

## **ETUDE DE L'ACIDITÉ DE ZÉOLITHES Y MODIFIÉES PAR DIFFÉRENTS CATIONS**

### **Application à la réaction de reformage sec du méthane**

*D. Halliche<sup>1</sup>, O. Cherifi<sup>1</sup> et A. Auroux<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, U.S.T.H.B., Faculté des Sciences, BP 32, El-Alia Bab-Ezzouar, 16111 Alger, Algérie

<sup>2</sup>Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne, Cedex, France

(Reçu le Novembre 15, 2001)

### **Abstract**

A series of modified zeolite catalysts (HYM) was prepared by ion-exchange of a commercial faujasite Y by various cations ( $M$ =Ni, Cr, Fe, Li, Ce). The exchange level was calculated from the chemical analysis results. The acidity of the samples was determined by ammonia adsorption calorimetry which allowed the simultaneous determination of the number and strength of the acid sites. The order of acidity obtained was the following: HYCr>HY>HYNi>HYLi>HYFe>HYCe.

These catalysts were tested in the dry reforming reaction of methane by carbon dioxide in the 400–700°C domain, under atmospheric pressure. The best catalytic performances were observed with the HYNi sample which displayed methane and dioxide conversions of 74,1 and 78,5% respectively.

**Keywords:** acidity, calorimetry, ion-exchanged Y zeolites, methane reforming

### **Introduction**

La faujasite Y, sous sa forme acide et stabilisée est l'une des zéolithes qui présente les plus grandes applications dans le domaine de la catalyse [1–3]. Sa principale utilisation est dans le procédé de craquage catalytique [4, 5]. L'acidité d'une zéolithe se distingue par le nombre, la nature, la force et la distribution des différents sites acides. De nombreuses corrélations ont été établies entre l'acidité et l'activité catalytique des solides zéolithiques [6–10]. Cependant, il est apparu suffisamment d'exceptions pour tenter d'analyser d'autres facteurs pouvant contribuer de manière significative à l'activité catalytique [11]. Ainsi des catalyseurs à base de faujasites Y (modifiées par différents cations M) ont été mis au point afin d'être testés en réaction de reformage sec du méthane.

Cette réaction fortement endothermique, présente néanmoins un double intérêt tant sur le plan économique que sur le plan environnemental [12]. Elle implique deux gaz à effet de serre ( $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ ) et les transforme en gaz de synthèse ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) qui est

à la base d'une importante industrie. Le but de la présente étude est d'examiner l'influence de l'acidité sur les performances catalytiques de zéolithes modifiées par différents cations.

## Partie expérimentale

### *Préparation des catalyseurs*

Nos catalyseurs ont été préparés à partir d'une zéolithe commerciale (LZY82 d'Union Carbide) de type faujasite HY désaluminée et stabilisée par un traitement hydrothermique. Cette zéolithe présente un rapport Si/Al global de 3,5.

Les catalyseurs HYM ont été obtenus par échange ionique, après mise en contact de la zéolithe HY avec une solution de nitrate du métal M sous agitation continue à 80°C, pendant 3 h. Le solide obtenu a été lavé à plusieurs reprises puis séché à l'étuve à 120°C. Les précurseurs obtenus ont alors été calcinés à 500°C sous oxygène pendant 6 h.

### *Caractérisation*

La détermination des surfaces spécifiques a été effectuée par la méthode BET sur un appareil de type Coultronics. Cette étude a révélé des surfaces spécifiques relativement élevées (de l'ordre de 500–700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

L'analyse chimique de nos échantillons a été obtenue par spectrométrie de flamme ICP. Cette détermination a permis de dresser le tableau suivant, qui donne le pourcentage en poids de métal échangé (M%), et le taux d'échange correspondant par rapport à la zéolithe de départ :

