

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
قسم الهندسة الكيميائية

Mémoire d'ingénieur

Thème

Synthèse de méthanol par hydro- condensation du dioxyde de carbone

Proposé par
Pr. R. Bouarab

Etudié par
Hamza Allam

Soutenu le 22/06/2014 devant le Jury :

R. Derriche
F. Mohellebi
S. Haddoum
R. Bouarab

Professeur, E.N.P.
Maitre de Conférences, E.N.P.
M.A.A., E.N.P.
Professeur, E.N.P.

Présidente
Examinatrice
Examinatrice
Promoteur

PROMOTION JUIN 2014

ENP, 10 AVENUE HASSAN BADI, EL-HARRACH, ALGER

ملخص

تركز هذه الدراسة على هدرجة ثاني أكسيد الكربون إلى ميثانول على مستوى المختبر باستخدام مجموعة من المحفزات ($Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $ZnCu_2O_4$ ZnO). من أجل مقارنته مع المحفز الصناعي ($CuO/ZnO/Al_2O_4/MgO$)

المحفزات تم إعدادها بأسلوب رطب وتم دراسة خواصها بواسطة الأشعة السينية والسطح الحقيقي. هذا الباب يتطرق الي خواص مجموعة من المحفزات في تفاعل الهيدروجين مع ثاني أكسيد الكربون، للإشارة فان هذه المحفزات لها هيكل معروف ب ' سبينال ' وتملك سطح حقيقي صغير.

في تفاعل الهيدروجين مع ثاني أكسيد الكربون تحت 210 درجة مئوية المحفزات مرتبة كما يلي:
المحفز الصناعي < (Zn-Cu-Al) <<< (Zn-Al) = (Zn-Cu). هذا الترتيب راجع الى قوة الارجاع في المرحلة النشطة التي تحتوي على الالمنيوم او المنغنيز.
تعطيل المحفز (Zn-Cu-Al) راجعة لتواجد فحم الكوك على سطح المحفز وهذا مع غياب المنغنيز.
الكلمات المفتاح: الميثانول، محفز، الإسبنيل، الهدرجة، والطاقة المائية التكتيف

Résumé

La présente étude porte sur la synthèse de méthanol par l'hydro-condensation du CO_2 à l'échelle de laboratoire sur la série de catalyseurs de type spinelle: $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $ZnCu_2O_4$ et pour les besoins de comparaison sur le catalyseur industriel: $CuO/ZnO/Al_2O_4/MgO$.

Les catalyseurs ont été préparés par voie humide puis caractérisés par la méthode BET et par diffraction des rayons X. Le chapitre consacré à la caractérisation des systèmes catalytiques et à l'étude de leurs propriétés catalytiques en réaction $CO_2 + H_2$ révèle que ces systèmes sont de type spinelle et possèdent de faibles surfaces spécifiques.

En réaction $CO_2 + H_2$, les catalyseurs sont classés, à 210 °C, dans la séquence : Catalyseur industriel > Zn-Cu-Al >>> Zn-Al = Zn-Cu. Ce classement pourrait être dû à la forte réductibilité de la phase active des systèmes contenant l'aluminium ou le magnésium. De plus, la désactivation du catalyseur Zn-Cu-Al est par conséquent due à la présence de coke sur la surface du catalyseur et ce, en l'absence de Mg.

Mot clé : méthanol, catalyseur, spinelle, hydrogénation, hydro condensation

Summary

The present study focuses on the synthesis by hydro-condensation of CO₂ in the laboratory scale on the series of spinel catalysts type: Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al₂O₄, ZnAl₂O₄, ZnCu₂O₄ and for comparison purposes the industrial catalyst: CuO / ZnO/Al₂O₄/MgO.

The catalysts were prepared by co-precipitation and characterized by BET method and X-ray diffraction. The chapter devoted to the characterization of catalytic systems and to study their catalytic properties in the reaction CO₂ + H₂ reveals that these systems are spinel and have low specific surface areas.

In the reaction CO₂ + H₂, our catalysts are classified, at 210 ° C, in the sequence: Industrial Catalyst > Zn-Cu-Al >>> Zn-Al = Zn-Cu. This classification could be due to the high reducibility of the active phase systems containing aluminum or magnesium. Furthermore, deactivation of Cu-Zn-Al catalyst is therefore due to the presence of coke on the catalyst surface and, in the absence of Mg.

Keyword: methanol, catalyst, spinel, hydrogenation, hydro condensation.

Remerciements

Φ Mes remerciements s'adressent en premier lieu à Dieu pour m'avoir donné la force et le savoir pour élaborer ce modeste travail.

Φ Je remercie respectueusement mon promoteur Monsieur le Professeur R. Bouarab, pour son précieux encadrement. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Φ Je remercie Madame R. Derriche, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour m'avoir honoré en présidant le jury.

Φ Que soient remerciés Madame F. Mohellebi, Maitres de Conférences et Madame S. Haddoum, Chargée de Cours à l'Ecole Nationale Polytechnique pour l'honneur qu'elles m'ont fait en acceptant d'examiner et d'évaluer mon travail.

Φ Je remercie Madame C. Rabia, Directrice de Laboratoire de Chimie du Gaz Natural pour m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son Laboratoire.

Φ Je remercie Madame S .Boumaza, Docteur de l'USTHB pour leur précieux conseil

Φ Je remercie tous ceux qui ont contribués au succès de ce travail de prêt ou de loin.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

*À Mes très chers parents qui ont toujours été source
De volonté et de courage tout le long de mon parcours d'étude ;*

À ma chère grande mère Akila

À ma chère soeur Mouna

À mes chers frères surtout Saleh;

À tous mes amis De Constantine : Youcef, Aziz, Laki,

Hamza et Sliman

*À tous mes collègues du l'École Préparatoire et l'École
polytechnique Surtout Smail, Hamid Et Salah Eddine*

À tous mes collègues du département génie chimique

Et À tous ceux qui m'ont soutenue. . . .

Hamza

Table des matières

I.	CHAPITRE 1 : A PROPOS DU METHANOL,...	1
I.1.	INTRODUCTION GENERALE	2
I.2.	LE MÉTHANOL	3
I.3.	PROPRIÉTÉS DU MÉTHANOL	3
I.3.1.	Propriétés chimiques du méthanol pur.....	3
I.3.2.	Propriétés physiques du méthanol pur	4
I.4.	Les différents procédés de fabrication du méthanol	4
I.4.1.	Procédé I.C.I.....	6
I.4.2.	Procédé Lurgi.....	7
I.4.3.	Procédé MGC.....	7
I.5.	LES UTILISATIONS DU MÉTHANOL	8
I.5.1.	Produit intermédiaire et combustible.....	8
I.5.2.	Applications dans les piles à combustible	8
I.5.3.	Traitement des eaux usées.....	10
I.5.4.	Production de biodiesel.....	10
I.5.5.	Autres utilisations du méthanol	10
I.6.	TRANSPORT ET DISTRIBUTION	11
I.6.1.	Stockage et manutention	11
I.6.2.	Nettoyage et entretien.....	12
I.7.	Toxicité du méthanol.....	12
I.7.1.	Effets cliniques.....	13
I.7.2.	PROTECTION PERSONNELLE.....	14
	CHAPITRE 2 :	18
	CATALYSE ET CATALYSEURS,...	18
II.	CATALYSE ET CATALYSEURS	19
II.1.	LA CATALYSE	19
II.1.1.	Catalyse hétérogène.....	19
II.1.2.	Catalyse homogène	19
II.1.3.	Catalyse enzymatique.....	20
II.2.	DEFINITION D'UN CATALYSEUR	20
II.3.	CATALYSEURS DE SYNTHÈSE DU METHANOL.....	20

II.3.1.	Principaux catalyseurs de la réaction de conversion du CO ₂ en méthanol.....	20
II.3.2.	Réaction principale.....	21
II.3.3.	Mécanisme réactionnel.....	21
II.3.4.	Facteurs influençant L'activité catalytique.....	22
II.3.5.	Rôle des promoteurs.....	23
II.3.6.	Structure spinelle des catalyseurs.....	23
II.3.7.	Désactivation du catalyseur.....	27
CHAPITRE 3 :		29
MATERIELS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES		29
III.	MATERIELS ET TECHNIQUE EXPERIMENTALES.....	30
III.1.	Préparation et caractérisation des catalyseurs.....	30
III.1.1.	Systèmes mixtes ZnB ₂ O.....	30
III.1.2.	Calcination des poudres préparées.....	33
III.1.3.	Catalyseur industriel.....	33
III.2.	Caractérisation des systèmes à base de zinc.....	34
III.2.1.	Analyse par diffraction des rayons X.....	34
III.2.2.	Mesure des surfaces spécifiques.....	37
III.2.3.	Traitement des catalyseurs à l'hydrogène.....	39
III.3.	Réaction CO ₂ + H ₂	39
III.3.1.	Le réacteur.....	39
III.3.2.	Le four.....	41
III.3.3.	Résultats et discussions.....	43
CONCLUSIONS GÉNÉRALES		47
IV.	Référence Bibliographique.....	49

Liste des abréviations

Lurgi : Réacteur de lurgi

MGC : Mitsubitchi Gaz Chemical

PPM : Portion par million

MTBE : Méthyl tert-butyl éther

EPDM : Ethylène-propylène-diène monomère

Buna-N : Caoutchoucs nitriles

RMN : Résonance magnétique nucléaire

BET : Méthode Brunauer, Emmett et Teller

FCC : Craquage catalytique en lit fluidisé

ICI : Imperial Chemical Industries

TBHP : T+-butyl hydroperoxyde.

Liste des Tableaux

Tableau I. 1 : Propriétés physiques du méthanol pur.....	5
Tableau I. 2 : Utilisation du méthanol (en Mt).....	8
Tableau III. 1 : Formule, pureté et marque des produits utilisés.....	30
Tableau III. 2 : Propriétés physiques du catalyseur industriel.....	33
Tableau III. 3 : Composition Chimique du catalyseur industriel.....	33
Tableau III. 4 : Caractérisation des systèmes à base de zinc.	37
Tableau III. 5 : Couleur des catalyseurs après traitement sous hydrogène à 300 °C.	39

Liste des Figures

Figure I. 1 : Processus de production de méthanol.....	7
Figure II. 1 : Mécanisme réactionnel d'hydrogénation du CO ₂ en méthanol	22
Figure II. 2 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.....	25
Figure II. 3 : Structure cristalline du spinelle MgAl ₂ O ₄	26
Figure II. 4 : le poison catalytique.	27
Figure II. 5 : le frittage catalytique.....	28
Figure II. 6 : Mécanisme de frittage catalytique.	28
Figure III. 1 : Diffractogramme du système Zn-Cu-Al.	34
Figure III. 2 : Diffractogramme de CuO.....	35

Figure III. 3 : Diffractogramme de Zn-Al calciné à 750 °C.	36
Figure III. 4 : Spectre DRX de Zn-Cu calciné à 750 °C	36
Figure III.4.1 : Isotherme Linear Plot Zn-Cu-Al	34
Figure III.4.2 : Isotherme Linear Plot Zn-Cu	34
Figure III.4.3 : Isotherme Linear Plot Zn-Al	34
Figure III. 5 : Schéma succinct du montage où a lieu la réaction CO₂ + H₂.	40
Figure III. 6 : Réacteur de 35 cm de hauteur; ø extérieur (0.7 cm) ; ø fritté (1.5 cm). ...	41
Figure III. 7 : Four tubulaire et son régulateur.	41
Figure III. 8 : Résultats de CPG. Catalyseur industriel et Zn-Cu-Al.	44
Figure III. 9 : CPG du méthanol brut.	44
Figure III. 10 : Variation de la production de CH₃OH en fonction du catalyseur à 210 °C.	45
Figure III. 11 : Variation de la production de méthanol au cours du temps à 210 °C. ...	46

CHAPITRE 1 :
A PROPOS DU
METHANOL,...

INTRODUCTION

Le méthanol est un alcool, inodore, peu corrosif, liquide incolore légèrement inflammable, également appelé alcool méthylique ou l'alcool de bois. Le méthanol est une source d'énergie renouvelable qui peut être produit à partir du gaz naturel, le charbon, la biomasse,... Actuellement, la plupart du méthanol est produit à partir du méthane via le gaz de synthèse.

Le méthanol fut découvert en 1823 par la condensation des gaz de combustion du bois. Le méthanol a été utilisé pendant plus de 100 ans comme solvant et comme un bloc de construction chimique pour fabriquer des produits tels que les plastiques, le contreplaqué et la peinture. Il est également utilisé directement dans le liquide lave- glace, antigel et comme carburant modèle d'avion.

Actuellement le méthanol est un élément clé de centaines de produits chimiques qui font partie intégrante de notre vie quotidienne. Le méthanol est le plus souvent converti en formaldéhyde, acide acétique et oléfines,...

La synthèse du méthanol s'effectue de façon très sélective à partir d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Ces gaz sont souvent obtenus, au préalable, via le procédé de reformage du gaz naturel. Ce procédé consiste à mélanger le gaz naturel, d'alimentation désulfuré, avec de la vapeur d'eau sur un catalyseur approprié dans le four de reformage porté à des températures assez élevées.

Le mélange de gaz ainsi obtenu (CO_2 , CO , H_2), appelé communément gaz de synthèse, est refroidi puis comprimé jusqu'à la pression requise pour la synthèse du méthanol.

I.1. LE MÉTHANOL

Le méthanol, de formule chimique CH_3OH , est un alcool sans couleur, neutre, polaire et inflammable. Le méthanol est connu sous d'autres appellations parmi lesquelles: alcool méthylique, hydrate de méthyle, esprit de bois, alcool de bois et hydroxyde de méthyle. Il est miscible dans l'eau, aux alcools, aux esters et à la plupart des autres solvants organiques. Il est peu soluble dans les graisses et les huiles [1].

C'est un élément constitutif de nombreux produits chimiques et de produits d'usage quotidien. Le méthanol sert à produire l'antigel de lave-glace, des carburants, des produits de traitement des eaux et du biodiesel.

Il est produit par fermentation au cours de la dégradation de composés organiques (feuille) via des métabolismes bien connus.

La source principale de méthanol pour l'homme provient de notre alimentation lors de la consommation de fruits et légumes frais, de jus de fruit, de boissons fermentées et d'aliments allégés contenant de l'aspartame. La concentration en méthanol dans les aliments est résumée comme suit:

Spiritueux :	10 – 220 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Vinaigre :	10 – 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Jus d'orange :	11 – 80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (moyenne 34 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Jus de pamplemousse :	13 – 40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (moyenne 27,4 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Jus de tomate	> 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

De façon générale, le taux de méthanol dans les jus frais augmente au cours du stockage. La variation dépend, dans les jus de fruits frais, du type de fruit et de l'activité de deux enzymes : la pectinesterase et la pectate lyase. Dans les jus de légumes, la variation du taux de méthanol est liée à l'activité de l'enzyme pectinesterase, au pH et à l'acidité totale [2].

I.2. PROPRIÉTÉS DU MÉTHANOL

I.2.1. Propriétés chimiques du méthanol pur

Dans les conditions normales d'emploi, le méthanol est un produit chimiquement stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires.

Le méthanol peut réagir vivement avec les oxydants puissants tels que les mélanges nitro-chromiques ou sulfo-chromiques, l'acide nitrique, les perchlorates, les peroxydes, les hypochlorites alcalins, le brome, le chlore, d'une manière générale, tous les composés organiques ou minéraux riches en oxygène et instables [1].

