



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la  
Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued

FACULTE DE LA TECHNOLOGIE

Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

**MASTER ACADEMIQUE**

Spécialité: Génie Chimique

Par: Ayachi Amor Kaouther, Becher Sana et Latrache Ikram

**Thème**

**Etude de l'application des hydroxydes doubles  
lamellaires dans le domaine catalytique**

Devant le jury composé de:

Mr. Foudel Hanan	MCA	Président
Mr. BARANI Djamel	MCB	Examineur
Mr. Rouahna Nouredine	MCB	Encadreur

2021-2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۴۳۸



## **Remerciements**

*Tout d'abord, louange à «Allah» qui nous a guidé  
sur le droit chemin tout au long du travail et nous  
a inspiré les bons pas et les justes reflexes.*

*Sans sa miséricorde, ce travail n'aurait pu aboutir.*

*Nos remerciements vont à notre promoteur*

*Monsieur le Docteur ROUAHNA Nouredine*

*Veillez trouver ici l'expression de notre respectueuse considération  
et notre profonde admiration pour toutes vos qualités scientifiques  
et humaines.*

*Ce travail est pour nous l'occasion de vous témoigner notre profonde gratitude.*

*On tient également à remercier Mr le président et*

*les membres de jury d'avoir accepté d'évaluer notre mémoire*

*Mes remerciements spéciaux vont également à ma mère, mon père, mes frères,*

*Ma meilleur amie, pour leur soutien*

*et tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ils se sont beaucoup sacrifiés pour m'offrir*

*toutes les conditions nécessaires afin que je puisse devenir ce que je suis*

*Nous adressons aussi un grand merci pour toute*

*personne qui a participé de près ou de loin pour*

*l'accomplissement de ce travail*

## الإهداء

سبحان الله وبحمده عدد خلقه وزيينة عرشه ومدد كلماته  
اللهم لك الحمد إذا مرضية ولك الحمد حتى ترضى ولك الحمد بعد  
الرضى والصلاة والسلام على حبيبنا وشفيعنا محمد صلى الله عليه وسلم  
إلى مروح أبي دوما .إلى اكثر من دعمني وشجعاني في دراستي  
إلى أمي العزيزة التي ادت دور الاب والام الى التي دعمتني بكل شيء احتاجت اليه  
إلى اخواتي هاجر سامة ودودي واخوتي علاء وكمال  
إلى ملائكتنا الصغار عبد الناصر وانفال  
إلى عزيزتي نرهرة ونبيلة وباقي الصديقات الى كل الاشخاص الذين احمل لهم المحبة والتقدير  
وإلى الأستاذ الفاضل نور الدين مرواحنة نراده الله من فضله والى كل استاذ وضعت ذكره في قلوبنا  
أخيرا انتهت الحكاية ورفعت القبة بعد سنين مضت

كوثر عياشي عمر

## الإهداء

الحمد لله والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى أما بعد:  
الحمد لله الذي وفقني لتأمين هذه الخطوة في مسيرتي الدراسية بمذكرتي  
هذا ثمرة الجهد والنجاح بفضلته تعالى مهداة إلى:  
من ساندني خاصة والديا الكريمين حفظهما الله وادامهما تاج فوق رأسي  
إلى كل أخواتي وأخي وأحسن بالذكر محمد الأمين أسماء أمّنة نور اليقين  
ساجدة الرحمان نجاح جيهان  
إلى عمتي وخالتي وصديقات العمر  
إلى كل من كان له أثر على حياتي

الأطرش إكرام

## الإهداء

قال تعالى: «وَقُلْ أَعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ»  
إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك...  
ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك... ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك...  
ولا تطيب الجنة إلا برؤيتك جل جلاله، وإلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة...  
ونصح الأمة... إلى نبي الرحمة ونور العين، صلى الله عليه وسلم  
ثم أرسل بقلبي ثم بقلمي بخطوط براقاة لامعة أسمى آيات الاحترام والمحبة  
إلى الذي رباني ومرعاني وغمرني بالحب والحنان أبي العزهر (السعيد) أدام الله عليه نعمته  
وإلى ملاكي في الحياة... إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان والتفاني... وسر الوجود  
إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب حفظها الله ومرعاها  
أمي ثم أمي ثم أمي (تبر)...

وإلى من كانوا عوناً لي في مسيرتي الدراسية، إخواني (فونري وبلال) وأخواتي (نذيرة وعيمير)...  
وإلى كل من يتسنى لي ذكرهم فرداً فرداً...

وإلى مرفقات درهبي (يسرى، بثينة، إشراق، هناء)، وأخيراً إلى كل من ساعدني وكان له دور من قريب

أو بعيد في إتمام هذه الدراسة، وإلى كل من ساندني ولو بابتسامة...

وإلى كل هؤلاء أهدي ثمرة جهدي المتواضع وأسأل الله

أن يجعله نبراساً لكل طالب علم...

بشر سناء

## Résumé :

Dans cette étude nous présentons une études bibliographiques sur les hydroxydes doubles lamellaires et leurs applications dans le champ catalytique. Les HDLs sont constitué par des feuillets de type brucite  $Mg(OH)_2$ . Dans laquelle une partie des cations métalliques divalents a été remplacée par des ions trivalents, donnant des feuillets chargés positivement. Cette charge est équilibrée en introduisant des anions dans la région interfeuillies. Les oxydes mixtes formé par calcinations à des températures élevés rendre ces matériaux poreux et présentes une grandes surface spécifiques. Ces matériaux présentent un intérêt dans certain réactions catalytique hétérogènes. Les études bibliographiques ont montré que ces catalyseurs ont une grande sélectivité vis avis des réactions d'hydrogénation.

**Mots clés :** HDLs , catalyseur, oxydes mixtes, sélectivité, hydrogénation

## Abstract:

In this study we present bibliographical studies on lamellar double hydroxides and their applications in the catalytic field. LDHs consist of  $Mg(OH)_2$  brucite type sheets. In which part of the divalent metal cations has been replaced by trivalent ions, giving positively charged sheets. This charge is balanced by introducing anions into the interleaf region. The mixed oxides formed by calcinations at high temperatures make these materials porous and present a large specific surface. These materials are of interest in certain heterogeneous catalytic reactions. Bibliographic studies have shown that these catalysts have a high selectivity towards hydrogenation reactions.

**Keywords:** LDHs, catalyst, mixed oxides, selectivity, hydrogenation.

## ملخص :

نقدم في هذه الدراسة دراسة بيليوغرافية عن الهيدروكسيدات الرقائقية المزوجة وتطبيقاتها في المجال التحفيزي. تتكون HDLs من صفائح من نوع البروسيت  $Mg(OH)_2$ ، حيث تم استبدال جزء من الكاتيونات المعدنية ثنائية التكافؤ بأيونات ثلاثية التكافؤ، مما يعطي صفائح موجبة الشحنة، تتم موازنة هذه الشحنة عن طريق إدخال الأنيونات في المنطقة البينية. الأكاسيد المختلطة المتكونة من عمليات التكليس في درجات حرارة عالية تجعل هذه المواد مسامية وتقدم سطحًا محددًا كبيرًا. هذه المواد ذات أهمية في بعض التفاعلات التحفيزية الغير متجانسة، أظهرت الدراسات البيليوغرافية أن هذه المحفزات لديها انتقائية عالية تجاه تفاعلات الهدرجة.

**الكلمات المفتاحية:** هيدروكسيدات الصفائح المزوجة ، محفز ، أكاسيد مختلطة ، انتقائية ، هدرجة.

## Sommaire

	Page
Remerciements	-
Dédicace	-
Résumé	-
Sommaire	-
Liste des Figures	-
Liste des Tableaux	-
Liste des abréviations	-
Introduction générale	<b>I</b>
<b>Chapitre I: Apperis sur les hydroxydes doubles lamellaires</b>	
I.1. Introduction	<b>6</b>
I.2. Structure	<b>6</b>
I.2.1 Le Feuillet	<b>10</b>
I.2. 1 .1.Composition des feuillets : nature de $M^{II}$ et $M^{III}$	<b>10</b>
I.2.1.2.Composition et description du domaine interlamellaire	<b>11</b>
I.3. Méthodes de Synthèse	<b>13</b>
I.3.1. La coprécipitation	<b>13</b>
I.3.1.1.Coprécipitation à faible sursaturation	<b>13</b>
I.3.1.2.Coprécipitation à forte sursaturation	<b>14</b>
I.3.2. Echange anionique	<b>14</b>
I.3.3. La reconstruction	<b>15</b>
Bibliographie	<b>16</b>
<b>Chapitre II: Application des HDLs dans la catalyse</b>	
II .1. Définition de la catalyse	<b>20</b>
II .2.Types des catalyse	<b>20</b>
II .2.1 Catalyse homogène	<b>20</b>
II .2.2. Catalyse enzymatique	<b>21</b>
II . 2.3 . Catalyse hétérogène	<b>22</b>
II .2.3.1. Définition	<b>22</b>
II .2.3.2.Composition du catalyseur hétérogène	<b>23</b>

II .2.3.3. Les type des catalyseurs Hétérogène	<b>24</b>
II . 2.3.4. Le processus de la catalyse hétérogène	<b>25</b>
II .2.3.5. Application des catalyseurs hétérogènes dans les procédés industrielles:	<b>26</b>
II . 3. Applications des HDL	<b>28</b>
II .3.1.Applications en catalyse	<b>29</b>
II .3.2. Applications environnementales	<b>29</b>
II .3.3. Applications médicales	<b>30</b>
II .3.4. Applications biochimiques	<b>31</b>
II .3.5 Application pour l'immobilisation d'enzymes	<b>31</b>
II .3.6. Autres applications	<b>32</b>
II .4.Catalyseur à base des HDLs	<b>34</b>
II .4.1.Introduction	<b>34</b>
II .4.2.mécanisme de la réaction d'hydrogénation	<b>36</b>
Bibliographie	<b>38</b>
<b>Chapitre III : travaux scientifiques sur les réactions catalysés par les HDLs</b>	
III. Quelques travaux scientifiques sur les réactions catalysés par les HDLs	<b>43</b>
Bibliographie	<b>47</b>
Conclusion générale	<b>57</b>

## Liste des Figures

	Page
<b>Chapitre I: Aperçu sur les hydroxydes doubles lamellaires</b>	
<b>Figure I .1:</b> Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire	<b>7</b>
<b>Figure I .2:</b> L'aplatissement de l'octaèdre $M(OH)_6$ dans [Zn-Al] HDL.	<b>7</b>
<b>Figure I .3:</b> Structure générale d'un HDL, Avec a : distance Métal-Métal, b : distance Métal-Oxygène, c : 3 fois la distance inter feuillet	<b>9</b>
<b>Figure I .4:</b> Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet hydroxyde double lamellaire	<b>11</b>
<b>Figure I .5:</b> Différents types d'arrangement des chaînes alkyles dans l'espace inter-feuillets des Hydroxydes doubles lamellaires	<b>12</b>
<b>Figure I.6.:</b> Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDLs	<b>13</b>
<b>Figure I.7.:</b> Représentation schématique de la reconstruction (effet de mémoire) d'après	<b>16</b>
<b>Chapitre II: Application des HDLs dans la catalyse</b>	
<b>Figure II .1:</b> Schéma très simplifié d'interactions entre molécules de réactif R et catalyseur pour donner un produit P ou des produits P + Q.	<b>22</b>
<b>Figure II .2 :</b> Les sept étapes de la catalyse hétérogène sur des catalyseurs poreux commencent par l'arrivée d'un réactif	<b>26</b>
<b>Figure II .3 :</b> Les différents domaines d'application des HDLs	<b>25</b>
<b>Figure II .4:</b> Méthode d'immobilisation des enzymes dans les hydroxydes doubles lamellaires	<b>29</b>

**Liste des Tableaux**

	<b>Page</b>
<b>Chapitre I: Apperis sur les hydroxydes doubles lamellaires</b>	
<b>Tableau I. 1 :</b> Données structurales sur les couches de deux HDLs à base de [Zn-Al] et [Zn-Cr] ; les distances sont en Å et les angles en degrés	<b>8</b>
<b>Chapitre II: Application des HDLs dans la catalyse</b>	
<b>Tableau II. 1:</b> Les trois types de catalyseurs solides et les réactions associées	<b>23</b>
<b>Tableau II. 2:</b> résumé quelques exemples d'utilisation de catalyseurs dans des applications industrielles	<b>27</b>

**Liste des abréviations**

<b>HDLs</b>	Les hydroxydes doubles lamellaires
<b><math>M^{II}</math> et <math>M^{III}</math></b>	Métaux divalents et trivalents
<b>PH</b>	potentiel hydrogène
<b>ADN</b>	Acide désoxyribonucléique
<b>ATP</b>	Adénosine triphosphate
<b>MDFC</b>	Macro Defect Free Cément
<b>ES</b>	enzyme-substrat
<b>BET</b>	Brunautt-Emmett-Teller
<b>US-Vis</b>	Ultraviolet/ visible



*Introduction générale*

## **Introduction générale**

Hydroxydes doubles lamellaires (HDL) est utilisé pour désigner les hydroxydes doubles lamellaires naturel ou synthétique. Les couches principales constituées par deux types de cations métalliques ( $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ ) et dans la couche intermédiaire contiennent des espèces anioniques et des molécules d'eau. Cette vaste famille de composés est également appelée les argiles anioniques, De tels minéraux sont signalés depuis le début de ce siècle et la préparation de phases synthétiques est généralement basée sur la précipitation contrôlée de solutions aqueuses contenant les cations métalliques et a commencé avec les premiers travaux de **Feitknecht** [1-4].

Depuis la fin des années soixante, un intérêt croissant est porté aux HDL dans les domaines de caractérisation structurale, préparation de nouveaux composés et de nouvelles méthodes de préparation, d'échange anionique, propriétés électrochimiques et magnétiques, catalyse hétérogène, applications pharmaceutiques, etc. [5].

