

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE (U.S.T.H.B)**

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN CHIMIE

SPECIALITE : CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUEE

Par : *M^{elle} BELACEL Mounia*

s u j e t

*Préparation de catalyseurs à base de nickel actifs dans la
réaction de reformage du méthane :
Nouvelles méthodes de préparation*

Soutenu publiquement, le 02/02/2011, devant le jury composé de :

Mme C.RABIA	Professeur, USTHB	Présidente
Mme N.SALHI	Maître de conférence, U.S.D (Blida)	Directrice de Mémoire
Mme O. MOHAMMEDI	Professeur, U.S.D (Blida)	Examinatrice
Mme F. SADI	Maître de conférence, USTHB	Examinatrice
M. Y. FOUJIL-CHERIF	Maître de conférence, USTHB	Examinateur

Remerciements

Ce travail n'aurait pu être mené à son terme sans la collaboration et l'aide de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

*J'exprime mon profond respect et mes plus sincères remerciements à Madame **N.SALHI**, Maître de conférences à l'Université de Blida, de m'avoir encadrée dans mes travaux de recherche. Je la remercie également pour sa grande disponibilité, son soutien permanent et son regard critique sur le sujet. Elle n'a pas ménagé son temps pour les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues et elle a eu surtout la patience de me permettre d'aller jusqu'au bout de ce travail, qu'elle trouve l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je suis très reconnaissante à Madame **C.RABIA**, Professeur à l'U.S.T.H.B, de m'avoir accueillie dans son laboratoire de Chimie du Gaz Naturel. Je la remercie pour son aide scientifique efficace qu'elle m'a manifestée durant la rédaction de cette thèse et d'avoir également accepté de présider ce jury.*

*Je présente mes vifs remerciements à Madame **O.MOHAMMEDI**, Professeur à l'Université de Blida, de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury.*

*J'exprime ma vive reconnaissance à Madame **F.SADI**, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je tiens à remercier particulièrement Monsieur **Y.FOUDIL-CHERIF**, Maître de conférences à l'U.S.T.H.B, d'avoir accepté de participer à ce jury.*

*Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur **A.BOULAHOUACHE**, chargé de cours à l'université de Blida, toujours ouvert à la discussion, pour sa disponibilité et sa collaboration scientifique efficace qu'il m'a témoignées tout au long de la réalisation de cette thèse.*

*Toute ma gratitude va vers Messieurs **A.SAADI**, **K.BACHARI**, **R.BENRABAA** et mesdemoiselles **A.BOUDJEMAA** et **S.BENADJI** pour leur patience et leurs précieux conseils.*

*Ma reconnaissance va également à mes collègues du laboratoire (L.C.G.N) qui m'ont accompagnée tout au long de mon travail expérimental. Je ne peux tous les citer mais je soulignerai entre autres **Sabrina, Lamine, Karima, Ouzna, Meriem, Kahina, Nadia, Fouzia, Hanene, Souhila, Razika, Wahiba, Zoubida et Samira** pour leur aide aussi bien sur le plan technique que moral.*

J'aurai pour finir une pensée spéciale pour toutes ces personnes :

- **mes parents**

Qui m'ont permis de découvrir cet univers et pour votre amour, votre sacrifice et pour tout le savoir que vous m'avez transmis « Que dieu vous protège ».

- **mes frères**

En témoignage de mon amour et de ma profonde admiration.

- **ma famille**

Pour leur soutien sans faille.

- **Yasmina et Soumia**

Merci pour votre soutien moral.

- *Enfin je souhaiterais dédier ce travail à la mémoire de **mes grands parents** paternels et maternels.*

Sommaire

Introduction générale

1

Chapitre I

Etude Bibliographique

I. Introduction.....	3
I.1 Valorisation du gaz naturel.....	4
I.1.1 La conversion directe du méthane.....	4
I.1.2 La conversion indirecte du méthane.....	5
I.1.2.1 Vaporeformage du méthane (VRM).....	7
I.1.2.2 Reformage du méthane par CO ₂ (RMC).....	8
I.1.2.3 Oxydation partielle du méthane.....	8
I.1.2.4 Reformage autothermique.....	9
I.2 Catalyseurs de reformage du méthane.....	9
I.2.1 Catalyseurs supportés en vaporeformage du méthane.....	10
I.2.1.1 Influence du métal.....	10
I.2.1.2 Influence du support.....	11
I.2.1.3 Effet de la méthode de préparation des catalyseurs de reformage du méthane.....	12
I.3 Désactivation des catalyseurs.....	12
I.3.1 Désactivation des catalyseurs par frittage et/ou par interaction de type métal support.....	13
I.3.2 Désactivation par dépôt de coke.....	14
I.3.3 Elimination du carbone.....	15
I.3.3.1 Gazéification.....	16
I.3.3.2 L'adjonction de substance alcaline.....	16
I.4 Supports réfractaires utilisés en reformage du méthane.....	16
I.5 Mécanisme de la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau.....	17
I.6 Objectifs du travail.....	18
Références bibliographiques.....	20

