins, J.Lshlenker, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10834.
- [13]: A.Steel, S.W.Carr, M.W.Anderson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1994) 1571.
- [14]: C.Y.Chen, S.L.Burkett, H.X.Li, M.E.Davis, Micro. Mater. 2 (1993) 27.
- [15]: C.J.Brinker, G.W.Scherer, "*Sol-Gel Science*", the physics and chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, (1990).
- [16]: E.F.Vansant, P.V.D.Voort, K.C.Vrancken, "*Studies in Surface Science and Catalysis*", Eds : B.DELMON and J.T.YATES, Elsevier, Amsterdam. 93 (1995).
- [17]: J.C.Pouxviel, J.P.Boilot, J.C.Beloeil, J.Y.Lallemand, J. Non-Crystalline Solids. 89 (1987) 345.
- [18]: C.Sanchez, F.Ribot, New J. Chem. 18 (1994) 1007.
- [19]: M.E.Davis, S.L.Burkett, Zeolites. 12 (1995) 33.
- [20]: C.T.Kresge, M.E.Leonowicz, W.J.Roth, J.C.Vartuli, J.S.Beck, Nature. 359 (1992) 710.
- [21]: Q.Huo, D.I.Margolese, U.Ciesla, P.Feng, T.E.Gier, P.Sieger, R.Leon, P.M.Petroff,

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

- [50]: B.Tian, X.Liu, C.Yu, F.Gao, Q.Luo, S.Xie, B.Tu, D.Zhao, Chem. Commun. (2002) 1186.
- [51]: Q.Huo, D.I.Margolese, U.Ciesla, P.Feng, T.E.Gier, P.Sieger, R.Leon, P.M.Petroff, G.D.Stucky, Nature. 368 (1994) 317.
- [52]: U.Ciesla, D.Demuth, R.Leon, P.Petroff, G.D.Stucky, K.Unger, F.Schuth, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1994) 1387.
- [53]: A.Sayari, P.liu, Microporous master. 12 (1997) 149-177.
- [54]: C.J.Brinker, G.W.Scherer, "Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, San Diego (1990).
- [55]: D.M.Antonelli, J.Y.Ying, Angew. Chem. Int. Ed. 34 (1995) 2014.
- [56]: U.Ciesla, S.Schacht, G.D.Stucky, K.K.Unger, F.Schuth, Angew. Chem. Int. Ed. 35 (1996) 541.
- [57]: V.Luca, D.J.Maclachlan, J.M.Hook, R.Withers, Chem. Mater. 7 (1995) 2220.
- [58]: D.M.Antonelli, J.Y.Ying, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35 (1996) 426.
- [59]: D.M.Antonelli, J.Y.Ying, Chem. Mater. 8 (1996) 874.
- [60]: S.A.Bagshaw, T.J.Pinnavaia, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35 (1996) 1102.
- [61]: P.D.Tang, D.Y.Zhao, D.I.Margolese, B.F.Chmelka, G.D.Stucky. Nature 396 (1998) 152.
- [62]: R.Ryoo, S.Joo, S.Jun, J.Phys. Chem. B. 103 (1999) 7743.
- [63]: J.Lee, S.Yoon, T.Hyeon, S.M.Oh, K.B.Kim, Chem. Commun. (1999) 2177.
- [64]: M.Kruk, M.Jaroniec, S.H.Joo, R.Ryoo, J. Phys. Chem. B. 107 (2003) 2205.
- [65]: H.J.Shin, R.Ryoo, M.Kruk, M.Jaroniec, Chem. Commun. (2001) 349.
- [66]: S.H.Joo, S.J.Choi, I.Oh, Z.Liu, O.Terasaki, R.Ryoo, Nature. 412 (2001) 169.
- [67]: T.W.Kim, I.S.Park, R.Ryoo, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 4375.
- [68]: T.Sano, K.Do, H.Hagimoto, Z.Wang, T.Uozumi, K.Soga, Chem. Commun. (1999) 733.
- [69]: M.Grun, A.A.Kurganov, S.Schacht, F.Schuth, K.K.Unger, J. Chromato.A. 1 (1996) 740.
- [70]: M.Raimondo, P.M.Sinibaldi, A.D.Stefanis, A.A.G.Tomlinson. Chem. Commun. (1997) 1343.
- [71]: A.Corma, D.Kumar, Stud. Surf. Science. Catal. 117 (1998) 201.
- [72]: A.Taguchi, F.Schuth, Micro. Meso. Mater. 77 (2005) 1.
- [73]: Y.H.Yue, A.Gédéon, J.L.Bonardet, J.B.D'Espinose, N.Melosh, J.Fraissard, "Studies in surface Science and Catalysis", A.Sayari et al (Editors). Elsevier Science 129 (2000).
- [74]: Y.Ooi, R.Zakaria, A.R.Mohamed, S.Bhatia, Catal. Commun. 5 (2004) 441.
- [75]: K.R.Kloetstra, H.V.Bekum, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1995) 1005.
- [76]: A.Vinu, B.M.Devassy, S.B.Halligudi, W.Bohlmann, M.Hartmann, Appl. Catal A: General (2004) .

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

***CHAPITRE II :***  
***TECHNIQUES EXPERIMENTALES***

## I. Diffraction des rayons X (DRX):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

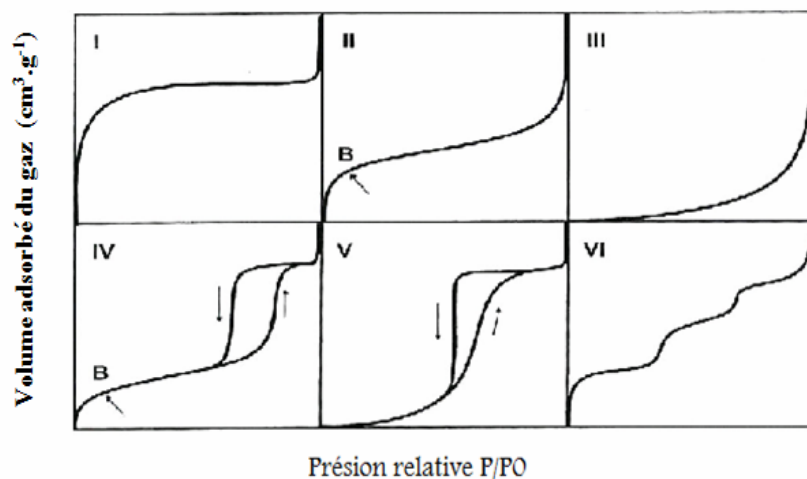
Les mesures par DRX aux bas angles ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre X de type PHILIPS contrôlé par un microprocesseur PW3710 et équipé d'une anticathode du type

$K\alpha$  de cuivre ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) sous atmosphère ambiante. Les enregistrements sont réalisés dans deux domaines angulaires  $2\theta$  : le domaine des petits angles où  $2\theta$  varie de 0.5 à 10 degrés par pas de 0.06 degrés avec un temps de comptage de 8 secondes par pas, et le domaine des grands angles où  $2\theta$  varie de 5 à 90 degrés par pas de 0,02 degrés avec un temps de comptage d'une seconde par pas.

## II. Adsorption-désorption d'azote :

L'adsorption-désorption d'azote est une méthode qui permet de déterminer les propriétés texturales des matériaux tels que la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores. La connaissance de ces caractéristiques est d'autant importante que les propriétés catalytiques sont définies par la surface accessible, l'adsorption ainsi que les ouvertures permettant l'accès aux sites actifs de réactifs ou de produits.

La quantité d'azote physisorbée à température constante ( $-196^\circ\text{C}$ ) 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. Ces isothermes ont été classées en 6 catégories (Figure III.1) :



**Figure II.1.** Différents types d'isothermes d'adsorption-désorption, selon la classification de l'IUPAC [2].

La forme des isothermes d'adsorption et des hystérisis donne des renseignements sur la nature et la forme de la porosité. Leur classification a été proposée initialement par Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller (BDDT) [3] et reprise et codifiée maintenant par l'IUPAC [2] qui a rajouté le cas des isothermes à marche (figure II.1).



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

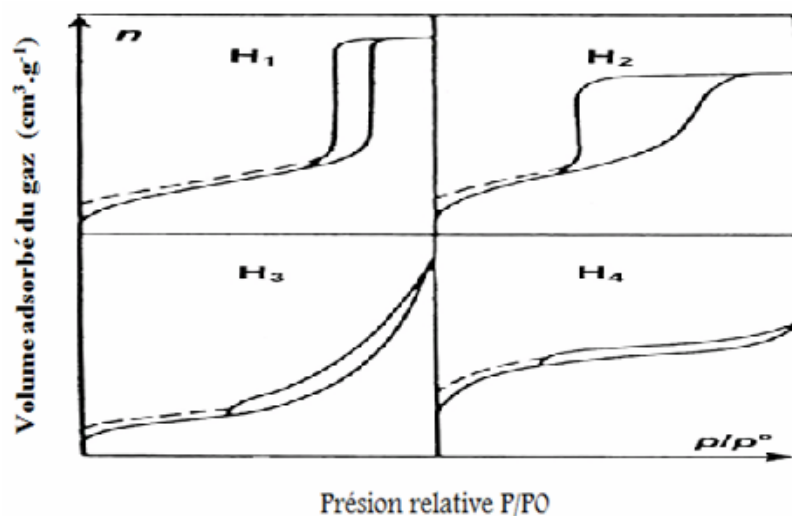


Figure II.2. Les quatre boucles d'hystérèse selon la classification de l'IUPAC [2].

- ✓ Le type **H1** correspond à des pores tubulaires de section quasi constante, ouverts aux deux extrémités (cas de la silice de type SBA-15).
- ✓ Le type **H2** est répandu et résulte d'une forme de pores dite en «bouteille à encre» ou provient d'une porosité interconnectée constituée par des pores de formes et de tailles différentes.
- ✓ Le type **H3** est assez rare et correspond à des pores en fente de section non constante.
- ✓ Le type **H4** est lié à des pores en feuillets, qui gonflent lors de l'adsorption.
- ✓ L'absence de cycle d'hystérèse signifie que le solide est uniquement microporeux ou non poreux, ou que la taille des pores est inférieure à 3,5-4 nm. En effet, pour des valeurs de  $P/P_0 < 0,42$ , la tension superficielle du liquide condensé dans les pores devient nulle et l'adsorbat devient gazeux. Ce phénomène dit d'instabilité du ménisque est notamment visible pour la silice MCM-41.

### II.1. Détermination de la surface spécifique :

La surface spécifique des solides est déduite de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode développée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller (BET) [4]. Cette méthode a été mise au point en se fondant sur les hypothèses suivantes :

- ✓ La surface est homogène et l'adsorption se déroule sur des sites bien définis, qui possèdent la même énergie et qui n'admettent qu'une seule molécule adsorbée,
- ✓ La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide,
- ✓ Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables,
- ✓ A partir de la deuxième couche adsorbée, l'énergie d'adsorption est constante et équivalente à la chaleur de liquéfaction. Ceci implique que l'interaction avec le solide devient négligeable au-delà de la monocouche ; ce phénomène est réversible à tout instant et donc il y a un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et se désorbent.

Ce model ne permet d'identifier que les surfaces spécifiques des solides méso et macroporeux. Dans le cas des solides microporeux, ceci n'est pas réalisable vu que le phénomène d'adsorption ne peut pas être décrit par les hypothèses précédentes, et le calcul de

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

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

P : Pression d'équilibre,

P<sub>0</sub> : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure,

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

V<sub>m</sub>: Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat,

C : Constante caractéristique du système gaz / solide étudié.

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

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

m : masse du solide analysée,

A : aire occupée par une molécule d'adsorbat (16,2 Å pour N<sub>2</sub>),

N : nombre d'Avogadro,

VM : volume molaire 22414 cm<sup>3</sup>/mol.

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

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

## II.2. Détermination du volume poreux :

Le volume poreux total d'un matériau est déterminé directement sur l'isotherme en convertissant la valeur du volume adsorbé à  $p/p_0 = 0,97$  (exprimée en cm<sup>3</sup>.STP.g<sup>-1</sup>) en cm<sup>3</sup>.liquide.g<sup>-1</sup> à l'aide de l'équation suivante :

$$V_{\text{liq}} = \rho_{\text{gaz}} \cdot V_{\text{ads}} / \rho_{\text{liquide}} = 1,547 \cdot 10^{-3} \cdot V_{\text{ads}} \quad (4)$$

$\rho$  : masse volumique de l'azote à l'état physique mentionné en indice,

$V_{\text{ads}}$  : volume d'azote en  $\text{cm}^3$  STP.g<sup>-1</sup>,

$V_{\text{liq}}$  : volume d'azote en  $\text{cm}^3$  liquide.g<sup>-1</sup>.

## II.2. Détermination de la répartition poreuse :

L'étude des solides mésoporeux est profondément liée au phénomène de condensation capillaire et à son expression quantitative donnée par l'équation de Kelvin qui relie la pression relative et  $r_K$  le rayon du ménisque formé à l'intérieur du pore :

$$\ln P/P_0 = - f \cdot \gamma \cdot V \cdot \cos \theta / R \cdot T \cdot r_K \quad (5)$$

$\gamma$  : tension superficielle de l'adsorbat à la température T,

$r_K$  : rayon de Kelvin,  $r_K = r_p - t$  ;  $r_p$  : rayon du pore,  $t$  : épaisseur de la couche adsorbée,

R : constante des gaz parfaits,

$\theta$  : angle de contact (pris égal à zéro),

V : volume molaire du liquide (condensat),

f : facteur de forme (dépend de la forme du ménisque).

Différentes méthodes ont été proposées dans la littérature pour prendre en considération les facteurs tels que la forme des pores, leur longueur ou encore la courbure du ménisque. Les valeurs de l'épaisseur  $t$  sont calculées à partir des données d'adsorption obtenues pour un solide non poreux de même nature que l'échantillon. Dans la pratique on utilise les expressions mathématiques « standards » établies expérimentalement. Parmi les plus utilisées, on trouve dans le cas de l'azote l'expression de Halsey :

$$t = 3,5 \cdot (5 / \log P/P_0)^{1/3} \quad (6)$$

Ou encore celle utilisée par Harkins et Jura :

$$t = [13,99 / (0,034 - \log P/P_0)]^{1/2} \quad (7)$$

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

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

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

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

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

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

## IV. Chimisorption du dihydrogène :

### IV.1. Définition :

Afin de déterminer le nombre d'atomes métalliques accessibles à la surface des particules (les atomes qui servent de sites catalytiques), on utilise la technique de chimisorption de molécules gazeuses tel que le dihydrogène et le dioxygène, Les métaux de transition et les métaux nobles ont la particularité de chimisorber ces gaz en les dissociant, il est alors obtenu à la surface du métal des adatoms. Contrairement à l'adsorption physique qui se déroule généralement à basse température, la chimisorption est un processus lent, difficilement réversible et nécessite une énergie d'activation, le processus est limité par la formation d'une couche monomoléculaire impliquant des interactions particulières entre les molécules et la surface du solide.

L'usage de l'hydrogène est très fréquent mais pose un problème particulier par suite de la solubilité de l'hydrogène dans le métal avec formation d'hydrures.

La formation d'hydrure dépend de la température, de la pression d'hydrogène et de la taille des particules [7], il est à noter que pour une température donnée, la pression nécessaire à la formation de l'hydrure augmente avec la diminution de la taille de particules. Il a été rapporté dans le cas des particules de tailles inférieures à 15Å enfermées dans les grandes cavités d'une zéolithe Y, que l'absorption d'hydrogène est progressive, dès les plus basses pressions et se déroule en même temps que l'adsorption. Cependant, dans les conditions générales de mesure de chimisorption (température ambiante, pression 0-700 torr), les phénomènes d'adsorption et d'absorption peuvent facilement coexister. Afin de déterminer la quantité d'hydrogène adsorbée irréversiblement (chimisorbé), il faut utiliser certaines méthodes pour s'affranchir des hydrures de palladium.

La méthode de Benson et al. [8] appelée adsorption en retour, consiste à effectuer en premier temps une adsorption à 25°C, suivi d'une désorption à cette même température pour n'éliminer que la phase physisorbée laissant la couche chimisorbée pratiquement intacte. Une deuxième adsorption est ensuite réalisée à 25°C dans laquelle on forme uniquement l'hydrure. On obtient alors deux courbes d'adsorptions parallèles et par différence on a la quantité d'hydrogène chimisorbé sur le métal.

Dans la méthode d'Aben [9], la chimisorption est réalisée dans un intervalle de température (70-100°C) où il n'y a pas de formation d'hydrures si la pression d'hydrogène est

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

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

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

## IV.2. Description du montage :

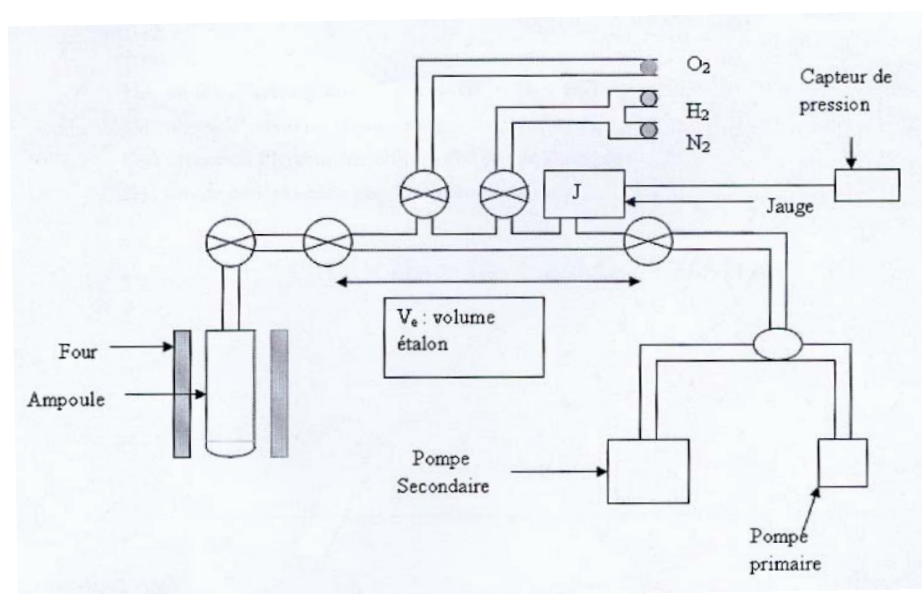


Figure II.3. Schéma simplifié du montage de chimisorption.

Le montage de la chimisorption du dihydrogène se compose de deux compartiments, le premier permet le nettoyage (ou prétraitement) de l'échantillon placé dans un réacteur en quartz. Ce réacteur est placé dans un four cylindrique relié à un thermorégulateur permettant de monter en température de façon uniforme. Cette partie comporte aussi un circuit de gaz ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ) contrôlé par des micros vannes de débit, ce circuit est à son tour branché avec une jauge à vide couplée à un lecteur numérique.

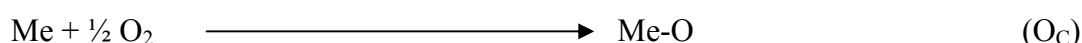
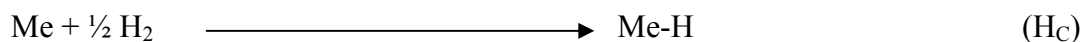
Le second compartiment représente une enceinte thermostatée dans laquelle le réacteur peut être placé sous vide ou recevoir des gaz, cette enceinte comporte deux jauges qui permettent le contrôle de la pression. Cette installation est équipée de deux pompes primaire et secondaire qui permettent d'obtenir un vide relativement poussé. On utilise dans notre travail un montage composé d'un appareil de type ALCATEL.ACT200T relié à une pompe PASCAL2005-SD (figure II.3).

### IV.3. Mode opératoire et protocole de calcul :

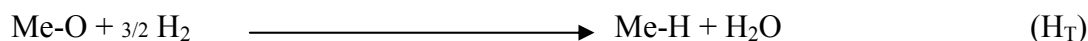
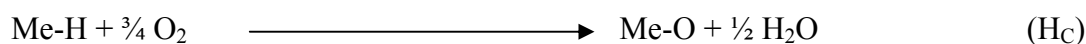
Dans notre travail on a utilisé le modèle de double adsorption, l'échantillon (0,5g) est placé dans le réacteur pour subir un dégazage jusqu'à la pression de  $10^{-5}$  mbar (vide primaire), suivit d'une réduction sous excès d'hydrogène pendant une heure à  $300^{\circ}\text{C}$ . L'échantillon est ensuite soumis à un vide secondaire à cette même température pendant 1h:30 – 2h, ensuite refroidi jusqu'à température ambiante.

Après ce traitement, on arrive à l'étape de chimisorption proprement dite qui est réalisée à une température de  $70^{\circ}\text{C}$  ; on injecte dans l'enceinte de volume étalon  $V_e$  une quantité d'hydrogène et on note la pression  $P_i$ , puis on ouvre la vanne du réacteur et on laisse ouvert pendant 3 min: la pression  $P_i$  diminue sous l'effet de deux phénomènes qui sont la détente de l'hydrogène dans le réacteur et l'adsorption (physisorption et chimisorption) de l'hydrogène par l'échantillon. Lorsque la pression ne varie plus l'équilibre d'adsorption est atteint, on note alors la pression finale  $P_f$ . On ferme la vanne et on dégaze de nouveau le milieu. On répète cette opération à plusieurs reprises en variant la valeur de  $P_i$ . On trace l'isotherme de consommation d'hydrogène totale (extrapolable à pression nulle). Pour déterminer la quantité d'hydrogène chimisorbée, on effectue un titrage par le dioxygène par le même protocole décrit pour l'hydrogène. On trace l'isotherme réversible du titrage par l'oxygène et par extrapolation à pression nulle on détermine le nombre d'atomes d'oxygène consommés :

✓ Adsorption :



✓ Titrage :





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

$O_C$ : atome d'oxygène chimisorbé,

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

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

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

$N_A$ : nombre d'atomes accessibles du métal.

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

$D\%$ : dispersion du métal,

$N_T$ : nombre total d'atomes du métal.

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

$$d = 0,9 / D$$

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

$D$  : dispersion (%).

## V. chromatographie en phase gazeuse (CPG) :

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

Dans notre étude, l'hydrogène, produit par vaporeformage d'alcools, est analysé à la sortie du réacteur par un chromatographe Girdel série 300, équipé d'une colonne de tamis 5A de longueur 1,27 m et d'un détecteur à conductibilité thermique (catharométrique) (TCD-INTERSMAT), muni d'une vanne d'injection automatique permettant un échantillonnage à intervalles de temps réguliers (100s). Un système de vannes (3 voies) permet de sélectionner l'arrivée des différents gaz. L'azote est utilisé comme gaz vecteur et gaz de référence. L'analyse de l'hydrogène est réalisée à température ambiante. Les pics chromatographiques sont enregistrés sur un enregistreur CHIMADZU C-R8A (figure II.4) :

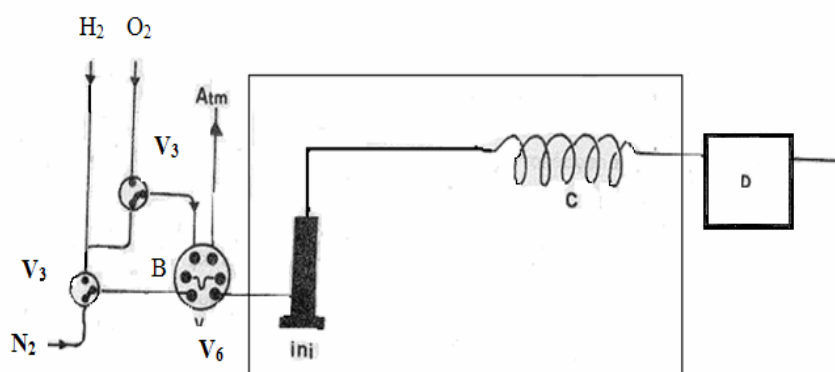


Figure II.4. Schéma du montage de chromatographie pulsé

B : la boucle d'injection,

C : Colonne tamis 5A,

D : Détecteur,

Inj : Injecteur programmable,

V<sub>3</sub> : Vannes 3 voies pour la sélection des gaz,

V<sub>6</sub> : Vanne 6 voies d'injection automatique.

Afin d'aboutir à la quantité du gaz injecté, il est nécessaire d'effectuer un étalonnage pour déterminer le volume de la boucle de la vanne d'injection. Cet étalonnage est réalisé par comparaison de deux injections, l'une par pulse (A) et l'autre en continu (B) selon la (figure II.5). Pour cela, on injecte une pulse d'un mélange de gaz contenant 2,6% d'H<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub> (L'azote étant le gaz vecteur dans les deux branches du détecteur), et l'on note la surface du pic correspondant. Dans une deuxième expérience, l'azote étant toujours le gaz vecteur, on remplace le gaz vecteur dans l'une des branches du chataromètre par le mélange précédant et on note la déviation "h" obtenue sur l'intégrateur. Ainsi, le volume de la boucle d'injection s'écrit comme suit :

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

$V_B$  : volume de la boucle (cm<sup>3</sup>),

$D_{GV}$  : débit du gaz vecteur (T, P) (cm<sup>3</sup>/min-1),

$S$  : surface du pic sur l'enregistreur (cm<sup>2</sup>),

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

$h$  : hauteur de la déviation (cm).

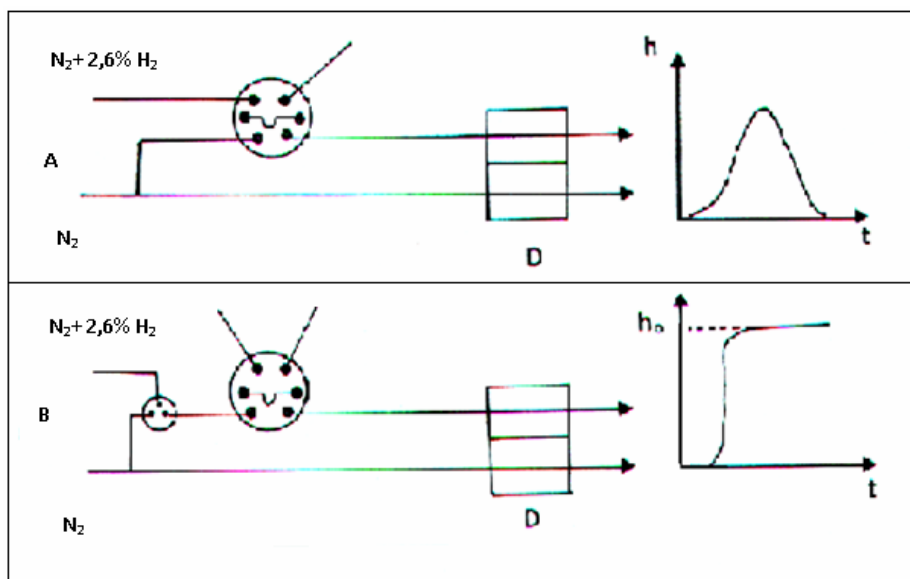


Figure II.5. Etalonnage de la boucle d'injection.

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

En ce qui concerne la surface du pic, celle-ci est donnée par l'intégrateur en unité arbitraire. Pour la convertir en cm<sup>2</sup>, il suffit de peser, le plus exactement possible la surface d'un pic du chromatogramme. En parallèle, une surface unitaire (1cm<sup>2</sup>) est découpée dans le même papier et pesée. Une règle de trois nous donne enfin la surface du pic en cm<sup>2</sup>.

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

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

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

**Références bibliographiques :**

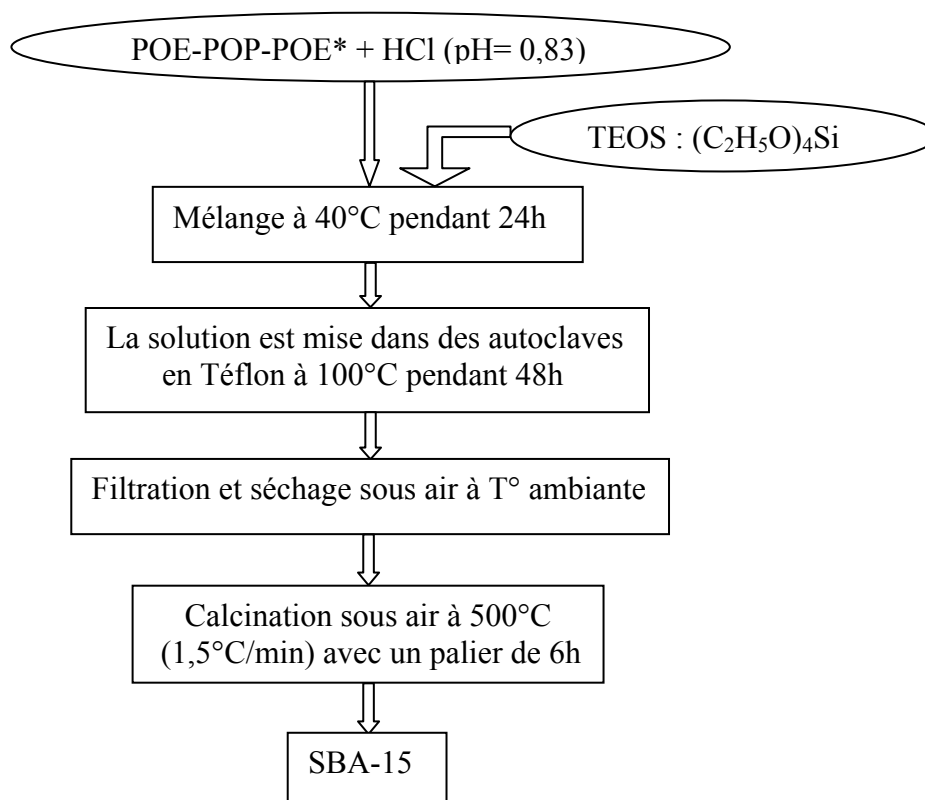
- [1]: J.P.Eberhart, "*Analyse Structurale et chimique des Matériaux*", Ed Dunod (1989).
- [2]: K.S.W.Sing, D.H.Everett, R.A.W.Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, T.Siemienieuska, J.Rouquerol, Pure. Appl. Chem. 57 (4) (1985) 603.
- [3]: S.Brunauer, L.S.Deming, W.S.Deming, E.Teller, J. Amer. Chem. Soc. 62 (1940) 1723.
- [4]: S.Brunauer, P.H.Emmet, E.Teller, J. Amer. Soc. 60 (1938) 309.
- [5]: E.P.Barrett, L.G.Joyner, P.H.Halenda. J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
- [6]: A.J.Lecloux, "*Catalysis Science and technologie*", Springh-verlag Eds. 2 (1981) 171.
- [7]: H.Praliaux, 3<sup>ème</sup> colloque Franco-Maghrébin de catalyse. 1 (1994) 73.
- [8]: J.Benson, H.Wang, M.Boudart, J. Catal. 30 (1973) 146.
- [9]: P.C.Aben, J. Catal. 10 (1968) 224.
- [10]: M.Polisset, J.Fraissard, Colloids and surfaces A. 72 (1993) 197.
- [11]: M.Boudart, G.Djega-Mariadasson, "*Cinétique des réactions en catalyse hétérogène*", Masson. 1982.