Les argiles anioniques HDLs peuvent être considérées comme des matériaux prometteurs pour un grand nombre d'applications possibles en raison de leur grande polyvalence, propriétés faciles à manipuler, de leur large gamme de variables de composition et/ou de préparation, de leur faible coût, ...etc. Bien que les quantités les plus élevées de composés HT soient utilisées dans l'industrie des polymères, principalement pour stabiliser le PVC [6-10].

L'une des applications les plus prometteuses est celle de précurseurs de catalyseurs ou de supports de catalyseurs, en raison des caractéristiques spécifiques des oxydes mixtes obtenus par décomposition thermique contrôlée. Des applications catalytiques des oxydes mixtes obtenus par calcination contrôlée de précurseurs HDLs (polymérisation d'oxydes d'alcènes, condensation aldolique d'aldéhydes et de cétones, reformage à la vapeur de méthane ou d'hydrocarbures, méthanisations, synthèse de méthanol, synthèse d'alcools supérieurs ou d'hydrocarbures, etc.) ont été largement traitées dans la littérature [1].

Les HDL peuvent être utilisées comme des catalyseurs pour une large gamme de processus catalytiques. La couche intermédiaire de HDL peut servir de matrice bidimensionnelle pour diverses réactions chimiques [4]. Dans le domaine de la catalyse, on utilise les HDLs comme des catalyseurs et précurseurs ou support de catalyseurs. Par exemple, des phases Mg/Al calcinées sont utilisées comme support de métaux de transition pour la réduction catalytique sélective de NO pour former  $NH_3$  [11]. Les phases non calcinées peuvent être utilisées comme des catalyseurs par exemple des réactions de l'époxydation du

styrène (Mg-Al) [12]. Les hydrotalcites ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années en tant que précurseurs de catalyseurs car, après calcination, elles conduisent à des oxydes mixtes, généralement de petite taille de cristallite, de stabilité thermique élevée et de grande surface spécifique. De plus, des particules métalliques bien dispersées sont généralement obtenues après traitement de réduction. Pour un métal donné, le support et les promoteurs peuvent influencer significativement l'activité et la sélectivité pour certaines réactions d'hydrogénation[13-15].

Cette mémoire vise à Etude de l'application des hydroxydes doubles lamellaires dans le domaine catalytique ,qui comprenait deux chapitres dans lesquels HDL était défini, sa composition, ses méthodes de synthèse et d'application, ainsi que son champ catalytique, ses types et son mode d'hydrogénation.

- Un premier chapitre sera consacré à une brève apperis sur les hydroxydes doubles lamellaires
- Le second chapitre sera destiné à application des HDLs dans la catalyse et les différentes études bibliographiques sur le parle HDLs. Enfin, on termine par une conclusion générale.

**Bibliographie :**

- [1] K.J. Martin and T.J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 541.
- [2] N.S. Kurnakov and V.V. Chernykh, *Zapiski Rossiysk. Mineral.* 55 (1926) 118.
- [3] W. Feitknecht and M. Gerber, *Helv. Chim. Acta* 25 (1942) 106.
- [4] *Hydroxyde double lamellaire PRÉSENT ET FUTUR* Nova Science Publishers, Inc. New York
- [5] A. de Roy, C. Forano, K. El Malki and J.P. Besse, in *Expanded Clays and Other Microporous Solids*, edited by M.L. Occelli and H.E. Robson (Van Nostrand Reinhold, New York 1992), vol. II, Chap. 7 pp. 108-169.
- [6] S. Miyata, *Kagaku Gijutsushi MOL* 15 (1977) 32 (*Chem. Abstr.* 93 (1980) 49473).
- [7] F. Trifirò and A. Vaccari, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Atwood, J. L., Davies, J. E. D., MacNicol, D. D., Vögtle, F., Eds., Pergamon, Oxford, 1996, Vol. 7, 251. 6.
- A. [8] Vaccari, *Catal. Today* 41 (1998) 53.
- [9] F. A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.* 14 (1999) 161.
- [10] L. Van der Ven, M.L.M. van Gemert, L.F. Batenburg, J.J. Keern, L.H. Gielgens, T.P.M. Koster and H.R. Fischer, *Appl. Clay Sci.* 17 (2000) 25.
- [11] F. Li, X. Duan, *Applications of layered double hydroxides, Layer. Double Hydroxides.* (2006) 193–223
- [12] I. Kirm, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. Sueiras, *Epoxidation of styrene with hydrogen peroxide using hydrotalcites as heterogeneous catalysts, Appl. Catal. A Gen.* 272 (2004) 175–185
- [13] F. Cavani, F. Trifirò and A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- [14] J.C. Rodríguez, *Ph.D Dissertation, Faculty of Science, University of Zaragoza, Spain, June* (1996).
- [15] J.C. Rodríguez, E. Romeo, A. Monzón, A. Borgna and A.J. Marchi in “*Proc. XV Iberoamer. Symp. Catal.*”, Córdoba, Argentina, (1996) 909.

*Chapitre I:*

*Apperis sur les hydroxydes doubles  
lamellaires*

## I.1. Introduction :

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) font partie de la variété des noms donnés à une famille de matériaux en couches découverts pour la première fois en (**Suède en 1842**) [1]. et sa formule chimique  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  qui a été établie par (**Manasse en 1915**) [2].

Le terme « hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) » est utilisé pour désigner des hydroxydes en lamellaires synthétiques ou naturels qui contiennent deux types de cations métalliques dans les couches principales et une couche intermédiaire entre eux qui contient des espèces anioniques et des molécules d'eau. Ce grand groupe de composés est également appelé "argile anionique". Les HDLs sont également signalés comme des composés de type hydrotalcite en référence à l'un des polytypes du minéral correspondant [Zn-Al]. Plus rarement, ils sont appelés composés de type pyroaurite, hydroxydes lamellaires de métaux de transition, hydroxydes métalliques mixtes, hydroxydes à double couche et structures de couches hybrides [3].

## I.2. Structure :

Les HDL sont une catégorie importante de composés lamellaires. Ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets. Une étude de la structure de ces matériaux semble donc indispensable pour connaître l'organisation des cations au sein du feuillet ainsi que celle des anions dans l'espace interlamellaire, la structure des HDL dérive de celle de la brucite  $Mg(OH)_2$ , elle est basée sur des unités octaédrique  $M(OH)_6$  qui partagent des arêtes pour construire des couches de brucite  $M(OH)_2$  [4].

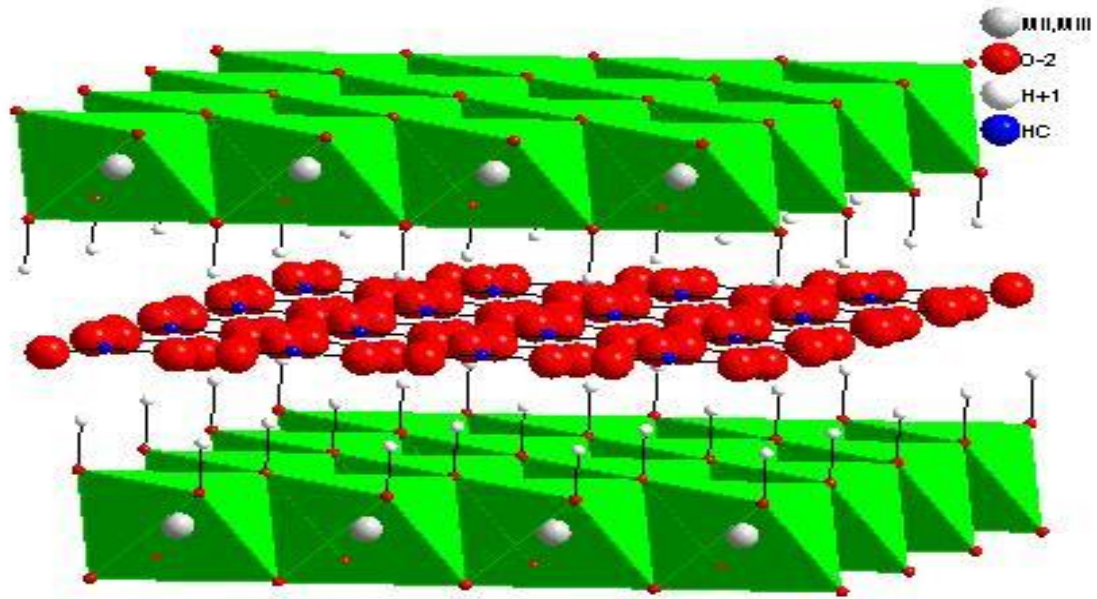


Figure I.1: Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire [5].

Dans les structures des HDLs , l'environnement octaédrique des cations métalliques est loin d'être un polyèdre régulier. Les octaèdres sont fortement aplatis le long de la direction d'empilement, abaissant la symétrie de  $O_h$  à  $D_{3d}$ , comme illustré à la (Figure I. 2) pour une HDL à base de [Zn-Al]. Plus le rayon ionique moyen du métal est élevé, plus les octaèdres sont aplatis avec une diminution de l'épaisseur de couche h et une augmentation de la distance a entre les métaux - qui est la même qu'entre les groupes OH du même côté de la couche[6].

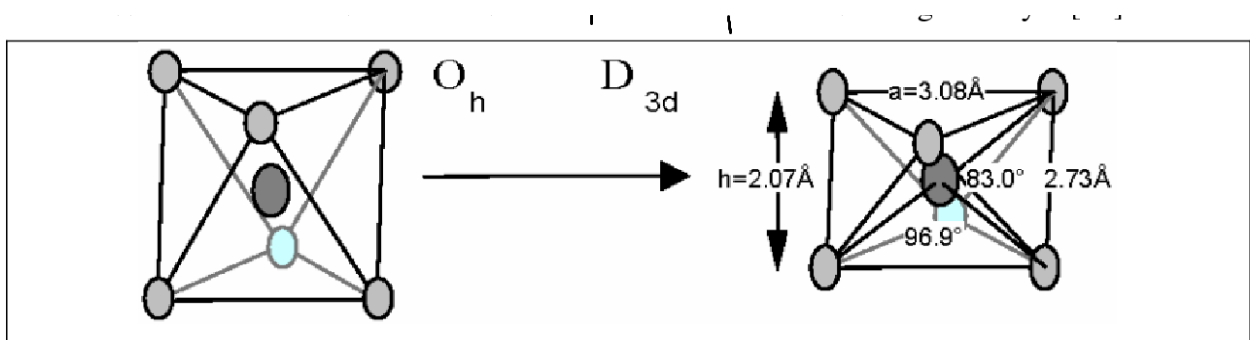


Figure I.2 : L'aplatissement de l'octaèdre  $M(OH)_6$  dans [Zn-Al]LDH [6].

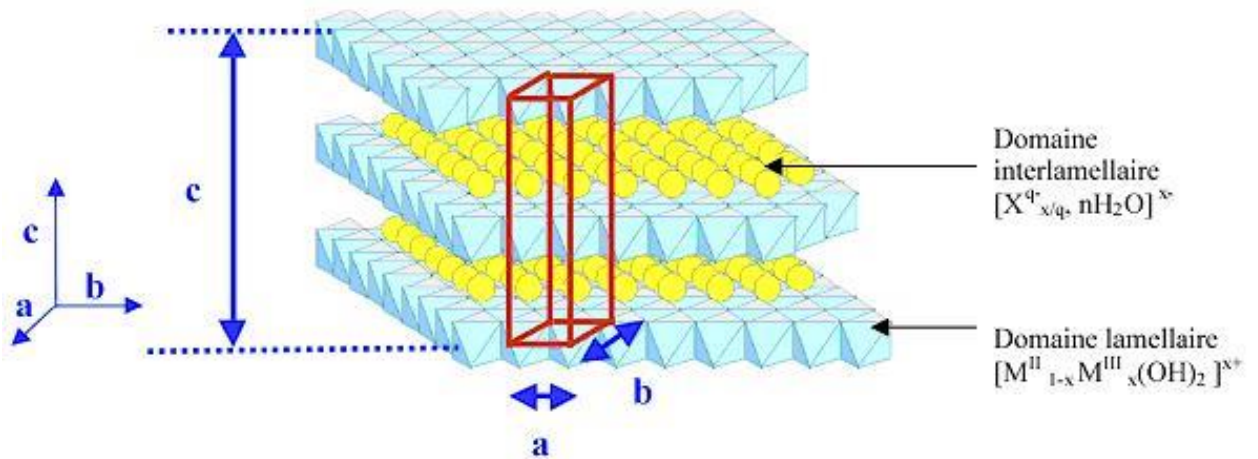
Cette évolution est illustrée dans le tableau 1 avec les résultats du raffinement de la structure de Rietveld aux rayons X, pour deux HDL à base de [Zn-Al] et [Zn-Cr]. La comparaison des distances M-OH calculées et observées montre qu'un modèle géométrique simple basé sur les rayons ioniques est incapable de fournir des prédictions quantitatives.

Il apparaît également clairement que les groupes hydroxyles de chaque côté de la couche principale ne construisent pas une disposition très compacte avec des distances OH-OH aussi élevées ( $\approx 3,1 \text{ \AA}$ ).

Si le rayon de l'un des cations métalliques devient trop élevé, la coordination octaédrique est perdue par ouverture d'un côté de l'octaèdre sur le domaine interlamellaire conduisant à une coordination supplémentaire avec une molécule d'eau interlamellaire. La symétrie autour du métal est abaissée de  $D_{3d}$  à  $C_{3v}$ . Un tel comportement est observé dans les minéraux du groupe de l'hydrocalumite. Pour les couches à base de [Ca-Al], trois distances courtes différentes sont observées autour du calcium : 3 Ca-OH à  $2,375 \text{ \AA}$ , 3 Ca-OH à  $2,455 \text{ \AA}$  et 1 Ca-OH<sub>2</sub> à  $2,497 \text{ \AA}$  [6].

