
Soumis le : 20 Juillet 2013

Forme révisée acceptée le : 16 Avril 2014

Email de l'auteur correspondant :

rabah.bouarab@enp.edu.dz

Réaction de conversion du gaz à l'eau sur catalyseurs à base de fer de type hydroxydes doubles lamellaires

K. Debbah¹, D. Halliche¹, R. Bouarab^{2,*}

¹Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté de Chimie, U.S.T.H.B., BP 32 El Alia, 16111, Bab Ezzouar, Alger, Algérie.

²Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et de Génie des Procédés, Département de Génie de l'Environnement, E. N. Polytechnique, 10 ave Pasteur, Alger, Algérie

Résumé

Les solides de type Hydroxydes Doubles Lamellaires élaborés par co-précipitation: Fe-Mg-HDL, Fe-Cu-HDL- 2 ont été caractérisés par diffraction des Rayons X, Analyse chimique, Thermogravimétrie et la méthode BET puis testés en réaction CO + H₂O dans le domaine de températures 150- 450°C sous 1 atmosphère.

La structure caractéristique des hydrotalcites élaborés, recherchée initialement, est confirmée par diffraction des rayons X. Les catalyseurs de type hydrotalcites doubles lamellaires testés en réaction de conversion de CO en CO₂ sont actifs dès les premières minutes de mise en contact avec le mélange réactionnel. Les meilleures conversions sont obtenues aux températures avoisinant les 450°C sur des catalyseurs prétraités et pour des rapports molaires élevés. Il est, également, constaté que les catalyseurs HDL conservent toute leur activité initiale après 4 h de réaction à 450°C. Ce qui permet de classer ces systèmes dans la catégorie des catalyseurs thermiquement stables aux hautes températures.

Mots clés: CO + H₂O; Hydroxyde double lamellaire; MgO; Fe₂O₃.

Abstract

Solids- like layered double hydroxide prepared by co-precipitation: Fe-Mg-HDL and Fe-Cu-HDL- 2 were characterized by X-ray diffraction, chemical analysis, Thermogravimetry and the BET method and then tested in reaction CO + H₂O at the temperature range 150- 450°C under the atmospheric pressure.

The characteristic structure of the elaborated hydrotalcite is confirmed by X-ray diffraction. All the catalysts layered double hydroxide tested in the reaction of conversion of CO to CO₂ are active in the first minutes of contact with the reaction mixture. The best conversions are obtained at temperatures around 450°C on pretreated catalysts and at high molar ratios. It is also found that HDLs catalysts retain their initial active after 4 h of reaction at 450°C. This allows to classify these systems in the category of catalysts thermally stable at high temperatures.

Keywords: CO + H₂O; Layered double hydroxide; MgO; Fe₂O₃.

Introduction

L'effet de serre est un mécanisme naturel qui tempère le climat de notre planète. Toutefois, l'accumulation de très grandes quantités de gaz carbonique, de méthane, de protoxyde d'azote, des chlorofluorocarbones,... influe sur ce mécanisme en retenant une partie des rayons solaires, ce qui, à long terme provoque le réchauffement de la planète.

Le reformage du méthane par l'eau (CH₄ + H₂O → CO + 3 H₂) pourrait susciter un intérêt particulier au vu de

Face à toutes ces menaces qui guettent l'équilibre de l'écosystème, de nombreuses conventions et protocoles sur l'environnement ont été ratifiés par de nombreux pays (Rio de Janeiro, 1992 et Kyoto, 1997,...). Tous ces protocoles ont pour objectifs de réduire et/ou de stabiliser les émissions de substances polluantes en particulier le dioxyde de carbone et le méthane. sa minimisation du rejet de CH₄ dans l'atmosphère. Le monoxyde de carbone, produit par le biais de cette

réaction, est transformé en CO_2 via la réaction de conversion du gaz à l'eau: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Ce dernier procédé est très développé ces dernières années [1- 3] car il offre la possibilité de réduire la concentration de CO présent dans le gaz de synthèse (CO , H_2) au bénéfice d'une maximisation de la production d'hydrogène pur. Il utilise les systèmes catalytiques à base d'oxyde de fer et/ou à base d'oxyde de cuivre [4- 6].