***CHAPITRE III :***  
***PREPARATION ET CARACTERISATION DES***  
***SUPPORTS MESOPOREUX***

## I. Préparation et caractérisation du matériau mésoporeux SBA-15 :

### I.1. Préparation :

Le matériau mésoporeux SBA-15 est préparé suivant le protocole opératoire mentionné dans les travaux de Zhao [1]. La synthèse se fait selon le protocole de la figure III.1 et utilise les compositions molaires des réactifs suivantes : 0.97 % de HCl, 0.031 % de TEOS et  $5.2 \times 10^{-4}$  % de pluronic 123.



POE-POP-POE: poly(oxyde d'éthylène)<sub>20</sub>-poly(oxyde de propylène)<sub>70</sub>-poly(oxyde d'éthylène)<sub>20</sub>

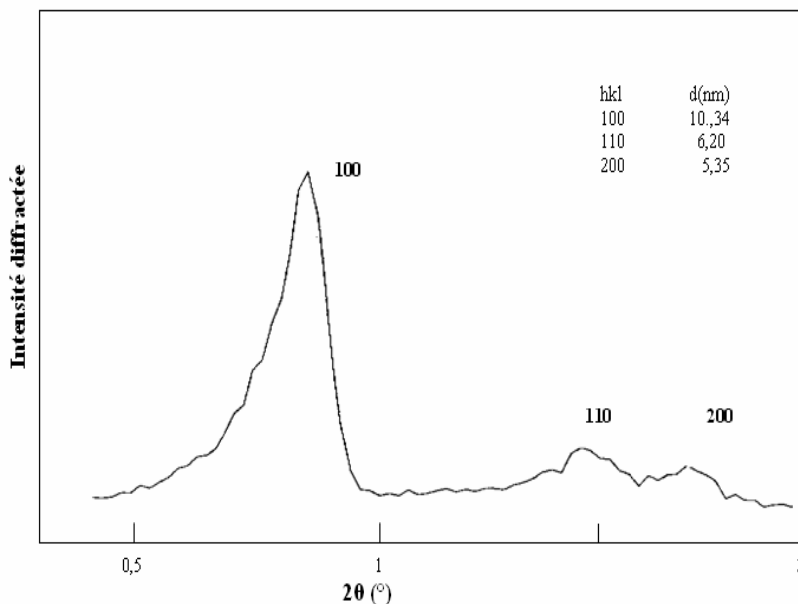
Figure III.1. Protocole de synthèse du matériau SBA-15

### I.2. Caractérisation :

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

Les diffractogrammes d'échantillons pulvérulents de matériaux mésoporeux montrent la présence des pics aux petits angles [1]. D'après la loi de Bragg, la distance interréticulaire est

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



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

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

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

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

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

La figure III.3 montre une représentation schématique de la maille hexagonale de la SBA-15, avec (a) le paramètre de maille, ( $\Phi_{\text{pore}}$ ) le diamètre poreux et (t) l'épaisseur de mur.

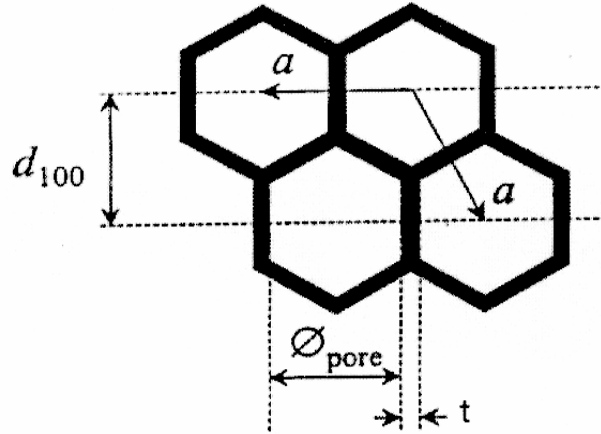


Figure III.3. Représentation schématique de la maille hexagonale de la SBA-15.

$$a = t + \Phi_{\text{pore}}$$

t : épaisseur des murs,

$\Phi_{\text{pore}}$  : diamètre des pores.

### I.2.2. Etude par adsorption d'azote :

L'isotherme d'adsorption-désorption du matériau mésoporeux SBA-15 est représentée sur la figure III.4.

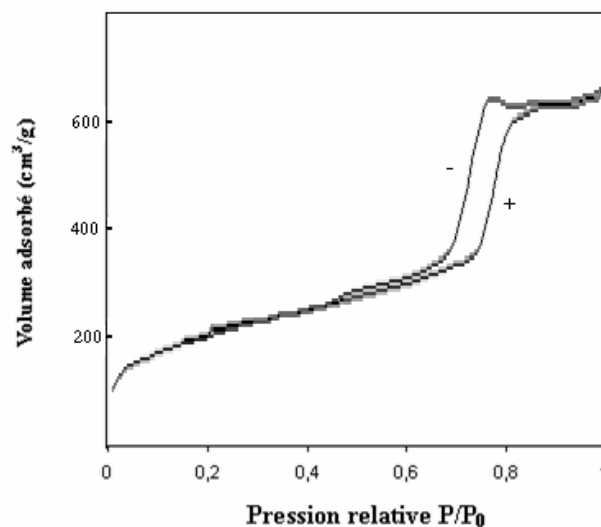
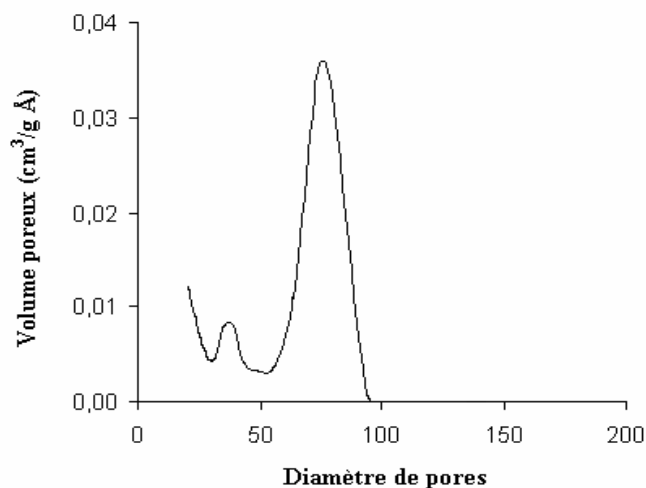


Figure III.4. L'isotherme d'adsorption-désorption du matériau mésoporeux SBA-15 (+: adsorption, -: désorption).



L'isotherme obtenue est du type IV, en accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [4] ; cette isotherme montre clairement une boucle d'hystérésis du type H<sub>1</sub> [4] ce qui met en évidence une distribution bien définie de pores qui est centrée à 79Å (figure III.5).



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

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

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

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

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

Le spectre IR du matériau mésoporeux SBA-15 calciné est représenté sur la figure III.6, les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau IV.2.

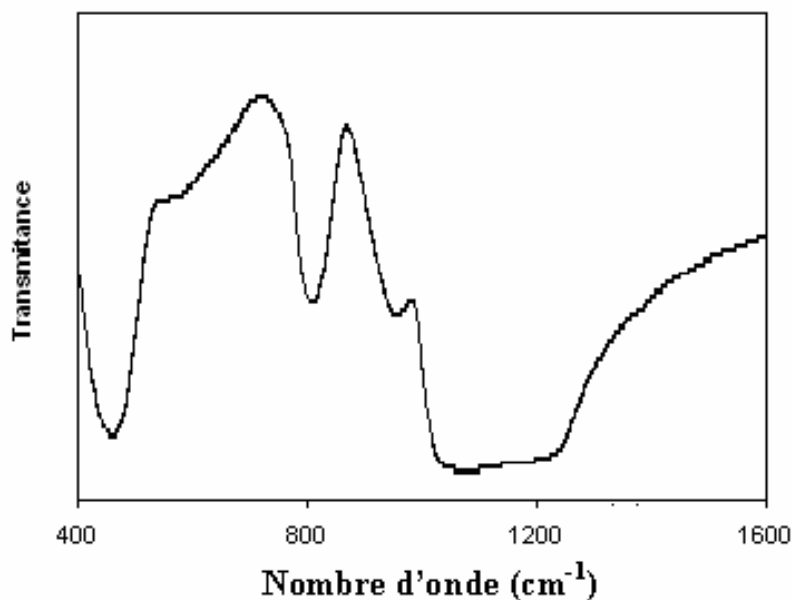


Figure III.6. Spectre infrarouge (FTIR) du matériau mésoporeux SBA-15

Tableau III.2. Bandes d'absorption du matériau mésoporeux SBA-15 calciné.

Bandes d'absorption	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1083
Bande de vibration Si-OH	963
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	799
Bande de déformation Si-O-Si	471

## II. Préparation et caractérisation du matériau mésoporeux Al-SBA-15 :

De nombreux auteurs ont cherché à substituer de façon isomorphe le silicium de la structure mésoporeuse par de l'aluminium afin de conférer des propriétés catalytiques acides aux matériaux mésoporeux.

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

L'incorporation d'aluminium dans les SBA-15 a été réalisée en premier lieu par greffage [6]. La SBA-15 est traitée préalablement afin d'éliminer l'eau adsorbée, ensuite mise en contact avec du chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) dans le chloroforme.

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

Luan et al. [7] ont introduit l'aluminium dans le matériau SBA-15 calciné selon trois procédures de post-synthèse ; en faisant réagir le matériau SBA-15 avec  $\text{AlCl}_3$  dans l'éthanol sec (1<sup>ère</sup> voie), avec l'isopropoxyde d'aluminium dans l'hexane sec (2<sup>ème</sup> voie), et avec une solution aqueuse d'aluminate de sodium (3<sup>ème</sup> voie) ; Ils ont montré que :

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

Zeng et al. [8] ont préparé par post synthèse le matériau Al-SBA-15 avec différent rapport Si/Al en utilisant  $\text{AlCl}_3$  comme source d'aluminium et on opérant en présence de l'hydroxyde du tetramethylammonium (TMAOH). Ils ont montré que le rapport Si/Al du produit final dépend de la composition de la solution ; l'augmentation du rapport

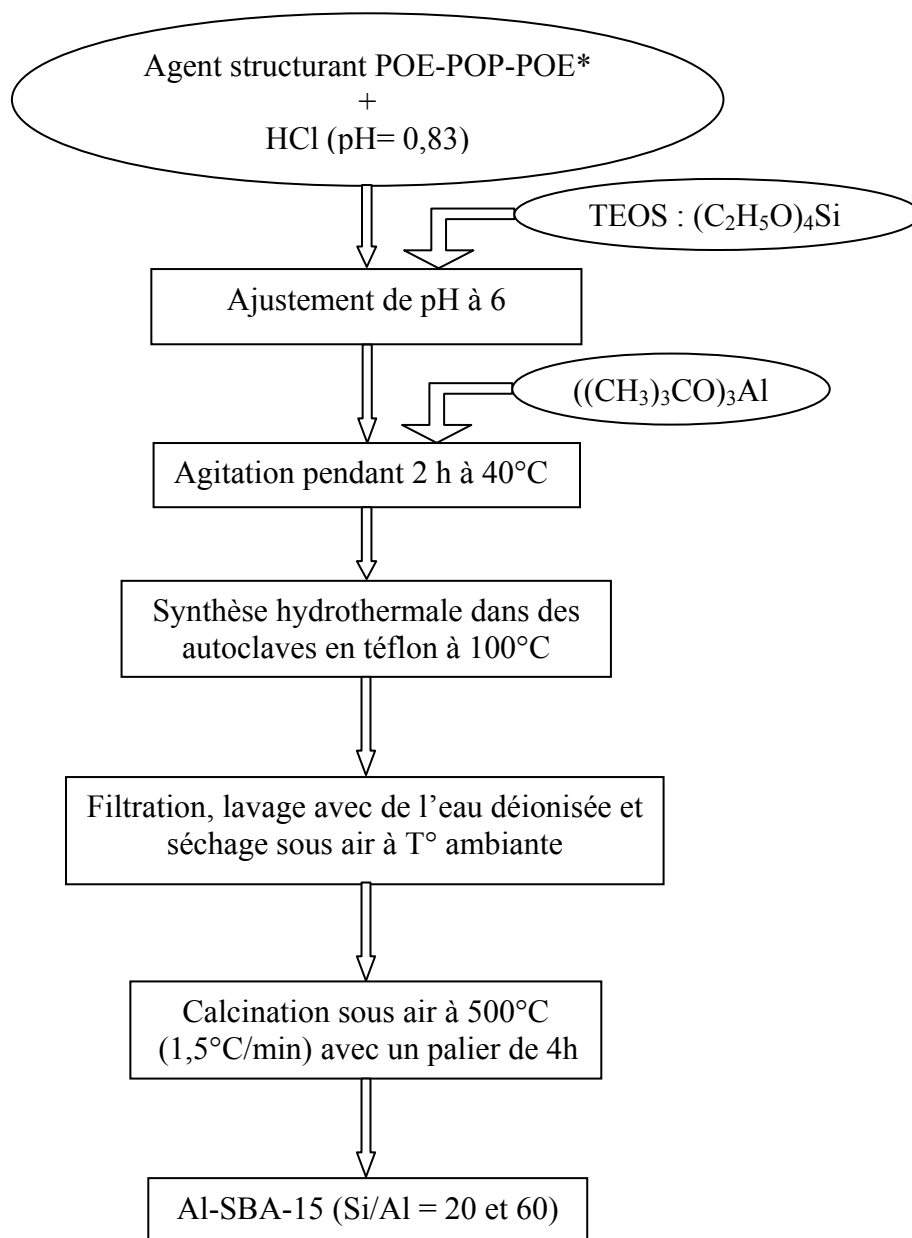
[TMAOH]/[Al] ou de la concentration d'aluminium conduit à l'augmentation de la quantité d'aluminium insérée dans la charpente.

Le matériau mésoporeux de type SBA-15 est une silice synthétisée en milieu fortement acide dans lequel la majorité des sources aluminiques se dissolvent. La synthèse directe du matériau Al-SBA-15 (par l'ajout du précurseur d'aluminium dans le gel avant la synthèse hydrothermale) est difficile à réaliser. Cependant, Yue et al. [9] sont les premiers à avoir réalisé une synthèse de ce type à pH=1,5 en utilisant comme source d'aluminium le tri-tert(butoxyde) d'aluminium, suivi par un traitement hydrothermal à 100°C pendant 48h. Le matériau Al-SBA-15 ainsi formé, garde les mêmes propriétés structurales que celles de la SBA-15 pure et la majorité de l'aluminium incorporé se trouve sous forme tétraédrique. L'aluminium extra réseau peut être éliminé par un lavage au chlorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>Cl).

A.Vinu et al. [10] ont préparé les matériaux Al-SBA-15 par synthèse hydrothermale avec des rapports Si/Al compris entre 2,5 et 7 ; ils ont montré d'une part que la structure est maintenue même pour un faible rapport Si/Al et d'autre part que les propriétés texturales varient avec l'accroissement de la quantité d'aluminium insérée. Il est important de noter qu'à l'exception du matériau Al-SBA-15 de rapport Si/Al = 7, l'aluminium est uniquement en coordination tétraédrique. Il est à noter que le rapport Si/Al dans le gel de synthèse et dans le produit final sont très différents ; le rapport Si/Al est beaucoup plus important dans le produit final ; ceci met en évidence la difficulté d'insertion de l'aluminium dans la charpente en milieu fortement acide. Z.Bailiche [11] a réussi à synthétiser les matériaux Al-SBA-15 par synthèse directe ; la quantité d'aluminium insérée est plus importante en milieu faiblement acide (pH = 6). A la lecture de ce qui précède, il nous a paru intéressant de synthétiser les matériaux Al-SBA-15 en milieu faiblement acide, en ajustant le pH à 6.

## II.1. Préparation :

Les matériaux mésoporeux Al-SBA-15 ont été préparés par synthèse hydrothermale directe qui a été effectuée en utilisant la composition molaire : 0.97 % de HCl, 0.031 % de TEOS et  $5.2 \times 10^{-4}$  % de pluronic 123 et en opérant selon le protocole de la figure III.7. La quantité du tri-ter-butoxyde d'aluminium est choisie de façon à avoir les rapports Si/Al = 20 et 60 ; ces matériaux sont nommés respectivement Al-SBA-15 (20) et Al-SBA-15 (60).



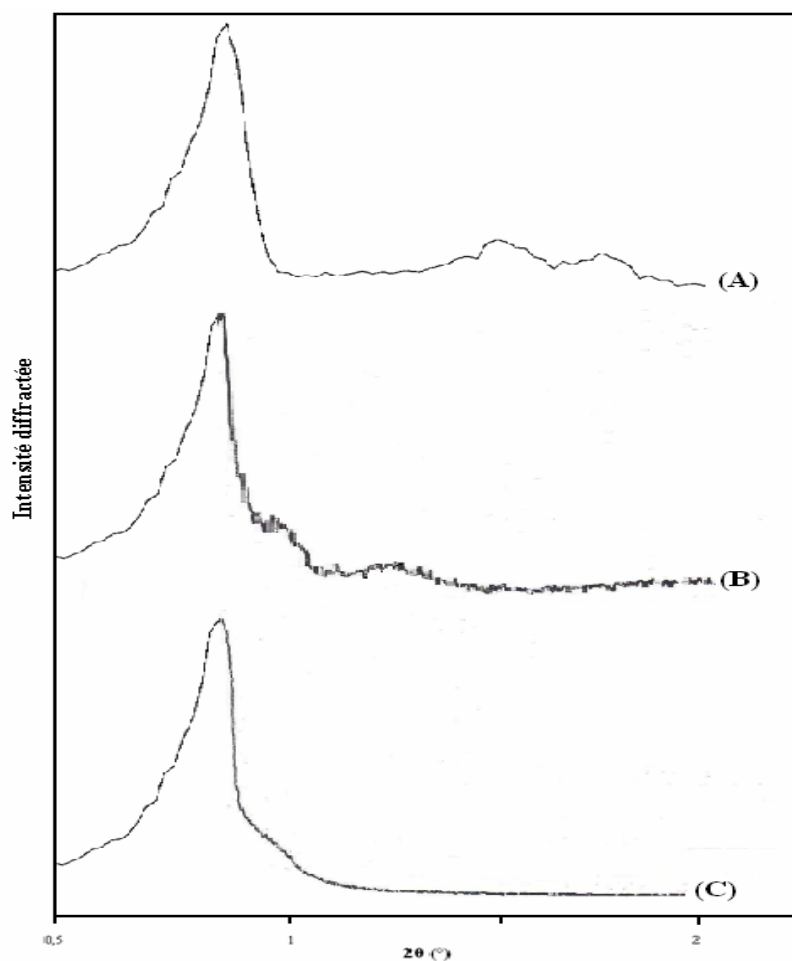
POE-POP-POE: poly(oxyde d'éthylène)<sub>20</sub>-poly(oxyde de propylène)<sub>70</sub>-poly(oxyde d'éthylène)<sub>20</sub>

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

## II.2. Caractérisation :

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

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



**Figure III.8.** Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux (A) :SBA-15, (B) : Al-SBA-15 (20), (C) : Al-SBA-15 (60).

**Tableau III.3.** Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux SBA-15, Al- SBA-15(20) et Al- SBA-15(60).

Échantillons	Rapport Si/Al	$d_{100}$ (nm)	a (nm)
SBA-15	/	10,34	11,93
Al- SBA-15	20	14,5	16,7
Al- SBA-15	60	13,7	15,9

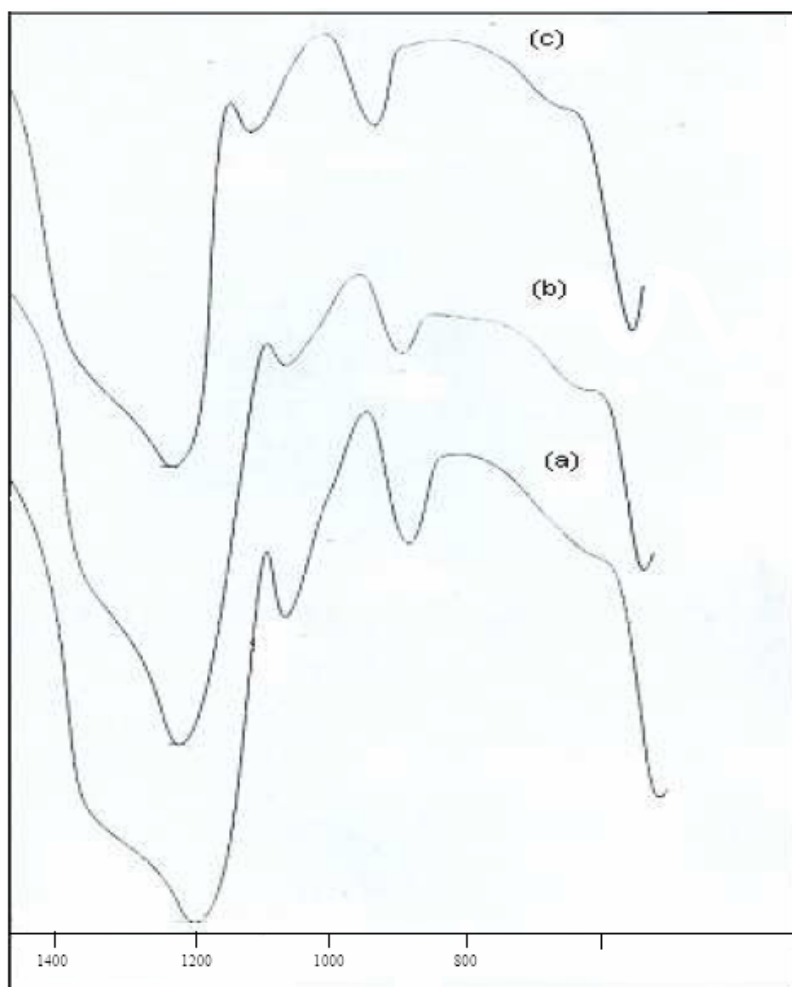
On remarque que l'incorporation de l'aluminium dans la mésostructure entraîne un déplacement du pic  $d_{100}$  vers les petits angles et donc vers les distances interréticulaires plus élevées donnant des paramètres de maille plus élevés que celui du matériau mésoporeux SBA-15 purement silicaté (Tableau III.3).

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

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

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

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



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

**Tableau III.4.** Bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et Al-SBA-15 (Si/Al=20 et 60) calcinés.

Echantillon	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )		
	SBA-15	Al-SBA-15	
Si/Al	/	20	60
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1083	1097,82	1086,95
Bande de vibration Si-OH	963	969,12	956,86
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	799	801,88	796,74
Bande de déformation Si-O-Si	471	467,11	471,56

Les bandes de vibration retrouvées dans les matériaux Al-SBA-15 sont les mêmes que celles du matériau SBA-15, on ne peut néanmoins pas conclure si l'aluminium est incorporé dans le réseau ou s'il est extra-réseau. L'échange de Si par Al doit entraîner un déplacement de la bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Si vers les nombres d'ondes plus faibles, ceci est expliqué par le fait que la liaison Al-O (1,75 Å) soit plus longue que la liaison Si-O (1,60 Å). Dans notre cas, on remarque un déplacement de la bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Si vers les nombres d'ondes plus élevés après incorporation de l'aluminium, ceci peut être expliqué par la distorsion du réseau suite à l'insertion dans la matrice silicatée d'un hétéroélément comme cela a été observé par d'autres auteurs

Pour tous les échantillons, la bande observée autour de 960cm-1 est souvent attribuée à un défaut de structure et est reliée avec la présence d'ions métalliques ; il faut néanmoins remarquer que cette bande est également présente dans le matériau SBA-15 calciné ; cette bande a également été attribuée à la bande de vibration SiOH dans le matériau MCM-41 purement silicique [13].

A partir de ces résultats, on peut en conclure que quelque soit le rapport Si/Al utilisé dans le gel de synthèse, l'introduction de l'aluminium dans le matériau SBA-15 par synthèse hydrothermale, en milieu faiblement acide par ajustement du PH à 6, n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA-15 et maintient sa structure mésoscopique.

### III. Préparation et caractérisation du matériau mésoporeux CMK-3 :

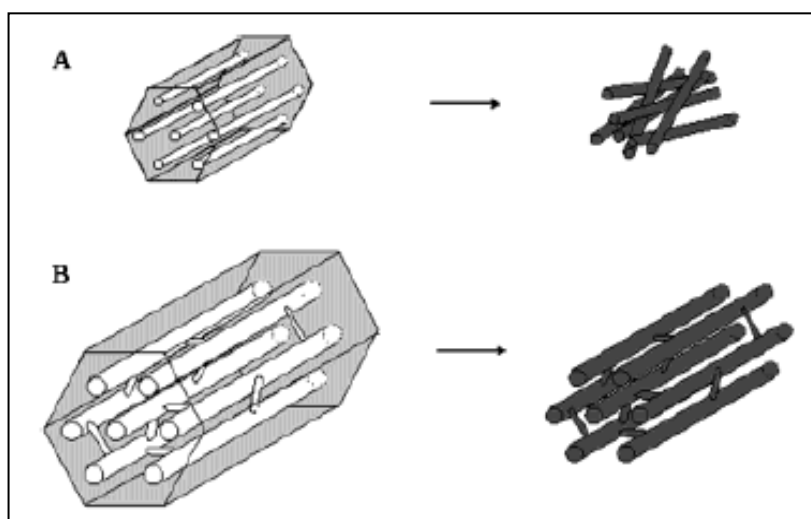
Les matériaux mésoporeux carbonés peuvent être obtenus en utilisant comme agents structurants des matériaux silicatés mésoporeux (hard template). En 1999, Ryoo et al [14] ont



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

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

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



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

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés uniquement à la synthèse du carbone mésoporeux CMK-3, en utilisant la SBA-15 comme agent structurant et le sucrose comme précurseur de carbone selon le protocole décrit par Jun et al. [24].

### III.1. Préparation :

Le matériau mésoporeux CMK-3 a été préparé selon le protocole de synthèse représenté sur la figure III.11.

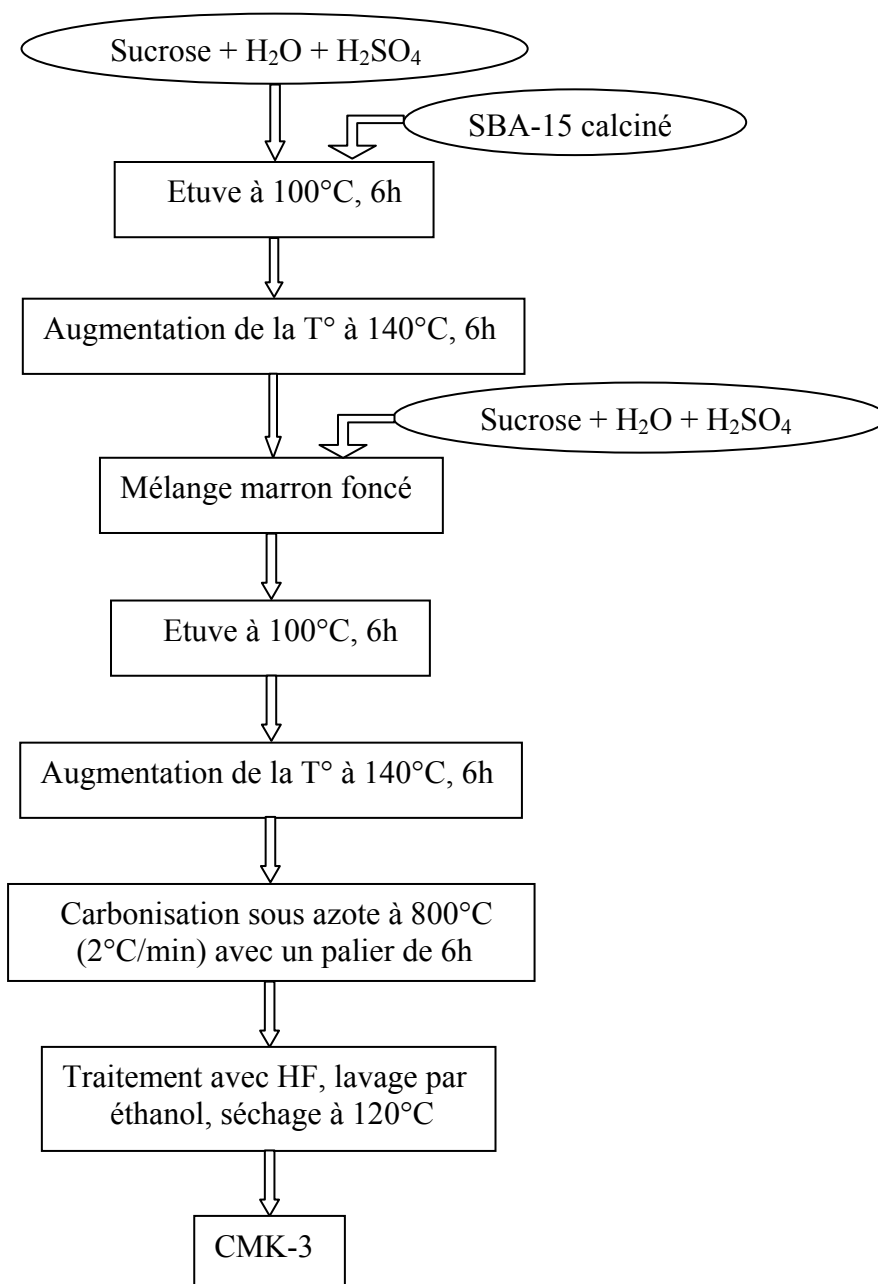


Figure III.11. Protocole de synthèse du matériau CMK-3

## III.2. Caractérisation :

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

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

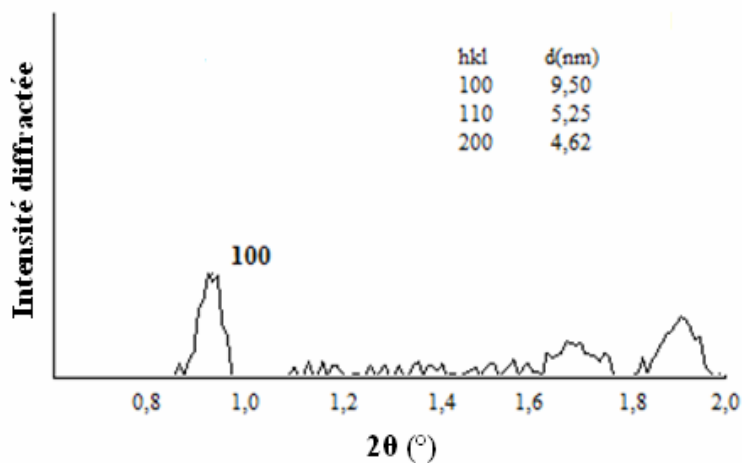


Figure III.12. Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau mésoporeux CMK-3 aux petits angles.