**Tableau I. 1** : Données structurales sur les couches de deux LDH à base de [Zn-Al] et [Zn-Cr] ; les distances sont en  $\text{\AA}$  et les angles en degrés [6].

<i>Composition of main layers</i>	$Zn_{3/4}Al_{1/4}(OH)_2$	$Zn_{2/3}Cr_{1/3}(OH)_2$
<i>Mean M<sup>II</sup>-M<sup>III</sup> ionic radius</i>	0.68	0.72
M-OH distan(calc./obs.)	2.04/2.053	2.08/2.053
a (mean M-M distance)	3.083	3.120
h (along C <sub>3</sub> axis)	2.071	2.020
OH-OH distance (same/alter.side)	3.083/2.729	3.120/2.707
OH-M-OH angle (same/alter.side)	96.9/83.0	98.1/81.9



**Figure I. 3:** Structure générale d'un HDL, Avec  $a$  : distance Métal-Métal,  $b$  : distance Métal-Oxygène,  $c$  : 3 fois la distance inter feuillet [7].

Les feuillets cationiques sont composés d'octaèdres de type  $M(OH)_6$ , où  $M$  est un cation divalent ou trivalent qui sont liés entre eux par les arêtes de façon coplanaire, à l'origine de la structure en feuillets. Dans ce cas, la cohésion de la structure résulte, d'une part des interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques, oxygène et anions et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets [4].

Dans le cas d'une composition à deux cations métalliques, on définit le composé d'hydroxyde double lamellaire, par la formule suivante :  $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2]^{x+} [A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$ , où  $M^{II}$  et  $M^{III}$  sont respectivement les cations di et trivalents du feuillet et  $A$  est l'espèce anionique interfoliaire [8]. Pour les composés naturels, le rapport  $M^{II}/M^{III}$  est généralement proche de 3, et on trouve  $x = [M^{III}]/([M^{III}] + [M^{II}])$ , taux de métal trivalent, de l'ordre de 0,25. Dans les matériaux synthétiques, les proportions relatives des cations di et trivalents peuvent varier et  $x$  prend généralement des valeurs comprises entre 0,20 et 0,33 [9-10].

Cette formulation fait apparaître la structure des phases hydroxydes doubles lamellaires, constituée de deux parties bien distinctes :

le feuillet :  $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$  et l'interfeuillet  $[A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$ , et montre clairement qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec des stœchiométries différentes, voire même avec plus de deux métaux et de deux anions différents [5].

Ces composés ont des propriétés physico-chimiques et morphologiques modulables, qui dépendent de leur mode de synthèse. Leur diversité dépend de la nature des cations métalliques divalents et trivalents utilisés, de leur rapport, des conditions de précipitation, ainsi que la nature de l'anion utilisé pour compenser la charge du feuillet[5].

### I.2.1 Le Feuillet:

L'intérêt certain pour les HDL réside dans la possibilité de modifier la nature du feuillet, et par conséquent, de conférer des propriétés physicochimiques particulières au matériau. Ainsi, de nombreuses études portent sur les possibles couples de cations pouvant être incorporés dans la structure et sur leurs proportions. Certains groupes se sont également intéressés à la synthèse des HDL ternaires voire même quaternaires [11].

#### I.2. 1 .1 Composition des feuillets : nature de $M^{II}$ et $M^{III}$ :

Les hydroxydes doubles lamellaires diffèrent par leur composition chimique d'où on trouve un nombre important de composés en raison des différentes associations possibles entre, les ions di-et trivalents occupant d'une façon aléatoire les centres d'octaèdres  $M(OH)_6$  qui sont liés par des arêtes et formant ainsi une chaîne de feuillet infinie[5].

Les composés les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'Hydrotalcite naturelle. Cependant, les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium, peuvent conduire à la formation d'un hydroxyde double lamellaire. Ainsi, ils sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite[5].

Parmi ces métaux qui peuvent être associés :  $Zn^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$  et,  $Cr^{+3}$ ,  $Mn^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Co^{+3}$ ,  $V^{+3}$  [12].

H	Layers : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$															He					
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg	M <sup>+</sup>		M <sup>2+</sup>		M <sup>3+</sup>		M <sup>4+</sup>								Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac																			
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Figure I.4: Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet hydroxyde double lamellaire [13].

### I.2 1.2: Composition et description du domaine interlamellaire :

Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie en raison des liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, et faibles pour la cohésion entre les feuillets. Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'espèces chimiques, tant inorganiques qu'organiques ainsi que biologiques permettant de modifier la réactivité du matériau [14-15].

Il est possible d'intercaler des molécules organiques chargées négativement dans les HDL, soit par une réaction d'échange, soit par une réaction de coprécipitation en présence de l'anion organique à intercaler sous atmosphère inerte ( $N_2$ ) afin d'éviter l'intercalation de carbonates. L'affinité des anions monovalents pour les feuillets HDL varie dans le sens  $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$  et pour les anions divalents  $CO_3^{2-} > C_{10}H_4N_2O_8S^{-2} > SO_4^{2-}$  [16].

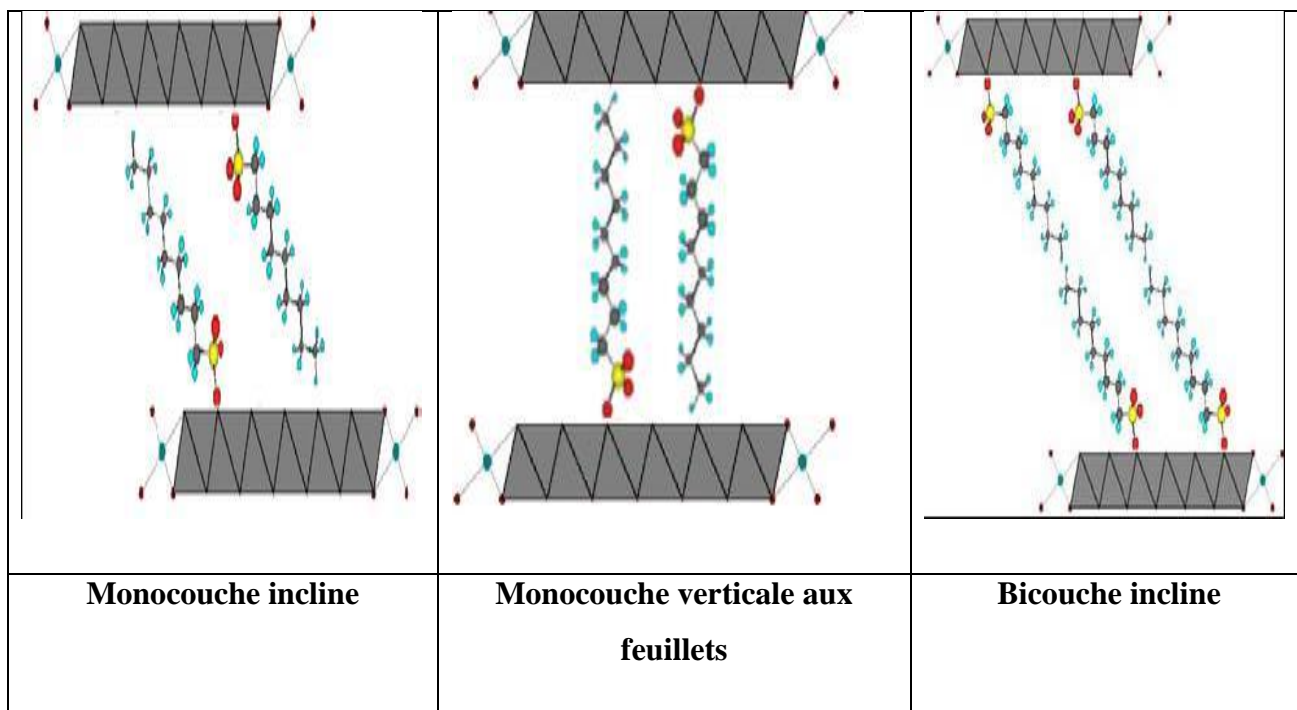
Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine inter feuillet. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide; on peut donc dire que, généralement, l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [17]. L'espace interfeuillet

est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions et la littérature rapporte l'intercalation d'une grande variété d'espèces anioniques dans l'espace inter-feuillets.

- Anions simples:  $CO_3^{-2}$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ , .....
- Cyanocomplexes:  $[Fe(CN)_6]^{-4}$ ,  $[Co(CN)_6]^{-4}$ , .....
- Oxométalates: Chromate, Vanadate, .....
- Anions organiques ou polymère : Sulfonate, Acides adipique, Oxalique

De façon générale, l'épaisseur de l'espace inter feuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets. Dans le cas des anions avec des chaînes n-alkyles, la distance inter-feuillets varie généralement de façon linéaire avec le nombre de carbones de la chaîne [12. 18.19].

Plusieurs types d'arrangement des chaînes n-alkyles sont possibles : arrangement en monocouche ou arrangement en bicouche (**Figure I .5**).



*Figure I .5 : Différents types d'arrangement des chaînes alkyles dans l'espace inter-feuillets des Hydroxydes doubles lamellaires [20].*

### I.3. Méthodes de Synthèse:

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. Seules les trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées ici, et schématiquement représentées sur la (Figure I.6)[21].

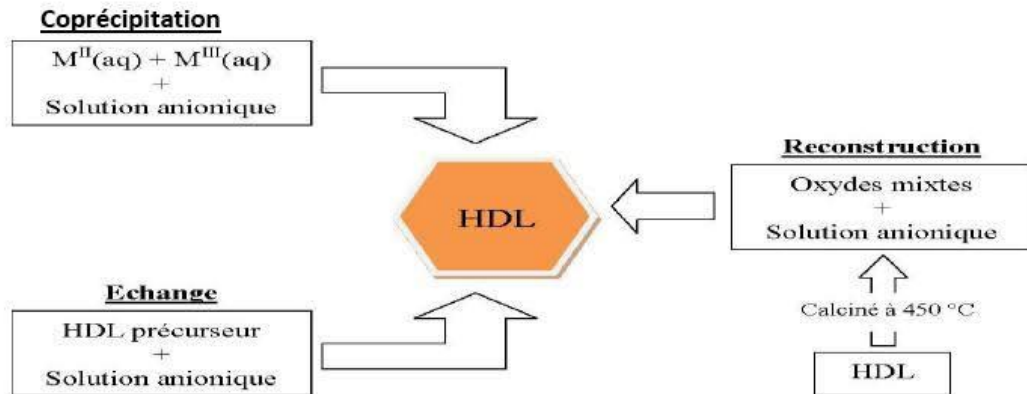


Figure I.6: Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL[21].

#### I.3.1. La coprécipitation :

Plusieurs méthodes existent pour la synthèse d'HDL et ou l'introduction des anions invités entre les couches. L'une des méthodes couramment utilisées est la méthode de coprécipitation, dans laquelle les ions métalliques bivalents et trivalents et les anions à compensation de charge sont dissous dans un milieu aqueux, et la précipitation de la phase HDL a lieu par addition d'une base inorganique (généralement NaOH ou KOH) ou un mélange des deux bases (Szabados M. et al., 2019).

Il existe deux types de coprécipitation : la coprécipitation à forte sursaturation et la coprécipitation à faible sursaturation.

##### I.3.1.1Coprécipitation à faible sursaturation:

De manière générale, cette méthode de synthèse s'effectue par ajout lent d'une solution cationique, comprenant des sels de métaux divalents et trivalents dans les proportions souhaitées dans le feuillet, dans une solution aqueuse comprenant l'anion que l'on désire

intercaler. Une seconde solution basique est ajoutée progressivement dans le réacteur de sorte à maintenir le pH à une valeur souhaitée[21].

L'affinité de l'anion pour la phase HDL ainsi que sa concentration en solution conditionnent la qualité du matériau synthétisé (pureté, cristallinité, ...). Un classement des affinités des anions pour les phases HDL est alors établi en fonction de la densité de charge et de la symétrie de l'anion :  $CO_3^{-2} > SO_4^{-2} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ . Etant donné la forte affinité des carbonates, l'intercalation d'espèces anioniques autres requiert de travailler en atmosphère inerte afin d'éviter toute contamination de gaz carbonique dissous[21-22].

### I.3. 1.2 Coprécipitation à forte sursaturation :

Cette méthode consiste en l'ajout direct ou progressif de la solution basique dans la solution cationique contenant l'anion à intercaler. Cette méthode favorise la nucléation au dépend de la croissance, et donne généralement des cristallites de petite tailles. La présence d'impuretés est courante avec cette méthode puisque le pH de la solution change tout au long de la synthèse, et s'accompagne généralement de la formation d'hydroxy-sels ou d'hydroxydes simples[21].

### I.3.2. Echange anionique:

Les HDL ont des propriétés d'échange d'anions particulièrement intéressantes. La méthode d'échange anionique est donc la seule voie de synthèse possible lorsque l'HDL ne peut pas être formé directement. C'est une réaction topotactique qui permet de conserver la structure des feuillettes en substituant simplement l'espèce anionique intercalée par une autre. Typiquement, la phase HDL de départ contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. Le pH est ensuite ajusté, tout en maintenant l'ensemble sous agitation. L'échange est généralement complet après quelques heures mais très souvent un temps d'échange de 24 h est utilisé à température ambiante ou en chauffant modérément (Djebbi M.A., 2017).

L'échange sera d'autant plus simple que l'affinité des feuillettes pour l'anion initialement intercalé sera faible, et que l'anion que l'on souhaite intercaler sera favorable. Un classement

par affinité a ainsi été établi :  $CO_3^{-2} > SO_4^{-2} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO^{-3} > I^-$  (Di Bitetto A.,2017).