I.2.2. Propriétés physiques du méthanol pur

Les principales propriétés physiques du méthanol sont regroupées dans le Tableau I 1 [1].

I.3. Les différents procédés de fabrication du méthanol

Le méthanol n'étant pas présent en quantité importante dans la nature, il doit donc être produit industriellement. Plusieurs voies de synthèse existent à partir des molécules les plus accessibles contenant un seul atome de carbone : CO et CO₂. La synthèse à partir de CO₂ serait un moyen de valoriser ce gaz produit en grande quantité, mais elle n'est pas au point. La production du méthanol est donc faite à partir de CO et de H₂. La question est donc de produire CO qui n'est pas non plus présent dans la nature.

On réalise la synthèse du méthanol par réaction de l'hydrogène avec l'oxyde de carbone et le dioxyde de carbone. Ces gaz peuvent être obtenus par le *reforming* du gaz naturel à la vapeur d'eau ou par oxydation partielle des hydrocarbures lourds tels que : le fuel-oil lourd les résidus de distillation. Trois types principaux de procédés sont utilisés pour la synthèse de méthanol. La différence entre les trois procédés réside dans les conditions opératoires de la réaction [3].

- Le procédé haute pression (300 bars), abandonné à cause des couts importants ;
- Le procédé de moyenne pression (100 bars, catalyseur à base de cuivre) ;
- Le procédé à basse pression (50 bars) est le procédé le plus utilisé (catalyseur à base de Cu).

Les procédés dits «basse pression» ICI (Grande Bretagne), Lurgi (Allemagne) et MGC (Japon) sont les plus utilisés. Ces trois procédés utilisent des catalyseurs à base de cuivre. La différence qui existe entre eux se situe soit dans la composition du catalyseur, soit dans la conception du réacteur. Dans tous les cas, le réacteur est refroidi en raison de l'exothermicité de la réaction soit par injection directe de gaz frais dans les lits catalytiques, soit par une circulation d'eau.

Tableau I. 1 : Propriétés physiques du méthanol pur

Poids moléculaire	32,04 g. mol
Température d'ignition	512,5 K
Pression critique	8,084 MPa
Densité critique	0,2715 g. cm ⁻³
Facteur de compressibilité critique	0,224
Densité <i>Liquide</i>	0,79
Densité <i>Vapeur</i>	1,11
Pression de vapeur	12,8 kPa à 20 °C 16,96 kPa à 25 °C
Chaleur latente de vaporisation	37,43 kJ. mol ⁻¹ à 25 °C 35,21 kJ. mol ⁻¹ (262.5 cal g ⁻¹) à 65 °C
Capacité calorifique à P constant	
<i>Liquide</i>	81,08 J mol ⁻¹ K ⁻¹ (0.604 cal g ⁻¹ K ⁻¹)
<i>Vapeur</i>	44,06 J mol ⁻¹ K ⁻¹ (0.328 cal g ⁻¹ K ⁻¹)
Coefficient de dilatation thermique cubique	0,00149 per °C à 20 °C 0,00159 per °C à 40 °C
Point d'ébullition	64,6 °C
Point de congélation	-97,6 °C
Point d'éclair	
Vase ouvert (méthode Tag)	12,2 °C
Vase clos (méthode Tag)	15,6 °C
Viscosité (25 °C)	
<i>Liquide</i>	0,54 mPa s
<i>Vapeur</i>	9,68 µPa s
Tension superficielle	22,07 mN m ⁻¹
Indice de réfraction (25 °C)	1,32652
Conductivité thermique	
<i>Liquide (25 °C)</i>	200 mW m ⁻¹ . K ⁻¹
<i>Vapeur (100 °C)</i>	14,07 mW m ⁻¹ . K ⁻¹
Chaleur de combustion	
PCS	726,1 kJ. mol ⁻¹
PCI	638,1 kJ. mol ⁻¹
Limites d'explosion (dans l'air)	Inf. 6,0 (v/v)% Sup 36,5 (v/v)%

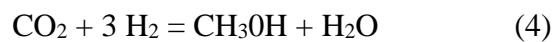
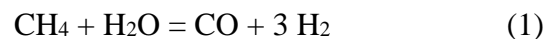
I.3.1. Procédé I.C.I.

Il opère à 70 bars dans la zone de température allant de 250 à 270 °C et dans un réacteur - 4,5 m diamètre - adiabatique avec refroidissement par injection de gaz de synthèse froid entre les couches de catalyseur [3].

Les parois du réacteur sont en acier faiblement allié au carbone ou ces dérivées. Le gaz est comprimé avant l'entrée dans le réacteur. Les produits obtenus sont refroidis et subissent une épuration pour éliminer les produits indésirables et obtenir du méthanol pur.

I.3.1.A. Principe du procédé I.C.I.

La fabrication du méthanol est effectuée par voie de reformage catalytique du gaz naturel, suivie d'une synthèse catalytique sous pression (*réactions (3) et (4)*). Le reformage à la vapeur d'eau (*réactions (1) et (2)*) permet l'obtention d'un mélange gazeux constitué principalement de CO, de CO₂ et de H₂ (gaz de synthèse) sur catalyseur à base de nickel [4].



Le processus de production de méthanol peut être divisé en quatre étapes principales à savoir le prétraitement de la charge, la production du gaz de synthèse, la synthèse du méthanol et la purification tel que indiqué par la figure I.1.

A la différence du processus de reformage, la synthèse du méthanol est fortement exothermique. De ce fait, la température doit être maintenue dans le domaine où le catalyseur est stable par différentes techniques de refroidissement. Le type de réacteur le plus utilisé dans cette synthèse est le réacteur à lit fixe, avec refroidissement par injection de gaz frais (trempe) dans la masse catalytique.

Le méthanol brut formé est condensé puis envoyé à la section de purification dans une grande colonne de distillation appelée colonne d'écumage et de raffinage pour ressortir un produit de raffinage de haute pureté (99%). Il s'agit là d'un méthanol de raffinage de catégorie "A".

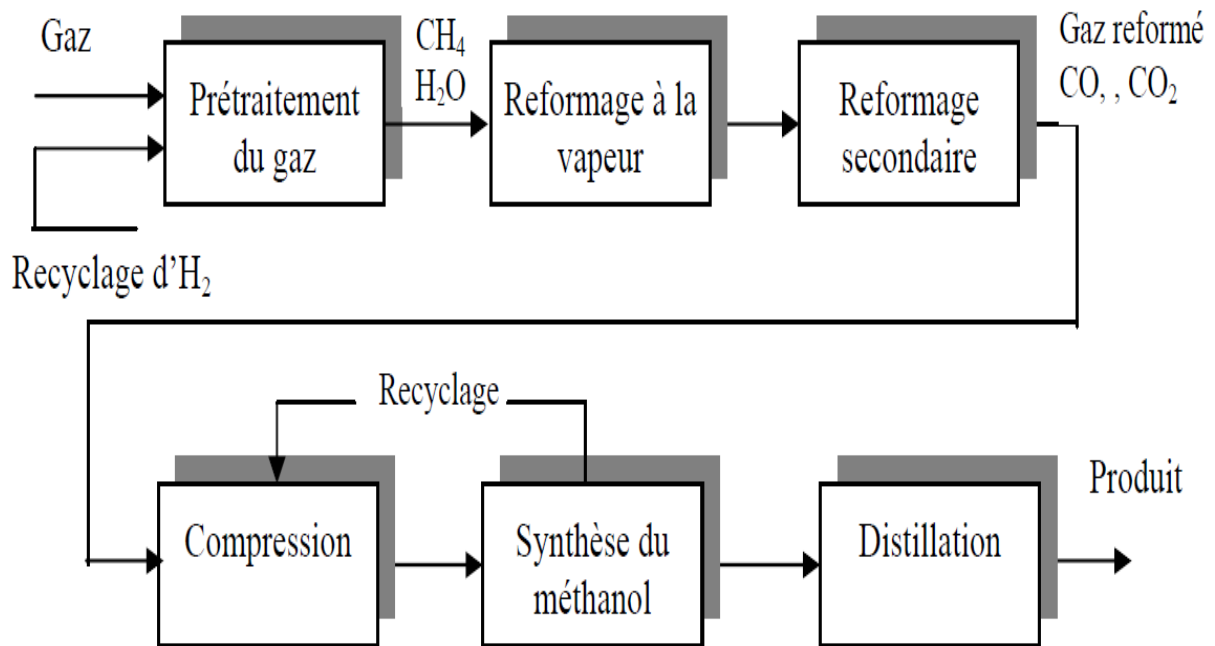


Figure I. 1 : Processus de production de méthanol

I.3.2. Procédé Lurgi

Ce procédé est plus récent que le procédé I.C.I. Les conditions de fonctionnement sont identiques à celles du procédé I.C.I. Il opère entre 240 et 265 °C sous 40 à 55 bars dans un réacteur isotherme tubulaire [3].

Les gaz de synthèse sont préchauffés avant d'entrer dans les tubes (12 m de long) du réacteur remplis de catalyseur. La pression de vapeur est en marche normale de 40 bars. Du point de vue énergétique, un réacteur de Lurgi est optimisé pour la production de vapeur et s'intègre bien avec celles des fours de *reforming*. Le rapport vapeur/carbone est faible (2,5 à 2,6).

I.3.3. Procédé MGC

MGC a développé, dès 1970, un procédé de synthèse du méthanol basse pression à partir du gaz naturel. Le catalyseur est composé essentiellement de cuivre. Le réacteur est de type tubulaire aux lits multiples et la chaleur produite au cours de la réaction peut être éliminée de deux façons:

- Soit par injection des gaz froids directement entre les lits catalytiques ;

- Soit par circulation d'eau bouillante dans un réseau de tubes situés également entre les lits catalytiques pour produire de la vapeur [3].

I.4. LES UTILISATIONS DU MÉTHANOL

Le principal emploi du méthanol dans le monde est lié à la fabrication du formaldéhyde, lui-même matière première de base pour plusieurs produits chimiques telle que la résine,... Il est aussi utilisé comme solvant, combustible, intermédiaire chimique, produit pharmaceutique et matière première pour la fabrication de l'acide acétique, du MTBE (indice d'octane),... [2].

Tableau I. 2 : Utilisation du méthanol (en Mt) [2].

Utilisation du méthanol	1997	1998	1999	2008
Formaldéhyde	8.667	8.885	9.095	9.277
Acide acétique	1.861	1.989	2.009	2.101
Fuel	691	693	707	708
Solvants	1.001	1.036	1.063	1.087
Autres utilisations	4.819	4.934	5.064	5.160

I.4.1. Produit intermédiaire et combustible

Le méthanol est utilisé essentiellement comme matière première pour la synthèse d'autres produits chimiques. Environ 40 % du méthanol est converti en formaldéhyde, pour être transformé ensuite en produits aussi divers que les matières plastiques, les résines synthétiques, les mousses, les peintures, les explosifs et les tissus infroissables.

L'industrie des combustibles avec principalement la production du MTBE constitue l'autre grand volet de la demande de méthanol. À une échelle plus réduite, le méthanol est utilisé comme combustible direct et comme combustible des piles à combustible [1].

I.4.2. Applications dans les piles à combustible

Le méthanol est considéré comme un des combustibles les plus prometteurs pour les applications dans les piles à combustible mises au point actuellement pour les téléphones

cellulaires, les ordinateurs portables et les moyens de transport sur courtes distances comme les scooters de proximité.

Plusieurs de ses propriétés font du méthanol une source idéale d'hydrogène pour les véhicules futurs à piles à combustible et un jour, sans doute, le méthanol sera une source d'énergie dans nos maisons [1].

I.4.2.A. Efficace et polyvalent

Du fait de ses liaisons chimiques basse énergie, le méthanol peut être converti en hydrogène à des températures relativement basses, de l'ordre de 250 à 300 °C, alors que les autres combustibles hydrocarbonés nécessitent des températures de 800 à 900 °C. Les basses températures de reformage du méthanol assurent des démarrages plus rapides, une amélioration de l'efficacité des systèmes, une réduction des coûts des processeurs de quantité carburant et un allongement de la durée de vie des systèmes à piles à combustible.

En outre, du fait, encore une fois, de ses liaisons chimiques «basse énergie», le méthanol est un des seuls produits chimiques susceptible d'être converti directement en électricité dans des piles à combustible à méthanol direct.

I.4.2.B. Haute qualité, aisément disponible

Le méthanol est très largement distribué comme produit commercial au niveau mondial comme aux niveaux régionaux. Comme, dans des conditions normales, le méthanol se présente sous forme liquide, il peut être manipulé de la même manière ou à peu de choses près que les combustibles conventionnels tels que l'essence ou le diesel.

De plus, le méthanol est un produit intrinsèquement pur, ce qui facilite grandement son processus de reformage, réduit les coûts de capital, d'exploitation et d'entretien des systèmes à piles à combustible et réduit dans une très grande proportion les risques de contamination du catalyseur des piles à combustible.

I.4.2.C. Respect de l'environnement

Les systèmes à piles à combustible au méthanol convertissent directement l'énergie chimique en énergie électrique. Ce qui leur confère une efficacité plus grande que celle des systèmes à combustion. Il en résulte une réduction des émissions de gaz à effet de serre et du smog urbain.

Le méthanol est moins nocif pour l'environnement que les combustibles liquides conventionnels. Son impact potentiel sur l'environnement est moindre ou, vu sous un autre angle, le degré de protection environnementale qu'il offre est plus élevé.

I.4.3. Traitement des eaux usées

Les eaux usées qui parviennent à une unité de traitement présentent généralement des niveaux élevés d'ammoniac. Un processus de dégradation bactérienne convertit cet ammoniac en nitrate. Ce nitrate est ensuite éliminé dans un processus de dénitrification mettant en œuvre un traitement chimique et une dégradation bactérienne [1].

Le méthanol est une simple molécule qui constitue une source de carbone idéale pour les bactéries utilisées dans la dénitrification. L'addition de méthanol aide les bactéries anaérobiques à convertir rapidement les nitrates en azote. Ce gaz, totalement inoffensif, est ensuite libéré dans l'atmosphère.

I.4.4. Production de biodiesel

Le biodiesel est un carburant qui ne laisse pas de résidu de combustion et dont la fabrication se fait au départ de produits renouvelables non pétroliers comme :

- Les huiles végétales dont l'huile de soja, de moutarde, de canola, de colza ou de palme ;
- Les graisses animales dont les graisses de poulet, le suif ou les huiles de poissons ;
- Les huiles de cuisson usagées et les graisses de récupération des restaurants [1].

Le biodiesel est un ester obtenu par la réaction chimique de ces huiles et graisses avec un alcool, typiquement avec le méthanol. Bien qu'à peu près tous les alcools puissent être employés dans la réaction, c'est le méthanol qui est utilisé de préférence vu qu'il est relativement bon marché et qu'il permet une réaction très complète. Ce processus a pour nom trans-estérification. Le processus utilise un volume de méthanol pour une production de 10 volumes de biodiesel.

I.4.5. Autres utilisations du méthanol

Le méthanol est utilisé également dans les applications suivantes :

- Cristallisation, précipitation et nettoyage des sels d'halogénures de métaux alcalins ;
- Précipitation des résines de polystyrène et de chloroprène ;
- Nettoyage et séchage des fractions de charbon pulvérisé ;

- Décapage des peintures ;
- Nettoyage en surface des métaux ;
- Nettoyage des résines échangeuses d'ions ;
- Suppression de l'humidité et des résines du bois ;
- Agent d'extraction dans les industries pétrolières, chimiques et agro-alimentaires ;
- Combustible pour réchauds à fondue ;
- Combustible pour réchauds de camping et chalumeaux à gaz ;
- Dégivreur et liquide de lave-glace pour les véhicules automobiles ;
- Antigél pour la déshydratation des pipelines [2].