**Tableau 1** Formules chimiques des solides HYM

Catalyseurs	Formules chimiques	Taux d'échange/%
HY	H <sub>42,6</sub> (Al <sub>42,6</sub> Si <sub>149,4</sub> O <sub>384</sub> )	
HNi(8.00%)Y	H <sub>1,5</sub> Ni <sub>20,5</sub> (Al <sub>42,6</sub> Si <sub>149,4</sub> O <sub>384</sub> )	96,2
HCr(2.37%)Y	H <sub>23,7</sub> Cr <sub>6,3</sub> (Al <sub>42,6</sub> Si <sub>149,4</sub> O <sub>384</sub> )	44,4
HFe(2.00%)Y	H <sub>22,2</sub> Fe <sub>6,8</sub> (Al <sub>42,6</sub> Si <sub>149,4</sub> O <sub>384</sub> )	47,5
HCe(3.37%)Y	H <sub>25,2</sub> Ce <sub>4,4</sub> (Al <sub>42,6</sub> Si <sub>149,4</sub> O <sub>384</sub> )	41,3
HLi(0.25%)Y	H <sub>37,6</sub> Li <sub>5</sub> (Al <sub>42,6</sub> Si <sub>149,4</sub> O <sub>384</sub> )	11,7

L'analyse par diffraction de rayons-X a été effectuée grâce à un diffractomètre automatique Philips PW 3710. Cette technique a permis de confirmer que la structure cristalline de la zéolithe HY n'a pas été modifiée par l'introduction du cation M au sein de la zéolithe.

*Microcalorimétrie d'adsorption*

Les chaleurs d'adsorption d'ammoniac ont été mesurées à 80°C dans un calorimètre de type Tian-Calvet (Setaram C80) couplé à une rampe volumétrique. Au cours de l'adsorption, les variations de pression ont été mesurées à l'aide d'un capteur à membrane Barocel thermostaté [13, 14]. L'échantillon a été d'abord prétraité pendant une nuit, sous vide à 400°C dans la cellule calorimétrique avant d'être soumis à des doses successives d'ammoniac jusqu'à l'obtention d'une pression d'équilibre d'environ 66 Pa. L'évolution des pics calorimétriques et de la pression résiduelle consécutifs à chaque introduction de gaz est enregistrée en fonction du temps. Le traitement des données calorimétriques et volumétriques permet de représenter la variation des chaleurs différentielles d'adsorption en fonction du recouvrement ainsi que l'isotherme d'adsorption correspondante.

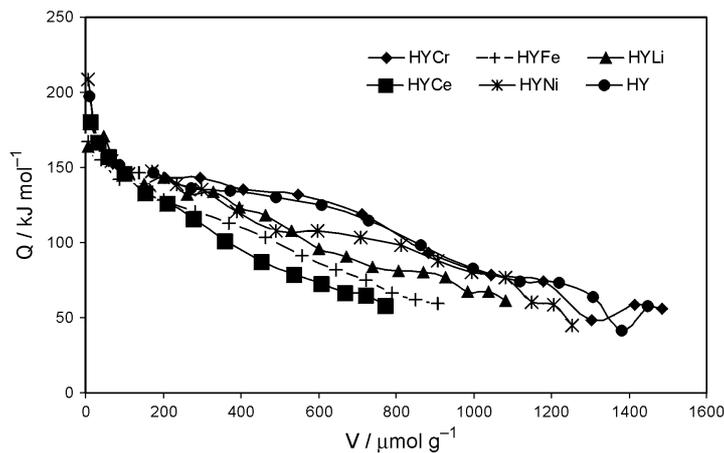
*Réactivité catalytique*

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur en quartz en forme de U [15]. La charge catalytique d'environ 100 mg a été prétraitée sous hélium à 450°C pendant 2 h. Le mélange réactionnel CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> (Air Liquide) correspond à un rapport gazeux CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1 (débit=1.2 L h<sup>-1</sup>). Les catalyseurs ont été testés dans un domaine de température allant de 400 à 700°C.