L'objectif de ce travail est de préparer des matériaux à base de fer de type hydrotalcites à caractère fortement basique et exempt de chrome afin de les utiliser dans la conversion de CO en CO_2 .

2. Préparation et caractérisation des catalyseurs

2.1. Préparation des catalyseurs

Les solides types hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont préparés par la méthode de co-précipitation à pH basique. C'est une méthode qui consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportion adéquate [7]. Ces deux solutions sont additionnées goutte à goutte en maintenant le pH à une valeur basique (pH = 12).

L'addition s'effectue à température ambiante sous une agitation magnétique pendant 1 h et 30 min. Le mélange est ensuite porté à reflux, sous agitation vigoureuse, à 70°C pendant 15 h. Après retour à la température ambiante, le précipité formé est filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau bidistillée jusqu'à avoir un pH neutre puis séché à une température de 80°C pendant 12 h. Le produit final est calciné, sous air, à 300°C pendant 6 h.

2.2. Caractérisation des catalyseurs

L'analyse radio-cristallographique de nos systèmes a été réalisée sur un goniomètre de poudre automatique vertical de type Philips PW 1050/81. Le goniomètre est équipé d'un monochromateur, constitué d'une lame en graphite, placé devant un détecteur à scintillation (NaI). La radiation λ_{Cu} (K_{α}) = 1.54184 Å à une puissance de 1575 W. L'étude est basée sur la relation de Bragg: $2 d_{\text{hkl}} \sin \theta = \lambda$ dans laquelle d_{hkl} représente la distance interréticulaire.

Les compositions chimiques de nos catalyseurs ont été déterminées par absorption atomique sur un appareil de type AVENTA afin d'accéder à la composition élémentaire du matériau. Les surfaces BET des solides catalytiques ont été déterminées en plaçant l'échantillon dans la cellule BET. Ce dernier est préalablement dégazé sous vide à 200°C à raison de

$5^\circ\text{C}/\text{min}$ pendant environ 1 h de temps. Le précurseur est ensuite refroidi avant d'être placé dans l'enceinte de l'appareil de mesure (Tristar 3000). Les thermogrammes (TG/ATD) ont été obtenus à l'aide d'un thermogravimètre de type SETARAM TG 95. L'échantillon de masse de 50 mg a été analysé dans un programme de température de montée jusqu'à 900°C à $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.3. Réaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

La réaction test est effectuée dans un réacteur en quartz à lit fixe en forme de I dont la température est contrôlée par un thermocouple chromel-alumel. Une charge catalytique de 250 mg est prétraitée in situ dans un flux d'hydrogène (48 % H_2/N_2) puis testée dans le domaine de températures allant de 150 à 450°C . Le réactif H_2O à l'état de vapeur est produit à l'aide d'un saturateur d'eau de type T. Lauda. Il est acheminé vers le réacteur par le pré-mélange CO/Ar . La composition et le débit du mélange réactionnel sont ajustés à l'aide de débitmètres massiques. Avant toute analyse, l'effluent gazeux passe par un piège à eau (glace à 0°C et tamis moléculaire) afin d'éliminer l'eau de la réaction. L'analyse des réactifs et des produits de la réaction est assurée par un chromatographe en phase gazeuse, à détection catharométrique, utilisant une phase carbosieve B et l'argon comme gaz vecteur.

3. Résultats et Discussions

3.1. Caractérisations des systèmes élaborés

Les résultats de l'analyse radiocristallographique des différents échantillons, non calcinés, sont consignés dans la Figure 1. Il ressort de cette étude que les pics caractéristiques de l'hydrotalcite apparaissent aux raies d'indices 003 et 006 rencontrées généralement dans les composés à structure lamellaire. La structure «hydrotalcite» des solides non calcinés est donc confirmée par diffraction des rayons X [8- 10].