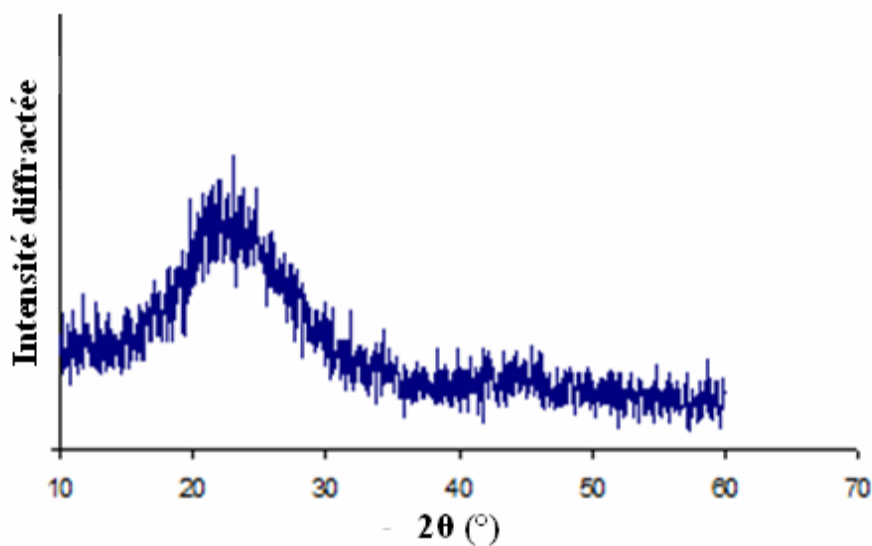


Figure III.13. Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau mésoporeux CMK-3 aux grands angles.

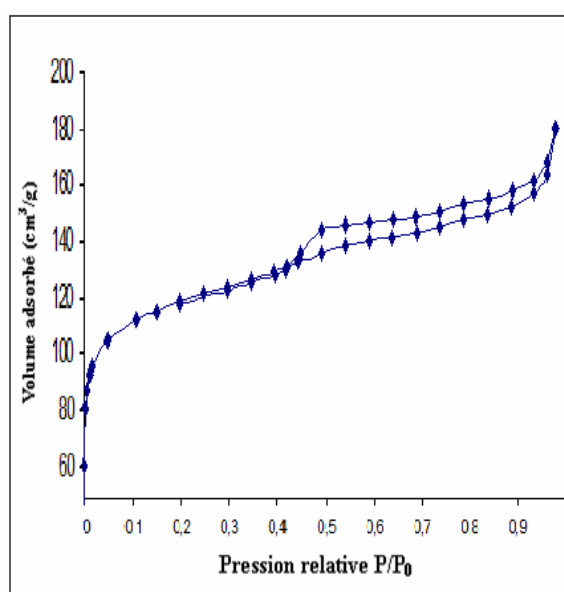
La figure III.8 montre pour le matériau CMK-3 la présence de trois pics distincts qui sont indexés avec les indices de Miller (100), (110), (200) sur la base d'une maille hexagonale, ce résultat montre que cet échantillon possède une structure hexagonale bidimensionnelle bien ordonnée [18] et est une réplique parfaite du matériau mésoporeux SBA-15. Le spectre représenté sur la figure III.9 montre que le matériau CMK-3 présente une structure mésoporeuse amorphe. Les paramètres de maille de la SBA-15 et du CMK-3 sont reportés dans le tableau III.5.

**Tableau III.5.** Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux SBA-15 et CMK-3.

Matériau	SBA-15	CMK-3
$d_{100}$ (nm)	10,34	9,50
a (nm)	11,93	10,96
t (nm)	6	3,77

### III.2.2. Etude par adsorption d'azote :

L'isotherme d'adsorption-désorption du matériau mésoporeux CMK-3 est représentée sur la figure III.14. L'isotherme obtenue est du type IV, en accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [3/R].



**Figure III.14.** L'isotherme d'adsorption-désorption du matériau mésoporeux CMK-3

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

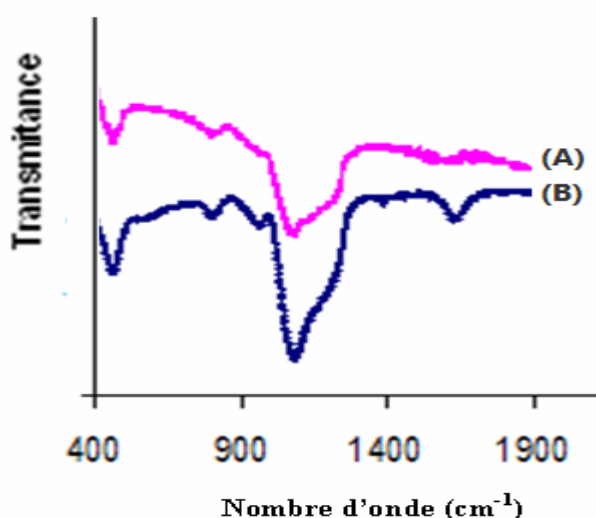
**Tableau III.6.** Caractéristiques du matériau mésoporeux SBA-15.

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

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

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

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



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

**Tableau III.7.** Bandes d'absorption du matériau mésoporeux CMK-3 calciné.

Bandes d'absorption	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
Elongation CO	1100
Déformation OH	1630
Elongation déformation COOH	1643-1750

On obtient pour ce matériau une bande qui apparaît à 1100 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration d'élongation de C–O. Une bande attribuée à la vibration de déformation de O–H de la molécule d'eau adsorbée est observée à 1630 cm<sup>-1</sup>. Notons également la présence de deux bandes entre 1643 et 1750 cm<sup>-1</sup> attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation de –COOH sur la surface du carbone mésoporeux.

#### IV. Conclusion :

Les différentes techniques utilisées mettent bien en évidence que les supports synthétisés, SBA-15, Al-SBA-15 et CMK-3 sont mésoporeux et de structure hexagonale.

**Références bibliographiques :**

- [1]: D.Zhao, J.Feng, Q.Huo, N.Melosh, G.H.Frederickson, B.F.Chmelka, G.D.Stucky, *Science*. 279 (1998) 548.
- [2]: J.M.Kim, R.Ryoo, B.Korean, *Chem. Soc.* 17 (1996) 66.
- [3]: J.M.Kim, S.Jun, R.Ryoo, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 6200.
- [4]: K.S.W.Sing, D.H.Everett, R.A.W.Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, J.Rouquerol, T.Siemienieuska, *Pure and Appl. Chem.* 57 (4) (1985) 603.
- [5]: J.S.Beck, J.C.Vartuli, W.J.Roth, M.E.Leonowiz, C.T.Kresge, K.D.Schmitt, C.T.W.Chu, D.H.Olson, E.W.Sheppard, S.B.Mccullen, J.B.Higgins, J.L.Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [6]: M.Cheng, Z.Wang, K.Sakurai, F.Kumata, T.Saito, T.Komastu, T.Yashima, *Chem.Lett.* 131 (1999).
- [7]: Z.Luan, M.Hartmann, D.Zhao, W.Zhou, L.Kevan, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1621.
- [8]: S.Zeng, J.Blanchard, M.Breysse, Y.Shi, X.Shu, H.Nie, D.Li, *Microporous and Mesoporous Materials.* 85 (2005) 297-304.
- [9]: Y.Yue, A.Gedeon, J.L.Bonardet, N.Melosh, J.B. D’Espinose, J.Fraissard, *Chem. Commun.* 1967 (1999).
- [10]: A.Vinu, B.M.Devassy, S.B.Halligudi, W.Bohlmann, M.Hartmann, *Applied Catalysis A:General* 281 (2005) 207-213.
- [11]: Z.Bailiche, Mémoire de magister de chimie, Université de TLEMCEM, 2007.
- [12]: R.B.Borade, A.Clearfied, *Microporous Mater.* 6 (1996) 216.
- [13]: S.Schwarz, D.R.Corbin, A.J.Vega, *Mater. Research. Soc. Symp. Procc*, R.F. Lobo, J.S.Beck, S.L.Suib, D.R.Corbin, M.E.Davis, L.E.Iton, S. I. Zones, Eds : *Mater. Research. Soc. Pittsburgh. PA.* 421 (1996) 137.
- [14]: R.Ryoo, S.H.Joo, S.Jun, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 7743.
- [15]: S.Jun, S.H.Joo, R.Ryoo, M.Kruk, M.Jaroniec, Z.Liu, T.Ohsuna, O.Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10712.
- [16]: R.Ryoo, S.H.Joo, M.Kruk, M.Jaroniec, *Adv. Mater.* 13 (2001) 677.
- [17]: T.W.Kim, I.S.Park, R.Ryoo, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4375.
- [18]: J.He, K.Ma, J.Jin, Z.Dong, J.Wang, R.Li, *Microporous and Mesoporous Materials.* 121 (2009) 173–177.
- [19]: K.Min, J.S.Choi, Y.M.Chung, W.S.Ahn, R.Ryoo, *Appl. Catal. A.* 337 (2008) 97.
- [20]: A.Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.

- [21]: H.Zhou, S.Zhu, I.Honma, K.Seki, Chem. Phys. Lett. 396 (2004) 252.
- [22]: I.I.Barba, L.R.González, J.C.Doadrio, J.M.G.Calbet, Solid State Sci. 7 (2005) 983.
- [23]: A.Vinu, K.Z.Hossain, G.S.Kumar, K.Ariga, Carbon. 44 (2006) 530.
- [24]: S.Jun, S.H.Joo, R.Ryoo, M.Kruk, M.Jaroniec, Z.Liu, T.Ohsuna, O.Terasaki, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 10712.
- [25]: A.Vinu, M.Hartmann, Catalysis Today. 102-103 (2005) 189-196.



***CHAPITRE IV :***  
***PREPARATION ET CARACTERISATION DES***  
***CATALYSEURS MESOPOREUX***

## I. Préparation et caractérisation des matériaux Me-SBA-15:

### I.1. Préparation :

Les matériaux mésoporeux monométalliques de type Me-SBA-15 avec Me : Cobalt (Co), Nickel (Ni), Cuivre (Cu) et Palladium (Pd) sont préparés par incorporation « post-synthèse » du métal dans la matrice du matériau mésoporeux de type SBA-15. Pour cela on utilise la méthode d'imprégnation humide (wetness impregnation) qui suit le protocole représenté sur la figure IV.1. Les solvants et les sels précurseurs utilisés sont regroupés dans le tableau IV.1. Ces catalyseurs sont préparés de façon à avoir une teneur de 10% massique en cobalt, nickel, et cuivre, et une teneur de 1% massique en palladium. Le choix de ces taux d'imprégnation est relié à une étude antérieure réalisée au sein de notre laboratoire par N.Benyahia [1].

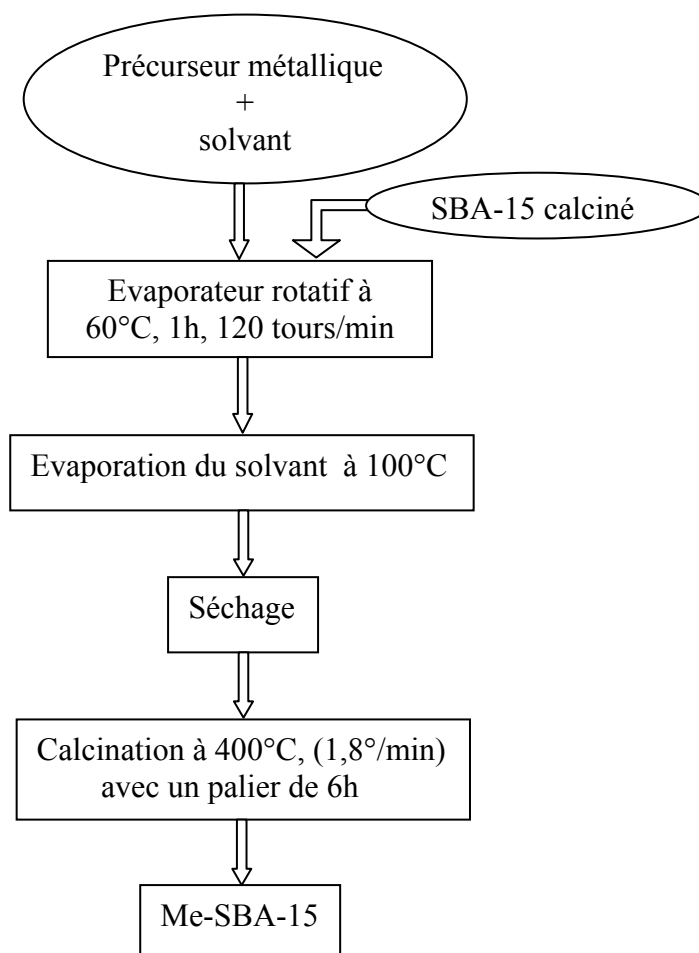


Figure IV.1. Protocole de synthèse des matériaux mésoporeux Me-SBA-15

**Tableau IV.1.** Solvants et sels précurseurs utilisés.

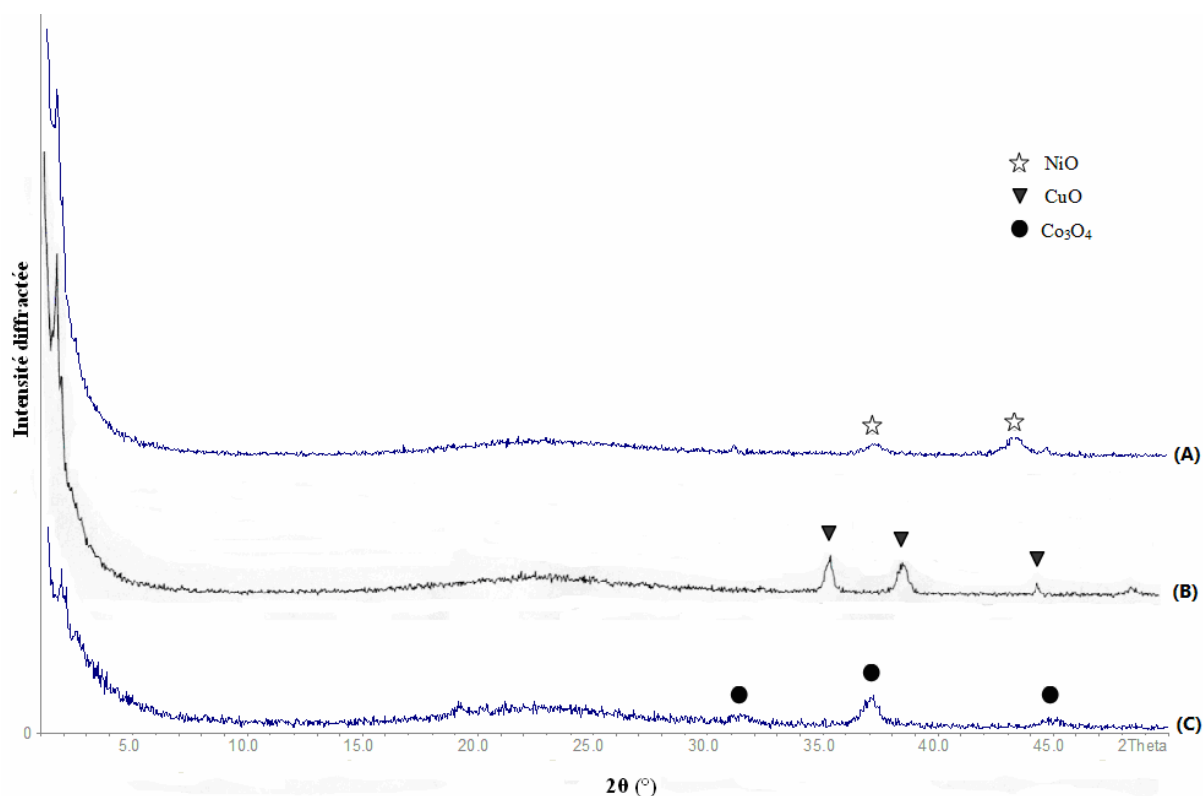
Métal	Co	Ni	Cu	Pd
Solvant	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH
Sel précurseur	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	PdCl <sub>2</sub>

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

## I.2. Caractérisation :

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

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



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

Les diffractogrammes aux petits angles des matériaux (Figure IV.2) ne montrent que la réflexion 100 traduisant la répétition régulière de la distance séparant deux centres de canaux. Les réflexions secondaires 110 et 200 indiquant un agencement régulier des canaux dans l'espace sont absentes ; la présence d'une seule réflexion suggère une répétition régulière de la taille des pores dans une structure désordonnée.

Toutefois, Pinnavaia et al. [2] ont montré que la présence d'un seul pic peut être relié soit à de petites tailles de particules soit à un défaut d'ordre cristallographique. D'autre part, l'intensité de la raie 100 pour le matériau 10Co-SBA-15 est très réduite ce qui peut être expliqué par l'absorption partielle des rayons X par les espèces de Ga comme observé dans les matériaux V-SBA-15 et GaMCM-41 [3-5].

Aux grands angles, le diffractogramme du catalyseur 10Co-SBA-15 montre la présence de trois pics à  $2\theta = 31,5^\circ$ ,  $37^\circ$  et  $45^\circ$  caractéristiques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (fiche ICDD 42 – 1467) [6]. Celui du catalyseur 10Ni-SBA-15 montre la présence de 2 pics à  $2\theta = 37^\circ$  et  $43^\circ$  caractéristiques de NiO (fiche JCPDS 78 – 0643) [7] et celui du catalyseur 10Cu-SBA-15 montre la présence de trois pics à  $2\theta = 35,5^\circ$ ,  $39^\circ$  et  $45^\circ$  caractéristiques de CuO (fiche JCPDS 80 – 1917). La présence des métaux à l'état oxydé est prévisible du fait que les catalyseurs ont été analysés après l'étape de calcination sous air.

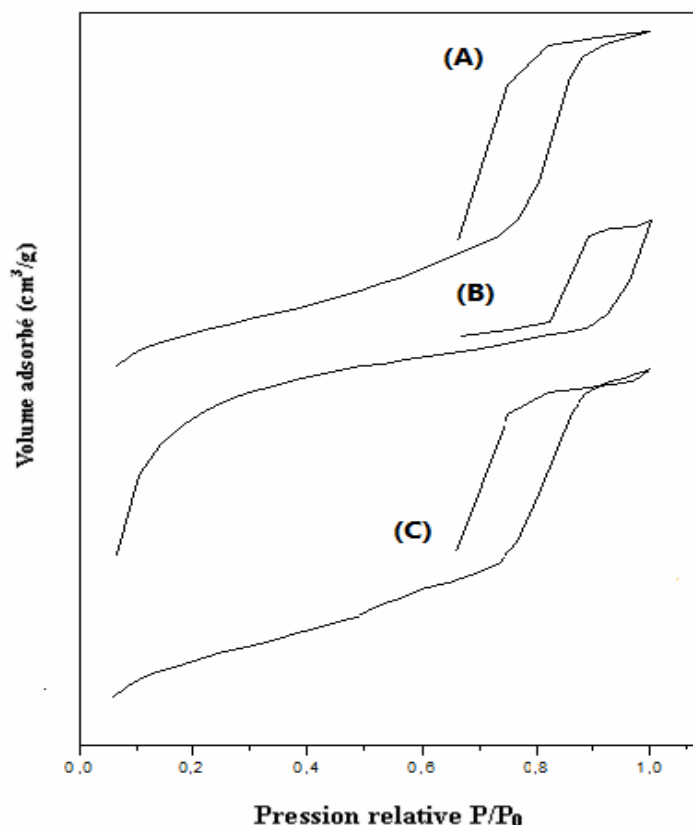
### **I.2.2. Etude par adsorption d'azote :**

Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux mésoporeux Me-SBA-15 sont représentées sur la figure IV.3.

Les isothermes obtenues sont du type IV, selon la nomenclature définie par l'IUPAC [8]. Ces isothermes montrent clairement une boucle d'hystérésis du type  $H_1$  [8] qui est souvent obtenue avec des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme.

Pour les matériaux 10Ni-SBA-15 et 10Co-SBA-15, le saut de condensation capillaire est très abrupt, signifiant des tailles de pores très homogènes. Par contre pour le matériau 10Cu-SBA-15, le saut de condensation capillaire n'est plus aussi prononcé indiquant des tailles de pores moins homogènes.

Par ailleurs, la figure IV.3 montre l'apparition d'un plateau après le saut de condensation capillaire dans les mésopores ; aucune augmentation du volume adsorbé n'est observée à des pressions relatives plus élevées excluant la présence d'une porosité secondaire ou interparticulaire.



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

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

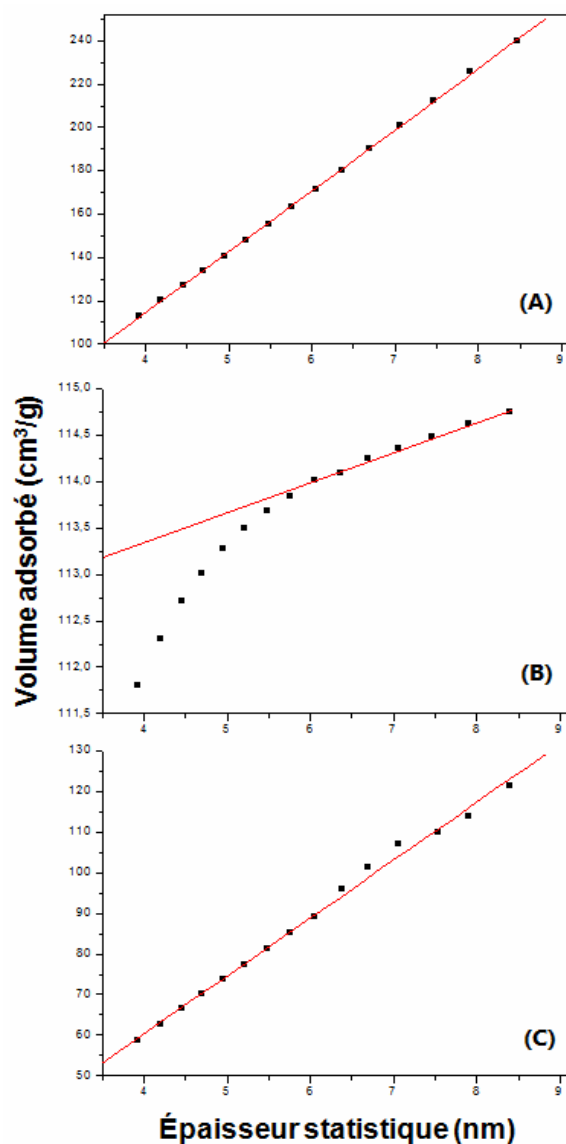
La surface spécifique ainsi que le volume poreux ont diminué après imprégnation du matériau mésoporeux SBA-15 par le nitrate de nickel, le nitrate de cuivre et par le nitrate de cobalt ce qui confirme l'incorporation de ces métaux ; en effet cette diminution de la surface spécifique et du volume poreux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

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

**Tableau IV.2.** Caractéristiques Texturales des matériaux Me-SBA-15.

/	SBA-15	10Ni-SBA-15	10Cu-SBA-15	10Co-SBA-15
Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	778	445	341	234
Volume poreux (BJH désorption) (cm <sup>3</sup> /g)	1,01	0,78	0,18	0,38
Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (nm)	5,9	7,0	2,2	6,4

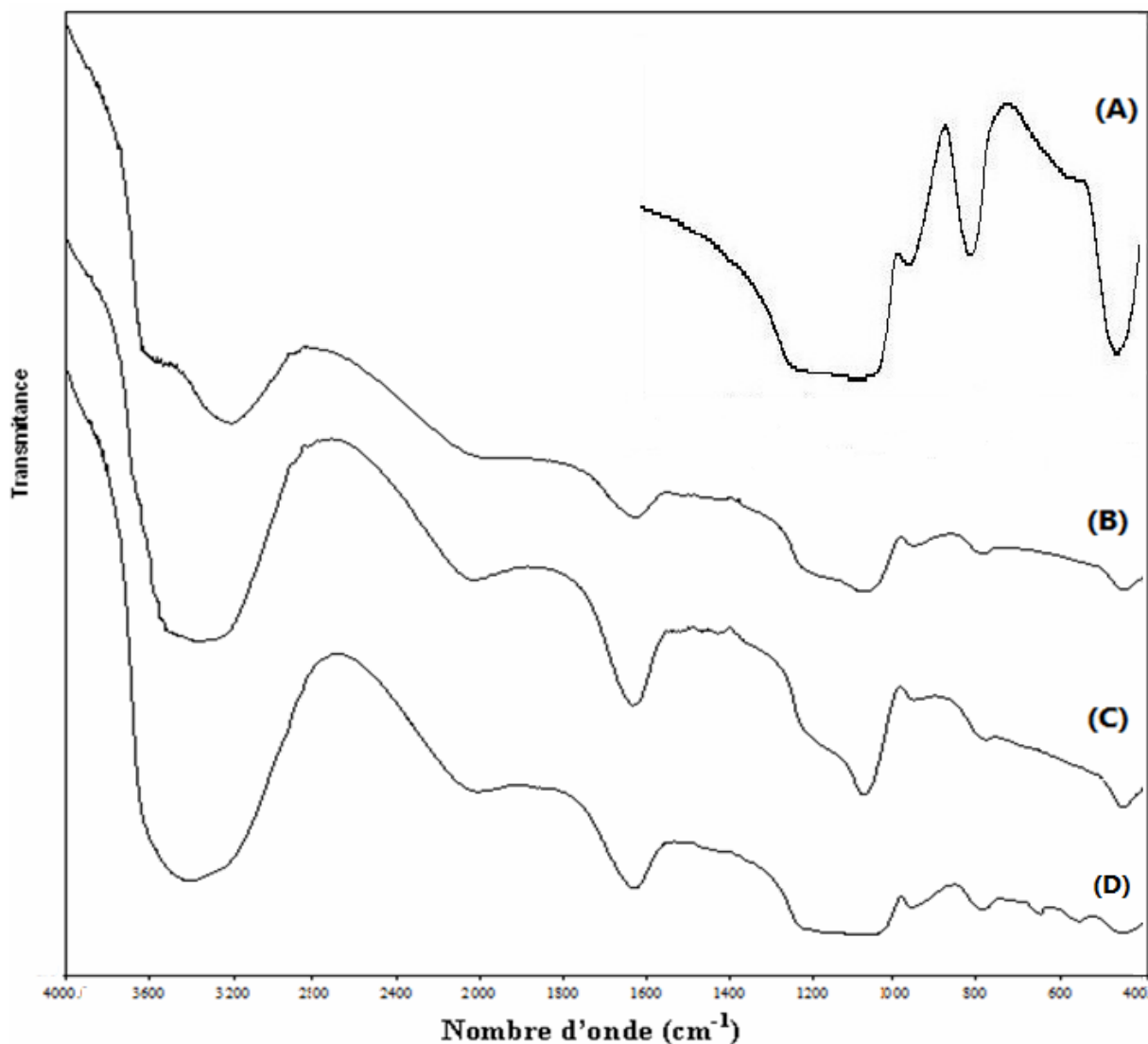
D'autre part, les courbes t-plot (volume adsorbé en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée) présentées sur la figure IV.4, ne passent pas par l'origine ce qui montre la présence de micropores dans la structure silicique.



**Figure IV.4.** Courbes t-plot des matériaux mésoporeux : (A) 10Ni-SBA-15, (B) 10-Cu-SBA-15 et (C) 10Co-SBA-15.

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

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



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

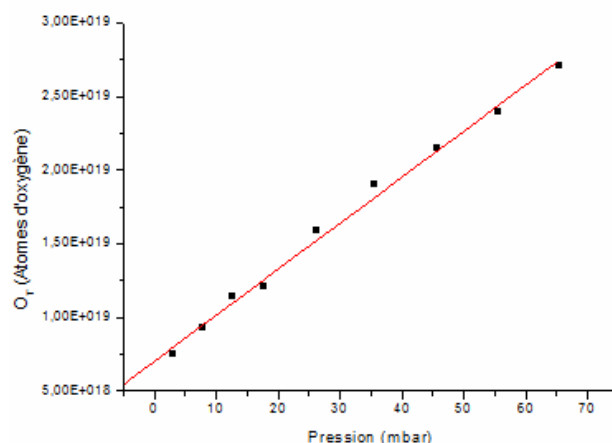
Les mêmes bandes de vibration sont retrouvées dans le matériau SBA-15 et les matériaux Me-SBA-15. Toutefois, nous ne pouvons pas conclure si les métaux sont incorporés dans le réseau ou s'ils sont extra-réseau. Pour tous les échantillons, une bande autour de  $960\text{cm}^{-1}$  est observée. Elle est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

**Tableau IV.3.** Bandes d'absorption des matériaux mésoporeux Me-SBA-15 calciné.

/	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )			
	SBA-15	10Ni- SBA-15	10Cu- SBA-15	10Co- SBA-15
Elongation O-H	3450	3452	3457	3465
Déformation O-H	1630	1640	1639	1620
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1083	1070	1082	1050
Bande de vibration Si-OH	963	963	961	950
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	799	805	802	798
Bande de déformation Si-O-Si	471	464	464	463

#### I.2.4. Etude par chimisorption :

Cette étude a été réalisée uniquement pour le matériau 1Pd-SBA-15 vu qu'il présente une teneur en métal (1% massique) bien trop faible pour que le métal soit détecté par la DRX. On a utilisé la technique de titrage par dioxygène de l'hydrogène chimisorbé sur le catalyseur. L'isotherme de chimisorption est représentée sur la figure IV.6.

**Figure IV.6.** Titrage par dioxygène de l'hydrogène chimisorbé sur 1Pd-SBA-15 calciné à 400°C.

Par extrapolation de la courbe à l'origine, on obtient le nombre total d'atomes d'oxygène chimisorbé qui est relatif au nombre de sites actifs. La dispersion métallique est donnée par la relation  $D\% = 2/3(N_O/N_T).100$ , et la taille de particules en se basant sur l'hypothèse selon laquelle les particules sont assimilées à des hémisphères, le diamètre moyen est donné par la relation suivante  $d = 0,9 / D$  [13]. Dans le cas du matériau 1Pd-SBA-15, nous avons une dispersion d'environ 8 % soit un diamètre moyen de 11 nm.