**Résultats et discussion**

*Microcalorimétrie d'adsorption*

Sur la Fig. 1 sont représentées les chaleurs différentielles d'adsorption de la molécule sonde NH<sub>3</sub> en fonction du volume adsorbé. En effet, NH<sub>3</sub> est une molécule sonde



**Fig. 1** Chaleurs différentielles d'adsorption (en kJ mol<sup>-1</sup> de NH<sub>3</sub>) en fonction du recouvrement (en μmol de NH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> catalyseur) pour les zéolithes HYM

basique relativement forte, de faible diamètre, qui permet de titrer la totalité des sites acides du solide étudié.

Pour la faujasite parente HY, nous notons une chaleur différentielle initiale de  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$  correspondant probablement à la présence de quelques sites acides de Lewis forts.

Dans la zone médiane d'adsorption (au voisinage de  $140\text{--}150 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), nous notons la présence d'un plateau indiquant une distribution homogène des sites acides de Brönsted. A plus fort recouvrement ( $Q < 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), la chaleur différentielle diminue rapidement jusqu'à atteindre  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$  (valeur limite entre la physisorption et la chimisorption de l'ammoniac à la température de l'expérience) [5].

L'introduction de nickel et de chrome dans le réseau de la zéolithe HY, rehausse légèrement la valeur de la chaleur initiale d'adsorption (elle atteint  $220 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Par contre, l'introduction de Fe, Li ou Ce, diminue sensiblement la chaleur différentielle initiale par rapport au solide HY. Pour ces solides, la chaleur différentielle d'adsorption de  $\text{NH}_3$  diminue ( $Q_{\text{diff}} < 160 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) de manière continue en fonction du volume adsorbé, traduisant ainsi une répartition hétérogène des sites acides de Brönsted ou la présence d'espèces extra-réseaux [16].

Les chaleurs différentielles initiales d'adsorption de  $\text{NH}_3$  pour les différents catalyseurs étudiés sont dans l'ordre suivant :  $\text{HYCr} > \text{HYNi} > \text{HY} > \text{HYCe} > \text{HYFe} > \text{HYLi}$ .

Les isothermes d'adsorption de l'ammoniac, pour les différents catalyseurs, sont regroupées sur la Fig. 2. Nous constatons à partir de cette figure, que l'introduction du métal M dans la zéolithe Y provoque une diminution du nombre de sites acides de la zéolithe initiale, excepté pour le chrome. L'allure peu conventionnelle de l'isotherme de l'échantillon HYCr semble indiquer une réaction entre l'ammoniac et les ions chrome et non pas une simple adsorption.

En conclusion, la microcalorimétrie d'adsorption de la molécule sonde  $\text{NH}_3$ , montre que l'ensemble des catalyseurs HYM présente un caractère acide qui varie selon la séquence suivante :  $\text{HYCr} > \text{HY} > \text{HYNi} > \text{HYLi} > \text{HYFe} > \text{HYCe}$ .