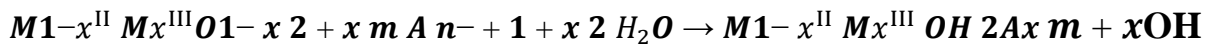
### I.3.3 La reconstruction:

La méthode de réapprovisionnement dépend d'une propriété très excitante dans les HDLs dénommée « effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL (à une température n'excédant pas 500 °C), l'eau inter foliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués à partir de la matrice ,ils sont transformés en différents oxydes mixtes.

L'anion initialement intercalé dans l'espace inter foliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques.

Le contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire [23-24].

Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, représentés par le modificateur et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé [25-26].



**Figure 1.7 :** Représentation schématique de la reconstruction (effet de mémoire) d'après (Zaibet W., 2009).

**Bibliographie :**

1. Science Publishers Nova Derniers livres électroniques (consulté le 12 avril 2021 )
2. E. Manasse, *Atti Soc Toscana Sc Nat*, in: *Proc Verb*, 1915: p. 92.
3. A. De Roy, *Lamellar double hydroxides*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 311 (1998) 173–193
4. *Mémoire En vue de l'obtention du diplôme Master Université d'El Oued*
5. Mme SETTI née DRICI NAWAL Pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences en Chimie d'ORAN (2013-2014).
6. *Hydroxyde double lamellaire PRÉSENT ET FUTUR* Nova Science Publishers, Inc. New York p.4
7. L. Perrin, J. Bourgois et V. Laforest, *Colloque Eau, Déchets et Développement Durable*, 28 – 31 mars 2010, Alexandrie, Egypte]
8. B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano and J.P.Besse. *J. Chim. phys.* 96 (1999)455 – 463.
9. G.W.Brundley and S.Kikkawa. *Clays and Miner* 28 n°2 (1980) 87 – 91
10. F. Millange, et al, *Chem. Mater*, 2000. 12(7) 1990-1994.
11. Marchi, A.J. and C.R. Apesteguía, *Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides*. *Applied Clay Science*, 1998. 13(1): p. 35-48
12. M. Meyn, K. Beneke, and G. Lagaly,. *Inorg. Chem*, 29 (26) (1990) 5201-5207
13. S. Vial, *Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand*, 2005
14. U. Castantino, V. Ambrogi, M. Nocchetti and L. Perioli , *Microp. Mesop. Mater.* 107 (2008) 149.
15. J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, T. Park, *Appl Clay Sci*, 36 (2007) 122–132
16. F. Leroux, M. Adachi-Pagano, M. Intissar, S. Chanvière, C. Forano and J.P.Besse , *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 105.
17. M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. DeRoy and J. P. Besse. *J. Mater. Chem*, 10 (2000) 1007-1011.
18. H. Morioka, H. Tagaya, M. Karasu, J. I. Kadokawa and K. Chiba, *J. Mater. Res.* 13(4) (1998) 848.
19. N. Iyi, K. Kurashima and T. Fujita, *Chem. Mater.*, 14(2002) 583.
20. M. Taibi, *Thèse de l'Université Paris 7*, 2003, Paris.
21. *Docteur de l'Université de Lorraine en Chimie par Brian GREGOIRE* (2012)
22. Miyata, S., *Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds*. *Clays and Clay Minerals*, 1983. 31(4): p. 305-311

23. T. Kameda, T. Yoshioka, M. Uchida, Y. Miyano, A. Okuwaki. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 75(2002)595–599.
24. [50]B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano, J.P. Besse, *Czech.Chem.Commun.*, 63(1998) 732-740.
25. L.M. Parker, N.B. Milestone, R.H. Newman. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34(1995)1196-1202
26. R. G. Ford, A.C.Andreas, K. G. Schekel, D. L. Sparks, *Environmental Sci. Techn.* 33(1999) 3140

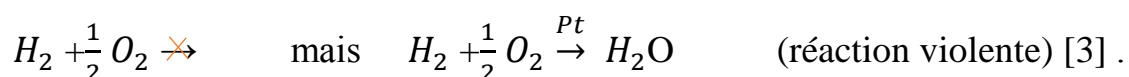


*Chapitre II:*  
*Application des HDLs*  
*dans la catalyse*

## II .1. Définition de la catalyse :

La première observation scientifique d'une transformation catalytique semble due à Kirchoff, qui en 1811 constata que les acides minéraux provoquent à chaud le changement de l'amidon en dextrine et sucre, sans être modifiés par le fait de cette réaction, le mot catalyse a été proposé par Berzelius en 1835 pour rendre compte de l'amélioration significative mais insoupçonnée de réactions très diverses et sans lien entre elles. Il signifie « accélération (cata-) d'une coupure (-lyse) », Selon Ostwald, la catalyse ne serait que l'accélération d'un phénomène chimique capable de s'accomplir tout seul avec lenteur, grâce à la présence d'une matière étrangère, qu'on nomme catalyseur. C'est au fond la vieille opinion de Berzelius, assimilant l'action du catalyseur à l'accélération d'une réaction par élévation de température. Le catalyseur peut être regardé comme abaissant la température de réaction, et c'est là une conception qui est très fréquemment conforme à la réalité des faits. En l'adoptant sans réserves, on serait amené à admettre que tous les changements chimiques que les catalyseurs servent habituellement à accomplir pourraient également avoir lieu sans leur concours, mais seulement à une température plus haute qui peut être quelquefois tellement élevée que les produits de la réaction y seraient instables, de telle sorte que pratiquement celle-ci n'est possible que par catalyse. On peut admettre que le catalyseur diminue ou supprime le frottement chimique qui s'oppose à l'exercice spontané des affinités existant dans un système ou qui en ralentit la vitesse. La présence d'une matière douée d'activité catalytique ne devra donc pas en général modifier essentiellement la nature d'une réaction, sauf en ce qui concerne sa vitesse. On constate effectivement que dans les réactions limitées, l'introduction d'un catalyseur ne change pas la valeur de la limite correspondant à une température déterminée, mais diminue dans d'énormes proportions le temps nécessaire pour atteindre cette limite [1-2].

**Exemple :**

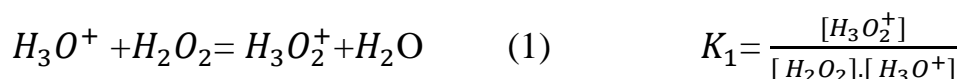


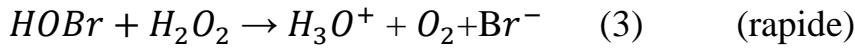
## II .2.Types des catalyse:

### II .2.1 Catalyse homogène:

Le catalyseur et les réactifs se retrouvent dans la même phase. [4]

**Exemple :**





$$v = v_2 = k_2 \cdot [H_3O_2^+] \cdot [Br^-] = k_2 \cdot K_1 \cdot [H_2O_2] \cdot [H_3O^+] \cdot [Br^-]$$

$$\text{Avec } k_{app} = k_2 \cdot K_1$$

$$\text{On a donc } v = k_{app} \cdot [H_2O_2] \cdot [H_3O^+] \cdot [Br^-]$$

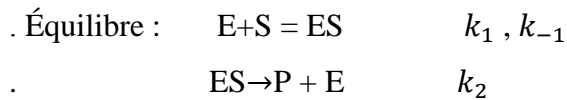
→ La réaction est d'autant plus rapide

Que la concentration du catalyseur est grande [3].

### II.2.2. Catalyse enzymatique :

C'est un cas particulier de catalyse homogène. Le catalyseur est une enzyme présente dans la même phase que le milieu réactionnel. C'est un catalyseur hautement sélectif en raison de sa structure ma place. Seuls les réactifs de forme appropriée pourront se lier au catalyseur et réagir. Ce catalyseur est souvent utilisé dans l'organisme de manière naturelle, dans l'industrie pharmaceutique.[4]

– Mécanisme de Michaelis-Menten



La vitesse de formation du produit par ce mécanisme s'écrit alors :  $v = k_2 \cdot [ES]$

On peut déduire la concentration du complexe enzyme-substrat (ES) en utilisant l'AEQS :

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 \cdot [E] \cdot [S] - k_{-1} \cdot [ES] - k_2 \cdot [ES] = 0$$

$$\text{D'où : } [ES] = \left( \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \right) \cdot [E] \cdot [S]$$

$$\text{Avec } [E]_0 = [E] + [ES] \quad \text{et} \quad [S]_0 = [S] \quad \text{on a : } [ES] = \frac{[E]_0 [S]}{1 + \left( \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right) \cdot \frac{1}{[S]_0}}$$

On obtient l'équation de Michaelis-Menten pour la vitesse de la réaction enzymatique :

$$v = \frac{K_2 \cdot [E]_0}{1 + \left( \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right) \cdot \frac{1}{[S]_0}}$$

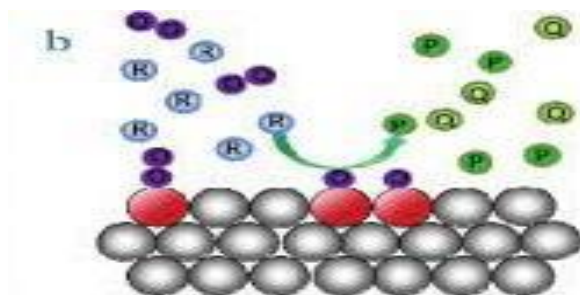
$$\text{Avec la constante de Michaelis : } \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_M = \frac{[E] \cdot [S]}{[ES]} \quad [3].$$

### II.2.3. Catalyse hétérogène :

#### II.2.3.1. Définition :

Lorsque le catalyseur appartient à une phase différente de celles des réactifs. les réactions impliquant plus d'une seule phase sont appelées hétérogènes. Le site réel de réaction peut être dans une phase, par exemple un liquide, mais si l'un des réactifs est fourni à cette phase à partir d'une autre phase distincte, par exemple un gaz, le système est considéré

comme phase, hétérogène. le terme de catalyse hétérogène doit être appliqué. Dans la polymérisation catalytique d'oléfines gazeuses en présence d'un acide, le gaz est mis en contact avec le liquide contenant l'acide ; il s'y dissout et réagit en phase liquide [4].

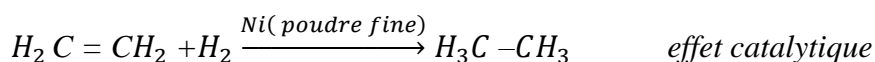
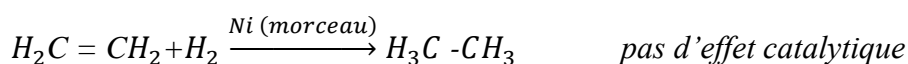


**Figure II.1 :** Schéma très simplifié d'interactions entre molécules de réactif R et catalyseur pour donner un produit P ou des produits P + Q.

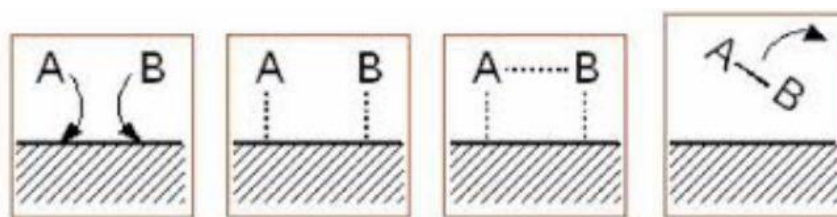
Le schéma (**Figure II.1**) représente une catalyse hétérogène d'oxydation sur la surface d'un métal dont certains atomes sont les « sites actifs » (en rouge) (R, P, Q,  $O_2$  en phase gazeuse ; cas où R =  $CH_4$ ). À gauche, le dioxygène est simplement adsorbé et conduirait plutôt à l'oxydation totale  $CH_4 + O_{2\ sur f} \rightarrow CO_2$  (+ de l'eau) ; au milieu, il est adsorbé dissociativement

( $O_2 \rightarrow 2O_{surf}$ ), d'où la réaction sélective  $CH_4 + O_{surf} \rightarrow CO$  (+ de l'hydrogène) (stœchiométries non respectées) [1].

**Exemple :** hydrogénation de l'éthylène



-Etapes d'une réaction catalysée par un solide



→ La réaction est d'autant plus rapide que la surface du catalyseur est plus grande (poudres, fils métalliques, dépôts pulvérulents sur un support, matériaux poreux) [3].

### II.2.3.2. Composition du catalyseur hétérogène :

Le catalyseur de contact est constitué des sites actifs supportés sur un matériau solide. Le mécanisme de la réaction chimique est affecté par un certain nombre des paramètres physico-chimiques de la réaction. Par conséquent, le développement d'un

catalyseur devrait fournir une méthode pratique de préparation qui doit améliorer les propriétés structurales et texturales. Les catalyseurs solides peuvent être largement distingués en catalyseurs pulvérulents, moulés, ou à grille. Par conséquent, l'état matériel, le plus couramment, utilisé pour les catalyseurs hétérogènes est l'état solide.

Selon la composition, les catalyseurs hétérogènes peuvent être classés en plusieurs types comme le montre le tableau ci-dessous [5].