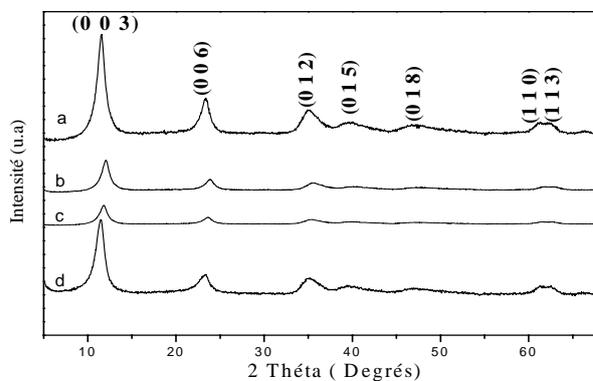


Fig. 1. Diffractogrammes des solides HDL non calcinés. (a) Mg-Fe-HDL- 2, (b) Mg-Fe-HDL- 3, (c) Mg-Fe-HDL- 5, (d) Cu-Fe-HDL-

L'inspection des spectres DRX des solides fraîchement calcinés à 300°C (Figure 2 et Tableau 1) révèle la présence de nombreuses raies fines et symétriques caractéristiques d'oxydes métalliques bien cristallisés: MgO, Fe₂O₃, CuO et l'absence des pics apparaissant, sur la figure 1, aux raies (003) et (006). Ce qui laisse penser que la structure lamellaire de l'hydroxalcite est effondrée à 300°C.

Les formules chimiques des systèmes catalytiques sont déterminées par attaque acide HCl/HNO₃ (Tableau 1). Il ressort de ce tableau que les rapports molaires expérimentaux trouvés M²⁺/M³⁺ sont proches des valeurs théoriques fixées initialement. Par ailleurs, les valeurs de x obtenues sont comprises entre 0.10 et 0.34 correspondant aux valeurs optimales d'une bonne cristallisation de la structure hydroxalcite [11, 12].

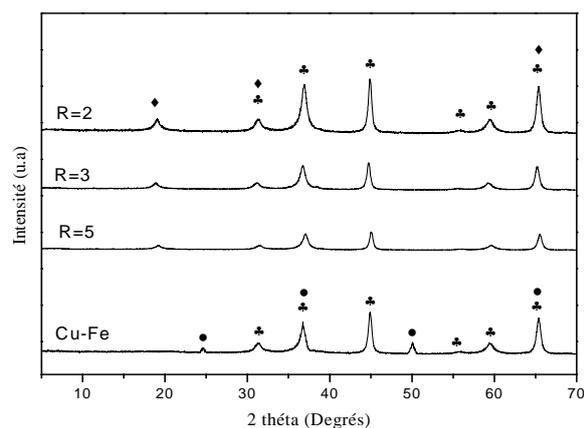


Fig. 2. Diffractogrammes des solides Mg-Fe-HDL et Cu-Fe-HDL- 2 calcinés à 300°C. MgO, Fe₂O₃, CuO

Tableau 1

Résultats des caractérisations physico- chimiques des systèmes calcinés à 300°C.

Échantillons	Formules chimiques	M ²⁺ /M ³⁺	x	BET (m ² /g)	DRX
Mg-Fe-HDL- 2	Mg _{0,67} - Fe _{0,33}	2.03	0.33	181.3	MgO, Fe ₂ O ₃
Mg-Fe-HDL- 3	Mg _{0,74} - Fe _{0,26}	2.85	0.26	172.1	MgO, Fe ₂ O ₃
Mg-Fe-HDL- 5	Mg _{0,84} - Fe _{0,16}	5.01	0.16	168.2	MgO, Fe ₂ O ₃
Cu-Fe-HDL- 2	Cu _{0,66} - Fe _{0,34}	1.91	0.34	213.5	CuO, Fe ₂ O ₃

Sur la Figure 3 sont reportées les courbes TG et ATD des solides HDLs non calcinés. D'une façon globale, ces courbes présentent deux pertes de masse. La première perte de masse ayant eu lieu entre la température ambiante et 200°C correspond au départ des molécules d'eau faiblement liée, adsorbée sur les faces externes des cristaux, et à la perte d'eau interlamellaire. Ceci est traduit par le pic d'ATD avec un maximum au voisinage de 125- 150°C en accord avec la littérature [12, 13]. Alors que la perte de masse se situant entre 200 et 400°C est attribuée au début de la décomposition des anions de compensation carbonates, et à la déshydroxylation des feuillettes sans perte de la structure comme l'a mentionné C.A.S. Barbosa et coll. [14]. Au-delà de 400°C, il y a déshydroxylation totale et décomposition complète des carbonates en CO₂.