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

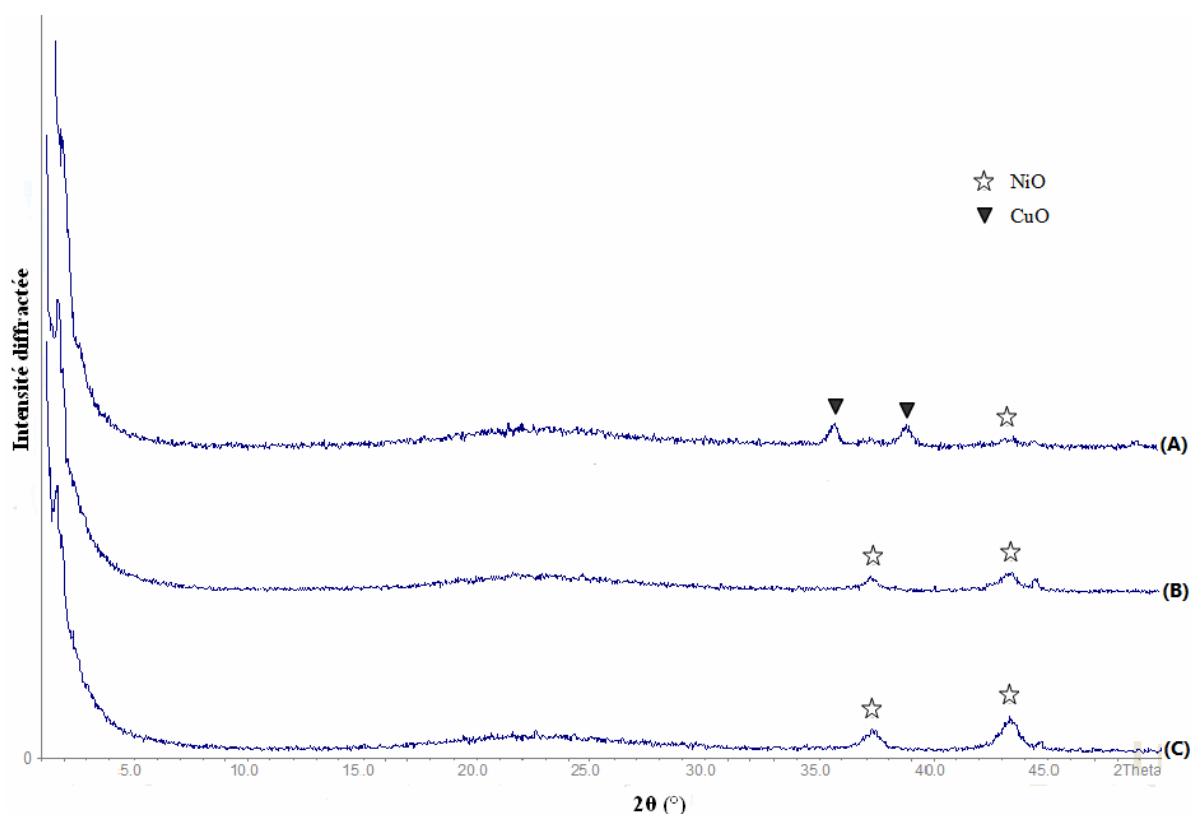
### II.1. Préparation :

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

### II.2. Caractérisation :

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

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



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

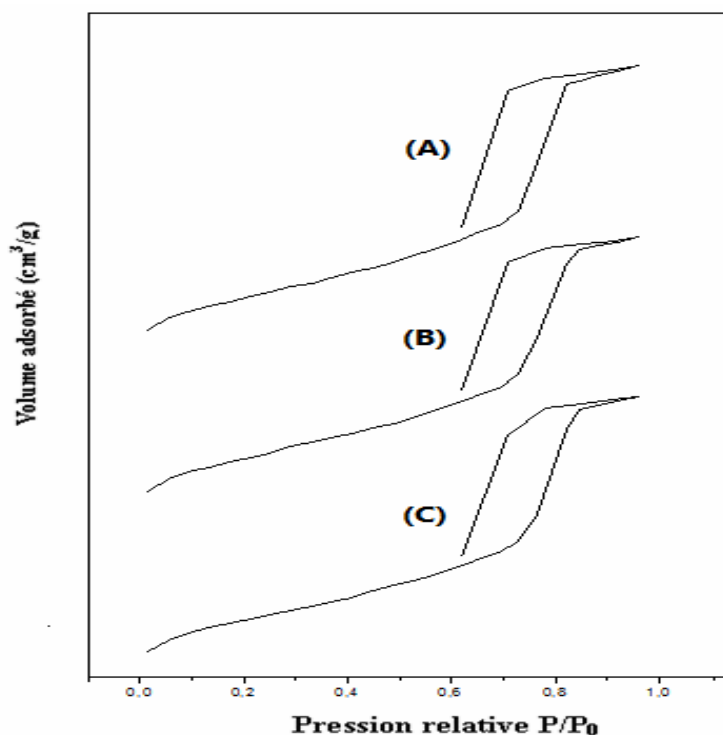
Aux petits angles, les diffractogrammes des différents matériaux (Figure IV.7) ne montrent que la réflexion 100 traduisant la répétition régulière de la distance séparant deux centres de canaux. Les réflexions secondaires 110 et 200 indiquant un agencement régulier des canaux dans l'espace sont absentes ; la présence d'une seule réflexion suggère une répétition régulière de la taille des pores dans une structure désordonnée.

Aux grands angles, le diffractogramme de 8Cu-2Ni-SBA-15 (Figure IV.7.A ) montre deux pics à  $2\theta = 35,5^\circ$  et  $38,7^\circ$  correspondant aux plans (111) et  $(\bar{1}\bar{1}1)$  du CuO monoclinique (fiche JCPDS 80-1917), et un petit pic à  $2\theta = 43,3^\circ$  correspondant au plan (111) du NiO cubique (fiche JCPDS 78-0643) ; la faible intensité de ce pic et l'absence des autres pics correspondant à NiO s'explique par le faible pourcentage en Ni dans ce matériau.

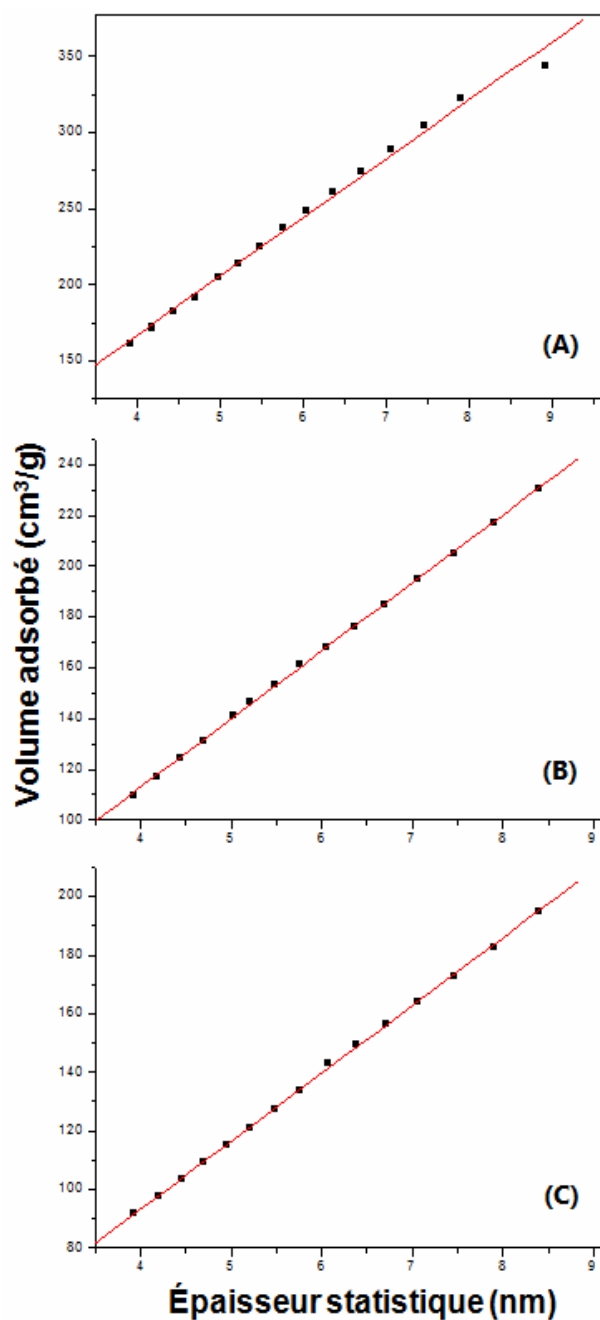
Les diffractogrammes de 2Cu-8Ni-SBA-15 et de 2Cu-14Ni-SBA-15 (Figure IV.7C et IV.7D ) montrent deux pics caractéristiques des plans (111) et (200) du NiO cubique (fiche JCPDS 78-0643) respectivement à  $2\theta = 37,5^\circ$  et  $43,3^\circ$  [13]. L'absence des pics correspondant à CuO s'explique par le faible pourcentage en Cu dans ces matériaux.

### II.2.2. Etude par adsorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux mésoporeux Cu-Ni-SBA-15 sont représentées sur la figure IV.8.



**Figure IV.8.** Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux mésoporeux : (A) 8Cu-2Ni-SBA-15, (B) 5Cu-5Ni-SBA-15 et (C) 2Cu-14Ni-SBA-15.



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

Les isothermes représentées sur la figure IV.9 sont du type IV, en accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [8], caractéristiques des matériaux mésoporeux. Ces isothermes montrent clairement une boucle d'hystérésis du type  $H_1$  [8]. Les caractéristiques texturales obtenues par adsorption-désorption d'azote des matériaux Cu-Ni-SBA-15 sont représentées dans le Tableau IV.4

**Tableau IV.4.** Caractéristiques des matériaux Cu-Ni-SBA-15.

/	SBA-15	8Cu-2Ni-SBA-15	5Cu-5Ni-SBA-15	2Cu-14Ni-SBA-15
Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	778	643	440	364
Volume poreux (BJH désorption) (cm <sup>3</sup> /g)	1,01	1,08	0,71	0,63
Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (nm)	5,90	6,73	6,45	6,91

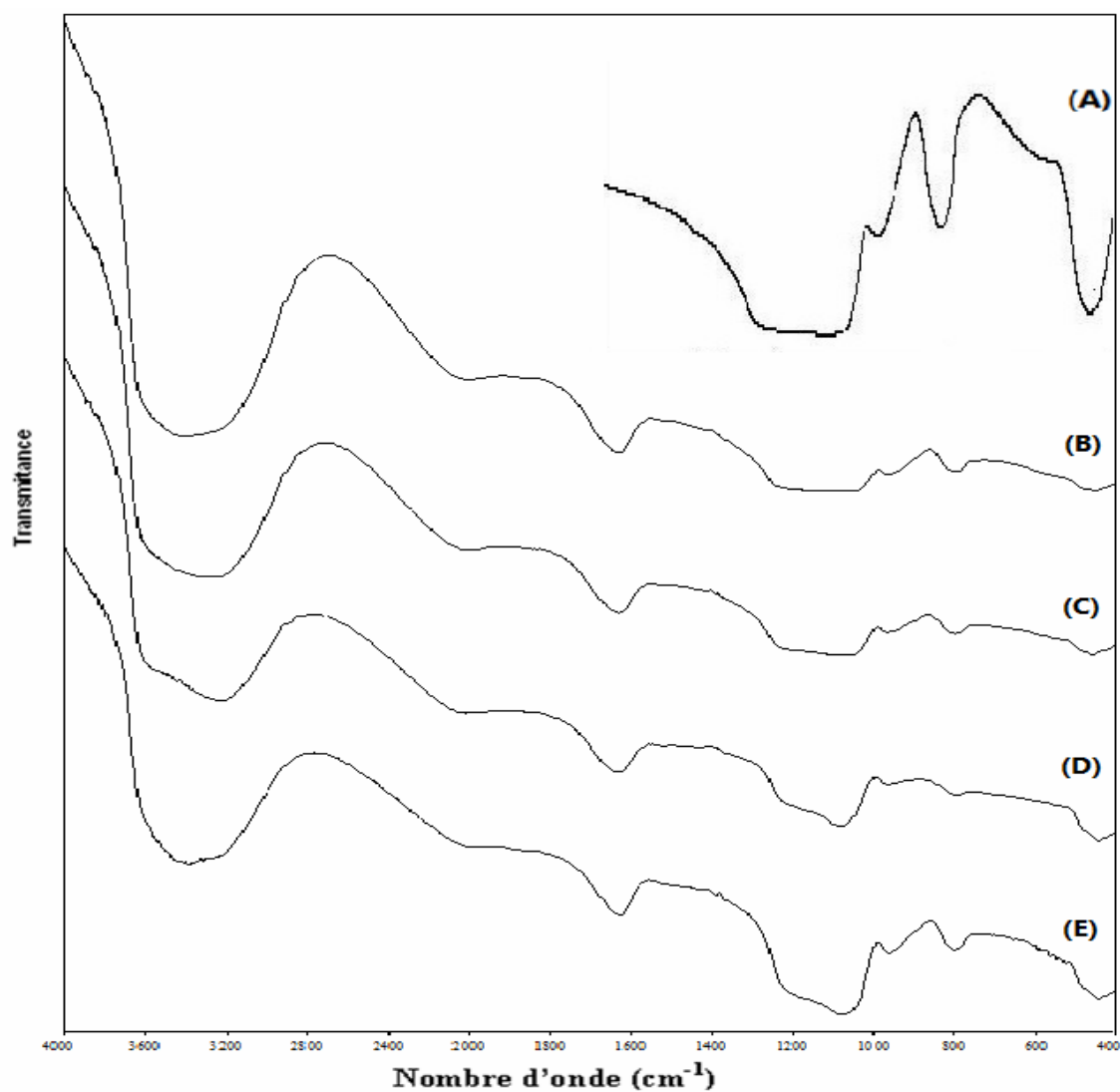
La surface spécifique des différents matériaux a diminué après imprégnation du matériau mésoporeux SBA-15 par le nitrate de nickel et le nitrate de cuivre ce qui confirme l'incorporation de ces métaux ; en effet cette diminution de la surface spécifique à l'obstruction partielle des pores par les espèces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

La diminution de la surface spécifique, notamment pour le matériau 2Cu-14Ni-SBA-15 peut s'expliquer par un effondrement partiel de la structure ce qui confirme les résultats trouvés par diffraction des rayons X. Il faut cependant noter que plus la teneur en cuivre est grande plus la surface spécifique est élevée ; ceci peut s'expliquer par le fait que l'ajout du cuivre améliore la dispersion des particules de NiO [14] ce qui entraîne une diminution du blocage des pores.

D'autre part, les courbes t-plot présentées sur la figure IV.9, ne passent pas par l'origine ce qui montre la présence de micropores dans la structure silicique.

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

Les spectres FTIR des matériaux SBA-15 et Cu-Ni-SBA-15 sont représentés sur la figure IV.10. Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont regroupés dans le tableau IV.5. On retrouve dans ces matériaux les mêmes bandes de vibration que celles du matériau SBA-15, mais avec des intensités différentes. La bande autour de 960cm<sup>-1</sup> est souvent attribuée à un défaut de structure et est corrélée à la présence d'ions métalliques bien qu'elle soit également présente dans le matériau SBA-15.



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

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

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

Le déplacement de la bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Si vers les nombres d'ondes plus élevés après incorporation des métaux peut s'expliquer par la distorsion du réseau suite à l'insertion dans la matrice silicatée d'un hétéroélément. L'incorporation de Ni et Cu n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA-15.

### III. Préparation et caractérisation des matériaux Cu-Ni-Al-SBA-15:

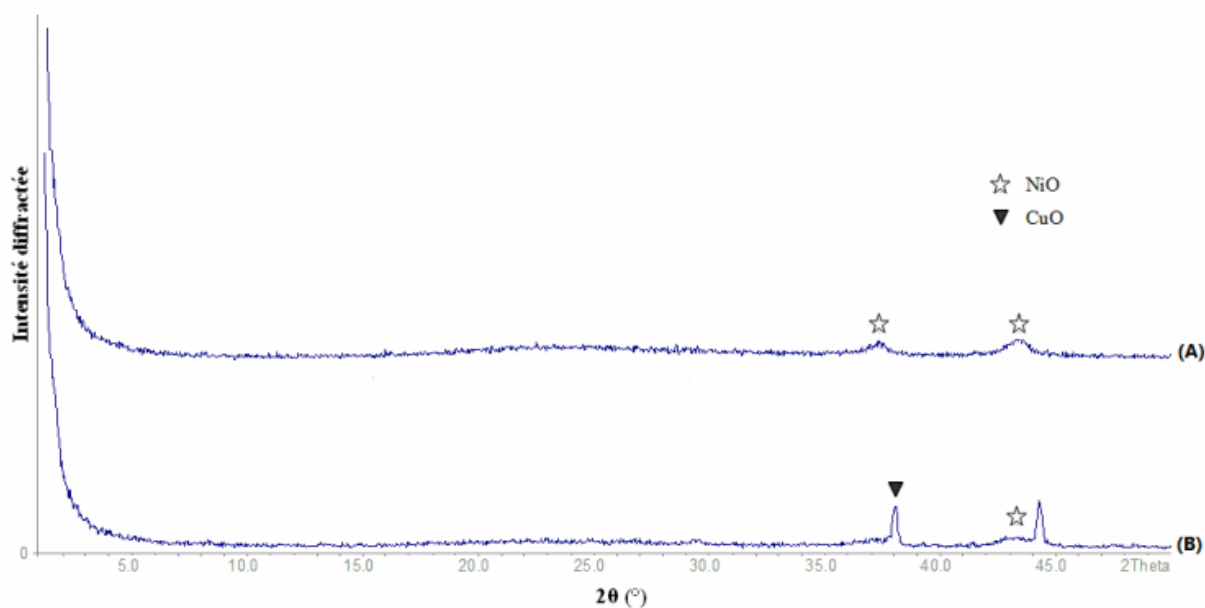
#### III.1. Préparation :

Les matériaux mésoporeux Cu-Ni-Al-SBA-15 de rapport Si/Al = 20 et 60 ont été préparés par le même protocole représenté sur la figure IV.1. Les précurseurs métalliques sont dissous dans un même bécher avec des quantités bien précises dans le but d'obtenir différents pourcentages. Ces matériaux sont nommés respectivement 2Cu-14Ni-Al-SBA-15 (20) et 2Cu-14Ni-Al-SBA-15 (60).

#### III.2. Caractérisation :

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

Les spectres de diffraction des rayons X des matériaux mésoporeux Cu-Ni-Al-SBA-15 sont reportés sur la figure IV.11.



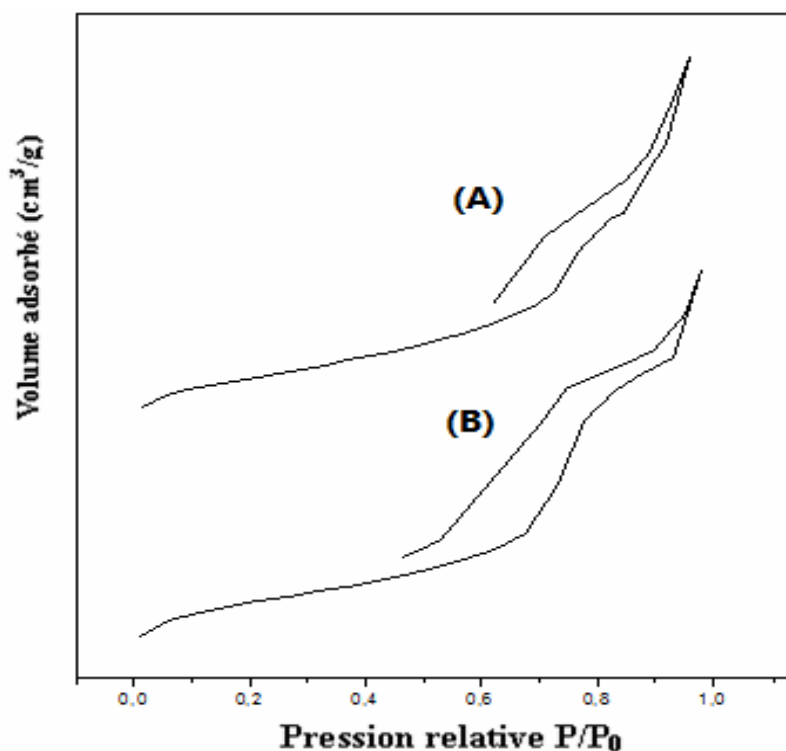
**Figure IV.11.** Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux : (A) 2Cu-14Ni-Al-SBA-15 (20) et (B) 2Cu-14Ni-Al-SBA-15 (60).

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

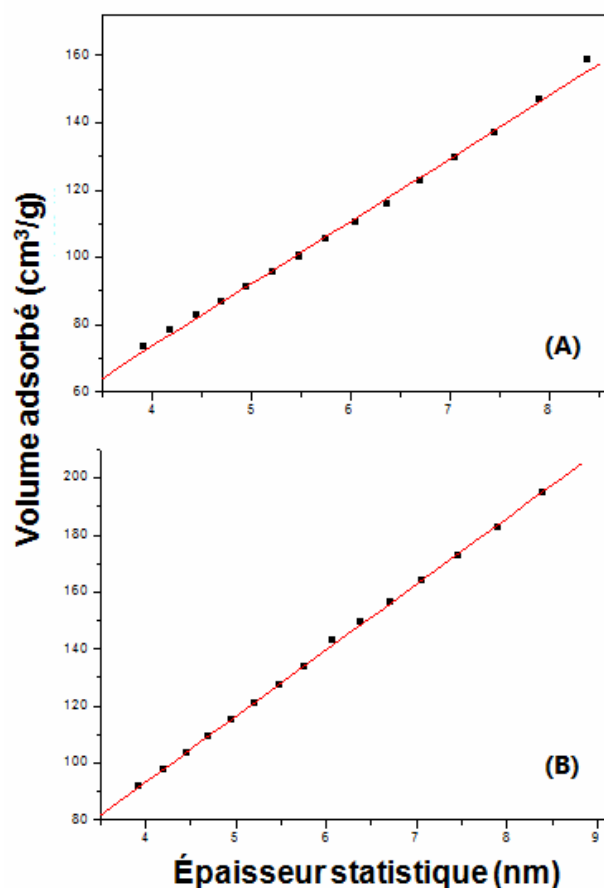
Quant au spectre de diffraction de 2Cu-14Ni-Al-SBA-15 (60) (Figure IV.11.B), il montre aux grands angles la présence d'un pic à  $2\theta = 38,7^\circ$  correspondant au plan (111) du CuO monoclinique (fiche JCPDS 80-1917), et un pic à  $2\theta = 43,3^\circ$  correspondant au plan (111) du NiO cubique.

### III.2.2. Etude par adsorption d'azote :

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



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



**Figure IV.13.** Courbes t-plot des matériaux mésoporeux : (A) 2Cu-14Ni-Al-SBA-15 (20), (B) 2Cu-14Ni-Al-SBA-15 (60).

En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [8], les isothermes sont de type IV, ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux. Les caractéristiques texturales obtenues par adsorption-désorption d'azote de ces matériaux sont représentées dans le Tableau IV.6.

**Tableau IV.6.** Caractéristiques des matériaux 2Cu-14Ni-Al-SBA-15 (avec Si/Al = 20 et 60).

/	SBA-15	2Cu-14Ni-Al-SBA-15 (20)	2Cu-14Ni-Al-SBA-15 (60)
Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	778	288	226
Volume poreux (BJH désorption) (cm <sup>3</sup> /g)	1,01	0,67	0,54
Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (nm)	5,90	7,27	9,57



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

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

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

### IV.1. Préparation :

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

### IV.2. Caractérisation :

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

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

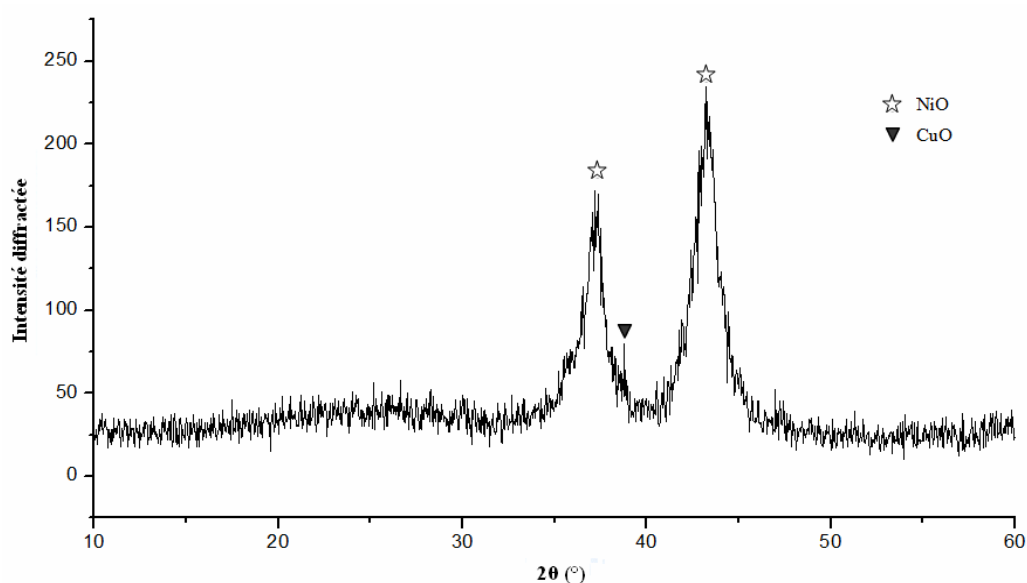
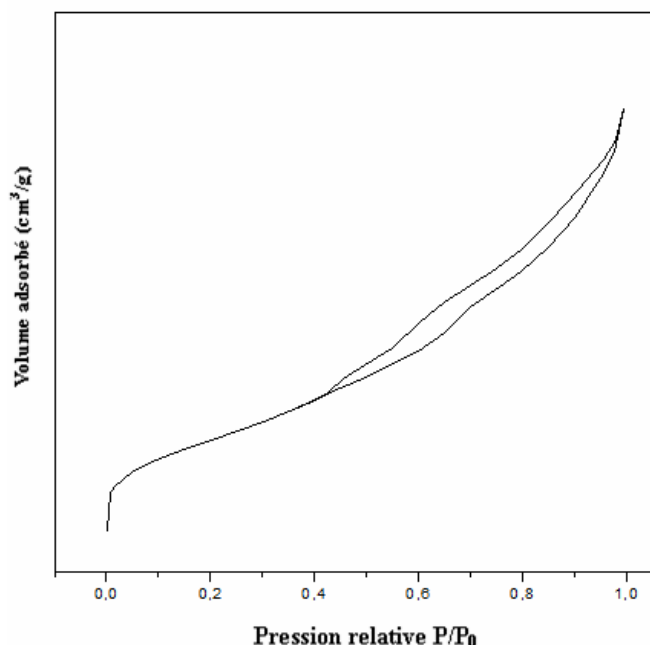


Figure IV.14. Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau : 2Cu-14Ni-CMK-3.

Le spectre de diffraction du matériau 2Cu-14Ni-CMK-3 montre pour des valeurs de  $2\theta$  comprises entre  $20^\circ$  et  $30^\circ$  un anneau de diffusion caractéristique des parois amorphes de la CMK-3 ; ce résultat est prévisible car le carbone mésoporeux CMK-3 est une réplique du matériau mésoporeux SBA-15. Par ailleurs, le spectre montre la présence de deux pics de diffraction à  $2\theta = 37,5^\circ$  et  $43,3^\circ$  respectivement caractéristiques des plans (111) et (200) du NiO cubique (fiche JCPDS 78-0643) [15] et un pic peu intense à  $2\theta = 38,7^\circ$  correspondant au plan (111) du CuO monoclinique (fiche JCPDS 80 – 1917).

#### IV.2.2. Etude par adsorption d'azote :

L'isotherme d'adsorption-désorption du matériau mésoporeux 2Cu-14Ni-CMK-3 est représentée sur la figure IV.15.



**Figure IV.15.** Isothermes d'adsorption-désorption du matériau mésoporeux : 2Cu-14Ni-CMK3.

L'isotherme obtenue est du type IV, en accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [8]. Le matériau 2Cu-14Ni-CMK-3 présente une boucle d'hystérisis de type H<sub>3</sub>, boucle obtenue avec des pores en fente ou dans le cas des particules sous forme de feuillets.

L'ensemble des caractéristiques obtenues par adsorption-désorption d'azote du matériau CMK-3 est représenté dans le Tableau IV.7.

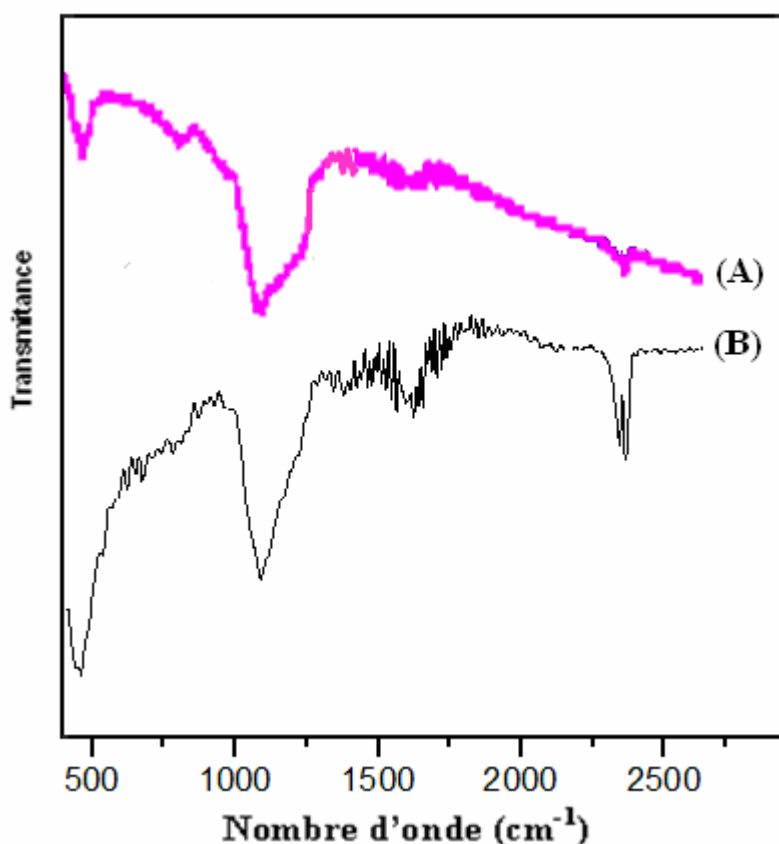
**Tableau IV.7.** Caractéristiques des matériaux mésoporeux CMK-3 et 2Cu-14Ni-CMK-3.

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

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

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

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

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

**Tableau IV.8.** Bandes d'absorption des matériaux CMK-3 et 2Cu-14Ni-CMK-3 calcinés.

/	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
	CMK-3	2Cu-14Ni-CMK-3
Echantillon		
Elongation C=O	1100	1109
Déformation O-H	1630	1632
Elongation déformation COOH	1643-1750	1648-1761

On retrouve les mêmes bandes de vibration dans le matériau CMK-3 et le matériau 2Cu-14Ni-CMK-3. Il est à noter que les bandes d'absorption du matériau 2Cu-14Ni-CMK-3 sont plus intenses que celles du matériau CMK-3.

## V. Conclusion :

Les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux mettent bien en évidence que les catalyseurs synthétisés sont mésoporeux et de structure hexagonale. Il faut cependant noter que la structure des catalyseurs obtenus est moins bien ordonnée que celle des supports correspondants ; ce résultat est dû à la distorsion du réseau suite à l'incorporation des métaux. Il est à noter que pour les catalyseurs bimétalliques 2Cu-14Ni/support mésoporeux, la meilleure surface spécifique est obtenue sur la silice mésoporeuse SBA-15. Sur les catalyseurs Cu-Ni/ SBA-15, plus la teneur en cuivre est grande plus la surface spécifique est élevée ; ceci peut s'expliquer par le fait que l'ajout du cuivre améliore la dispersion des particules de NiO ce qui entraîne une diminution du blocage des pores.

Les différents catalyseurs préparés ont été mis au point pour être mis en œuvre dans la réaction de vaporeformage des alcools qui sera présentée en détail dans le chapitre qui suit.

**Références bibliographiques :**

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

***CHAPITRE V :***  
***VAPOREFORMAGE DES ALCOOLS SUR***  
***CATALYSEURS A BASE DE MATERIAUX***  
***MESOPOREUX***

## I. Rappels bibliographiques :

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

### I.1. La pile à combustible :

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

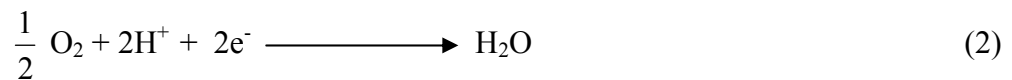
- ✓ Les piles à membranes polymères échangeuses de protons (**PEMFC** Proton Exchange Membranes Fuel Cell),
- ✓ Les piles au méthanol direct (**DMFC** Direct Methanol Fuel Cell),
- ✓ Les piles à acide phosphorique (**PAFC** Phosphoric Acid Fuel Cell),
- ✓ Les piles alcalines (**AFC** Alkaline Fuel Cell),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

La pile à combustible est un générateur d'électricité qui fonctionne selon le principe démontré en 1839 par son premier concepteur, un principe basé sur le mode inverse de l'électrolyse de l'eau [5]. La pile est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte, matériau qui bloque le passage des électrons mais laisse circuler les ions. Elle fonctionne continuellement tant qu'elle est alimentée par le comburant et le combustible, stockés à l'extérieur de la pile. Le réducteur le plus approprié est l'hydrogène ( $H_2$ ) et l'oxydant est l'oxygène de l'air ( $O_2$ ) (figure V.1).