**Tableau II 1:** Les trois types de catalyseurs solides et les réactions associées [6]

<i>Liaison métallique</i>	<i>Liaisons ionocovalentes</i>	<i>Liaisons ioniques</i>
<i>Chimisorption énergétique de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, N...</i>		<i>Pas de chimisorption</i>
<b>MÉTAUX</b> <i>métaux de transition Fe, Co, Ni, Cu... massiques: Ni, Fe, Co, et/ou sur support: Pd, Pt, Rh, Ru...</i>	<b>OXYDES IONOCOVALENTS</b> <i>oxydes de métal de transition, oxysels, sulfures, sels NiO, ZnO, MnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VOPO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, WO<sub>3</sub>... MoS<sub>2</sub>, CogSg...</i>	<i>acides (basiques): B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, sulfates, phosphates, zeolithes, hétéropolyacides, échangeurs d'ions</i>
<b>RÉACTIONS:</b>		
<i>Hydrogenations diverses, synthèse et oxydation de NH<sub>3</sub>, hydrogénolyses, dépollution, etc.</i>	<i>Oxydations totales ou ménagées, synthèse du méthanol, désulfurations, déshydrogenations oxydantes (d'alcanes, d'alcools), dépollution, etc.</i>	<i>Isomerisations, craquage, alkylations, oligomérisations, polymérisations, déshydratations, transfert d'H, etc.</i>

### II .2.3.3. Les type des catalyseurs Hétérogène :

La catalyse est le processus dans lequel l'agent catalytique provoque une réduction de l'énergie libre de la formation du complexe de transition et donc une augmentation de la vitesse de réaction par rapport à la réaction non catalysée, permise thermodynamiquement. Lorsque le réseau réactionnel est un réseau complexe à voies multiples, l'agent catalytique peut modifier les étapes individuelles à des degrés divers, avec pour conséquence que le rendement ou la sélectivité globale de la réaction est affectée.

La catalyse peut être réalisée à la fois de manière homogène et hétérogène, les exemples les plus abondants étant la catalyse hétérogène par un solide en contact avec le fluide porteur de réactif (généralement un gaz, bien qu'il existe d'importants exemples de catalyse liquide-solide et gaz-liquide-solide)[7].

#### Exemple :

- **Catalyseur de craquage silice-alumine (89 % SiO<sub>2</sub>, 11 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)** Une solution de

silicate de sodium à 25°Bé est agitée dans un volume égal de solution d'acide sulfurique à 23°Bé. Le mélange prend la forme d'un gel et est broyé et lavé. L'hydrogel est trempé pendant 12 h dans une solution de nitrate d'aluminium à la concentration appropriée pour donner un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 8:1. Le gel égoutté est séché et chauffé pendant 3 h à 400°C. Il convient de noter que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est un promoteur pour  $\text{SiO}_2$ , l'acidité du mélange étant renforcée par une telle promotion [8].

- **Catalyseur de synthèse de méthanol (Zn, Cu ; Zn, Cu + Cr)** Cinq parties en poids de Zn et une partie de Cu sont dissoutes dans de l'acide nitrique et diluées avec de l'eau à 15 g de métal par litre. Du carbonate de sodium est ajouté pour précipiter les métaux. Le précipité est lavé, filtré, comprimé, séché et cassé en granulés. Pour activer, les granulés sont chauffés lentement de 100 à 300°C avec  $\text{H}_2$  et CO. Lorsque le catalyseur contient du Cr, de l'acide chromique est ajouté aux carbonates précipités lavés avant séchage. Dans ce cas, Cu et Cr inhibent la croissance des cristallites de Zn, maintenant ainsi l'activité (promotion physique)[9].

- **catalyseur d'hydroformage au platine uop (0.1à 1% Pt sur $\text{Al}_2\text{O}_3$ )**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est préparé en ajoutant de l'hydroxyde d'ammonium à une solution hexahydratée de chlorure d'aluminium. Le précipité est lavé pour réduire la teneur en Cl en dessous de 0,1 % en poids. Six lavages sont effectués avec un grand volume d'eau contenant une petite quantité d'hydroxyde d'ammonium ; un lavage final est effectué avec de l'eau distillée. Une quantité suffisante de solution à 4,8 % d'HF est ajoutée pour obtenir 1,5 % en poids d'équivalent fluor par rapport au catalyseur sec. La base fluorée humide est ensuite mélangée intimement avec une solution colloïdale de platine préparée en faisant barboter  $\text{H}_2\text{S}$  à température ambiante dans une solution aqueuse d'acide chloroplatinique . Le composite est séché 17 h à 270°C et réduit dans  $\text{H}_2$  pendant 3 h à 500°C [10].

- **catalyseur de fractionnement de vapeur de méthane (95-98%)  $\text{MgO}$ , 2.5% Ni)**des morceaux de magnésie qui ont été calcinés à haute température sont trempés dans une solution de nitrate de nickel de concentration suffisante pour ajouter 2 à 5% Ni à la magnésie. le produit est séché et calciné à 800 C°. le nickel peut également être déposé à partir de la phase vapeur par décomposition du nickel carbonyle [11] .

#### II .2.3.4. Le processus de la catalyse hétérogène :

La catalyse hétérogène dans un grain de catalyseur poreux peut être subdivisée en sept sous-étapes, chaque étape pouvant limiter la vitesse.

- La première étape est la diffusion des produits à la surface du contact à travers la couche limite stationnaire. L'épaisseur de la couche limite change avec la vitesse

d'écoulement.

- La deuxième étape est la diffusion des réactifs dans les pores

- Dans la troisième étape, l'adsorption des matériaux de départ sur les centres actifs.

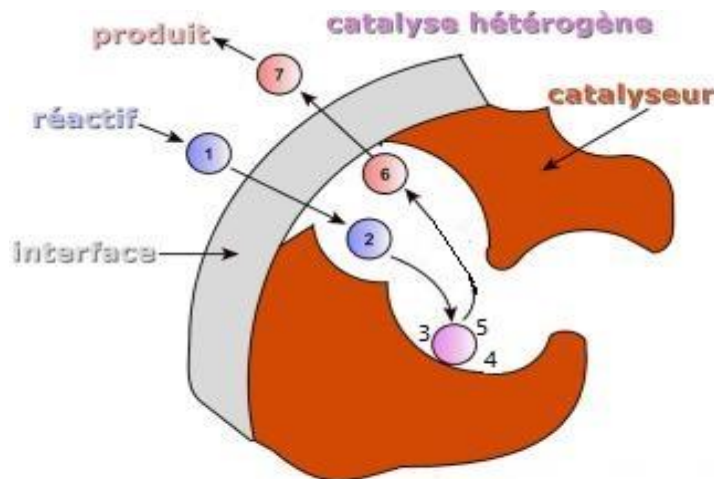
• Ceci est suivi de la quatrième étape, qui sera la réaction chimique des réactifs à la surface. Une étape partielle possible de la catalyse hétérogène est le débordement. Dans ce cas, une espèce activée diffuse d'un centre catalytiquement actif vers un autre centre, qui diffère chimiquement du premier centre.

• Maintenant, les produits sont transportés dans l'ordre inverse : dans la cinquième étape, les produits sont désorbés du centre actif.

• Ensuite, la sixième étape consiste à diffuser les produits à travers le système de pores du contact.

• Dans la septième étape, les produits diffusent à travers la couche limite dans le flux de gaz principal et sont transportés.

Comme pour toutes les réactions consécutives, seule l'étape élémentaire la plus lente est limitante [5].



*Figure II2 : Les sept étapes de la catalyse hétérogène sur des catalyseurs poreux commencent par l'arrivée d'un réactif [5].*

### II .2.3. 5. Application des catalyseurs hétérogènes dans les procédés industrielles:

- Les catalyseurs hétérogènes peuvent être utilisés dans des Procédés chimiques, tels que la synthèse d'acide sulfurique, la synthèse d'ammoniac ou la production de méthanol.
- Dans les réactions de synthèse de Fischer-Tropsch pour la production de gaz de synthèse à partir de biomasse.
- dans l'industrie du pétrochimique comme des catalyseurs dans les procédés de production de

carburants à indice d'octane élevé (essence) et d'autres composants d'hydrocarbures précieux.

- En technologie environnementale, la catalyse hétérogène sert à maintenir l'air pur en réduisant et en éliminant les polluants des émissions des centrales électriques.
- Le développement des catalyseurs à trois voies ont permis de réduire considérablement les émissions de polluants des véhicules à moteur à essence lorsque le taux d'air de combustion était optimal. Dans le tableau ci-après nous résumons quelques exemples sur l'utilisation des catalyseurs dans les applications industriels.

*Le Tableau II. 2: résume quelques exemples d'utilisation de catalyseurs dans des applications industrielles[12].*

Procédés industriels	Réactifs, produit(s)	Catalyseur(s)	Commentaire
Synthèse de l'acide sulfurique (Procédé de contact)	$\text{SO}_2 + \text{O}_2, \text{SO}_3$	<u>pentoxyde de vanadium</u>	Hydratation de $\text{SO}_3$ pour produire $\text{H}_2\text{SO}_4$
Synthèse de l'ammoniac (Procédé Haber)	$\text{N}_2 + \text{H}_2, \text{NH}_3$	fer modifié par l'hydroxyde de potassium	Environ 80 % de la production de $\text{NH}_3$ sert à la fabrication d'engrais et 10 % à la production d'acide nitrique.
Synthèse de l'acide nitrique (Procédé Ostwald)	$\text{NH}_3 + \text{O}_2, \text{HNO}_3$	De toiles Pt-Rh	les routes directes à partir de $\text{N}_2$ ne sont pas économiques
Production du gaz de synthèse par reformage du méthane	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2 + \text{CO}_2$	nickel supporté sur alumine	Des routes plus écologiques vers $\text{H}_2$ par craquage de l'eau sont activement recherchées
Synthèse du méthanol (Procédé ICI et Procédé Lurgi )	$\text{CO} + \text{H}_2, \text{CH}_3\text{OH}$	<u>CuO/ZnO/ <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></u>	$\text{CH}_3\text{OH}$ est un intermédiaire dans l'industrie chimique et pour la production de combustibles liquides
Synthèse de l'oxyde d'éthylène	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	<u>argent métallique supporté sur alumine</u> , (avec de nombreux <u>promoteurs</u> )	mal applicable à d'autres alcènes
<u>Craquage catalytique</u>	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}, \text{C}_m\text{H}_{2m+2} + \text{C}_3\text{H}_6$	catalyseur acide	augmente la qualité de l'essence produite

Isomérisation	pentane-hexane, paraffines substituées	soit une alumine chlorée contenant 0,3 % de platine, soit une zéolithe de type mordénite contenant aussi Pt)	produire des paraffines substituées (indice d'octane élevé)
Désulfuration du pétrole (Hydrodésulfuration)	$H_2 + \text{hydrocarbure sulfuré, } RH + H_2S$	Mo-Co sur $Al_2O_3$	produit des hydrocarbures à faible teneur en soufre, du soufre récupéré par le Procédé Claus

### II .3. Applications des HDL :

Les hydroxydes doubles lamellaires tels qu'ils sont ou après décomposition thermique, constituent une famille de matériaux qui ont des propriétés chimiques et physicochimiques uniques (composition variée, synthèse facile, faible coût, faible toxicité, surface spécifique élevée,...), ce qui leur confère des potentialités d'application larges et diverses. Ils suscitent un intérêt grandissant du fait de leurs structures lamellaires et de la grande variété d'associations entre cations et anions. Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel, médical, qu'environnemental)[13].[14] (Voir Figure. IV.1).

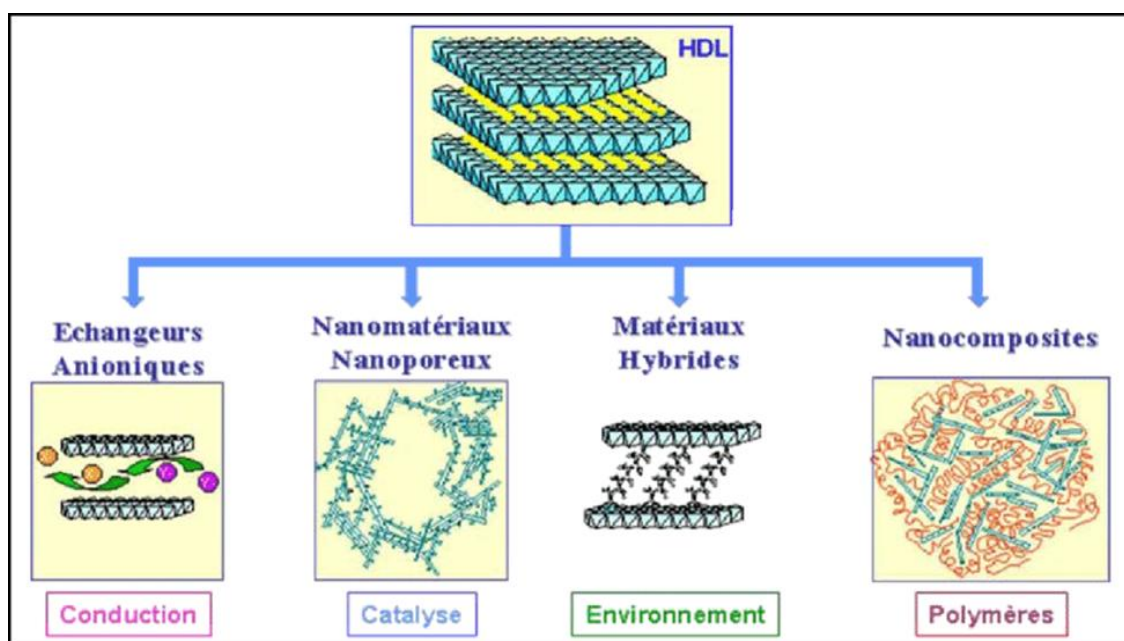


Figure II .3: Les différents domaines d'application des HDLs [15].