3.2. Réaction CO + H₂O

Les mesures d'activité en réaction de conversion du gaz à l'eau ont été réalisées entre 150 et 450°C. Les

performances catalytiques des solides élaborés sont exprimées, ici, par la conversion de CO en CO₂.

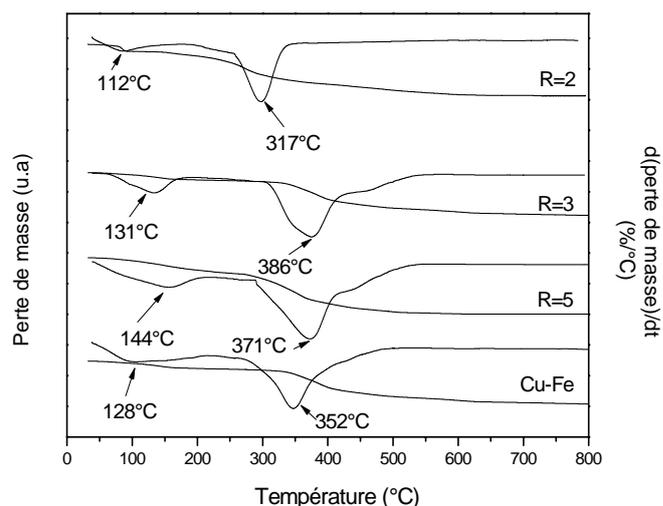


Fig. 3. Thermogrammes des solides HDL non calcinés Mg-Fe-HDL et Cu-Fe-HDL- 2.

Influence du rapport molaire Mg^{2+}/Fe^{3+}

Les systèmes Mg-Fe-HDL, calciné à 300°C, ont été étudiés en réaction $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ en faisant varier le rapport Mg^{2+}/Fe^{3+} de 2, 3 jusqu'à 5. Le catalyseur est activé, au préalable, pendant 1 h de temps sous hydrogène (48% H_2/N_2). L'évolution de la conversion de CO au cours de la montée en températures est représentée sur la Figure 4. De cette figure, il ressort que les conversions initiales des systèmes non réduits Mg-Fe-HDL- 2, Mg-Fe-HDL- 3 et Mg-Fe-HDL- 5 sont de l'ordre de 22 %, 29.3 % et 34.1 % respectivement.

Par ailleurs, l'activation avant test sous H_2 améliore les performances de ces systèmes de quelques 7 % dans les trois cas. De plus, il apparaît nettement que ces conversions augmentent avec la température de la réaction pour atteindre 82 % dans le cas du catalyseur Mg-Fe-HDL- 5 réduit. Il est donc à noter, dans ces conditions expérimentales l'exceptionnelle activité de ce catalyseur générée par l'incorporation d'une forte teneur en ions Mg^{2+} : Mg-Fe-HDL (R = 2) < Mg-Fe-HDL (R = 3) < Mg-Fe-HDL (R = 5) avec R = Mg^{2+}/Fe^{3+} .

Il a été rapporté dans la littérature [15, 16], que le magnésium confère au catalyseur de référence (oxyde de fer) une forte activité catalytique. En effet, la présence de Mg^{2+} susceptible d'interagir fortement avec l'oxyde de fer balise la réductibilité du catalyseur et augmente donc sa réactivité vis-à-vis du mélange réactionnel $CO + H_2O$ pour donner $CO_2 + H_2$.

L'effet du temps de réaction sur la conversion de CO des systèmes Mg-Fe-HDL est réalisé, à 450°C, afin de suivre la stabilité de ces systèmes au cours du temps (Tableau 2). Il est constaté que l'activité initiale des catalyseurs est maintenue constante à cette température au bout des 4 h de travail. Ce qui laisse penser que la

Influence de nature de l'ion M^{2+}

Dans cette partie, nous examinons l'évolution des performances catalytiques en fonction de la nature de l'ion M^{2+} des systèmes calcinés à 300°C tout en fixant le rapport molaire à 2 et dans les conditions expérimentales citées précédemment. La conversion de CO et la productivité en hydrogène (nH_2) sont représentées sur les Figures 5 et 6 respectivement.