**A l'anode** : Pôle négatif (-) : l'hydrogène va se transformer en ions  $H^+$  en libérant des  $e^-$  selon la réaction (1) :



**A la cathode** : Pôle positif (+) : les ions  $H^+$  se combinent aux ions  $O^{2-}$  constitués à partir de l'oxygène de l'air pour former de l'eau selon la réaction (2) :



Le transfert des ions  $H^+$  et des électrons vers la cathode est le principal responsable de la production d'un courant électrique continu et de l'eau à partir de l'hydrogène et de l'oxygène. La réaction globale (3) s'écrit donc :

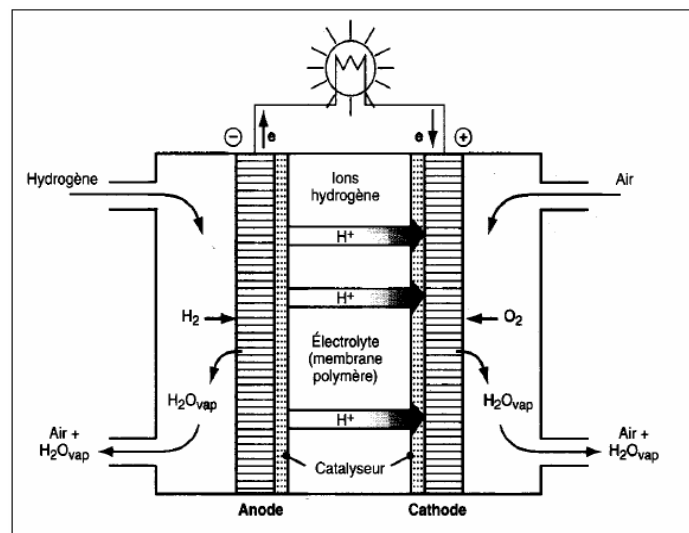
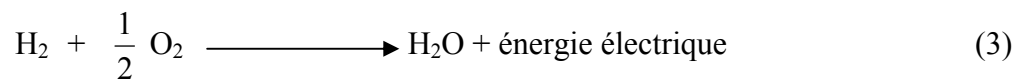


Figure V.1. Schéma d'une pile à combustible  $H_2/O_2$  [6]



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

## I.2. L'hydrogène :

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

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

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

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

électroniques portatifs à travers les piles à combustible et pleins d'autres perspectives prévues dans le domaine [8].

- ✓ L'industrie des corps gras : il est utilisé dans l'hydrogénation des corps gras insaturés (colza, soja, tournesol, etc.) et dans l'hydrogénation des corps gras non alimentaires dans la fabrication du savon, des lubrifiants, des peintures et des vernis [8].
- ✓ L'industrie chimique : c'est l'application dominante de l'hydrogène. En effet, l'hydrogène est utilisé dans de nombreuses applications dont :
  - la synthèse de l'ammoniac : la première application consommatrice de l'hydrogène au niveau mondial (261 milliards de m<sup>3</sup> par an en 2000) [10], et une étape intermédiaire de la fabrication d'engrais, d'explosifs, de colorants et de résines.
  - le raffinage du pétrole : l'hydrogène est utilisé pour l'hydrogénation des huiles lourdes, lors des étapes d'hydrotraitement et d'hydrocraquage [11], et dans la synthèse d'hydrocarbures par le procédé Fisher-Tropsch [12].
  - La synthèse du méthanol [13] : procédé intermédiaire de la synthèse du caoutchouc, des résines, et des produits de base pour la synthèse chimique.
  - Chimie minérale : production d'eau oxygénée.
  - Chimie organique : hydrogénation d'un certain nombre de matières pour la production de précurseurs des sulfamides et des vitamines.

### **I.3. Technologies de production de l'hydrogène :**

Au cours de ces dernières années, la production de l'hydrogène à l'échelle mondiale a été évaluée à 500 milliards de normal m<sup>3</sup> par an [14]. L'utilisation de l'hydrogène se résume actuellement uniquement aux domaines mentionnés précédemment ; une utilisation plus au moins limitée vis-à-vis des perspectives envisagées à l'avenir. En effet, cela risque de changer avec le développement des piles à combustibles et leurs applications dans les moteurs de véhicules électriques. Le choix des méthodes idéales de production dépendra non seulement de la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, mais aussi de la quantité d'hydrogène exigée et de la pureté souhaitée. Les processus développés économiquement et écologiquement satisfaisants peuvent être présentés selon différents types de technologies (thermochimiques, nucléaires, électrolytiques et photolytiques) [15] :

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

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

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

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

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

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

sont les réactions endothermiques suivantes : la coupure des liaisons C-C et la déshydrogénation donnant lieu à la production d'hydrogène.

- ✓ Craquage catalytique : c'est une opération pétrochimique qui permet de fractionner les composés lourds issus du pétrole en de petites molécules. Le méthane y est utilisé comme réactif sur des catalyseurs métalliques supportés (Ni, Co, Cu). Ce procédé présente un avantage particulier, celui d'éviter l'étape de séparation des produits gazeux, ceci est due au fait que par l'action de la température, il conduit uniquement à du carbone solide, et un hydrogène exempt de toutes traces de CO [1,22].
- ✓ Oxydation partielle : c'est un procédé de production d'hydrogène maîtrisé. Il se présente sous deux formes, catalytique et non catalytique et peut être appliqué à toutes les ressources naturelles contenant du carbone en proportion notable (hydrocarbure, charbon, biomasse, etc.) [23]. La réaction mise en jeu est exothermique, quasi complète, initiée par un préchauffage des réactifs vers 300°C et réalisée à des températures allant de 1000 à 1400°C.
- ✓ Reformage autotherme : ce procédé est une combinaison de l'oxydation partielle non catalysée et le vaporeformage qui se produit en deux étapes. La première consiste à oxyder une partie du combustible en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O (O<sub>2</sub> pur ou air) afin de fournir la chaleur nécessaire à la seconde étape. La seconde étape est le vaporeformage (catalytique ou non catalytique) du combustible [1]. Une unité de Water Gas Shift est généralement présente en fin de chaîne dans le but de transformer la majorité du CO en CO<sub>2</sub>, et atteindre une bonne efficacité [15].
- ✓ Vaporeformage des hydrocarbures : c'est un procédé pétrochimique de production d'hydrogène qui transforme des hydrocarbures et des naphas par la vapeur d'eau [24-26]. C'est un procédé classique vu que les premiers développements du vaporeformage de l'éthane datent de 1926 [27]. Ce procédé sera présenté en détail par la suite du fait qu'il représente le procédé étudié dans notre travail.

### **I.3.3. Production d'hydrogène à partir du nucléaire :**

La production d'hydrogène par l'énergie nucléaire fait l'objet de plusieurs recherches. En effet, les réacteurs nucléaires de quatrième génération permettront de consommer moins de combustible nucléaire, de produire moins de déchets, de fournir de l'électricité et produire de l'hydrogène [15], l'hydrogène pourrait être produit comme suit [28] :

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

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

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

- ✓ Les transformations thermochimiques de la biomasse : qui consiste en la conversion de la biomasse en hydrogène [29]:
  - Pyrolyse de la biomasse afin de porter les particules à haute température (600°C).
  - Vaporeformage catalytique des huiles produites.
  - Gazéification du mélange générant des gaz de synthèse (CO + H<sub>2</sub>).
- ✓ Production à partir d'énergies éolienne et solaire : un exemple de système à énergie renouvelable autonome basé sur la production d'hydrogène par électrolyse, a été développé et testé avec succès, à l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH) au Québec (Canada) [30].
- ✓ Production verte : elle constitue la production industrielle de l'hydrogène à partir d'éthanol, de sucre ou de déchets végétaux [31].

#### I.4. Production d'hydrogène par vaporeformage d'alcools :

De nos jours, et après de nombreuses études effectuées dans le cadre de la pollution environnementale et les prévisions des énergies de l'avenir, l'hydrogène est considéré comme un vecteur énergétique de choix vu les nombreux avantages qu'il présente dans ce domaine. Ceci repose principalement sur son utilisation comme carburant dans les piles à combustible destinées à la motorisation des véhicules du futur [32].

Bien que l'utilisation des piles à combustibles présente une voie prometteuse pour le fonctionnement des engins futuristes, de sérieux problèmes tels que la manipulation, le transport et le stockage de l'hydrogène sont rencontrés, et nécessitent donc un remède [32]. La production embarquée de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures liquides riches en hydrogène constitue la solution idéale pour l'ensemble de ces problèmes. Dans ce contexte, plusieurs voies de génération d'hydrogène pour les piles à combustibles font l'objet d'une large investigation [33]. Notamment, le méthanol, l'éthanol, l'ammoniaque, l'essence et le gaz naturel sont de bonnes sources d'hydrogène, de même que le propane liquide, le distillât du pétrole, les huiles, le charbon gazéifié, etc. [34].

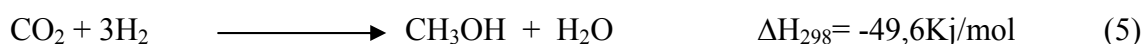
Cependant, les piles à combustibles sont très sensibles aux impuretés dans les combustibles en particulier le soufre, et leur fonctionnement exige une pureté en soufre  $< 1\text{ppm}$  [35]. L'essence contient plus de 30 ppm de soufre tandis que l'hydrogène provenant du charbon gazéifié pourrait en contenir entre 100-200 ppm, le craquage catalytique de l'ammoniaque (gaz toxique) génère les  $\text{NO}_x$  pendant l'opération. Tenant compte de ces points à surmonter, les alcools sont les combustibles liquides les plus convoités par l'industrie automotrice comme étant des porteurs d'hydrogène pour véhicules fonctionnant avec les piles à combustibles [36]. De plus, l'intérêt principal du choix des alcools comme combustibles idéaux est le fait qu'ils soient produits à partir de la biomasse, qui est une source renouvelable et très abondante, dont l'utilisation est écologiquement respectueuse de l'environnement en réduisant les émissions de gaz à effet de serre, lorsqu'elle provient de l'agriculture, des forêts, des algues et même des déchets organiques [37].

Des points de vue technologique et industriel, et tenant compte qu'ils soient liquides et facile à stocker, le biométhanol et bioéthanol constituent une source idéale est prometteuse pour la production embarquée d'hydrogène. Pour cela, une étude détaillée de chacun de ces deux composés sera présentée dans la partie qui suit.

### I.4.1. Définitions et intérêts des alcools :

#### I.4.1.1. Le méthanol :

Le méthanol, également connu sous le nom d'alcool méthylique de formule CH<sub>3</sub>OH (souvent abrégé en MeOH), est le plus simple des alcools, il se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique persistante [38]. Le chimiste allemand Matthias Pier, travaillant pour BASF a développé en 1923 le premier procédé pour convertir un mélange de gaz de synthèse (le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'hydrogène) en méthanol [36].

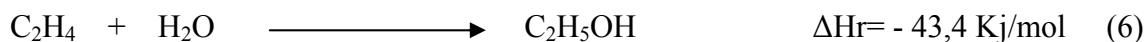


Une étude comparative entre l'hydrogénation du CO et celle du CO<sub>2</sub> a été étudiée par Sakurai et al, cités par Ivanova [39].

#### I.4.1.2. L'éthanol :

L'éthanol ou alcool éthylique, est le moins dense des alcools (0,79 à 20°C), usuellement désigné par l'abréviation EtOH et possédant la structure semi-développée de CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH. L'éthanol peut être produit industriellement par les différentes méthodes suivantes [40] :

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



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

procédé consomme des grandes quantités d'acide sulfurique et nécessite en entrée un mélange gazeux de bonne qualité [40].

- ✓ A partir de la biomasse : la production de bioéthanol à partir de la biomasse est actuellement la plus importante, vu qu'elle est respectueuse de l'environnement et nécessite des matières premières disponibles et faciles à manipuler. Sommairement, cette méthode se divise en 3 étapes [40] :
- ✓ L'hydrolyse de la céréale : cette étape consiste à hydrolyser l'amidon contenu dans les céréales afin d'obtenir du glucose. Elle est réalisée soit par des enzymes (hydrolyse enzymatique) soit par de l'acide (hydrolyse acide, nécessite que le mélange soit porté à ébullition).
- ✓ La fermentation du glucose : cette étape consiste à utiliser des levures que l'on insère dans un mélange de sucre et d'eau. Après une durée de fermentation de quelques semaines, on obtient un éthanol très dilué, inutilisable pour l'instant.
- ✓ La distillation : la dernière étape de cette chaîne d'opérations est mise au point pour extraire l'éthanol du mélange (éthanol + eau).

L'éthanol est un composé utilisé dans divers domaines d'application, dans notre étude on s'intéresse surtout à l'éthanol produit à partir de matière végétale (bioéthanol) qui constitue un biocarburant presque parfait pour les moteurs à essence.

#### ***1.4.1.3. Intérêts des alcools :***

Dans le cas des piles à combustibles, l'emploi du méthanol comme carburant est très recommandé par les chercheurs étant donné qu'il bénéficie de plusieurs méthodes de production, telles que l'extraction à partir du gaz naturel [42], la synthèse chimique ou principalement la fermentation de la biomasse, comme source d'énergie respectueuse de l'environnement [36]. Par ailleurs, notre combustible présente d'autres avantages liés à sa manipulation, qu'on classe comme suit :

- ✓ Aucune émission de polluants tels que  $\text{NO}_x$  et  $\text{SO}_x$ ,
- ✓ Molécule simple avec un rapport molaire hydrogène / carbone élevé,
- ✓ Basse concentration de  $\text{CO}$ ,
- ✓ Aucune liaison C-C réduisant ainsi la formation des sous produits,
- ✓ Basse températures de réaction (200-300°C) et pression atmosphérique,
- ✓ Bonne miscibilité avec l'eau.



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

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

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

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

##### ***I.4.2.1. La décomposition :***

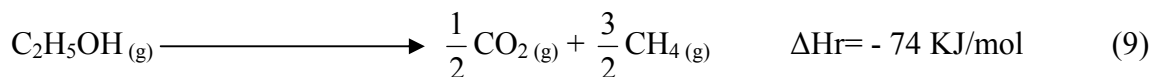
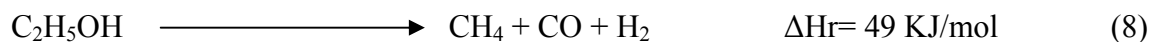
Le processus de décomposition est une opération endothermique assez simple d'un point de vue chimique, tandis que l'unique réactif impliqué est le méthanol qui se décompose sous l'effet de la chaleur, cela signifie qu'un apport énergétique est nécessaire. Le rendement de cette réaction (7) est généralement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



W.J.S.Y.Shen et al [46] ont étudiés cette réaction à basse température (160°C) en comparant les propriétés catalytiques d'un catalyseur Pd/CeO<sub>2</sub>, et ont constatés que les catalyseurs préparés à partir de précurseurs chlorés sont plus actifs que ceux préparés à partir de précurseurs nitrés, mais moins sélectifs.

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

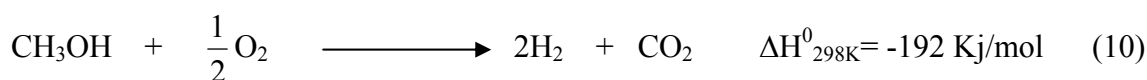
impliqué est l'éthanol qui sous l'effet de la chaleur se décompose selon les réactions suivantes :



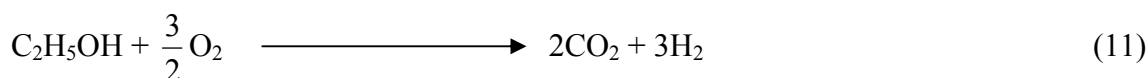
Plusieurs études ont été effectuées sur cette réaction afin de mettre au point un catalyseur actif, stable et bon marché. La réaction (8) est favorisée à hautes températures, et sur des catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour donner un rendement remarquable en hydrogène [47]. D'autre part, à une température de 227°C, l'enthalpie libre de la réaction (9) est suffisamment négative pour que cette dernière soit favorisée et se réalise facilement à cette température [48].

#### ***1.4.2.2. L'oxydation partielle :***

Le procédé d'oxydation partielle du méthanol a attiré ces derniers temps l'attention de beaucoup de chercheurs, du fait que c'est un procédé exothermique qui ne nécessite aucun ajout externe d'énergie, chose importante d'un point de vue économique [36].



Le procédé est également intéressant dans le cas de l'éthanol puisque la réaction mise en jeu n'a besoin que d'un faible apport calorifique en début de réaction [15].



Il existe deux types de réactions dans ce procédé qui se réalisent à basse température et basse pression :

- ✓ la réaction (11) se déroule quand l'oxygène est en excès, et produit de l'hydrogène et du CO<sub>2</sub>,

- ✓ tandis que dans la réaction (12), le CO est produit à la place du CO<sub>2</sub>, quand l'oxygène n'est pas en excès. Aussi, il est préférable d'opérer avec un excès d'oxygène [49].

#### I.4.2.3. Le vaporeformage :

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

#### I.4.2.4. Le reformage autotherme :

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

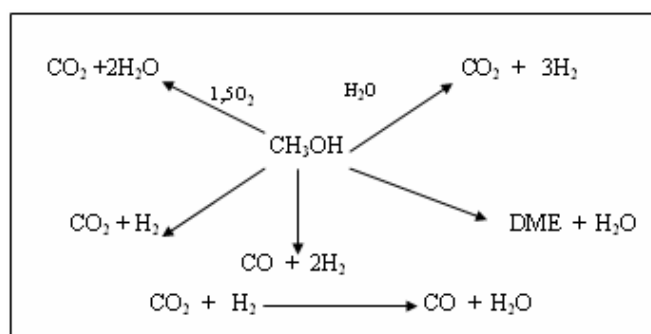


Figure V.2. Réactions mises en jeu lors du reformage autotherme

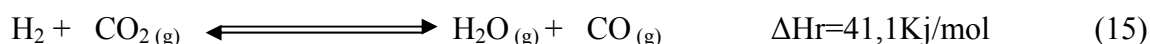
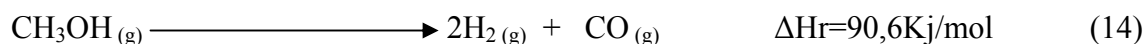
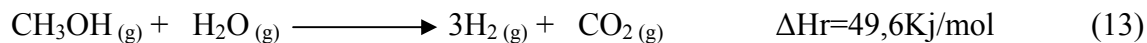
Dans le reformage autotherme de l'éthanol, les catalyseurs à base de nickel ont été largement étudiés due à leurs excellentes activités envers la coupure de la liaison C-C et leur coût faible [50]. Les réactions mises en jeu dans ce procédé sont celles citées dans l'oxydation partielle, qui dégagent une certaine chaleur afin d'initier la réaction suivante de vaporeformage. Une unité de Water Gas Shift est généralement présente en fin de chaîne dans le but de transformer la majorité du CO en CO<sub>2</sub> [15].

#### I.4.3. Le vaporeformage du méthanol :

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

**I.4.3.1. Procédé:**

Le procédé de vaporeformage du méthanol sur des catalyseurs de cuivre comporte un système de trois réactions principales [52,53].



La réaction (13) qui est le vaporeformage du méthanol, est endothermique et irréversible à des températures au dessus de 200°C et à pression atmosphérique, c'est la réaction principale et sa réalisation nécessite un apport d'énergie qui est assuré par un chauffage du réacteur, entre autre accomplie par la combustion catalytique du méthanol [54]. La seconde réaction rencontrée est la réaction de décomposition du méthanol (14), qui est aussi endothermique et presque irréversible au delà de 200°C et à pression atmosphérique. Les produits de la réaction de vaporeformage réagissent entre eux pour donner H<sub>2</sub>O et CO selon la réaction endothermique consécutive (15). Cette réaction est réversible et connue sous le nom de réaction inverse du gaz à l'eau ou Water-Gas Shift (WGSR).

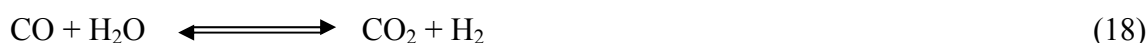
**I.4.3.2. Thermodynamique:**

La thermodynamique d'une réaction chimique est la première étude à effectuer avant l'élaboration d'un procédé chimique, du fait que c'est de là qu'on détermine si la réaction est possible à réaliser ou pas. L'utilisation d'un catalyseur ne permettra en aucun cas de modifier la thermodynamique d'une réaction, son effet n'apparaît qu'au niveau de la cinétique de la réaction, de l'activité et de la sélectivité [1].

Plusieurs études ont été faites dans ce domaine afin d'atteindre les conditions optimales de production d'hydrogène par vaporeformage du méthanol. Amphlett et al. [55] ont été les premiers à étudier l'équilibre thermodynamique de cette réaction, afin de déterminer l'effet de la formation du carbone et du méthane, à différentes températures, pressions, et rapports molaires, en se basant sur les équilibres thermodynamiques des réactions (14) et (15).

Ye Lwin et al. [56] ont déduis que les conditions optimales obtenues pour la production d'hydrogène sans prendre en considération la formation du carbone et du méthane sont, une température de 127°C, une pression atmosphérique, et un rapport d'eau / méthanol de 1,5. Cependant pour une diminution de ces produits secondaires, il faudrait travailler avec des rapports molaires au delà de 1,5.

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



#### ***1.4.3.3. Mécanisme:***

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

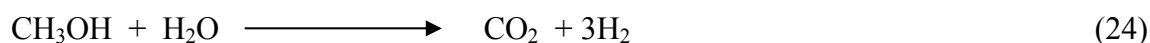
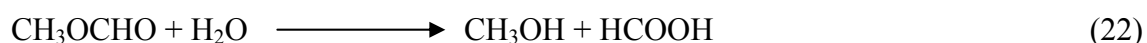
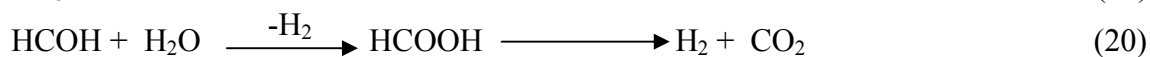
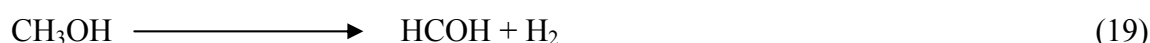
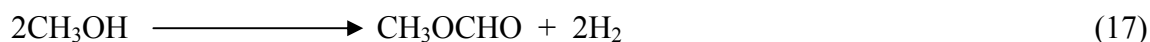
##### ***1.4.3.3.1. Décomposition du méthanol puis réaction de gaz à l'eau (WGS):***

Suite à la réaction principale de ce procédé qui est la réaction de vaporeformage du méthanol (13), le méthanol subit une décomposition en hydrogène et en monoxyde de carbone suivant la réaction (14), ces deux réactions sont endothermiques et se déroulent pratiquement en même temps. Par la suite, le CO issu de la décomposition réagit avec l'eau présente pour former du CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> suivant la réaction (18).

Santacesaria et al, reportés dans [45] ont fait une étude cinétique de la réaction du vaporeformage du méthanol à basse température sur un catalyseur à base de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ils ont remarqué que la concentration de CO était négligeable dans le produit. Ils ont donc supposé en se basant sur ces résultats, que le CO est produit à partir de la réaction de décomposition du méthanol suivi de celle du gaz à l'eau, ce qui fait du CO un produit intermédiaire quand la réaction de décomposition est l'étape déterminante.

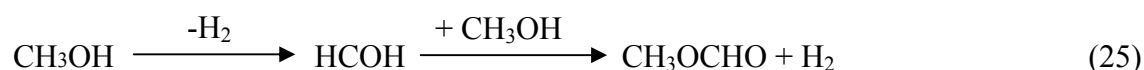
**I.4.3.3.2. Non formation du CO au cours de la réaction :**

Bien que le monoxyde de carbone soit considéré comme produit secondaire de la réaction de vaporeformage du méthanol, un groupe d'auteurs a proposé un mécanisme pour ce système où il n'y a aucune formation de CO [36,58]. Il a suggéré qu'il y a formation de produits intermédiaires (le formate de méthyle et l'acide formique) dans le cas des catalyseurs supportés sur alumine  $\gamma$ , ceci est expliqué par le système de réactions suivant :



En se basant sur ce mécanisme, Takezawa et al. [59] ont réalisés une étude de cette réaction sur des catalyseurs à base de cuivre supporté sur alumine. Ils ont observés que le formaldéhyde formé dans la réaction (19) réagit rapidement avec l'eau pour donner l'acide formique, qui se décompose par la suite en  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}_2$  selon la réaction (20). Ces auteurs ont remarqués que la conversion du formaldéhyde dans la réaction (20) est complète, et ont conclu que la production d'hydrogène par vaporeformage du méthanol sur des catalyseurs à base de cuivre inclut la formation du formaldéhyde et de l'acide formique comme produits intermédiaires.

Concernant le formate de méthyle, ces auteurs ont étudiés son apparition au cours du vaporeformage. La vitesse de sa formation en présence du méthanol à une température entre 77 et 177°C est 20 fois plus importante que celle en son absence. Ceci implique que la formation de formate de méthyle selon la réaction (21) est beaucoup plus rapide que celle de la réaction (17). Ils ont donc conclu que la formation de formate de méthyle sur des catalyseurs à base de cuivre se produit selon la voie suivante [45] :

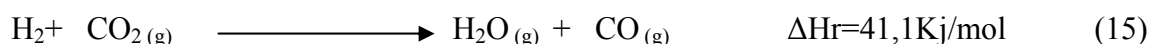
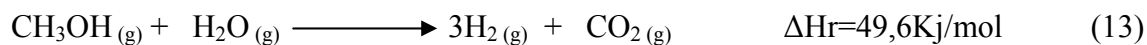


**I.4.3.3.3. Le vaporeformage puis la décomposition du méthanol:**

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

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

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



Une étude a été réalisée sur la formation du CO durant le processus en mesurant sa pression partielle en fonction du temps de contact à différentes températures. Les résultats expérimentaux montrent clairement que le CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> sont formés directement par la réaction de vaporeformage, et que le CO est un produit consécutif formé par la réaction inverse du gaz à l'eau (WGSR) [45].

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

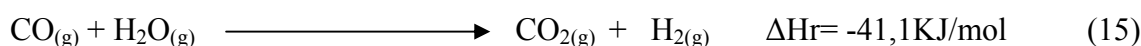
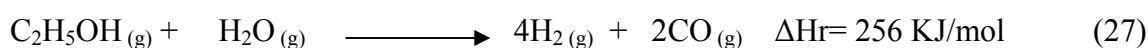
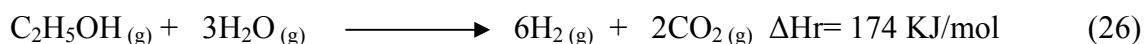
**I.4.4. Le vaporeformage de l'éthanol :**

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

endothermique et ne produit que l'hydrogène et le dioxyde de carbone quand la conversion de l'éthanol est élevée [43].

#### I.4.4.1. Procédé:

Le procédé de vaporeformage de l'éthanol est un procédé assez complexe du point de vue chimique, il comporte le système de réactions suivant [61] :

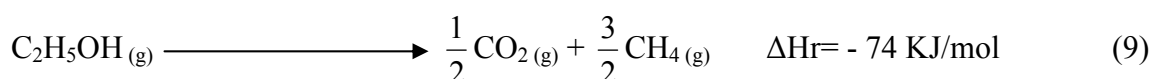


La réaction de vaporeformage de l'éthanol (26) est la réaction principale de ce procédé. Elle est endothermique, irréversible à haute température et nécessite un apport énergétique externe par chauffage du réacteur. Cette réaction se réalise selon deux étapes principales : la première étape est le craquage endothermique dans lequel l'éthanol et l'eau réagissent pour donner le monoxyde de carbone et l'hydrogène (27). La deuxième étape représente la réaction hétérogène exothermique du gaz à l'eau (15) dans laquelle réagissent l'eau et le monoxyde de carbone pour donner de l'hydrogène et du dioxyde de carbone (WGSR).

#### I.4.4.2. Thermodynamique:

De nombreuses études ont été consacrées à l'optimisation des conditions de production d'hydrogène et de minimisation des produits secondaires.

La réaction principale de vaporeformage de l'éthanol (26) est endothermique ; une augmentation en nombre de moles de réactifs, de la température et à un abaissement de pression favorise le reformage de l'éthanol [62]. À une température de 227°C, l'enthalpie libre du vaporeformage de l'éthanol est positive ( $\Delta G > 0$ ) et par conséquent le procédé ne se réalise pas. Cependant, la décomposition de l'éthanol se réalise facilement à cette température (227°C) puisque la valeur de  $\Delta G$  est suffisamment négative [63]. Il est donc important de noter que la réaction de décomposition de l'éthanol (9) est fortement favorisée à des températures  $< 200^\circ\text{C}$ .





Garcia et Laborde [64] et Vasudeva et al. [65] ont montrés qu'une augmentation de température conduit à une augmentation de concentration de H<sub>2</sub> et CO, et à une diminution de celle du méthane à l'équilibre. Garcia et Laborde [64] ont également montré en comparaison avec le vaporeformage du méthanol, qu'une haute température et un haut rapport eau / éthanol sont nécessaires afin d'obtenir une meilleure production d'hydrogène à partir de l'éthanol. Il ont examiné l'équilibre thermodynamique de ce système, et ont suggéré une opération à des températures au delà de 377°C, à pression atmosphérique et des rapports molaires eau / éthanol allant jusqu'à 10, dans le but de maximiser la production d'hydrogène, de minimiser la formation de CO et CH<sub>4</sub> et d'éviter la déposition du carbone sur les catalyseurs.

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

Aupretre et al. [66] ont également effectué une analyse thermodynamique du système. Ils ont montré à leur tour qu'une augmentation de pression totale du milieu conduit à une diminution des rendements de H<sub>2</sub> et de CO, quand la composition du méthane à l'équilibre augmente [67]. Cependant, les systèmes de production d'hydrogène et de sa purification doivent être actionnés sous pression quand le niveau de CO est réduit aux traces, grâce à des membranes métalliques (membranes basées sur Palladium). Cependant, La production théorique du méthane diminue avec une diminution du rapport eau / éthanol [68].