### II .3.1 Applications en catalyse:

L'application la plus importante des hydroxydes doubles lamellaires se situe dans le domaine de la catalyse, grâce à leurs propriétés importantes obtenues lors d'une calcination ménagée à plus ou moins haute température . Par un traitement thermique modéré, les phases de type hydrotalcite conduisent à la formation d'oxydes mixtes homogènes , hautement dispersés et possèdent des propriétés basiques . Les surfaces spécifiques obtenues sont de l'ordre de 100- 200  $m^2/g$  et résultent de la présence de mésopores intercrystallites. Le développement de la catalyse basique en chimie fine est une des nouveautés de cette dernière décennie en catalyse, et les HDL en tant que précurseur d'oxydes basiques ont donné lieu à d'innombrables travaux [16][17]. L'objectif d'une meilleure préservation de l'environnement a orienté les recherches actuelles vers des catalyseurs solides. Les phases de types Mg-Al ont été les plus étudiées dans des réactions telles que la condensation aldolique, l'estérification et l'isomérisation de doubles liaisons. D'autre part, les hydroxydes doubles lamellaires contenant des cations de métaux de transition ou des métaux nobles (Pd, Ru, Rh, Pt, Ir) sont également envisagés en tant que précurseurs de catalyseurs d'hydrogénation multifonctionnels [18-20].

### II .3.2. Applications environnementales :

Les hydroxydes doubles lamellaires ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de leur espace interfeuillet [21-22].

Cette aptitude à piéger des anions trouve son application dans le domaine de la dépollution des sols ou des eaux. De même les produits issus de leur calcination sont aussi susceptibles de piéger des anions organiques ou inorganiques par l'intermédiaire de reconstruction [23-24].

**Rouahna, N.et coll.(2018).** Ont étudié la synthèse de Mg-Al D2EHPA et de tester son efficacité à éliminer les ions  $Cu^{2+}$  des solutions aqueuses. La phase Mg-Al- $CO_3$  a été synthétisée par la méthode de co-précipitation, calciné et modifié avec le surfactant D2EHPA. Des tests discontinus de sorption ont été effectués avec des solutions synthétiques de  $Cu^{2+}$  préparées à l'aide d'eau déminéralisé. Les données expérimentales de sorption ont été ajustées à l'aide de plusieurs modèles cinétiques et d'équilibre. Les résultats montrent que l'intercalation de D2EHPA augmente l'espace interlamellaire de 7,65 à 26,28 Å avec un

arrangement bicouche d'ions tensioactifs. Il a également été constaté que l'absorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  est rapide et atteint sa valeur maximale ( $q_m = 68,66 \text{ mg/g}$ ) après 60 min. Les données cinétiques sont bien décrites par le modèle de pseudo-second ordre, et révèlent que la diffusion intra-particule est impliquée dans le mécanisme cinétique. De plus, l'étude de l'équilibre montre que la sorption est de type physique et que le modèle de Freundlich est le meilleur modèle qui décrit les aux données expérimentales.[25].

D'autre part, L'efficacité de ces composés dans le traitement des eaux polluées par des anions nitrates, phosphates ou chromates a déjà été démontrée [26-27] et de même pour la sorption du Ni sur le minéral pyrophyllite [28].

Démontrent l'efficacité des hydroxydes doubles lamellaires riches en fer pour l'élimination de la substance humique [Seida et al, 2000].

### II .3 .3. Applications médicales :

Grace à leurs propriétés acido-basiques, les hydroxydes doubles lamellaires, sont utilisés comme médicament pour le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique , et pour lutter contre les ulcères. Par exemple l'hydrotalcite  $\text{MgAlCO}_3$  est utilisée comme agent antiacide, en ramenant le pH gastrique à une valeur optimale de 3 à 6 après une administration par voie orale [29-30].

De même la phase [Mg-Al, Fe] s'avère très efficace pour la prévention et le traitement des maladies associées à des déficiences en fer [31-33].

Les HDL ont également été utilisées comme agents anti-inflammatoires et ont également été envisagées pour lier les ions phosphate au liquide digestif afin de prévenir l'hyperphosphatémie. Récemment, en raison de leur biocompatibilité, certains hydroxydes à double lamellaire tels que l'hydroxyde ont été incorporés dans des formulations pharmaceutiques en tant que matrices de molécules pharmaceutiques telles que l'anti-inflammatoire fenbuphine ou l'acide hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique. Dans ces applications, ils interfèrent avec la conservation des molécules pharmaceutiques lors de leur stockage mais peuvent aussi jouer un rôle dans le contrôle où elles sont libérées, c'est-à-dire où elles doivent agir dans l'organisme (Mersellem M., 2014).

### II .3 .4. Applications biochimiques :

Certains hydroxydes doubles lamellaires sont utilisés avec succès dans le transport des molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP jusqu'à la cellule cible, [34].

Afin de leur permettre d'acquérir une stabilité vis-à-vis de la lumière, de la chaleur, les vitamines A, C et E sont intercalés dans des hydroxydes doubles lamellaires à base de Zn-Al par la méthode de coprécipitation [35].

### II .3.5 Application pour l'immobilisation d'enzymes :

Les hydroxydes doubles lamellaires sont également très intéressants comme matrices d'immobilisation d'enzymes [36-37] .

Ils apparaissent comme des matériaux uniques pour cette application qui présentent dans la majorité des cas des points isoélectriques bas et des charges de surfaces globalement négatives. Comme le montre (**la Figure. IV .2**), différents procédés sont décrits dans la littérature pour la préparation des nanohybrides Enz-HDL en fonction des matrices HDL, des enzymes et de leur application [38].

Le principe consiste à l'immobilisation d'une grande quantité d'enzyme avec le maintien de son intégralité structurale et donc de son activité et de permettre la diffusion du substrat de l'enzyme. La versatilité de propriétés acido-basiques, dépendante du couple  $M^{II}/M^{III}$ , permet de choisir la matrice d'immobilisation la mieux adaptée au pH d'activité optimum de l'enzyme. Ces différentes méthodes d'immobilisation peuvent être résumées comme suit :

- 1- L'adsorption des biomolécules sur la surface externe des hydroxydes doubles lamellaires du type MgAl-lactate, HDL-dodecylsulfate et dodecylsulfonate. D'autre part, l'utilisation de particules colloïdales des HDLs (ZnAl-Cl, MgAl-Cl ou, NiAl- $NO_3$ ) favorise la sorption des biomolécules. La biomembrane peut être stabilisée par une étape supplémentaire de réticulation chimique des biomolécules. Des composites HDL (chitosan, polyacrylic acideco-acrylamide) ont également été utilisés comme matrices d'immobilisation d'enzymes.
- 2- Les méthodes de reconstruction à partir de phases hydroxydes doubles lamellaires délaménées ou calcinées.
- 3- Le greffage chimique avec un hydroxyde double lamellaire intercalé par du glutamate.

- 4- Le confinement des biomolécules lors de la préparation du matériau par coprécipitation ou électrogénération[39].

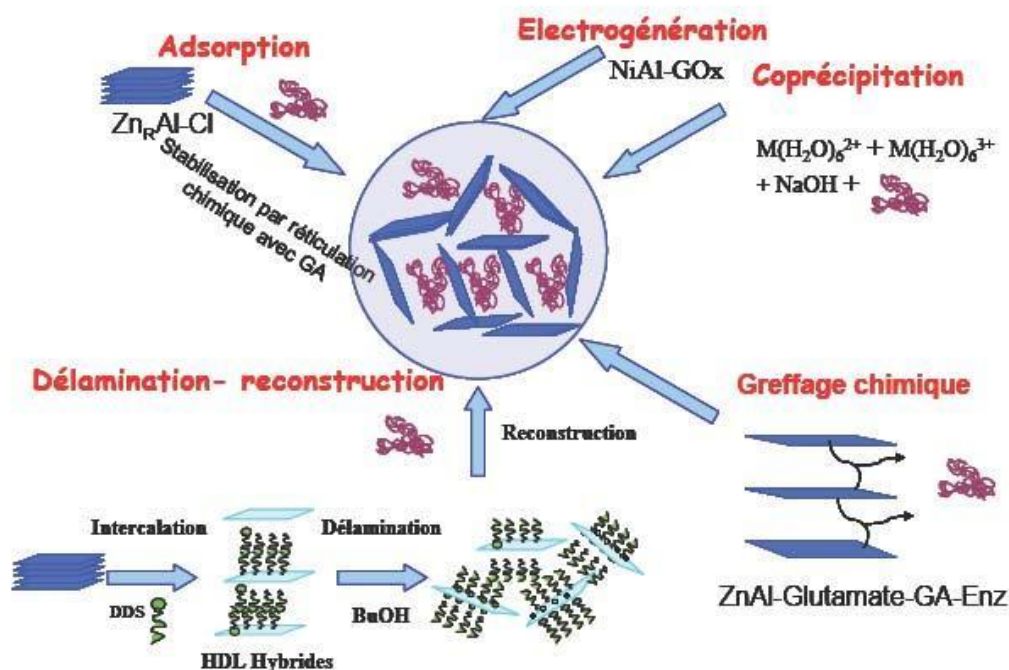


Figure II .4 : Méthode d'immobilisation des enzymes dans les hydroxydes doubles lamellaires[39].

### II .3 .6. Autres applications :

D'autres études sont également menées sur les hydroxydes doubles lamellaires en vue d'une utilisation très variée, par exemple dans le cas des argiles cationiques qui sont des matériaux à pilier [40-41], et qui représentent des précurseurs de catalyseurs microporeux pour certaines réactions, les hydroxydes doubles lamellaires sont aussi étudiés en tant qu'argiles anioniques à pilier [42-43].

Parmi les nombreux brevets relatifs à l'utilisation de résine polyoléfine dans les films agricoles, on rapporte le mélange de résine utilisant 12 à 30 % en poids d'hydroxyde double lamellaire, car l'argile évite la détérioration du film, tout en conservant sa transparence [44].

L'introduction de polymères dans la porosité du béton permet d'améliorer sa maniabilité comme cela a été démontré avec les « MDFC » (Macro Defect Free Cement) [45]. Des résultats intéressants ont été obtenus pour le composite ciment alumineux ( $CaO-AL_2 O_3$ .) acétate de polyvinyle alcool qui présente une résistance à la flexion dix fois supérieure au ciment ordinaire, cependant le module de rupture reste fragile. La zone

interfaciale, constituée de cristallites d'hydrates alumineux intimement mélangés au polymère, présente un caractère nanocomposites [46-47].

**Hawthorne et al. 1974** ont réussi à améliorer les propriétés mécaniques par la polymérisation d'un monomère vinylique à la surface d'un minéral [48]. **Kato et al, 1979** rapportent les propriétés thermiques du nanocomposite formé de nylon-6, obtenu à partir de l'acide aminocaproïque et de la montmorillonite [49]. Quelques années plus tard, des chercheurs de Toyota utilisent le même polymère mais dispersé dans le même réseau inorganique, les propriétés mécaniques sont fortement améliorées [50-51].

Des récents travaux consacrés à l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires comme nanocharges, montrent une augmentation de 43% de la résistance à la rupture pour des matériaux ne contenant que 5% en masse de charge pour un nanocomposite HDL organomodifié polyimide (PI), même la température de transition vitreuse augmente également [52].

Les nanocomposites argile-polymère sont utilisés pour leurs propriétés de barrière au gaz et au feu. Un brevet décrit la résistance au feu de matériaux nanocomposites élaborés à partir de polymères thermoplastiques sans halogène, les élastomères sont mélangés avec des matériaux de type hydroxyde double lamellaire [53].

Enfin, quelques biopolymères ont été incorporés entre les lamelles d'HDL, cela influence fortement les propriétés texturales du composé hybride. **Leroux et al. (2004)** ont pu montrer que l'insertion d'alginate dans la matrice HDL [Zn<sub>2</sub>-Al] modifie sa texture initiale en lui conférant une morphologie tubulaire. L'acide alginique, copolymère linéaire formé alternativement de gluconate et de mannuronate, est très utilisé pour les emballages alimentaires ainsi que dans l'industrie pharmaceutique [54].

## II.4. Catalyseur à base des HDLs

### II.4.1. Introduction:

Les HDLs constituent des précurseurs polyvalents pour les catalyseurs avec propriétés accordables. Comme ces matériaux sont faciles à préparer, à condition que certains d'entre eux soient minimales des précautions sont prises, ils sont faciles à activer et à manipuler. La calcination donne généralement des textures de type spinelle des structures presque "vides" et conduisant facilement à des structures asymétriques caractérisés par la présence d'un excès de cations divalents, ils sont localisés à la fois dans les sites tétraédriques et octaédriques ces phases peuvent être obtenues par des procédés à basse température et ont formés par

différents mécanisme selon de la nature des éléments en présence. Les phases non stœchiométriques peuvent ainsi être des précurseurs utiles pour les réactions catalytiques d'hydrogénation aux propriétés physiques et catalytiques inhabituelles [55].

- Il existe deux familles générales de matériaux utilisés dans les hydrogénations de groupes fonctionnels : les métaux nobles tels que Pd, Pt, Rh et Ru ; et les métaux de base de transition, tels que Ni, Cu, Cr et Co et leurs oxydes, Les catalyseurs à base de Pd habituellement utilisés dans les réactions d'hydrogénation sélective présentent des problèmes de désactivation tels que l'empoisonnement, la cokéfaction et le frittage [55-56].

L'utilisation de métaux de transition est une alternative intéressante et moins chère pour les catalyseurs d'hydrogénation sélective. De plus, les oxydes mixtes comme catalyseurs et précurseurs catalytiques semblent être l'option la plus prometteuse à l'heure actuelle pour la préparation de catalyseurs à base de métaux de transition en raison de leur facilité de préparation et de manipulation [57-58].

- Si la calcination est effectuée à des températures intermédiaires (environ 500-700°C), une phase instable, généralement appelée spinelle inverse, est obtenue à la place de la phase spinelle ordinaire, ceci est attribué à la localisation des ions  $Ni^{(+2)}$  sur des sites cristallins différents de celui du spinelle ordinaire. Ainsi, la capacité connue du nickel à favoriser la formation de coke est diminuée si des formes  $NiAl_2O_4$  existent dans les oxydes mixtes Ni-Al [59-62].