Nous remarquons d'après les figures 5 et 6 que le système promu au cuivre Cu-Fe-HDL- 2 est plus performant que le système promu au magnésium Mg-Fe-HDL. En outre, même l'adjonction de faibles teneurs en Cu^{2+} (R = 2) a un effet très positif sur les performances du catalyseur étudié (conversion de CO = 76 % et $nH_2 = \sim 400 \mu\text{mol/g. s}$).

phase active (Fe^{3+}), ici exempt de chrome, agent stabilisant du fer dans les catalyseurs hautes températures, est stable dans le domaine de travail de la réaction $CO + H_2O$.

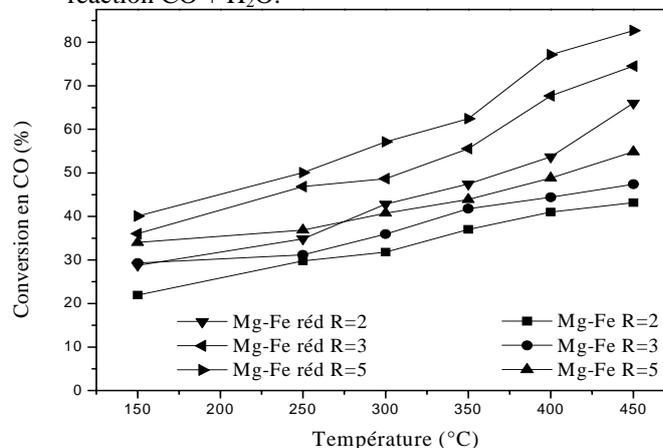


Fig. 4. Evolution de la conversion de CO en fonction de la température en présence des catalyseurs Mg-Fe-HDL calcinés à 300°C.

Tableau 2

Réaction $CO + H_2O$ à 450°C et à la pression totale de 1 atm.

Echantillons	M^{2+}/M^{3+}	Conv. de CO (%)	
		0.5 h	4 h
Mg-Fe-HDL- 2	2	43	46
Mg-Fe-HDL- 3	3	48	49
Mg-Fe-HDL- 5	5	50	52
Cu-Fe-HDL- 2	2	53	54

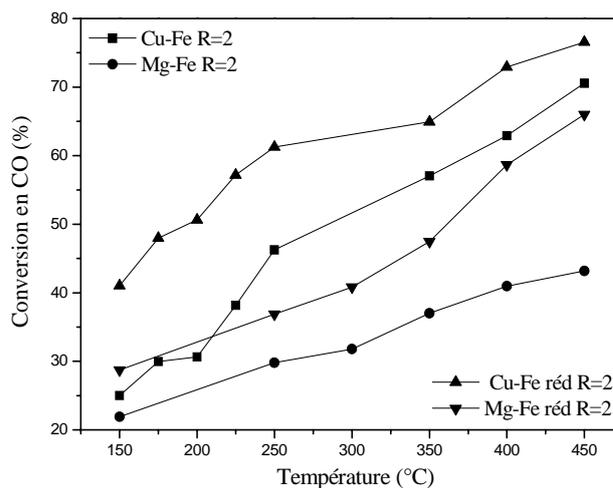


Fig. 5. Évolution de la conversion de CO en fonction de la température en présence des catalyseurs Mg-Fe-HDL et Cu-Fe HDL-2 calcinés à 300°C.

Il est fort probable que Cu^{2+} apporte un effet de synergie au fer ($\text{CO} = 41\%$ pour Cu-Fe-HDL-2 contre $\text{CO} = 28\%$ pour Mg-Fe-HDL) puisque Cu^{2+} est l'espèce indiquée pour catalyser la réaction aux basses températures [4- 6, 17].