I.5. TRANSPORT ET DISTRIBUTION

À chaque étape de son transport et de sa distribution, le méthanol doit être stocké de manière sûre et manipulé de façon responsable afin de minimiser les risques pour les personnes et l'environnement et lui conservé ses qualités.

Les modes de transport en vrac les plus communs du méthanol dans le monde sont : le transport par bateau, par barge, par chemin de fer, par camion et par pipeline [1].

I.5.1. Stockage et manutention

Des procédures et des systèmes complets de manutention du produit doivent avoir été mis en place à tous les points d'entreposage et de transfert.

Prévention de la contamination

Il est préférable d'utiliser des systèmes spécifiques pour les transferts ou l'entreposage du méthanol. Les systèmes non spécifiques doivent être nettoyés, purgés et soumis à analyse avant toute utilisation pour garantir l'intégrité du produit. Le matériel doit être clairement étiqueté pour indiquer qu'il ne doit servir qu'au méthanol.

Matériaux de construction

De nombreuses résines et de nombreux nylons et caoutchoucs, tout particulièrement les caoutchoucs nitriles, le téflon et le néoprène sont utilisés sans occasionner de problème comme composants des équipements exposés au méthanol.

Mise à la terre

Pour protéger les installations des risques d'incendie que peut causer l'électricité statique, des pinces à extrémités au carbure (pour assurer un bon contact à travers la peinture) sont utilisées et le remplissage se fait par tube à immersion.

Conduites et tuyauterie

Les bons principes d'ingénierie en la matière préconisent l'emploi de conduites en acier doux à collets soudés et de joints compatibles avec l'utilisation de méthanol. Les matériaux non ferreux ne doivent pas être utilisés dans la construction des tuyauteries permanentes.

Les tuyaux en caoutchouc doivent avoir un bobinage métallique interne servant à les renforcer et à assurer la continuité électrique. Ils ne doivent être utilisés que pour des raccords temporaires.

Contrôle des vapeurs

Des toits flottants internes ou externes peuvent être utilisés pour le contrôle des émissions des vapeurs de méthanol des réservoirs de stockage. Un matelas isolant de gaz inerte peut être utilisé pour empêcher la formation d'atmosphères explosives dans les espaces vapeur des réservoirs.

I.5.2. Nettoyage et entretien

Indépendamment du mode de transport, les réservoirs et citernes à méthanol doivent être inspectés au point de vue de leur propreté et de leur intégrité mécanique avant le chargement.

I.6. Toxicité du méthanol

La molécule mère ne présente qu'une faible toxicité et, comme l'éthanol, provoque une ébriété. La toxicité du méthanol est liée aux produits issus de son métabolisme. La majeure partie du méthanol résorbé (90 à 95 %) subit un métabolisme hépatique : l'alcool déshydrogénase (ADH) oxyde le méthanol en formaldéhyde, lui-même rapidement transformé en acide formique par l'aldéhyde déshydrogénase (ALDH), pour aboutir à la production de CO₂ et H₂O. Ces voies métaboliques mettent à contribution respectivement le nicotinamide adénine dinucléotide, le glutathion et l'acide folique. L'acide formique semble être le principal responsable de la toxicité retardée du méthanol. Les effets oculaires sont reproduits chez l'animal par injection d'acide formique [5] et les effets cliniques sont mieux corrélés avec les concentrations en formiates

qu'avec le méthanol [6]. Le mécanisme de la toxicité oculaire est encore mal connu. Le catabolisme de l'acide formique en CO_2 s'effectuant par l'intermédiaire d'une enzyme folates dépendante et l'administration d'acide folique augmentant le métabolisme des formiates dans un modèle animal [7], il est recommandé d'administrer de l'acide folique en cas d'intoxication chez l'homme. L'accumulation d'acide formique est aussi en grande partie responsable de l'acidose métabolique.

I.6.1. Effets cliniques

Les premiers effets du méthanol sont semblables à ceux de l'éthanol et sont caractérisés par une ébriété, des nausées, des vertiges et une désinhibition du comportement, le méthanol étant cependant moins euphorisant que l'éthanol. Ces effets apparaissent dans les deux premières heures après l'ingestion et sont dus au méthanol lui-même.

Les autres effets toxiques sont d'apparition plus tardive, des délais de 12 à 24 heures [8, 7, 6] étant classiquement observés, en notant qu'ils peuvent varier considérablement en fonction de la dose ingérée (45 minutes à plus de 70 heures). Ces effets retardés sont dus à l'accumulation de métabolites toxiques dans l'organisme (formaldéhyde, acide formique) et constituent la véritable toxicité du méthanol.

I.6.1.A. Système nerveux central

Outre les effets initiaux déjà mentionnés du méthanol, des maux de tête, de la léthargie et de la confusion sont des signes communs. Les crises convulsives et le coma caractérisent les intoxications majeures avec, dans les cas les plus graves, la mort du patient qui peut être rapide ou survenir après plusieurs heures de coma. Le décès intervient dans un tableau d'insuffisance respiratoire majeure et de convulsions.

La tomographie a permis la mise en évidence de nécroses du putamen et des aires adjacentes en rapport avec présence d'un syndrome pseudo-parkinsonien [9].

I.6.1.B. Système gastro-intestinal

En cas d'ingestion d'une quantité importante, le méthanol exerce une action irritante et provoque des nausées, des vomissements et des douleurs abdominales. Une gastrite éventuellement hémorragique et une pancréatite sont souvent observées [10].

I.6.1.C. Système cardio-vasculaire

Avec le développement de l'acidose métabolique, une hypertension, une tachypnée et une tachycardie peuvent apparaître. L'hypotension et un choc cardiogénique sont contemporains des intoxications les plus sévères. Une insuffisance rénale peut résulter de l'installation de l'hypotension.

5.4. Toxicité rétinienne

Les premiers signes de l'atteinte oculaire sont une vision trouble, impression d'être, « dans un champ de neige » des photophobies et une diminution de l'acuité visuelle [11]. , à l'examen, une restriction du champ visuel et une pupille fixe et dilatée peuvent être objectivées et l'examen du fond d'œil peut révéler des lésions remarquables tels qu'un œdème de la rétine et une hyperémie du disque optique. Dans les cas graves, on peut observer un œdème papillaire et un engorgement des vaisseaux de la rétine. Une évolution défavorable se traduit par l'installation progressive d'une cécité irréversible.

I.6.2. PROTECTION PERSONNELLE

I.6.2.A. Sources d'exposition au méthanol

Chez les personnes, l'exposition au méthanol peut se faire par absorption, contact avec les yeux, inhalation ou ingestion.

Absorption

Le contact avec la peau n'entraîne aucun effet nocif dans la mesure où ces contacts ne sont ni fréquents ni excessifs.

Contact avec les yeux

Le méthanol est un irritant faible à modéré des yeux.

Des vapeurs à forte concentration ou un contact du produit liquide avec les yeux peuvent causer des irritations, des écoulements de larmes et des brûlures.

Inhalation

L'inhalation des vapeurs de méthanol est le type d'exposition le plus fréquent. La valeur limite d'exposition (VLE) moyenne pondérée dans le temps au méthanol est de 200 ppm. Il s'agit de

la concentration moyenne maximale à laquelle un travailleur peut être exposé sur une période ininterrompue de huit heures [11].

La limite d'exposition de courte durée (LECD) au méthanol est de 250 ppm. La LECD est la limite admissible pour quatre expositions quotidiennes d'un maximum de 15 minutes chacune séparées d'au moins 60 minutes dans la mesure où les personnes ainsi exposées ne présentent ni irritation ni gêne.

Ingestion

Le méthanol ingéré par voie buccale pose un risque de mort sérieux. L'ingestion de 30 à 120 ml (une à quatre onces) peut entraîner la mort. L'ingestion produit des effets similaires à ceux de l'inhalation des vapeurs mais avec une gravité et une vitesse d'apparition des symptômes accrues.

I.6.2.B. Symptômes et effets de l'exposition

Le méthanol peut occasionner des empoisonnements, une acidose systémique, des dommages aux nerfs optiques et des effets néfastes sur le système nerveux central (SNC). Le méthanol peut dégraisser la peau, ce qui peut entraîner des affections cutanées.

Les symptômes de l'empoisonnement au méthanol ne dépendent pas du mode d'absorption et se développent en trois stades :

1. un effet narcotique ; suivi
2. d'une période de 10 à 48 heures exempte de tout symptôme ; et
3. de symptômes non spécifiques tels que douleurs abdominales, nausées, maux de tête, vomissements et grande fatigue lesquels sont suivis de symptômes caractéristiques tels que troubles de la vision, névralgie oculaire, photophobie et possibilité de xanthopsie.

À titre d'exemple [1] :

- 1000 ppm produiront des symptômes tels qu'irritation des yeux et des muqueuses ;
- 5000 ppm entraîneront de la stupeur ou de la somnolence ;
- 50 000 ppm produiront des narcoses (pertes de conscience graves) en une ou deux heures lesquelles aboutiront probablement au décès.

Du fait de la lenteur de l'élimination du composé et de ses métabolites nocifs, le méthanol est considéré comme un poison à effet cumulatif.

I.6.2.C. Premiers soins

En cas de contact du méthanol avec la peau, retirer les vêtements contaminés. Nettoyer au savon et à l'eau pendant 15 minutes. En cas d'irritation, faire appel à du personnel médical.

En cas de contact du méthanol avec les yeux, les rincer immédiatement à l'eau courante pendant 15 minutes au moins en relevant de temps à autre les paupières supérieures et inférieures pour s'assurer de bien nettoyer toutes les surfaces. Faire appel à du personnel médical.

En cas d'inhalation de vapeurs de méthanol, porter la victime au grand air mais uniquement si ceci peut se faire sans danger. L'asphyxie par les vapeurs de méthanol peut requérir la respiration artificielle. Du fait du décalage possible dans l'apparition de pathologies plus graves, il est impératif de faire appel à un médecin.

L'Ingestion du méthanol place la victime en danger de mort. Les symptômes peuvent n'apparaître que 18 à 24 heures après l'ingestion. Ne pas provoquer le vomissement. Transporter la victime à un centre hospitalier où elle devra obtenir les soins nécessaires et rester en observation pendant plusieurs jours.

Il importe d'éviter en tout temps de respirer de manière prolongée et répétée les vapeurs de méthanol.

Une ventilation adéquate est obligatoire pour assurer la sécurité des lieux de travail. Le type de ventilation dépendra de nombreux facteurs dont l'existence d'espaces sans circulation d'air, la température, les courants de convection et la direction du vent et devra entrer en ligne de compte pour déterminer l'emplacement, le type et la capacité des équipements. En cas de ventilation par des moyens mécaniques, les ventilateurs retenus ne pourront en aucun cas pouvoir générer d'étincelles.

Le méthanol doit toujours être conservé dans des systèmes fermés ou dans des contenants approuvés, lesquels ne seront jamais laissés ouverts à l'air libre.

Les contenants devront être étiquetés conformément à la réglementation locale et aux exigences du site ou du chantier

Des fontaines pour irrigation oculaire devront être placées en des endroits stratégiques sur les lieux de travail. Dans le cas de la manipulation de grandes quantités de méthanol, des douches de décontamination munies de systèmes de robinetterie à ouverture instantanée devront être installées dans des endroits adéquats et protégées du gel. Des appareils respiratoires et des nécessaires de réanimation devront également être disponibles.

CHAPITRE 2 :

CATALYSE ET

CATALYSEURS,...

II. CATALYSE ET CATALYSEURS

II.1. LA CATALYSE

Dans le but d'augmenter la vitesse d'une réaction, on utilise souvent un catalyseur chimique. Métal, ion, complexe ou encore enzyme, il interagit avec les molécules de réactifs pour accélérer leur transformation et obtenir plus rapidement les produits de la réaction. Certains catalyseurs sont sélectifs et privilégient la formation d'un produit parmi d'autres possibles [12].

II.1.1. Catalyse hétérogène

Lorsque le catalyseur est solide et que les réactifs sont gazeux ou en solution aqueuse, on parle de catalyse hétérogène. Les réactifs et le catalyseur n'évoluent alors pas dans la même phase.

En catalyse hétérogène, la surface du catalyseur solide en contact avec les réactifs joue un rôle primordial dans la réaction. En effet, c'est à ce niveau que les espèces réagissent entre elles et se transforment pour finalement libérer les produits de la réaction.

La catalyse hétérogène s'applique également à l'industrie de l'automobile, pour lutter efficacement contre la pollution atmosphérique, les voitures sont aujourd'hui équipées de pots catalytiques [12].

II.1.2. Catalyse homogène

Lorsque le catalyseur et les réactifs sont tous gazeux ou tous en solution (dans l'eau ou dans un autre solvant), on parle de catalyse homogène. Le catalyseur et les réactifs sont donc dans la même phase.

En catalyse homogène, l'efficacité d'un catalyseur est d'autant plus grande que sa concentration en solution est élevée. Cependant, une fois la concentration limite de catalyseur atteinte, l'efficacité de celui-ci n'évolue plus [12].

II.1.3. Catalyse enzymatique

Les enzymes sont des molécules biologiques agissant comme des catalyseurs. Ce sont des protéines, c'est-à-dire des molécules constituées par l'enchaînement de plusieurs centaines d'acides aminés.

Lorsqu'une réaction est catalysée par une enzyme, on parle de catalyse enzymatique. D'origine biologique, les enzymes sont des espèces chimiques comme les autres qui obéissent à des lois physico-chimiques [12].

Au cours d'une réaction de catalyse enzymatique, les réactifs sont en solution dans la même phase liquide que l'enzyme. La catalyse enzymatique est donc un cas particulier de la catalyse homogène.

II.2. DEFINITION D'UN CATALYSEUR

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction chimique à une température donnée sans subir globalement de modification. Il subsiste intégralement à la fin de la réaction. Le catalyseur ouvre donc à la réaction un chemin nouveau, plus facile ininterrompu d'étapes élémentaires de combinaison catalyseur- réactifs, de transformation des espèces produites et de régénération du catalyseur [13].

II.3. CATALYSEURS DE SYNTHÈSE DU METHANOL

II.3.1. Principaux catalyseurs de la réaction de conversion du CO₂ en méthanol

Bien que le catalyseur cuivre-zinc et ses dérivés soient étudiés depuis de nombreuses années [14] [15] les scientifiques ne sont toujours pas unanimes sur les paramètres clés influençant la synthèse du méthanol. Selon Chinchin et al. [16], les interrogations majeures auxquelles il faut apportées des clarifications se résument en trois questions:

a-Quelle est la réaction principale de synthèse du méthanol, l'hydrogénation du CO, du CO₂ ou les deux ?

b-Quelles est la nature des sites actifs dans la synthèse du méthanol sur des catalyseurs à base de cuivre ?

c-Quel est le mécanisme réactionnel de synthèse du méthanol ?

II.3.2. Réaction principale

Klier et al. [14]. Ont montré que le méthanol est issu directement du CO sur des catalyseurs CuO-ZnO (Cu/Zn = 30/70% atomique) à 75 bars et une température comprise entre 225- 250 °C. Cinq ans plus tard en se basant sur les travaux déjà réalisés par Kagan et Rosovskii [17], Bart et al [18]. Ont ajouté une petite quantité de CO₂ dans le mélange réactionnel. Ces auteurs ont conclu que l'ajout de CO₂ améliore fortement la production du méthanol et que le méthanol provient essentiellement de CO₂.

