

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE & POPULAIRE

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**



**ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
(E.N.P)**



**CENTRE DE RECHERCHE EN
ANALYSES PHYSIQUES & CHIMIQUES
(CRAPC)**

**DÉPARTEMENT DE GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT
ÉCOLE DOCTORALE INGÉNIERIE & ENVIRONNEMENT
Option : Biotechnologie & environnement**

Thèse de magister

Thème :

**Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux
mésostructurés pour des procédés propres**

**Présenté par :
CHAMI Amine.**

**Dirigé par :
M^R BACHARI Khaldoun.**

Promotion 2011

Remerciements

Au terme de cette expérience, je remercie toutes les personnes qui m'ont soutenu, aidé, encadré, conseillé et sans lesquelles ce travail n'aurait pu aboutir.

*Je remercie respectueusement Monsieur **Y. MEKLATI**, Professeur à USTHB, Directeur Général du Centre de Recherche en Analyse Physique & Chimique « CRAPC » d'avoir accepté de m'accueillir au sein du centre.*

*Mes vifs remerciements vont à Madame **C. RABIA**, Directrice du Laboratoire « Chimie de gaz naturel » à l'USTHB, de m'avoir accueilli dans son laboratoire.*

*Je remercie respectueusement Monsieur **BACHARI Khaledoun**, mon Directeur de thèse, dont l'encadrement m'était indispensable pour atteindre les objectifs de notre projet. Je le remercie vivement pour sa patience et sa compréhension, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.*

*J'exprime ma reconnaissance à Monsieur **CHEBOU Redouane** d'avoir suivi ce travail, pour son aide très précieuse à la réalisation de ce projet, sa disponibilité et ses conseils.*

*Je remercie Monsieur **N. MAMMERI**, Professeur à l'ENSP, de me faire l'honneur de présider le jury.*

*Mes remerciements s'adressent aux membres de Jury: Monsieur **H. LOUNICI**, Professeur à l'UMMTO - ENSP, Monsieur **H. GRIB**, Professeur à l'ENSP et Monsieur **A. SAADI**, Maître de conférences – A à l'USTHB - CRAPC d'avoir accepté d'examiner cette thèse et pour l'attention et la considération qu'ils ont accordées à mon travail.*

Je ne pourrai clore cette liste sans adresser mes remerciements les plus sincères à tous les enseignants de l'école doctorale Ingénierie & environnement, de l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique « ENSP », de nous avoir tout le temps encouragé et pour l'ambiance de travail conviviale qu'ils ont créée.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	02
------------------------------------	----

Chapitre I

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE I : LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

I. INTRODUCTION.....	08
II. STRUCTURE DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES.....	09
II.1– Formule générale et composition chimique.....	11
a) Nature des cations M^{II+} et M^{III+}	12
b) Nature des anions de compensation.....	14
c) La valeur x.....	15
d) Proportion d'eau dans le domaine interlamellaire.....	15
e) Polytypes minéraux des hydrotalcites.....	16
III. PROPRIÉTÉS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES.....	18
IV. TRAITEMENT THERMIQUE DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES.....	19
V. LES HDL EN CATALYSE HÉTÉROGENE.....	20
VI. SYNTHÈSE DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES.....	22
VI.1– La coprécipitation directe.....	22
a) Méthode de coprécipitation à basse sursaturation.....	23
b) Méthode de coprécipitation à sursaturation élevée.....	24
c) Méthode de coprécipitation par séparation de la nucléation et du vieillissement.....	25
VI.2– L'échange anionique.....	26
VI.3– Méthode hydrothermale.....	29
VI.4– Méthode par reconstruction à partir d'oxydes.....	29
VI.5– Méthode de « chimie douce ».....	30
VI.6– Synthèse à la surface de support.....	31
VI.7– Électrosynthèse.....	31

VI.8– Méthode sol-gel.....	32
VI.9– Méthode d'imprégnation.....	32
VII. APPLICATIONS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES.....	32
VII.1– Applications en échange anionique et / ou adsorption.....	32
VII.2– Applications en électrochimie.....	33
VII.3– Bio-applications.....	33
a) Applications en médecine.....	33
b) Applications en biochimie.....	34
VIII. LES NANOCOMPOSITES À PARTIR DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES	34
 <i>PARTIE II : LA RÉACTION DE DISPROPORTIONATION DU MÉTHYLE – BUTYNOL (MBOH)</i>	
I. INTRODUCTION.....	36
II. LA DISPROPORTIONATION DE MÉTHYLE – BUTYNOL (MBOH)	37
II. 1. Les catalyseurs de la disproportionation du méthyle – butynol.....	38
 <i>PARTIE III : LA RÉACTION DE REFORMAGE DU MÉTHANE</i>	
I. INTRODUCTION.....	40
I. 1. La conversion du méthane.....	40
a) La conversion par la vapeur d'eau.....	40
b) L'oxydation partielle par l'oxygène	40
c) Le reformage sec du méthane	40
II. LE REFORMAGE DU SEC DU MÉTHANE	41
II. 1. Les catalyseurs du reformage du méthane.....	41
II. 2. Effet du promoteur, précurseur et support	42
 <i>LES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</i>	45

Chapitre II
TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

I. INTRODUCTION.....	54
II. LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	54
II.1– Etude cristallographique par diffraction des rayons X (DRX).....	54
II.2– Etude par Spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier (FTIR).....	57
II.3– Analyse élémentaire par ICP-AES.....	59
II.4– Analyse thermogravimétrique (ATG).....	60
II.5– Etude texturale des catalyseurs par méthode B.E.T	62
LES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	64

Chapitre III
RÉSULTATS & DISCUSSION

PARTIE I : PRÉPARATIONS & CARACTÉRISATIONS DES CATALYSEURS

I. INTRODUCTION.....	68
II. SYNTHÈSE DE LA STRUCTURE HDL HÔTE Ni/Al-HDL, DES SOLUTIONS COLLOIDALES ET DES NANOCOMPOSITES.....	69
II.1– Préparation du Ni/Al-HDL.....	69
II.2– Préparation des nanocomposites.....	70
a) Préparation des solutions d'intercalation.....	70
b) Préparation des nanocomposites.....	72
II.3– Activation des échantillons par traitement thermique.....	73
III. CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS.....	74
III. 1. Diffraction des Rayons X (DRX).....	74
III. 2. Spectroscopie Infra Rouge.....	76
III. 3. Analyse élémentaire par ICP AES.....	78
III. 4. Analyse thermogravimétrique (ATG / DSC).....	78
III.5. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET.....	82
LES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	84

PARTIE II : ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DES CATALYSEURS

RÉACTION DE DISPROPORTIONATION DU MÉTHYLE-BUTYNOL (MBOH)

I. LE TEST CATALYTIQUE : DISPROPORTIONATION DU MÉTHYLE-BUTYNOL (MBOH).....	86
1. Le mode opératoire.....	86
a) Condition de la réaction.....	86
b) Condition d'analyse.....	86
c) Identification.....	87
2. Résultats de conversion et sélectivité.....	87
➤ Conversion de MBOH (C_{MBOH}).....	87
➤ Sélectivité en produits (S_i).....	87
3. Résultats & discussions.....	88
a) Influence du dopage de Ni/Al-HDL sur la basicité.....	88
b) Influence de la nature du cation intercalé.....	90

RÉACTION DE REFORMAGE SEC DU MÉTHANE

I. INTRODUCTION.....	93
II. LE TEST CATALYTIQUE : REFORMAGE SEC DU MÉTHANE	93
1. Le mode opératoire.....	93
2. Etalonnage chromatographique.....	95
3. Analyse qualitative.....	95
- Détermination des temps de rétention des gaz analysés.....	95
4. Analyse quantitative.....	95
- Calcul des facteurs de réponse K_{fi} des gaz analysés.....	95
5. Mise en œuvre du test catalytique.....	96
a) Activation du catalyseur.....	96
b) Formules de calcul utilisées.....	96
➤ Conversion du CH_4 et CO_2	96
➤ Sélectivité relative.....	97
➤ Bilan théorique des produits carbonés.....	97
6. Résultats catalytiques.....	97
a) Mise en régime.....	97

b) Influence de la nature cation intercalé.....	98
c) Influence de la durée de calcination pour le catalyseur Sr(Y)NiAl-HDL...	99
➤ Température de réaction T°= 550°C.....	99
➤ Température de réaction T°= 650°C.....	100
d) Effet de la température de calcination pour Sr(Y)NiAl-HDL.....	100
➤ Température de réaction T°= 550°C.....	100
➤ Température de réaction T°= 650°C.....	100

<i>LES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	103
---	-----

<i>CONCLUSION GÉNÉRALE</i>	105
---	-----

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La majorité des procédés catalytiques fait appel à des catalyseurs polymétalliques ou à des catalyseurs dans lesquels l'élément actif (métal) est accompagné d'autres éléments (dopants, promoteurs...). Dans ces cas, il existe souvent un effet de synergie entre métaux ou entre les métaux et les autres éléments présentant des propriétés différentes et complémentaires, souvent utiles à la réaction envisagée. L'activité du catalyseur est alors d'autant meilleure que la distribution des éléments à sa surface est plus homogène et que les interactions sont plus fortes. Le choix d'un catalyseur, qu'il soit supporté ou non, doit donc prendre en compte ces considérations.

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, les métaux de transition sous diverses formes et différents états d'oxydation ont une place particulière. Celle-ci s'explique par leur grande réactivité, leur activité catalytique dans de nombreuses réactions et leur coût bien inférieur à celui, par exemple, des métaux nobles. Les catalyseurs à base de métaux de transition, notamment sous forme d'oxydes, interviennent ainsi dans de nombreux secteurs économiques très importants comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agrochimie, la pharmacochimie, l'environnement... Cette multiplicité d'applications, liée à leurs caractéristiques chimiques, leur permet d'intervenir aussi bien en catalyse acide qu'en catalyse basique et en catalyse d'oxydoréduction.

La synthèse de ces matériaux hybrides à caractère organique-inorganique ouvre de nombreuses perspectives aussi bien au niveau de la recherche fondamentale qu'au niveau des applications. Ces matériaux généralement obtenus par des procédés dits de «chimie douce» combinent en effet les propriétés des composés organiques ou biologiques à celles des composés inorganiques. Leurs applications sont multiples : catalyseurs ou précurseurs de catalyseurs, matériaux fonctionnels, matériaux nanocomposites, matériaux pour la séparation et pour les biocapteurs...

Les hydroxydes doubles lamellaires, connus aussi sous le nom d'argiles anioniques, font actuellement l'objet d'un vif intérêt en raison des nombreuses propriétés physico-chimiques qu'ils présentent et par conséquent leurs nombreuses applications dans différents domaines. La plupart des applications de ces matériaux sont dans le domaine de la catalyse hétérogène dues à la production de différentes couches de cations et d'anions de couche intercalaire par chimie de synthèse.

Les hydroxydes doubles lamellaires appartiennent à la large famille des argiles anioniques. Leur formule brute peut s'écrire $[M(II)_{1-x} M(III)_x (OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ où M(II) et M(III) sont des cations métalliques à l'état d'oxydation M^{+2} et M^{+3} et A^{n-} est l'anion de compensation permettant l'électroneutralité du matériau [1]. Ces hydroxydes ont une structure très semblable à celle de la brucite ($Mg(OH)_2$) qui présente des feuillets dans lesquels les différents métaux sont distribués de façon homogène (les anions de compensation et les molécules d'eau étant localisés dans l'espace interfoliaire) [2].

Le traitement thermique des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) conduit à la formation d'oxydes mixtes par déshydratation, déshydroxylation des hydroxydes et décomposition des anions de compensation. Du fait de la structure des hydroxydes, les oxydes mixtes obtenus possèdent de très intéressantes propriétés en vue de leur utilisation en catalyse. Ils présentent, comme leurs précurseurs, une distribution régulière des différents métaux qui les composent, favorisant ainsi les interactions intermétalliques; ils sont thermiquement stables, ce qui réduit fortement les phénomènes de frittage qui pénalisent généralement l'activité des catalyseurs; ils possèdent des surfaces spécifiques relativement élevées; et comme la plupart des oxydes, ils possèdent un caractère acido-basique, ainsi que des propriétés rédox [3].

Différentes approches ont été utilisées pour améliorer les propriétés catalytiques des HDL et élargir leur domaine d'application. L'addition de dopants tels les cations des métaux alcalins augmente l'activité catalytique basique des HDL. Il apparaît que la densité des sites basiques et l'activité catalytique augmentent avec la teneur du dopant incorporé. Toutefois les catalyseurs ainsi dopés subissent une désactivation importante au cours des réactions due à la lixiviation des cations. C'est pourquoi, au cours de ce travail, en vue d'obtenir des HDL multicationiques, nous avons adopté une approche différente pour fixer des cations métalliques dans la structure des HDL Ni/Al. Pour cela nous avons utilisé la voie des nanocomposites qui consiste à intercaler, dans l'espace interfeuillelet du HDL hôte, des entités anioniques contenant les cations désirés. Ces espèces anioniques sont obtenues par hydrolyse des cations en présence d'un agent complexant fort (l'edta par exemple). La charge et la taille des colloïdes obtenus dépendent des conditions d'hydrolyse et de complexation.

Ce type d'approche, utilisé pour incorporer des cations dans le HDL du type Ni/Al, présente cependant des limites. Cette voie est basée sur deux principes : (1) la grande aptitude du HDL à retenir de multiples espèces anioniques dans leur espace interfeuillelet et (2) l'aptitude du cation métallique à former des complexes anioniques avec l'agent complexant (l'edta ou le citrate).

Dans ce travail, nous avons préparé des nanocomposites par l'intercalation, dans l'espace inter-feuillet de la structure hôte Ni/Al-HDL, d'anions complexes ou colloïdes obtenus par hydrolyse contrôlée de cations Ba^{2+} , Ca^{2+} et Sr^{2+} en présence de l'éthylène diamine tétra acétate $[edta]^{4-}$ comme agent complexant. L'intercalation se fait par échange anionique en présence des colloïdes. Les propriétés acido-basiques des oxydes mixtes, obtenus après traitement thermique de ces nanocomposites, ont été évaluées dans la réaction modèle : la conversion du 2-méthyle-butyn-3-ol (MBOH). En outre, nous avons testé ces solides dans la réaction du reformage de méthane CH_4/CO_2 .

Les résultats reportés dans ce mémoire s'articulent autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre de ce travail donne un aperçu sur les propriétés texturales et structurales des HDL et leurs usage dans différents domaines.
- Le 2eme chapitre porte sur :
 - ✓ La préparation des nanocomposites utilisant l'échange anionique pour l'intercalation des espèces anioniques.
 - ✓ Caractérisations des composés en utilisant essentiellement les analyses chimiques, la diffraction des rayons X, l'Analyse Thermogravimétrique (ATG), la FT-IR, et le BET.
- Le troisième chapitre sera consacré à l'évaluation des propriétés acido-basiques des oxydes mixtes, obtenus après traitement thermique des nanocomposites, dans la réaction de disproportionation du méthyle-butynol et le reformage de méthane CH_4/CO_2 .

LES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F.Cavani, F.Trifiro, A.Vaccari, Catal. Today, 11 (1991) 173.
- [2] A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, M. L. Ocelli, H. E. Robson Editions, Expanded, Clays and Other Microporous Solids, Vol.2, Reinhold, New York, (1992).
- [3] Rives, V.E., "Layered Double Hydroxydes ; Present and Future", Nova. Sc., New York, 2001.

CHAPITRE *I*

*RECHERCHE
BIBLIOGRAPHIQUE*

PARTIE II : LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

I. INTRODUCTION

Les hydroxydes doubles lamellaires, également appelés argiles anioniques (qui sont moins représentées dans la nature que les argiles cationiques) [1] appartiennent à une large classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique avec une forte capacité à l'insertion d'anions [2]. Ils sont connus depuis plus de 150 ans avec la découverte de l'hydrotalcite, qui constitue avec la sjogrenite, les composés types de cette grande classe de minéraux. Découverts en Suède au milieu du XIX^{ème} siècle, ils doivent leur nom au fait qu'une fois broyés ils ressemblent à du talc.

L'hydrotalcite, le premier hydroxyde lamellaire naturel (figure-1) fut découvert en 1842 en Suède par **Hochstetter** [1-3]. C'est un hydroxycarbonate de magnésium et d'aluminium qui se présente sous forme de poudre blanche ressemblant au talc [4], ensuite en 1865, un autre hydroxycarbonate, composé de magnésium et de fer a été découvert: la pyroaurite (car elle a l'aspect de l'or une fois chauffée), qui plus tard, a été identifié pour être isomorphe de l'hydrotalcite.



Figure 1: Hydrotalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O$.

En 1915, E. Manasse (professeur de minéralogie à l'Université de Florence -Italie -) proposa la première formule pour le composé hydrotalcite naturel [5].

Cette formule $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O$ est la première à mettre clairement en évidence l'importance de la présence d'ions carbonates dans la structure hydrotalcite [6].

Plus tard, s'appuyant sur une étude réalisée en 1930 sur la base d'expérimentations de diffraction des rayons X, Aminoff et Broomè purent identifier la structure double lamellaire des hydrotalcites (figure 2) et montrèrent l'existence de deux polytypes d'hydrotalcite, le

premier de symétrie rhomboédrique (3R) appelé "hydrotalcite", le second de symétrie hexagonale (2H) appelé "manasseite" en l'honneur de E. Manasse [7].

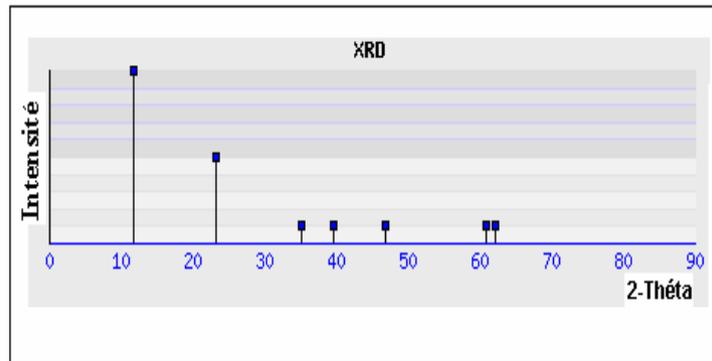


Figure 2 : Ray – X de la structure de l’hydrotalcite [7].

La synthèse de composés de type hydrotalcite fut réalisée, pour la première fois, dès 1942 par Feitknecht [8-9]. Il appela ces composés "doppelschichtstrukturen" (structures doubles couches) encore appelés hydroxydes doubles lamellaires (HDL), en considérant un empilement simple de feuillets de brucite $Mg(OH)_2$ et de feuillets $Al(OH)_3$.

Cette structure simple fut démentie dans les années 1960 par Allmann [10] et Taylor [11] qui se sont appuyés sur une analyse cristallographique d'un monocristal. Ils conclurent que les deux cations (Mg^{2+} et Al^{3+}) étaient situés sur la même couche et montrèrent la présence d'ions carbonates et de l'eau dans le domaine interlamellaire.

II. STRUCTURE DES HYDROXYLES DOUBLES LAMELLAIRES

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des matériaux synthétiques ou naturels constitués de couches positivement chargées contenant des anions de compensation échangeables et des molécules d'eau dans l'espace interlamellaire.

Afin de mieux appréhender l'architecture des hydrotalcites, rappelons les caractéristiques de la structure de type brucite (hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$) dont elle dérive [1]. Celle-ci est constituée par un enchaînement d'octaèdres dont les centres sont occupés par des ions Mg^{2+} et les sommets par des groupements hydroxydes OH^- , chaque ion hydroxyle est partagé entre trois octaèdres [25]. Les octaèdres partagent leurs arêtes et forment ainsi une chaîne infinie de feuillets. Les feuillets sont empilés les uns au-dessus des autres et leur cohésion est assurée par des liaisons hydrogène [26] (Figure 3).

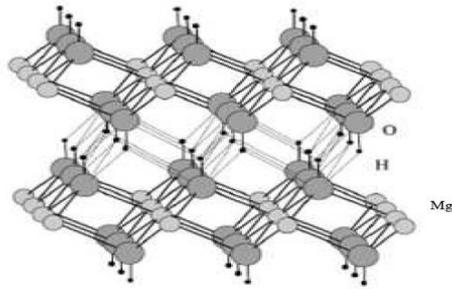


Figure 3: Structure cristalline tridimensionnelle de la brucite $Mg(OH)_2$ [27].

Pour les structures dérivées de l'hydrotalcite, une partie des ions Mg^{2+} de la brucite est remplacée par des cations trivalents (ex: Al^{3+} dans le cas des hydrotalcites et Fe^{3+} pour les pyroaurites) générant ainsi un excédent de charge positive (figure 4). Cette charge positive est compensée par des anions qui se répartissent de manière aléatoire dans le domaine interlamellaire (ions carbonates dans le cas de l'hydrotalcite naturelle par exemple), assurant ainsi la neutralité électrique de l'ensemble. Dans ce domaine interlamellaire se trouve également des molécules d'eau [28].

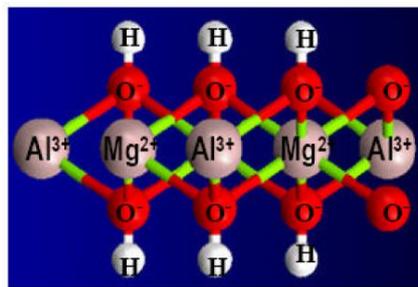


Figure 4: Remplacement des ions Mg^{2+} de la brucite par des ions Al^{3+} .

La cohésion entre les feuilletts et les inter-feuilletts met en jeu une combinaison complexe d'effets électrostatiques et des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles, les anions et les molécules d'eau (Figure 5). Les liaisons hydrogène sont soumises à des modifications constantes dans le temps ce qui donne aux inter-feuilletts une structure désordonnée [29].

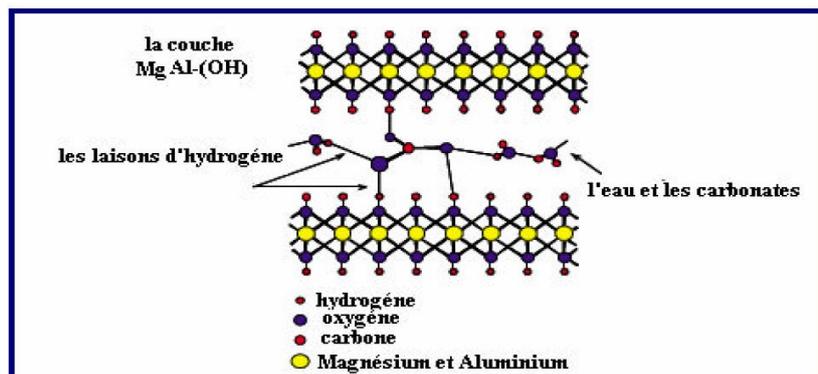


Figure 5 : Schéma des liaisons hydrogène de la structure hydrotalcite [30].

Dans l'espace interfeuillelet de la structure hydrotalcite se trouve des espèces anioniques (qui assure la neutralité électrique de l'ensemble), ils sont intercalées conjointement à des molécules d'eau [31]. Les anions de compensation (organiques et inorganiques) et l'eau peuvent "circuler" assez librement dans le domaine interlamellaire après rupture des liaisons hydrogène.

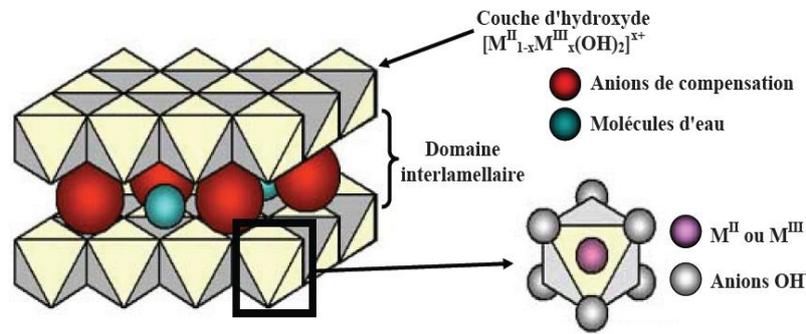
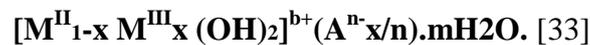


Figure 6: Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite d'après A. de Roy et coll [28].

II. 1. FORMULE GÉNÉRALE ET COMPOSITION CHIMIQUE

Dans l'hydroxyde double lamellaire, une fraction du métal divalent est substituée par un métal trivalent conduisant ainsi à la formation d'une structure lamellaire dans laquelle les couches positives ordonnées sont séparées les unes des autres par une couche désordonnée constituée d'anions et de molécules d'eau. La structure résultante possède donc des couches positives et négatives qui s'alternent.

D'après l'ensemble de ces considérations, les HDL ayant une structure type hydrotalcite peuvent être alors définis par la formule suivante:



Avec :

- M^{II} un métal divalent tel Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}
- M^{III} un métal trivalent comme Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ...
- A^{n-} étant l'anion de compensation (CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , ...).
- La valeur de x représente une partie des cations métalliques trivalents substitués dans les couches d'hydroxyde, il est défini par le rapport « $x = M^{3+} / M^{2+} + M^{3+}$ » [34].
- m est le nombre de molécules d'eau présentes dans les couches d'hydrotalcite.

Dans cette formule chimique $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x (OH)_2]^{x+}$ donne la composition du feuillet de l'hydrotalcite et $(A^{n-} x/n).mH_2O$ donne la formule de l'espace inter-feuillelet.

Pour obtenir une structure de type hydrotalcite, il est nécessaire que la valeur x soit comprise entre 0,1 et 0,5 [35], mais l'obtention d'une structure pure n'est possible que pour des valeurs x restreintes entre 0,20 et 0,33 [36]. En effet, pour des valeurs x hors de cet intervalle, on obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes (mélange de phases) [37,38]. Lorsque l'ion trivalent est Al^{3+} et l'ion divalent est Mg^{2+} , des valeurs élevées de x entraînent la formation de phases $Al(OH)_3$ et, inversement, des valeurs faibles de x entraîne la formation de domaines $Mg(OH)_2$.

Les hydroxydes doubles lamellaires offrent par le choix des éléments constitutifs de la structure un large éventail de possibilités pour varier la nature du support, des anions de compensation et leur teneur, ainsi que pour le contrôle des interactions ou des coopérations entre les anions et le support.

a) Nature des cations M^{+II} et M^{+III}

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former des hydroxydes doubles lamellaires (Figure 7). Les feuillettes les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium (M^{+II}) et d'aluminium (M^{+III}), comme dans l'hydrotalcite naturelle. Néanmoins, d'autres cations peuvent être associés (Ni^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ...etc) [39-40]. La littérature rapporte aussi l'existence d'hydroxydes doubles lamellaires constitués de trois ou quatre cations différents [41] ou impliquant un cation monovalent comme dans les composés de type $[LiAl_2(OH)_6]^+ [1/nA^{n-}.mH_2O]^-$ [29].

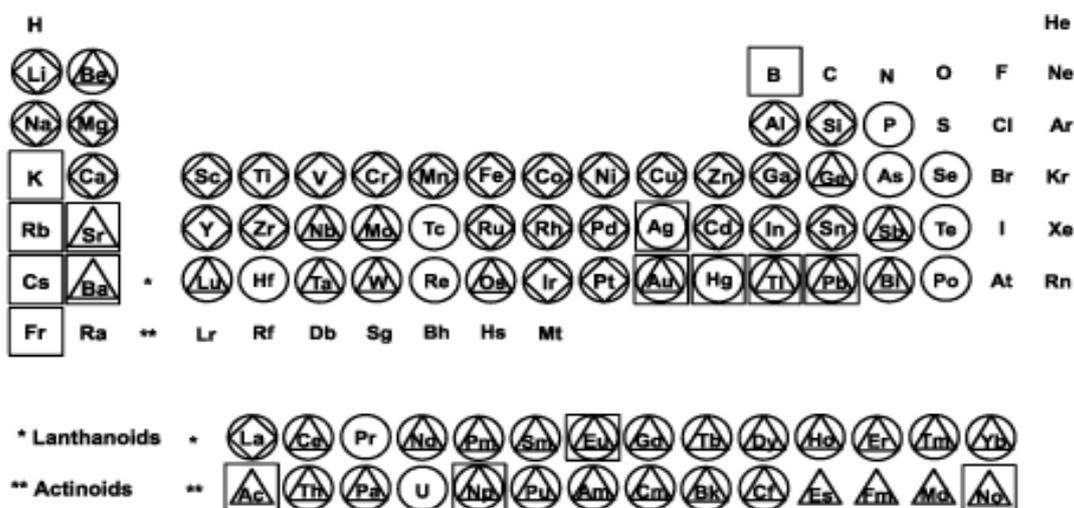


Figure 7 : Les métaux dans les couches d'HDL d'après Bravo Suarez [41] (◇: reportés dans la littérature, △: reportés dans des brevets, □: différence de rayon ionique métal / $Mg^{2+} > 50\%$, m: différence de rayon ionique métal / $Mg^{2+} < 50\%$).

Les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium, peuvent conduire à la formation d'HDL. Ainsi, ils sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite. Le tableau 1 ci-dessous, regroupe certains cations divalents et trivalents susceptibles d'intervenir dans une structure de type HDL, comme recensés dans la littérature et de nombreux brevets [1,42].

Tableau 1 : Rayons ioniques de quelques cations déjà utilisés pour l'élaboration de matériaux type hydrotalcite.

M(II)	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
Rayon ionique (Å)	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
M(III)	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
Rayon ionique (Å)	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

Il a été montré que les cations divalents et trivalents comme Al^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} dont le rayon ionique est proche de celui de Mg^{2+} peuvent facilement se substituer à ceux-ci et occuper les emplacements octaédriques des feuillets plans [43]; ces cations sont de ce fait trouvés couramment dans les hydroxydes doubles lamellaires.

L'ion Be^{2+} a un rayon ionique trop faible en comparaison du magnésium pour être susceptible d'occuper le centre des sites octaédriques; les rayons ioniques de Ca^{2+} et Ba^{2+} sont quant à eux trop importants. Ces métaux formeront donc des composés de structures différentes [9, 23]. Cependant, des composés synthétiques et naturels de structure de type hydrotalcite possédant de petite proportion de Ca^{2+} (calumites) au sein des sites octaédriques ont été découverts par Allmann [44] et développés plus tard par Drits et coll..

Les HDL peuvent contenir tous les types de cations métalliques divalents (de Mg^{2+} à Mn^{2+}), à l'exception des ions Cu^{2+} qui malgré un rayon ionique convenable ne forment des HDL purs qu'en compagnie d'un autre cation divalent M(II) (ex: Mg^{2+} , Co^{2+} ou Zn^{2+}). Pour cela le rapport $Cu^{2+} / M(II)$ doit être inférieur ou égal à 1 [45]. Ce comportement du cuivre (comme des ions d'autres métaux: Cr^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{3+}) provient de **l'effet Jahn Teller**.

Concernant les cations trivalents, à l'exception de V^{3+} et Ti^{3+} qui ne sont pas stables à l'air, tous les cations possédant un rayon ionique compris entre 0,5 et 0,8 Å conduisent à la formation de d'hydroxydes doubles lamellaires.

b) Nature des anions de compensation

Les hydroxydes doubles lamellaires présentent une grande anisotropie de leurs liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, faibles pour la cohésion entre les feuillets. Cette caractéristique permet d'intercaler dans l'espace interlamellaire une grande variété d'espèces chimiques, tant inorganiques qu'organiques et des complexes organométalliques ainsi que des molécules biologiques, permettant de modifier la réactivité du matériau [2,47]. Seules des espèces anioniques pouvant être intercalées dans les HDL, les cations de métaux de transition ou de métaux nobles devront donc être préalablement complexés pour former les entités anioniques voulues. La composition de ces dernières constitue à priori une méthode idéale de contrôle de la distribution et de la taille des particules.