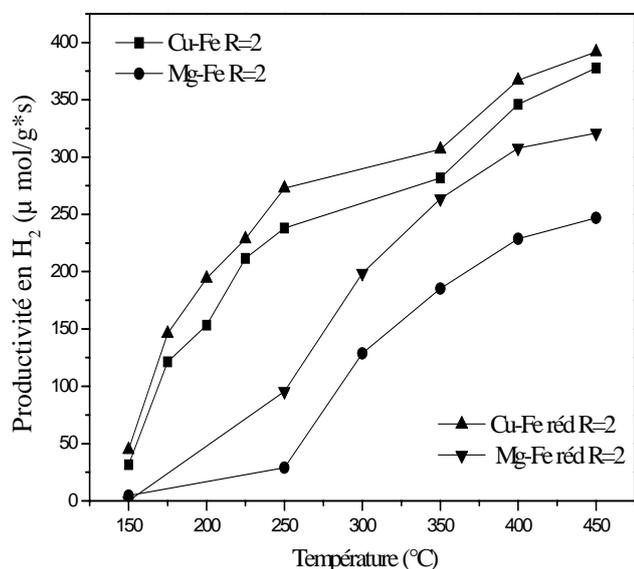


Fig. 6. Evolution de la productivité en H_2 au cours de la montée en température de réaction en présence des catalyseurs Mg-Fe-HDL et Cu-Fe-HDL-2 calcinés à 300°C . **Conclusions**

Les catalyseurs issus d'hydrotalcites présentent d'excellentes performances catalytiques. Les meilleures conversions de CO sont obtenues aux plus hautes températures de réaction. Des performances intéressantes sont constatées en présence du solide Mg-Fe-HDL dont le rapport molaire $R = 5$. La substitution de Cu^{2+} au Mg^{2+} améliore de manière sensible les performances catalytique du solide de référence Mg-Fe HDL. Il a été montré aussi que l'étape de l'activation favorise de meilleures conversions de CO.

5. Références bibliographiques

- [1] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R. J. Gorte et J. Wagner, Appl. Catal. A : General. 258 (2004) 271.
- [2] J. L. Rangel Costa, G. S. Marchetti, M. do Carmo Rangel, Catal. Today. 77 (2002) 205.
- [3] F. Bocuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, J. Catal. 188 (1999) 176.
- [4] G. C. Chinchén, R. H. S. Logan, M. S. Pencer, Appl. Catal. 12 (1984) 69.
- [5] G. C. Chinchén, R. H. S. Logan, M. S. Pencer, Appl. Catal. 12 (1984) 89.
- [6] T. Salmi, S. Boström, L. E. Lindfors, J. Catal. 112 (1988) 345.
- [7] P. K. Gallagher, D. W. Johnson, E. M. Vogel, G. K. Wertheim, F. J. Schmetter, J. Catal. 21 (1977) 277.
- [8] W.T. Reichle, J. Catal. 94 (1985) 547.
- [9] De Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, *Synthesis of microporous materials*, Occelli M.L. et Robson H. Ed., vol. 2, p.108, New-York, 1992.
- [10] G. Carja, R. Nakamura, T. Aida, H. Niiyama, *Microporous and Mesoporous Materials*. 47 (2001) 275.
- [11] A. Vaccari, Catal.Today. 41 (1998) 53.
- [12] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Catal. Today. 11 (1991) 173.
- [13] D. Tichit, F. Medina, B. Coq, R. Dutartre, Appl. Catal. A: General. 159 (1997) 241.
- [14] C.A.S. Barbosa, P.M. Dias, A.M.C. Ferreira, V.R.L. Constantino, Appl. Clay. Sci. 28 (2005) 147.
- [15] A. Boudjema, C. Daniel, C. Mirodatos, M. Trari, A. Auroux, R. Bouarab, C. R. Chimie. 14 (2011) 534.
- [16] A. Boudjema, A. Auroux, S. Boumaza, M. Trari, O. Cherifi, R. Bouarab, React. Kinet. Catal. Lett. 98 (2009) 319.
- [17] S. Boumaza, A. Auroux, S. Bennici, A. Boudjema, M. Trari, A. Bouguelia, R. Bouarab, React. Kinet. Mech. Catal. 100 (2010) 145.