II.3.3. Mécanisme réactionnel

Bien que le chemin réactionnel étant historiquement considéré comme la réaction entre CO et H₂, un marquage isotopique a cependant prouvé que le précurseur du méthanol est le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone ne servant qu'à maintenir le cuivre sous sa forme réduite. La complexité de la réaction de synthèses du méthanol par hydrogénation du CO₂ rend la proposition d'un mécanisme réactionnel le plus adéquat un challenge à conquérir. La synthèse du méthanol est toujours regardée comme une réaction qui se produit à l'interface de cuivre-oxydes métalliques.

Le mécanisme réactionnel de synthèse du méthanol proposé dans la littérature [19] est dit par intermédiaire formiates (bidentés ou monodentés), mis en évidence lors des premières études réalisées par Klier et al. [14]. La présence de cette espèce est confirmée par plusieurs auteurs en utilisant des techniques de caractérisation telles que la réduction en température programmée (RTP) et infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).

Par ailleurs, Joo et al. [20]. se sont proposés d'expliquer la formation du méthanol par l'intermédiaire formiates selon le mécanisme schématisé sur la figure II.1.

Les formiates de cuivre formées à la surface de cuivre migrent vers la surface du ZnO pour former les formates de zinc. L'hydrogénation des espèces formiates est réalisée sur la surface de ZnO. En effet, les formiates de zinc sont hydrogènes en méthanol et en méthyl-formiates tandis que les formiates de cuivre donnent l'acide formique. Par conséquent, l'hydrogénation du formiate en méthanol ne peut se faire que lorsque ce dernier est coordonné au zinc.

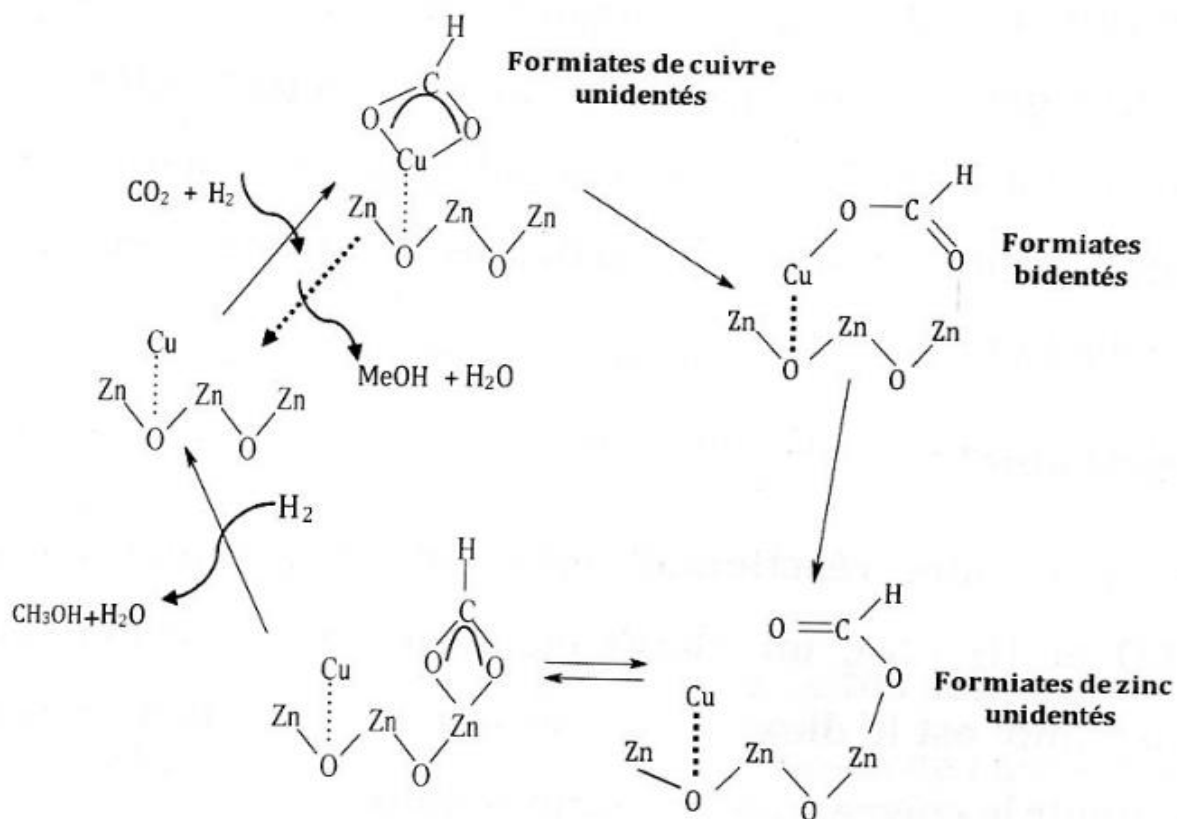


Figure II. 1 : Mécanisme réactionnel d'hydrogénation du CO₂ en méthanol

II.3.4. Facteurs influençant L'activité catalytique

La synthèse du méthanol par hydrogénation du CO₂ est toujours accompagnée par la formation de produits secondaires tels que le CO, les alcools et les hydrocarbures. Afin d'éviter la formation des sous-produits, la préparation d'un catalyseur, le plus sélectif possible est nécessaire. Donc, le choix du support, du promoteur et de la méthode de préparation semble être le paramètre clé pour améliorer l'activité catalytique.

Fujitani et al. [20] [21]. Ont rapporté que le cuivre seul n'a qu'une faible activité pour la synthèse du méthanol et que l'ajout du ZnO améliore la dispersion du cuivre et L'activité spécifique. Cette amélioration dépend de la teneur en ZnO. Chinchén et al [16]. Ont montré que le rôle de ZnO réside uniquement dans amélioration de la dispersion.

Pour améliorer l'activité catalytique et pallier au problème de désactivation, l'ajout d'un troisième oxyde aux catalyseurs à base de cuivre est souvent préconisée. La présence de ces promoteurs permet d'améliorer la dispersion des particules de cuivre, donc, la surface spécifique et par conséquent, l'activité catalytique. Une meilleure stabilité thermique est aussi obtenue.

Cet effet a été observé avec de nombreux oxydes tels que: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , Ga_2O_3 , SiO_2 et CeO_2 .

II.3.5. Rôle des promoteurs

Les promoteurs employés au cours de la fabrication du catalyseur sont essentiellement destinés à accroître la stabilité et l'activité du catalyseur afin d'optimiser ses performances sur le temps de cycle considéré. Quelques effets en termes de sélectivité peuvent également être obtenus ?

Si les catalyseurs au fer, sont très sensibles à l'action de promoteurs, les catalyseurs au cobalt semblent être bien moins affectés. Si les alcalins apparaissent comme des promoteurs potentiels à pression atmosphérique, leur action est moindre dès lors que l'on opère au-dessus de 1,5 MPa. Le chrome, le magnésium et le thorium présentent un impact quasiment négligeable sur la synthèse [22].

Les promoteurs métalliques tels que le rhénium, le ruthénium et les platinoïdes sont peut-être les plus influents pour les catalyseurs au cobalt. Sans modifier grandement la sélectivité, ils permettent une activité accrue, principalement en améliorant la dispersion des particules métalliques et en facilitant leur réduction. Le zirconium semble agir essentiellement sur l'activité des catalyseurs supportés sur silice, sans avoir d'action sur la réduction des particules.

II.3.6. Structure spinelle des catalyseurs

II.3.6.A. Description de la structure spinelle AB_2O_4

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa [23]. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. Les oxydes de formule générale AB_2O_4 , sont iso-structuraux du spinelle naturel MgAl_2O_4 . La structure spinelle est construite à partir de l'arrangement cubique compact d'ions oxygènes à l'intérieur duquel les cations se distribuent parmi les sites octaédriques et tétraédriques. La maille élémentaire de la structure spinelle comporte 32 anions O et 24 cations métalliques repartis au sein des 32 sites octaédriques et des 64 sites tétraédriques disponibles. Comme seul 1/2 des sites octaédriques et 1/8 des sites tétraédriques sont occupés, 16 cations sont hexacoordonnés et 8 cations sont tétra coordonnés. Chaque maille élémentaire de formule générale $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$ est constitué de 8 motifs unitaires

AB_2O_4 ou A et B représentent des cations métalliques de valences différentes et sont repartis dans les sites Td et Oh selon les Figure II.2 et II.3

II.3.6.B. Méthodes de préparation des spinelles

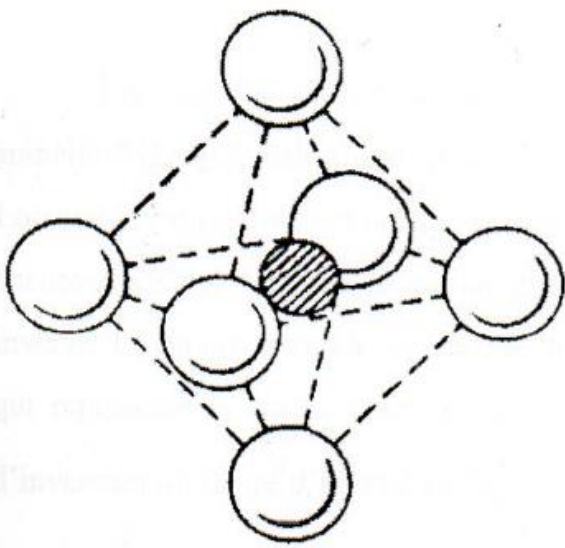
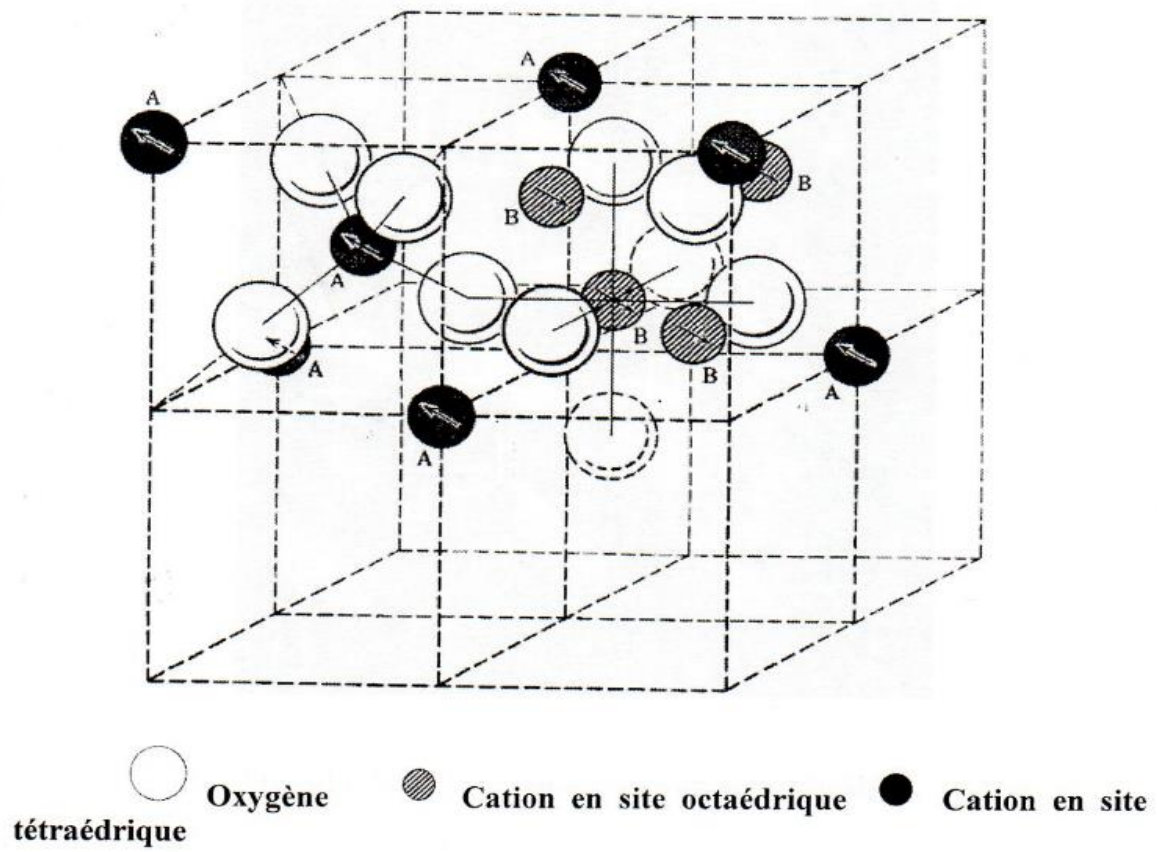
En général, les spinelles sont préparés par deux méthodes différentes. Dans la première méthode, un mélange des nitrates de métal hydrates est thermiquement décomposé entre 200 et 700 °C. Le mélange réactif d'oxydes est alors comprimé en granules et mis à feu dans un creuset couvert de platine jusqu'à l'obtention d'un échantillon complètement homogène.

La deuxième méthode, c'est la méthode par voie solide, c'est une réaction directe entre les oxydes secs à une température assez élevée pour que la formation du spinelle se produise rapidement. Des cycles répétés de broyage et de chauffage (traitement thermique) ont été exécutés sur chaque échantillon pour assurer une réaction complète. Dans tous les cas, l'homogénéité du produit est vérifiée par diffraction des rayons X. Actuellement, de nouvelles méthodes sont utilisées pour la préparation des spinelles telles que: la précipitation, la méthode sol-gel, la méthode sol-gel avec Co-précipitation (sol-gel assistée Co-précipitation), la méthode hydrothermale par micro-onde assistée (microwave assisted hydrothermal method).

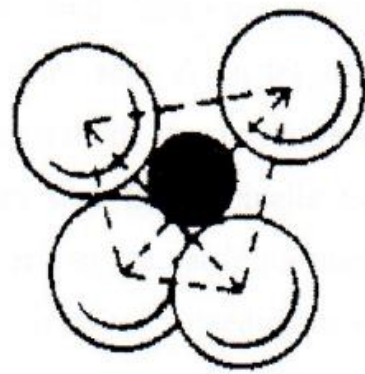
Ces méthodes produisent des oxydes spinelles dans la forme ultrafine ou des particules à l'échelle nanométrique. Cependant, ces méthodes sont coûteuses à l'échelle industrielle et ces conditions sont compliquées et difficiles à contrôler. Dans notre travail, les systèmes CuB_2O_4 et ZnB_2O_4 ont été préparés par voie humide qui constitue une méthode de synthèse simple et qui ne nécessite que de produits peu onéreux.

II.3.6.C. Domaine d'applications des spinelles

La structure spinelle présente à l'état naturel, est facilement synthétisée au laboratoire. Cette structure se caractérise par une symétrie importante qui permet une compréhension aisée de certains phénomènes physiques (propriétés électriques et magnétiques). Les oxydes mixtes de type spinelle (AB_2O_4) sont bien connus par leur action catalytique. Ce sont des solides non toxiques, moins coûteux, très stables avec une forte résistance aux acides et aux alcalins et ayant des points de fusion élevés. Les spinelles peuvent jouer le rôle de catalyseurs efficaces dans certains nombres de processus chimiques tels que:



Site interstitiel octaédrique



Site interstitiel tétraédrique

Figure II. 2 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.