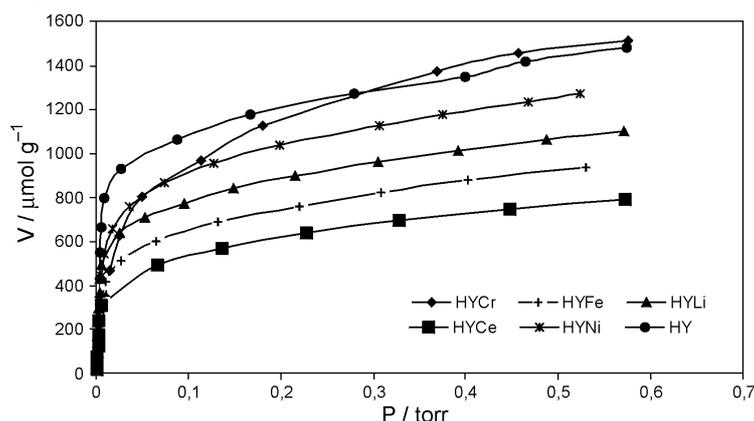


Fig. 2 Isothermes d'adsorption de  $\text{NH}_3$  pour les zéolites HYM

### Réactivité catalytique

Les catalyseurs HYM ( $M=\text{Ni, Cr, Fe, Li, Ce}$ ) ont été testés en présence du mélange réactionnel  $\text{CH}_4+\text{CO}_2$  ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.0$ ) à différentes températures (400–700°C) et à la pression atmosphérique. Nous avons constaté que seul le catalyseur HYNi présente une activité catalytique notable. A 700°C par exemple, les conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  en gaz de synthèse, sont respectivement de 74,1 et 78,5%. Le caractère alcalin des cations  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{Li}^+$  et la non réductibilité (dans nos conditions expérimentales) des cations métalliques  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  au sein de la faujasite Y pourraient être à l'origine de leur inertie catalytique vis à vis du mélange réactionnel.

### Conclusions

Dans ce travail, nous avons pu montrer, grâce à la microcalorimétrie d'adsorption d'ammoniac, que l'introduction d'un métal M (par échange ionique), au sein d'une zéolite HY, modifie sensiblement son caractère acide.

Celui-ci varie comme l'indique la séquence suivante :  $\text{HYCr} > \text{HY} > \text{HYNi} > \text{HYLi} > \text{HYFe} > \text{HYCe}$ .

Par ailleurs les résultats des tests catalytiques effectués montrent que, seule la zéolite Y modifiée par du nickel est active dans nos conditions de travail, pour la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone. D'autres investigations sont donc nécessaires (études par TPR-TPO de la réductibilité des cations, études XPS de surface), pour élucider l'inertie catalytique des solides autres que celui au Ni, l'acidité n'étant pas le facteur déterminant pour le type de réaction étudiée ainsi que nous l'avons montré dans cette étude.

\* \* \*

Les auteurs remercient 'Le Comité Mixte d'Evaluation et de Prospective de la coopération interuniversitaire Franco-Algérienne' (CMER), le Ministère de l'enseignement et de la recherche scientifique et l'Ambassade de France à Alger, pour le support Financier.

### Références

- 1 P. O. Fritz and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 118 (1989) 85.
- 2 S. Jolly, J. Saussey and J. C. Lavalley, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 97 (1993) 313.
- 3 S. Jolly, J. Saussey and J. C. Lavalley, *J. Mol. Catal.*, 86 (1994) 401.
- 4 B. C. Cates, *Catal. Chem.*, J. Wiley and Sons Inc., New York 1992, p. 265.
- 5 A. Boréave, A. Auroux and C. Guimon, *Microporous Materials*, 11 (1997) 275.
- 6 B. Umansky, J. Engelhardt and W. K. Hall, *J. Catal.*, 127 (1991) 128.
- 7 J. W. Ward, *J. Catal.*, 9 (1967) 225.
- 8 J. W. Ward, *J. Catal.*, 11 (1968) 238.
- 9 J. W. Ward and R. C. Hansford, *J. Catal.*, 13 (1969) 364.
- 10 P. Chutoransky and F. G. Dwer, *Adv. Chem. Ser.*, 121 (1973) 540.
- 11 P. Chen, H. B. Zhang, G. D. Lin and K. R. Tsai, *Appl. Catal.*, A: General, 166 (1998) 343.
- 12 A. N. J. Van Keulen, K. Seshan, J. H. B. J. Hoebink and J. R. H. Ross, *J. Catal.*, 166 (1997) 306.

- 13 A. Auroux and J. C. Védrine in *Catalysis by acids*, B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. Ben Taarit and J. C. Védrine, (Eds) *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 20, Elsevier, Amsterdam 1985, p. 311.
- 14 A. Auroux, *Topics in Catalysis*, 4 (1997) 71.
- 15 D. Halliche, R. Bouarab, O. Cherifi and M. M. Bettahar, *Catal. Today*, 29 (1996) 373.
- 16 H. G. Karge and L. C. Jozefowicz, in *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art*, J. Weitkamp et al. (Eds), *Studies in Surf. Sci. and Catal.*, Vol. 84, Elsevier, Amsterdam 1994, p. 685.