Il n'y a pratiquement aucune contrainte quant à la nature de l'anion qui va compenser l'excès de charge positive du feuillet type brucite tant qu'il ne forme pas de complexes forts avec les cations présents. Le problème essentiel réside dans la préparation de composés purs et bien cristallisés. À ce titre, la préparation d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions de compensation différents de CO_3^{2-} est difficile car il faut s'affranchir de toute contamination de CO_2 provenant de l'atmosphère ambiante. Un autre type de difficulté intervient avec l'instabilité de certains anions dans la gamme de pH imposée durant la synthèse des matériaux hydrotalcites. Cependant il est nécessaire que :

- o Ces anions soient stables dans les conditions opératoires.
- o Que ces anions ne présentent pas de contrainte stérique ou géométrique.

Il faut noter aussi que l'insertion de molécules polaires de grande taille est réalisable, particulièrement lorsque les feuillets sont préalablement écartés par introduction d'anions volumineux (téréphtalate, succinate....) [48,49]. Ci-dessous une liste non exhaustive des anions (organiques et inorganiques) pouvant enrichir la composition des HDL [1]:

- o Des anions inorganiques: F^- , Cl^- , I^- , $(\text{ClO}_4)^-$, $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{ClO}_3)^-$, $(\text{IO}_3)^-$, OH^- , $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, $(\text{WO}_4)^{2-}$, $(\text{CrO}_4)^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$...
- o Des hétéropolyacides : $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$...
- o Des acides organiques : adipique, oxalique, succinique, malonique ...
- o Des composés lamellaires: le minéral chlorite $(\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6)^+[\text{Mg}_3(\text{OH})_2/\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]^-$.
- o Des Cyanocomplexes (en électrochimie) : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$...

Le nombre, la taille, l'orientation, et la force des liaisons entre les anions et les groupements hydroxyles de la couche type brucite déterminent l'épaisseur du domaine interlamellaire.

c) La valeur x

Les compositions les plus probables des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) correspondent à une valeur de x comprise entre 0,2 et 0,33 dans la formule générale $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x (OH)_2]^{b+} (A^{n-} x/n).mH_2O$. Des hydroxydes doubles lamellaires avec une valeur de x en dehors de ces limites ont été rapportés dans la littérature, mais sans certitude concernant leur pureté.

$$X = \frac{M^{+3}}{M^{+2} + M^{+3}}$$

Quelques valeurs possibles de x recensées dans la littérature sont répertoriées dans le tableau ci - après.

Tableau 2 : Valeurs de x permettant l'obtention de phases HDL pures.

Intervalle de valeurs de x	Composé	Auteurs
0,25-0,44	MgAlOH	Pausch et coll. [50]
0,20-0,33	MgAlClO ₄	Brindley et coll. [51]
0,10-0,33	MgAlCO ₃	Miyata et coll. [52]
0,17-0,33	NiAlCO ₃	Sato et coll. [53]
0,25-0,35	ZnCrCO ₃	Del Piero et coll. [54]

d) Proportion d'eau dans le domaine interlamellaire

Des molécules d'eau sont également situées dans le domaine interlamellaire, dans les sites inoccupés par les anions de compensation. Généralement, la quantité d'eau est déterminée par la perte de masse mesurée grâce à des analyses thermogravimétriques. Cependant, il est également possible de retrouver une estimation quantitative "maximal" d'eau en se basant sur le nombre de sites présents dans le domaine interlamellaire auxquels sont soustraits les sites occupés par les anions.

Plusieurs modes de calcul de cette estimation quantitative sont envisageables et différentes formules ont été rapportées dans la littérature et peuvent être utilisées en l'état.

Sur la base des travaux de Miyata [14,55], une formule générale assez simple peut être avancée:

$$m = 1 - N \times \frac{x}{n}$$

Avec N = nombre de sites occupés par les anions,
 n = charge de l'anion,
 $x = M(\text{III})/(M(\text{II})+M(\text{III}))$ (rapport atomique).

En considérant l'exemple d'une hydrotalcite avec des ions carbonates en tant qu'anions de compensation, la formule se simplifie à :

$$m = 1 - 3 \times \frac{x}{2}$$

Par exemple, en se basant sur cette formule, pour le composé $\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2\text{CO}_3$, m est égal à 0,625. Ramené à des valeurs entières, cela donne la formule suivante: $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. La valeur relative m calculée à partir des travaux de Miyata ($m_{\text{relative}} = 5$) est donc supérieure à celle mesurée pour l'hydrotalcite naturelle ($m_{\text{relative}} = 4$). Comme l'atteste ces résultats, cette méthode de calcul (et beaucoup d'autre qui ont été rapporté dans la littérature) n'est donc pas totalement fiable et il est donc très difficile d'estimer, à priori, la quantité d'eau réelle localisée dans le domaine interlamellaire.

e) Polytypes minéraux des hydrotalcites

S'appuyant sur une étude d'expérimentations de diffraction des rayons X, Aminoff et Broomè montrèrent l'existence de deux polytypes d'hydrotalcite, le premier de symétrie rhomboédrique (3R), le second de symétrie hexagonale (2H).

Les HDL présentent une large gamme de composition due à la nature et au contenu en cations des feuillets, au type et à la charge des anions de compensation et au contenu en H_2O interlamellaire qui peuvent être grandement variés. De plus, la morphologie et la taille des cristaux peuvent être ajustées par les conditions de synthèse, cela justifie le grand nombre de polytypes des composés type hydrotalcite.

Plusieurs séquences d'empilement des feuillets sont montrées conduisant respectivement à des polytypes hexagonaux (2H) et rhomboédrique (3R).

Il est clair que la structure moléculaire de l'anion et de son orientation dans l'espace interlamellaire influe sur le type d'empilement mais aucun résultat, jusqu'ici, montre clairement cette relation. La présence de molécules d'eau dans l'interfeuille est également un facteur déterminant vu que de nombreux "polytypes" dépendent du taux d'hydratation.

Quelques exemples de polytypes sont cités dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3: Exemples de polytypes des hydrotalcites [3].

Année de découverte	Nom du minéral	Polytype	Formule chimique
1842	Hydrotalcite	3R	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O.$
1865	Pyroaurite	3R	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O.$
1900	Sjögrenite	2H	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O.$
1940	Manasseite	2H	$Mg_6Al_2(OH)_{12}CO_3, 4H_2O .$
1941	barbertonite	2H	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O .$
1957	Takovite	3R	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3, 4 H_2O .$
1967	Reevesite	3R	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O .$
1982	Chlormagaluminite	2H	$Mg_6Al_2(OH)_{12}(Cl,CO_3) , 4H_2O .$
1997	Zaccagnaite	2H	$Zn_4Al_2(OH)_{12}CO_3, 4H_2O .$
1997	Quintinite – 3T	3R	$Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3, 4H_2O .$
1998	Charmarite 2H,3T	2H, 3R	$Mn_4Al_2(OH)_{12}CO_3, 4H_2O .$
2000	Woodallite	3R	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}Cl_2, 4H_2O .$

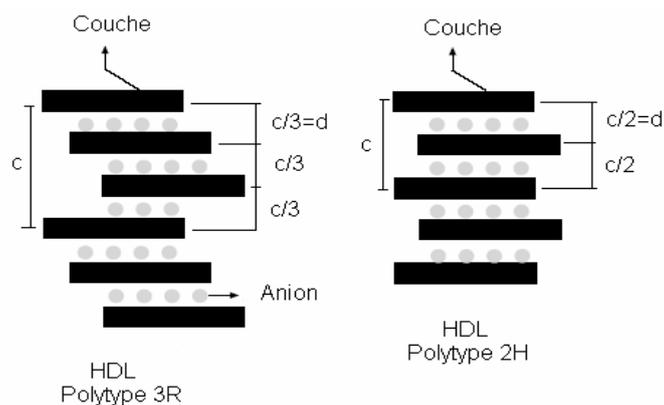


Figure 8 : Différence entre les polytypes 3R et 2H d'hydroxyde double lamellaire.

III. PROPRIÉTÉS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

Les principales propriétés des HDL, d'après les données de la littérature [56] sont comme suit:

- Une composition chimique large faite de couche intercalaire basée sur la combinaison multiple de cations divalent et trivalent (M^{II+} , M^{III+}).
- Des propriétés basiques liées à l'électronégativité de ces cations.
- Une structure ouverte dans la quelle on peut intercaler de grandes molécules anioniques.
- Une texture réglable commandée par le processus et les conditions de synthèse.

Le traitement thermique des hydroxydes doubles lamellaires conduit à la formation d'oxydes mixtes, ces oxydes possèdent de très intéressantes caractéristiques [57]:

- Une distribution régulière des différents métaux qui les composent, favorisant ainsi les interactions intermétalliques.
- Une stabilité thermique, ce qui réduit fortement les phénomènes de frittage.
- Une grande surface spécifique de 100-300 m^2/g .
- Ils possèdent un caractère acido-basique, ainsi que des propriétés rédox.
- L' « effet de mémoire », qui permet la reconstruction de la structure lamellaire originale perdue après traitement thermique (calcination) à une température ne dépassant pas 450°C, par contact avec les solutés. Cette Propriété permet la régénération de l'hydrotalcite une fois qu'elle a été utilisée pour l'adsorption [58].
- Les effets synergétiques entre les couches qui résultent de l'inter dispersion intime augmente probablement l'efficacité et le nombre de sites d'échange anionique.
- Des excellentes propriétés d'échange anionique qui permet l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganique (figure 9).

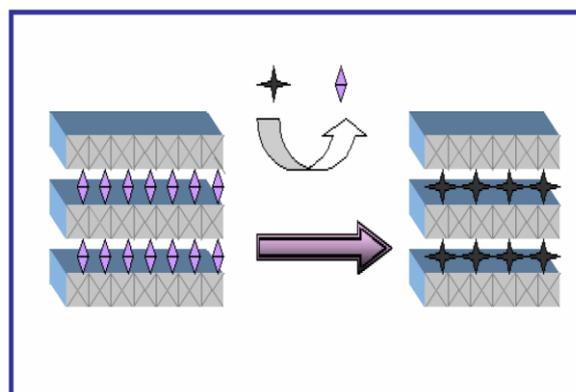


Figure 9 : Intercalation par substitution des anions.

Pour ce qui concerne les propriétés de texture des HDL, la bonne cristallinité avec les propriétés de texture réglables sont essentielles pour leur usage comme additifs dans diverses formulations catalytiques et polymères. La connaissance de la morphologie de particules, de la surface spécifique et du réseau de pores est d'importance primordiale pour comprendre leur comportement afin de moduler et améliorer leurs propriétés, par exemple, en conservant des catalyseurs et des adsorbants [59].

IV TRAITEMENT THERMIQUE DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

La calcination des hydrotalcites conduit à leur déshydratation puis à la déshydroxylation et décarboxylation qui s'accompagne par l'effondrement de la structure lamellaire. La calcination peut conduire aux oxydes mixtes (comme les spinelles de formule $M^{+II} M_2^{+III} O_4$) quand la température est suffisamment élevée (figure 10).

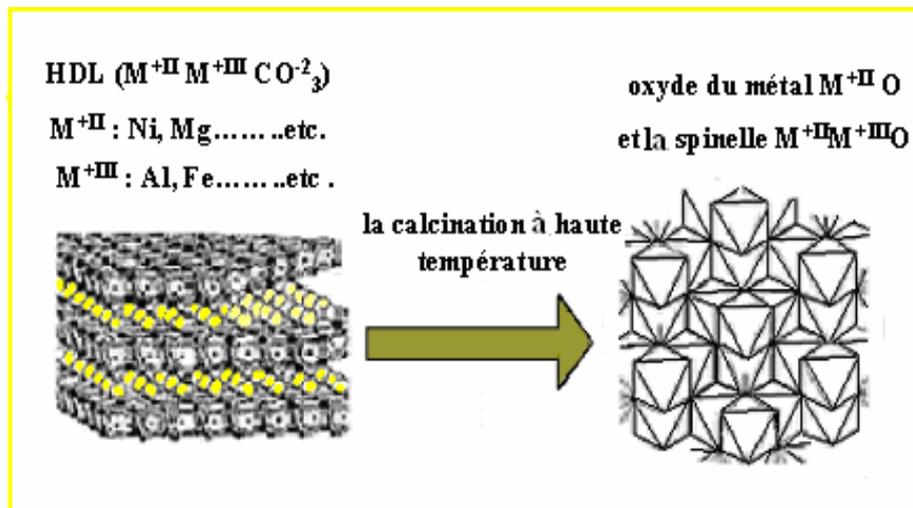


Figure 10 : Schéma présente la structure des HDL après calcination aux températures élevées.

La décomposition thermique de l'hydrotalcite peut être décrite comme mécanisme en deux étapes. Quand l'hydrotalcite est chauffée sous air jusqu'à 500°C, elle est transformée en oxyde de Mg-Al. Dans ce cas, l'hydrotalcite peut être reconstruite par hydratation simple.

Aux températures supérieures à 500°C, elle commence à produire l'oxyde de magnésium, MgO et la spinelle $MgAl_2O_4$. Si l'hydrotalcite est thermiquement traitée aux températures supérieures à 800°C, l'hydrotalcite ne peut être reconstruite plus, comme le composé principal s'avère être une spinelle (figure 11).

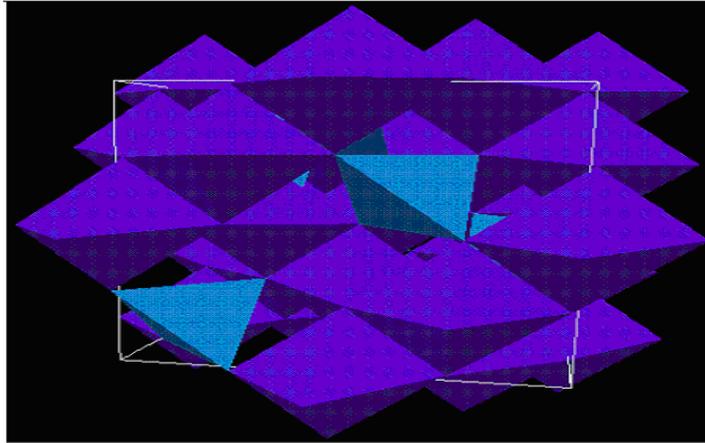


Figure 11 : La structure du spinelle.

La décomposition thermique des composés les plus habituels, contenant l'anion de carbonate, implique la déshydratation, la déhydroxylation et la décarbonisation successives. Pendant ce processus, une série de métaphases est formée, chacune d'elle avec la structure spécifique et le comportement dans la réhydratation [43].

V. LES HDL EN CATALYSE HÉTÉROGÈNE

Les hydroxydes doubles lamellaires et plus particulièrement les oxydes mixtes résultant de leur calcination trouvent de nombreuses applications industrielles en catalyse hétérogène et en trouveront sûrement d'autres dans le futur dans des domaines encore inexplorés. De plus, bien que la littérature disponible les concernant soit moins importante que celles des argiles cationiques, les argiles anioniques (le plus souvent des hydrotalcites Mg-Al) sont les précurseurs prometteurs de catalyseurs multi-composants pour des réactions catalytiques d'intérêt industriel. Les hydrotalcites synthétiques Mg-Al ont été, à ce titre, souvent comparées à des solides de force basique modérée tels que les zéolithes Y, par exemple des systèmes CsY ou des sépiolites à base de Césium [44].

Ces matériaux suscitent en effet un vif intérêt en catalyse à divers titres. Les premiers travaux accomplis par Reichle dans les années 1980 [45,46] utilisaient les oxydes mixtes Mg(Al)O obtenus par décomposition thermique de l'Hydrotalcite (Mg/Al-CO₃) dont les propriétés sont voisines de celles de MgO, avec des surfaces spécifiques généralement plus élevées.

C'est en catalyse basique que le plus grand nombre de travaux est encore réalisé. Les matériaux type hydrotalcite deviennent actifs en tant que catalyseurs solides basiques vers 673K et donnent des oxydes mixtes déshydratés et déshydroxylés [43].

Les réactions à assistance basique étudiées concernent souvent les réactions de condensation:

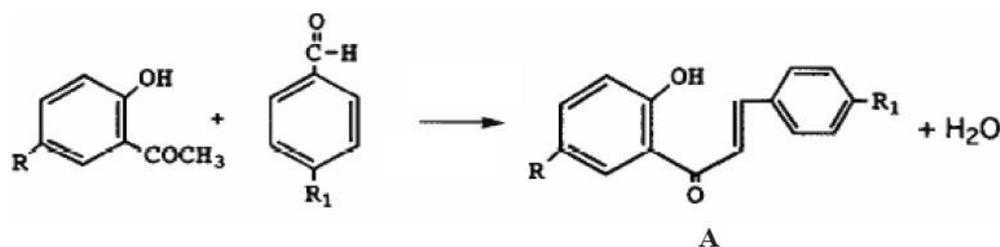
- auto-condensation de l'acétone [47], de l'acétaldéhyde [48] ou du butyraldéhyde[49],
- réactions de condensation entre aldéhydes comme le benzaldéhyde et l'acétone [50], comme des acétophénones substituées [51] ou encore l'heptanal [52],
- condensation de l'acétone et du citral [53].

La réaction de condensation de l'acétaldéhyde est parmi les réactions les plus étudiées. Plusieurs travaux récents traduisent la grande activité catalytique et la haute sélectivité des oxydes mixtes provenant de la calcination d'hydroxydes doubles lamellaires lors de cette réaction en comparaison de catalyseurs "classiques".

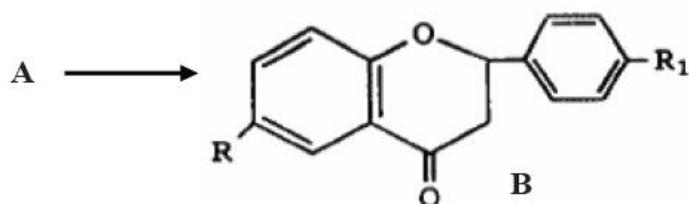
L'intérêt des hydrotalcites comme catalyseurs a été également mis en avant pour d'autres types de réaction de condensation telle que la condensation de Claisen-Schmidt, ou de Knoevenagel [54]. Récemment, Climent et coll. [55] ont étudié l'influence du mode de synthèse des hydrotalcites sur ses propriétés catalytiques en s'appuyant sur des réactions de condensation de Knoevenagel et de condensation de type citral-acétone.

Les oxydes mixtes sont aussi fréquemment utilisés comme catalyseurs pour les réactions d'addition de Michael. Choudary et coll. [56] ont montré que les hydrotalcites Mg-Al réhydratées étaient de très bons catalyseurs sélectifs pour ce type de réaction alors que les hydrotalcites non réhydratées restaient inactives. Cependant les travaux de Prescott et coll. [57] nuancent sensiblement ces premiers résultats et montrent une grande activité catalytique et une grande sélectivité des hydrotalcites qu'elles soient calcinées ou non.

Dans un domaine différent, Climent et coll. ont aussi utilisé des hydrotalcites Mg-Al calcinées en tant que catalyseurs pour des réactions de condensation de type Claisen-Schmidt.



Le premier produit A est ensuite isomérisé en flavone (B) à l'air à 423K.



A côté de leur caractère acido-basique utilisé dans les réactions de condensation, les oxydes mixtes issus d'HDL présentent des propriétés rédox qui sont notamment utilisées lors

de réactions type "steam reforming" [58] (reformage à la vapeur d'eau, le plus souvent du méthane) pour l'éventuelle alimentation de piles à combustibles.

Rapidement les applications catalytiques ont également exploité les propriétés redox de HDL contenant des cations de métaux de transition et plus tard de HDL contenant des cations de métaux nobles publiés par le groupe de Basile et Vaccari [59].

Les HDL de type Ni/Al correspondant au minéral naturel Takovite ou de type Ni/Mg/Al ont surtout été étudiés [60,61] pour notamment les réactions d'oxydation catalytique partielle (OCP) et de reformage du méthane par CO_2 [62,63] et plus tard pour des réactions d'hydrogénation sélectives.

VI SYNTHÈSE DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

Les propriétés chimiques très intéressantes des hydroxydes doubles lamellaires (échange anionique, adsorption, porosité) dépendent fortement de la méthode de synthèse de ces matériaux.

L'examen de la littérature a montré que les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) étaient, dans la plupart des études, synthétisés sous forme de poudre par voie chimique. L'avantage majeur de cette voie de synthèse réside dans la possibilité d'obtention de quantités assez importantes de produit, ce qui peut rendre plus aisées certaines analyses.

Plusieurs méthodes de synthèse sont disponibles pour la préparation des argiles anioniques. En effet, la précipitation à pH constant [64] (également nommée coprécipitation), la précipitation à pH variable [65], l'échange d'anions [66], la synthèse par voie sol-gel [67], la croissance hydrothermale [68], la méthode urée [69], ou encore la synthèse électrochimique [70] permettent d'élaborer des HDL. Cependant, il apparaît que la coprécipitation est la technique la mieux adaptée et la plus simple pour préparer de grandes quantités d'argiles anioniques avec très peu de contraintes expérimentales.

Durant la synthèse, L'anion de compensation introduit dans l'HDL doit être l'espèce majoritaire dans les solutions de réactifs (afin que son insertion dans le domaine interlamellaire soit optimale) et avoir une grande affinité avec le composé lamellaire. De plus, les plus grandes précautions doivent être prises afin d'éviter que les anions des solutions métalliques ne contaminent les HDL élaborés pour lesquels les anions de compensation sont des ions carbonates.

La synthèse d'HDL devient particulièrement critique lorsque l'anion de compensation n'est pas $(\text{CO}_3)^{2-}$. En effet, le dioxyde de carbone de l'air ambiant peut très facilement s'insérer

dans la structure du fait de son fort pouvoir oxydant ; il faut donc généralement avoir recours à des techniques d'échange d'ions sous atmosphère contrôlée (flux de diazote).

VI. 1. La coprécipitation directe

La coprécipitation est la méthode de synthèse la plus utilisée; elle permet d'obtenir des hydroxydes doubles lamellaires avec une grande variété de cations et d'anions dans les feuillets et les inter-feuillets [71]. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée de cations métalliques par ajout d'une solution alcaline contenant l'anion à intercaler à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates [72].

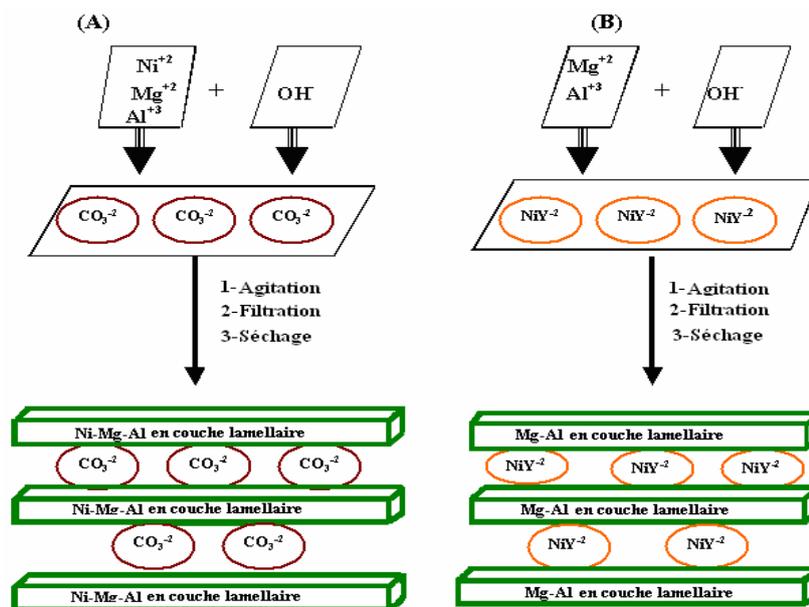


Figure 12 : Exemples de matériaux préparés par la méthode de co-précipitation

(A): NiMgAl-CO₃⁻², (B): MgAl-NiY⁻²

Les cations divalents et trivalents proviennent de sels métalliques dans lesquels les contre-ions sont généralement des ions chlorure ou nitrates car ceux-ci s'incorporent peu dans les interfeuillets, à l'inverse d'anions divalents comme les ions carbonate. Les ions carbonate peuvent être ajoutés à la solution ou apportés involontairement car ils résultent de la neutralisation du CO₂ dissous par les solutions basiques. En fait, il est nécessaire de travailler sous atmosphère inerte si on veut synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires sans ions carbonate dans les inter-feuillets.

Les meilleurs résultats de synthèse s'obtiennent en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante.

Afin d'assurer la précipitation simultanée des différents cations métalliques, il est nécessaire de travailler à un pH supérieur - ou au moins égal- au pH de précipitation de l'hydroxyde le plus soluble [1]. Le tableau 4 reporte les pH de précipitation des hydroxydes des cations les plus couramment rencontrés dans les hydroxydes doubles lamellaires.

Tableau 4 : pH de précipitation d'hydroxydes de cations divalents et trivalents [1].

Cations	pH pour 10^{-2} mol L ⁻¹	pH pour 10^{-4} mol L ⁻¹
Al ³⁺	3,9	8,0
Cr ³⁺	5,0	9,5
Zn ²⁺	6,5	8,0
Ni ²⁺	7,0	8,5
Fe ²⁺	7,5	9,0
Fe ³⁺	2	2,7
Ca ²⁺	12,5	13,5
Mg ²⁺	9,5	10,5

Concernant cette méthode de synthèse, Trois procédures distinctes peuvent être utilisées:

a) Méthode de coprécipitation à basse sursaturation

Cette méthode est la plus couramment utilisée pour la synthèse d'HDL. Les agents de précipitation basiques (NaOH et Na₂CO₃ par exemple) sont lentement mélangés aux sels métalliques, le pH étant maintenu constant. Les conditions généralement retenues sont les suivantes: la gamme de pH entre 7 et 10 avec la température pouvant varier entre 25°C et 70°C et des débits d'écoulement des solutions qui restent très faibles. Ces conditions de synthèse favorisent des structures mieux cristallisées, les cristallites finales étant relativement de petite taille [73]. Ce mode opératoire fait que l'anion à intercaler est en excès, ce qui peut conduire à sa présence quasi-exclusive dans les inter-feuillets de l'hydroxyde double lamellaire formé.

De nombreux hydroxydes doubles lamellaires avec divers anions intercalés tels que CO₃²⁻ [74] NO³⁻ [75] et [Ni (EDTA)]²⁻ [76] ont été ainsi préparés par coprécipitation à basse sursaturation.

Bröcker et coll. [77] réalisèrent par cette méthode une des toutes premières synthèses de l'HDL NiAlCO_3 en 1972 ou encore Woltermann qui synthétisa ZnAlNO_3 dans les mêmes conditions.

L'intérêt de la coprécipitation à basse sursaturation est qu'elle conduit à des composés mieux cristallisés que la coprécipitation à sursaturation élevée grâce à l'ajout lent du (des) réactif(s) (base principalement) et au contrôle du pH.

Cette méthode est la plus couramment utilisée lorsqu'il s'agit d'intercaler dans les interfeuillettes des hydroxydes doubles lamellaires, des biomolécules telles que les acides aminés, les monophosphates de nucléoside, l'acide désoxyribonucléique (ADN), les vitamines (A, C, E). Elle permet en effet de travailler à pH contrôlé, en évitant des pH trop basiques qui pourraient conduire à la dénaturation des biomolécules.

b) Méthode de coprécipitation à sursaturation élevée

Les espèces métalliques sont ajoutées aux agents de précipitation très rapidement à pH constant. Les synthèses réalisées dans ces conditions donnent généralement des matériaux peu cristallisés [78]. L'excès de base initial induit l'existence d'un nombre élevé de germes de cristallisation, ce qui conduit à la formation d'hydroxydes doubles lamellaires mal cristallisés; il peut également favoriser dans certains cas, la formation d'autres composés (oxydes/hydroxydes métalliques). Un traitement thermique après coprécipitation améliore la cristallinité des hydroxydes doubles lamellaires mais il ne permet pas d'éliminer les autres composés présents.

c) Méthode de coprécipitation par séparation de la nucléation et du vieillissement

Dans le procédé conventionnel de coprécipitation, divers phénomènes interviennent en même temps : nucléation, croissance, agglomération, rupture, maturation d'Ostwald. La coprécipitation par séparation consiste à réaliser le mélange et la nucléation dans un temps très court puis à mettre les germes de nucléation dans des conditions telles que seule l'étape de vieillissement intervienne [79].

Cette méthode permet d'obtenir des cristallites de forme et de taille homogènes ; elle a été notamment utilisée pour produire des hydroxydes doubles lamellaires avec le cation divalent Cu, difficiles à synthétiser par les autres méthodes [80].

Le tableau 5 ci-dessous résume les facteurs prédominants lors des synthèses d' HDL et les caractéristiques intrinsèques importantes de ces matériaux [1]. Le mauvais contrôle d'un de ces paramètres a des conséquences sensibles sur l'état de cristallinité, la nature et la pureté du matériau élaboré.

Tableau 5 : Facteurs influençant l'architecture de type hydrotalcite.

Facteurs liés à la structure	Facteurs liés à la préparation
Taille du cation	pH
Rapport des concentrations relatives M(II)/M(III)	Méthode de précipitation
Stereochimie du cation	Concentration des réactifs
Mélange de cations	Température et vieillissement
Nature de l'anion	Lavage, séchage et élimination d'impuretés

VI.2. L'échange anionique

La méthode d'échange anionique est la seule voie de synthèse possible lorsque l'hydroxyde double lamellaire ne peut pas être formé directement. C'est le cas par exemple lorsqu'il y a réaction entre un des cations métalliques et l'anion à intercaler. Cette méthode consiste à former dans une première étape un hydroxyde double lamellaire avec les cations métalliques du composé final et un anion présentant une faible affinité pour l'intercalation (X^{m-}).



La seconde étape correspond à l'échange anionique entre X^{m-} et A^{n-} l'anion qu'on désire intercaler dans le composé final :



La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillet est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillelet sont cassées. Il est à noter que les échanges s'effectuent plus facilement à partir de phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celle des ions Cl^- et CO_3^- .

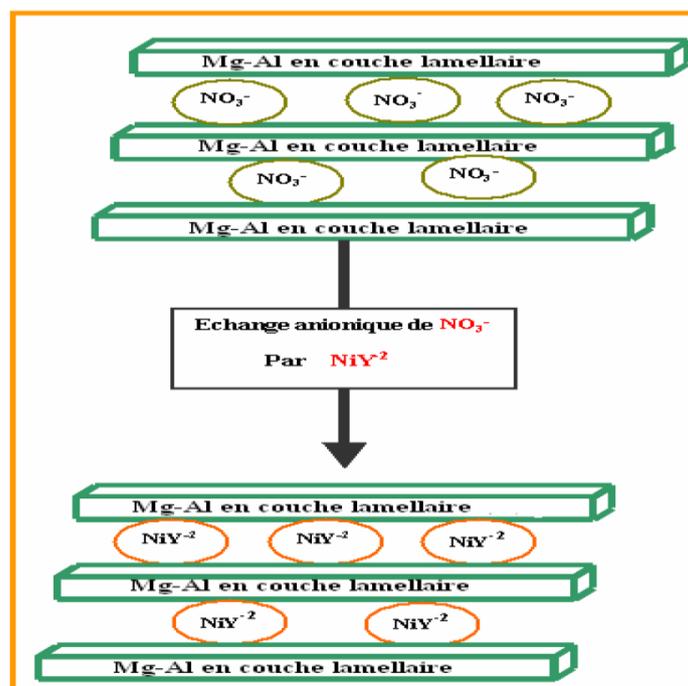


Figure 13 : La préparation de MgAl- NiY^{2+} par la méthode d'échange anionique.

La méthode d'échange anionique a été proposée pour la première fois par Bish [81] qui a démontré l'existence d'un échange anionique entre les ions carbonate et les ions chlorure, nitrate, bromure et sulfate. Pérez a également mis en évidence un tel échange entre les ions de l'EDTA et les ions nitrate en partant du précurseur Zn-Al- NO_3 via l'analyse par diffraction des rayons X du composé formé. Une représentation schématique de la structure du composé a été proposée [82] (Figure 14).