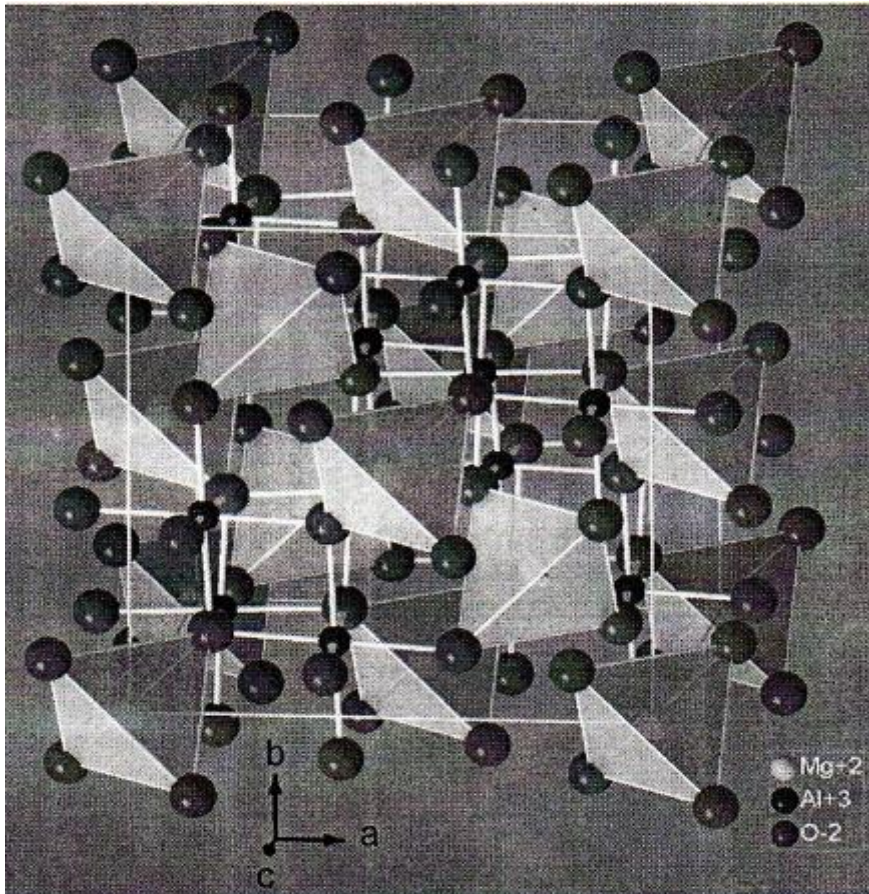


Figure II. 3 : Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$

L'élimination des composés organiques volatils (VOCs) et la décomposition des gaz polluants tels que: NO_x , N_2O . Nunzio Russo et coll. [23]. Ont étudié les performances de divers catalyseurs de type spinelle AB_2O_4 (ou $A = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Cr, Fe, Zn$ et $B = Cr, Fe, Co$) dans la réaction de décomposition de N_2O en N_2 et O_2 en absence et en présence d'oxygène. Les oxydes de type spinelle contenant le cobalt « Co » sur le site B ont donné la meilleure activité. En particulier, les spinelles $CuCo_2O_4$ et $CoCr_2O_4$ se sont révélés très actifs.

Les transformations organiques comme le craquage, la déshydratation, l'hydrogénation, la déshydrogénation, la condensation déshydrogénation des alcools normaux, la méthylation des composés phénoliques et N-alkylation du 2-hydroxypyridine avec du méthanol, Le chromite de cuivre de type spinelle est un catalyseur industriellement important à cause de sa capacité d'hydrogéner des groupes fonctionnels dans des composés aliphatiques et aromatiques (par exemple l'hydrogénation du groupe carbonyle dans les aldéhydes, les cétones et les esters aux alcools correspondants). $CuCr_2O_4$ a été considéré comme le premier catalyseur rapporté par

Adkins et ses collaborateurs [24] pour l'hydrogénation d'une vaste gamme de composés organiques, ils ont testé ce catalyseur dans l'hydrogénation de vingt et un composés organiques. Parmi ces composés testés, seize composés ont été hydrogénés totalement avec un rendement et une sélectivité de 100 %.

II.3.7. Désactivation du catalyseur

A l'échelle industrielle le catalyseur peut subir plusieurs modes de désactivation:

II.3.7.A. Le Poison catalytique

Le principal poison (forte chimisorption d'une impureté de la charge) des catalyseurs de synthèse de méthanol est le soufre qui désactive indifféremment le fer, l'aluminium, le chrome, le cobalt,... selon le schéma indiqué par la figure II. 4.



Figure II. 4 : le poison catalytique.

Concernant la désactivation, une première origine est le dépôt de noir de carbone sur les catalyseurs, par la réaction de Boudouard. Cependant, en opérant en dessous de 270 °C, l'empoisonnement par dépôt de carbone peut être évité [25].

L'eau reste la principale source de désactivation des catalyseurs. Dans la majorité des cas, il est admis qu'elle est source de ré-oxydation des catalyseurs. Son influence exacte sur les catalyseurs au zinc n'est pas clairement établie. Si de nombreux cas semblent indiquer une désactivation des catalyseurs au zinc, il apparaît que la présence d'eau à faible concentration puisse parfois avoir un impact favorable sur certains catalyseurs. Néanmoins ces résultats restent pour l'heure controversés.

II.3.7.B. Frittage des catalyseurs

Aux températures de la réaction, il y a dégradation thermique, perte de la surface active, évaporation,... (Figure II. 5).



Figure II. 5 : le frittage catalytique.

II.3.7.C. Perte de surface active par croissance cristalline

C'est un phénomène dû à un échauffement local comme l'illustre par la figure II. 6.

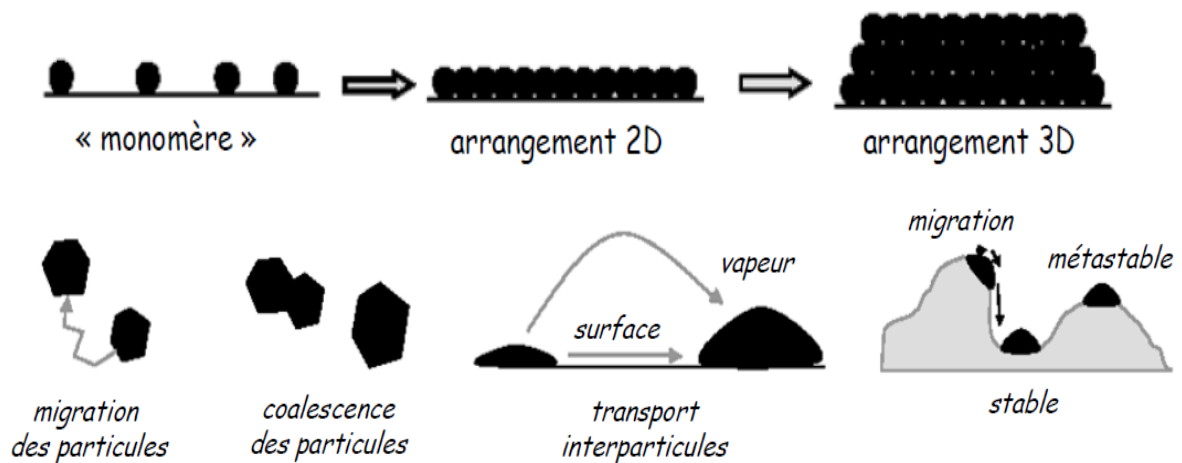


Figure II. 6 : Mécanisme de frittage catalytique.

CHAPITRE 3 :

MATERIELS ET

TECHNIQUES

EXPERIMENTALES...

III. MATERIELS ET TECHNIQUE EXPERIMENTALES

La synthèse d'un catalyseur se fait selon deux principales étapes: la préparation du précurseur suivie de sa réduction. Il existe plusieurs méthodes de préparation d'un catalyseur supporté et ce, selon la nature du support et celle du produit recherché.

Chaque procédé de synthèse présente des avantages et des inconvénients. Les techniques les plus répandues sont : la méthode d'imprégnation, co- précipitation et précipitation.

III.1. Préparation et caractérisation des catalyseurs

III.1.1. Systèmes mixtes ZnB₂O

La préparation du catalyseur repose sur la bonne connaissance de ses propriétés physico-chimiques. Il est important de maîtriser sa préparation et de déterminer ses caractéristiques structurales et texturales.

Le tableau III.1 donne la marque et la pureté de tous les produits utilisés.

Tableau III. 1 : Formule, pureté et marque des produits utilisés.

Produits chimiques	Marque	Pureté (%)
CuO	Fluka	98
Al(NO ₃) ₃ ,9H ₂ O	Panreac	99
Zn(NO ₃) ₂ ,6H ₂ O	Panreac	98
HNO ₃	Merck	65

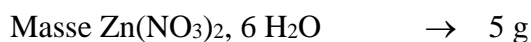
L'oxyde à base de cuivre, Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al₂O₄ est préparé par voie humide. L'oxyde de cuivre II est d'abord déshydraté à 400 °C pendant 2 h puis mélangé aux nitrates, Zn(NO₃)₂, 6 H₂O et Al(NO₃)₃, 9 H₂O (dissous dans un minimum de HNO₃ concentré) dans un rapport stœchiométrique, (1/2, 1/2, 2).

Le mélange est ensuite mis sous agitation jusqu'à obtention d'une solution limpide. Les solutions ainsi obtenues subissent un séchage continu jusqu'à apparition de vapeurs jaunes caractéristiques des nitrites. La réaction se fait conformément à l'équation suivante :

Réactif	Produit
$\frac{1}{2} \text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{CuO} + 2 \text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$	$1 \text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$

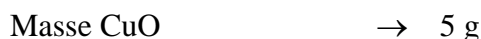
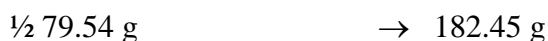
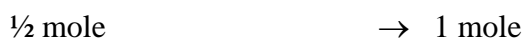
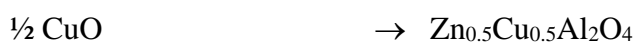
Exemple de calcul de 5 g de $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$

A partir de l'équation générale, nous avons :



Donc la masse de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ pour préparer 5 g de $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ est de 4.07 g.

Et :



Donc la masse de CuO correspondant à la préparation de 5 g de $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ vaut 1.09 g.

Et :

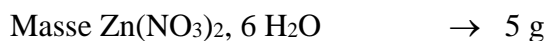


Donc la masse de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{H}_2\text{O}$ nécessaire à la préparation de 5 g de $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ est de 20.55 g

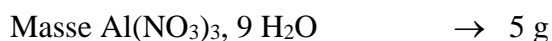
Exemple de calcul de 5 g de ZnAl_2O_4

Réactif	produit
$1 \text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{H}_2\text{O}$	$1 \text{ZnAl}_2\text{O}_4$

A partir de l'équation générale :



Donc la masse de $\text{Zn(NO}_3)_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$ pour préparer 5 g de ZnAl_2O_4 est de 3,34 g.

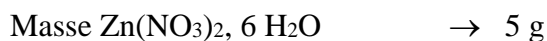


Donc la masse de $\text{Al(NO}_3)_3, 9 \text{ H}_2\text{O}$ est de 20,44 g.

Exemple de calcul de 5 g de ZnCu_2O_4

Réactif	produit
1 $\text{Zn(NO}_3)_2, 6 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ CuO}$	1 ZnCu_2O_4

A partir de l'équation générale, nous avons :



Donc la masse de $\text{Zn(NO}_3)_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$ correspondante vaut 5,80 g.

Et :



Donc la masse de CuO nécessaire à la préparation de 5 g de ZnAl_2O_4 est de 3,11 g.

III.1.2. Calcination des poudres préparées

Toutes les poudres à base de zinc synthétisées sont ensuite broyées et calcinées à 700 °C pendant 8 h. L'opération est répétée deux fois de suite. Les poudres sont calcinées une troisième fois à 750 °C pendant 8 h. Les phases ainsi obtenues ont été tamisées pour avoir une granulométrie comprise entre 0,2 et 0,35 mm.

III.1.3. Catalyseur industriel

Le catalyseur industriel, d'abréviation katalco 51- 8, est un catalyseur à base cuivre supporté type ZnO- Al₂O₃ dopé à l'agent promoteur MgO. Les propriétés physiques et la composition chimique du catalyseur industriel sont données dans les Tableaux III. 2 et 3.

Ce catalyseur nous a été prêté lors du stage que j'ai effectué durant le mois de mai 2014 au complexe de méthanol CP1Z d'Arzew. Il a été broyé et tamisé dans le but d'accéder à la granulométrie des catalyseurs de laboratoire à savoir 0,2 et 0,35 mm.

Tableau III. 2 : Propriétés physiques du catalyseur industriel.

Forme	Pastille cylindrique
Diamètre	5.4 mm
Longueur	5.2 mm
Densité vrac	12 550 kg/m ³
Résistance au broyage (axiale)	80 Kg

Tableau III. 3 : Composition Chimique du catalyseur industriel.

CuO	64% Pds
Al₂O₃	10% Pds
ZnO	24% Pds
MgO	2% Pds

III.2. Caractérisation des systèmes à base de zinc

III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les phases formées après calcination ont été identifiées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre à poudre SIEMENS de type D5000 doté d'une anticathode en cuivre (0,15406 nm).

Les résultats de l'analyse DRX du matériau $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$, de son symbole Zn-Cu-Al, sont donnés par la Figure III.1. L'oxyde de cuivre massif d'origine commerciale (CuO, Fluka Chemie AG-CH-9470 Buchs, pureté 98 %) est pris, ici, comme système de référence (Figure III.2). L'indexation des pics permet d'identifier la phase cristallographique correspondant à la structure cubique CuO en bon accord avec la fiche (JCPDS N° 45-0937).

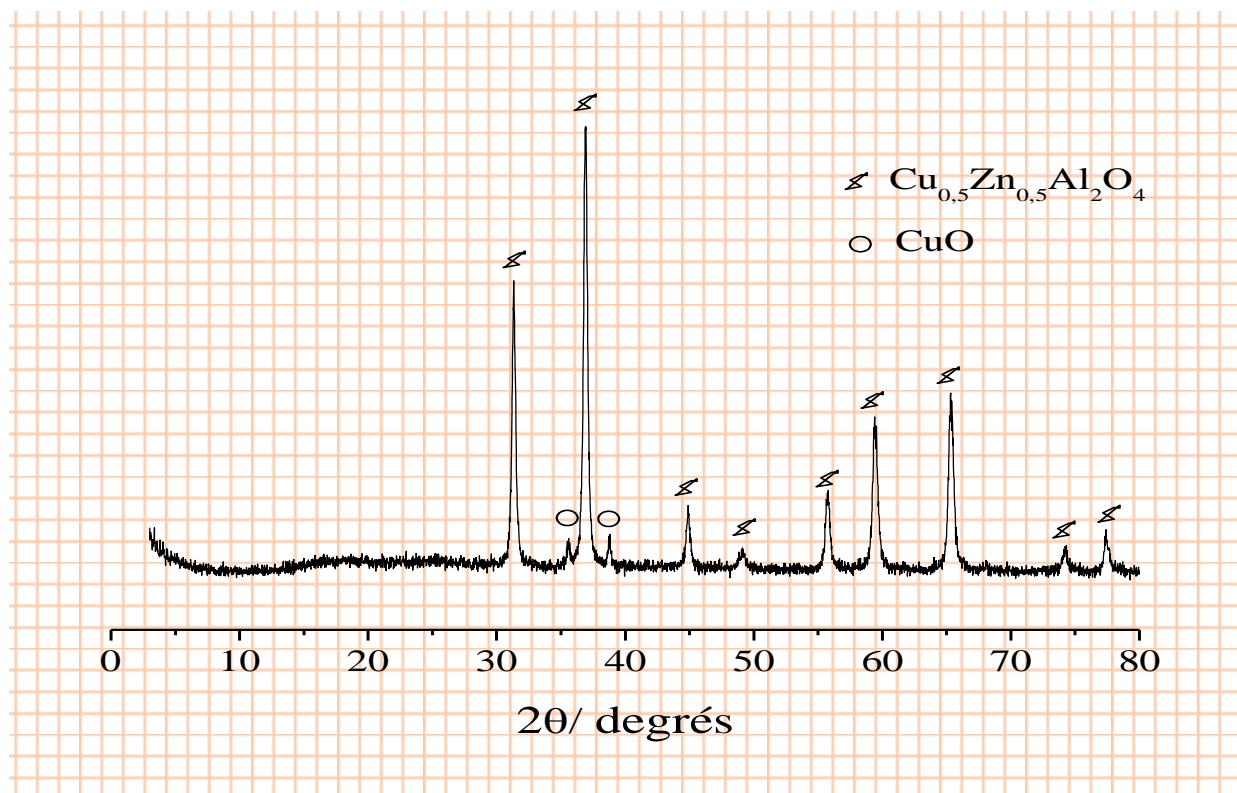


Figure III. 1 : Diffractogramme du système Zn-Cu-Al.