- L'hydrogénation sélective de l'acétylène est un exemple de réaction pour laquelle l'utilisation de métaux de transition comme le Ni est une alternative intéressante et moins chère aux catalyseurs traditionnels à base de Pd habituellement utilisés pour ce type de réactions. L'hydrogénation de l'acétylène a comme application industrielle la plus importante dans l'hydrogénation sélective d'un flux d'éthylène provenant de réacteurs où le reformage à la vapeur de naphta a lieu. L'hydrogénation de l'acétylène est aussi nécessaire pour éviter l'empoisonnement des catalyseurs utilisés lors de la polymérisation ultérieure de l'éthylène pour obtenir le polyéthylène [55-63].

#### Exemples des réactions d'hydrogénation

Ross et van Reijen ont utilisés des catalyseurs à base de nickel dans les réactions de méthanisation de dioxyde de carbone car ils sont moins chers, très sélectifs et moins sensibles à l'empoisonnement au soufre que les autres métaux (sauf le ruthénium). La plupart des travaux ont porté sur la réaction du méthane, avec des catalyseurs préparés à partir de  $NiAlCO_3$ -HTlcs. Les catalyseurs obtenus ont montré une stabilité hydrothermique élevée

dans des conditions de reformage à la vapeur. Trois applications des réactions du méthane ont été trouvées dans la littérature [63-65]:

purification du CO présent à l'état de traces (0,3 % vol.) dans le gaz de synthèse riche en H<sub>2</sub>, utilisé pour la synthèse de NH<sub>3</sub>. Ni sur un support de grande surface est utilisé ; la température est comprise entre 250 et 350°C, à une pression de 3,0 MPa .

production de GNS (gaz naturel de synthèse) à partir de gaz de synthèse issu du charbon. Dans ce cas, le gaz est plus riche en CO (3-20 % vol.), et de grandes quantités d'eau sont présentes dans le produit ; le catalyseur doit fonctionner à température (250-450°C) et pression plus élevées.

synthèse de méthane dans le projet Adam et Eve. Dans une première étape, le reformage du méthane est réalisé en utilisant de l'hélium chauffé provenant de centrales nucléaires comme source de chaleur pour la réaction endothermique ; ensuite la chaleur est récupérée par la méthanisation du gaz de synthèse. Dans ce cas également, le catalyseur doit fonctionner en présence de fortes concentrations d'eau. Il doit être actif à 250°C (température d'entrée du réacteur) et stable jusqu'à 750°C (température de sortie) ; de plus, la chaleur doit être dégagée à une température aussi élevée que possible [66].

#### II.4.2 mécanisme de la réaction d'hydrogénation :

. Les mécanismes en catalyse hétérogène et dans la plupart des cas en catalyse homogène sont relativement similaires. Chaque atome de la molécule de dihydrogène se lie au catalyseur (en général un métal), rendant la liaison entre les deux atomes plus fragile, faisant supporter à chaque atome un déficit en électron, et les rendant ainsi réactif vis-à-vis d'une liaison multiple riche en électrons. Un atome d'hydrogène est additionné à la double liaison (cette étape étant réversible) puis l'autre (cette étape étant alors irréversible dans les conditions de l'hydrogénation [67]).

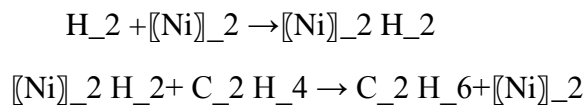
Exemple : Hydrogénation par Ni

L'activité hydrogénante du nickel divisé est attribuable à la formation rapide d'un hydrure fourni directement par l'hydrogène gazeux sur la surface du métal. Cet hydrure est aisément dissociable, et s'il est mis au contact de substances capables d'utiliser de l'hydrogène, il le leur fournit très rapidement, régénérant le métal qui peut de nouveau produire l'hydrogène et recommencer indéfiniment les mêmes réactions.

- Tout se passe comme si, sur la surface du nickel, se produisait un véritable hydrure instable, capable de dégager de l'hydrogène atomique, par conséquent plus actif que l'hydrogène moléculaire primitif. Les faits conduiraient même à penser qu'il peut exister deux étapes de la fixation d'hydrogène, telles que [68].



Cette dernière plus active serait fournie par le métal obtenu par réduction de l'oxyde au-dessous de 300°, et serait capable d'effectuer toutes sortes de travaux. La première, moins active, serait fournie par le nickel obtenu par réduction de l'oxyde au-dessus de 350°, ou préparé à partir du chlorure : elle pourrait hydrogéner les composés éthyléniques, les nitriles, les dérivés nitrés, mais non le noyau aromatique. Le schéma de l'hydrogénation catalytique d'un carbure éthylénique serait par exemple :



Le nickel régénéré reproduit indéfiniment le même effet, si on fait arriver simultanément l'éthylène et l'hydrogène [67].

L'un des inconvénients habituels de l'utilisation de catalyseurs Ni dans les réactions d'hydrogénation est la formation de coke [69].

## Références

- [1] Paul Sabatie. *La catalyse en chimie organique Paris et Liege 1913*
- [2] OSTWALD Rev. Sc. '1902 '1 '649.
- [3] Université Joseph Fourier de Grenoble -Cécile VANHAVERBEKE .2012-2011  
JAMES .CARBRRY CHEMICAL AND CATALYTIC reaction engineering (2000-2001)
- [4] Numerik Sciences chimie catalys
- [5] Définition CATALYSE HETEROGENE publiée le 20/08/2019 (mise à jour le 02/12/2019).
- [6] (Élisabeth Bordes-Richard. *La catalyse hétérogène. L'actualité chimique - janvier 2015 - n° 392*).
- [7] Ingénierie de la réaction chimique et inductive JAMES. Carpré( 2000.2001)
- [8] U.S patent 2,363,231
- [9].U.S patent2,014,883
- [10] U.S patent2,479,109
- [11] U.S patent1,128,804
- [12] wiki /Catalyse\_hétérogène
- [13.]W.T.Reichle. *J. Catal. 101 (1986)*.
- [14].W. T. Reichle. *Solid states Ionics 22 (1986) 135 – 141]*
- [15].R. SEGNI, *Thèse de l'Université Blaise Pascal, 2005, Clermont – Ferrand*
- [16] W.T. Reichle, S.Y. Kang and D. S. Everehardt, *J. Catal.*, 101 (1986)352
- [17] F. Lepeltier, *Rapport IFP, n°33455(1985)*
- [18] C. Busetto, G. Del Piero, G. Hanara, F. Trifiro and A. Vaccari, *J. Catal.*, 85(1984)260.
- [19]. E. Suzuki, M. Okamoto and Y. Ono, *Chem. Lett.*, (1989)1485-1487.
- [20] W. T Reichle, *J. Catal*, 94(1985) 547.
- [21]. S. P. Newman, W. Jones. *J. Solid State Chem. 148 (1999) 26–40*.
- [22].T. Toraishi, S. Nagasaki, S.Tanaka. *Clay Sci. 22(2002)17–23*.
- [23].R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G Bhattacharyya, D. K. Dutta. *Appl Clay Sci. 13 (1998) 21–34*.
- [24].T. Kameda, F. Yabuuchi, T. Yoshioka, M. Uchida, A. Okuwaki. *Water Res. 37(2003)1545–1550*.
- [25].N Rouahnaa., D Barkatb., A Ouakouaka., E Srasrac. *Synthesis and characterization of Mg-Al layered double hydroxide intercalated with D2EHPA: Application for copper*

- ions removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6,1226-1232(2018).
- [26].B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano, J.P. Besse, *Czech.Chem.Commun.*, 63 (1998) 732-740
- [27] L.M. Parker, N.B. Milestone, R.H. Newman. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34(1995)1196-1202.
- [28].R. G. Ford, A.C.Andreas, K. G. Schekel, D. L. Sparks, *Environmental Sci. Techn.* 33 (1999) 3140.
- [29]. H. Stass, *German Patent DE 4* (1996) 424-676.
- [30] A.C. Playle, S.R. Gunning and A.F. Liewellyn, *Pharma. Acta. Helv.* 49(1974) 298
- [31] S. Miyata and A. Okada, *Clays Clay Miner.*, 25(1977)14
- [32].W.T. Reichel, *Chem Tech*, 16(1) (1986), 58.
- [33].H. Anabuki, and S. Mayata, *Eur. Patent*, , 611(1982) 75
- [34].J.-H. Choy, S-Y. Kwak, Y-J. Jeong and J-S. Park, *Angew. Chem. Int. Ed*, 39 No 22 (2000) 4041
- [35].J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, T. Park, *Appl Clay Sci*, 36 (2007) 122–132
- [36].L. Ren, J. He, D.G. Evans, X. Duan, R. Ma, *J. Molecular Catal B:Enzymatic*, 16 (2001) 65–71.
- [37] M.B.A. Rahman, M. Basri, M.Z. Hussein, M.N.H. Idris, R.N.Z.A Rahman RNZA, A.B. Salleh, *Catal Today*, 93–95 (2004) 405–410
- [38].C. Forano, S. Vial and C. Mousty, *Nanohybrid Enzymes-layered double hydroxides:potential applications*, *Curr. Nanosci.* 2 (2006) 283.
- [39].Mme SETTI née DRICI NAWAL Pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences en Chimie d'ORAN (2013-2014).
- [40]. D. T. B. Tennakoon, W.Jones, J.M.Thomas, J. H. Ballantine and J. H. Purnell, *Solid States Ionics*, 24 (1987) 205
- [41].A.Moini and T. J. Pinnavaia, *Solid States Ionics.* 26 (1988) 119
- [42].T. Kwon, G. A. Tsigdinos and T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 3653
- [43].M. A. Drezdzon, *US Patent 4.774.212* (1988)14
- [44].K. Kotani, H. Yoneyama, , *Electroanal. Chem.* 233(1987) 291
- [45].J.D. Birchall, A.J. Howard, Kendall, *Nature.* 289 (1981) 388
- [46].O.O. Popoola, W. M. Krive, J. F. Young, *J. Am. Ceram. Soc; D.*, 74(1991) 1928

- [47].S. A. Rodger, W. Sinclair, G. W. Groves, S. A. Brooks, Double, D.D., *J. Mater. Sci.* 20 (8) (1985) 2853
- [48].D. Hawthorne, J. H. Hodgkin, B. C. Loft, D. H. Solomon, *J. Macromol. Sci. Chem.* 8 (1974) 649
- [49].C. Kato, K. Kurada, M. Misawa, *Clays Clay Miner.* 27 (1979)129
- [50].A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kuruuchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1179
- [51]K.Yano, A.Usuki, A.Okada, T.Kurauchi, O.Kamigaito, *J. Polym. Sci A*, 31(1993) 2493
- [52]. H.B. Hsueh, C.Y. Chen, *Polymer*, 44 (2003)1151-5275.
- [53]N. Schall, T. Engelhardt, H. Simmler-Hubenthal, G. Beyer, , *PCT Int. Appli.*, , patent number 2000-EP2115 (2000)
- [54]F. Leroux, J. Gachon, J.P. Besse, *J. Solid State Chem.*177 (2004) 245.
- [55] *Hydroxyde double lamellaire PRÉSENT ET FUTUR* Nova Science Publishers, Inc.New York
- [56] L. Guczi, R.B. LaPierre, A.H. Weiss and E. Biron, *J. Catal.* 60 (1979) 83.
- [57] F. Cavani, F. Trifirò and A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- [58]. D. Tichit and A. Vaccari (Eds.), *Appl. Clay Sci.* 13 (1998).
- [59] J.P. Jacobs, A. Maltha, J.G.H. Reintjes, J. Drimal, V. Poncè and H.H. Brongersma, *J. Catal.*147 (1994) 294.
- [60] F. Trifirò and A. Vaccari, *Stud. Surf. Sci. and Catal.* 67 (1991) 157.
- [61] Y.G. Chen and J. Ren, *Catal. Lett.* 29 (1994) 39.
- [62] J.A. Peña, J. Herguido, C. Guimon, A. Monzón and J. Santamaría, *J. Catal.* 159 (1996) 313.
- [63] R.G. Oliver and P.B. Wells, *J. Catal.* 47 (1977) 364.
- [64] J.R.H. Ross in G.C. Bond and G. Webb (Eds.), "Catalysis, Specialist Periodical Reports", Royal Society of Chemistry, London, 7 (1985) 1.
- [65]. E.C. Kruissink, L.E. Alzamora, S. Orr, E.B.M. Doesburg, L.L. van Reijen, J.R.H. Ross and G. van Veen in B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs and G. Poncelet (Eds.), "Preparation of Catalysts II", Elsevier, Amsterdam, (1979) 143.
- [66]. B. Höhle, R. Menzer and J. Range, *Appl. Catal.* 1 (1981) 125.
- [67] .*techno-science.net* Page générée en 0.024 seconde(s) - site hébergé chez Contabo  
Ce site fait l'objet d'une déclaration à la CNIL sous le numéro de dossier 1037632

[68] *La catalyse en chimie organique. 1913*

[69] *CHEMICAL AND CATALYTIC reaction engineering JAMES . CARBERRY (2000-2001)*



*Chapitre III :*

*Travaux scientifiques sur  
les réactions catalysés par les HDLs*

### III. Quelques travaux scientifiques sur les réactions catalysés par les HDLs :

• **Marciano, F. d. A., et coll.(2015).** ont synthétisés Une série de catalyseurs à base de  $TiO_2/MgZnAl$  par la méthode de coprécipitation à pH variable avec différents rapports molaires  $Zn^{+2}/Mg^{+2}$ . La calcination des matériaux composites à 500 °C entraînant l'incorporation de l'oxyde de zinc, dans la structure HDLs. L'effet synergique entre ZnO et  $TiO_2$  conduit à une amélioration significative de l'activité photo- catalytique de  $TiO_2/MgZnAl$ . Les composites ont été caractérisés par différents techniques : XRD, SEM, EDS, BET, IR et UV-vis. Les tests catalytiques a été réalisé sur des solutions de phénol (50 mg/l). Le composite photocatalyseur le plus efficace a été obtenu à un rapport molaire  $Zn^{+2}/Mg^{+2}$  de 5 %, dans le catalyseur identifié comme  $TiO_2/MgZnAl-5$ . Ce catalyseur composite avait une activité photocatalytique élevée avec un taux d'élimination de 80 % du carbone organique total en solution après 360 min. Le catalyseur  $TiO_2/MgZnAl-5$  est resté relativement stable, présentant une diminution de 15% de l'efficacité de dégradation du phénol après cinq cycles de photocatalytiques consécutifs[1].