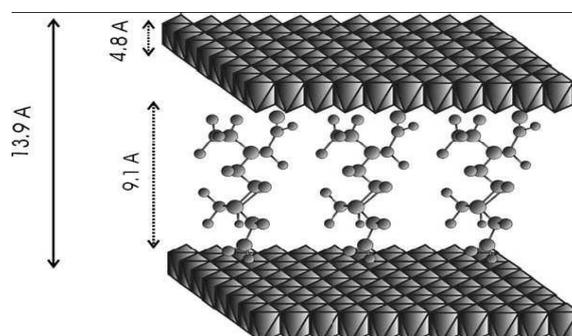


Figure 14 : Schéma de structure de l'hydroxyde double lamellaire Zn-Al-EDTA [82].

D'un point de vue thermodynamique, l'échange anionique dépend principalement de la différence d'interactions électrostatiques entre les feuillets chargés positivement et les anions X^{m-} et A^{n-} et dans une moindre mesure, de l'énergie libre impliquée dans les changements d'hydratation [18].

Les facteurs ayant une influence sur l'échange anionique sont les suivants :

- L'affinité pour l'anion entrant

L'affinité augmente avec la densité de charge de l'anion entrant, c'est à dire avec une augmentation de la charge de l'anion et une diminution de son rayon ionique. L'affinité diminue ainsi dans l'ordre : $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$ pour les anions inorganiques divalents et $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$, pour les anions inorganiques monovalents. Il a été aussi montré que la co-intercalation d'un second anion avait peu d'influence sur cette classification [83]. La position dans le classement des ions nitrate et chlorure justifie le fait qu'ils sont habituellement employés comme anions sortants [82,84] et comme contre-ions des sels métalliques utilisés pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.

- Le milieu d'échange

Un milieu aqueux favorise l'échange des anions inorganiques, un milieu organique celui des anions organiques [84].

- Le pH

Le pH peut avoir une influence dans le cas où les anions sortants sont des bases faibles (téréphtalate, benzoate...), Une diminution du pH de la solution induit en effet un affaiblissement des interactions entre les feuillettes de l'HDL et l'anion intercalé ce qui conduit à la formation de l'acide conjugué correspondant [18] et à l'entrée d'un autre anion présent dans la solution. Si cet autre anion est aussi une base faible, il doit avoir nécessairement une valeur de pKa plus petite que l'anion sortant. Enfin, il faut souligner que la valeur de pH doit être choisie de sorte à éviter une dissolution importante de l'HDL qui est possible lorsque le pH est abaissé.

- La composition chimique des feuillettes

La composition chimique des feuillettes de l'HDL a une influence sur la densité de charge des feuillettes et sur leur état d'hydratation, affectant de ce fait le procédé d'échange ionique.

- La température

En général, une augmentation de la température favorise l'échange ionique [85], mais celle-ci doit restée modérée pour conserver l'intégrité structurale de l'HDL.

La méthode d'échange ionique est principalement utilisée pour les hydroxycalcites de synthèse avec poly anions [86] ou anions organiques [87] dans l'espace de couche intercalaire. Un grand nombre d'ions organiques et inorganiques a été ainsi incorporé par cette méthode d'échange anionique dans des hydroxydes doubles lamellaires: carboxylates [88], sulfonates [89], ions phosphate [90], ions complexes métalliques [91].

VI.3. Méthode hydrothermale

Quand les anions à intercaler ont une très faible affinité vis-à-vis de l'hydroxyde double lamellaire (c'est le cas en particulier de certains anions organiques), les méthodes basées sur les échanges anioniques et la coprécipitation à partir de chlorures ou de nitrates métalliques ne sont plus applicables. La synthèse par méthode hydrothermale est dans ce cas une des méthodes de synthèse possible. Elle consiste à faire interagir des oxydes ou hydroxydes insolubles (hydroxydes de calcium et d'aluminium par exemple) comme source de cations avec un sel apportant l'anion à intercaler [92] ; ce dernier n'entre en concurrence dans ces conditions qu'avec l'ion hydroxyde OH^- [93].

La synthèse hydrothermale a été aussi utilisée avec succès pour obtenir des particules de Mg (ou Co ou Zn) -Al- CO_3 et du composé Ni-Fe- CO_3 avec une faible dispersion de taille [94] et pour synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires Ca-Al- CO_3 [92]. On évite ainsi la formation de CaCO_3 dont la synthèse est favorisée lors de l'ajout d'une base dans une solution contenant des ions calcium et carbonate.

VI.4. Méthode par reconstruction à partir d'oxydes

Les HDL ont la propriété de pouvoir se régénérer après calcination donnant lieu à la formation d'oxydes mixtes. Si l'anion intercalé est détruit au cours de la calcination, il peut être remplacé par un autre anion grâce à « l'effet mémoire » des HDL. L'opération de régénération consiste à réhydrater les oxydes mixtes, formés au cours de la calcination, en les mettant en contact avec une solution aqueuse contenant les anions à incorporer [95].

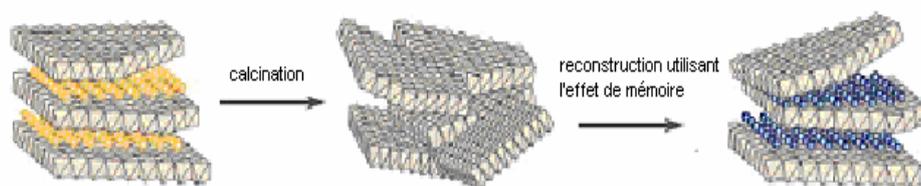


Figure 15 : Reconstruction d'hydroxyde double lamellaire utilisant « l'effet mémoire ».

L'effet mémoire dépend de divers facteurs tels que la température et les conditions de calcination du précurseur HDL conduisant à l'oxyde mixte, la nature des anions de compensation, la nature des cations qui constituent le feuillet du HDL.

Boehn et coll. [18] ont été les premiers à proposer cette méthode en partant de Zn-Cr- CO_3 pour préparer le composé Zn-Cr-Cl. La formation d'autres hydroxydes doubles lamellaires a été ensuite reportée dans la littérature : Cd-Cr-Cl à partir de CdO et CrCl_3 [96], Mg-Al- CO_3 à partir du mélange MgO et Al_2O_3 [97].

L'inconvénient de cette méthode réside dans la difficulté d'obtenir une reconstruction complète des oxydes mixtes intermédiaires en hydroxyde double lamellaire.

VI.5. Méthode de « chimie douce »

Les hydroxydes doubles lamellaires synthétisés par coprécipitation sont souvent mal cristallisés; ils présentent aussi des fluctuations de composition liées aux écarts de pH de précipitation des hydroxydes $M^{II}(\text{OH})_2$ et $M^{III}(\text{OH})_3$. De plus, la formule chimique du composé final ne reflète pas nécessairement la composition de la solution de départ et la quantité d'anions incorporés dans l'hydroxyde double lamellaire est difficile à contrôler. Une méthode dite «de chimie douce » a été proposée par Delmas et coll., afin d'éviter ces problèmes [98,99]. La figure 16 illustre le principe de cette méthode.

La synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires $[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2] \text{A}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ avec des anions A^{n-} de petite taille (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , OH^-) ou de grande taille (anions métavanadates) a été réalisée. Même si de nombreux anions sont susceptibles de s'incorporer, cette méthode dite de chimie douce n'est applicable que pour la synthèse d'un nombre restreint d'hydroxydes doubles lamellaires car elle nécessite des cations métalliques avec une configuration 3d et plusieurs états d'oxydation mais aussi un composé initial lamellaire.

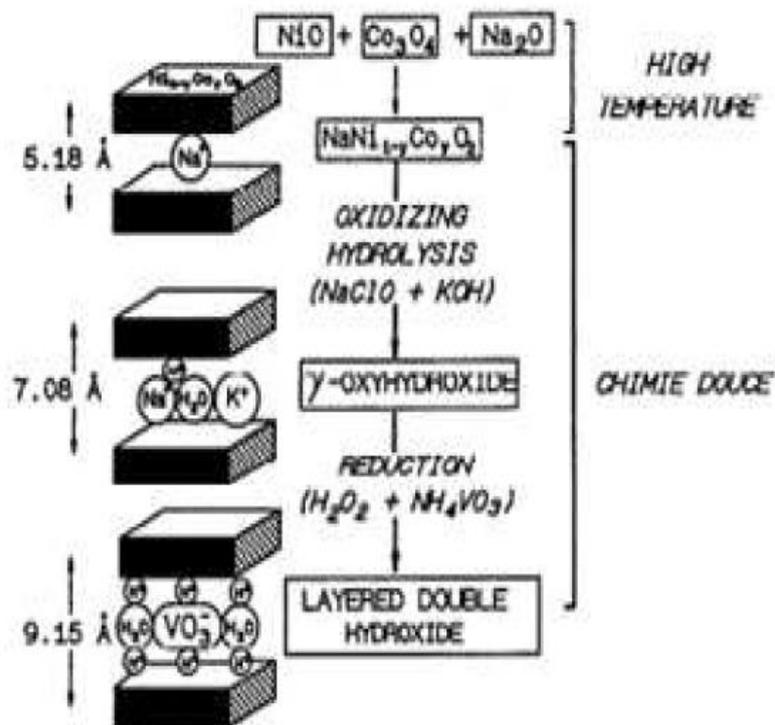


Figure 16 : Illustration schématique des réactions successives à réaliser pour la préparation d'un l'hydroxyde double lamellaire par la méthode de chimie douce.

VI.6. Synthèse à la surface d'un support

Certains hydroxydes doubles lamellaires peuvent être formés via une réaction chimique qui se produit à la surface d'un support. On aboutit ainsi à des composés fonctionnels

parfaitement dispersés utilisables tels quels ou comme supports pour d'autres composés. Ainsi, la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires suivants : Co-Al-CO₃, Ni-Al-CO₃ ou Zn-Al-CO₃ à la surface d'alumines α -Al₂O₃ ou γ -Al₂O₃ (sous forme de particules ou de films anodiques) a été réalisée en faisant réagir partiellement ces alumines avec des solutions contenant des ions Co²⁺, Ni²⁺ ou Zn²⁺ sous forme d'un complexe aminé, ce qui donne à la solution un pH légèrement alcalin [100].

VI.7. Electrosynthèse

La synthèse par voie électrochimique a été utilisée pour la première fois par Kamath et coll. [101] pour former des hydroxydes doubles lamellaires sous forme de films minces ou de suspensions. La précipitation est liée ici à une augmentation du pH local au niveau de l'électrode suite à la réduction électrochimique des ions nitrate :

$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \longrightarrow \text{NO}_2 + 2 \text{OH}^-$. Ils ont synthétisé ainsi les HDL : Mg-Al-NO₃,

Mg-Cr-NO₃, Ni-Al-NO₃, Ni-Mn-NO₃, Ni-Fe-NO₃ et Ni-Cr-NO₃ avec une synthèse de quelques heures et dans certains cas, une longue étape de vieillissement en solution basique.

On peut aussi citer l'exemple de la synthèse électrochimique des rouilles vertes, HDL à base de Fe^{II} et Fe^{III} [102]. La voie électrochimique par réduction de nitrates a été récemment reprise par Scavetta et coll. [103] et par Choi et coll. [104].

Cette méthode présente les avantages suivants :

- un contrôle plus simple des phénomènes de nucléation et de croissance via la maîtrise des phénomènes de transport des précurseurs (diffusion-convection) et transfert électronique,
- un temps de synthèse plus court,
- une adhérence forte du film à la surface de l'électrode, ce qui facilite des études électrochimiques ultérieures sans qu'il y ait besoin d'étapes de préparation.

Par contre, l'augmentation locale du pH au voisinage de l'électrode via les espèces électrogénérées peut conduire à la formation simultanée d'hydroxyde double lamellaire et d'autres composés (par exemple des hydroxydes métalliques), c'est à dire à la synthèse d'un composé non pur.

Récemment, des nouvelles méthodes ont été utilisées pour la préparation des hydrotalcites, parmi ces méthodes : la méthode sol-gel et la méthode d'imprégnation.

VI.8. Méthode sol-gel:

Le principe de cette méthode consiste à préparer un solide riche en liquide retenu dans sa masse où la phase solide est constituée par un réseau polymérique tridimensionnel. Ce réseau résulte de l'hydrolyse contrôlée suivie de la condensation de précurseurs organiques

d'éléments métalliques dissous dans un solvant. Les réactifs sont généralement des alcoxydes ou des carboxylates dissous dans le solvant organique correspondant. Le gel obtenu peut être directement calciné ou séché lentement pour former un solide. Cette méthode possède un certain nombre d'inconvénients : la complexité à maîtriser tous les paramètres liés à la préparation, et le coût élevé des alcoxydes ou des carboxylates. Valente et coll. [105] ont synthétisé une série d'hydrotalcites de Mg-Al avec de l'éthanol, le 2-propanol, et le 1-butanol comme dissolvants par le procédé sol-gel. L'hydrotalcite obtenue par le procédé sol-gel a montré la morphologie nanocapsulaire.

VI.9. Méthode d'imprégnation:

La préparation des catalyseurs par imprégnation est la méthode la plus facile à développer à l'échelle industrielle. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active. L'opération principale de cette préparation est le mouillage du support solide par les sels précurseurs de la phase active en suspension dans l'eau, suivie d'un séchage et d'une calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la texture du catalyseur.

VII APPLICATIONS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

Les hydroxydes doubles lamellaires ont de nombreuses applications potentielles en raison de leurs compositions variées, leur synthèse assez aisée, leur faible coût, leur faible toxicité et leur surface spécifique élevée. Les paragraphes suivants donnent quelques exemples d'applications.

VII.1. Applications en échange ionique et/ou adsorption

Les hydroxydes doubles lamellaires ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de l'espace interfeuillet. La capacité d'échange anionique dépend de la nature de l'anion présent dans l'interfeuillet mais aussi de la densité de charge des feuillets : plus la densité de charge de feuillet est élevée, plus la réaction d'échange est difficile.

Cette aptitude à piéger des anions est utilisable pour des applications de dépollution des sols ou des eaux. C'est ainsi que de nombreuses études sont rapportées dans la littérature sur le piégeage d'oxoanions (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SeO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) [106] ou d'anions simples (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) [18] par des hydroxydes doubles lamellaires calcinés ou non calcinés.

En plus des espèces anioniques, des cations métalliques ou des métaux lourds (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) dans des solutions peuvent également être retenus via un processus d'échange anionique [82] et / ou adsorption [107], avec les hydroxydes doubles lamellaires. Dans les deux cas, le piégeage des cations métalliques se fait via une complexation de ces derniers avec l'EDTA et formation d'un complexe anionique susceptible d'inter-réagir avec la charge positive des feuillets des hydroxydes doubles lamellaires.

Les hydroxydes doubles lamellaires ou les produits issus de leur calcination sont aussi susceptibles de piéger des anions organiques par l'intermédiaire de réactions d'échange ionique et de reconstruction. Ces anions organiques peuvent être des acides carboxyliques aromatiques, des phénols, des pesticides ou des acides humiques.

VII.2. Applications en électrochimie

Afin d'améliorer les performances de l'hydroxyde de nickel en tant que matériau d'électrode d'accumulateurs secondaires alcalins, il a été proposé d'ajouter au cours de la synthèse de ce composé d'autres éléments métalliques, addition qui conduit à la formation de HDL contenant Ni, Cr ou Mn [101], Zn [108], Al [109], et Fe [110].

Mousty [111] a également préparé de nouveaux matériaux d'électrodes à base d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des molécules organiques électroactives telles que l'anthraquinonesulfonate, le m-nitrobenzensulfonate, et 2.2' - azinobis-3 ethylbenzothiazoline-6-sulfonate. Ces molécules organiques sont capables de se réduire et de s'oxyder et elles peuvent dans ces conditions jouer le rôle de navette électronique entre l'électrode et des espèces présentes en solution. L'application potentielle de ces électrodes modifiées en électrocatalyse et pour des biocapteurs a été envisageable [112,113].

VII.3. Bio-applications

a) Applications en médecine

Les hydroxydes doubles lamellaires sont depuis longtemps utilisés comme agents anti-inflammatoires [114] et ils ont été également envisagés pour la fixation des ions phosphate du fluide gastro-intestinal afin de prévenir l'hyperphosphatémie [115]. Plus récemment, compte tenu de leur biocompatibilité, certains hydroxydes doubles lamellaires comme l'hydrotalcite ont été incorporés dans des formulations pharmaceutiques en tant que matrices de molécules pharmaceutiques telles que l'anti-inflammatoire fenbufen [116] ou l'acide hydroxyethylidene-1,1-diphosphonique (HEDP) [117]. Dans ces applications, ils interviennent dans la préservation des molécules pharmaceutiques lors de leur stockage mais

ils peuvent aussi jouer un rôle dans le contrôle de leur lieu de libération, c'est à dire là où elles doivent agir dans l'organisme.

b) Applications en biochimie

L'incorporation des molécules biologiques telles que l'ADN [118], l'adénosine triphosphate (ATP) [119], les acides aminés ou les enzymes [120] et les vitamines [121] dans les HDL a suscité une attention croissante ces dernières années.

A titre d'exemples, on peut citer :

- l'intercalation des vitamines A (acide rétinoïque), C (acide ascorbique) et E (tocophérol) dans des hydroxydes doubles lamellaires à base de Zn-Al par la méthode de coprécipitation [121]. Cette intercalation permet aux vitamines d'acquérir une stabilité vis-à-vis de la lumière, de la chaleur et de l'oxygène qu'elles n'ont pas lorsqu'elles sont en solution.
- la synthèse de nanohybrides bioinorganiques obtenus par intercalation de macromolécules biologiques (ADN, adénosine triphosphate, nucléosides) dans des hydroxydes doubles lamellaires Mg-Al-NO₃ [122] qui ont des applications potentielles pour le transport ciblé dans des organismes vivants, pour la livraison de matériel génétique aux cellules [119] ou comme système de codage moléculaire génétique [121].

VIII. NANOCOMPOSITES À PARTIR DE HDL

Les nanocomposites basés sur l'intercalation d'espèces invitées dans le domaine interfoliaire de HDL hôtes présentent de considérables potentialités, tout particulièrement en catalyse. Les propriétés de ces nanocomposites (mécaniques, optiques, thermiques) sont modulables en fonction des types d'espèces intercalées. Au moins 3 méthodes sont employées pour préparer ces structures:

- 1) l'échange des anions initiaux du HDL hôte par les espèces invitées négativement chargées.
- 2) l'introduction des espèces invitées lors de la coprécipitation de la structure hôte HDL.
- 3) la reconstruction de l'oxyde mixte par dispersion dans une solution contenant les espèces invitées. Plusieurs revues récentes font le point sur les préparations et les propriétés de ces différents nanocomposites [122,124].

Les structures hybrides formées en échangeant des HDL au moyen d'agents complexants forts tels que le Edta permettent le piégeage des anions toxiques ou radioactifs de solutions aqueuses et rend ces matériaux particulièrement intéressants pour la protection de l'environnement [187].

Pour des applications de même type mais également biomédicales ont été développées des biosondes électrochimiques [188]. L'objectif est d'immobiliser des enzymes en

préservant leur activité, tout en améliorant leur stabilité et leur contact avec le substrat. Des biosondes susceptibles de détecter le phénol ont ainsi été obtenues à partir de HDL Zn/Al-Cl et de Laponite (argile cationique) en immobilisant le polyphénol oxydase. Le composite obtenu à partir de HDL donne de meilleures sensibilités et détecte cinq dérivés différents du phénol.

Dans le domaine de la catalyse, l'intercalation d'espèces anioniques dans les HDL, quoique encore peu répandue, est très intéressante pour l'immobilisation de complexes catalytiques de l'homogène ou de composés (oxométallates, polyoxométallates, hétéropolyanions...) conférant des propriétés catalytiques originales. L'incidence sur les performances catalytiques du confinement dans l'espace interlamellaire des espèces intercalées est difficilement prédictible. Par ailleurs l'intercalation de complexes avec des ligands peut être un point de départ pour la préparation de catalyseurs chiraux hétérogènes, très importants pour les synthèses en chimie fine.

II. LA DISPROPORTIONATION DU MÉTHYLE BUTYNOL MBOH

Selon la Figure 17, on distingue 3 voies de transformation du MBOH selon les propriétés du catalyseur :

- Un caractère acide : favorise la déshydratation du MBOH en 3-méthyl-3-butèn-1-yne (MBYNE) et un réarrangement intermoléculaire mène au 3-méthyl-2-buténal (PRENAL).
- Un caractère amphotère : mène à la 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone (HMB) et au composé déshydraté : la 3-méthyl-3-butèn-2-one (MPIK).
- Un caractère basique : décomposition du MBOH en acétylène et en acétone (Figure 18).

Lorsque seuls les sites acides sont présents à la surface du solide (dans le cas par exemple d'un aluminophosphate (AIPO) décrit par Bautista [128], l'étape de déshydratation par perte de la fonction alcool est prépondérante et le produit formé est le 3-méthyle-3-butèn-1-yne (MBYNE). Pour l'origine de la formation de 3-méthyle-3-butèn-2-one (MIPK) [129], elle est considérée comme un produit résultant de deux étapes successives : hydratation de la triple liaison de MBOH, rendue possible par la coexistence d'un site acide de Lewis activant celle-ci et d'un site basique de type -OH ou d'une molécule d'eau agissant comme nucléophile sur la liaison activée [130]., puis une déshydratation par élimination de la fonction alcool. Cependant, certains auteurs travaillant sur les zéolites protoniques ont au contraire attribué la formation de MIPK à un réarrangement de MBOH sur des sites acides très forts [127].

Sur la figure 18, il est rapporté le mécanisme de décomposition du MBOH en acétylène et acétone proposé par Lauron-Pernot et al [127].

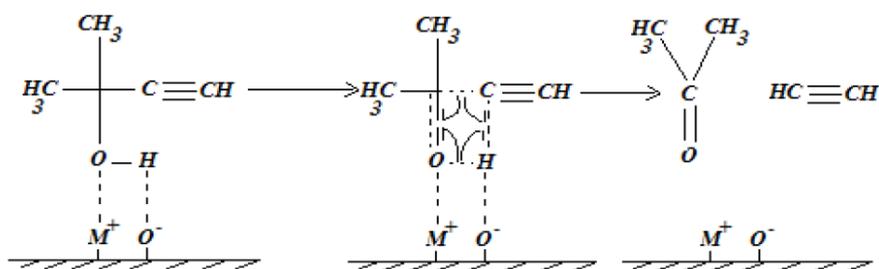


Figure 18 : Mécanisme de décomposition du MBOH en acétylène et acétone.

Dans ce mécanisme on voit bien l'effet de synergie entre la base et l'acide de Lewis voisin. L'oxygène du réseau est considéré comme la base de Lewis et le cation est son acide de Lewis associé.

Principalement, le MBOH se déshydrate en 3-méthylbut-3-en-1-yne sur les sites acides et se décompose en acétone et acétylène sur les sites basiques (Figure 17). L'oxyde de mésityle ou la cétone α,β -insaturée (obtenu par condensation de l'acétone selon $2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$) est le produit secondaire de la réaction, il est observé uniquement au début de la réaction de transformation du MBOH.

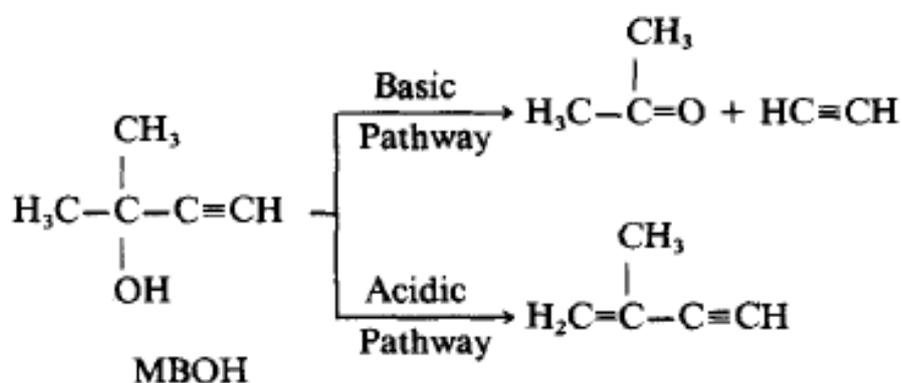


Figure 19 : Réaction de disproportionations du méthyle-butynol (MBOH).

La sélectivité en produits de la réaction renseigne donc sur la nature des sites présents dans le catalyseur, alors que la conversion du MBOH donne un aperçu du nombre et de la force de ces sites. Si les catalyseurs présentent un caractère basique, la décomposition du MBOH doit aboutir à un rapport 50/50 en acétylène et acétone.

II.1. les catalyseurs de la disproportionation du méthyle butynol

La réaction de disproportionation du méthyle butynol (MBOH) est largement étudiée pour se renseigner sur la force et l'accessibilité des sites acides et basiques des catalyseurs. Ainsi, la mesure de sélectivité en produits de réaction (acétone, acétylène, MIPK, et MBYNE) permet de distinguer les solides suivant la nature acide ou basique de leurs sites de surface.

Les catalyseurs les plus rencontrés dans la conversion de MBOH sont les catalyseurs à base de Palladium (Pd) [131]. Des études récentes sur l'hydrogénation sélective du 3-méthyle butynol ont mis en évidence une augmentation de l'activité et de la sélectivité en fonction de la taille et la forme de nanoparticules de Pd (Pd/ZnO, Pd/Al₂O₃) élaborées de façon contrôlées [132].

Constantino et al [133] ont utilisé la conversion du 2-méthyle-3-butyn-2-ol en acétone et acétylène à la température de réaction 150°C pour étudier le caractère basique du HDL Mg/Al-CO₃. Ce HDL non calciné ou calciné à des températures inférieures à 573 °K suivi

d'un dégazage à 423°K ou un séchage à 383°K a montré une activité remarquable pour la réaction de conversion du 2-méthyle-3-butyn-2-ol [133,134].

Handa et al [127] ont décrit la conversion MBOH sur $\text{NaNH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KNH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{RbNH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Tous les catalyseurs étudiés ont donné l'acétylène et l'acétone comme produits principaux de réaction, et donc ils étaient basiques.

Lober et al [135] ont étudié l'isomérisation de 2-méthyle-3-butyn-2-ol en 3-méthyle but-2-enal (Figure 17) par l'utilisation d'un catalyseur de type $\text{Ti}(\text{OR})_4\text{-CuCl-R}'\text{CO}_2\text{H}$.

PARTIE III LA RÉACTION DE REFORMAGE DU MÉTHANE

I. INTRODUCTION:

Le réchauffement de la planète représente un souci majeur aujourd'hui, il est dû en grande partie au dégagement dans l'atmosphère de CO₂ et CH₄, les deux principaux gaz à effet de serre. La réduction des émissions de ces gaz apparaît alors comme prioritaire.

La valorisation chimique du gaz naturel est devenue, de ce fait, une préoccupation majeure dans le monde industriel mettant en valeur ses matières premières plus accessibles et moins onéreuses. Parmi ces matières le méthane, le composant principal du gaz naturel.

La valorisation du méthane reste un objectif difficile à atteindre, du fait de son caractère relativement inerte. Son énergie d'activation nécessiterait l'utilisation d'agents oxygénés comme la vapeur d'eau (1), l'oxygène (2) ou le dioxyde de carbone (3).



Ces procédés industriels utilisent actuellement comme première étape, la formation du gaz de synthèse (monoxyde de carbone et d'hydrogène) lequel est transformé en plusieurs produits : méthanol, alcools supérieurs, aldéhydes, acides carboxyliques, hydrocarbures...etc.

L'un des moyens adéquats de la production du gaz de synthèse est le reformage sec du méthane (3). Une grande variété de catalyseur a été testée pour cette réaction dont des catalyseurs dérivés des HDL [136].

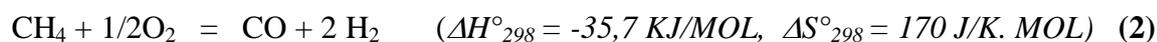
I. 1. La conversion du méthane

La conversion du méthane se fait par trois grands procédés catalytiques :

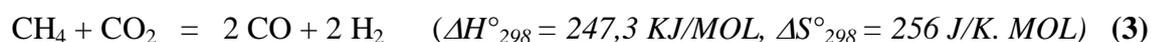
➤ **la conversion par la vapeur d'eau :**



➤ **l'oxydation partielle du méthane par l'oxygène :**



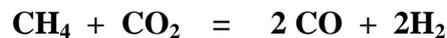
➤ **le reformage sec du méthane :**



Le reformage sec du méthane est l'un des procédés les plus développés ces dernières années. En effet, ce procédé suscite un intérêt particulier car il utilise deux gaz très polluants et à effet de serre. L'accumulation de ces rejets gazeux dans l'atmosphère provoque une élévation des températures à basse altitude. Il est annoncé une augmentation de la température à la surface de la terre de l'ordre de 1,5 à 5,5 °C dans les quarante années à venir.

II. REFORMAGE SEC DU MÉTHANE :

Le reformage du méthane par CO₂ est défini par la réaction suivante :



Cette réaction suscite un intérêt particulier car d'une part, elle entraîne la diminution de la concentration de ces deux gaz, à effet de serre, dans l'atmosphère et d'autre part, elle est utilisée avec la réaction de méthanation du monoxyde de carbone dans l'emmagasinage et le transport de l'énergie solaire vers d'autres centres d'utilisation via le concept TCHP (Thermochemical heat pipe) [137].

II. 1. Catalyseurs de reformage sec du méthane :

Le reformage sec du méthane suscite un intérêt particulier vu le rôle que joue cette réaction dans la diminution de la pollution atmosphérique par l'utilisation de deux gaz à effet de serre. Néanmoins, l'inconvénient majeur de cette réaction reste la formation du carbone par dépôt de coke [138]. L'ensemble des éléments du groupe VIII (Rh, Pt, Ni, Co, Fe...etc. à l'exception de l'Osmium) sont connus comme «étant plus ou moins actifs pour la réaction de reformage du méthane [139,140]. Parmi les catalyseurs obtenus à partir d'éléments cités précédemment, celui à partir de Rh présente des performances catalytiques intéressantes sans pour autant montrer une grande tendance à la désactivation par dépôt de coke [141-143]. Cependant les recherches ont montrés que Ni, Co et Fe supportés représentent une assez bonne alternative au Rhodium pour cette réaction [144]. Il arrive même que certains catalyseurs à base de nickel présentent des activités comparables à celles obtenus avec les métaux lourds [145], particulièrement les systèmes NiO-MgO [146,147]. Par ailleurs, il a été montré que les catalyseurs bimétalliques présentent des activités et performances supérieures à celles des systèmes monométalliques [148].

La réaction de reformage du méthane est réalisée en présence de catalyseurs à base de Nickel et de métaux nobles [149,150,151]. Dans le cas des catalyseurs au nickel, la stabilité semble dépendre remarquablement de la nature et de la composition du support [152,153]. L'activité et le cokage des catalyseurs à base de nickel Ni/Al₂O₃ dépendent aussi, et très

sensiblement, de la nature des ajouts métalliques Fe, Ce, Co, Cu [149]. Sur catalyseurs à base de rhodium [149,154], il a été montré que les ajouts Al_2O_3 , TiO_2 et MgO augmentent l'activité catalytique du catalyseur de base Rh/ SiO_2 en activant la dissociation du dioxyde de carbone. D'autre part, Le cobalt déposé sur silice est un système catalytique très développé [155,156]. Pour ces catalyseurs l'interaction entre le métal et le support a une grande influence sur la réductibilité [157,158,159] et par suite sur l'activité catalytique. Aussi, la recherche de nouvelles méthodes de préparation menant à une meilleure dispersion de la phase métallique a connu un grand intérêt [155,156,157]. Par ailleurs, Les propriétés catalytiques sont, toutefois, souvent corrélées aux propriétés acido-basiques des oxydes métalliques mixtes du catalyseur [158]. Ainsi, il est important de bien contrôler la force, la nature et le nombre de sites acides ou basiques des systèmes étudiés. Cependant, il a été trouvé, par microcalorimétrie d'adsorption de l'ammoniac [159], que l'activité catalytique de Ni/ SiO_2 dépend de l'acidité de ce dernier promu par Ce, Co, Fe et Zr. Cette acidité semble favoriser le dépôt de coke à la surface du catalyseur. Par contre, l'ajout de MgO au catalyseur Co/C change considérablement les performances catalytiques car la présence de MgO réduit le dépôt de coke en empêchant la réaction de Boudouard [160,161]. Il est connu que l'ajout à caractère basique aide à inhiber l'accumulation du coke à la surface du catalyseur [162].