Le diffractogramme de Zn-Cu-Al Figure III.1 laisse apparaître principalement des raies de la phase spinelle $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ et sans aucun doute celles de $CuAl_2O_4$ (JCPDS N° 33-0448) et de $ZnAl_2O_4$ (JCPDS N° 05-0669).

Ces deux phases sont difficiles à différencier car elles diffractent à des angles 2θ très proches. Des traces de CuO [JCPDS N° 45-0937] sont également présentes.

Les résultats des analyses DRX des matériaux ZnB_2O_4 ($B = Al$ ou Cu) sont consignés dans les figures III.3 et 4.

Les diffractogrammes du composé Zn-Al ($ZnAl_2O_4$) fraîchement calciné, (Figures III. 3) met en évidence la présence de la phase majoritaire de type spinelle $ZnAl_2O_4$ [JCPDS N° 05-0669].

De très petits pics de ZnO sont également présents [JCPDS N° 36-1451].

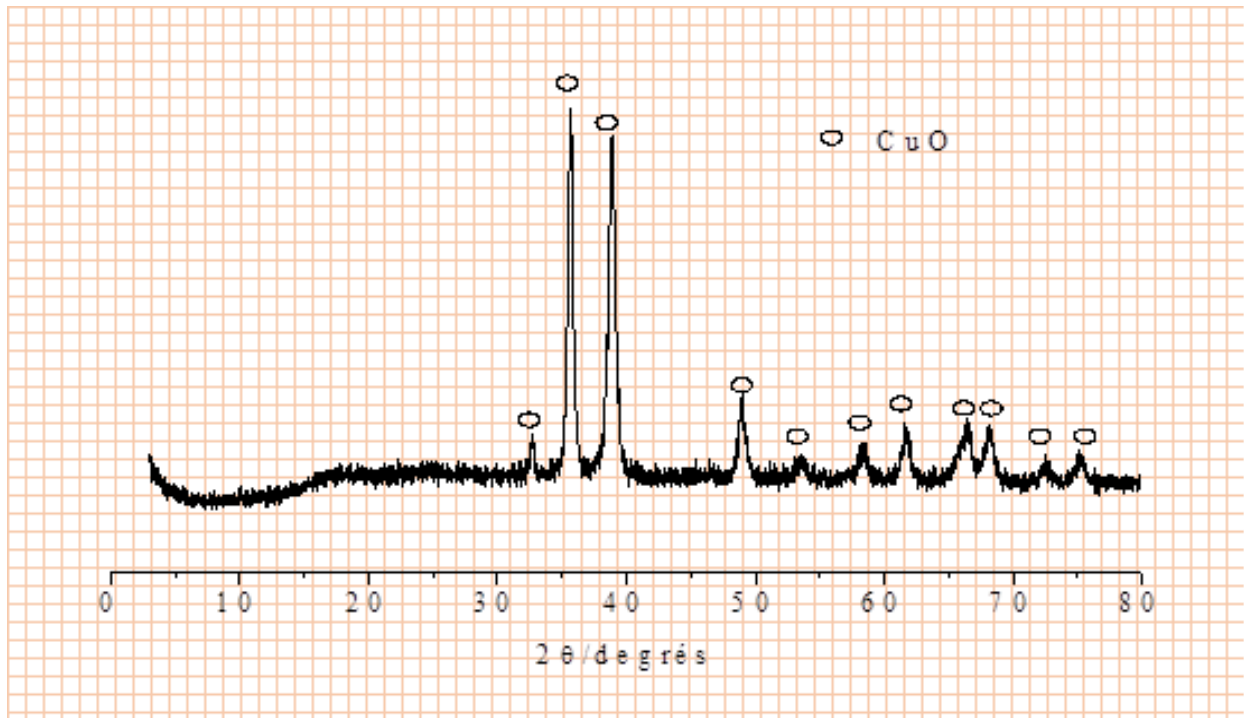


Figure III. 2 : Diffractogramme de CuO.

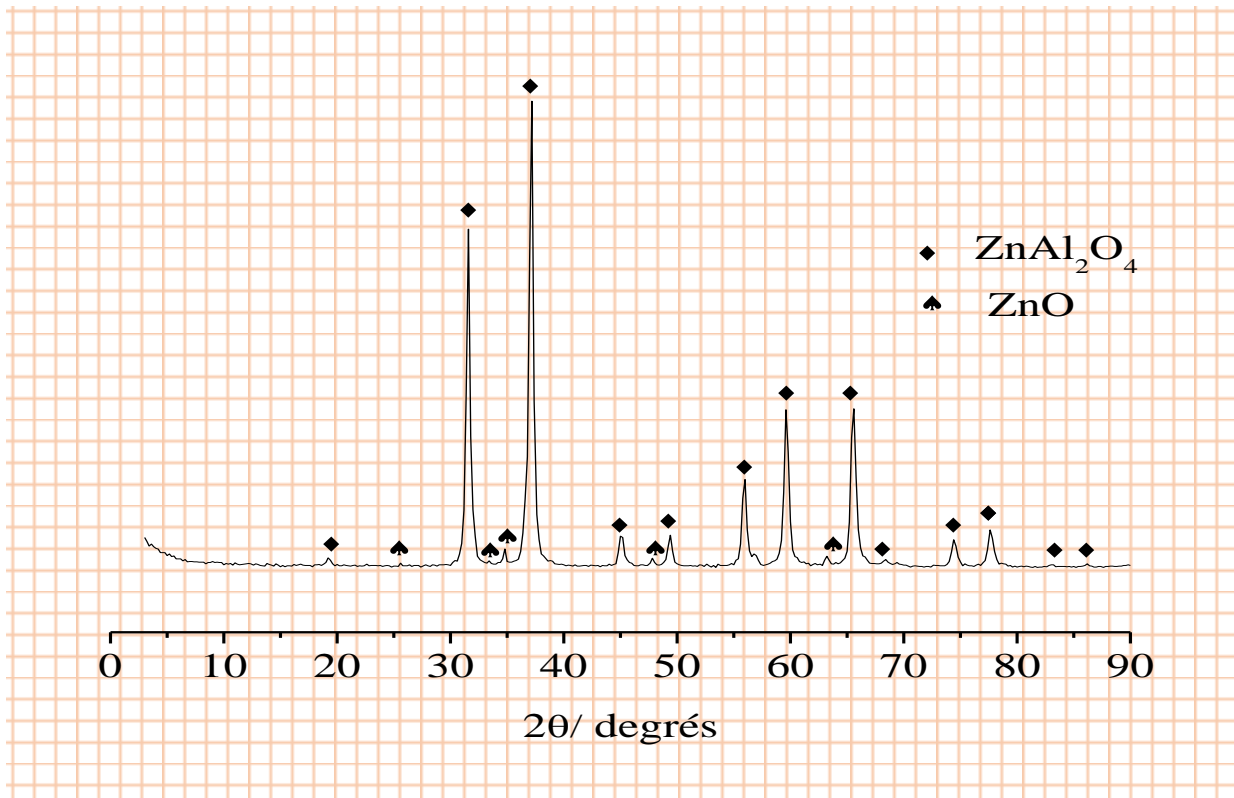


Figure III. 3 : Diffractogramme de Zn-Al calciné à 750 °C.

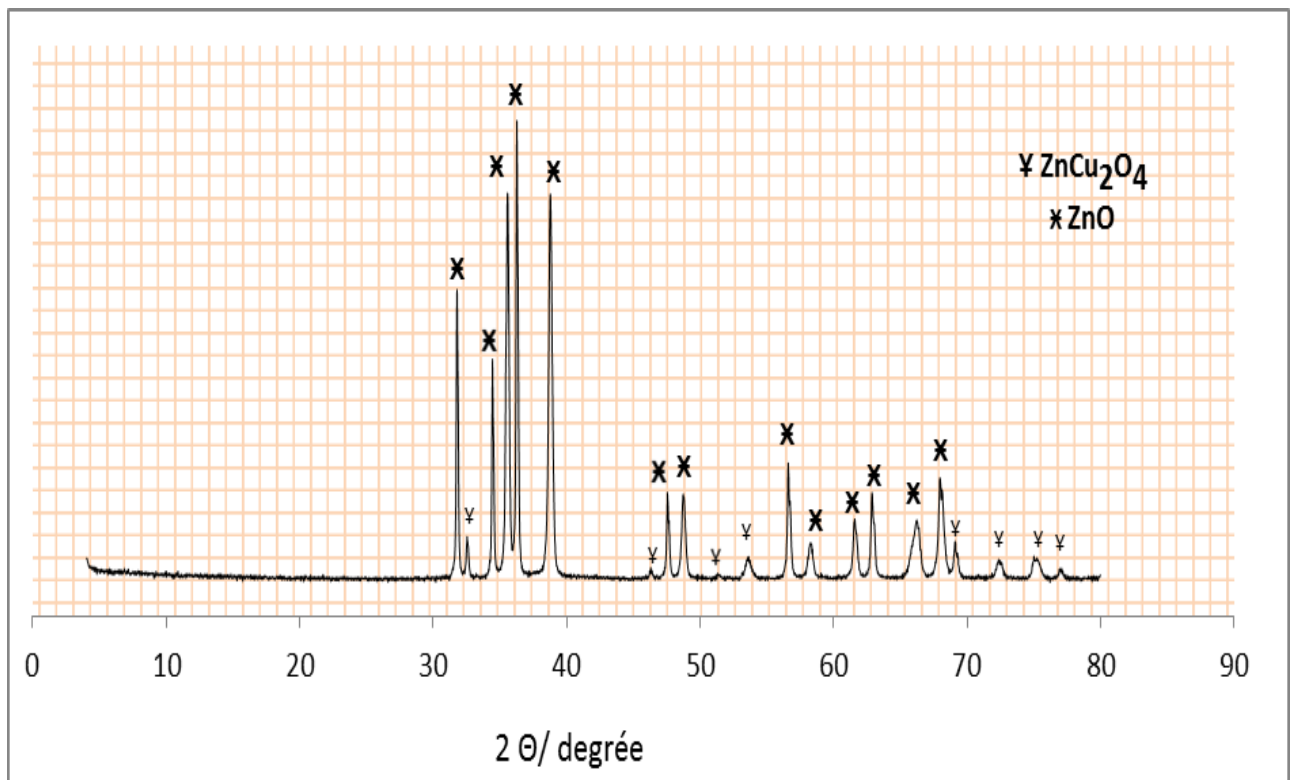


Figure III. 4 : Spectre DRX de Zn-Cu calciné à 750 °C

Le spectre DRX du composé $ZnCu_2O_4$, de symbole Zn-Cu, donné par la Figure III. 4 montre clairement la présence de la phase majoritaire de type spinelle $ZnCu_2O_4$. De très petits pics de ZnO sont également observés sur le spectre DRX.

III.2.2.Mesure des surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques de nos différents matériaux, mesurées par la méthode BET, sont consignées dans le tableau III.4 avec les résultats de l'analyse radiocristallographique.

L'ordre de grandeur des surfaces obtenues est en bon accord avec les résultats de la littérature. Fuangnawakij *et coll.* [27] ont synthétisé des oxydes spinelles à base de zinc par la méthode sol-gel à 900 °C avec une surface spécifique variant entre 0,3 et 2,7 $m^2.g^{-1}$. et ont obtenu par la méthode de co-précipitation des oxydes de type spinelle avec une surface spécifique dans la gamme de 20-30 m^2/g . Cependant, les spinelles possédant des surfaces spécifiques élevées peuvent être obtenus à des températures de calcination faibles par l'utilisation des méthodes de synthèse comme la méthode sol-gel ou hydrothermale.

Tableau III. 4 : Caractérisation des systèmes à base de zinc.

	Phases cristallines	Taille des cristallites ^a (nm)	Volume des pores ($cm^{-3}.g^{-1}$)	Diamètre des pores ^b (nm)	Surface BET ($m^2.g^{-1}$)
CuO	CuO	18	-	-	-
Zn-Cu-Al	CuO, $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$	24	4,3166	0,09087	19
Zn-Cu	ZnO, $ZnCu_2O_4$	49	0,2209	0,12623	1
Zn-Al	$ZnAl_2O_4$, Al_2O_3	18	3,4977	0,09327	15

^a Calculé du pic le plus intense (hkl) en utilisant l'équation de Scherrer ;

^b Calculé à partir de la relation : $D = 4V_p/S_{BET}$.

Du tableau III. 4 et des figures III.4.1, 2 et 3 , il ressort que nos solides présentent de faibles tailles de pores. Ce qui nous permet de les classer dans la catégorie des solide microporeux.