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

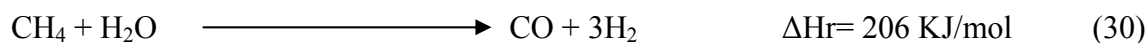
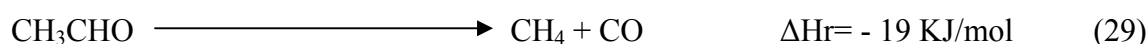
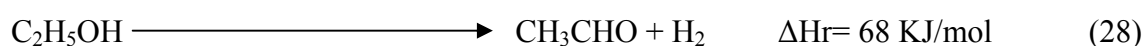
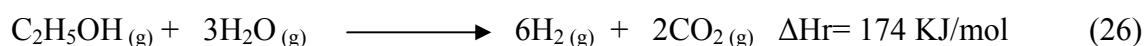
Une analyse thermodynamique a été effectuée par Freni et al. [70] pour le système eau éthanol, ces auteurs ont suggéré qu'un rapport eau / éthanol élevé réduit le rendement de produits indésirables tels que le CO, le CH<sub>4</sub> et le dépôt de carbone. Dans une autre étude, Thoephilus [71] a obtenu un rendement en hydrogène de presque 100% à une température de 723°C, à pression atmosphérique et à un rapport molaire eau / éthanol de 5.

**I.4.4.3. Mécanisme:**

Des points de vue technique et théorique, le procédé de vaporeformage de l'éthanol a attiré l'attention de nombreux chercheurs, il se présente généralement sous forme d'un ensemble complexe d'étapes élémentaires, qui impliquent plusieurs intermédiaires organiques et plusieurs processus réactionnels dépendant des conditions opératoires et des catalyseurs utilisés [43]. Pour cela, plusieurs mécanismes ont été proposés pour la production d'hydrogène, du dioxyde de carbone lors de cette réaction, ainsi que ceux de formation de produits secondaires et intermédiaires. Les mécanismes proposés sont les suivants :

**I.4.4.3.1. Mécanisme suivant le chemin de la déshydrogénation de l'éthanol:**

Lors du procédé de vaporeformage de l'éthanol, la réaction principale mise en jeu est la réaction en phase gazeuse (8), son mécanisme est complexe et implique différentes étapes intermédiaires, et bien entendu l'apparition de plusieurs intermédiaires organiques [43].

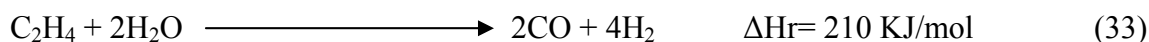
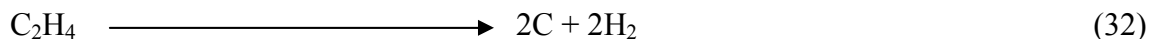
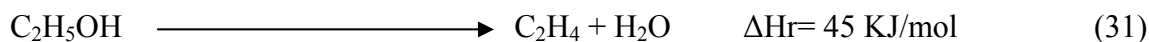


Le premier mécanisme proposé pour cette réaction et celui du passage par la déshydrogénation de l'éthanol (28), qui est une réaction cinétiquement très rapide, dans laquelle l'éthanol subit sous l'effet de la chaleur une déshydrogénation pour donner l'acétaldéhyde, qui représente un intermédiaire important pour la formation de l'hydrogène. Suite à cette réaction, l'acétaldéhyde subit une décarbonylation (29) pour donner le méthane et le monoxyde de carbone. En phase finale, le méthane produit subit un vaporeformage (30) pour donner enfin de l'hydrogène et du CO [72].

**I.4.4.3.2. Mécanisme suivant le chemin de la déshydratation de l'éthanol:**

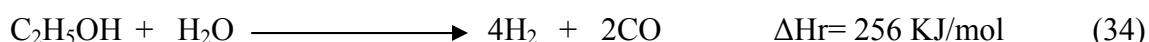
Le second mécanisme proposé pour la réaction de vaporeformage et celui du passage par la déshydratation de l'éthanol (31) [43], cette réaction est rapide et produit de l'éthylène comme produit intermédiaire, qui à son tour donne de l'hydrogène par deux voies possibles. La première voie est la décomposition (32) sous l'effet de la chaleur donnant de l'hydrogène et du carbone qui se dépose sur la phase active et provoque l'empoisonnement du catalyseur.

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



#### ***1.4.4.3.3. Le vaporeformage puis la réaction de gaz à l'eau (WGS) :***

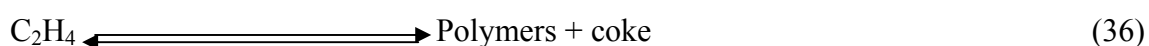
Les mécanismes définis dans les paragraphes précédents résument celui de la réaction de vaporeformage de l'éthanol en gaz de synthèse (34), cette réaction produit de l'hydrogène et du monoxyde de carbone (gaz toxique). Ce dernier nécessite par la suite d'être transformé en dioxyde de carbone (gaz moins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



Fishtik et al. [73] ont trouvé que pour des températures au dessus de 427 - 527°C et des rapports eau / éthanol élevés, la réaction de vaporeformage de l'éthanol est prédominante et la formation du monoxyde de carbone et du méthane est réduite au minimum. À température élevée (800°C), la sélectivité en hydrogène à l'équilibre est presque de 100% [74]. Cependant, l'utilisation d'un rapport eau / éthanol supérieur à la stœchiométrie provoque une augmentation de l'enthalpie d'évaporation d'eau, et par conséquent le déplacement de la réaction du gaz à l'eau dans le sens de la formation du CO<sub>2</sub>.

#### ***1.4.4.3.3. La formation du coke :***

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



La réaction (35) nommée "équilibre de Boudouard" correspond à la réduction du dioxyde de carbone par le carbone solide en monoxyde de carbone gazeux. Cette réaction est exothermique et donc favorisée à basse température. D'autre part, une baisse de pression favorise la formation du CO. Les réactions (32) et (36) correspondent dans l'ordre à la décomposition à haute température de l'éthylène et sa polymérisation, qui s'effectuent en présence d'un catalyseur par un processus radicalaire. Ces réactions se déroulent à la suite de la déshydratation de l'éthanol. La réaction de décomposition du méthane (37) se déroule également à haute température, et ne produit que de l'hydrogène et du carbone. Elle est favorisée dans un intervalle de pression allant de 0,1 à 10 atm.

#### I.4.5. Catalyseurs utilisés:

Le développement de catalyseurs à utiliser dans le procédé de vaporeformage des alcools est une partie clé de l'étude de la production embarquée d'hydrogène. Ainsi, la mise en œuvre de catalyseurs pour ce genre de procédés nécessite une grande prudence lors de la synthèse. Sachant que les catalyseurs synthétisés devraient répondre aux exigences suivantes [1]:

- ✓ Une bonne activité en vaporeformage afin de permettre la miniaturisation des systèmes.
- ✓ Une sélectivité élevée en hydrogène et en dioxyde de carbone.
- ✓ Une bonne activité envers le déplacement de la réaction du gaz à l'eau, chose qui permettrait de limiter la concentration en monoxyde de carbone.

Dans ce domaine de recherche, différents catalyseurs destinés à répondre aux exigences précédentes ont été développés et reportés dans la littérature. Ces catalyseurs sont généralement à base de cuivre [75,76] ou de métaux appartenant au groupe VIII du tableau périodique déposés sur différents oxydes [59]. Nous avons cités quelques exemples et résultats des recherches.

Généralement, les métaux de transition donnent de bonnes activités et de bonnes sélectivités pour ce procédé, dans l'ordre décroissant suivant : Co>Ni>Rh>Pt, Ru, Cu [43]. Le problème principal rencontré dans l'utilisation de ces catalyseurs est la désactivation par l'agglomération et le dépôt de carbone dus aux conditions de températures et de rapports bas d'H/C et d'O/C [77].

L'étude de Takezawa et al. [59] sur des catalyseurs à base de métaux du groupe VIII (Ni, Pd, Pt) déposés sur différents supports oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), a montré que des concentrations en CO allant jusqu'à 25% pourraient être générés durant le vaporeformage du méthanol, un résultat plus ou moins comparable à la décomposition. Les résultats ont montrés aussi que malgré les bonnes activités obtenues avec ces métaux, ces derniers sont peu sélectifs envers  $\text{CO}_2$ .

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

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

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

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

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

des véhicules électriques. Aussi, l'utilisation de catalyseurs à base de métaux de transition pour remplacer les métaux nobles, nettement plus chers, est envisagée, d'autant plus qu'en combinaison avec des supports adéquats, les métaux de transition pourraient donner des activités et sélectivités intéressantes en vaporeformage du méthanol.

Les catalyseurs à base de Co ont été considérés en tant que systèmes appropriés pour le vaporeformage de l'éthanol. Llorca et al. [82,83] ont proposé pour ce procédé l'utilisation des catalyseurs Co-ZnO. L'usage de Co (CO)<sub>8</sub> comme précurseur a produit un catalyseur très stable qui permet la production d'hydrogène sans formation de CO à basses températures (350°C). Ils ont conclu que la méthode de préparation du catalyseur a affecté son exécution et ses caractéristiques structurales.

Kaddouri et Mazzocchia [84] ont rapporté des activités catalytiques élevées de Co/SiO<sub>2</sub> et de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour le vaporeformage de l'éthanol, ont et conclu que la distribution des produits dépendait de la nature des supports et de la méthode de préparation du catalyseur. Batista et al. [85] ont étudié cette réaction avec le Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le Co/SiO<sub>2</sub>, qui ont donné des conversions moyennes au delà de 70% à 400°C. La teneur en métal a influencé la conversion d'éthanol et la distribution de produit. Cependant, l'utilisation du cobalt comme phase active dans le vaporeformage de l'éthanol est favorisée à température d'environ 350-400°C sans formation de CO.

Les catalyseurs à base de Nickel ont également été étudiés pour le vaporeformage de l'éthanol. Comas et al. [86] ont testés sur ce procédé le catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans l'intervalle de températures 300-500°C et n'ont trouvé aucune évidence du déroulement de la réaction de gaz à l'eau se produisant sur le Nickel. Ils ont alors proposé un arrangement pour le reformage de l'éthanol sur ce catalyseur à 500°C. L'acétaldéhyde et l'éthylène, formés comme intermédiaires réactionnels, donnent par vaporeformage le CO, le CO<sub>2</sub>, le CH<sub>4</sub> et le H<sub>2</sub> comme produits finaux.

Freni et al. [87] ont constatés que le catalyseur Ni/MgO exhibe de meilleures activité et sélectivité en H<sub>2</sub> que le Co/MgO, dû à la tendance minime du Ni à s'oxyder pendant la réaction et favoriser la méthanation de CO et la décomposition de l'éthanol.

Fatsikostas et al. [88,89] ont montré que Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donne une forte activité et une bonne stabilité dans le vaporeformage de l'éthanol à l'hydrogène. Ceci a été attribué à la formation des espèces d'oxycarbonate de lanthane (La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), qui réagissent avec le carbone déposé pendant la réaction et empêchent la désactivation du catalyseur. Dans une autre étude, Fatsikostas et Verykios [90] ont étudiés ce procédé sur les catalyseurs à base de Nickel

supporté sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La présence de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le catalyseur, l'imprégnation d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les rapports eau / éthanol élevés ainsi que les hautes températures ont offert aux catalyseurs de bonne résistance au dépôt de carbone.

Yang et al. [91] ont étudiés le vaporeformage de l'éthanol sur un catalyseur de Ni/ZnO, et ont constatés que ce dernier était plus sélectif en hydrogène que Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/MgO et Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'éthanol a été complètement converti à des températures au delà de 330°C et que la sélectivité en H<sub>2</sub> était environ 95% à 650°C.

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

De nombreuses études ont montré que le cuivre constitue le métal le plus efficace envers la production d'hydrogène à basse température (230-300°C) [92,93]. Au cours des années 80, l'équipe de Takezawa [75] a étudié l'effet de la température de calcination ainsi que celui de la teneur en cuivre (>10%) sur la performance du catalyseur Cu/SiO<sub>2</sub> en vaporeformage du méthanol. Afin de bien comprendre le processus réactionnel, ces chercheurs ont comparé ce catalyseur avec le Pt/SiO<sub>2</sub>, et ont pu suggérer que ce procédé s'effectue selon différents intermédiaires (formaldéhyde, formate de méthyle) donnant de bonnes sélectivités avec le système Cu/SiO<sub>2</sub>. Ces catalyseurs avec une teneur de cuivre (>10%) et calcinés à haute température sont très actifs et sélectifs en vaporeformage, du fait de la présence de clusters CuO, facilement transformés en cuivre métallique pendant la réaction.

T.Shishido et al [94], ont fait une étude sur l'influence de la méthode de préparation sur l'activité des catalyseurs à base de cuivre Cu/ZnO et Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces derniers ont été préparés soit par coprecipitation, soit par précipitation homogène (HP) par hydrolyse de l'urée. Les catalyseurs Cu/ZnO et Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés par la méthode de précipitation homogène (HP) ont donné de meilleures performances, par le fait qu'ils présentent de grandes dispersions des particules de cuivre qui sont accessibles à la réaction.

L'activité des catalyseurs Cu/Zn, Cu/Cr, Cu/Zr dans la réaction de vaporeformage du méthanol (rapport molaire CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1) a été comparée par Lindström et al. [95]. Ils ont trouvé que l'activité de Cu/Zr était comparable à celle des catalyseurs Cu/Cr et Cu/Zn pour des températures au-delà de 240°C, alors que sa sélectivité envers CO<sub>2</sub> est beaucoup plus importante. Cette même équipe a également étudié des catalyseurs à base de cuivre (avec

30% $H_2O$ ) et ont observé que la sélectivité envers  $CO_2$  est importante pour Cu/Zn dopé par  $ZrO_2$ , et cela pour toutes les teneurs en cuivre étudiées [96].

La stabilité des catalyseurs à base de cuivre a été étudiée par Purnama et al. [97]. Pour cela, ils ont comparé le Cu/ $ZrO_2$  avec un catalyseur commercial Cu/ZnO/ $Al_2O_3$  dans des conditions de vaporeformage du méthanol allant jusqu'à 250 h. Ils ont remarqués que pour les deux systèmes, dans un premier temps, la conversion diminue exponentiellement, puis prend un comportement linéaire. Cependant, après une période de 150h, la conversion semble être constante pour le catalyseur binaire, alors qu'elle continue de diminuer pour celui ternaire [97].

Les catalyseurs à base de Cuivre ont également été utilisés dans le procédé de vaporeformage d'éthanol. Cavallaro et Freni [98] ont testé CuO/ZnO/ $Al_2O_3$  sur ce procédé. Ils ont constaté que le catalyseur était très actif à 350°C et a donné comme produits principaux le CO, le  $CO_2$  et le  $H_2$ .

Amphlett et al. [99] ont suggérés que les oxydes CuO/ZnO, CuO/ $SiO_2$ , CuO/ $Cr_2O_3$  ou CuO/NiO/ $SiO_2$  pourraient s'avérer prometteurs pour le reformage des mélanges eau-éthanol à 350-450°C. Machado et al. [100] ont étudiés pour ce procédé la performance des catalyseurs Cu/ $Nb_2O_5$  et Cu/ $Nb_2O_5/Al_2O_3$ , ils ont alors montrés que la dispersion de  $Nb_2O_5$  sur  $Al_2O_3$  a amélioré l'action de catalyseur. Il est à noter que les catalyseurs à base de cuivre favorisent la conversion des mélanges eau-alcools à basse température, mais contrairement aux catalyseurs à base de nickel ils sont peu sélectifs en hydrogène et leur utilisation à haute température présente une bonne inhibition de formation de coke.

Comme chaque métal présente un intérêt particulier dans ce procédé (activité, sélectivité, non formation de coke, etc.), les chercheurs se sont intéressés aux combinaisons entre les métaux sur les mêmes supports afin de donner des catalyseurs « idéaux » pour le vaporeformage de l'éthanol. Fierro et al. [101] ont mis au point un catalyseur bimétallique Ni-Cu/ $SiO_2$  et l'ont testés dans ce procédé. Ils ont constatés qu'il présente des activités et sélectivités en hydrogène supérieures à celles du Ni/ $SiO_2$  qui se désactive rapidement en raison de formation de coke.

Il a été reporté sur [43] que Mariño et ces collaborateurs ont étudiés le vaporeformage de l'éthanol à 300°C sur le catalyseur Cu/Ni/K/ $\gamma-Al_2O_3$ . Il est bien connu que le nickel favorise la rupture de la liaison C-C et agit comme un site d'hydrogénation/déshydrogénation. Ces auteurs ont également proposés que le Cuivre représente le site actif pour le procédé.



Velu et al. [102] ont employé les catalyseurs à base d'oxydes de métaux mixtes Cu-Ni-Zn-Al dans le vaporeformage oxydant du bioéthanol. Ils ont constaté que la déshydrogénation de l'éthanol à l'acétaldéhyde est favorisée par les catalyseurs riches en Cu, tandis que l'introduction du Ni mène à la rupture de la liaison C-C produisant le CO, le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub>.

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

La silice et l'alumine, ont été les oxydes les plus utilisés pour disperser la phase métallique. La  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est considérée comme support exemplaire dû à sa stabilité physique et chimique ainsi que sa résistance mécanique relativement élevée [104]. La SiO<sub>2</sub> est utilisée comme support dans des réactions à haute température vu qu'elle possède une bonne résistance thermique et une surface spécifique élevée. Les zéolites sont des catalyseurs microporeux efficaces en raison de leurs propriétés morphologiques particulières (structure cristalline bien définie, surface spécifique interne élevée, pores uniformes, bonne stabilité thermique, etc.).

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

## II. Préparation des matériaux mésoporeux :

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

Les matériaux mésoporeux de type Me-SBA-15 (Me: Ni, Cu, Co et Pd), Cu-Ni-SBA-15, Cu-Ni-Al-SBA-15 (Si/Al = 20 et 60) et Cu-Ni-CMK-3 ont été préparés par la voie « post-synthèse » selon le protocole décrit en détail dans le Chapitre IV. Ces différents matériaux sont ensuite calcinés à 400°C sous air statique pendant 4heures.

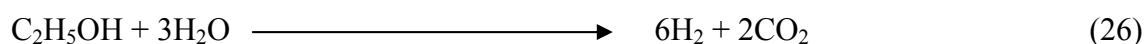
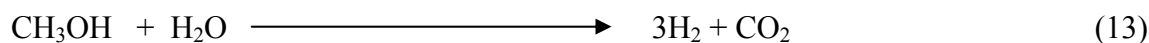
### III. Application catalytique :

Les matériaux mésoporeux préparés sont testés dans la réaction de vaporeformage des alcools (méthanol et éthanol) pour la production embarquée d'hydrogène sur des catalyseurs mono et bimétalliques supportés sur des matériaux mésoporeux. Un certain nombre de tests préliminaires a été réalisé au sein de notre laboratoire par N.Benyahia [8] et M.Haicha [105] afin de déterminer les conditions optimales pour cette réaction. Ils sont donc parvenus à en fixer les conditions opératoires optimales, à savoir :

- ✓ Préparation de catalyseurs par la méthode d'imprégnation,
- ✓ Utilisation des précurseurs nitrés,
- ✓ Teneur en métal pour les catalyseurs monométalliques: 10% (Cu, Ni, et Co) et 1% Pd,
- ✓ Masse du catalyseur :  $m = 200$  mg,
- ✓ Masse du diluant ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) :  $m = 800$  mg,
- ✓ Réduction in situ des catalyseurs à la même température de réaction,
- ✓ Le volume des réactifs (alcool + eau) à injecter est fixé à 5 ml,
- ✓ Marge d'erreur :  $\Delta V = 0,2$  ml (la quantité de pertes dans le dispositif expérimental).

#### III.1. Réactions catalytiques :

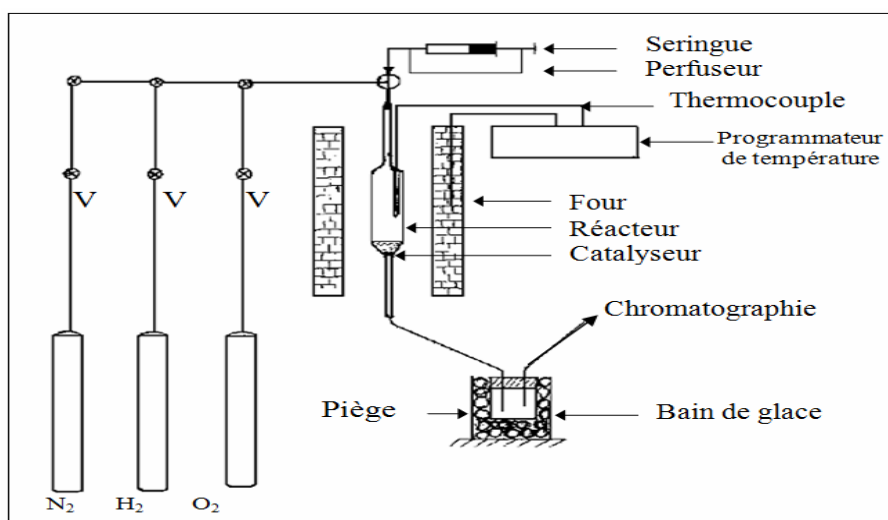
Les réactions étudiées sont le vaporeformage du méthanol et celui de l'éthanol, ces réactions sont représentées comme suit :



Les deux réactions sont stœchiométriques, dans le cas de la réaction du vaporeformage du méthanol (13), le rapport molaire eau/méthanol est égal à 1. Donc pour obtenir ce rapport il faut utiliser un mélange composé de  $18\text{cm}^3$  d'eau et de  $40,5\text{ cm}^3$  de méthanol. De même pour la réaction du vaporeformage de l'éthanol (26), le rapport molaire eau/éthanol = 3. Ce

rapport est obtenu pour un mélange composé de 54 cm<sup>3</sup> d'eau et de 58,4 cm<sup>3</sup> d'éthanol. Les mélanges (eau + alcool) sont préparés d'avance puis injectés lors de la réaction catalytique.

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



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

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

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

- ✓ lancer l'injection des réactifs,
- ✓ Lancer la chromatographie en phase gaz et l'intégrateur.

A la sortie du réacteur, nous avons un mélange biphasique, la phase liquide est condensée dans le piège introduit dans un bain de glace de -10 à -15°C de température, cette phase récupérée servira à estimer une conversion approximative des réactifs. La phase gazeuse est quand à elle envoyée vers la chromatographie en phase gaz qui après analyse nous donne la quantité totale d'hydrogène produit.

Concernant la conversion des réactifs introduits et la sélectivité en hydrogène, les calculs sont effectués de la manière suivante :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{(V_0 - V_{\text{final}}) \cdot 100}{V_0}$$

$V_0$  : volume du mélange initial,

$V_{\text{final}}$  : volume de la phase liquide récupéré après la réaction.

$$\text{Sélectivité (\%)} = \frac{(N_{\text{total}}) \cdot 100}{N_{\text{théorique}} \cdot \text{Conversion}}$$

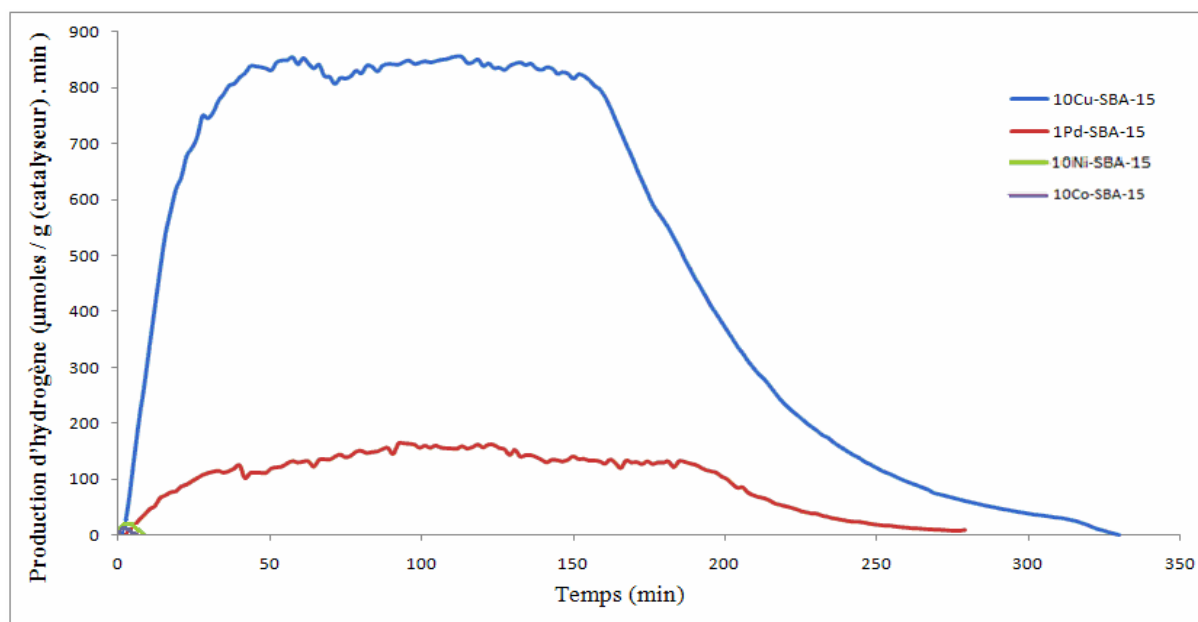
$N_{\text{total}}$  : le nombre total de moles d'hydrogène obtenu par CPG,

$N_{\text{théorique}}$  : le nombre théorique de moles d'hydrogène calculé à partir de la réaction chimique ;  
réaction (13):  $N_{\text{théorique}} = 256410 \mu\text{mole}$  et réaction (26):  $N_{\text{théorique}} = 266900 \mu\text{moles}$ .

## III.2. Résultats et discussions :

### III.2.1. Influence de la nature de la phase active sur le vaporeformage du méthanol :

Les tests ont été réalisés sur les catalyseurs de type Me-SBA-15 (Me = Cu, Ni, Co, Pd), suivant le protocole opératoire mentionné précédemment avec une réduction in situ des catalyseurs à 300°C et un test réactionnel à la même température. Nous avons étudié le suivi de la cinétique de formation d'hydrogène en fonction du temps à l'aide de la chromatographie, les graphiques correspondants sont représentés sur la figure V.4.

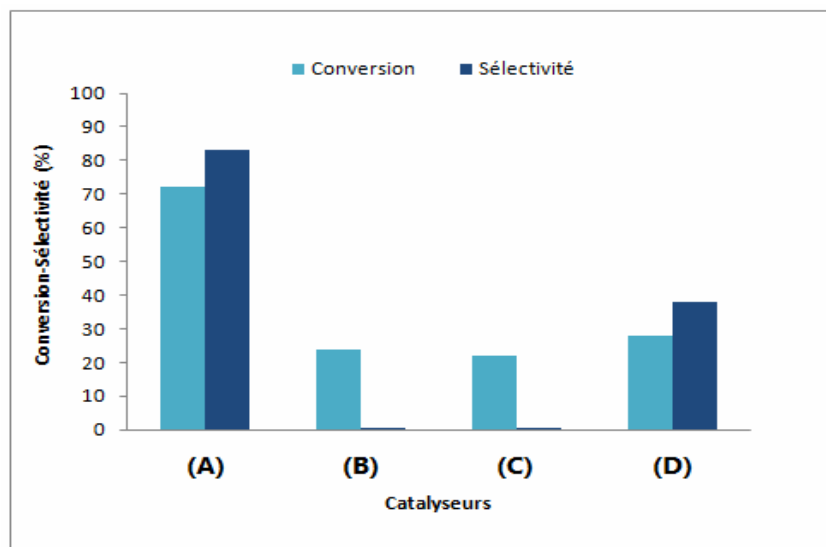


**Figure V.4.** Evolution de la production d'hydrogène en fonction du temps pour le vaporeformage du méthanol à 300°C sur les catalyseurs de type Me-SBA-15.

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

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

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



**Figure V.5.** Conversions et sélectivités pour le vaporeformage du méthanol à 300°C sur les catalyseurs : (A) 10Cu-SBA-15, (B) 10Ni-SBA-15, (C) 10Co-SBA-15, (D) 1Pd-SBA-15.

Dans notre cas le catalyseur 10Cu-SBA-15 a donné la meilleure conversion et la meilleure sélectivité. Une étude antérieure [8] menée dans notre laboratoire avait également montré une meilleure activité pour le catalyseur 10Cu-MgO (Conversion = 72% et sélectivité = 48%), cela montre que la combinaison entre le cuivre et le support SBA-15 a amélioré la production d'hydrogène. Ce résultat peut s'expliquer dans un premier temps par le fait que la surface spécifique de la SBA-15 ainsi que son volume poreux sont beaucoup plus importants que ceux du MgO, chose qui facilite l'adsorption des réactifs sur le catalyseur, et en deuxième temps par le fait que par contact avec la vapeur d'eau, le cuivre métallique s'oxyde pour donner les clusters CuO qui à leur tour catalysent le reformage du méthanol en hydrogène en se transformant aisément en cuivre métallique. Ce schéma a été mis en évidence pour des catalyseurs Cu/SiO<sub>2</sub> [8,106] et pourrait très bien expliquer l'excellente activité de notre catalyseur.

Dans le cas du catalyseur 1Pd-SBA-15, le résultat obtenu est comparable avec celui de N.Benyahia [8] (Conversion = 68% et sélectivité = 40% pour le catalyseur 1Pd-MgO), en terme de sélectivité envers la production d'hydrogène. Dans notre cas il pourrait s'agir d'une SMSI (Strong Metal - Support Interaction), cette interaction produit à l'interface métal/support des sites nettement plus actifs que les sites métalliques eux-mêmes [107]. Les particules de palladium sont de tailles importantes et on peut en conclure que la production d'hydrogène est favorisée sur les grandes particules, ce résultat est similaire à celui obtenu par

l'équipe de E.S.Ranganathan [108] qui a étudié le vaporeformage du méthanol sur les catalyseurs de type Pd-ZnO et Pd-CeO<sub>2</sub>.

Dans le cas des catalyseurs 10Ni-SBA-15 et 10Co-SBA-15, la production d'hydrogène s'annule après quelques minutes de réaction, ce qui explique les sélectivités en hydrogène presque nulles. Par contre, les valeurs de conversion prouvent qu'il y a formation d'autres composés gazeux tels que le CO<sub>2</sub>, CO et le CH<sub>4</sub>. La formation du CO<sub>2</sub> est généralement accompagnée par la formation d'hydrogène selon la réaction (13), ce qui n'est pas le cas pour nous ; l'explication la plus probable serait la méthanation, réaction exothermique qui se produit à basse température sur des catalyseurs à base de métaux nobles (Rh) ou de métaux de transition (Ni, Co, Fe et Mo), cette réaction peut avoir lieu quand l'hydrogène produit réagit avec le CO<sub>2</sub> et le CO présents dans le reformat selon les réactions (38) et (16) suivantes :



Pour les catalyseurs à base de nickel, Otsuka et al. [109] ont trouvé que parmi des catalyseurs de nickel supporté sur supports commerciaux (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, et ZrO<sub>2</sub>) le Ni-ZrO<sub>2</sub> était le plus efficace pour l'élimination du CO par la méthanation. Il a été également constaté que de grandes cristallites de nickel étaient très efficaces pour ce procédé. Par la suite, l'équipe de Q. Liu [110] a trouvé que le catalyseur 1,6Ni-ZrO<sub>2</sub> présente une bonne activité en méthanation sélective du CO à une température allant de 260°C à 280°C. On peut alors dans ce cas dire que la combinaison entre le matériau SBA-15 et ces métaux (Ni et Co) est en faveur du déroulement de cette réaction à 300°C.