I.2.2.2. Effet du promoteur, précurseur et support:

L'activité catalytique et la stabilité du catalyseur peuvent être améliorées par l'ajout d'éléments promoteurs [151,163]. En effet, certains auteurs [160] ont constaté une nette amélioration des performances catalytiques du catalyseur à base de cobalt déposé sur le charbon actif lorsqu'il est promu par du magnésium (MgO). Une étude similaire a été également réalisée sur des catalyseurs à base de cobalt supporté par la silice et le charbon actif [164]. Il a été montré que la présence de l'oxyde de magnésium réduit remarquablement le dépôt de carbone sur la surface de ces solides et contribue à leur stabilité. Des travaux antérieurs de notre laboratoire [150] sur l'effet de l'ajout de Co, Ce, Cu et Fe au catalyseur Ni/ α - Al_2O_3 (1% en masse) ont révélé que l'ajout de cobalt ou de cérium n'influent nullement sur l'activité catalytique de ce dernier alors que le cuivre et le fer le désactivent fortement. Le classement des performances de ces catalyseurs est le suivant : **Ni, Ni –Co, Ni-Ce > Ni-Cu >> Ni-Fe.**

Par ailleurs, P.Turlier et coll. [163] constatent une forte diminution de l'activité catalytique du solide Ni/ SiO_2 à 600° C par l'addition de potassium. Cependant l'ajout de chrome n'altère nullement ses performances catalytiques.

Généralement, les précurseurs employés pour la préparation des catalyseurs à base de nickel sont les nitrates et les sels du chlorure. Cependant, l'utilisation d'acétylacétonates comme précurseurs pour certains métaux de transition est relativement nouvelle. Boitiaux et coll [165] ont employé l'acétylacétonate comme précurseur pour préparer des catalyseurs à base de Pd et Ni [166]. Ils remarquent que ces catalyseurs possèdent une grande activité et une très bonne dispersion de la phase active. Cependant, Shaobin Wang et coll. [167] a montré qu'à 600°C l'activité catalytique et la stabilité de Ni/Al₂O₃ préparé par des précurseurs différents (N : les nitrates, Cl : les chlorures, AA : acétylacétonates) montrent l'ordre suivant : **Ni-N>Ni-Cl>Ni-AA.**

La grande activité catalytique du catalyseur Ni/Al₂O₃ basé sur les nitrates du nickel est due au grand nombre des sites actifs produits sur la surface après réduction. Il a montré aussi que la déposition du carbone sur les catalyseurs préparés par les précurseurs inorganiques (nitrates et chlorures) est beaucoup plus grande que sur le catalyseur Ni-AA. E. Ruckenstein et coll.[168] ont étudié l'activité de Ni / La₂O₃ préparé par différents précurseurs, et leurs résultats ont montré que les précurseurs de Ni employés dans la préparation des catalyseurs ont joué un rôle considérable. Le catalyseur Ni /La₂O₃ préparé à partir du nitrate de nickel a donné un rendement initial très grand de CO mais une basse stabilité. Par contre le catalyseur Ni / La₂O₃ préparé à partir du chlorure a exposé une grande stabilité. D'autre part, certains auteurs [169] ont montré que la structure des pores du support et les interactions du métal-support influent considérablement sur l'activité catalytique et sur le dépôt de coke. Ils ont remarqué que les catalyseurs qui possèdent une grande porosité exposent la plus haute activité catalytique, et que l'interaction forte entre le métal et le support donne aux catalyseurs une grande résistance contre le frittage et le cokage et un long temps de stabilité.

L'influence du support sur le comportement du catalyseur à base de Rh a été également réalisée [170]. Il a été montré que les performances catalytiques de ce solide dépendent énormément du support utilisé. Un classement d'activité a été établi : **Rh/YSZ > Al₂O₃ > TiO₂ >SiO₂ > La₂O₃ > MgO.** En effet, une étude similaire entreprise par Nakamura et coll. [171] sur ce type de catalyseur (Rh /support) a abouti au même classement, à savoir : **Rh/ Al₂ O₃ > Rh/TiO₂ >Rh/SiO₂.** Une étude de la réaction CH₄ / CO₂ sur des catalyseurs à base de métaux nobles supportés par l'alumine a été réalisée par Solymosi et coll.[172] entre 450 et 550°C. Ils remarquent qu'ils obtiennent des traces d'éthane. Ils classent ces métaux par l'ordre décroissant d'activité : **Ru >Pd > Rh >Pt, Ir.**

Par contre P. Ferreira-Aparicio et coll. [173] a trouvé une séquence différente pour ces mêmes catalyseurs : **Rh > Ir > Ru, Pt.** K. Seshan et coll. [174] a montré qu'à 450°C le

catalyseur Ni/ZrO₂ (10% en Ni) est actif et stable, mais il se désactive rapidement par cokage au-delà de 475°C. Le même phénomène est observé pour Ni/γ Al₂O₃.

Par ailleurs, Bradford et coll. [175] ont constaté que le support joue un rôle important dans l'inhibition du dépôt de carbone. Ils classent les solides étudiés selon l'ordre décroissant de la résistance au cokage : **Ni / MgO > Ni / TiO₂ >> Ni / SiO₂**. Par contre le classement d'activité décroissant observé pour ces mêmes solides est le suivant : **Ni / TiO₂ > Ni / C > Ni / SiO₂ > Ni / MgO**. Takano et coll. [176] ont réalisé une étude de la réaction CH₄/CO₂ sur des catalyseurs à base de nickel. Ils classent l'activité catalytique des solides élaborés comme suit : **Ni / Al₂O₃ > Ni / MgO-SiO₂ > Ni / SiO₂**.

LES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today*, 11, (1991), 173-301.
- [2] De Roy, A., Forano, C., El Malki, K., Besse J. P., "Synthesis of Microporous Materials", (Eds) M. L. Occelli, H. Robson, Van Nostrand Reinhold, New-York, 1992, Vol 2.
- [3] S. Zaneva , T. stanimirova . *Bulg. Geolo. Soci., Annual scientific conference " Geology* 16 (2004) 17.
- [4] W. T . Reichle, *sol. states ion.*, 22 (1986) 135.
- [5] E. Manasse, *Atti. Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb.*, 24 (1915) 92.
- [6] T. Lopez, E. Ramos, P. Bosch , M .Asomoza , R . Gomez. *mate. Let.*, 30 (1997) 279.
- [7] G. Aminoff and B.Broomè, *Kungl. Sven. Vetensk. Handl.* 9, 3, n° 5 (1930) 23.
- [8] W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, 25 (1942) 131.
- [9] R. Allmann, *Acta Cryst.*, B24 (1968) 972.
- [10] H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.*, 37 (1969) 338.
- [11] S. Miyata, T. Kumura, H. Hattori K. Tanabe, *Nippon Kagaku Zasshi*, 92 (1971) 514.
- [12] F.J. Bröcker and K. Kaempfer, *Chemie Ing. Techn.*, 47 (1975) 513.
- [13] S. Miyata, *Kagaku Gijutsushi Mol.*, 15 (10) (1977) 32 and 15(3) (1977) 31.
- [14] Wang, A. G. Kalinichev, R. J. Kirkpatrick, *Geochimica et Cosmochimica acta*, 68, (2004), 3351-3365.
- [15] R. Allmann and H.P. Jepsen, *N. Jhb. Miner. Mh.* 12 (1969) 544.
- [16] Y. Cudennec, A. Riou, Y. GeH rault, A. Lecerf, *Journal of Solid State Chemistry*, 151, (2000), 308-312.
- [17] A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, M. L. Occelli, H. E. Robson Editions, Expanded, *Clays and Other Microporous Solids*, Vol.2, Reinhold, New York, (1992).
- [18] X. Duan, D.G. Evans, D. M. P. Mingos, editor, *Layered Double Hydroxides: structure and bonding*, Springer Berlin Heidelberg, New York, (2005).
- [19] S. Carlino, M. .J.Hudson .*Sol. state Ioni.*, 110 (1998)153.
- [20] A. Van der Pol, B.L.Mojet, E. Van der Ven and E. de Boer, *J.Phys.Chem.* 98 (1994) 50.
- [21] A. Drits, T.N. Sokolova and V.I.Cherkashin, *Clays and Clay Minerals*, 35 (1987) 401.
- [22] M. Crivello, C. Pérez, J. Fernández, G. Eimer, E. Herrero, S. Casuscelli, E. Rodríguez-Castellon, *appl. Catal A: General* 317 (2007) 11.
- [23] F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, *Clays Clay Miner.*, 37 (1989) 396.
- [24] W. Yang, Y. Kim, P. K. T. Liu, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, *Chemical Engineering Science*, 57, (2002), 2945-2953.
- [25] M.C. Gastuche, G.Brown and M.Mortland, *Clay Minerals*, 7 (1967) 177.
- [26] T. yamaoka, M. Abe, M. Tsuji. *dep. Chem, Fac scie. Tokyo Inst.Tech. Mat. Res. Bull.*, 1183 (1989)1199.
- [28] A. de Roy, C. Forano, J.P. Besse, V. Rives, editor, *Layered Double Hydroxides :*

- present and Future*, Nova science Publishers, New York, (2001).
- [29] R. Allmann, N.Jhb. Miner. Mh., 3 (1977) 136.
- [30] C. Busetto, G. Del Piero, G. Manara, F. Trifiro, A. Vaccari, J. Catal. 85 (1984) 260.
- [31] A. R. West, Solid State Chemistry and its application (1990) , Wiley, New York, USA.
- [32] Beaudot, P., de Roy, M.E, Besse, J.P., J. Solid State Chem. 2001, 161, 332-340.
- [33] I. Pausch, H.H. Lohse, K. Scürmann and R.Allmann, Clays and Clay Minerals, 34 (1986) 507.
- [34] G.W. Brindley and S. Kikkawa, Amer. Min., 64 (1979) 836.
- [35] S. Miyata, Clays and Clay Minerals, 28 (1980) 50.
- [36] T. Sato, H. Fujita, T. Endo and M. Shimada, React. of Solids, 5 (1988) 219.
- [37] G. Del Piero, M. Di Conca, F. Trifiro and A. Vaccari, in C. Morterra, A. Zecchina and G. Costa (Editors), Structure and Reactivity of Surfaces, Elsevier, Amsterdam, (1989), 239.
- [38] S. Miyata, Clays and Clay Minerals, 23 (1975) 369.
- [39] S.Vial, C.Forano, D.Shan, C.Mousty, H. Barhoumi, C. Martelet, N.Jaffrezic, Materials Science and Engineering C 26 (2006) 387.
- [40] Piero Porta, Simone Morpurgo, Appl. Clay Science 10 (1995) 31.
- [41] Vaccari, A .1998. Catal. Today. Vol 41, P. 53.
- [42] F.Malherbe, C.Forano, J.P.Besse, Micropor.Mater.10 (1997) 67.
- [43] TS.Stanimirova, N.Petrova, I.Vergilov and G.Kirov, J.Mater.Sci.34 (1999) 4153.
- [44] A. Corma, R. M. Martin-Aranda, Appl. Catal. A, 105 (1993) 271.
- [45] Reichle, W. T., J. Catal., 1980, 63, 295.
- [46] Reichle, W. T., J. Catal., 1985, 94, 547.
- [47] D. Tichit, N. M. Bennami, F. Figueras, R. Teissier, J. Kervennal, Appl. Clay Sci., 13 (1998) 401.
- [48] J. I. Di Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apesteguia, J. Catal., 178 (1998) 499.
- [49] W. T. Reichle, US Patent 4, (1978) 188.
- [50] M. L. Kantam, B. M. Choudary, C. V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, Chem. Commun., (1998) 1033.
- [51] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, J. Catal., 151 (1995) 60.
- [52] A. Guida, M. H. Lhouty, D. Tichit, F. Figueras, P. Geneste, Appl. Catal. A, 164 (1997) 251.
- [53] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Catal. Lett., 79 (2002) 157.
- [54] A. Corma, V. Fornes, R. M. Martin-Aranda, F. Rey, J. Catal., 134 (1992) 58.
- [55] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, J. Catal., 225 (2004) 316.
- [56] B. M. Choudary, M. L. Kantam, C. V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, J. Mol. Catal. A, 146 (1999) 279.
- [57] H. A. Prescott, Z. J. Li, E. Kemnitz, A. Trunschke, J. Deutsch, H. Lieske, A. Auroux,

- J. Catal., 234 (2005) 119.
- [58] A. Bhattacharyya, W. D. Chang, D. J. Schumacher, *Appl. Clay Sci.*, 13 (1998) 317.
- [59] Basile, F., Basini, L., Fornasari, G., Gazzano, M., Trifiro, F., Vaccari, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, 2435.
- [60] E. C. Kruissink, L. L. Van Reijen, J. R. H. Ross, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1981, 77, 649.
- [61] M. K. Titulaer, J. Ben, H. Jansen, J. W. Geus, *Clays Clay Miner.*, 1994, 42, 249.
- [62] Basile, F., Fornasari, G., Poluzzi, E., Vaccari, A., *Appl. Clay Sc.*, 1998, 13, 329.
- [63] Basile, F., Basini, L., D'Amore, M., Fornasari, G., Guarinoni, A., Matteuzzi, D., Del Piero, G., Trifiro, F., Vaccari, A., *J. Catal.*, 1998, 173, 247
- [64] P. S. Braterman, Z. P. Xu, F. Yarberr, In *Handbook of Layered Materials*; S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, Eds.; Marcel Dekker: New York, (2004); 373.
- [65] G. J. Ross and H. Kodama, *Amer. Min.*, 52 (1967) 1037.
- [67] D. L. Bish, *Bull. Miner.*, 103 (1980) 170.
- [68] E. S. Martin, A. Pearson, U. S. Patent 5, 514 (1996) 361.
- [69] M. Adachi-Pagano, C. Forano, J. P. Besse, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 1988.
- [70] L. Indira, M. Dixit, P. V. Kamath, *J. Power Sources*, 52 (1994) 93.
- [71] S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, E. Narita, *Journal of Solid State Chemistry*, 162, (2001), 52-62.
- [72] M.A. Aramendía, Y. Avilés, V. Borau, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1603.
- [73] Ph. Courty, D. Durand, E. Freund and A. Sugier, *J. Mol. Catal.*, 17 (1982) 241.
- [74] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, *Microporous and Mesoporous Materials*, 39, (2000), 229±247.
- [75] S.L. Wang, C. H. Liu, M. K. Wang, Y. H. Chuang, P. N. Chiang, *Applied Clay Science*, 43, (2009), 79–85.
- [76] A. I. Tsyganok, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, K. Takehira, T. Hayakawa, *Journal of Catalysis*, 213, (2003), 191–203.
- [77] F. J. Bröcker, W. Dethlefsen, K. K. Kaempfer, L. Marosi, M. Schwarzmann, B. Triebkorn, G. Zirker, *German Patent* 2, 255 (1972) 909.
- [78] A. J. Marchi, J. I. Di Cosimo & C. R. Apestiguia, in F. Cossio, O. Bermudez, G. Del Angel, R. Gomez, *Symp. On Catal., IMP, Vol 01*, (1988), 25.
- [79] X. Duan, Q. Jiao, *Chinese Patent 00132145.5 to Beijing University of Chemical Technology*, (2000).
- [80] L. Zhang, J. Zhu, X. Jiang, D. G. Evans, F. Li, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, (2006), 1678–1686.
- [81] D. L. Bish, *Bull Minéral*, 103, (1980), 175.
- [82] M.R. Pérez, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M. C. Hermosin, M. A. Ulibarri,

- Applied Clay Science, 32, (2006), 245-251.
- [83] Y. F. Chao, P.-C. Chen, S.-L. Wang, Applied Clay Science, 40, (2008), 193–200.
- [84] S.P. Newman, W. Jones, J. solid State Chem., 148, (1999), 26-40.
- [85] W. Meng, F. Li, D. G. Evans, X. Duan, Materials Research Bulletin, 39, (2004), 1185–1193.
- [86] M.A.Ulibarri, F.M.Labajos, Inorg.Chem. 33 (1994) 2592.
- [87] S.Aisawa, Y Ohnuma, K.Hirose, S.Takahaski, H.Hirahara, E.Narita, Appl.Clay.Sci. 28 (2005) 137.
- [88] J. Zhang, F. Zhan, L. Ren, D. Evnas, X. Duan, Materials Chemistry and Physics, 85, (2004), 207-214.
- [89] Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D. G. Evans, X. Duan, Polymer Degradation and Stability, 91, (2006), 789-794.
- [90] M. Badreddine, A. Legrouri, A. Barroug, A. de Roy, JP. Besse, Materials Letters, 38, (1999), 391-395.
- [91] R. Rojas, M. R. Perez, E. M. Erro, P. I. Ortiz, M. A. Ulibarri, C. E. Giacomelli, Journal of Colloid and Interface Science, 331, (2009), 425–431.
- [92] G. Renaudin, J.-P. Rapin, E. Elkaim, M. François, Cement and Concrete Research, 34, (2004), 1845–1852.
- [93] G. Renaudin, J.-P. Rapin, B. Humbert, M. François, Cement and Concrete Research, 30, (2000), 307–314.
- [94] P. Benito, I. Guinea, M. Herrero, F. M. Labajos, V. Rives, Z. Anorg. Allg. Chem., 633, (2007), 1815_1819.
- [95] M. Rajamathi, G. D. Nataraja, S. Ananthamurthy, P. Vishnu Kameth. J. Mater. Chem. 10, (2000), 2754.
- [96] E. Zhouri, A. El Hajbi, Ann. Chim. Sci. Mat, 24, (1999), 57-62.
- [97] T. Stanimirova, G. Kirov, Applied Clay Science, 22, (2003), 295– 301.
- [98] L. Demourgues-Guerlou, J. J. Braconnier, C. Delmas, Journal of Solid State Chemistry, 104, (1993), 359-367.
- [99] KS. Han, L. Guerlou-Demourgues, C. Delmas, Solid State Ionics, 84, (1996), 227 238.
- [100] F. Yang, B.Y. Xie, J. Z. Sun, J. K. Jin, M. Wang, Materials Letters, 62, (2008), 1302-1304.
- [101] L. Indira, M. Dixit, P. V. Kamath, Journal of Power Sources, 52, (1994), 93-97.
- [102] S. Peulon, L. Legrand, H. Antony, A. Chausse, Electrochemistry Communications, 5, (2003), 208-213.
- [103] E. Scavetta, B. Ballarin, M.Gazzano, D. Tonelli, Electrochimica Acta, 54, (2009), 1027–1033.
- [104] M. S. Yarger, E. M. P. Steinmiller, K.S. Choi, Inorganic Chemistry, 47, (2008), 5859-5865.

- [105] J. S.Valente, M. S.Cantú, J. G.H.Cortez, R. Montiel, X. Bokhimi, and E. López-Salinas, *J.Phys.Chem.C*, 111(2) (2007) 642.
- [106] J. Das, D. Das, G. P. Dash, *J. Colloid Interface Sci.*, 251, (2002), 26-32.
- [107] A. Tsyganok, A. Sayari, *Journal of solid State Chemistry*, 179, (2006), 1830-1841.
- [108] H. Chen, J.M. Wang, T. Pan, H.M. Xiao, J. Zhang, C.N. Cao, *Int. Hydrogen Energy*, 27, (2002), 489-496.
- [109] Y. Li, W.Li, S. Chou, J. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, 456, (2008), 339-343.
- [110] H. Sakaebe, H. Uchino, M. Azuma, M. Shikano, S. Higuchi, *Solid State Ionics*, 113-115, (1998), 35-41.
- [111] C. Mousty, S. Therias, C. Forano, J.P. Besse, *J. Electroanal. Chem.*, 374, (1994), 63-69.
- [112] D. Shan, S. Cosnier, C. Mousty, *Biosensors and Bioelectronics*, 20, (2004) 390–396.
- [113] C. Mousty, O. Kaftan, V. Prevot, C. Forano, *Sensors and Actuators B*, 133, (2008), 442–448.
- [114] P. Grubel, K. R. Bhaskar, D. R. Cave, P. Garik, H.E. Stanley, J.T. Lamont, *Aliment. Pharmacol. Ther.*, 11, (1997), 139–145.
- [115] A. Ookubo, K. Ooi, H. Hayashi, *J. Pharm. Sci.*, 81, (1992), 1139-1140.
- [116] B. Li, J. He, D.G. Evans, X. Duan, *Appl. Clay Sci.*, 27, (2004), 199-207.
- [117] H. Nakayama, K. Takeshita, M. Tshako, *J. Pharm. Sci.*, 92, (2003), 2419-2426.
- [118] S.Y. Kwak, Y.J. Jeong, J.S. Park, J. H. Choy, *Solid State Ionics*, 151, (2002), 229-234
- [119] H.Tamura, J. Chiba, M. Ito, T. Takeda, S. Kikkawa, Y. Mawatari, M. Tabata, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, (2006), 648–654
- [120] X. Chen, C. Fu, Y. Wang, W. Yang, D. G. Evans, *Biosensors and Bioelectronics*, 24, (2008), 356-361.
- [121] J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, T. Park, *Applied Clay Science*, 36, (2007), 122-132.
- [122] F. Leroux, C. Taviot-Guécho; *J. Mat. Chem.*, (2005), 15, 3628.
- [123] A. I. Khan, D. O’Hare ; *J. Mat. Chem.*, (2002), 12, 3191.
- [124] C. Del Hoyo; *Appl. Clay Sc.*, (2006), “Layered Double Hydroxides : present and future”, *Nova Sci. Publi.*, (2001).
- [125] K. A. Tarasov, D. O’Hare; *Inorg. Chem.* (2003), 6, 42.
- [126] D. Shan, S. Cosnier, C. Mousty; *Anal. Chem. A*, (2003), 75(15), 3872-3879.
- [127] H. Lauron-Pernot, *Catal. Rev.* 48 (2006) 315.
- [128] F. M. Batista, J.M. Campelo, A. Garcia, R.M. Leon, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio, M. Macias, *J. Mat. Chem.* 9 (1999) 827.
- [129] H. Lauron-Pernot, F. Luck, J.M. Popa; *Appl. Catal.* 78 (1991) 213.

- [130] F. Audry, P.E. Hoggan, J. Saussey, J.C. Lavalley, H. Lauron-Pernot, A.M. Le Govic; *J. Catal.* 168 (1997) 471.
- [131] C. Voisard; Conception rationnelle de catalyseurs à base de Palladium pour des hydrogénations de triples liaisons carbone-carbone; *Group of Catal. React. Engin.*; (2011).
- [132] M. Crespo-Quesada, M. Grasmann, N. Semagina, A. Renken, L. Kiwi-Minsker; *Catal. Today*, 147 (2009) 247-254.
- [133] V.R.L Constantino, T.J. Pinnavaia; *Inorg. Chem.*, 3 (1995) 883-92.
- [134] V.R.L Constantino, T.J. Pinnavaia; *Catal. Lett.*, 23 (1994) 361-67.
- [135] C.Y. Lorber, M.T. Youinou, J. Kress, J.A. Osborn; Isomerization of 2-methyl 3butyn-2-ol into prenal: mechanistic observations on tricomponent catal. Syst. Of the type $Ti(OR)_4-CuCl-R'CO_2H$; volume 19, 14 (2000) 1693-1698.
- [136] E. Ruckenstein, Y.H. Hu; *Appl. Catal. A: Gen.*, 133 (1995).
- [137] M. Sigel, M.C.J. Bradrof, H. Knozinger, M.A. Vannice; *top Catal.*, 8 (1999) 211.
- [138] H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos; *Catal. Today*, 2 (1994) 571
- [139] N. R. Undengaard, J.H.B. Hansen, D.C. Hanson; *J. A. Stal, Oil. Gas*, 90 (1992) 62.
- [140] A. Erdöhely, J. Cserényi, E. Papp, F. Solymosi; *App. Catal. A. Gen.*, 108 (1994) 205.
- [141] C. Tsang, J. B. Claridge, M; L. H. Green; *Catal. Today*, 23 (1995) 3.
- [142] J. H. Edwards, *Catal. Today*, 23 (1995) 59.
- [143] J.R. Rostrup-Nielsen, J.H. Back-Hansen; *J. Catal.*, 144 (1993) 38.
- [144] P.D.F Vernon, M.L.H. Green; *Catal. Today*, 23 (1995) 3.
- [145] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetam, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon; *Nature*, 352(1991)225.
- [146] V.C.H. Kroll, H.M. Swaan, C. Mirodatos; *Catal. Today*, 161 (1996) 409.
- [147] Z.L. Zhang, X.E. Verykios; *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, 71 (1996).
- [148] J.H. Sinfelt; *Bimetallic Catal.: Discovery, Concepts and Appl.*, (1983).
- [149] K. Bachari, R. Bouarab, O. Cherifi, *J. Soc. Alger. Chim.*, 11(1) (2001) 85.
- [150] D. Halliche, R. Bourab, O. Cherifi, M. M. Bettahar, *Catal. Today*, 29 (1996) 373.
- [151] J.R. Rostrup - Nielsen et J.H. Bak- Hansen, *J. Catal.* , 38 (1993) 144.
- [152] P. Gronchi , P. Centolo et R. Del Rosso, *Appl. Catal.*, 152 (1997) 83.
- [153] Z. Zhang et X. E. Verykios, *Appl. Catal.* , 138 (1994) 109.
- [154] J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato et T. Uchijiwa, *Catal. Lett.*, 25 (1994) 265.
- [155] L.B. Backman, A. Rantainen, A.O.I. Krause et M. Lindblad, *Catal. Today*, 43 (1998) 11.
- [156] R. Srinivasan, R.J. De Angelis, P.J. Reucroft, A.G. Dhere and J. Bentley, *J. Catal.*, 116 (1989) 144.
- [157] R. C. Reuel and C. H. Bartholemew, *J. Catal.*, 85 (1984) 63.
- [158] J.G. Choi, *Catal. Lett.*, 35 (1995) 291.

- [159] O. Cherifi , A. Auroux et M.M. Bettahar, *Thermochimica acta*, 3490 (1997) 1.
- [160] A. Guerrero- Ruiz , I. Rodriguez-Ramos and A. Sepulveda- Escribano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, (1993) 487.
- [161] R. Bouarab, O. Akdim, A. Auroux, O. Cherifi and C. Mirodatos, *Appl. Catal.*, 246 (2004)161.
- [162] D.E. Ridler et M.V. Twing, in M.V. Twing (editor), *Catalyst handbook*, wolfe pub, London, (1989) P-125.
- [163] P.Turlier, E. Brum-Pereira et G.A. Martin, *Proc.Int. Congr. CO₂ Utilization*, (1990).
- [164] A-Guerrero-Ruiz. A. Sepluveda-Escribano, I. Rdriguez Ramos, *Catal. Lett.*, 21 (1994) 545.
- [165] J.P.Boitiaux, , J. Cosyna et E.Robert, *Appl. Catal.*, 49 (1989) 235.
- [166] O.Takayasu,, C..Soman, Y. Takegahara et I.Mastuura, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 88(1994) 281.
- [167] Shaobin Wang et G.Q. Lua, *Appl. Catal.*, 169 (1998) 270.
- [168] E. Ruckenstein et Y.H. Hu, *J. Catal.*, 161 (1996) 55.
- [169] Shaobin Wang et G.Q.M. Lua, *Appl.Catal. B: Environmental*, 16 (1998) 269.
- [170] Z. L. Zhang,, V.A. Tsipouriari,, A.M. Efstathiou et X.E.Verykios, *J. Catal.*, 158 (1996) 51.
- [171] J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato et T. Uchijima, *CATAL. TODAY.*, 25 (1994) 265.
- [172] F-Solymosi, Gy. Kutsan et A. Erdohelyi, *Catal. Lett.*, 11 (1991) 149.
- [173] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz et Rodríguez-Ramos, *Appl. Catal.*, 170 (1998) 177.
- [174] K. Seshan, H.W. ten Barge, W. Hally, A.N.J. van Keulen et J.R.H. Ross, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 81 (1994) 285.
- [175] M.C.J. Bradford et M.A.Vannice, *Appl. Catal.*, 142 (1996) 73.
- [176] A. Takano, T. Tagawa et S.Goto, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 27 (1994) 723.

CHAPITRE

II

A horizontal rectangular box with rounded corners, filled with a grey and white marbled pattern. The text is centered within this box.

*TECHNIQUES
EXPÉRIMENTALES*

I. INTRODUCTION

La compréhension des performances d'un catalyseur et la détermination du mécanisme réactionnel exige une bonne connaissance des propriétés réactionnelles du catalyseur. Toutes fois, pour établir la corrélation entre les propriétés physico- chimiques et les performances catalytique d'un solide on fait appel à des techniques de caractérisation in situ qui permettent de se rapprocher des conditions de la réaction.

L'objectif majeur de l'utilisation des différentes méthodes de caractérisations physico-chimiques est de connaître la morphologie et les propriétés de surface d'un solide et surtout l'évolution de la phase active au cours de la réaction.

Parmi ces techniques on peut citer :

- L'analyse texturale par les mesures de surface en utilisant la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET)
- L'Infra Rouge à Transformé de Fourier (FTIR).
- La diffraction des rayons X (DRX).
- L'analyse thermique gravimétrique (ATG).
- L'analyse élémentaire par ICP-AES.

II. LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II.1 Étude cristallographique par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs.

Une radiation X interagit avec le réseau de composés cristallins pour être réfléchi et diffractée. Les familles de plans de diffraction sont indexées selon les indices de Miller (hkl). Un modèle a été développé permettant d'expliquer les raies de diffraction observées en considérant la réflexion de la radiation incidente sur différents plans d'atome de la phase cristalline : Un faisceau incident, frappant une surface plane selon un angle θ , sera réfléchi au même angle. Considérant deux plans distants de d , et deux faisceaux parallèles, la différence de chemin optique sera $2d\sin\theta$. Pour certaines conditions d'angle et de distance inter-plan, les faisceaux seront réfléchis et l'intensité sera maximale faisant apparaître les raies de diffraction.

Ainsi la loi de Bragg s'exprime de la façon suivante [1] :

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

Avec :

$d_{(hkl)}$ = distance inter réticulaire (hkl: donnée).

θ = angle de Bragg.

n = ordre de diffraction (nombre entier).

λ = longueur d'onde des rayons X incidents.

Durant l'analyse, la source et l'échantillon sont gardés immobiles tandis que le détecteur se déplace par rotation autour de l'échantillon (figure 1). L'échantillon en poudre est déposé sur une plaque de verre dépoli placé perpendiculairement au plan de déplacement du détecteur. L'angle parcouru par le détecteur correspond donc à 2θ . L'ensemble des diffractogrammes sera donc présenté en fonction de l'angle 2θ [2].

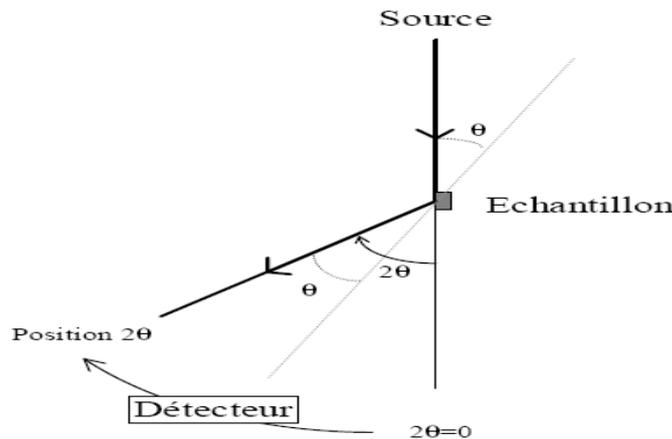


Figure 1 : Dispositif expérimental de diffraction des rayons X.