- Isotherme Linear Plot

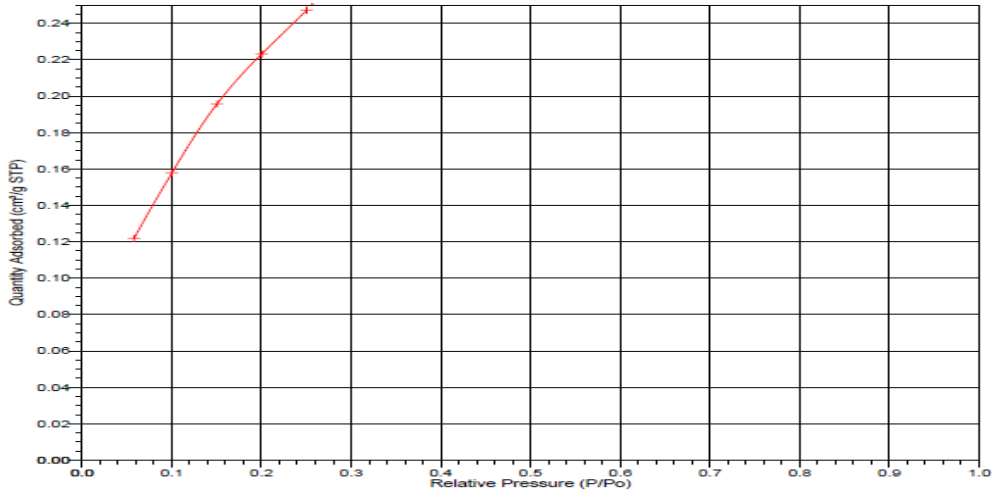


Figure III.4.1 : Isotherme Linear Plot Zn-Cu-Al

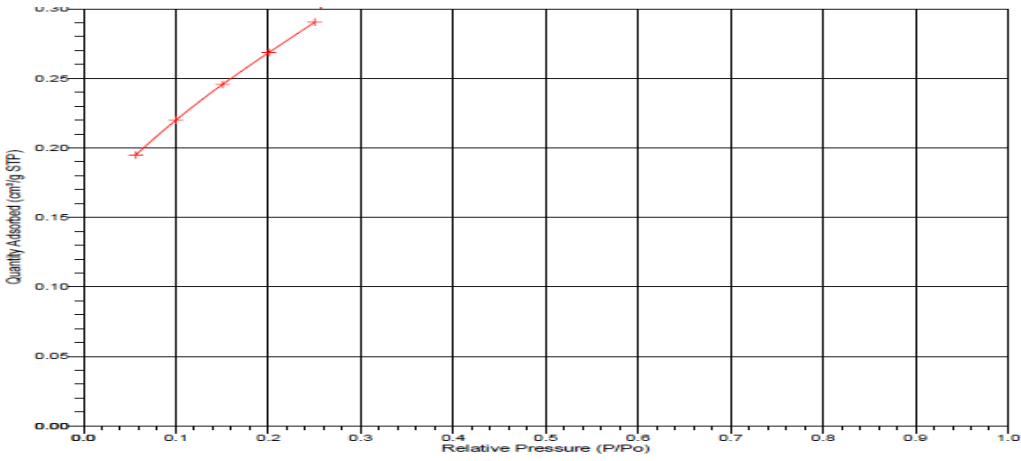


Figure III.4.2 : Isotherme Linear Plot Zn-Cu

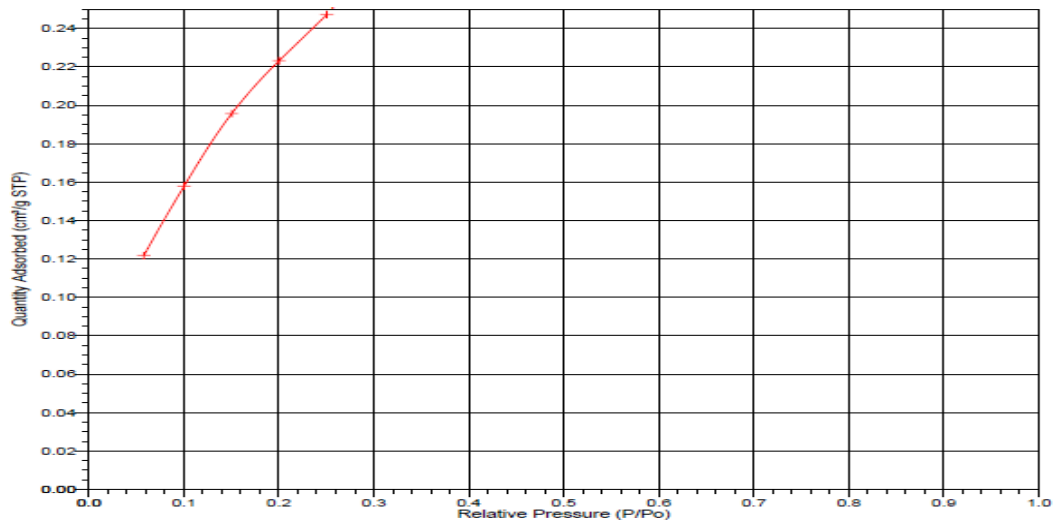


Figure III.4.3 : Isotherme Linear Plot Zn-Al

III.2.3. Traitement des catalyseurs à l'hydrogène

La réduction des oxydes à base de zinc est généralement effectuée par l'hydrogène moléculaire à 300 °C (5 °C/min) durant 2 h. Elle se fait dans un four tubulaire Carbolite, de type STF 15/75/450, dans lequel est inséré un réacteur en verre pyrex en forme de U. Ce dernier est muni d'un fritté sur lequel est déposée une mince couche de catalyseur en poudre. La couleur des catalyseurs après traitement sous hydrogène est donnée dans le tableau III. 5.

Tableau III. 5 : Couleur des catalyseurs après traitement sous hydrogène à 300 °C.

Catalyseur	Couleur avant réduction	Couleur après réduction
Cata- industriel	marron	marron foncé
Zn-Cu-Al	gris	noir
Zn-Al	blanc	blanc
Zn-Cu	gris	ocre

III.3. Réaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2$

La réaction de $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ est réalisée à la pression atmosphérique et aux températures comprises entre 210 et 250°C (Figure III. 5).

III.3.1. Le réacteur

Le réacteur est un tube en pyrex en forme de U muni d'un fritté sur lequel est déposé une mince couche de catalyseur en poudre pour éviter les gradients de température. Les dimensions du réacteur sont indiquées sur la figure III. 6.

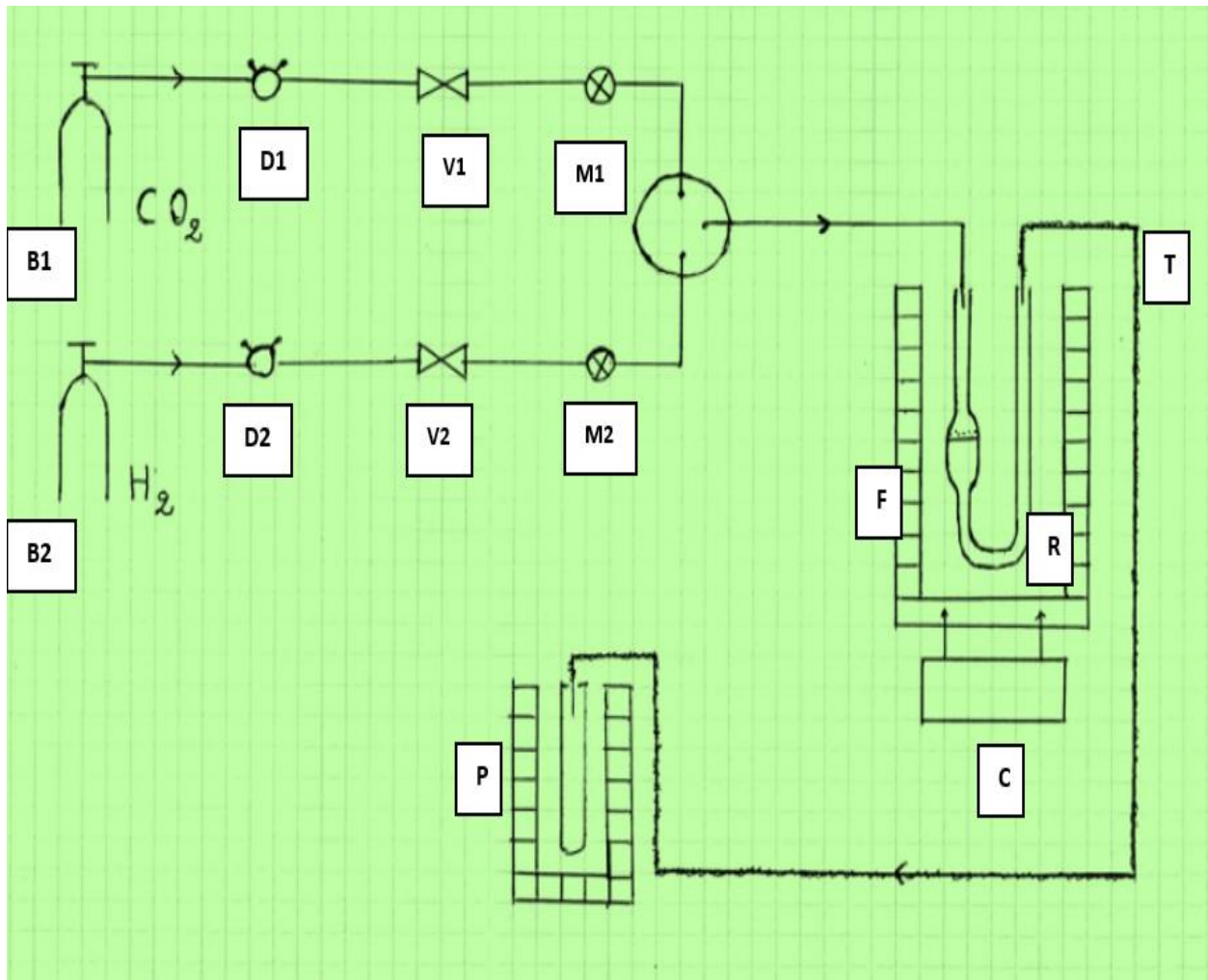


Figure III. 5 : Schéma succinct du montage où a lieu la réaction $CO_2 + H_2$.

Légende de la Figure III. 5 :

B₁ et B₂ : Bouteille de CO₂ et de H₂ respectivement ;

D₁ et D₂ : Manodétendeurs ;

V₁ et V₂ : Vannes d'arrêt ;

M₁ et M₂ : Micro-vannes ;

F : Four ;

R : Réacteur en pyrex ;

P : Piège à eau ;

C : Régulateur de températures ;

T : cordons chauffants.

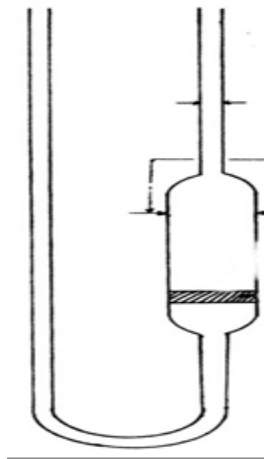


Figure III. 6 : Réacteur de 35 cm de hauteur; ϕ extérieur (0.7 cm) ; ϕ fritté (1.5 cm).

III.3.2.Le four

Le four de marque *Carbolite*, STF 15/75/450, est un tube équipé d'un régulateur programmeur de températures tel que le montre la figure III.7.



Figure III. 7 : Four tubulaire et son régulateur.

*RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS...*

III.3.3. Résultats et discussions

La réaction de synthèse de méthanol est réalisée à la pression atmosphérique entre 201 et 250 °C sur quatre catalyseurs. Il s'agit de trois catalyseurs préparés au laboratoire Zn-Cu-Al, Zn-Al, Zn-Cu et un catalyseur industriel qui nous a été prêté par le complexe d'Arzew.

Pour se faire, une masse catalytique de 0,2 g de catalyseur est prétraitée sous courant d'hydrogène à 300 °C pendant 2 h de temps. Après réduction, le catalyseur est refroidi sous hydrogène jusqu'à la température de réaction. L'hydrogène est ensuite remplacé par le mélange réactionnel CO₂/H₂ dans le rapport 25%/75%. L'acheminement des deux gaz est assuré par le système manodétendeurs, vannes et micro-vannes installé en amont du réacteur.

Dans un premier temps, nous avons voulu faire une étude comparative des performances des catalyseurs élaborés au laboratoire et du catalyseur industriel en réaction CO₂ + H₂. Le méthanol produit, à défaut d'être analysé au chromatographe du test catalytique, est piégé à froid dans le piège (P) puis pesé afin d'accéder aux nombres de moles de méthanol. Le chromatographe FID est tombé en panne quelque temps avant le démarrage de nos manipulations. Nous avons tenu tout de même à identifier nos produits de réaction sur un autre FID au Laboratoire. Le chromatogramme est illustré la figure III. 8. En référence au méthanol pur injecté (Figure III. 9), il s'agit bel et bien du méthanol.

Les résultats de l'étude comparative sont regroupés dans la figure III. 10. Sur cette figure, nous avons reproduit la production de CH₃OH en umol/g.s en fonction du catalyseur. Il ressort de cette illustration que les catalyseurs Zn-Al et Zn-Cu sont insensibles à la réaction CO₂ + H₂. Ils sont donc inactifs dans ces conditions de la réaction. Nous avons remarqué, par ailleurs, que la couleur du catalyseur Zn-Al durant tout le temps de la réaction voir Tableau III. 5. Ceci qui indiquerait que ce catalyseur est resté dans structure cristalline de départ. Le catalyseur Cu-Zn adopte un comportement semblable, même si la couleur après réduction est ocre (Tableau III. 5). Nous sommes vraisemblablement sur amorce de réduction. La réduction totale a lieu donc vers 350- 400 °C.

Le catalyseur Zn-Cu-Al et le catalyseur industriel sont, en revanche, testés positivement en réaction CO₂ + H₂ (Figure III. 10). Il apparait clairement que le catalyseur industriel Zn-Cu-Al-Mg est 3 fois plus performant que le catalyseur préparé au Laboratoire Zn-Cu-Al. Dans le but de cerner le comportement de ces deux catalyseurs, nous nous sommes intéressés à l'évolution

de la production de méthanol au cours du temps et en fonction de la température. Les résultats sont illustrés par la figure III. 11.

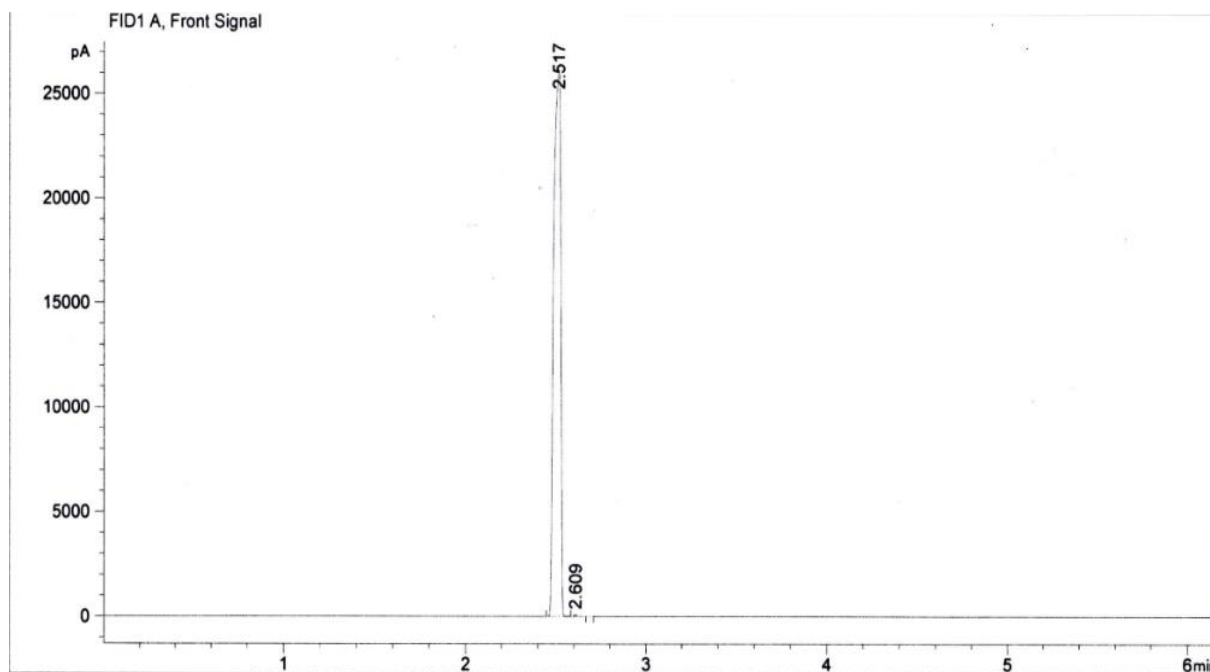


Figure III. 8 : Résultats de CPG. Catalyseur industriel et Zn-Cu-Al.