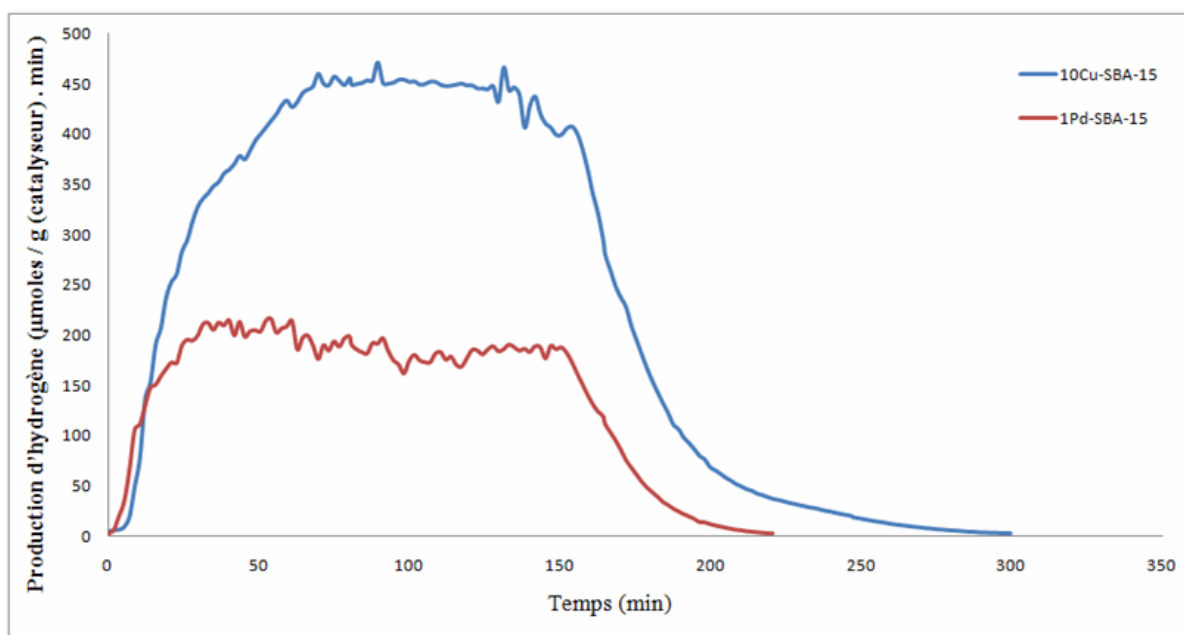
De façon générale, l'étude du vaporeformage du méthanol sur les catalyseurs de type Cu-SBA-15 et Pd-SBA-15 nous a donné des résultats remarquables pour la production d'hydrogène en comparaison à des études antérieures. Une étude plus approfondie a été réalisée sur le vaporeformage de l'éthanol sur le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

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

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

### III.2.2.1. Test à 300°C :

Dans ce cas, les échantillons ont été réduits in situ à 300°C puis testés à cette même température. Nous avons étudié le suivi de la cinétique de formation d'hydrogène en fonction du temps à l'aide de la chromatographie, les graphes correspondants sont représentés sur la figure V.6.



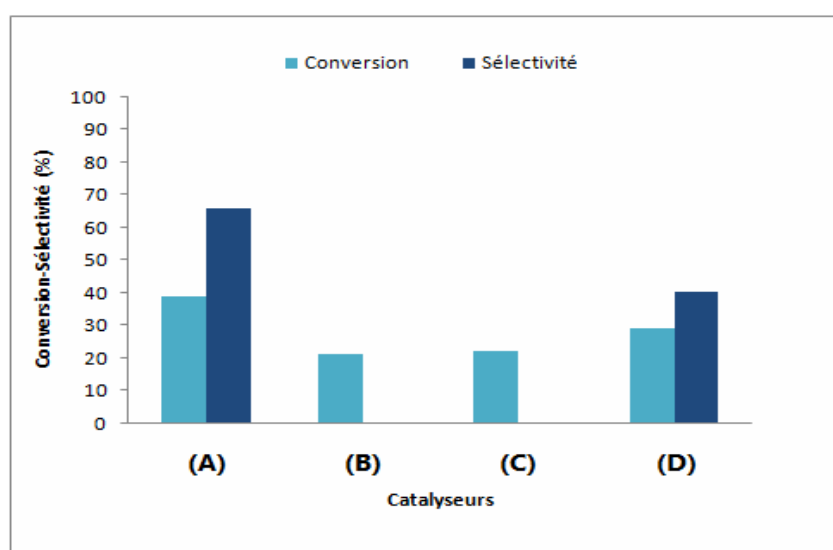
**Figure V.6.** Evolution de la production d'hydrogène en fonction du temps pour le vaporeformage de l'éthanol à 300°C sur les catalyseurs de type Me-SBA-15.

Cette figure montre la présence d'une même allure des courbes de production d'hydrogène en fonction du temps pour les différents catalyseurs. Dans le cas des catalyseurs à base de cuivre et de palladium, un maximum d'activité est atteint après 70 minutes de réaction, puis une production constante d'hydrogène avant une diminution juste après que la totalité des réactifs soit injectée. Pour les catalyseurs à base de nickel et de cobalt, aucune production d'hydrogène n'est observée. Ces allures montrent que les catalyseurs sont stables et que les variations en production sont dues au fait qu'on soit en présence d'un régime transitoire. Toutefois, le catalyseur 10Cu-SBA-15 est bien plus actif que le 1Pd-SBA-15 avec une production totale d'hydrogène nettement plus grande. Les valeurs des conversions des réactifs ainsi que les sélectivités en hydrogène sont regroupées dans le tableau V.2 et les histogrammes correspondants sont représentés sur la figure V.7.



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

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



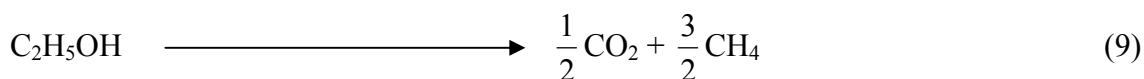
**Figure V.7.** Conversions et sélectivités pour le vaporeformage de l'éthanol à 300°C sur les catalyseurs : (A) 10Cu-SBA-15, (B) 10Ni-SBA-15, (C) 10Co-SBA-15, (D) 1Pd-SBA-15.

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

Dans le cas du catalyseur 1Pd-SBA-15, la production d'hydrogène est moins importante que celle obtenue avec le catalyseur 10Cu-SBA-15, cela est dû au fait qu'à cette température, le palladium est peu actif envers la réaction de vaporeformage (26). Notre cas pourrait bien être similaire à celui de l'étude de M. A. Goula et al. [79]. Cette équipe a observé que pour une température allant de 220 à 550°C, le produit principal de réaction était l'acétaldéhyde produit par la réaction de déshydrogénation de l'éthanol (28). La valeur de la sélectivité en hydrogène est inférieure de moitié, cela implique que le mélange gazeux produit contient d'autres produits en plus de l'hydrogène qui pourraient être le monoxyde de carbone et le méthane (29). M. A. Goula et al. [79] ont également constatés ce résultat en justifiant que la présence du méthane et du monoxyde de carbone ainsi que l'hydrogène à une température allant de 220 à 350°C, implique le déroulement des réactions suivantes :

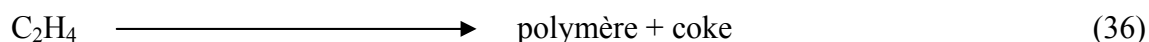


Dans le cas des catalyseurs à base de nickel et de cobalt, aucune production d'hydrogène n'a été obtenue, cependant une partie du mélange a réagi donnant une conversion de 21% pour le Ni-SBA-15 et 22% pour le Co-SBA-15. Ces résultats montrent qu'il a été formé d'autres produits gazeux qui pourraient bien être le méthane [112], le CO<sub>2</sub> et l'éthylène [72] par les réactions (9) et (31) suivantes :



Le déroulement de la réaction de craquage de l'éthanol (9) est peu probable, vu que c'est une réaction favorisée thermodynamiquement à des températures inférieures à 200°C. Par contre, le méthane peut être produit par la réaction de méthanation [110]. H. Muroyama et al. [113] ont étudié le vaporeformage de l'éthanol sur des catalyseurs à base de nickel sur différents supports et à différentes températures. Ils ont constaté qu'à 300°C, le catalyseur 10Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a donné une bonne sélectivité en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> indiquant que la déshydratation de l'éthanol (31) était la réaction principale. Ceci est dû au fait que les sites acides de l'alumine servent de centres très actifs pour la déshydratation de l'éthanol. Par ailleurs, le caractère faiblement acide de la SBA-15 pourrait bien fournir au catalyseur 10Ni-SBA-15 des sites

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

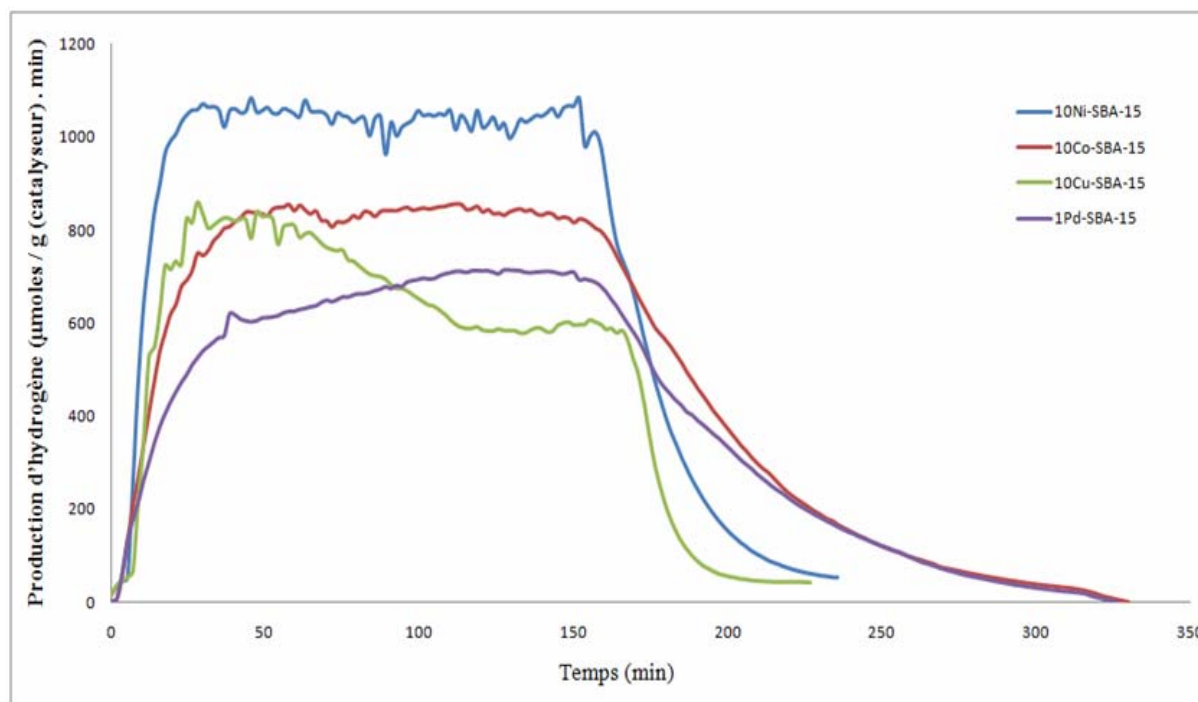


Dans le cas du catalyseur 10Co-SBA-15, on peut dire aussi que la réaction dominante ici est la réaction de déshydratation de l'éthanol (31), chose due au caractère faiblement acide de la SBA-15 qui a fourni à ce catalyseur des sites actifs pour cette réaction à 300°C, ce résultat est comparable avec celui obtenu par J. Llorca et al. [82]. Ces chercheurs ont étudié le vaporeformage de l'éthanol sur des catalyseurs à base de cobalt en variant les supports et la température. Ils ont constaté qu'à 300°C, la déshydratation de l'éthanol était la réaction dominante sur le catalyseur 10Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, chose due au fait que les sites acides de l'alumine servent de centres très actifs pour cette réaction.

### III.2.2.2. Test à 500°C :

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

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

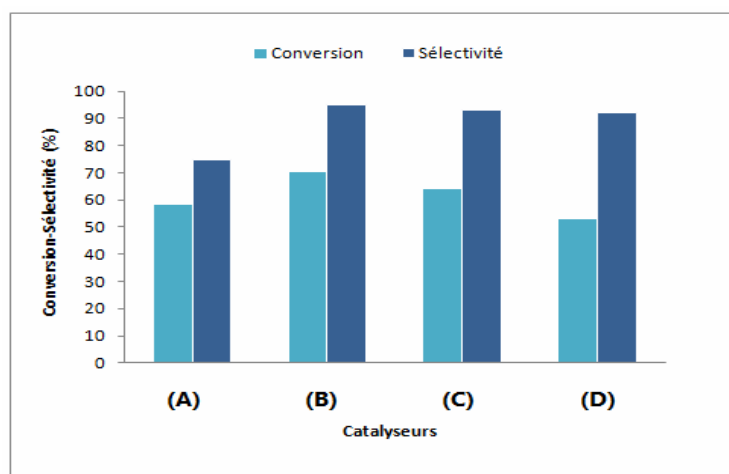


**Figure V.8.** Evolution de la production d'hydrogène en fonction du temps pour le vaporeformage de l'éthanol à 500°C sur les catalyseurs de type Me-SBA-15.

Les catalyseurs à base de cobalt et palladium, présentent une même allure d'activité, un maximum de production d'hydrogène est observé après 1 heure de réaction, les catalyseurs restent stables jusqu'à l'arrêt d'injection des réactifs où la production d'hydrogène commence à diminuer lentement pour atteindre le zéro après plus de 5 heures de réaction. Les valeurs de conversions des réactifs ainsi que les sélectivités en hydrogène sont regroupées dans le tableau V.3 et les histogrammes correspondants sont représentés sur la figure V.9.

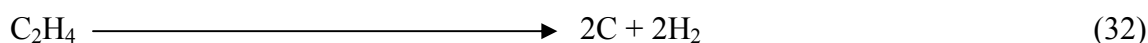
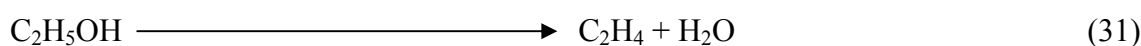
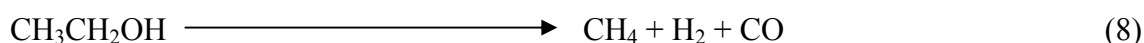
**Tableau V.3.** Résultats du vaporeformage de l'éthanol à 500°C sur les catalyseurs Me-SBA-15.

Catalyseurs	Réactifs	Conversion %	$N_{\text{total}}$ ( $\mu\text{moles H}_2$ /g catalyseur)	Sélectivité %
10Cu-SBA-15	EtOH+H <sub>2</sub> O	58	115772	75
10Ni-SBA-15	EtOH+H <sub>2</sub> O	70	177754	95
10Co-SBA-15	EtOH+H <sub>2</sub> O	64	159538	93
1Pd-SBA-15	EtOH+H <sub>2</sub> O	53	130404	92



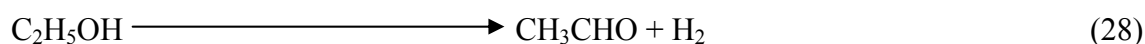
**Figure V.9.** Conversions et sélectivités pour le vaporeformage de l'éthanol à 500°C sur les catalyseurs : (A) 10Cu-SBA-15, (B) 10Ni-SBA-15, (C) 10Co-SBA-15, (D) 1Pd-SBA-15.

Cette étude nous a montré que la meilleure activité catalytique est obtenue pour le catalyseur 10Ni-SBA-15. En effet, ce catalyseur a donné non seulement une bonne conversion des réactifs mais aussi une très bonne sélectivité en hydrogène, cela montre que le nickel est sélectif en hydrogène uniquement à haute température. H. Muroyama et al. [113] ont étudié le vaporeformage de l'éthanol sur des catalyseurs à base de nickel sur différents supports et à différentes températures. Ils ont constaté qu'à 500°C, tous les catalyseurs ont donné une conversion presque complète de l'éthanol, de bonnes sélectivités en CO<sub>2</sub> ainsi que des sélectivités moyennes en hydrogène. S. Qiuji et al. [114] ont étudié le vaporeformage de l'éthanol sur des catalyseurs de type Ni-MgO-CeO<sub>2</sub>, ils ont constaté que la sélectivité des catalyseurs en H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> augmente avec la température, et qu'à 500°C, ces derniers représentent les produits majoritaires. En comparaison avec ces résultats, on peut dire que la bonne sélectivité obtenue est due au fait que le vaporeformage de l'éthanol soit endothermique et que le nickel métallique présente un bon site de déshydrogénation [43]. La présence du nickel est également en faveur de la coupure des liaisons de l'éthanol dans l'ordre : O-H, -CH<sub>2</sub>-, C-C et -CH<sub>3</sub> [115,116], donnant principalement H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> par la réaction de décomposition de l'éthanol (8), et le C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> par la réaction (31) qui est à l'origine de la formation du coke par la réaction (32).

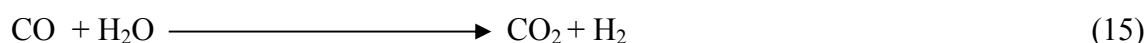
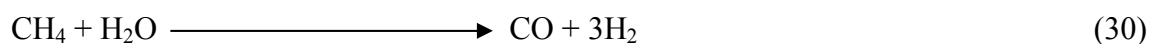


Ces échantillons sont des catalyseurs très prometteurs dans le vaporeformage de l'éthanol puisque des espèces de nickel sont mieux dispersées sur la SBA-15 que sur les supports classiques de silice, donnant des sélectivités importantes en hydrogène.

Dans le cas du catalyseur 10Co-SBA-15, on peut dire aussi que la réaction dominante ici est la réaction de déshydrogénation de l'éthanol, chose due au caractère faiblement acide de la SBA-15 qui a fourni à ce catalyseur des sites actifs pour cette réaction à 500°C. Cette explication a été déduite par comparaison avec les travaux de J. Llorca et al. [82] qui ont étudié le vaporeformage de l'éthanol sur des catalyseurs à base de cobalt en variant les supports et la température. Ils ont constaté qu'à 500°C, la déshydrogénation de l'éthanol (28) était la réaction dominante sur le catalyseur 10Co-SiO<sub>2</sub>, chose due au fait que les sites acides de la silice servent de centres très actifs pour cette réaction. Contrairement au catalyseur à base de nickel, ce catalyseur ne s'est pas désactivé rapidement, ce qui prouve qu'il n'y a pas eu formation importante de coke et implique que la réaction de décomposition et celle de déshydratation de l'éthanol n'ont pas eu lieu.



Dans le cas du catalyseur 1Pd-SBA-15, la production d'hydrogène à 500°C est beaucoup plus importante que celle obtenue à 300°C, cela est dû au fait que l'augmentation de la température a influencé la conversion des réactifs et la sélectivité en hydrogène. La réaction de déshydrogénation de l'éthanol (28) est dominante, le produit principal est l'acétaldéhyde, qui par décarbonylation (29) produit du méthane et du monoxyde de carbone. En effet, puisque la sélectivité en hydrogène a augmenté, on peut dire que les sélectivités en méthane et en monoxyde de carbone ont diminué, et que le palladium est en faveur des réactions de vaporeformage du méthane (30) et celle du gaz à l'eau (15). Ces résultats obtenus pourraient bien être similaires, à ceux de l'étude de M. A. Goula et al. [79].



Dans le cas du catalyseur 10Cu-SBA-15, le résultat est similaire à celui obtenu avec le catalyseur à base de cobalt, sauf que le catalyseur s'est vite désactivé après la réaction. En effet, la réaction de déshydrogénation de l'éthanol (28) serait la réaction dominante donnant H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>CHO comme produits majoritaires. Ce résultat est comparable avec celui

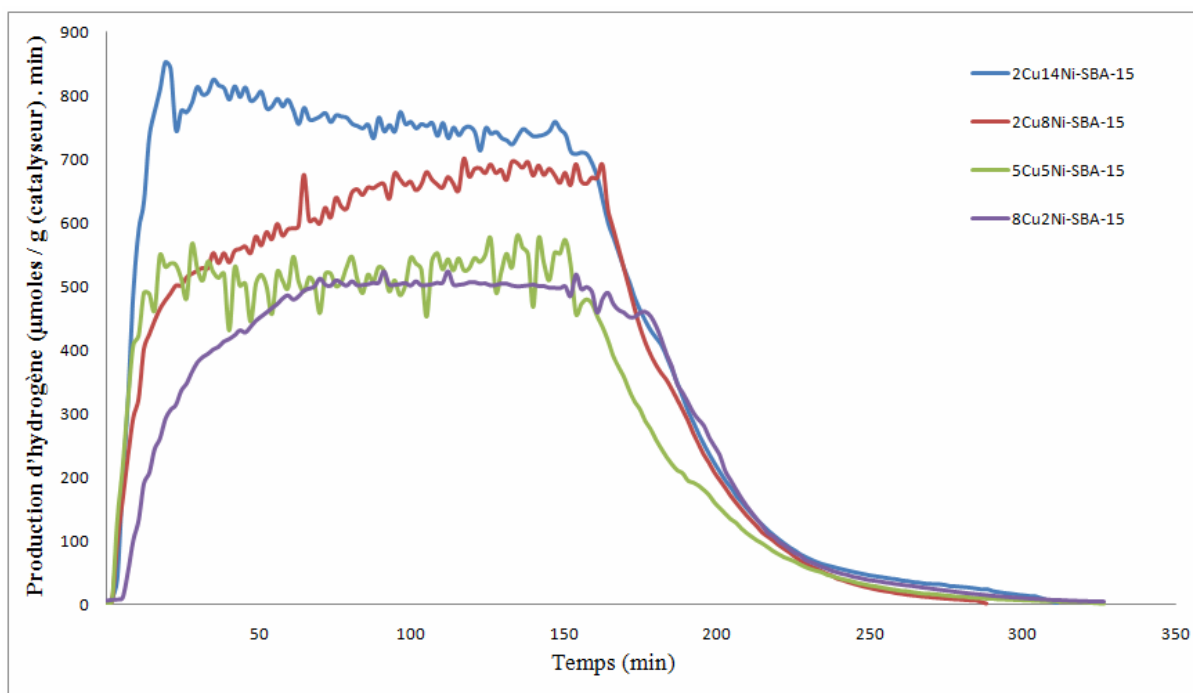
obtenu par l'équipe de N. Homs [111] qui a étudié le vaporeformage de l'éthanol sur des catalyseurs de Cu-ZnO. Dans notre cas, l'acétaldéhyde est un produit intermédiaire pour la production d'hydrogène. En effet, il subit une décarbonylation (29) pour donner le méthane et le monoxyde de carbone, le méthane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

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

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

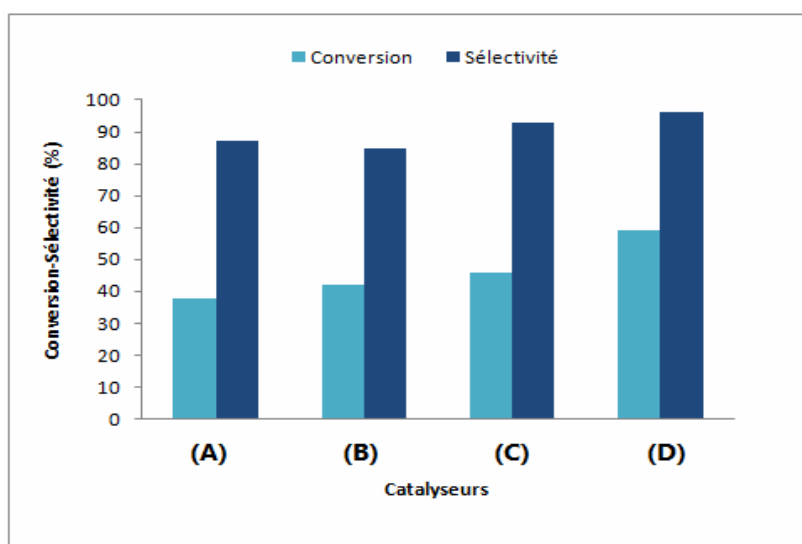
Les tests ont été réalisés suivant le protocole opératoire mentionné précédemment sur les catalyseurs de type Cu-Ni-SBA-15 à différentes teneurs. Les échantillons sont réduits in situ à 500°C ensuite testés dans le vaporeformage de l'éthanol à cette même température. On a étudié le suivi de la cinétique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

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



**Figure V.10.** Evolution de la production d'hydrogène en fonction du temps pour le vaporeformage de l'éthanol à 500°C sur les catalyseurs de type Cu-Ni-SBA-15.

Les valeurs de conversion des réactifs ainsi que les sélectivités en hydrogène sont regroupées dans le tableau V.4 et les histogrammes correspondants sont représentés sur la figure V.11.



**Figure V.11.** Conversions et sélectivités pour le vaporeformage de l'éthanol à 500°C sur les catalyseurs : (A) 8Cu2Ni-SBA-15, (B) 5Cu5Ni-SBA-15, (C) 2Cu8Ni-SBA-15, (D) 2Cu14Ni-SBA-15.



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

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

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

Il a été rapporté sur [62] que la présence des additifs tels que Cu, Cr et K augmente la performance du nickel, leur présence combinée avec l'enrichissement électronique du Nickel peut probablement modifier l'interaction entre les intermédiaires de réaction adsorbées et la phase métallique. Le Nickel favorise le procédé hydrogénation/déshydrogénation et par conséquent il peut aider à combiner entre les atomes d'hydrogène adsorbés sur la surface du catalyseur pour former l'hydrogène moléculaire [117]. Bien que le cuivre ait limité l'activité en vaporeformage, il favorise la déshydrogénation et la réaction du gaz à l'eau. L'addition du nickel au catalyseur Cu-Ni-K-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a favorisé la gazéification de l'éthanol, augmenté le rendement de gaz et réduit la formation de l'acétaldéhyde et l'acide acétique, la présence du nickel a favorisé la ségrégation des ions de Cu<sup>2+</sup> sur la surface de catalyseur.

A.Carrero et al. [72] ont étudié cette réaction sur les catalyseurs bimétalliques de type Cu-Ni-SBA-15, ils ont déduit que ces catalyseurs donnent une conversion en éthanol et une sélectivité en hydrogène au-dessus de 91% et 67% molaire, respectivement. La conversion de l'eau est comprise entre 15 et 38% molaire, on retrouve dans les produits l'acétaldéhyde qui est présent en faibles quantités, et presque aucune trace d'éthylène. Par ailleurs, des quantités importantes de CH<sub>4</sub>, de CO et de CO<sub>2</sub> ont été obtenues.

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

de sélectivité en hydrogène pourrait être expliquée par le fait que lorsque la teneur du nickel augmente la sélectivité en  $\text{CH}_4$  diminue ; la déshydrogénation de l'éthanol (28) est favorisée donnant l'acétaldéhyde comme produit intermédiaire [43], la réaction de décarbonylation de l'acétaldéhyde (29) n'est pas favorisée dans ces conditions ce qui diminue la sélectivité en  $\text{CH}_4$ . Par ailleurs, la diminution de la sélectivité en  $\text{CH}_4$  est due aussi au fait que l'augmentation de la teneur en nickel favorise le déroulement du vaporeformage du méthane (30) ainsi que la réaction du gaz à l'eau (15), donnant du  $\text{CO}_2$  et du CO comme produits. La présence du cuivre favorise la réaction de déshydrogénation de l'éthanol (28), donc une diminution de sa teneur implique une diminution de la sélectivité en acétaldéhyde et en d'autres termes l'augmentation de la conversion des réactifs en produits gazeux. Ces résultats sont comparables avec ceux obtenus par A.Carrero et al. [72].

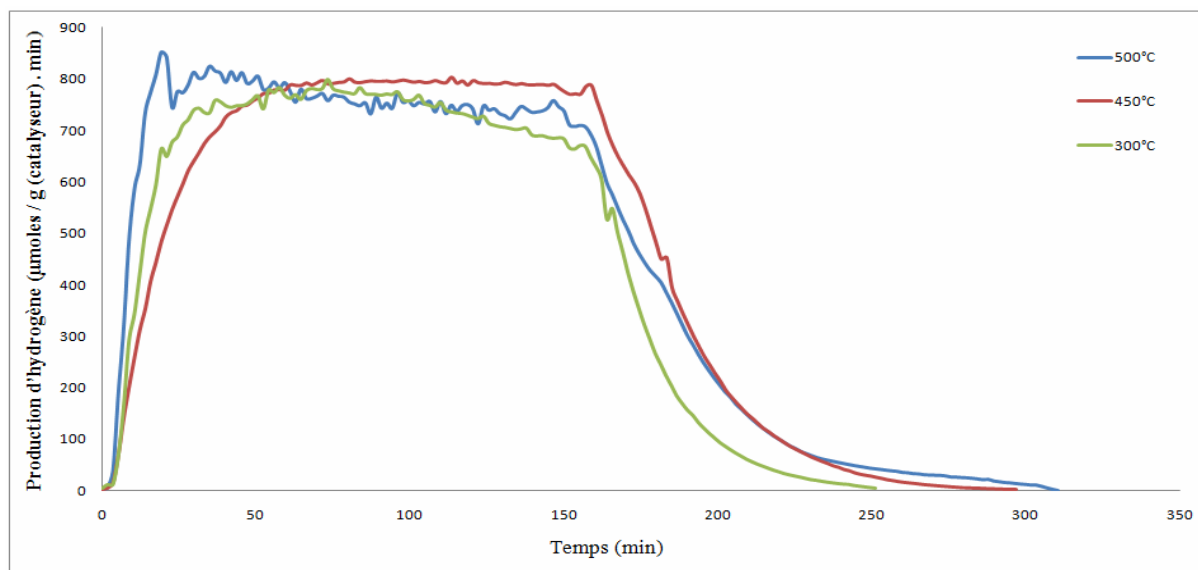
Ces chercheurs ont également déduit que le dépôt de coke augmente quand la teneur du nickel diminue et quand celle du cuivre augmente. Fierro et al. [118] ont étudié l'effet de l'addition de Cuivre sur les catalyseurs Ni-Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur le dépôt de coke pendant le vaporeformage de l'éthanol et ont déduit qu'une teneur en cuivre de 3% a désactivé le catalyseur rapidement par le dépôt de coke. Ceci est conforme à nos résultats puisque la couleur des catalyseurs après test catalytique est d'autant plus claire que la teneur en nickel augmente et celle en cuivre diminue. L'ensemble de ces résultats montre que la meilleure activité a été obtenue pour le catalyseur 2Cu-14Ni-SBA-15, sur lequel on a étudié l'influence de la température et celle du support.

#### III.2.4. Influence de la température sur le vaporeformage de l'éthanol :

Les tests ont été réalisés suivant le protocole opératoire mentionné précédemment sur le catalyseur 2Cu-14Ni-SBA-15 à différentes températures (300, 450 et 500°C). Les échantillons sont réduits in situ ensuite testés dans le vaporeformage de l'éthanol aux mêmes températures. On a étudié le suivi de la cinétique de formation d'hydrogène en fonction du temps à l'aide de la chromatographie, les graphes correspondants sont représentés sur la figure V.12.

Cette figure montre la présence d'un seul type d'allure des courbes de production d'hydrogène en fonction de la température. Les catalyseurs restent stables durant toute la réaction.