Le diffractogramme d'un composé de type hydrotalcite présente de nombreuses réflexions fines, intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ pour les plans (003), (006), (110), (113) et des réflexions plus larges, moins intenses et asymétriques aux grands angles 2θ pour les plans (102), (105) et (109) [3].

Les paramètres de maille sont déduits de l'indexation automatique des raies affinées par la méthode dite des moindres carrés. Pour les hydrotalcites, le paramètre c est déduit de la position de la raie (003) puisqu'il dépend de la nature de l'anion et de sa teneur, de la valeur de x , et pour certains anions du degré d'hydratation, tandis que le paramètre a découle de la position de la raie (110). Donc les distances interréticulaires des raies (003) et (110) permettent de calculer les paramètres a et c de ces différents composés par les expressions suivantes : $a = 2d_{(110)}$ et $c = 3d_{(003)}$ [4].

Le paramètre c correspond à la distance interlamellaire dans la structure de l'hydrotalcite tandis que le paramètre a correspond à la distance entre les cations voisins au sein d'une couche de type brucite [4].

Cette étude n'a pas pour but d'effectuer un affinement des paramètres structuraux par la méthode dite de type Rietvelt [5] (étude nécessitant la mesure précise de l'intensité de chaque raie), mais de s'assurer seulement de la structure cristallographique de chaque échantillon et de préciser globalement les paramètres de maille pour la structure étudiée. Pour cela, la connaissance des positions des raies de diffraction en fonction de l'angle 2θ rapportées par la littérature [6] est suffisante et permet d'attribuer à chaque réflexion un triplet d'indice de Miller hkl caractéristique du plan diffracté.

Les spectres DRX de nos échantillons ont été enregistrés sur un diffractomètre Bruker AXS D-8 utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$, 40 kV et 50 mA). Le balayage angulaire a été effectué entre $\theta_i = 2^\circ$ et $\theta_f = 70^\circ$.

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés au moyen d'un goniomètre de poudre automatique vertical et sont exploités avec le logiciel EVA Diffract-AT (Siemens Socabim).

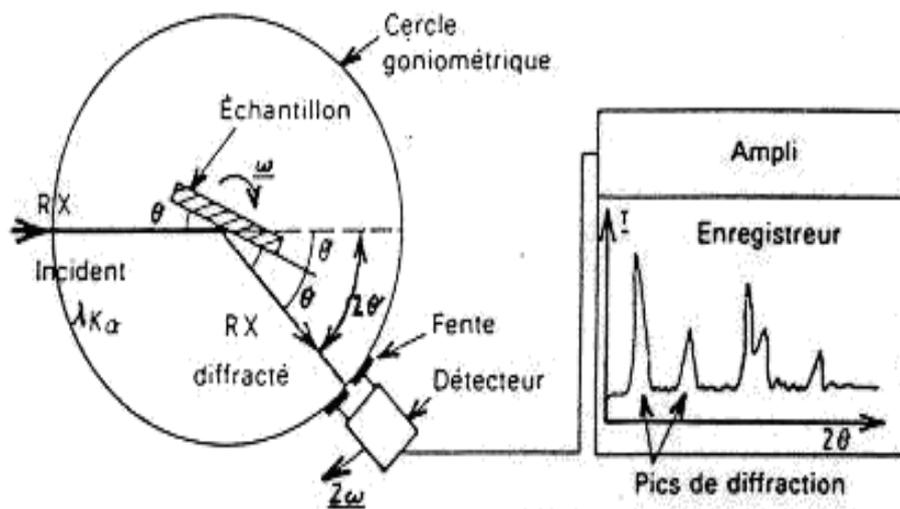


Figure 2: Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

Les difficultés de ce type d'analyse viennent du fait que souvent les matériaux sont très peu cristallisés, donc les pics de diffraction sont larges et asymétriques. Les couches désordonnées diminuent la symétrie et augmentent considérablement les différences d'intensités relatives des pics. Ces problèmes rendent difficiles le calcul et l'interprétation des données RX. De plus des imprécisions peuvent venir des caractéristiques chimiques des hydrotalcites elles-mêmes et de leur nature non stœchiométrique.

Malgré toutes ces sources d'imprécision l'analyse DRX reste la technique essentielle pour caractériser l'hydrotalcite.

II.2 Étude par spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infra Rouge est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'étude des catalyseurs, cette technique donne des informations sur la structure des HDL. Elle permet ainsi de vérifier la pureté de la substance synthétisée.

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue [7].

L'énergie interne d'une molécule est composée, outre l'énergie éventuelle de translation, de l'énergie de rotation, de l'énergie de vibration et de l'énergie électromagnétique (ici on ne considérera pas l'énergie électromagnétique qui, du fait de son ordre de grandeur, relève de la spectrométrie dans les domaines ultraviolet et visible). Ces énergies sont quantifiées et la lumière émise par l'équipement ne sera absorbée par l'échantillon que si elle permet à la molécule constituant cet échantillon de passer de son état énergétique initial E_1 à un état énergétique supérieur E_2 , l'énergie apportée par le quantum de lumière $h\nu$ étant exactement égale à la différence d'énergie entre les deux états ($E_2 - E_1$).

Il y aura alors, à cette fréquence ν , affaiblissement du rayonnement continu émis par l'appareil, et donc apparition d'une bande d'absorption, cette absorption est exprimé par un pic, chaque absorption (ou chaque pic) est donc caractéristique d'un certain type de liaison [8]. Par exemple, une cétone saturée absorbe le rayonnement infrarouge entre 1725 et 1705 cm^{-1} , alors qu'une cétone insaturée ne l'absorbe qu'entre 1685 et 1665 cm^{-1} .

D'autres groupes d'atomes caractéristiques de fonctions organiques absorbent le rayonnement dans des régions bien identifiées : les groupes hydroxyles (-OH) entre 3500 et 3300 cm^{-1} , les doubles liaisons (C=C) vers 1650 cm^{-1} , C O entre 1300 et 1050 cm^{-1} ...

Pour caractériser nos catalyseurs par cette technique, les échantillons sous forme de poudre doivent être pastillés dans du KBr : 1 mg de l'échantillon est broyé en présence de 150 mg de poudre de KBr sec, le mélange est ensuite comprimé dans une presse hydraulique, sous une pression de 5 à 8 10^4 Pa). Le spectre de la pastille translucide ainsi obtenue est caractéristique de l'échantillon, puisque le KBr est transparent dans l'infrarouge [9].

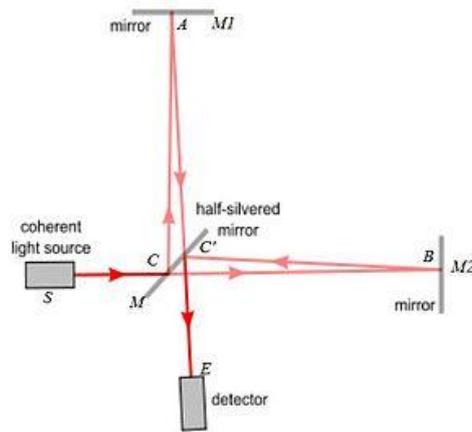


Figure 3 : Principe de l'Infra Rouge à Transformé de Fourier.

Dans notre étude, les mesures de réflexion à diffusion infrarouge à transformée de Fourier (DRIFT) des échantillons ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Vector 22 dans un domaine de nombres d'ondes $4000 - 600\text{cm}^{-1}$, cet appareil est constitué de :

- Une source qui fonctionne à 100°C : son émission représente 75% de celle du corps noir.
- Deux miroirs plans perpendiculaires, l'un fixe, l'autre mobile, qui se déplacent à vitesse constante.
- Miroir tournant qui permet un passage alterné du faisceau et une lame séparatrice qui divise le faisceau lumineux de la source en deux parties.

Les radiations modulées sont ensuite condensées sur le détecteur puis enregistrées sur un ordinateur lié à l'appareil.



Figure 4 : Spectromètre infrarouge à transformé de Fourier relié à un ordinateur pour le traitement et analyse des données.

II.3 Analyse élémentaire par ICP-AES

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectroscopy) est une technique spectroscopique d'émission. Cette méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, ou parfois d'hélium, c'est-à-dire que les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions par une sorte de flamme extrêmement chaude (jusqu'à 8000 °K).

Certains appareils sont cependant dotés d'une option dite « à plasma froid », qui chauffent à plusieurs centaines de degré Kelvin tout de même, permettant l'analyse de molécules organiques qui seraient autrement détruites.

L'échantillon pénètre dans le plasma sous une forme condensée (liquide ou solide), et doit donc subir les changements d'état suivants : fusion (pour les solides), vaporisation, ionisation. L'introduction a lieu au centre du plasma, parallèlement au flux de gaz plasmagène.

Au contact du plasma, les constituants de la solution à analyser sont transformés à l'état d'atomes indépendants et d'ions. Ces atomes, excités par le plasma, réémettent l'énergie acquise sous forme d'un rayonnement électromagnétique.

La lumière émise entre dans un spectromètre qui le disperse et sépare les différentes raies d'émission présentes dans le rayonnement. Chaque élément chimique possède un spectre optique caractéristique et l'intensité des raies émises est proportionnelle à la concentration des éléments dans la solution [10].

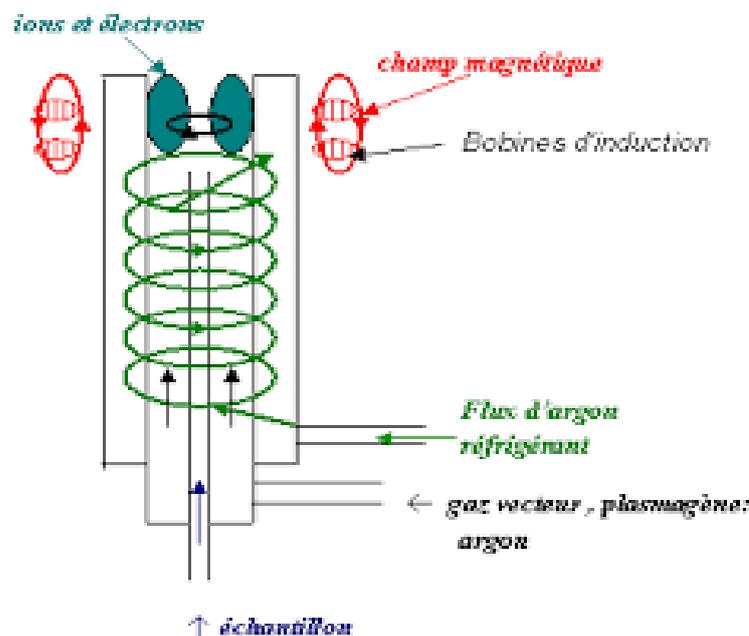


Figure 5 : Principe de la technique ICP – AES.

Les mesures ont été réalisées sur spectrophotomètre ACTIVA M (Horiba Jobin Yvon) et des analyses complètes du spectre d'émission ont été faites. Les raies d'émissions sont repérées par logiciel et quantifiées.

Les dosages ont été réalisés avec les poudres (échantillon = 0,05g). L'échantillon est solubilisé dans 10 ml d'une solution de HNO₃ 1 mol/L et la solution peut éventuellement être diluée si besoin. Les teneurs en Ni, Al, Ca, Ba, et Sr ont été déterminées.

II.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique qui permet de mesurer la différence de température et la perte de poids entre une substance donnée et un matériau de référence soumis aux mêmes traitements thermiques.

L'avantage de cette technique est sa sensibilité : toutes les variations d'enthalpie sont clairement observables, et chaque substance donne une courbe caractéristique. Elle est utilisée pour étudier les transformations de phases [11].

L'un des objectifs de l'analyse thermique est de connaître le comportement des solides pendant le processus de décomposition.

Cette méthode permet d'analyser la stabilité thermique des hydrotalcites synthétisés, mais surtout suivre l'étape de passage des précurseurs HDL aux catalyseurs métaux supportés.

Le principe de cette méthode est de mesurer la perte de masse d'un échantillon au cours d'un traitement thermique. La variation de masse permet de calculer la perte en eau et/ou en NH₃ de l'échantillon. De plus, elle met en évidence :

- l'existence d'hydrates intermédiaires.
- le domaine de stabilité de l'anhydre
- le départ des molécules d'eau de constitution ou d'ammonium.

L'échantillon est mis dans un appareil constitué d'une électro-balance (qui permet d'effectuer simultanément une analyse thermogravimétrique et une analyse thermique différentielle), munie de deux nacelles en quartz, l'une contenant la référence, en l'occurrence de la silice, l'autre contenant l'échantillon. Les deux nacelles sont enfermées dans une enceinte étanche placée dans un four. L'enceinte est reliée à une rampe à vide qui permet l'admission et l'évacuation des gaz. L'électro-balance est connectée à un traceur qui enregistre les variations de masse de l'échantillon au cours des traitements thermiques [12].

Environ 15mg de solide finement broyés sont chauffés de la température ambiante jusqu'à 900°C sous flux d'azote (20 ml/min) afin d'éviter l'oxydation de certains cations. La vitesse de montée en température est de 10°C/min.

Les mesures ont été réalisées sur une thermobalance SETARAM TG 85-1000°C. Le flux gazeux est de 20 ml/min. Le programme de température comprend une montée jusqu'à 800°C, à 5°C/min et un palier de sept heures à cette température.

Un tel appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données (Figure 6).

À la place de la suspenste, on peut utiliser une « canne ATD » : il s'agit d'un module d'analyse thermodifférentielle de petite taille qui remplace la suspenste. La canne ATD permet de relever la chaleur de réaction, et la balance mesure la variation de masse. On a alors un appareil mixte ATG-ATD. L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste donc à mesurer le flux de chaleur absorbée ou libérée par un échantillon lorsqu'on lui fait subir une variation de température.

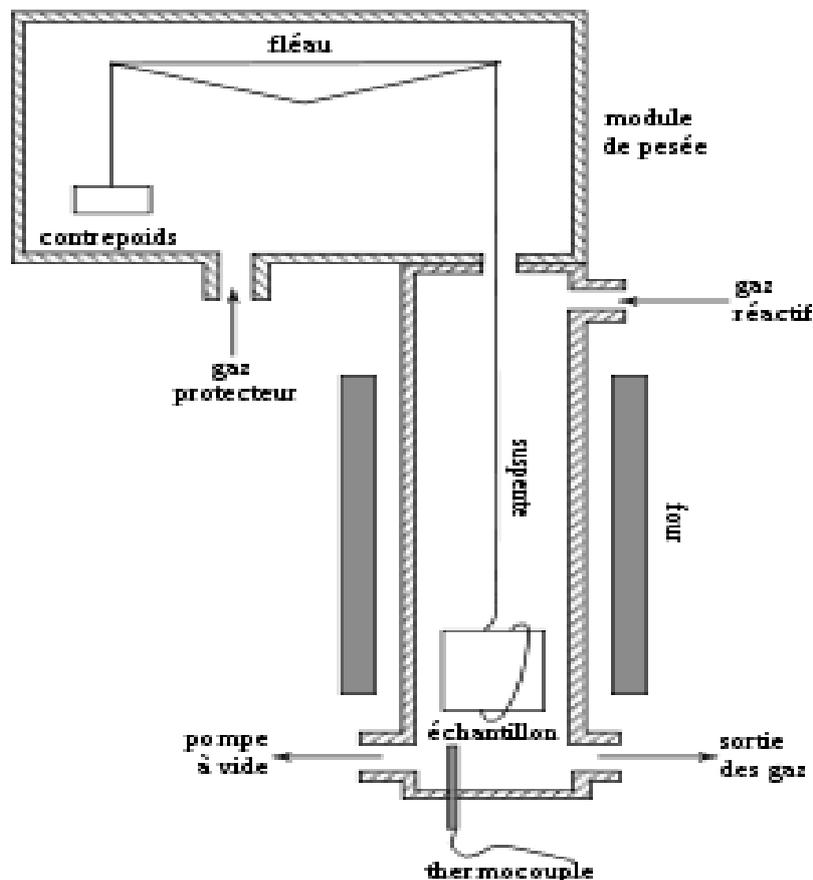


Figure 6 : Appareil de l'analyse thermogravimétrique (ATG).

II.5 Étude texturale des catalyseurs par méthode B.E.T

Afin de préciser la surface spécifique de chacun des échantillons étudiés, une analyse par la technique B.E.T (Brauner, Emmett & Teller, nom des trois initiateurs de la technique) a été réalisée.

La surface spécifique d'un catalyseur est la surface des pores du solide estimée par gramme de catalyseur.

Cette technique, décrite par *BRUNAUER, EMMETT et TAYLOR* en 1938, est basée sur le phénomène de l'absorption – désorption physique d'un gaz (généralement l'azote) sur le solide, l'adsorption de l'azote s'effectue à la température de l'azote liquide (-196°C).

L'analyse consiste à déterminer l'isotherme d'absorption physique de l'azote par le solide, cette isotherme correspondant à la formation d'une monocouche sur le solide qui permet de calculer son aire spécifique. L'aire spécifique est déterminée à partir de la capacité de recouvrement moléculaire V_m qui représente le volume de gaz nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche de diazote. Ce volume de gaz est ramené aux conditions normales de pression et de température [13].

La technique repose sur un traitement du solide à 250°C durant une nuit afin d'éliminer les molécules et autres impuretés adsorbées sur la surface du catalyseur. Par la suite, on envoie un flux de gaz (N_2) sur l'échantillon refroidi à la température de l'azote liquide (-196°C) jusqu'à atteindre la pression d'équilibre,

La surface spécifique est calculée au moyen de l'équation de BET [13]:

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

V_a : Volume de gaz adsorbé du solide sous la pression P .

V_m : Volume nécessaire pour former une monocouche.

C : Constante de BET, représente l'affinité entre la surface du solide et le gaz.

P_0 : Pression de vapeur saturante de l'adsorbant.

P : Pression à l'équilibre.

Le tracé de $\frac{P}{V_a(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ est une droite ($0,05 \leq \frac{P}{P_0} \leq 0,35$). Cette dernière

permet l'accès à C et V_m [14].

$$V_m = \frac{1}{a+b}$$

et

$$C = \frac{a+b}{a}$$

Où a : extrapolation à l'origine.

$$a = \frac{1}{V_m \cdot C}$$

b : pente de la droite.

$$b = \frac{C-1}{V_m \cdot C}$$

(avec $C-1 / C$ voisin de 1)

En connaissant V_m , l'aire spécifique du catalyseur est donc donnée par la relation suivante :

$$S(m^2 / g) = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma}{22414}$$

$\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$ (l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée).

N : nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$.

LES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] V. Vágvölgyi, Sara J. Palmer, János Kristóf, Ray L. Frost, Erzsébet Horváth, *Journal of Colloid and Interface Science* 318 (2008) 302.
- [2] Rebours, B., d'Espinose de la Caillerie, J-B., Clause, O., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 1707-1717.
- [3] A. Vaccari, *Catal. Today*, 41 (1998) 53.
- [4] A. I. Tsyganok, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, K. Takehira, T. Hayakawa, *Journal of Catalysis*, 213, (2003), 191–203.
- [5] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65.
- [6] M. L. Toebes, J. H. Bitter, A. J. Van Dillen, K. P. De Jong, *Catal. Today*, 76 (2002) 33.
- [7] Colthup, Daly et Wiberley - *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* – Academic Press, 1990).
- [8] B. Malingrey, techniques de l'ingénieur; Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge).
- [9] S. Ege; *Organic Chemistry : Structure and Reactivity* », 4^{ème} Édition, Houghton Mifflin Company, New York, 1999.
- [10] J.L. Todoli, J.M. Mermet; *Liquid sample introduction in ICP spectrometry*, Elsevier (2008).
- [11] L.Y. Wang, G.Q. Wu, D.G. Evans; *Mat. Chem. Phys.*, 104 (2007) 133.
- [12] J.D. Wang, G. Serrette, Y. Tian, A. Clearfiel; *Appl. Clay Sci.* 10 (1995) 103.
- [13] Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Catal. Today*, 41 (1998) 207.
- [14] A. E. Chaouari, M. Héléne, S. Grange. *Thermo. Acta*, 339 (1999) 117.

A rectangular box with rounded corners and a dark border, filled with a light-colored marbled pattern. The text is centered within this box.

CHAPITRE
III

A rectangular area with rounded corners and a dark border, filled with a light-colored marbled pattern. The text is centered within this area.

*RÉSULTATS
&
DISCUSSIONS*

*PRÉPARATION
&
CARACTÉRISATION*

I. INTRODUCTION

Indépendamment des propriétés spécifiques requises pour les catalyseurs qui sont fonction des applications visées telles que les stabilités mécanique et thermique, la résistance aux poisons, la résistance à la vapeur d'eau, au frittage, la capacité de régénération, ils doivent évidemment dans tous les cas posséder des activités, des sélectivités et des stabilités élevées dans les réactions. Dans le cas des catalyseurs métaux supportés ces propriétés, pour un métal et un type de support donnés, dépendent pour une large part de la méthode de préparation. Elle va en effet déterminer l'interaction ou la coopération métal-support, la taille et la dispersion des particules métalliques, la texture, et les propriétés mécaniques des solides synthétisés.

Dans ce chapitre nous allons étudier la préparation des nanocomposites obtenus par intercalation, dans l'espace inter-feuillet de la structure hôte Ni/Al-HDL, d'espèces anioniques ou colloïdes contenant les cations Ba^{2+} et Ca^{2+} et Sr^{2+} . Ces colloïdes ont été obtenus au moyen d'agent complexant : éthylène diamine tétra acétate (l'edta). Nous examinerons les domaines d'existence, la charge et la taille des espèces anioniques colloïdales invitées. Pour cela nous varierons le taux de complexation ($x = [\text{complexant}]/[\text{cation}]$) et le taux d'hydroxylation ($h = [\text{OH}]/[\text{cation}]$).

Nous exposerons aussi les résultats des caractérisations physico-chimiques des composés synthétisés obtenus par : La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FT-IR), l'analyse chimique élémentaire, les analyses par thermogravimétrie (ATG) et la méthode B.E.T.

Les propriétés basiques des solides ainsi synthétisés seront étudiées dans la réaction de disproportionation de méthyle-butynol et le reformage de CH_4 / CO_2 .

II. SYNTHÈSE DE LA STRUCTURE HDL HÔTE Ni/Al-HDL, DES SOLUTIONS COLLOÏDALES ET DES NANOCOMPOSITES

II. 1. Préparation du Ni/Al-HDL

L'hydroxyde double lamellaire hôte Ni/Al-HDL a été préparé à partir des solutions de nitrates Ni $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,2M) et Al $(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1M) par coprécipitation à pH constant (environ pH=10) utilisant NaOH (2M) comme agent précipitant avec un rapport molaire Ni/Al=2. Afin de maintenir le pH constant, l'ajout de la solution alcaline est contrôlé par un appareil pH-STAT. La suspension est ensuite agitée à 80 °C pendant 17h. Le précipité formé est séparé par centrifugation, lavé avec de l'eau distillée (Na <100 ppm), et séché pendant une nuit à 80°C [1].

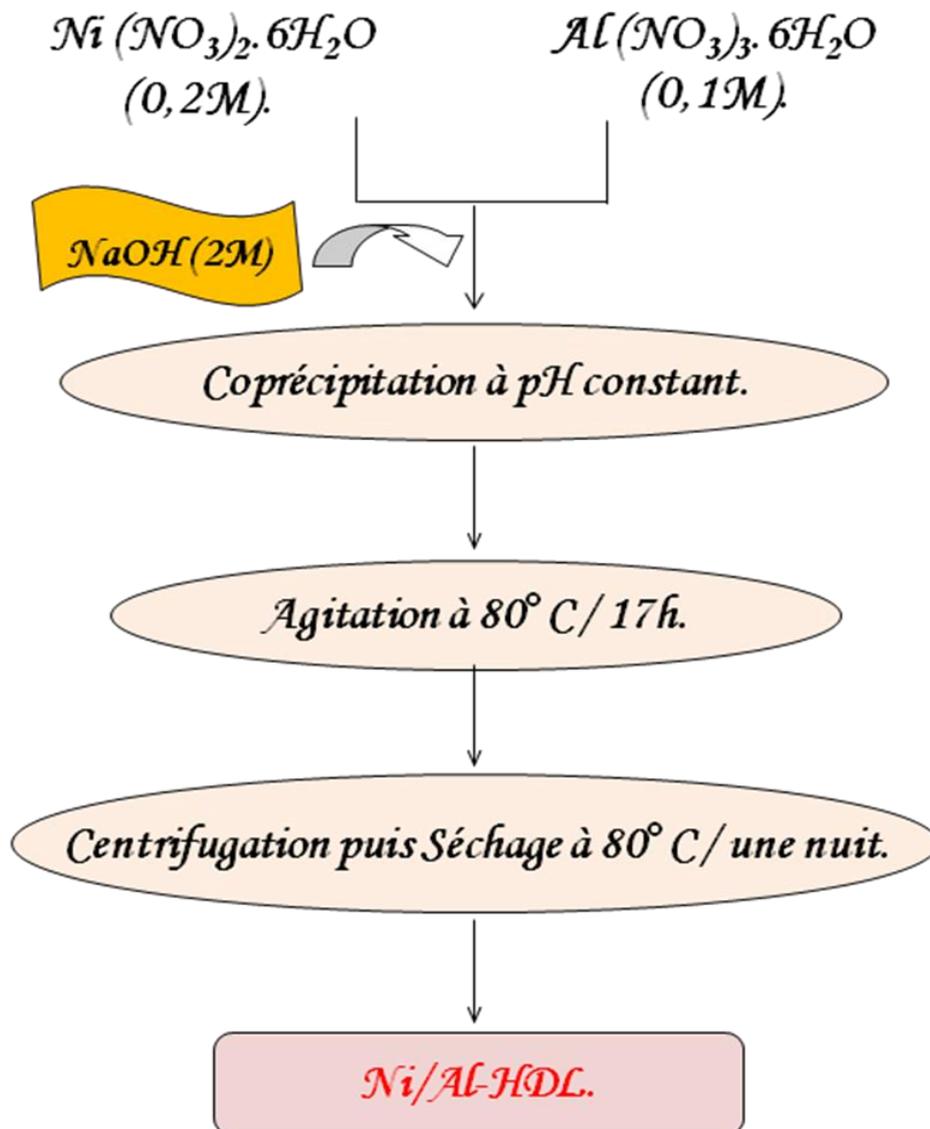


Figure 1a : Synthèse de l'hydroxyde Double Lamellaire hôte Ni/AL-HDL.

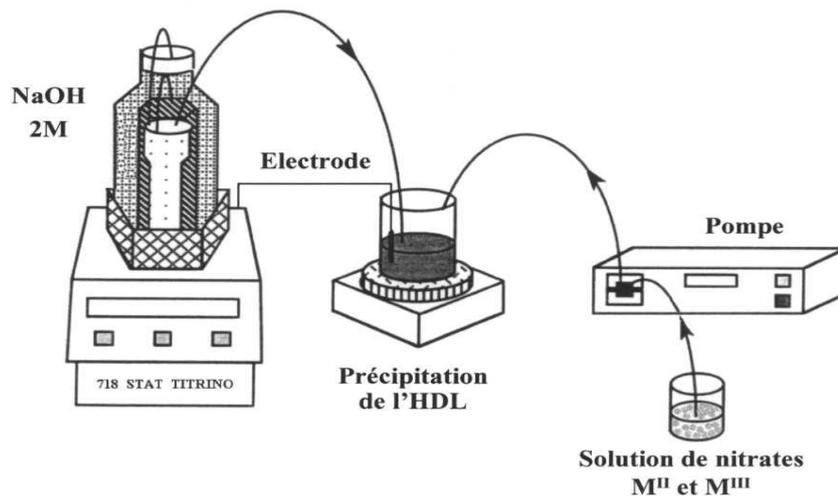


Figure 1b : Le dispositif de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.

II-2. Préparation des nanocomposites

a/ préparation des solutions d'intercalation

Les anions complexes à intercaler sont préparés par chélation des cations M^{n+} ($M^{n+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) avec l'agent complexant $C_{10}H_{12}N_2O_8^{4-}$ ((edta)⁴⁻).

À cet effet, les solutions aqueuses des sels précurseurs $BaCl_2 \cdot 6H_2O$, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,1 M) avec $Na_4(edta)$ (0,12 M) et NaOH (0,5M) ont été préparées avec des rapports stœchiométriques $(edta)^{4-}/M^{n+} = 1.5$ et $OH^-/M^{n+} = 1$.

Il apparaît, en effet, que les solutions colloïdales n'existent que pour certaines valeurs des taux de complexation ($x = [complexant]/[cation]$) et d'hydrolyse ($h = [OH^-]/[cation]$). Nous avons donc déterminé les domaines d'existence des colloïdes stables, pour les différents cations complexés par l'edta.

Notre approche est qualitative car en faisant varier les taux de complexation (x) et d'hydrolyse (h), les solutions vont présenter différents aspects : clair, turbide ou précipité, lors de l'observation à l'œil nu. Nous avons ensuite retenu pour effectuer les intercalations, uniquement les suspensions colloïdales claires.

Pour déterminer l'influence du complexant (edta) sur le comportement de la solution contenant le cation M^{2+} , il nous a semblé intéressant de comparer les courbes de titrage ($pH = f(OH^-/M^{2+})$) par NaOH (0.5M) obtenues en présence et en l'absence de l'agent complexant. La figure 2 montre l'évolution du pH en fonction du rapport $h = OH^-/M^{2+}$.

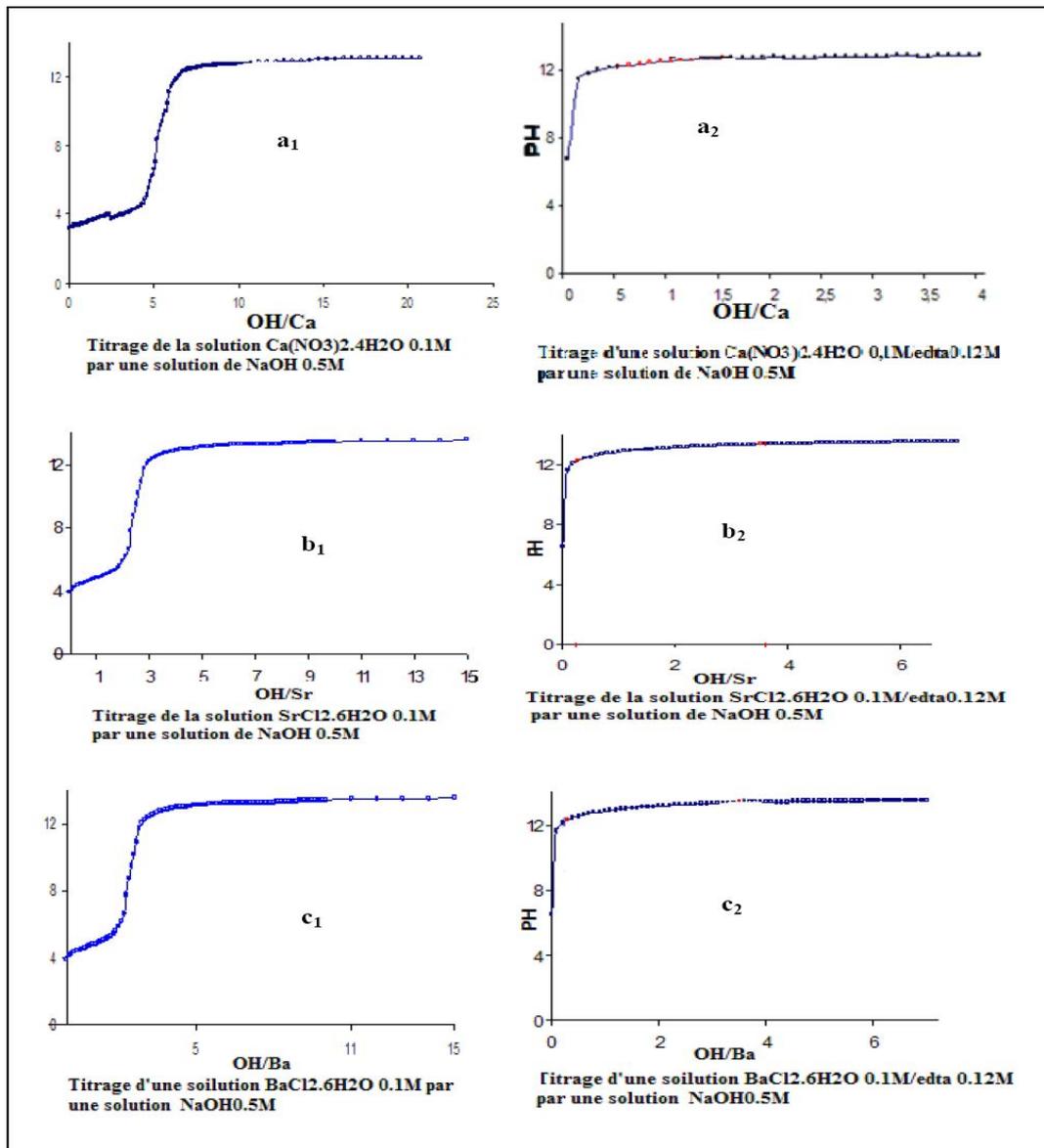


Figure 2 : L'évolution du pH en fonction du rapport $h = \text{OH}/\text{M}^{2+}$.