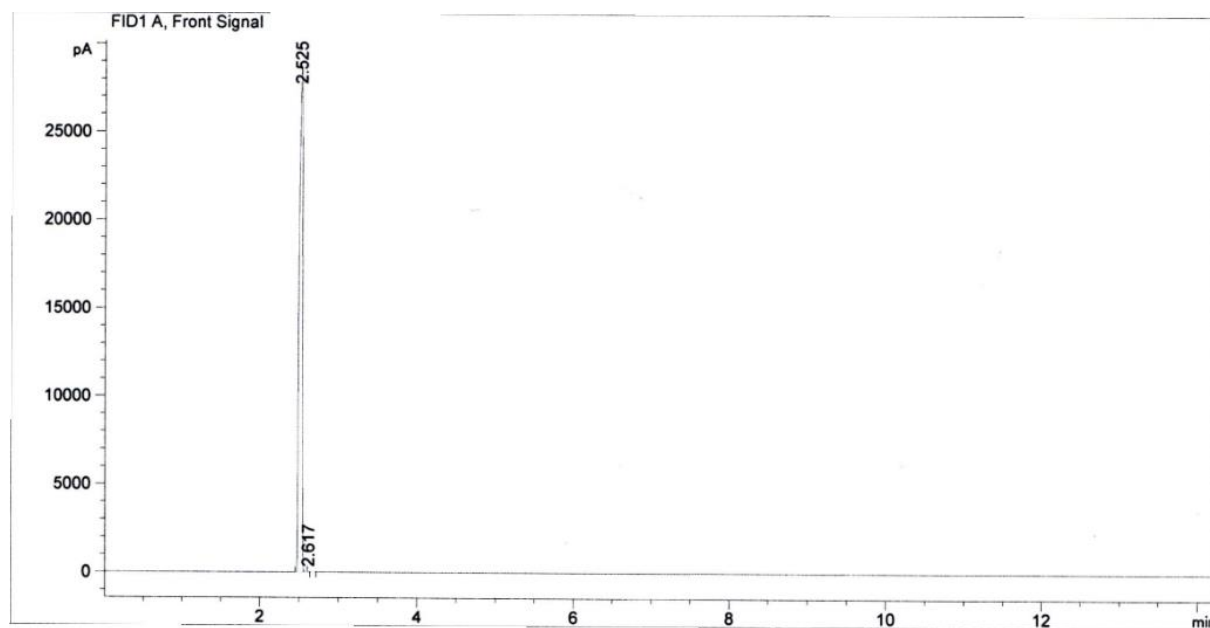


Figure III. 9 : CPG du méthanol brut.

Sur la figure III. 11, nous avons représenté les quantités de méthanol en fonction du temps. Le catalyseur industriel est remarquablement stable au cours des deux heures de réaction. Alors que la production de méthanol catalyseur Zn-Cu-Al régresse continuellement au cours du temps. Sa production passe de 3 $\mu\text{mol/g. s}$ à 1 $\mu\text{mol/g. s}$ au bout de deux de temps.

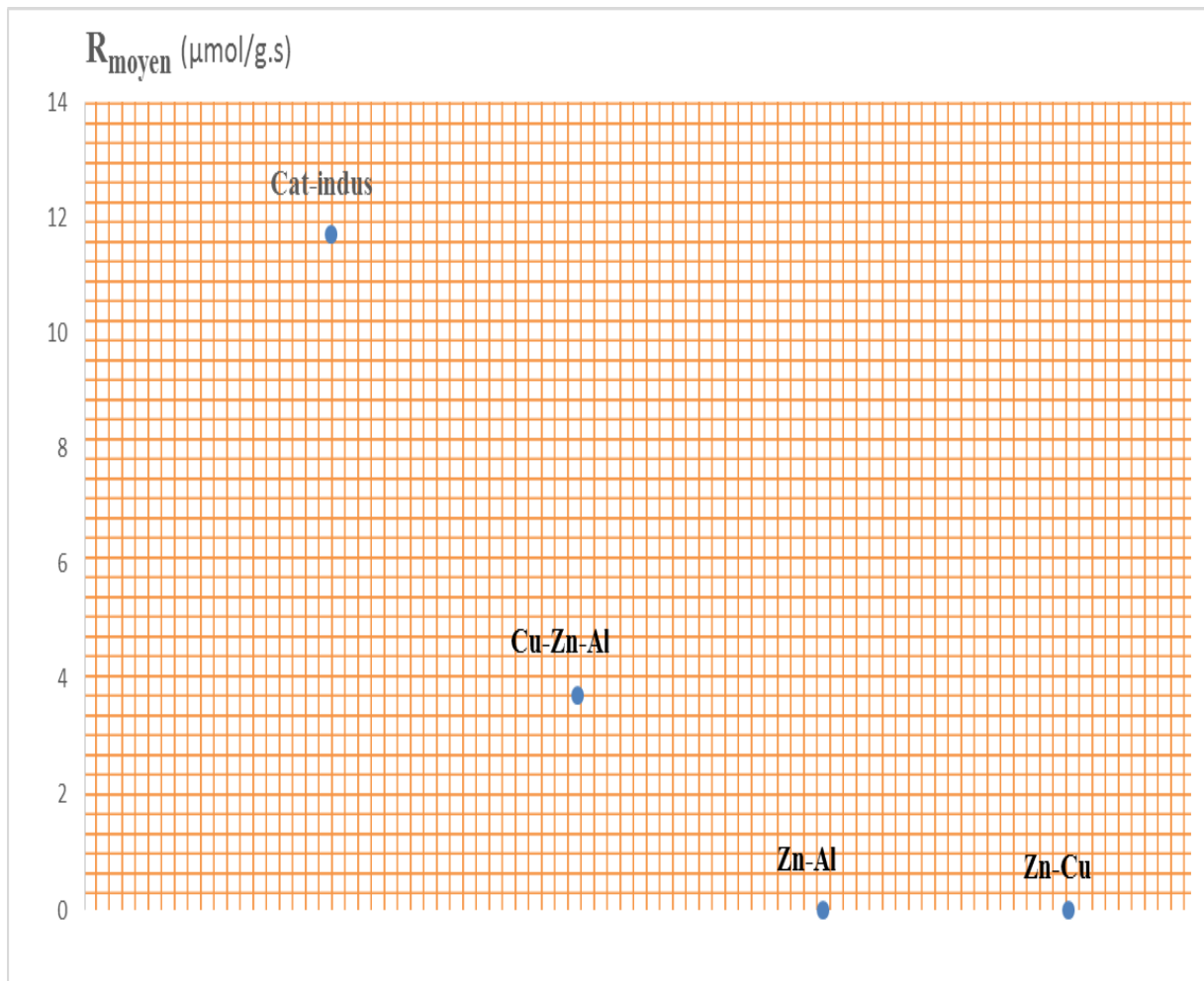


Figure III. 10 : Variation de la production de CH_3OH en fonction du catalyseur à 210 °C.

La forte stabilité du catalyseur industriel (Figure III. 11) est probablement liée à l'effet de synergie apporté par le dopant magnésium et absent dans notre catalyseur.

La présence de poison sur notre catalyseur (Zn-Cu-Al) à la fin de la réaction n'est pas à écarter car sa couleur en fin de réaction est noire (voir Tableau III. 5). Cette couleur est caractéristique

d'un dépôt de carbone. Ce dernier pourrait donc être à l'origine de la désactivation du catalyseur Zn-Cu-Al.

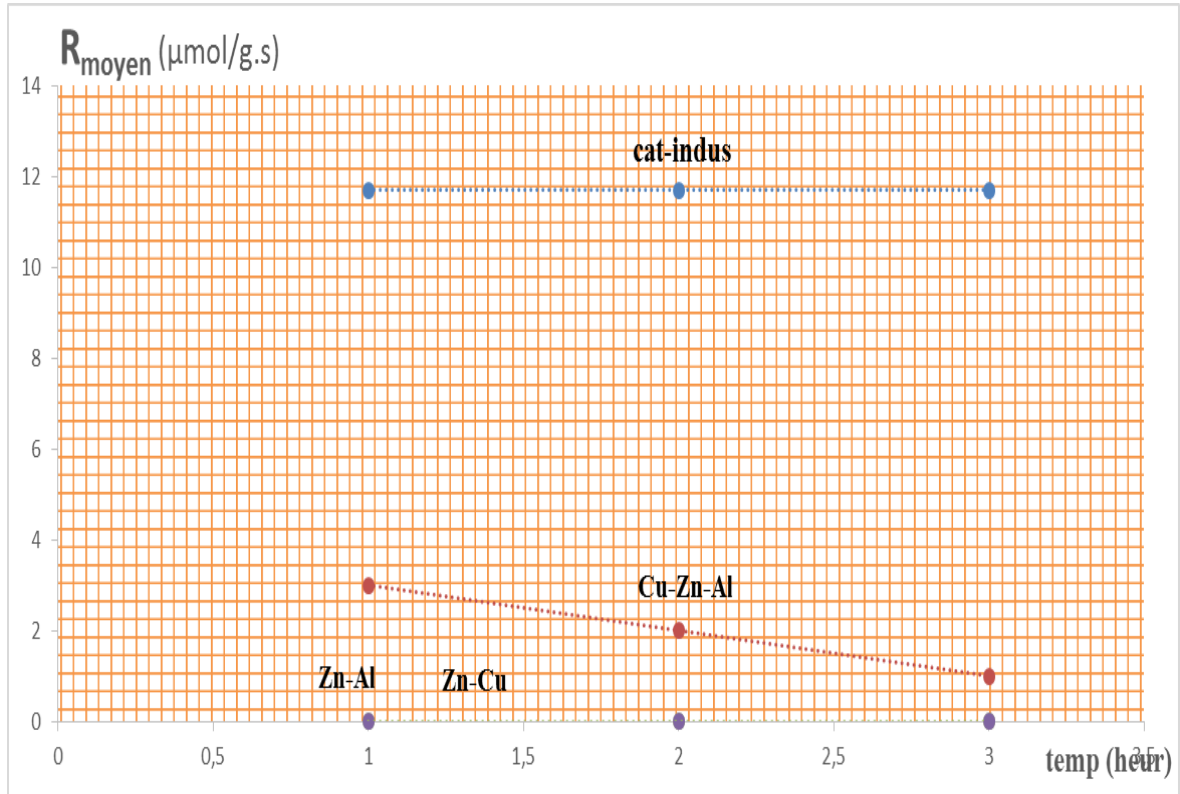


Figure III. 11 : Variation de la production de méthanol au cours du temps à 210 °C.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES,...

CONCLUSIONS GENERALES

L'objectif de notre étude était de préparer des catalyseurs à base de zinc afin de les tester en réaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2$. Les catalyseurs à base de zinc de type spinelle ont été préparés par voie humide et caractérisés par deux méthodes d'analyses physico-chimiques, la diffraction des rayons X et la méthode BET.

Les résultats de DRX ont révélé que la phase spinelle est majoritairement présente dans les 3 solides catalytiques préparés au laboratoire. Les mesures BET de nos systèmes catalytiques donnent de très faibles surfaces ; $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le catalyseur Zn-Cu.

L'activité catalytique des systèmes préparés et du catalyseur industriel, exprimée en $\mu\text{mol/g. s.}$, est donnée, à $210 \text{ }^\circ\text{C}$, dans la séquence :

Catalyseur industriel $>$ Zn-Cu-Al \gggg Zn-Al = Zn-Cu.

Ce classement pourrait être dû à la forte réductibilité de la phase active des systèmes contenant l'aluminium ou le magnésium tel que les deux premiers catalyseurs de la liste citée plus haut.

La stabilité du catalyseur industriel est liée à la présence du dopant magnésium inhibiteur du dépôt de carbone. La désactivation du catalyseur Zn-Cu-Al est par conséquent due à la présence de coke sur la surface du catalyseur et ce, en l'absence de Mg.

IV. Référence Bibliographique

[1] Methanex Corporation. *Le méthanol renseignements techniques et consignes de sécurité, version 3.0* (2006).

[2] <http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=M%C3%A9thanol&action=edit>

[3] F. Ouabel et N. Larbi. *Proposition d'une Chaîne de Traitement des Fumées du Four de Steam-Reforming*, PFES Ecole de Boumerdes (2013).

[4] C. Miqueu. *Méthanol, Procédé ICI*. Techniques de l'Ingénieur. j6020-j 1793.

[5] G. Martin-Amat, K.E. McMartin, S.S. Hayreh, S. Hayreh, et T.R Tephly. *Toxicol Appl Pharmacol*, 45, 201– 208 (1978).

[6] J.D. Osterloh, S.M. Pond, S Grady et C.E Becker. *Annal. Inter. Med.*, 104, 200– 203, (1986).

[7] P.E. Noker, J.T. Eells et T.R. Tephly. *Clin. Exp. Res.*, 4, 378– 383, (1980).

[8] D. Jacobsen et K.E. Mc Martin. *Med. Toxicol.*, 1. 309– 334 (1986).

[9] I.L Bennett et al., *Medicine*, 32. 431– 463 (1953).

[10] P.F Suit et M.L Estes. *Clin. J. Med.*, 57, 464– 471 (1990).

[11] R.D. Swartz, R.P. Millman, J.E. Billi, N.P. Bondar, S.D. Migdal et S.K Simonian. *Medicine*, 60, 373–382, (1981).

[12] J. Eugène. *Catalyse de contact*. Techniques de l'Ingénieur. j1682.

[13] C. Raimbault. *Catalyse de contact, Les catalyseurs*. Techniques de l'Ingénieur j1182.

- [14] K. Klier. *Advanced in catalysis*. 31, 243- 313 (1982).
- [15] G.C. Chinchin, P.J. Denny, J.R. Jennings, M.S.S. Pencer et K.C.Waugh. *Appl. Catal.* 36, 1- 65 (1988).
- [16] A. Bill. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2009).
- [17] M. Bowker, R.A.Hdden, H.Houghton, J.N.K.Hyland et K.V.Waugh, *Journal of catalysis* 109, 263- 273 (1988).
- [18] J.C.J. Bart, P.A. Sneed. *Catal. today* 2,1- 124 (1987).
- [19] W. Wang, S. Wang, X. Ma et J. Gong. *Chemical society Reviews* 40, 3703- 3727 (2011).
- [20] S.H. Joo, K.D. Jung, S.H. Han et S.J. Ihm. *Appl. Catal. General* 135, 273- 286 (1996).
- [21] T. Fujitani et J. Nakamura. *Catal. Comm.*, 10, 2000- 2003 (2009).
- [22] H. Ahouari. *Transformation Du méthanol en carburants et produit de base pour la pétrochimie sur des catalyseurs bi-fonctionnels*. Thèse doctorat université de Bejaïa, (2013).
- [23] Bragg et Nishikawa. *Catal. Lett*, 10- 383. (1991).
- [24] N. Russo et coll. *Appl. Catal. A*: 252- 243. (2003).
- [25] Y. Adkins. *Catal. Lett.* 27- 67. (1994).
- [26] M. Guisnet et P.Ludovic, *Désactivation et régénération des catalyseurs*. Techniques de l'Ingénieur, j1265.
- [27] Fuangnawakij *et coll.* *Catal. Comm.*, 100- 203 (2002).