• **Li ZHANG . et coll. (2016).** Des oxydes métalliques mixtes  $ZnO/NiO/ZnAl_2O_4$  ont été synthétisés avec succès à partir des précurseur de type hydrotalcite, dans laquelle des quantités appropriées de solutions de sels métalliques ont été mélangées pour obtenir une nouvelle série d'hydroxydes doubles lamellaires ZnNiAl (HDLs) en tant que précurseurs, suivie d'une calcination sous différentes températures. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par les techniques suivantes :DRX ,FTR, BET, TEM ,MEP , ATG-ATD et UV-Vis. Les activités photocatalytiques des échantillons ont été évaluées par la dégradation du méthyl orange (MO) sous l'irradiation solaire simulée. Les effets du rapport molaire Zn/Ni/Al et de la température de calcination sur la composition, la morphologie et l'activité photocatalytique des échantillons ont été étudiés en détail. Les résultats ont indiqué que par rapport aux ZnNiAl-HDLs, l'oxyde de métal mixte a montré des performances photocatalytiques supérieures pour la dégradation du MO. Un taux de décoloration photocatalytique maximum de 97,3 % en 60 minutes a été obtenu à partir de la HDL avec un rapport molaire Zn/Ni/Al de 2/1/1 et une température de calcination de 500 °C[2].

• **Challarapu V. et coll.(2021).**Depuis une vingtaine d'années, l'utilisation quotidienne des Microplastiques (MP) augmentent progressivement. Surtout, les sacs en polyéthylène étaient utilisés pour le stockage des aliments. Ainsi que, leur rejet après utilisation augmentent rapidement et montrent leur grand impact sur l'environnement. Par conséquent, il est

nécessaire de contrôler les rejets plastiques dans l'environnement. Pour cela, nous avons tenté à préparer des spinelles à base de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  par deux méthodes différentes telles que la co-précipitation et l'hydrothermie. Les spinelles synthétisés ont été identifiés par certaines techniques instrumentales telles que la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS), la microscopie électronique à balayage (SEM-EDX), l'infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et le spectrophotomètre ultraviolet (UV-Vis). L'étude photocatalytique a été adoptée pour la dégradation de sacs en polyéthylène disponibles dans le commerce à l'aide de spinelles préparés. Les résultats obtenus par FTIR après l'expérience de dégradation ont confirmé que le polyéthylène était dégradé en 5 h et la perte de poids est de 12,5 % obtenue en utilisant des spinelles préparés par la méthode hydrothermal. Cette étude montre une nouvelle voie pour développer des matériaux plus fonctionnels pour la dégradation des MP[3].

• **Bhuvaneshwaria.K.et coll.(2021).** Des nanotubes de carbone multi parois (MWCNT) supportés par des nanoparticules d'oxyde de zinc avec un HDL ternaire de type ZnMgAl ont été synthétisés par hydrothermale méthode. Dans cette étude, l'activité photocatalytique des matériaux hybrides préparés à l'aide de bleu de méthylène et de phénol incolore a été étudiée sous irradiation à la lumière visible. L'efficacité de la dégradation photocatalytique des HTL, MWCNT et MWCNT ZnO HTL est respectivement de 48,11 %, 4,4 % et 96,7 %. La nanostructure hybride préparée présente une propriété photocatalytique élevée en raison de son effet synergique, de la séparation des porteurs de charge élevée et de la surface d'absorption de la lumière visible améliorée. Les résultats ont indiqué que l'introduction de MWCNT dans le catalyseur préparé peut augmenter l'activité photocatalytique car les MWCNTs oxydés agissent comme un support de transfert de charge/électron dans le matériau composite. L'étude de piégeage a été réalisée pour examiner le rôle des espèces actives dans le processus de photodégradation. L'abondance de plus de groupes hydroxyle à la surface des MWCNTs et dans le HTL peut améliorer efficacement l'activité photocatalytique. L'utilisation de MWCNTs a amélioré l'activité catalytique du photocatalyseur préparé. Le matériau hybride préparé améliore en particulier l'absorption de la lumière visible et, ainsi, l'activité photocatalytique et la stabilité du cycle du matériau catalyseur [4].

• **Thi H. N.et coll. (2021).** Ont développé des matériaux de type hydroxydes doubles lamellaires (Mn/Mg/Fe-HDLs) par une simple méthode de Co-précipitation. Ces matériaux ont été utilisés pour l'oxydation des ions arsénite [As(III)] en anions arséniate [As(V)]. Ensuite, l'As(III) et l'As(V) ont été adsorbés sur Mn/Mg/Fe-HDLs. Le processus d'adsorption des oxo anions arséniate [As(V)] par Mn/Mg/Fe-LDH a été mené simultanément à fin de la

comparaison.

Les résultats de la caractérisation ont indiqué que (i) le meilleur rapport molaire Mg/Mn/Fe était de 1/1/1, (ii) la structure Mn/Mg/Fe-LDH était similaire à celle de l'hydrotalcite. (iii) le Mn/Mg/Fe-LDH possède une surface chargée positivement (pHPZC de 10,15) et avec une faible surface spécifique (SBET = 75,2 m<sup>2</sup>/g). Le processus d'adsorption d'As(III) par Mn/Mg/Fe-LDH était similaire à celui d'As(V) dans différentes conditions expérimentales (pH initiales des solutions, coexistence des anions, temps de contact, concentrations initiales d'As, températures et agents désorbants. La capacité d'adsorption maximale de Langmuir des ions As(III) sur Mn/Mg/Fe-HDL est (56,1 mg/g), qui a été supérieure à celle d'As (V) (32,2 mg/g) à pH 7,0 et à 25 °C. La spectroscopie photoélectronique à rayons X(XPS) a été appliquée pour identifier les états d'oxydation de l'As dans la phase HDLs. Le principal mécanisme d'élimination de l'As(III) par Mn/Mg/Fe-HDLs est l'adsorption couplée par l'oxydation, et celui de l'As(V) était l'adsorption couplée par réduction. Le mécanisme d'adsorption des ions As(V) inclue principalement : (1) la complexation de la sphère interne et de la sphère externe avec les groupes OH de la phase HDLs (2) échange d'anions avec des anions (NO<sup>3-</sup>) de l'espace interlamellaire. Tend que, le mécanisme d'adsorption des anions As(III) est contrôlé par la complexation de la sphère interne. Les réactions ox/red ont fait perdre le matériau Mn/Mg/Fe-HDLs sa structure originale après adsorption des anions arsénite [5].

• **Haolanm L. et coll.(2021).** Ont préparés des catalyseurs à base de cuivre, qui sont largement utilisés dans la synthèse du méthanol, la réduction catalytique sélective des NOx, les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation . Dans ce travail, une série de catalyseurs  $Cu_x/Zn^{3-0,5x}Mg_{3-0,5x}Al_2O_{9-x}$  ont été préparés via la calcination à température constante et la réduction de précurseurs HDLs de type  $Cu_xZn_{3-0,5x}Mg_{3-0,5x}Al_2(OH)_{16}CO_3$ . Le processus de formation de  $Cu_2/Zn_2Mg_2Al_2O_7$  à partir de  $Cu_2Zn_2Mg_2Al_2(OH)_{16}CO_3$  a été caractérisé par plusieurs techniques. Les résultats de caractérisations ont indiqué que la dispersion de Cu dans la phase réduite  $Cu_2/Zn_2Mg_2Al_2O_7$  est atteint 79,3 % et qu'il présente une excellente activité pour la déshydrogénation du 1,4-butanediol (1,4 BDO) en  $\gamma$ -butyrolactone (GBL). La conversion du 1,4-BDO est atteint 99,2 % avec une sélectivité de 99,5 % de GBL à 240 °C, 0,1 MPa et  $LHSV^{-1} = 0,13$  h. Le catalyseur  $Cu_2/Zn_2Mg_2Al_2O_7$  pourrait maintenir son activité pendant 50 h de travail[6].

• **Paulina,S. et Coll.(2022).** Ont concentré sur la préparation d'un catalyseur à base de Ni-Mg-Al/Cu. Les catalyseurs ont été préparés par la méthode de co-précipitation à pH constant et ensuite ont été caractérisés par: DRX, TPR-H<sub>2</sub>, TPD-CO<sub>2</sub>, ATG, XAS, MET, BET

et testés pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthane. La réaction de méthanation a été réalisée à un GHSV de 12 000 ml·g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> et une sélectivité élevée (supérieure à 98%) et une activité de conversion du CO<sub>2</sub> (jusqu'à 86%) ont été observées à 350 °C sur l'échantillon HDL-Ni15Cu1 contenant 1,3% en poids Cu. L'influence de la promotion du Cu était particulièrement visible à basse température (250-300 °C) où une conversion significative du CO<sub>2</sub> est observée par rapport à l'échantillon non promu. L'échantillon avec la teneur en cuivre la plus élevée était moins sélectif pour la formation de méthane mais favorisait la réaction inverse de conversion eau-gaz. De plus, il présente une faible activité vis à vis la série examinée, indiquant que des concentrations élevées de Cu ne sont pas adaptées à la méthanisation du CO<sub>2</sub>[7].

**Références**

- [1] **Marciano F, d, A. ,Carlos R, B ., Ann H, M ,Sukarno, O, F., Jaderson L,M, Liany Divina Lima Mirandaa .** Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-impregnated with MgZnAl mixed oxides obtained from layered double hydroxides for phenol degradation . *Applied Surface Science* 357 , 1765–1775 (2015).
- [2] **Li ZHANG., Chao-hua DAI., Xiu-xiu ZHANG., You-nian LIU., Jian-hui YAN.** Synthesis and highly efficient photocatalytic activity of mixed oxides derived from ZnNiAl layered double hydroxides. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 26, 2380–2389(2016).
- [3] **Challarapu V., Sathish M ,B. ,P Shyamala ., R Muralikrishn .** Photocatalytic degradation of polyethylene plastics by NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels-synthesis and characterization. *Chemosphere* 225,129021(2021).
- [4] **K Bhuvaneshwaria., G Palanisamy., K Sivashanmuganb.,T Pazhanivela., T Maiyalaganc.** ZnO nanoparticles decorated multiwall carbon nanotube assisted ZnMgAl layered triple hydroxide hybrid photocatalyst for visible light-driven organic pollutants removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9,104909(2021).
- [5] **Thi H N., Hai NT., Tien V N., Saravanamuthu V., Van T T., Thanh D N., Thi H H N., Trong N M., Huan-P C.** Single-step removal of arsenite ions from water through oxidation-coupled adsorption using Mn/Mg/Fe layered double hydroxide as catalyst and adsorbent. *Journal Pre-proof*. S0045-6535(21)03844-3.
- [6] **Haolan L., Yuanyuan J., Huaiyuan Z., Zhaoyin H.** Preparation of highly dispersed Cu catalysts from hydrotalcite precursorfor the dehydrogenation of 1,4-butanediol. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 102,251-259(2021).
- [7] **Paulina S., Bogdan S., Monika M., Dominik W., Ivo A. ,Konrad S., Patrick D C.,** Investigation of Cu promotion effect on hydrotalcite-based nickel catalyst for CO<sub>2</sub> methanation. *Catalysis Today*384-386,133-145(2022).



*Conclusion générale*

### **Conclusion générale**

Le principal objectif de ce travail de recherche est la synthèse bibliographique sur le développement d'un nouveau matériau de type hydroxydes doubles lamellaires compétitif à ceux existants et rapportés dans la littérature. Dans le cadre du concept et développé d'un catalyseur performant pour les applications dans les réactions catalytique hétérogène. un hydroxyde double lamellaire ou l'hydrotalcite est constitué par empilement de feuillets de type brucite des cations bivalent et trivalent des métaux, avec de l'eau et des anions présents entre les couches. Les composés de type hydrotalcite (HDL) contenant des ions de métaux de transition ont été utilisés dans de nombreux domaines, notamment la catalyse, l'électronique et la médecine, en raison de leur structure unique, de leur grande surface spécifique, de leur faible coût et de leur respect de l'environnement. La décomposition thermique de telles structures conduit à la formation d'oxydes de type spinelle ou périclase, selon la température de calcination choisie. La forme spinelle peut être obtenu de plusieurs manières, par exemple par précipitation assistée par tensioactifs, méthode des précurseurs polymériques, co-précipitation ou imprégnation suivie d'une calcination à haute température, oxydation hydrothermale de surface, lyophilisation et pyrolyse par pulvérisation. Les recherches sur les catalyseurs de méthanation à base d'hydrotalcite se sont jusqu'à présent concentrées sur l'optimisation de la méthode de préparation, le contrôle de la teneur en Ni dans le catalyseur et le test de différents ratios de métaux bi- à trivalents. De plus, les catalyseurs dérivés de l'hydrotalcite Mg/Al étaient déjà utilisés dans les réactions de reformage à la vapeur et de reformage à sec. L'ajout de systèmes Cu à Ni a entraîné une diminution significative de la formation de coke, une amélioration de la dissociation du CO<sub>2</sub> en surface, une meilleure dispersion et une stabilité à long terme.