- En absence de l'edta (figure a1, b1, c1), le palier de précipitation est observé dès un pH voisin de 5. Le saut observé à des $h = 3-5$ ($h = [\text{OH}]/[\text{M}]$) correspond, comme attendu, à la formation de $\text{M}(\text{OH})_2$. Dès le début du dosage, une forte turbidité apparaît. Les hydroxydes $\text{M}(\text{OH})_2$ se présentent sous la forme d'un précipité qui floccule. Les particules formées sont agrégées et leur taille n'est pas contrôlée.
- En présence d'edta (figure a2, b2, c2), on observe un décalage vers les valeurs faibles de $[\text{OH}]/[\text{M}]$, le palier de formation des hydroxydes est atteint dès les valeurs de $h < 1$. On peut déduire que les fonctions carboxylate de l'edta liées aux ions M^{2+} assurent le rôle d'inhibiteur de la précipitation ainsi que le contrôle de croissance des particules pendant l'hydrolyse.

b/ préparation des nanocomposites

Les nanocomposites basés sur l'intercalation d'espèces invitées dans le domaine interfoliaire de HDL hôtes présentent de considérables potentialités, tout particulièrement en catalyse. Les propriétés de ces nanocomposites (mécaniques, optiques, thermiques) sont modulables en fonction des types d'espèces intercalées.

Dans notre travail, les nanocomposites sont préparés à partir du HDL hôte Ni/Al-HDL via un échange anionique des ions nitrates par les complexes anioniques contenant les cations alcalino-terreux. Le HDL Ni/Al (3g) est dispersée dans un volume (100 à 150 ml) d'une suspension correspondant à 2,5 fois la capacité théorique d'échange anionique (CEA) de l'échantillon. L'opération d'échange a été effectuée sous agitation et à la température ambiante pendant 18 h. Le solide est ensuite récupéré et lavé par dispersion/centrifugation dans de l'eau dé-ionisée puis séché à 80 °C pendant 12h. Dans la suite de ce travail, les nanocomposites obtenus seront notés M(Y)Ni/Al-HDL (M = Ca, Sr, Ba) [2].

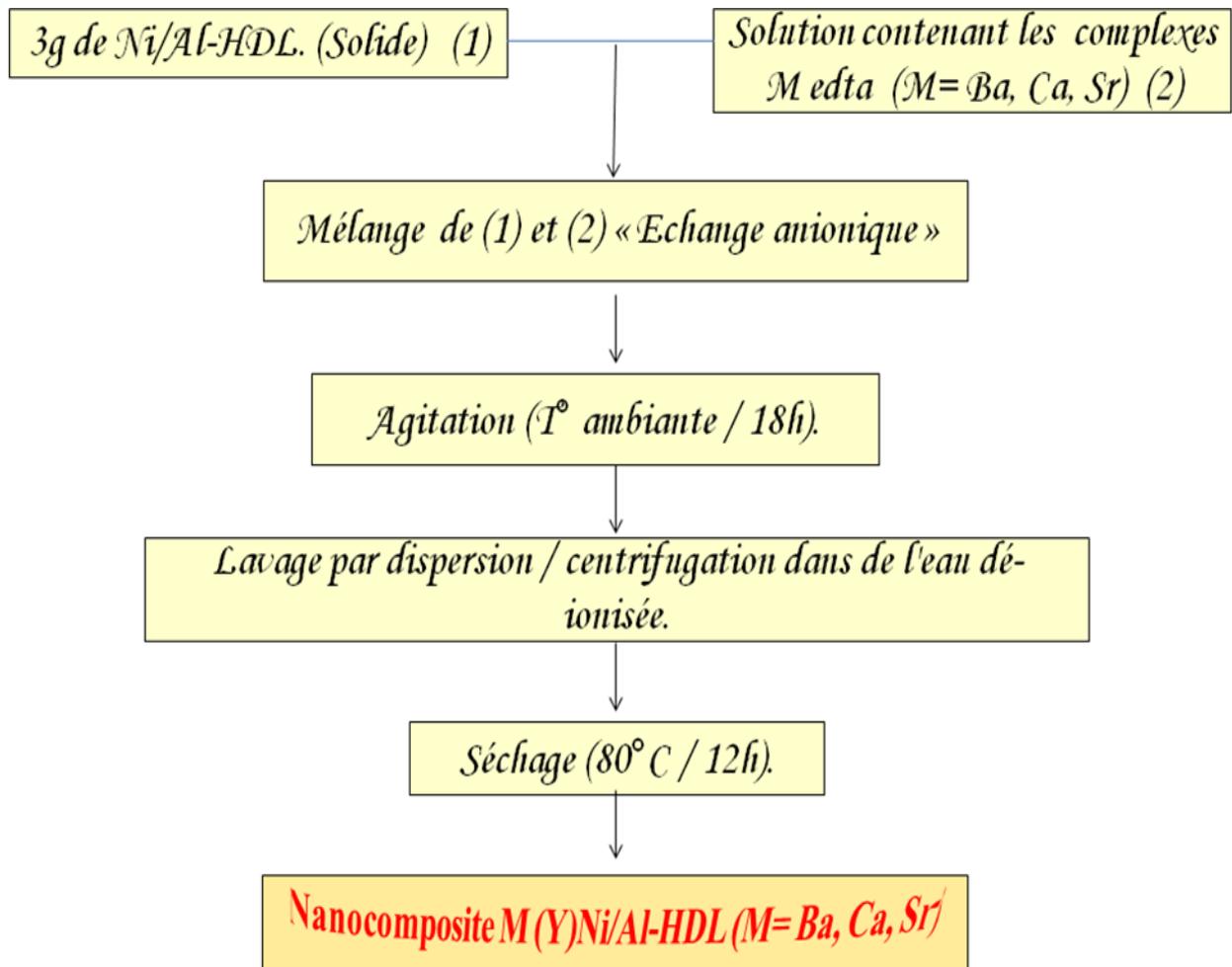


Figure 3 : Préparation des nanocomposites M (Y)Ni/Al-HDL (M= Ba, Ca, Sr).

II-3. Activation des échantillons par traitement thermique

La calcination des HDL précurseurs provoque une déshydratation (perte des molécules d'eau interstitielles), une déshydroxylation et une perte des anions de compensation. Les oxydes mixtes ainsi produits ont l'avantage d'être très stables thermiquement, d'avoir des surfaces spécifiques importantes [3] et de présenter une répartition homogène des cations métalliques à la surface. De plus, la flexibilité de composition des HDL précurseurs, permet l'obtention d'oxydes de composition variable et donc de propriétés modulables utilisables en catalyse acide [4], basique [5] ou d'oxydoréduction [6] (dans le cas où certains des métaux sont réductibles, comme le nickel et le cuivre).

Dans la plupart des cas, les HDL précurseurs sont décomposés sous hydrogène jusqu'à une température généralement supérieure à 800 °C afin d'obtenir la réduction complète de la structure [7,8]. Si l'hydrotalcite est soumise à une telle température il ne peut être reconstruit et le composé principal s'avère être une spinelle [9]. Toutefois, de meilleurs résultats sont obtenus lorsque les HDL précurseurs sont préalablement traités sous atmosphère inerte ou oxydante (air) jusqu'à 500-600°C, afin de décomposer les anions compensateurs et déshydroxyler les feuillettes brucitiques.

Les oxydes mixtes des catalyseurs étudiés ont été obtenus par calcination des échantillons à 500°C sous flux d'air (100 ml min⁻¹). La température a été augmentée jusqu'à 500°C avec un gradient de 5°C min⁻¹ puis maintenue à 500°C pendant 4 h. Les échantillons obtenus par calcination de Ni/Al-HDL et M(Y) Ni/Al-HDL (M = Ca, Sr, Ba) seront notés respectivement, dans la suite de ce travail, Ni(Al)O et M/Ni(Al)O.

III. CARACTÉRISATIONS DES CATALYSEURS

Il existe plusieurs procédures pour la préparation de catalyseurs métaux supportés à partir de précurseurs HDL. Elles ont une influence déterminante sur la taille et la dispersion des particules, sur les propriétés des supports, ainsi que sur les interactions métal/support et jouent de ce fait un rôle fondamental dans l'activité catalytique.

L'objectif majeur de l'utilisation des différentes méthodes de caractérisations physico-chimiques est de connaître la morphologie et les propriétés de surface d'un solide et surtout l'évolution de la phase active au cours de la réaction.

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres DRX ont été enregistrés sur un diffractomètre Bruker AXS D-8 utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$, 40 kV et 50 mA). Le balayage angulaire a été effectué entre $\theta_i = 2^\circ$ et $\theta_f = 70^\circ$.

Le diffractogramme d'un composé de type hydrotalcite présente de nombreuses réflexions fines, intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ pour les plans (003), (006), (110), (113) et des réflexions plus larges, moins intenses et asymétriques aux grands angles 2θ pour les plans (102), (105) et (109) [10].

Les diffractogrammes des différents échantillons sont reportés sur la Figure 1. Celui de Ni/Al-HDL est caractéristique de la structure de type HDL et peut être indexé selon le groupe R-3m de symétrie rhomboédrique. Les pics situés à $2\theta = 10^\circ$ et 20° sont attribués aux réflexions selon les plans (003) et (006). La distance interlamellaire observée $d_{003} = 0.89 \text{ nm}$ est celle attendue pour un HDL ayant un rapport molaire Ni/Al-HDL voisin de 2 et contenant NO_3^- comme anions compensateurs de charge [11].

La comparaison du nanocomposite M(Y)Ni/Al-HDL avec la structure hôte Ni/Al-HDL (figure 1) montre globalement, pour ces solides, une faible intensité et un élargissement des pics qui traduisent un empilement irrégulier des feuillets dans la structure HDL et une faible cristallinité [12,13].

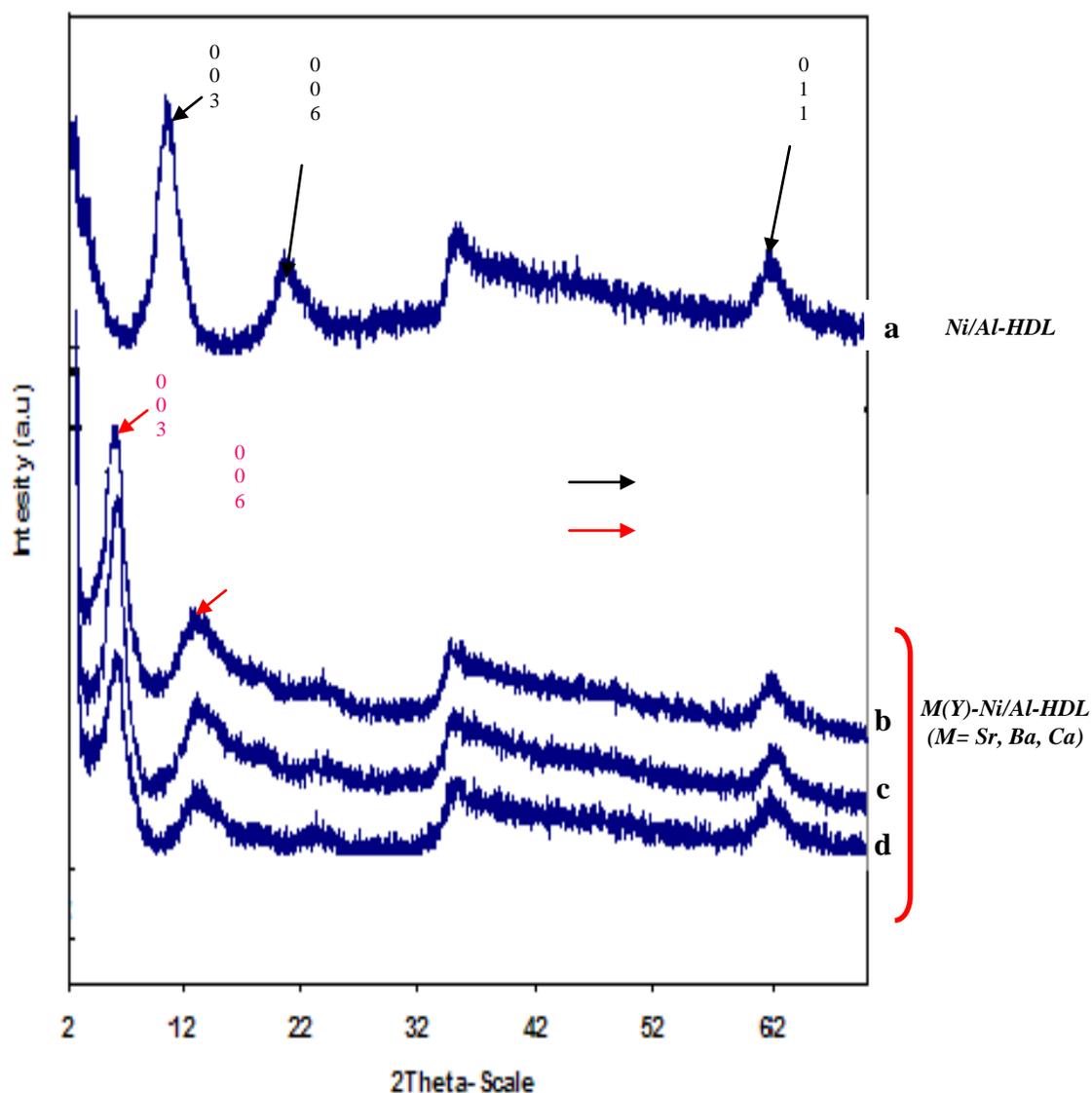


Figure 4: Les spectres DRX des échantillons : (a) Ni/Al-HDL; (b) Ca(Y)-Ni/Al-HDL; (c) Sr(Y)-Ni/Al-HDL; (d) Ba(Y)-Ni/Al-HDL.

Les spectres de l'analyse par diffractions des rayons X de Ni/Al-HDL et des différents nanocomposites après traitement thermique à 500°C sont présentés dans la figure 5. En effet, la diffraction des RX va permettre de caractériser les phases cristallines obtenues après calcination à 500°C.

Nous avons effectué ces caractérisations pour la série de nanocomposites afin de déterminer l'influence de la composition, de la teneur et de la nature de l'espèce invitée sur les structures obtenues.

Les diffractogrammes RX de la phase NiAl-HDL et de l'ensemble des nanocomposites, après traitement à 500 °C sous air, présentent la même allure et sont caractéristiques de l'oxyde mixte Ni(Al)O de structure analogue à celle de NiO [3,14,15]. Les pics situés à $2\theta =$

37°, 43° et 62° sont associés aux réflexions selon les plans (110), (200) et (220) de la structure de type NiO. Pour les échantillons d'oxydes mixtes M Ni(Al)O (M =Ca, Ba, Sr), la diffraction des RX ne montre aucune présence de phases cristallines d'oxyde MO ou MO₂ (CaO, BaO, SrO ou SrO₂).

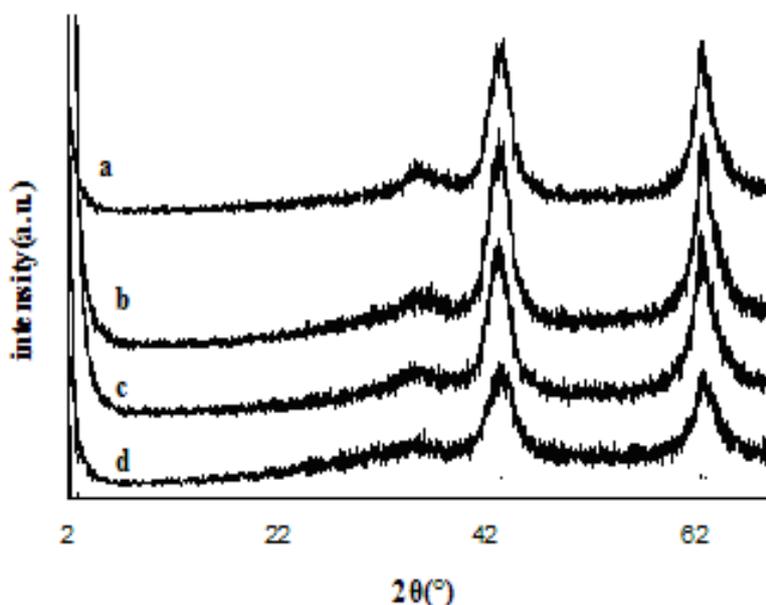


Figure 5 : Spectres DRX des solides calcinés NiAl-HDL (a) ; Sr (Y)NiAl-HDL (b) ; Ba (Y)NiAl-HDL (c) ; Ca (Y)NiAl-HDL (d).

III.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier

Les mesures de réflexion à diffusion infrarouge à transformée de Fourier (DRIFT) des échantillons ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Vector 22 dans un domaine de nombres d'ondes 4000 - 600cm⁻¹.

Les spectres FT-IR, enregistrés pour la structure HDL Ni/Al hôte et pour les nanocomposites, sont donnés sur la figure 2. Les spectres obtenus sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [16].

La bande large d'absorption, centrée à 3620 cm⁻¹, dans le spectre de Ni/Al-HDL, est attribuée à la bande de vibration de la liaison O-H des groupements hydroxyles présents dans les couches lamellaires et des molécules d'eau logées dans l'espace inter-feuillets. La bande de vibration à 1650 cm⁻¹ est associée à l'eau physisorbée. Les nitrates donnent une bande d'absorption intense vers 1450 cm⁻¹ avec un épaulement à 1380 cm⁻¹ attribué au mode d'élongation ν_3 .

Les spectres FT-IR des échantillons contenant l'edta diffèrent considérablement de celui de la structure hôte Ni/Al-HDL :

- Les bandes de vibrations dues aux groupements OH sont déplacées vers les faibles nombres d'ondes (de 3620 à 3580-3530 cm^{-1}). Ce déplacement pourrait être justifié par différentes interactions entre les groupements OH et/ou les molécules d'eau avec les espèces colloïdales intercalées.
- Plusieurs nouvelles bandes de vibration de faible intensité apparaissent dans différentes régions spectrales. Les bandes, situées entre 3000-2900 cm^{-1} , sont dues aux liaisons C-H du groupement CH_2 de L'edta et celles observées à 1108 et 1122 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de la liaison C-N. Des bandes relativement plus intenses, détectées aux alentours de 1670 et 1420 cm^{-1} , sont attribuées au modes de vibrations asymétrique (ν_{AS}) et symétrique (ν_{s}) des groupement carboxylates libres de l'ion $(\text{edta})^{4-}$ non liés aux cations métalliques [15,16,17]. La différence $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$ (entre 220-240 cm^{-1}) est caractéristique des groupements carboxylates monodentés.

Toutefois, un épaulement, observé à 1590 cm^{-1} , peut être assigné, selon les données de la littérature [17], à l'élongation des liaisons des groupements carboxylates liés aux cations métalliques. Cet épaulement est plus intense pour l'échantillon contenant Ca^{2+} . Ce résultat est tout à fait en accord avec la teneur plus élevée en espèces $[\text{M}^{n+}(\text{edta})(\text{OH})]^{(4x+h-n)-}$ dans cet échantillon.

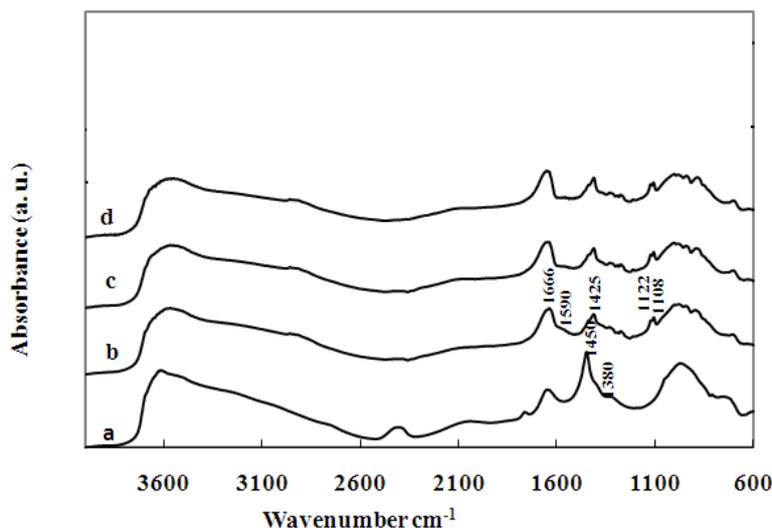


Figure 6 : Spectres DRIFT des solides Ni/Al-HDL (a); Ca(Y)Ni/Al-HDL (b); Sr(Y)Ni/Al-HDL (c); Ba(Y)Ni/Al-HDL (d).

Pour conclure, les spectres DRX des nanocomposites ont montré, après échange avec les solutions contenant l'edta, une augmentation de l'espace intercalaire du HDL. Les spectres FTIR vont dans le sens des analyses DRX et consolident les résultats des échantillons étudiés.

III.3. Analyse élémentaire par ICP - AES

L'analyse élémentaire des échantillons non calcinés ont été réalisées par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 1.

La composition métallique du HDL hôte Ni/Al, déterminée par analyse chimique, est proche de la composition attendue (fixée lors de la synthèse) avec un rapport molaire Ni/Al proche du rapport théorique (Ni /Al=2) et avec les ions nitrates comme principaux anions compensateurs.

Dans les nanocomposites contenant l'edta, le rapport molaire Ni/Al subit une légère diminution par rapport à la structure HDL hôte Ni/Al. Cette diminution se situe dans le domaine de l'erreur expérimentale et ne traduit pas une possible chélation de l'ion Ni^{2+} par l'edta car dans cette hypothèse la chélation de l'ion Al^{3+} serait plus favorable du fait que le complexe $[Al(edta)]^-$ est plus stable ($\log K = 16,11$ pour $[Al(edta)]^-$) que $[Ni(edta)]^{2-}$ ($\log K = 8,64$) [15].

Par conséquent, nous avons écarté, au cours de l'échange anionique, toute possibilité de chélation des cations structurels par l'edta car elle aurait conduit à une augmentation du rapport molaire Ni/Al ($Ni/Al > 2$).

Tableau 1 : Compositions chimiques pour des échantillons préparés.

Catalyseur	Composition molaire				
	Ni	Al	Sr	Ba	Ca
Ni/Al-HDL	1	0.5	-	-	-
Sr (Y)Ni /Al-HDL	0.74	0.39	0.01	-	-
Ba (Y)Ni/Al-HDL	0.69	0.42	-	0.03	-
Ca (Y)Ni/Al-HDL	0.72	0.40	-	-	0.05

III. 4. Analyse thermogravimétrique (ATG / DSC)

La décomposition thermique de la structure hôte Ni/Al-HDL et des différents nanocomposites a été examinée par ATG/DSC. Les profils ATG et DSC sont représentés sur la figure 7.

Selon les données de la littérature, on distingue trois domaines de température de décomposition pour le système HDL [20,21]:

- $25^{\circ}\text{C} \leq T \leq 250^{\circ}\text{C}$ attribués généralement à la déshydratation des HDL (le départ de l'eau physisorbée et interlamellaire).
- $250^{\circ}\text{C} \leq T \leq 400^{\circ}\text{C}$ lié au début de la déshydroxylation sans perte de la structure.
- $400^{\circ}\text{C} \leq T \leq 950^{\circ}\text{C}$ correspond à la déshydroxylation totale des HDL qui consiste en la décomposition des feuillets hydroxylés et la décomposition des carbonates en CO_2 avec élimination d'eau, le matériau perd alors sa structure lamellaire et devient amorphe et finalement, le départ ou la recombinaison de l'anion intercalé suivi de la formation d'oxydes mixtes à haute température.

En effet, ces processus sont réversibles tant que la température ne dépasse pas 873K (600°C), et dépendent qualitativement et quantitativement de plusieurs facteurs, tels que : la nature des métaux et le rapport $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$, le type d'anions, et l'atmosphère de traitement thermique car certains éléments sont oxydables.

Pour l'ensemble des échantillons, les courbes ATG ont globalement la même allure ainsi que les profils de DSC. Ces derniers dépendent de la nature et du taux d'intercalation des anions de compensation.

Les allures des profils d'ATG de nos solides (figure 4) sont presque analogues et caractérisés par deux étapes de pertes de masse comme habituellement observé pour les HDL [22].

Pour la structure hôte Ni/Al-HDL, le thermogramme (figure 4A) montre une décomposition en deux étapes principales:

- La première, correspondant à une perte d'environ 10% en poids de l'échantillon. Elle, a lieu entre 21 et 220°C ; elle est attribuée au départ des molécules d'eau physisorbées et intercalées.
- La seconde d'environ 27% en poids, se produit entre 220 - 480°C ; elle est associée à la décomposition des anions intercalaires et à la déshydroxylation des feuillets; elle est accompagnée d'un phénomène endothermique illustré par un signal DSC très intense centré à 330°C (figure 7B).

Pour tous les échantillons nanocomposites (figure 7A), les profils ATG montrent deux étapes principales de décomposition:

- La première, correspondant à une perte de 20% en poids entre 30 - 370°C , est attribuée, comme dans le cas de Ni/Al-HDL, au départ des molécules d'eau physisorbées et interfoliaires.

- La seconde décomposition avec 33% de perte de poids, observée entre 370 et 560°C, est attribuée à la combustion de l'edta et à la perte des hydroxyles constituant les feuillet. Elle se traduit par l'apparition de pics DSC endothermiques situés à environ 385 - 400°C (figure 7B). Les courbes ATG /DSC des quatre catalyseurs sont représentées sur les figures ci-dessous.

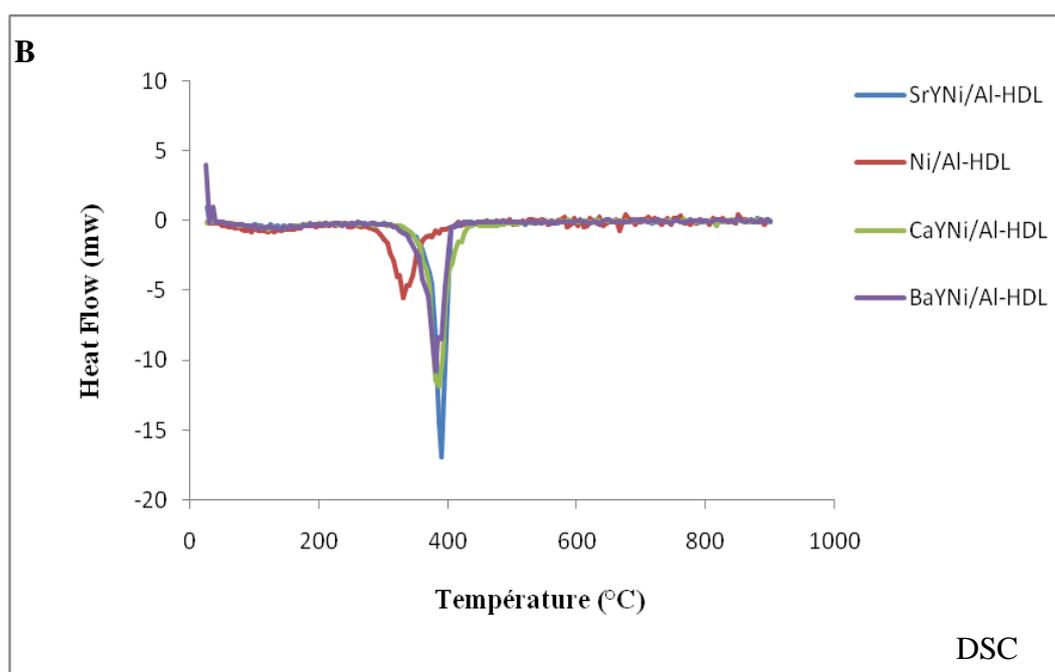
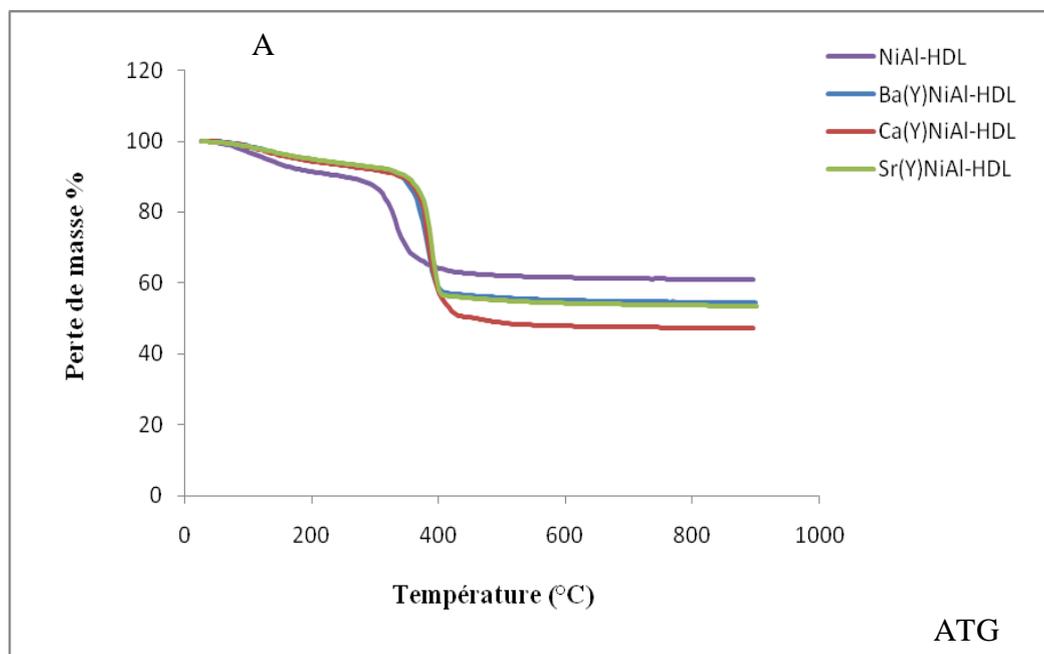


Figure 7 : Analyses thermogravimétriques (profils ATG et ATD) sous air des quatre échantillons.

Tableau 2 : Les pertes de masse expérimentales à basse et haute température d'après les analyses thermiques des phases pour les catalyseurs préparés.