La meilleure activité est obtenue pour le test à 500°C, la valeur maximale de cette activité est atteinte après moins de 15 minutes de réaction, le catalyseur reste très actif jusqu'à l'arrêt de l'injection des réactifs puis une diminution de production d'hydrogène se produit après 4 heures de réaction.



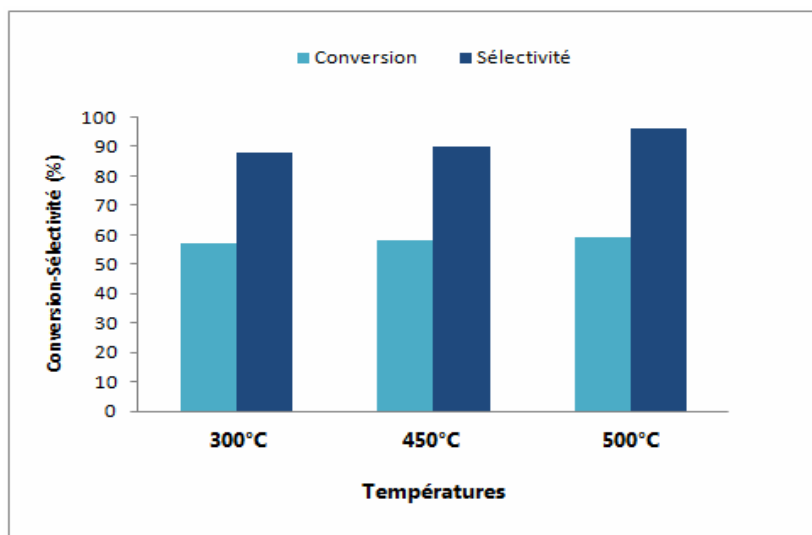
**Figure V.12.** Evolution de la production d'hydrogène en fonction du temps pour le vaporeformage de l'éthanol sur le catalyseur 2Cu14Ni-SBA-15 à différentes températures.

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

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

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

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



**Figure V.13.** Conversions et sélectivités pour le vaporeformage de l'éthanol sur le catalyseur 2Cu14Ni-SBA-15 à différentes températures.

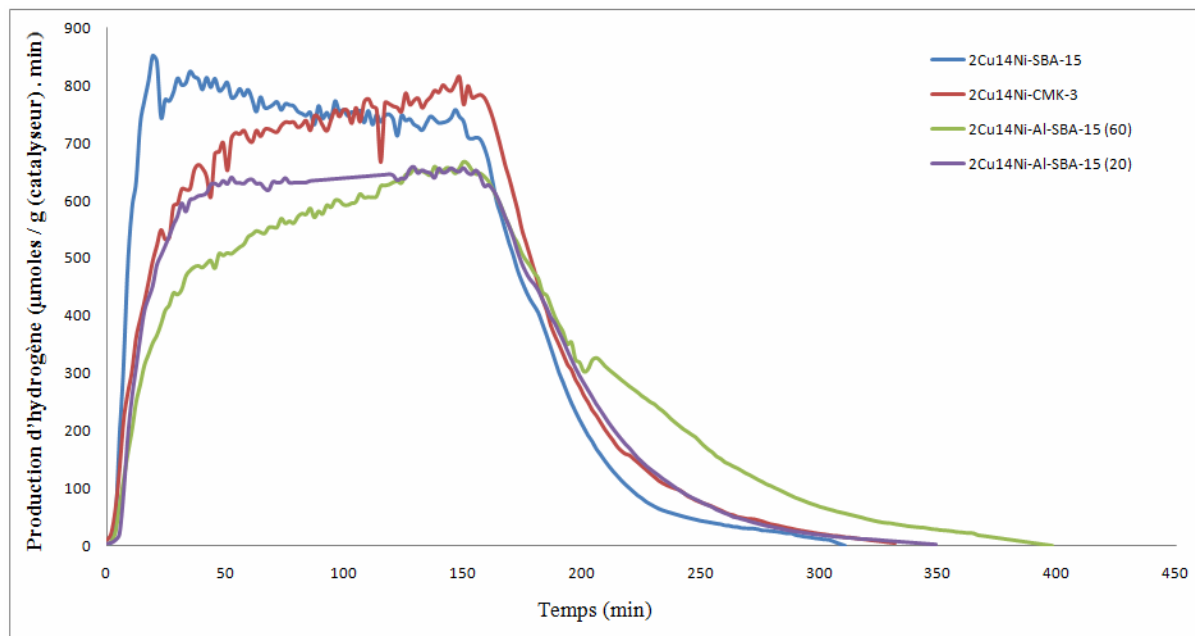
Cette étude nous a montré qu'en plus de la nature et la teneur de la phase active, le vaporeformage de l'éthanol dépend aussi en grande partie de la température. En effet, on remarque que sur le catalyseur bimétallique 2Cu14Ni-SBA-15 la conversion des réactifs augmente finement avec la température, tandis que la sélectivité en hydrogène augmente de façon assez importante. Cela se traduit par le fait que lorsque la température augmente, la quantité du méthane dans les produits est réduite, l'enthalpie de la réaction de vaporeformage du méthane est  $\Delta H^\circ = 206 \text{ KJ/mole}$  [72], cela implique que cette réaction est favorisée à basse température. Quant aux  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  leur présence est évidente suite aux réactions de craquage de l'éthanol (8) et (9). La quantité de  $\text{CO}$  diminue avec l'augmentation de la température suite à la présence majoritaire de l'hydrogène quand la conversion de l'eau augmente dans la réaction du gaz à l'eau.

Suite à une observation visuelle des catalyseurs après le test catalytique, on a remarqué que la couleur de ces derniers est d'autant plus sombre que la température augmente, ce qui implique que la formation du coke augmente proportionnellement avec la température. Ce résultat est comparable avec celui obtenu par A. Carrero et al. [72].

### III.2.5. Influence du support sur le vaporeformage de l'éthanol :

Les tests ont été réalisés suivant le protocole opératoire mentionné précédemment sur les catalyseurs de type 2Cu-14Ni-Support (Support : SBA-15, Al-SBA-15 (20), Al-SBA-15 (60) et CMK-3). Une réduction in situ des échantillons à 500°C est réalisée, suivie d'un test

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

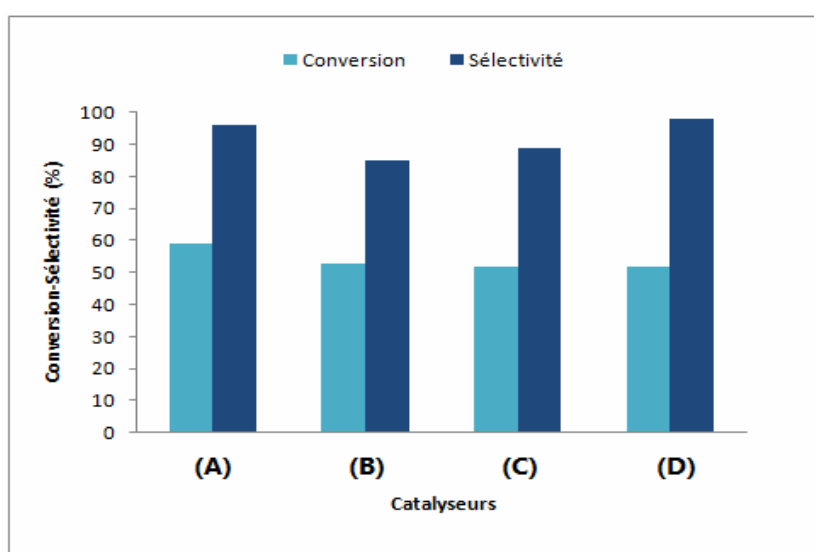


**Figure V.14.** Evolution de la production d'hydrogène en fonction du temps pour le vaporeformage de l'éthanol à 500°C sur les catalyseurs à différents supports 2Cu14Ni-Support.

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

**Tableau V.6.** Résultats du vaporeformage de l'éthanol à 500°C sur les catalyseurs Cu-Ni supportés sur différents supports.

Catalyseurs	Réactifs	Conversion %	N <sub>total</sub> (μmoles H <sub>2</sub> /g catalyseur)	Sélectivité %
2Cu14Ni-SBA-15	EtOH+H <sub>2</sub> O	59	151392	96
14Ni-2Cu-Al-SBA-15(20)	EtOH+H <sub>2</sub> O	53	120498	85
14Ni-2Cu-Al-SBA-15(60)	EtOH+H <sub>2</sub> O	52	123740	89
14Ni-2Cu-CMK-3	EtOH+H <sub>2</sub> O	52	135908	98



**Figure V.15.** Conversions et sélectivités pour le vaporeformage de l'éthanol à 500°C sur les catalyseurs : (A) 2Cu14Ni-SBA-15, (B) 2Cu14Ni-Al-SBA-15 (20), (C) 2Cu14Ni-Al-SBA-15 (60), (D) 2Cu14Ni-CMK-3.

Cette étude nous a montré qu'en plus de la phase active et la température, le vaporeformage de l'éthanol dépend aussi de la nature du support. En effet, l'activité et la sélectivité ne sont pas dues à la phase métallique toute seule ni au support tout seul mais plus probablement à la combinaison des deux à la fois. Ce résultat a également été mis en évidence dans les matériaux de N. Benyahia [8] sur le vaporeformage du méthanol.

Dans le cas du catalyseur 2Cu-14Ni-SBA-15, on a obtenu la meilleure conversion des réactifs et une très bonne sélectivité en hydrogène. Le choix de catalyseur comme étant très actif dans ce procédé a déjà été présenté dans le paragraphe III.3. On remarque que lorsqu'on substitue le matériau SBA-15 par le matériau CMK-3, la conversion des réactifs diminue mais la sélectivité en hydrogène augmente, ce qui montre que la production de ce dernier et

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

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

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

#### **IV. Conclusion :**

L'ensemble des travaux présentés dans l'étude bibliographique sur le vaporeformage a permis de bien expliquer l'intérêt positif sur l'environnement que peut apporter l'utilisation de bio-alcools, en vue d'une production embarquée d'hydrogène pour véhicules électriques. Ce choix repose sur le fait que les alcools sont des combustibles respectueux de l'environnement et leur transformation en hydrogène présente une balance équilibrée en CO<sub>2</sub> (production de CO<sub>2</sub> égale à la quantité absorbée par la plante). De plus, le rendement en hydrogène de la réaction est élevé.

L'utilisation de catalyseurs est un moyen d'abaisser la température de réaction et donc la dépense énergétique mais également d'améliorer la sélectivité en CO<sub>2</sub>. Les catalyseurs reportés dans la littérature sont à base de cuivre, de nickel, de cobalt ou de métaux nobles supportés sur différents supports généralement les oxydes mixtes. L'objectif de notre travail

est d'étudier une nouvelle gamme de catalyseurs mono et bimétalliques supportés sur des matériaux mésoporeux dans la réaction de vaporeformage des alcools.

L'étude du vaporeformage catalytique des alcools sur les catalyseurs à base de matériaux mésoporeux nous a permis de conclure que :

- ✓ La production d'hydrogène par vaporeformage du méthanol à 300°C sur les matériaux Me-SBA-15 est favorisée en présence de cuivre et de palladium. Le nickel et le cobalt favorisent la méthanation.
- ✓ La production d'hydrogène par vaporeformage de l'éthanol à 300°C sur les matériaux Me-SBA-15 est favorisée en présence de cuivre et de palladium, le nickel et le cobalt sont en faveur de la décomposition de l'éthanol. Toutefois, en opérant à 500°C, la production d'hydrogène suit l'ordre suivant : 10Ni-SBA-15 > 10Co-SBA-15 > 10Cu-SBA-15 > 1Pd-SBA-15.
- ✓ La combinaison entre le nickel et le cuivre a amélioré les performances des catalyseurs. En effet, le cuivre active la réaction et inhibe le dépôt de coke, alors que le nickel active la déshydrogénation de l'éthanol et améliore la sélectivité en hydrogène.
- ✓ La température de la réaction influe sur la production d'hydrogène par vaporeformage de l'éthanol sur les matériaux Cu-Ni-SBA-15, l'activité des catalyseurs augmente proportionnellement avec la température.
- ✓ L'étude de l'influence du support nous a permis de choisir les catalyseurs supportés sur SBA-15 et CMK-3 comme catalyseur de choix pour le vaporeformage de l'éthanol, du fait qu'ils soient actifs envers cette réaction et qu'ils ne favorisent pas la production de coke, contrairement aux catalyseurs supportés sur support aluminé.

Enfin, ce travail a mis en évidence tout l'intérêt d'utiliser les supports mésoporeux de types SBA-15 et CMK-3 combinés au cuivre et au nickel en vaporeformage de l'éthanol. Ces matériaux présentent à 500°C (une température douce par rapport à celles reportées dans la littérature) des activités de l'ordre de 52-59% et des sélectivités allant jusqu'à 98% ; paramètre très important quant à l'application pour pile à combustible qui exige un hydrogène très pure.



## Références bibliographiques :

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

- performance as a procatalyst for water cleavage*", J. Phys. Chem. 97 (1993) 1184.
- [18]: J.N.Armor, "The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>", Appl. Catal. A: General 176 (1999) 159-176.
- [19]: "Hydrogène par électrolyse de l'eau". L'actualité Chimique. (Jan-Fev 1995) 39-42.
- [20]: Y.Jamal, M.L.Wyszinski, "On board generation of hydrogen rich gaseous fuels – A review", Int. J. Hydrogen Energy 19 (7) (1994) 557-572.
- [21]: J.P.Euzen, P.Trambouze, "Les grandes installations chimiques - Evolution progressives ou sauts technologiques", L'actualite Chimique. (Jan-Fev 1996) 33-41.
- [22]: M.Steinberg, H.C.Cheng, Int. J. Hydrogen Energy. 14 (1989) 797.
- [23]: C.Raimbault, "L'hydrogène industriel : synthèse, purification", L'actualite Chimique. (Mai 1997) 17-23.
- [24]: J.R.Rolstrup-Nielsen, "Activity of Nickel catalyst for Steam Reforming of Hydrocarbons", J.Catal. 31 (1973) 173.
- [25]: D.Duprez, A.Miloudi, G.Delahay, R.Maurel, "Selective Steam Reforming of Aromatic Hydrocarbons", J. Catal. 90 (1994) 292.
- [26]: D.C.Grenoble, "The chemistry and catalysis of the Water/Toluene reaction", J. Catal. 51 (1978) 203.
- [27]: C.N. Suttertleld, "Heterogenous Catalysis in Industrial Practice", MC Graw-Hill (Ed), New York (1991).
- [28]: EAACL, "Une source d'hydrogène propre grâce aux réacteurs nucléaires", CANDU, Canada.
- [29]: Lettre trimestrielle N°20, publiée par la direction générale de l'Energie et des matières premières, France. (2002).
- [30]: K.Agbossou et al, "Renewable energy systems based on hydrogen for remote application", Elsevier Journal of Power Sources. 96 (2001) 168-172.
- [31]: "Hydrogène et énergies renouvelables" : la synergie énergétique de l'avenir.
- [32]: B.Frank, F.C.Jentoft, H.Soerijantoa, J.Kröhnert, R.Schlögl, R.Schomäcker, Journal of Catalysis 246 (2007) 177–192.
- [33]: D.S.Cameron, Platinum Met. Rev. 47 (1) (2003) 28.
- [34]: V.Fierro, O.Akdim, C.Mirodatos, Green Chem. 5 (2003) 20.
- [35]: D.A.Morgenstern, J.P. Fornango, Energy Fuels. 19 (2005) 1708.
- [36]: B.Lindström, "Development of a methanol reformer for fuel cell vehicles", Thèse de Doctorat, Université Stockholm (2003).
- [37]: Rapport du gouvernement du Québec, Bibliothèque Nationale du Québec

Numéro de publication : 2000-4010.

Numéro ISBN: 2-550-36018-4.

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

- [57]: J.P.Breen, J.R.H.Ross, *Catal Today*. 51 (1999) 521-533.
- [58]: J.K.Lee, J.B.Ko, D.H.Kim, *Appl Catal A: General*. 278 (2004) 25-35.
- [59]: N.Takezawa, N.Iwasa, *Catal Today*. 36 (1997) 45-56.
- [60]: J.P.Breen, J.R.H.Ross, *Catal Today*. 51 (1999) 521-533.
- [61]: T.Rampe, P.Hübner, B.Vogel, A.Heinzel, "*Hydrogen Generation from Ethanol by Allothermal Reforming, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE*".
- [62]: P.D.Vaidya, A.E.Rodrigues, *Chemical Engineering Journal*. 117 (2006) 39-49.
- [63]: F.Haga, T.Nakajima, H.Miya, S.Mishima, *Catal. Lett.* 48 (1997) 223.
- [64]: E.Y.Garcia, M.A.Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy*. 16 (5) (1991) 307.
- [65]: K.Vasudeva, N.Mitra, P.Umasankar, S.C.Dhingra, *Int. J. Hydrogen Energy*. 21 (1) (1996) 13.
- [66]: F.Aupretre, C.Descorme, D.Duprez, *Ann. Chim. Sci. Mater.* 26 (4) (2001) 93.
- [67]: F.Aupretre, C.Descorme, D.Duprez, *Top. Catal.* 30-31 (2004) 487.
- [68]: M.Prigent, *Revue de l'institut Français du pétrole*. 52 (3) (1997) 349.
- [69]: V.Mas, R.Kiproos, N.Amadeo, M.Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy*. 31 (1) (2006) 21.
- [70]: S.Freni, G.Maggio, S.Cavallaro, *J. Power Sources*. 62 (1996) 67.
- [71]: I.Thoepphilus, *J.Power Sources*. 92 (2001) 17.
- [72]: A.Carrero, J.A.Calles, A.J.Vizcaino, *Applied Catalysis A: General*. 327 (2007) 82-94.
- [73]: I.Fishtik, A.Alexander, R.Datta, D.Geana, *Int. J. Hydrogen Energy*. 25 (2000) 31.
- [74]: T.Ioannides, *J. Power Sources*. 92 (2001) 17.
- [75]: N.Takezawa, H.Kobayashi, A.Hirose, M.Shimokawabe, K.Takahashi, *Appl. Catal.* 4 (1982) 127-134.
- [76]: D.G.Löffler, S.D.McDermott, C.N.Renn, *J. Power Sources*. 114 (2003) 15-20.
- [77]: J.Sun, X.Qiu, F.Wu, W.Zhu, W.Wang, S.Hao, "*Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application*", *Int J Hydrogen Energy*. 29 (2004) 1075-1081.
- [78]: Y.H.Chin, Y.Wang, R.A.Dagle, X.S.Li, *Fuel Processing Technology*. 83 (2003) 193-201.
- [79]: M.A.Goula, S.K.Kontau, P.E.Tsiakaras, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 135.
- [80]: M.A.Goula, S.K.Kontau, W.Zhou, X.Qin, P.E.Tsiakaras, *Ionics*. 9 (2003) 248.
- [81]: F.Frusteri, S.Freni, L.Spadaro, V.Chiodo, G.Bonura, S.Donato, S.Cavallaro, *Catal. Commun.* 5 (2004) 611.
- [82]: J.Llorca, N.Homs, J.Sales, P.Ramirez de la Piscina, *J. Catal.* 209 (2002) 306.
- [83]: J.Llorca, P.Ramirez de-la-Piscina, J.A.Dalmon, J.Sales, N.Homs, *Appl. Catal. B: Environ.* 43 (2003) 355.

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

- d'eau sur les métaux du groupe VIII*, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (1982).
- [108] : E.S.Ranganathan, S.K.Bej, L.T. Thompson, *Applied Catalysis A: General* 289 (2005) 153–162.
- [109] : Takenaka S, Shimizu T, Otsuka K. *Int J Hydrogen Energy*, 2004,29(10): 1065.
- [110] : Q.Liu, X.Dong, X.Mo, W.Lin, *Journal of Natural Gas Chemistry* 17(2008)268–272.
- [111] : N.Homs, J.Llorca, P.R.de la Piscina, *Catalysis Today* 116 (2006) 361–366.
- [112] : Jens R. Rostrup-Nielsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 283-288.
- [113] : H.Muroyama, R.Nakase, T.Matsui, K.Eguchi, *international journal of hydrogen energy* 35 (2010) 1575 – 1581.
- [114]: SHI Qiuji, LIU Chengwei, CHEN Weiqing, *Journal of rare earths*, Vol. 27, No. 6, Dec.2009, p. 948.
- [115]: J.Xu, X.Zhang, R.Zenobi, J.Yoshinobu, Z.Xu, J.T.Yates Jr, *Surf.Sci.* 256 (1991) 288.
- [116]: S.M. Gates, J.N. Russel Jr., J.T. Yates Jr., *Surf. Sci.* 171 (1986) 111.
- [117]: J.Kugai, S.Velu, C.Song, *Catal. Lett.* 101 (3–4) (2005) 255.
- [118]: V.Fierro, O.Akdim, H.Provender, C.Mirodatos, *J. Power Sources* 145 (2005) 659–666.
- [119]: M.Lindo, A.J.Vizcaino, J.A.Calles, A.Carrero, *international journal of hydrogen energy* xxx (2010) 1–7. (Article in press)
- [120]: Trim DL. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. *Catal Today* 1997;37:233–8.

## ***CONCLUSION GENERALE***

Les objectifs de ce travail se sont divisés en trois volets principaux :

Le premier volet concerne la synthèse par voie hydrothermale en présence d'un surfactant neutre le copolymère tribloc (OE)<sub>20</sub>(OP)<sub>70</sub>(OE)<sub>20</sub>: (OE: oxyde d'éthylène, OP: oxyde de propylène) des matériaux mésoporeux du type SBA-15 et Al-SBA-15 (Si/Al =20 et 60), et la synthèse du carbone mésoporeux CMK-3 par réplique de la SBA-15 sous des conditions modérées de carbonisation du sucrose en présence de l'acide sulfurique.

A l'aide des techniques de diffraction des rayons X, d'adsorption d'azote et de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, nous avons montré que :

- ✓ Les différentes techniques utilisées mettent bien en évidence que les supports synthétisés, SBA-15, Al-SBA-15 et CMK-3 sont mésoporeux et de structure hexagonale.
- ✓ Quel que soit le rapport Si/Al utilisé dans le gel de synthèse, l'introduction de l'aluminium dans le matériau SBA-15 par synthèse hydrothermale, en milieu faiblement acide par ajustement du PH à 6, n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA-15 et maintient sa structure mésoscopique.
- ✓ le carbone mésoporeux obtenu possède une structure hexagonale bidimensionnelle bien ordonnée, une réplique parfaite du système poreux du matériau mésoporeux SBA-15.

Le second volet de notre travail concerne la synthèse de catalyseurs mésoporeux par modification post-synthétique des supports mésoporeux synthétisés. Les catalyseurs sont obtenus par imprégnation humide (wetness impregnation) des supports par la phase active. Les catalyseurs synthétisés sont de type Me-SBA-15 (Me : Ni, Cu, Co et Pd), Cu-Ni-SBA-15 à différentes teneurs et Cu-Ni/Support mésoporeux (Support : SBA-15, Al-SBA-15 (Si/Al = 20 et 60) et CMK-3).

Les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs mettent bien en évidence que :

- ✓ les catalyseurs synthétisés sont mésoporeux et de structure hexagonale. Il faut cependant noter que la structure des catalyseurs obtenus est moins bien ordonnée que



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

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

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

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

- ✓ La température de la réaction influe sur la production d'hydrogène par vaporeformage de l'éthanol. L'activité des catalyseurs Cu-Ni-SBA-15 augmente proportionnellement avec la température.
- ✓ L'étude de l'influence du support nous a permis de choisir les catalyseurs supportés sur SBA-15 et CMK-3 comme catalyseurs de choix pour le vaporeformage de l'éthanol, en présence de ces supports, les catalyseurs sont actifs et stables, contrairement aux catalyseurs supportés sur support aluminé.

Pour la suite de cette étude, il serait intéressant d'utiliser d'autres oxydes mésoporeux (cérine, alumine, oxyde de magnésium, etc.) obtenus par la méthode hard template en utilisant comme agent structurant la silice mésoporeuse la SBA-15.

Il serait également intéressant de préparer des catalyseurs trimétalliques dispersés sur ces supports ; l'efficacité des catalyseurs trimétalliques(ex : K-Cu-Ni- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ayant été reportée dans la littérature.

Cette étude a fait l'objet des communications suivantes :

- ✓ M.S.EL-OUCHDI, L.CHERIF, S.MERAD-BEDRANE, R.BACHIR, A.CHOUKCHOU-BRAHAME, A.BENGUEDACH, Les 10<sup>èmes</sup> Journées Algériennes de catalyse « JAC », Université de Tlemcen : du 14 au 15 Mai 2007.
- ✓ M.S.EL-OUCHDI, L.CHERIF, S.MERAD-BEDRANE, R.BACHIR, A.BENGUEDACH, Les 11<sup>èmes</sup> Journées Algériennes de catalyse « JAC », Université de Blida : du 17 au 18 Mars 2009.
- ✓ M.S.EL-OUCHDI, L.CHERIF, R.BACHIR, A.CHOUKCHOU-BRAHAM, S. MERAD-BEDRANE, Global Conference on Global Warming, Istanbul, Turquie, 06-10 juillet 2008.

ينقسم العمل في هذه الأطروحة إلى جزئين :

يتركز الجزء الأول في دراسة المواد الميزوبورية التي تتميز بتطبيقها المكثف في مجال التحفيز. الهدف الأول في هذا الجزء يخص تحضير الحوامل الميزوبورية بإستراتيجيتين مختلفتين : تم تحضير المواد الميزوبورية SBA-15 « السيليس » و Al-SBA-15 (Si/Al = 20 و 60) بطريقة الصوفت تومبلايت « soft template »، باستعمال كوبوليمار ثلاثي الأقسام « surfactant » معتدل كعنصر مشكل، في حين أن الكربون الميزوبوري CMK-3 حضر بطريقة الهارد تومبلايت « hard template » باستعمال الSBA-15 كعنصر مشكل.

الهدف الثاني في هذا الجزء ينحصر في تحضير المحفزات الميزوبورية بتعديل الحوامل الميزوبورية المحضرة بتقنية « post-synthese ». المحفزات المحضرة هي من نوع Me-SBA-15 (Me : Ni، Cu، Co و Pd)، Cu-Ni-SBA-15 بعدة تراكيز و Cu-Ni-Support mésoporeux-Cu (Support : SBA-15، Al-SBA-15 (Si/Al = 20 و 60) و CMK-3. مختلف التقنيات المستعملة في تشخيص المحفزات المحضرة تأخذ بعين الاعتبار أنها ميزوبورية الرتبة و سداسية الهيكل. في هذا الخصوص ننبه إلى أن شكل المحفزات المحصل عليها هو أقل ترتيباً من الحوامل المعنية؛ هذه الظاهرة ناتجة عن تشوه البنية بعد دمج المعادن. ينحصر الجزء الثاني في تطبيق المحفزات المحضرة مسبقاً على عملية الvaporeformage للكحولات (الميثانول و الإيثانول). النتائج الأساسية المحصل عليها في هذا الجزء أوضحت لنا أن الفعالية و انتقائية الهدرجين لهذه المحفزات تتعلق أساساً بطبيعة الحامل، طبيعة و تركيز الطور النشط بالإضافة إلى درجة حرارة التفاعل. أثبتت المحفزات 2Cu-14Ni-SBA-15 و 2Cu-14Ni-CMK-3 فعاليتها فيما يخص إنتاج الهدرجين عبر الvaporeformage للكحولات.

**الكلمات المفتاحية :** ميزوبورية، SBA-15، AL-SBA-15، CMK-3، نحاس، نيكل، vaporeformage الكحولات (ميثانول و إيثانول).

## Abstract

This Thesis has been divided in the study of two main topics:

The first part was devoted to the study of mesoporous materials which present a real potential in catalysis. Our first objective is the preparation of mesoporous materials via two synthetic strategies: the mesoporous silica SBA-15 and Al-SBA-15 (Si / Al = 20 and 60) were synthesized by the "soft template " method using a neutral surfactant (triblock copolymer) as a template while the mesoporous carbon CMK-3 was synthesized by " hard template " method using mesoporous silica SBA-15 as structuring agent.

The second objective of this first part concerns the synthesis of mesoporous catalysts; the mesoporous catalysts were prepared by post-synthetic modification of mesoporous carriers (SBA-15, Al-SBA-15 and CMK-3). The catalysts are Me-SBA-15 (Me: Ni, Cu, Co and Pd), Cu-Ni-SBA-15 and Cu-Ni-Mesoporous carriers. Various techniques including XRD, N<sub>2</sub> adsorption, FT-IR spectroscopy were employed for the materials characterization. The catalysts are mesoporous and have a hexagonal structure. It should be noted that the catalyst structure obtained is less well ordered than the corresponding carriers, this result is due to the lattice distortion due to the metal incorporation.

The second part of this Thesis was the evaluation of these catalysts in steam reforming of alcohols. The main results of this part have shown that the activity and the hydrogen selectivity of these catalysts depend on the nature of the carrier, the nature and the content of the active phase and on the reaction temperature. The catalysts 2Cu-14Ni-SBA-15 and 2Cu-14Ni-CMK-3 presents a real potential in hydrogen production from steam reforming of alcohols.

**Keywords:** mesoporous, SBA-15, Al-SBA-15, CMK-3, copper, nickel, steam reforming of alcohols (methanol and ethanol).

## Résumé

Ce travail de magister est divisé en deux volets :

Le premier volet est une contribution à l'étude de matériaux mésoporeux présentant un potentiel principalement dans le domaine de la catalyse. Le premier objectif de ce volet est la préparation des supports mésoporeux via deux stratégies de synthèse : les matériaux mésoporeux SBA-15 (silice) et Al-SBA-15 (Si/Al = 20 et 60) ont été synthétisés par la méthode « soft template » en utilisant un surfactant neutre un copolymère tribloc comme agent structurant tandis que le carbone mésoporeux CMK-3 a été synthétisé en utilisant la méthode « hard template » en utilisant comme agent structurant la silice mésoporeuse SBA-15.

Le second objectif de ce premier volet concerne la synthèse de catalyseurs mésoporeux par modification post-synthétique des supports mésoporeux synthétisés. Les catalyseurs synthétisés sont de type Me-SBA-15 (Me : Ni, Cu, Co et Pd), Cu-Ni-SBA-15 à différentes teneurs et Cu-Ni-Support mésoporeux (Support : SBA-15, Al-SBA-15 (Si/Al = 20 et 60) et CMK-3). Les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs mettent bien en évidence que les catalyseurs synthétisés sont mésoporeux et de structure hexagonale. Il faut cependant noter que la structure des catalyseurs obtenus est moins bien ordonnée que celle des supports correspondants ; ce résultat est du à la distorsion du réseau suite à l'incorporation des métaux.

Le deuxième volet concerne l'application des catalyseurs préparés au vaporeformage des alcools (méthanol et éthanol). Les principaux résultats de cette partie ont montré que l'activité et la sélectivité en H<sub>2</sub> de ces catalyseurs dépend de la nature du support, de la nature et la teneur de la phase active et de la température de la réaction. Les catalyseurs 2Cu-14Ni-SBA-15 et 2Cu-14Ni-CMK-3 se sont révélés des catalyseurs potentiels pour la production d'hydrogène par vaporeformage des alcools

**Mots clés :** Mésoporeux, SBA-15, Al-SBA-15, CMK-3, cuivre, nickel, vaporeformage des alcools (méthanol et éthanol).