Echantillon	Température de perte d'eau (°C)	Température de décarbonations (°C)	% de perte massique à basse température	% de perte massique à haute température
Ni-Al-HDL	145 °C	390 °C	10%	27%
Ba-Ni-Al-HDL	165 °C	395 °C	14%	35%
Ca-Ni-Al-HDL	170 °C	345 °C	12%	36%
Sr-Ni-Al-HDL	165 °C	370 °C	11%	33%

D'après les résultats obtenus sur les graphes et regroupés dans le tableau, nous constatons que la décomposition de nos solides a lieu selon différents processus endothermiques, caractérisés par deux transitions, la première à basse température (au dessous de 280°C) correspondant à la perte d'eau d'hydratation et au début de la déshydroxylation sans perte de la structure. La deuxième entre 390°C et 570°C correspond à la déshydroxylation totale. En outre, et en parallèle avec les courbes ATD on remarque que tous nos solides montrent un pic orienté négativement (vers le bas) endothermique très élargi qui apparaît avec deux maxima à différentes températures, dans lequel est plus facile de distinguer les types d'eau présente dans le solide, comme l'ont établi De Roy et al [23] : le premier correspond à l'eau hors réseau et le deuxième à l'eau structurale. De même, les pics qui apparaissent à des températures basses, correspondent à une perte de masse de l'ordre de 0.5%, et ceux à hautes températures correspondent à une perte de masse de l'ordre de 0.5-2%.

On peut remarquer que la combustion des échantillons contenant l'edta nécessite des températures un peu plus élevées que la structure hôte. Ce résultat témoigne de la meilleure stabilité des complexes à base d'edta comparé à la structure hôte Ni/Al-HDL. Cette stabilité est également gérée par la nature du cation intercalé. Par conséquent l'ordre de stabilité des échantillons est le suivant:



III.5. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET

La physisorption de l'azote (N_2) à $-196\text{ }^\circ\text{C}$ a été effectuée sur des échantillons préalablement calcinés à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5h et dégazés à $250\text{ }^\circ\text{C}$ (10^{-4} Pa), avec un Instrument Micromeritics ASAP 2000. Les surfaces spécifiques ont été déterminées à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote.

Nous avons vu par DRX qu'à 500°C tous les composés présentent la structure de type oxyde mixte NiO en accord avec la mise en évidence par TG-ATD de la déshydroxylation et de la décomposition presque complète des espèces intercalées. Nous donnons, à titre d'exemple (figure 8), les isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour la structure hôte Ni/Al-HDL et les matériaux Ba(Y)-Ni/Al-HDL, Ca(Y)NiAl-HDL et Sr(Y)-Ni/Al-HDL. Ces isothermes sont proches de celles obtenues sur les matériaux argileux (montmorillonite ou la kaolinite) après l'adsorption de molécules non polaires [24]. Elles présentent une boucle d'hystérésis de type H3 (selon la classification de l'IUPAC) qui est caractéristique de pores en fentes rencontrés dans les composés lamellaires de type argile. Ceci montre bien que les solides provenant de la décomposition thermique des HDL conservent la morphologie en plaquettes.

On peut également noter que les diamètres moyens de pores varient entre 41 et 53 Å (tableau 3) indiquant un caractère mésoporeux de ces échantillons. Les surfaces spécifiques des oxydes mixtes dépendent de la nature de l'espèce invitée. Par rapport à la surface de référence observée pour Ni(Al)O (oxyde mixte obtenu par calcination de la phase HDL hôte), la surface spécifique des oxydes mixtes augmente en présence de Ba, Ca et Sr (193 , 183 et $203\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) respectivement contre $168\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ pour Ni(Al)O).

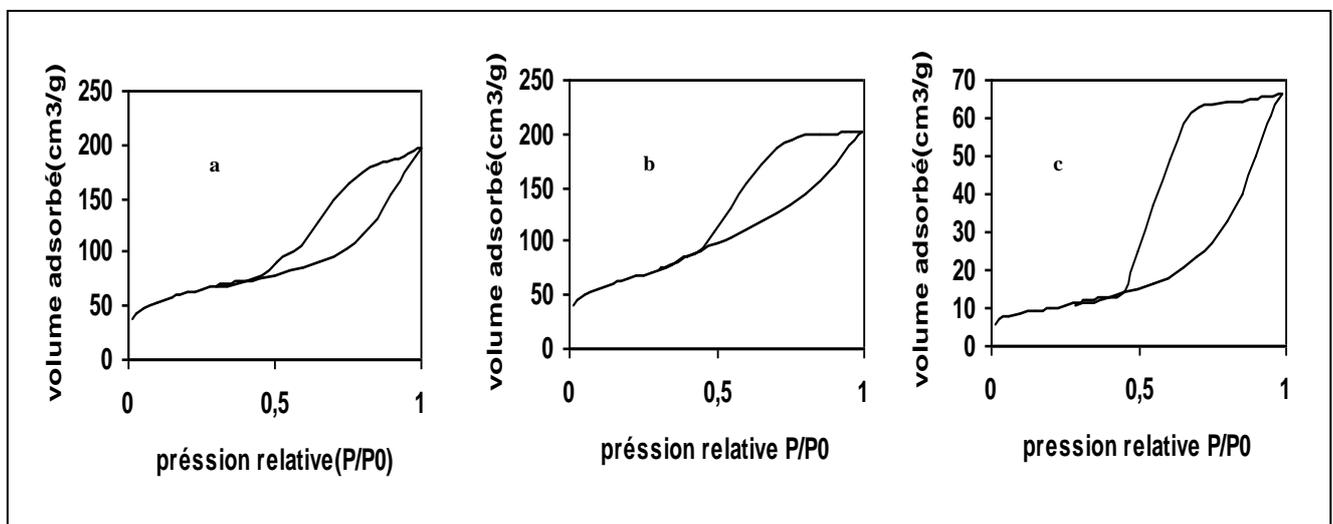


Figure 8 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote pour les échantillons : a) NiAl-HDL ; b) Ba(Y)NiAl-HDL ; c) Ca(Y)NiAl-HDL

Tableau 3 : Dispersion de Sr, Ba ou Ca sur la surface du catalyseur donné par leurs densités par unité de surface.

Catalyseur	Nombre de mole (mole) de M*	Surface BET (m² g⁻¹)	Densité (mole /m²g⁻¹) 10⁺⁵
Sr(Y)NiAl-HDL	0.01	203	4.92
Ba (Y)NiAl-HDL	0.03	193	15.5
Ca(Y)NiAl-HDL	0.05	183	27.3

LES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] W.T. Reichle; J. Catal., 94 (1985) 547.
- [2] D. Kostadinova, P. Massiani; “presentation & caractérisation de catalyseurs métaux supports à partir de nanocomposites colloïdes métalliques/HDL”; (2008) 53-55.
- [3] W.T. Reichle, S.Y. Yang, D.S. Evenhardt, J. Catal., 101 (1986).352
- [4] J. I. Di Cosimo, C. R. Apesteguia, M. J. L. Gines, E. Iglesia, J. Catal., 190 (2000) 261.
- [5] A. Beres, I. Palinko, I. Kiricsi, J. B. Nagy, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, Appl. Catal. A : General, 182 (1999) 237.
- [6] G. Carja, G. Delahay, Appl. Catal. B : Env., 47 (2004) 59.
- [7] Titulaer, M. K., Jansen, J. B. H., Geus, J. W., Clays Clay Miner., 1994, 42, 249-258.
- [8] Fornasari, G., Gazzano, M., Matteuzzi, D., Trifiro, F., Vaccari, A., Appl. Clay Sc., 1995, 10, 69-82.
- [9] S. Martinez-Gallegos, H. Pfeiffer, E. Lima, M. Espinosa, P. Bosch, S. Bulbulian, Micropor and Mesopor Materials 94 (2006) 234.
- [10] A. Vaccari, Catal. Today, 41 (1998) 53.
- [11] A. I. Tsyganok, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, K. Takehira, T. Hayakawa, Journal of Catalysis, 213, (2003), 191–203.
- [12] De. Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, « Synthesis of microporous materials ».
- [13] V.R. Choudhary, R. Jha, Vijay. S. Narkhede ; J. Mole. Catal. A. Chemi., 239(2005)76.
- [14] L. Obalova, M. Valaskova, F. Kovanda, Z. Lancy, et K. Kolinova. Chem. Pap., 58 (2004) 40.
- [15] Rebours, B., d’Espinose de la Caillerie, J. B., Clause, O., J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 1707-1717
- [16] J.T. Klopogge, R.L. Frost, in: V. Rives (Ed.), Layered Double Hydroxides: Present and Future, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2001, p. 139.
- [17] A. Tsyganok, A. Sayari, J. Solid. State. Chem. 179 (2006) 1830.
- [18] C. Li, G. Wang, D.G. Evans, X. Duan, J. Solid. State. Chem. 177 (2004) 4569.
- [19] M.R. Perez, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M.C. Hermosin, M.A. Ulibarri, Appl. Clay. Sci. 32 (2006) 245.
- [20] W.T. Reichle, S.Y. Yang, D.S. Evenhardt, J. Catal., 101 (1986).352 et S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, JACS, 62 (1940) 1723.
- [21] L. Vieille, I. Rousselot, F. Leroux, J.P. Besse, C. Taviot-Guého, Chem. Mater. 15 (2003) 4361.
- [22] V. Rives, *Layered Double Hydroxides : Present and Future*, ed. V. Rives, Nova Science Publishers, New York, 2001, p 115-137].
- [23] De. Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, « Synthesis of microporous materials » (Ocelli M.L. Robson H. Eds) vol. 2, p.108, Van Nostrand Reinhold New-York, 1992.
- [23] Adsorption by Powders & Porous Solids. Principles, Methodology and Applications, F. Rouquerol, J. Rouquerol & K. Sing, Academic Press, 1999.

*RÉACTIVITÉ
DES
CATALYSEURS*

LA RÉACTION DE DISPROPORTIONATION DU MÉTHYL-BUTYNOL (MBOH)

I) LE TEST CATALYTIQUE : DISPROPORTIONATION DU MÉTHYL-BUTYNOL (MBOH)

1 Mode opératoire

a. Conditions de réaction :

La transformation catalytique du méthyl-butynol est effectuée sous la pression atmosphérique dans un réacteur en U fait en quartz avec un lit catalytique sur lequel sont placés 500 mg de nanocomposite préalablement calciné sous flux d'air à 500°C pendant 5h. Les vapeurs saturantes du MBOH contenu dans un saturateur à 25°C sont transportées vers le milieu réactionnel par un flux d'azote N₂ (1 L/h). Tous les tubes de raccordement ont été chauffés. Le montage réactionnel et schématisé sur la figure 9.

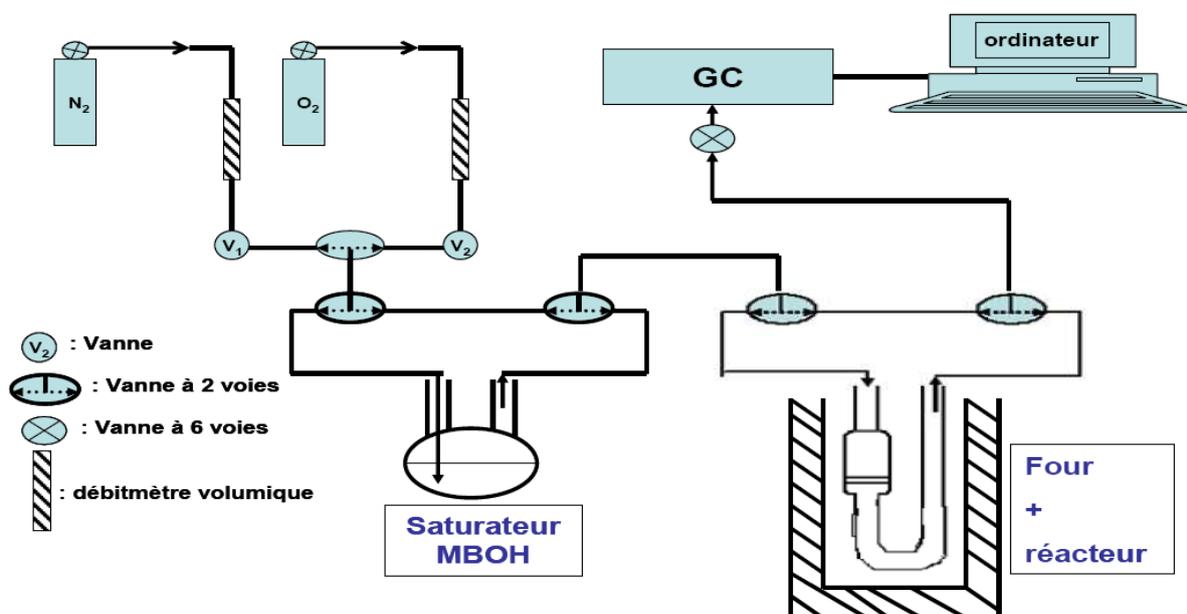


Figure 9 : Dispositif expérimental pour la réaction de conversion du MBOH.

Dans la littérature, la transformation de MBOH est étudiée dans une large gamme de température allant de 60° à 400°C [1]. En général, ce paramètre (température) est utilisé pour réguler la conversion, par exemple pour révéler les sites faibles, mais il est à noter que si la température est trop élevée, on observe la formation de produits secondaires indésirables.

b. Condition d'analyse

Les produits de la réaction ont été injectés toutes les 10 minutes dans un chromatographe en phase gazeuse à détection FID (Hewlett Packard modèle 5890) équipé d'une colonne capillaire Megabor (30 m, 0,546 mm).

- débit du gaz vecteur (hydrogène) : 2 l/h.
- température du four (colonne)= 50°C.

- température du détecteur = 250°C.
- température de l'injecteur = 120 °C avec un temps d'injection de 5s.

La colonne est conditionnée à 200°C sous hydrogène (1 l/h) pendant 12h.

c. Identifications

Les temps de rétention (*tr*) des réactifs et des produits sont:

$tr(MBOH) = 4.8\text{ mn}$, $tr(Acétone) = 3.8\text{ mn}$, $tr(Acétylène) = 2.8\text{ mn}$ et $tr(MSO) = 7.5\text{ mn}$.

A titre d'exemple, on donne sur la figure 10 un chromatogramme type enregistré au cours de la réaction.

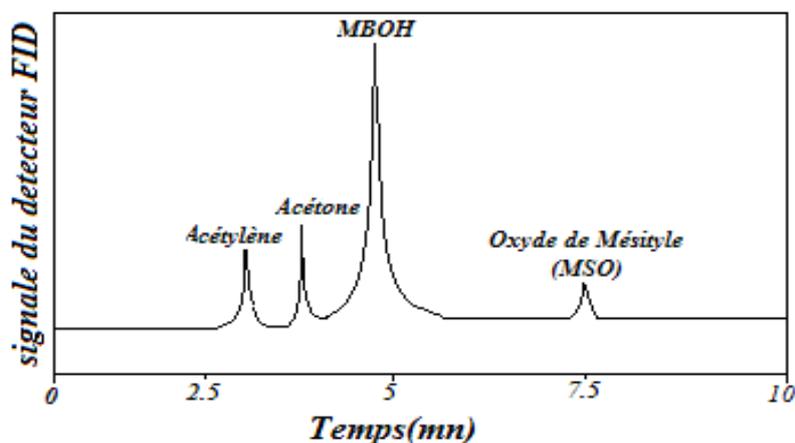


Figure 10 : Chromatogramme type enregistré après réaction du MBOH.

I. 2. Résultats de conversion et sélectivité

Les résultats de conversion du MBOH et de sélectivité en produits (acétylène et acétone) sont exprimés à partir des aires des pics donnés par les chromatogrammes selon les équations suivantes :

➤ Conversion du MBOH (C_{MBOH})

$$C_{MBOH} = [(A^0_{MBOH} - A_{MBOH}) / A^0_{MBOH}] * 100$$

Où :

A^0_{MBOH} est l'aire moyenne du pic attribué au MBOH sans réaction.

A_{MBOH} est l'aire du pic attribué au MBOH après réaction.

➤ Sélectivité en produits (S_i)

$$S_i = [A_i / S(A_i)] * 100$$

Où : A_i est l'aire du produit i (acétone, acétylène)

I. 3. Résultats et discussion

a) Influence du dopage de Ni-Al-HDL sur la basicité

L'influence du dopage de NiAl-HDL par le calcium (Ca^{2+}) sur la basicité des solides a été étudiée, les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 11 et 12. La figure 11 présente la variation de l'activité catalytique, en fonction du dopage du précurseur NiAl-HDL, observée sur les oxydes mixtes obtenu après calcination du précurseur non dopé et le NiAl-HDL dopé par des ions Ca^{2+} . La figure 12 montre l'évolution de la sélectivité en acétone et acétylène en fonction du temps de réaction pour les deux échantillons.

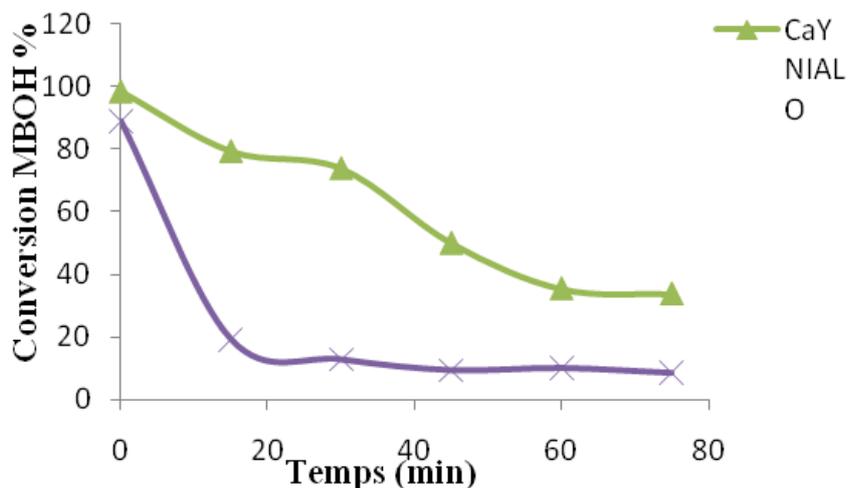


Figure 11 : Evolution, en fonction du dopage, de la conversion du MBOH : (▲) Ca (Y)NiAl-HDL, (X) NiAl-HDL.

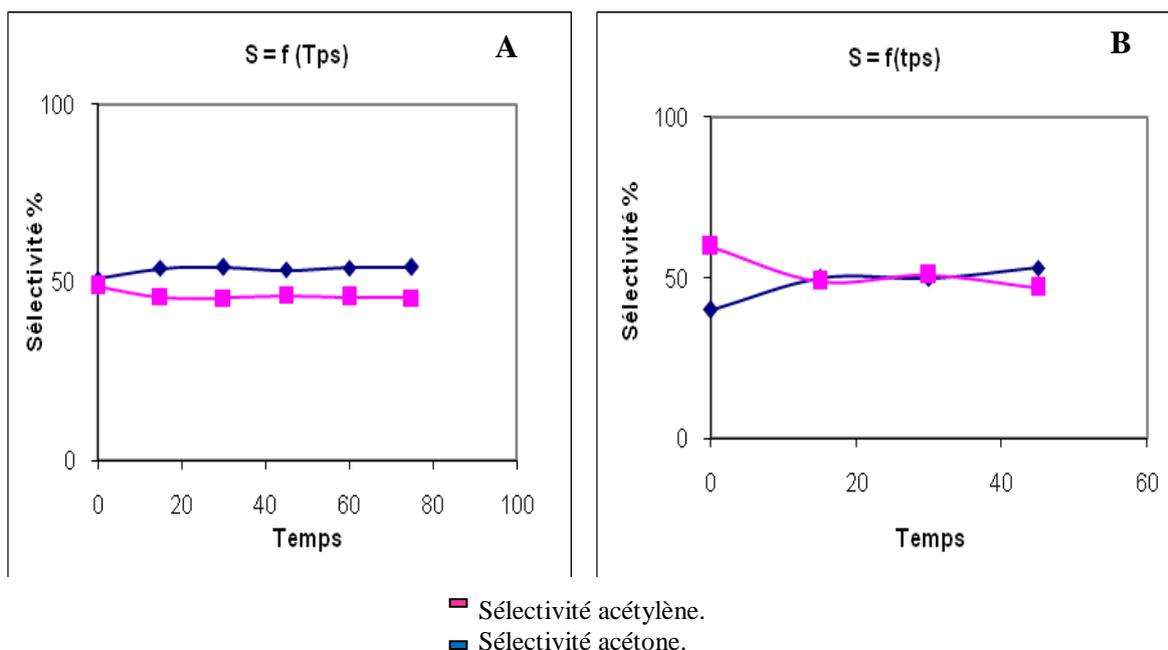


Figure 12 : Evolution de la sélectivité en acétone et acétylène en fonction du temps de réaction pour les deux échantillons (A : NiAl-HDL ; B : CaY NiAl-HDL).

Les deux catalyseurs se comportent comme des solides basiques puisqu'ils donnent comme produits principaux l'acétone et l'acétylène (figure 17).

Les activités initiales des deux échantillons sont élevées (89% pour le NiAl-HDL et 98% pour CaYNiAl-HDL) (figure 11), cette augmentation de conversion de Ca(Y)NiAl-HDL par rapport à la structure hôte peut être attribuée au nombre de site basique élevé pour le deuxième solide en comparaison avec le premier.

Le nombre important de site basique qui entre en réaction est dû à l'intercalation du cation Ca^{2+} dans le HDL hôte. Cependant les activités initiales sont suivies d'une chute importante correspondant à une désactivation des catalyseurs. On peut voir que la conversion diminue brusquement de 89% à 19% dans les premières 15 minutes pour le NiAl-HDL ; par contre, pour le Ca(Y)NiAl-HDL cette diminution est progressive en fonction du temps de réaction (de 98% à 39%) jusqu'à atteindre une stabilisation de la conversion (35%) après une heure de réaction.

La désactivation des échantillons est accompagnée d'un déficit dans la production d'acétone (figure 13). Huang et al [2,3] ont observé un comportement similaire dans la réaction du MBOH sur la Zéolithe basique NaX à 180°C où la conversion diminue de 72,8 à 58,8% en 50 min. Cette désactivation est expliquée par le fait que l'acétone est consommée via une réaction de condensation aldolique sur les sites basiques pour former le diacétone alcool (DAA), ensuite déshydraté en oxyde de mésityle. Groust et al [4] ont confirmé, pour la réaction de conversion du MBOH à 140°C sur la faujasite NaX, que la désactivation est due à la forte adsorption d'acétone sur les sites acides à la surface du catalyseur avec formation de produits de condensation aldolique par addition d'une deuxième molécule d'acétone.

La figure 13 présente les étapes de la condensation aldolique de l'acétone sur les catalyseurs basiques [5,6].

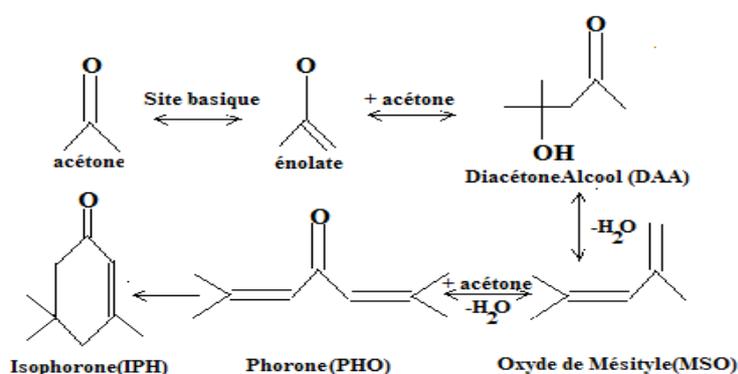


Figure 13 : Condensation aldolique de l'acétone sur des catalyseurs basiques.

b) Influence de la nature du cation intercalé

Dans cette partie, nous avons examiné l'effet de la nature du cation intercalé dans la structure hôte NiAl-HDL sur l'activité des catalyseurs dans la réaction disproportionation du MBOH. À titre comparatif, nous avons choisis les cations Ba, Ca et Sr.

L'évolution de la conversion du MBOH, pour l'ensemble des oxydes mixtes en fonction du temps de réaction pour les échantillons, sont présentées sur la figure 14.

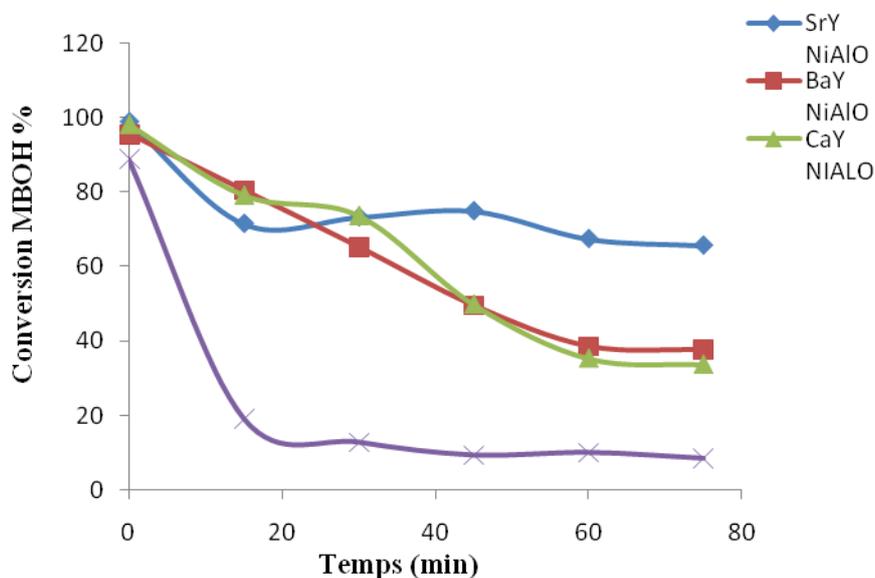


Figure 14 : Evolution de la conversion du MBOH en fonction du cation intercalé.

Sur la figure 14 on peut voir que la conversion initial de Sr(Y)NiAl-HDL(100%) est plus importante que les deux autres catalyseurs Ba(Y)NiAl-HDL (98%) et Ca(Y)NiAl-HDL (95%). Les oxydes mixtes contenant Sr sont plus actifs que les oxydes mixtes contenant Ba ou Ca.

Cet ordre de réactivité Sr(Y)NiAl-HDL > Ba(Y)NiAl-HDL > Ca(Y)NiAl-HDL > NiAl-HDL est suivie par le même ordre pour les surfaces spécifiques, et comme le montre les résultats de la condensation des site basique par m^2 de surface de nos solides (tableau 4), on peut conclure que plus les sites basiques présents sont bien dispersés, alors plus ils sont accessibles, ce qui rend leurs activités meilleurs.

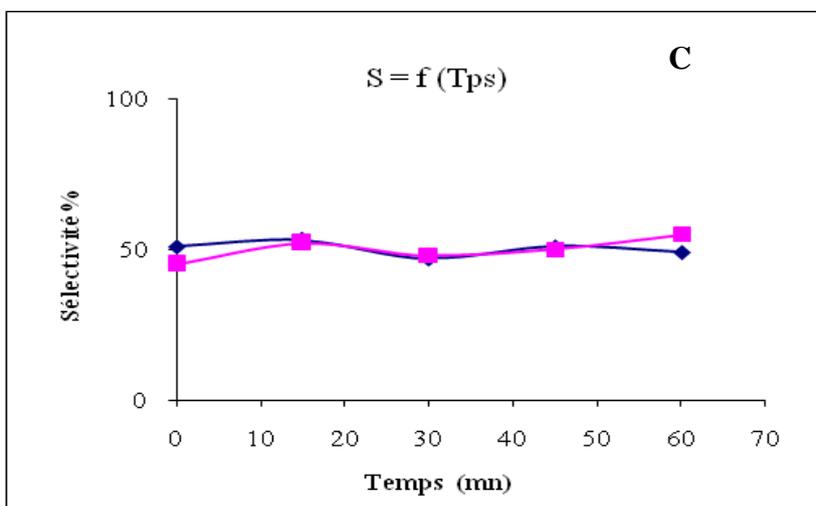
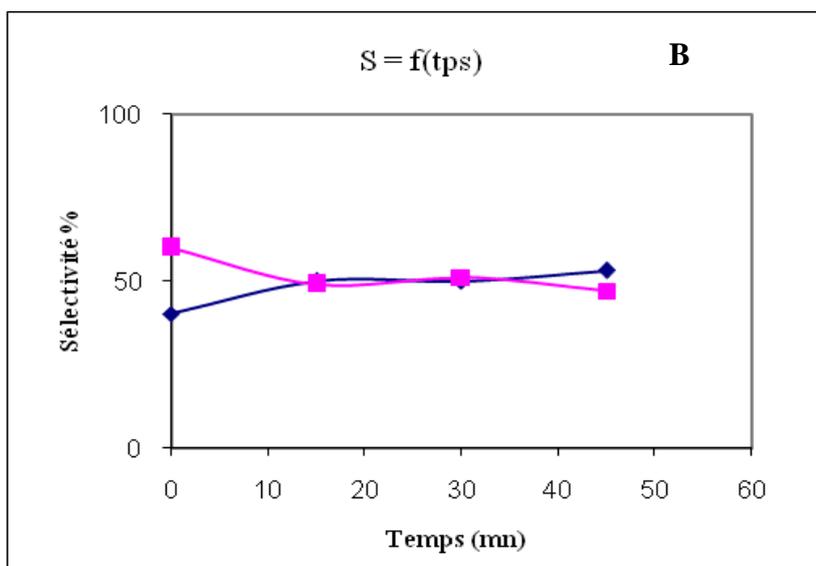
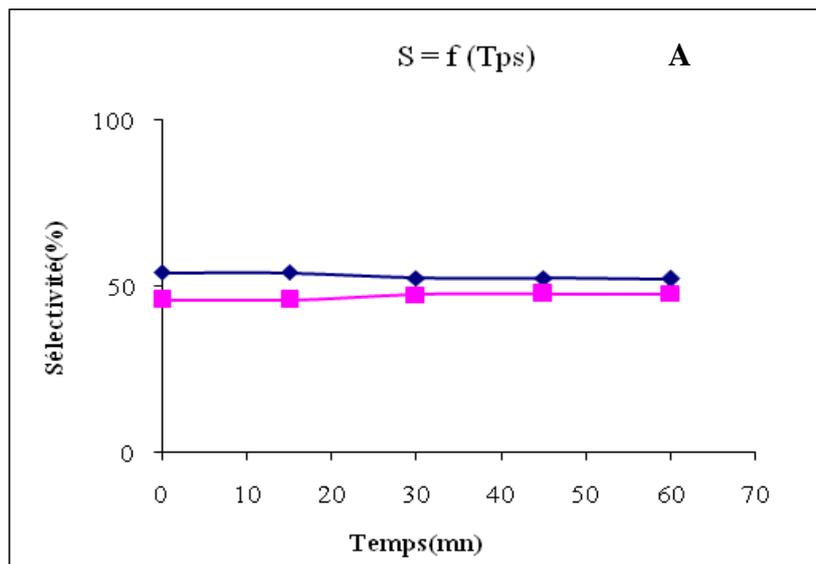


Figure 15 : Evolution de la sélectivité en acétone et acétylène en fonction du temps de réaction pour les échantillons (A : BaYNiAl-HDL ; B : CaYNiAl-HDL ; C : SrYNiAl-HDL).

Tableau 4 : Activité catalytique des échantillons calcinés à 500 °C dans la réaction de conversion du MBOH.

Echantillon	MBOH conv. (%) ^a
NiAlO	10 %
BaYNiAl	38 %
CaYNiAl	35 %
SrYNiAl	68 %

a : 60 min de temps de réaction.

RÉACTION DU REFORMAGE SEC DU MÉTHANE

I) INTRODUCTION

Actuellement, une grande attention est accordée aux réactions d'oxydation du méthane. Parmi ces réactions, le reformage du méthane par le CO₂ suscite un intérêt particulier vu le rôle que joue cette réaction dans la diminution de la pollution atmosphérique, par utilisation des deux gaz à effet de serre selon la réaction suivante :



Ce procédé est industriellement intéressant puisqu'il permet d'obtenir un rapport H₂/CO proche. Le rendement élevé en gaz de synthèse obtenu par la réaction (1) et la disponibilité aisée du gaz naturel ont conduit bon nombre de pays producteurs ou consommateurs de ce dernier à multiplier les travaux de recherche sur ce procédé. Ce procédé ainsi que la réaction inverse (le reformage du gaz en eau CO₂ + H₂ → C + H₂O) comme moyen de conversion de l'énergie solaire en énergie chimique pour faciliter son transport et son stockage.

Excepté l'osmium, tous les éléments du groupe VIII catalysent la réaction CH₄ + CO₂. Dans l'industrie, les catalyseurs à base de nickel sont les plus utilisés pour leur disponibilité, leur stabilité à long terme et leur faible coût. Cependant, le problème technique majeur de ces catalyseurs est le dépôt de carbone sous forme de coke qui provoque l'encrassement du catalyseur.

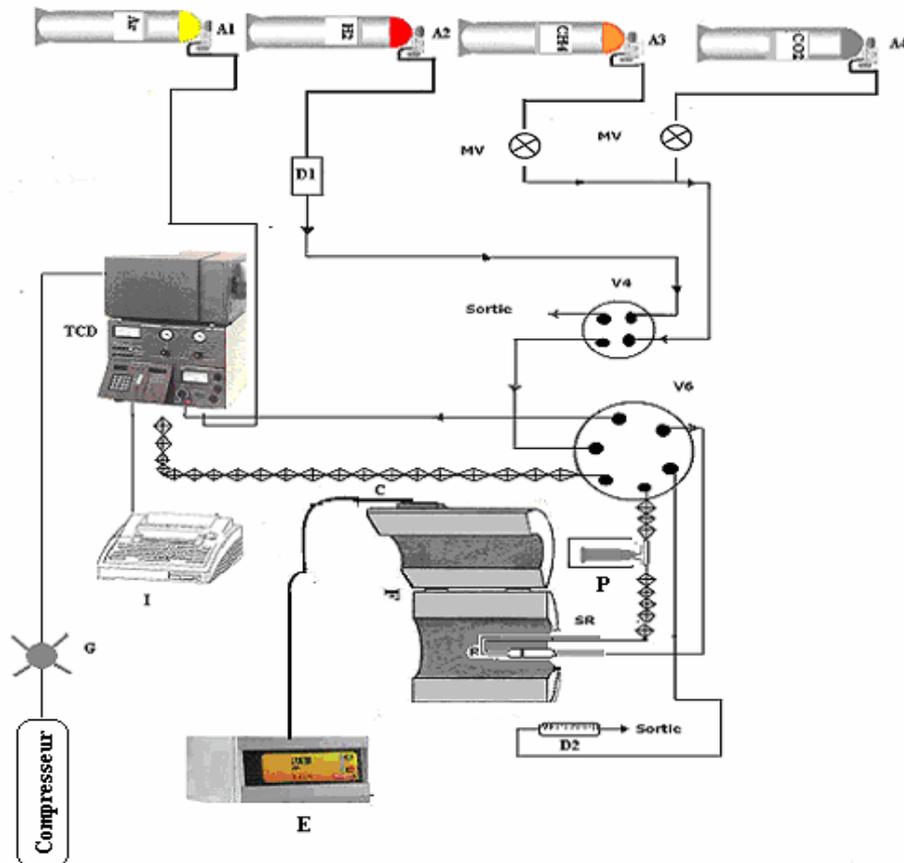
II) LE TEST CATALYTIQUE : LE REFORMAGE SEC DU MÉTHANE

1. Mode opératoire

La réaction du reformage du méthane par le dioxyde de carbone est réalisée en régime dynamique différentiel, à la pression atmosphérique, dans un réacteur en quartz, muni d'un disque (fritté) sur lequel est déposée la masse catalytique. Ce réacteur est déposé verticalement le long de l'axe du four, une sonde placée dans le four est reliée à un enregistreur de type Servotrace permettant la mesure de la température de réaction. Le débit du mélange réactionnel est ajusté à l'aide d'un système de microvannes : MV₁, MV₂, MV₃. Les produits de réaction sont chauffés à la sortie du réacteur à l'aide de cordon chauffant pour éviter la condensation de l'eau dans les canalisations. La vapeur d'eau est retenue avant l'analyse dans un piège à glace à 0°C. Par ailleurs, la vanne à 4 voies achemine soit l'hydrogène de réduction soit le mélange réactionnel vers le réacteur.

La vanne à 6 voies assure l'arrivée du mélange réactionnel vers le chromatographe d'abord et vers le réacteur ensuite, ou vice-versa.

L'analyse des réactifs et des produits est effectuée par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur catharométrique (TCD) IGC 121 ML. L'alimentation en gaz CH_4 , CO_2 , H_2 et He , se fait à l'aide de mano-détendeurs et l'air nécessaire pour effectuer les injections est assuré par un compresseur, leurs débits sont mesurés à l'aide d'un débitmètre à bulles de savon, à la sortie générale.



A1, A2, A3, A4 : Mano – détendeurs.

B : Compresseur.

C: Cordon chauffant.

D1: Débitmètre Brooks.

D2 : Débitmètre à bulles de savon.

RAPT(E): Régulateur programmeur de température

F : Four.

G: Vanne d'arrêt

I : Intégrateur calculateur.

P: Piège à froid (glace à 0 C°).

Mv: Microvanne

R : Réacteur

TCD: Chromatographe en phase gazeuse

V4, V6: Vanne respectivement à 4 voies et à 6 voies

Figure 16 : L'appareillage du test catalytique.

2. Etalonnage chromatographique

Les conditions d'analyse du chromatographe à conductibilité thermique TCD sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Conditions d'analyses chromatographiques.

Colonne en acier inoxydable	Carboseive B de granulométrie 100-120 mesh
Température du four	$T_1=60^\circ\text{C}$
Température du détecteur	$T_5=100^\circ\text{C}$
Température de l'injecteur	$T_4=100^\circ\text{C}$
Intensité du courant du détecteur	$I=200\text{ mA}$
Débit du gaz vecteur	$D_{\text{He}}=2\text{ l.h}^{-1}$

3. Analyse qualitative

- Détermination des temps de rétention des gaz analysés

Les réactifs et les produits de la réaction sont identifiés par comparaison des temps de rétention à ceux des produits étalonnés au préalable. Le tableau 6 rapporte les temps de rétention t_R des produits et des réactifs de la réaction, obtenu sur le TCD.

Tableau 6 : Temps de rétention des produits et réactifs (TCD).

Gaz	CH ₄	CO	CO ₂
t_R (min)	4.0	1.5	10

4. Analyse quantitative :

-Calcul des facteurs de réponse Kf_i des gaz analysés

Le facteur de réponse d'un composé « i » est la réponse du chromatographe (TCD dans notre cas) vis à vis de ce composé. On a déterminé le facteur de réponse de chaque élément contenu dans nos mélanges réactionnels et produits (tableau 8) en effectuant des étalonnages à l'aide de bouteilles étalons.

Tableau 8 : Valeurs des Kf_i déterminées par étalonnage chromatographique.

Elément	Kf_i
CH ₄	$0.47.10^{+6}$
CO ₂	$0.36.10^{+6}$
CO	$0.38.10^{+6}$

5. Mise en œuvre du test catalytique

a) Activation du catalyseur

L'activation du catalyseur consiste en une réduction réalisée sous un flux d'hydrogène avec un débit de 1 l.h^{-1} , à la pression atmosphérique pendant toute la nuit (15h). La température de réduction étant de 600°C , elle est atteinte avec une vitesse de chauffage $4^\circ\text{C} .\text{mn}^{-1}$.

b) Formules de calcul utilisées

➤ Conversion du CH₄ et CO₂

La conversion du CH₄ et CO₂ est estimée par la formule suivante :

$$Conv_i = (D_i^i - D_i^f) / (D_i^i)$$

Avec :

i : CH₄, CO₂.

D_i^i : Débit initial de l'effluent gazeux à l'entrée du réacteur.

D_i^f : Débit final de l'effluent gazeux à la sortie du réacteur.

et :

$$D_i^i = D_T^e \times [X_i]^i$$

$$D_i^f = D_T^s \times [X_i]^f$$

Avec :

D_T^e : Débit total de l'effluent gazeux à l'entrée du réacteur.

D_T^s : Débit total de l'effluent gazeux à la sortie du réacteur.

$[X_i]^i$: Composition à l'entrée du composé (i).

$[X_i]^f$: Composition à la sortie du composé (i).

➤ Sélectivité relative

La sélectivité relative est calculée par la relation suivante :

$$Sél_R = Sél_{CO} / Sél_{H_2} = [X_{H_2}] / [X_{CO}]$$

Avec :

[X_{H2}] : Composition à la sortie de l'hydrogène.

[X_{CO}] : Composition à la sortie du monoxyde de carbone.

➤ Bilan théorique des produits carbonés

Ce bilan permet de donner l'ordre de grandeur du dépôt de coke formé lors de la réaction CH₄/CO₂, cette perte en carbone est décrite par l'expression suivante :

$$B_c(\%) = (D_c^f / D_c^i) \times 100$$

Avec :

$$D_c^i = D_{CH_4}^i + D_{CO_2}^i = D_T^e \times (X_{CH_4}^i + X_{CO_2}^i)$$

$$D_c^f = D_T^s \times (X_{CH_4}^f + X_{CO_2}^f + X_{CO}^f)$$

et :

D_T^s : Débit total de l'effluent gazeux à la sortie du réacteur.

D_T^e : Débit total de l'effluent gazeux à l'entrée du réacteur.

X_{CH₄}^f, X_{CO₂}^f, X_{CO}^f : Composition finale à la sortie du réacteur.

X_{CH₄}ⁱ, X_{CO₂}ⁱ : Composition initiale à l'entrée du réacteur .

6. Résultats catalytiques

a) La mise en régime

Nous avons suivi l'évolution de la réaction CH₄/CO₂ sur les catalyseurs NiAl-HDL, Ba(Y)NiAl-HDL, Ca(Y)NiAl-HDL et Sr(Y)NiAl-HDL au cours du temps, à la pression atmosphérique, à la température de réaction de 550°C, avec un débit du mélange réactionnel de 1.3 l.h⁻¹ et un rapport gazeux volumique CO₂/CH₄= 4/1. La figure 17 représente l'évolution de la productivité en monoxyde de carbone en fonction du temps pour les différents catalyseurs étudiés.

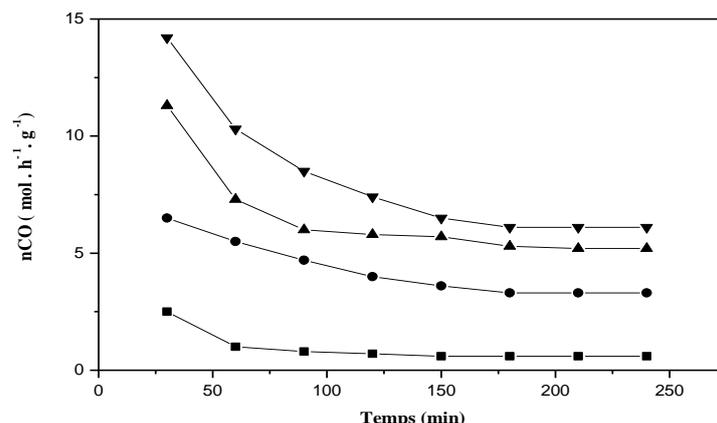


Figure 12 : Evolution de l'activité en CO au cours du temps: (■)NiAl-HDL (●)Ca(Y)NiAl-HDL, (▲)Ba(Y)NiAl-HDL , (▼) Sr(Y)NiAl-HDL .

Il ressort de cette figure que l'activité de ces catalyseurs est importante au début, puis chute pour atteindre un palier représentant le régime stationnaire. Ce dernier est atteint en moyenne après 3 heures de réaction. Au delà de cette période nos solides sont relativement stables.

b) Influence de la nature du cation intercalé:

Les résultats de l'influence de la nature du cation intercalé sur le processus réactionnel, sont rassemblés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Performances catalytiques en fonction de la nature du cation intercale: $T^{\circ}_{\text{réaction}} = 550^{\circ}\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 4/1$, un débit total $= 1.3 \text{ l.h}^{-1}$ et une masse de catalyseur $m_{\text{cat}} = 0.1\text{g}$.

Catalyseurs	$\text{CH}_4 \text{ conv}^{\text{a}}$ (%)	$\text{CO}_2 \text{ conv}^{\text{b}}$ (%)	CO sel ^c (%)	H_2/CO	Xc^{d} (%)
NiAl-HDL	3.4	2.4	84.6	0.2	97.4
Ca(Y)NiAl-HDL	8.8	6.4	66.3	0.5	99.2
Ba(Y)NiAl-HDL	19.0	14.1	47.5	1.1	99.8
Sr(Y)NiAl-HDL	24.6	14.8	43.9	1.3	100

^a Conversion du CH_4 ; ^b Conversion du CO_2 ;

^c Sélectivité en monoxyde de carbone $= ((n_{\text{CO}} / n^{\text{e}}_{\text{CO}_2} - n^{\text{s}}_{\text{CO}_2}) * 1/2) * 100$

avec n_{CO} , n_{CO_2} : nombre de mole en (mole / h) ; (e) : entrée réacteur ; (s) : sortie réacteur ;

^d Bilan carbone $= 100 * \text{débit}^{\text{s}} \cdot (\text{X}^{\text{s}}_{\text{CH}_4} + \text{X}^{\text{s}}_{\text{CO}_2} + \text{X}^{\text{s}}_{\text{CO}}) / \text{débit}^{\text{e}} (\text{X}^{\text{e}}_{\text{CH}_4} + \text{X}^{\text{e}}_{\text{CO}_2})$ avec X_i : Composition volumique.

À la lumière de ces résultats, nous constatons que l'activité catalytique varie remarquablement en fonction de la nature du cation intercalé. En effet, la conversion de CH₄ et CO₂ varient respectivement de 8.8 et 6.4% pour le Ca(Y)NiAl-HDL à 24.6 et 14.8% dans le cas du catalyseur Sr(Y)NiAl-HDL.

Par ailleurs, le bilan des produits carbonés varie remarquablement en fonction de la nature du cation intercalé. En effet, il est de l'ordre de 100% pour le catalyseur Sr(Y)NiAl-HDL. Ceci indique qu'il n'y a eu un dépôt de carbone en présence de ce catalyseur. Il faut rappeler que le dépôt de carbone peut provenir soit de la dismutation de CO (équation (3)) et/ou de la décomposition du méthane (équation (4)) [7].



* : site actif.

D'autre part, et en ce qui concerne les valeurs de la sélectivité, obtenues dans nos conditions opératoires, nous constatons que la sélectivité en monoxyde de carbone (S_{CO}) varie considérablement avec la nature du cation intercalé. Ainsi, le rapport H₂/CO se rapproche de l'unité dans le cas des deux catalyseur à savoir le Ba(Y)NiAl-HDL et Sr(Y)NiAl-HDL. Nous notons que la valeur H₂/CO = 1 est idéale pour la synthèse de Fischer -Tropsch [8] ainsi que pour la fabrication d'autres produits comme les alcools.

c) Influence de la durée de calcination dans le cas du catalyseur Sr(Y)NiAl-HDL

Dans cette partie de l'étude, nous avons examiné l'effet de la durée de calcination sur les propriétés catalytiques du solide Sr(Y)NiAl-HDL à deux températures de réaction différentes 550 et 650°C à la pression atmosphérique et avec un débit de 1.3 l.h⁻¹ et un rapport gazeux CO₂/CH₄ = 4/1. La température de calcination est 550°C.

- **Température de réaction T°= 550°C**

À partir de la figure 13, nous constatons que la conversion de CH₄ passe par un maximum à t=15 heures, mais au delà de cette durée de calcination cette conversion diminue pour passer de 33.2% à 19.2%. La même évolution est observée pour la productivité en monoxyde de carbone. Cependant la sélectivité H₂/CO varie faiblement en fonction de la durée de calcination. D'autre part, le bilan des produits carbonés passe par un minimum à t=15heures.

- **Température de réaction $T^{\circ} = 650^{\circ}\text{C}$**

À la lumière de ces résultats, nous constatons que l'activité catalytique de nos solides augmente considérablement quand la température de réaction est élevée à 650°C . D'autre part, la conversion de méthane est maximale pour $t = 2$ heures, mais passe par un minimum à $t = 6$ h, temps pour lequel la conversion de méthane est égale à 27.2%. Par ailleurs, le bilan des produits carbonés passe par un maximum à $t = 6$ h.

d) Effet de la température de calcination dans le cas du catalyseur Sr(Y)NiAl-HDL

Dans le but d'améliorer les performances catalytiques du solide Sr(Y)NiAl-HDL, nous avons fait varier la température de calcination entre 450°C et 750°C . Les résultats des tests catalytiques réalisés à 550°C et à 650°C sont rassemblés dans la figure 19.

- **Température de réaction $T^{\circ} = 550^{\circ}\text{C}$**

Nous constatons que l'activité catalytique du solide Sr(Y)NiAl-HDL varie remarquablement avec la température de calcination. En effet, la conversion de CH_4 et la productivité en monoxyde de carbone atteignent des valeurs maximales (32.4% et $9,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) quand la température de calcination est de 450°C . Lorsque cette dernière augmente, la conversion de CH_4 chute progressivement pour atteindre 10% à 750°C , température pour laquelle la productivité en CO est minimale ($1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$).

Par ailleurs les valeurs du bilan des produits carbonés révèlent que le catalyseur calciné à 450°C cokéfie plus que les autres catalyseurs de cette série ($X_c = 76.2\%$).

De plus, la sélectivité relative H_2/CO varie sensiblement avec la température de calcination, elle dépasse l'unité lorsque $T_{\text{cal}} = 550^{\circ}\text{C}$ ($\text{H}_2/\text{CO} = 1.3$).

- **Température de réaction $T^{\circ} = 650^{\circ}\text{C}$**

Les résultats consignés dans la figure 19 révèlent que les performances catalytiques de ce solide sont influencées par l'augmentation de la température de réaction. En effet, par exemple, pour le catalyseur calciné à 650°C , la conversion de CH_4 passe de 16% à $T_{\text{réa.}} = 550^{\circ}\text{C}$ à 23.8 % à $T_{\text{réa.}} = 650^{\circ}\text{C}$. À cette température ($T_{\text{réa.}} = 650^{\circ}\text{C}$), nous constatons la même évolution de ces performances qu'à 550°C , à savoir la chute de l'activité lors de l'augmentation de la température de calcination.

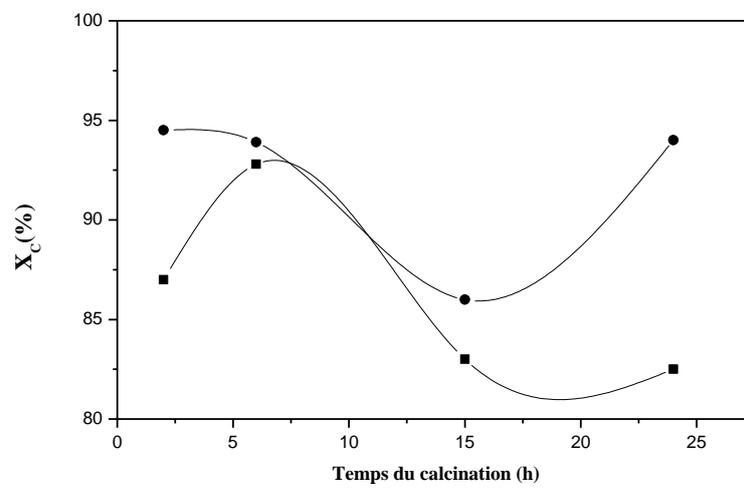
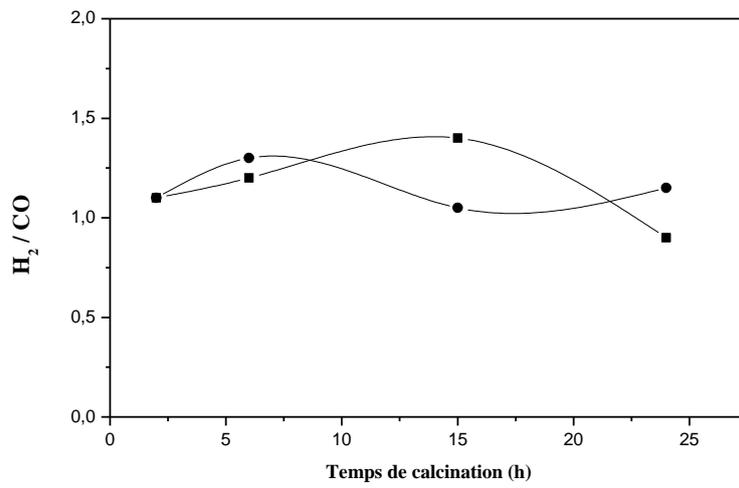
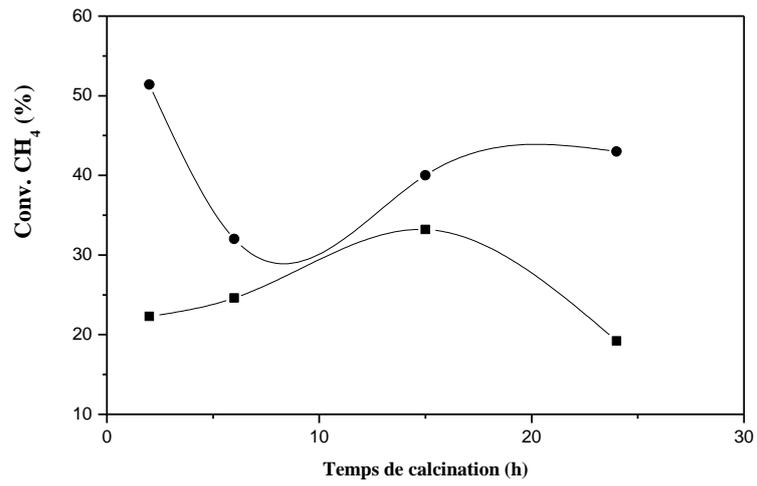


Figure 18 : Performances catalytiques et bilan carbone en fonction de la durée de calcination :

(●) Tréa=650°C, (■) Tréa= 550°C.

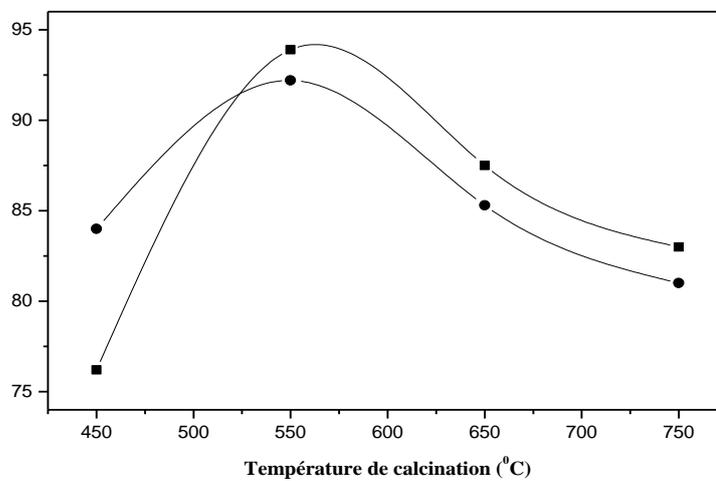
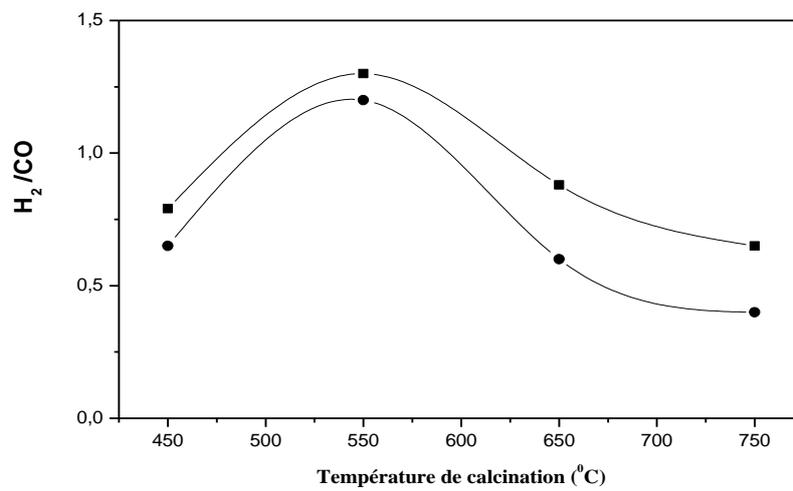
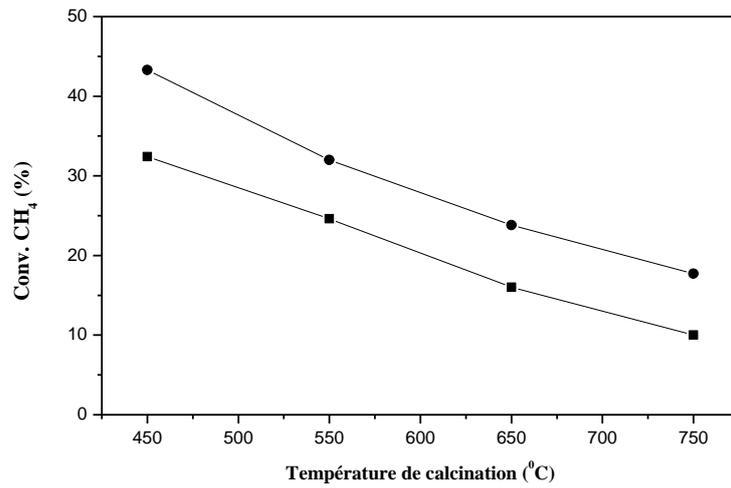


Figure 19 : Performances catalytiques et bilan carbone en fonction de la température de calcination : (●) Tréa=650°C, (■) Tréa= 550°C.

LES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. Lauron-Pernot, *Catal. Rev.* 48 (2006) 315.
- [2] M. Huang, S. Kaliaguine, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 78 (1993) 559.
- [3] M. Huang, S. Kaliaguine, *Catalysis Letters*, 18 (1993) 373.
- [4] J. F. Groust, « Rôle de la paire acide-base vis-à-vis de la réactivité de faujasites alcalines Y, X et LSX de basicité variable : réaction modèle de conversion du méthyle butynol et application environnementale en oxydation du dichlorométhane », thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).
- [5] H. Hatori, *Solide Base Catalysis . applied catalysis, A : General*, 222 (2001) 247.
- [6] C. O. Veloso, J. L. F. Montiero, E. F. Sousa-Aguiar, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 84 (1994) 1913.
- [7] T.A.Chubb, *Sol. Energy*, 1980, 24, 341.
- [8] F. Fischer and H. Tropsch, *Brennstoff Chem.*, 1928, 9, 39.

CONCLUSION GÉNÉRALE

- Les oxydes mixtes Ni(Al)O dopés avec des cations alcalino-terreux ont été obtenus à partir d'une série de nanocomposites préparées par échange anionique du HDL hôte NiAl-HDL avec des complexes anioniques de composition variable. La formation de complexes stables contenant les alcalino-terreux est réalisée en utilisant l'edta comme agent de chélation. Les complexes et les quantités variables d'anions chélateurs d'edta libres sont co-intercalés dans l'espace inter-feuillet du HDL d'accueil par échange anionique de l'ion nitrate NO_3^- .
- L'intercalation des complexes est confirmée par la diffraction des rayons X des nanocomposites.
- La spectroscopie FT-IR montre des spectres caractéristiques des chélates edta.
- La quantité des cations alcalino-terreux, introduite dans les nanocomposites, est de 0,3 à 1,50% en poids. La force basique des solides dépend de la surface spécifique, de la nature du cation introduit et de la méthode de préparation (voie nanocomposite ou une autre voie de préparation).
- Les propriétés acido-basiques des oxydes mixtes, obtenus après décomposition thermique des nanocomposites, ont été évaluées dans la réaction de disproportionation du méthylebutynol. Il a été démontré que la force basique des catalyseurs a nettement augmenté après l'intercalation des éléments alcalino-terreux dans la structure hôte Ni/Al-HDL.
- L'application de ces solides dans la réaction de reformage sec du méthane par le dioxyde de carbone nous a permis de conclure que les performances catalytiques sont énormément influencées par la variation des éléments alcalino-terreux et des conditions opératoires : température de réaction, temps et température de calcination. L'ordre décroissant de l'activité des catalyseurs de cette série est le suivant :



- L'étude de quelques paramètres catalytiques en présence du catalyseur Sr(Y)Ni/Al-HDL, nous a permis de conclure que la température de 450°C est la meilleure température de calcination pour les deux températures de réaction ($T_{\text{réa}} = 550, 650^\circ\text{C}$) et le temps de 2 heures est le meilleur temps de calcination à la température de réaction 650°C, par contre, le meilleur temps de calcination à la température de 550°C est de 15h. En effet, ces matériaux semblent être de bons catalytiques pour la réaction de reformage sec du méthane. Néanmoins d'autres investigations sont nécessaires dans le but d'améliorer la productivité en gaz de synthèse.

ملخص

محفزات معدنية متناضدة M/Ni(Al)O (مع M = Ba, Ca et Sr) تم تصنيعها انطلاقاً من هيدروكسيدات المزدوجة الطبقة Ni/Al-HDL. المحلولات المستخدمة أثناء التصنيع التي تحتوي على العناصر الكيميائية Ba, Ca, Sr حضرت باستعمال مادة مُعقّدة قوية : إيثيلان ثنائي أمين رباعي أسيتات "edta". هذه المحلولات تحتوي على عناصر ذات شحنات سلبية تم إدراجها بتبادل الأنيونات داخل الفراغات بين طبقات الهيدروكسيد المزدوج الطبقة Ni/Al-HDL. الخاصيات الهندسية للأوكسيدات المختلطة، المتحصل عليها بعد معالجة حرارية في 500°م، تم دراستها اعتماداً على الطرق التحليلية الفيزيو- كيميائية، متحصّلين بعد ذلك على مختلف المعطيات المتعلقة بالهندسة، التركيبية الكيميائية ومورفولوجية البلورات المتحصّل عليها. إن تطبيق هذه المحفزات في تفاعلات الميثيل بيتينول وإعادة تركيب الميثان وغاز ثاني أكسيد الكربون أثبت أن المؤهلات التحفيزية لهذه المحفزات المختلطة تتأثر بتغيير الكاتيونات المدرجة داخل الفراغ ما بين الطبقات في Ni/Al-HDL وبتغيير الشروط التطبيقية.

RÉSUMÉ

Des catalyseurs métaux supportés M/Ni(Al)O (avec M= Ba, Ca, Sr) ont été synthétisés à partir de précurseurs HDL (le Ni/Al-HDL). Les colloïdes ont été préparés par hydrolyse contrôlée en présence d'un agent complexant fort : EDTA. Ces espèces invitées, négativement chargées, sont intercalées par échange anionique dans l'espace lamellaire de la structure hôte Ni/Al-HDL. La caractérisation structurale des oxydes mixtes, obtenus après calcination à 500°C, a été réalisée par différentes méthodes physico chimiques (DRX, ATG, BET ... etc.).

L'application de ces oxydes mixtes dans la réaction de disproportionation du méthylebutynol et le reformage sec du CH₄ / CO₂ a permis de conclure que les performances catalytiques sont énormément influencées par la variation des cations intercalés dans l'espace interlamellaire de Ni/Al-HDL et par les conditions opératoires de synthèse & de réaction.

Mots clés : Hydroxydes Doubles Lamellaires, Nanocomposite, Méthyle butynol, Reformage du méthane.

ABSTRACT

M/Ni(Al)O (with M = Ba, Ca, Sr) supported metal catalysts have been prepared from LDH precursors (Ni/Al-LDH). The colloids were obtained by controlled hydrolysis in presence of strong complexing agent : EDTA. These guest species are negatively charged & intercalated by anionic exchange in the interlayer space of the host structure Ni/Al-LDH. The detail of the structure of mixed oxides obtained after calcination at 500°C was carried out using various characterization methods (XRD, TGA, BET ... etc.).

The use of thois mixed oxides in the reaction of the disproportionation of the methylbutynol and the reforming of CH₄ / CO₂ have shown that the catalytic performances are influenced a lot by the variation of the cation included in interlayer space of Ni/Al-LDH and by the operative conditions in both synthesis and reaction.

Key words : Layered Double Hydroxide, Nanocomposite, Methyl butynol, Methane reforming.