Sommaire

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

II.1 Introduction.....	25
II.2 Procédé d'imprégnation par voie liquide.....	25
II.2.1 L'imprégnation.....	26
II.2.1.1 Imprégnation classique.....	26
II.2.1.2 Imprégnations successives.....	26
II.2.2 Filtration.....	27
II.2.3 Séchage.....	27
II.2.4 Calcination.....	27
II.3 Préparation des catalyseurs.....	27
II.3.1 Généralités sur le complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	28
II.3.2 Description des étapes de préparation.....	28
II.3.2.1 Imprégnation classique.....	28
II.3.2.2 Imprégnations successives.....	29
II.4 Caractérisations des catalyseurs.....	32
II.4.1 Composition élémentaire des systèmes catalytiques.....	32
II.4.2 Analyse des gels.....	33
II.4.2.1 Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	33
II.4.2.2 Analyse thermique ATG.....	34
II.4.3 Caractérisations des solides catalytiques.....	34
II.4.3.1 Spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (FTIR).....	34
II.4.3.2 Caractérisation des catalyseurs par diffraction des rayons X.....	36
II.4.3.3 Morphologie des systèmes catalytiques par analyse microscopique électronique à balayage MEB.....	38
II.4.3.4 Surface spécifique calculée selon l'isotherme BET.....	39
II.4.3.5 Etude de la réduction en température programmée des catalyseurs....	41
II.4.3.5.1 Introduction.....	41
II.4.3.5.2 Réduction des oxydes métalliques.....	41
II.4.3.5.3 Réduction en température programmée des catalyseurs de la série A.....	43

Sommaire

II.4.3.5.4 Réduction en température programmée des catalyseurs de la série B.....	44
II.4.3.5.5 Conclusion.....	45
Références bibliographiques.....	47
Chapitre III	Réactivité catalytique: résultats et discussions
III.1. Introduction.....	50
III.2 Dispositif expérimental et conditions opératoires.....	51
III.2.1 Introduction.....	51
III.2.2 Description du test catalytique.....	51
III.2.3 Etalonnages chromatographiques.....	53
III.2.4 Détection et quantification des produits formés.....	53
III.2.5 Etude quantitative des produits formés.....	54
III.2.5.1 Calcul des taux de conversion.....	54
III.2.5.2 Calcul des sélectivités en produit P.....	55
III.3 Conditions opératoires.....	56
III.3.1 Choix du rapport molaire H ₂ O/CH ₄	56
III.3.2 Tests préliminaires.....	56
III.3.2.1 Etude de la mise en régime stationnaire des catalyseurs dans la réaction CH ₄ /H ₂ O.....	57
III.4 Etude des catalyseurs (x%NiO/ α -Al ₂ O ₃) en réaction VRM.....	57
III.4.1 Etude des catalyseurs de la série A.....	57
III.4.1.1 Effet de la méthode de préparation sur l'activité catalytique	57
III.4.1.1.1 Effet de la méthode de préparation sur la conversion du méthane.....	58
III.4.1.1.2 Effet de la méthode de préparation sur la sélectivité en CO.....	60
III.4.1.1.3 Effet de la méthode de préparation sur la sélectivité en H ₂	60

Sommaire

III.4.1.1.4 Effet de la méthode de préparation sur le rapport H ₂ /CO....	61
III.4.1.2 Etude de la stabilité du catalyseur A1 en fonction du temps.....	62
III.4.1.3 Caractérisations des catalyseurs de la série A après réactivité VRM.....	63
III.4.1.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	63
III.4.1.3.2 Caractérisation du carbone par oxydation en température programmée (TPO).....	64
III.4.1.3.3 Analyse de carbone par étude thermogravimétrie.....	65
III.4.1.4 Conclusion.....	66
III.4.2 Etude des catalyseurs de la série B.....	66
III.4.2.1 Effet de la méthode de préparation sur l'activité catalytique	66
III.4.2.1.1 Effet de la méthode de préparation sur la conversion du méthane.....	66
III.4.2.1.2 Effet de la méthode de préparation sur la sélectivité en CO.....	68
III.4.2.1.3 Effet de la méthode de préparation sur la sélectivité en H ₂	69
III.4.2.1.4 Effet de la méthode de préparation sur le rapport H ₂ /CO....	70
III.4.2.3 Caractérisations des catalyseurs de la série A après réactivité VRM.....	70
III.4.2.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	70
III.4.2.1.2 Conclusion.....	71
Références bibliographiques.....	72

Conclusion générale

Annexe

Techniques et procédures expérimentales

Introduction générale

Introduction générale

La diminution de la pollution est devenue une préoccupation majeure et son contrôle un challenge à l'échelle planétaire. Plusieurs facteurs concourent à faire de la protection de l'environnement un objectif fondamental pour une meilleure vie de l'être humain et pour la préservation de la nature.

Doté d'importantes réserves et de précieux atouts écologiques, le gaz naturel apparaît par rapport au charbon et au pétrole comme une énergie propre et écologique qui peut répondre le plus facilement aux nouvelles exigences de la protection de l'environnement. De plus, le gaz naturel voit sa part dans le bilan énergétique mondial augmenter régulièrement depuis les années 70. Cette tendance devrait se poursuivre, même si dans un contexte de hausse des prix le gaz naturel se trouve placé dans une situation concurrentielle plus marquée que par le passé notamment par rapport au charbon.

L'une des voies de la valorisation chimique du gaz naturel est sa transformation en gaz de synthèse (mélange $H_2 + CO$). En effet, ce dernier est la base de fabrication du méthanol (CH_3OH) mais il peut conduire aussi à la production d'hydrocarbures de synthèse et à des composés chimiques habituellement dérivés de la pétrochimie. Par ailleurs, l'un des constituants du gaz de synthèse, l'hydrogène, est d'une très grande importance industrielle par lui-même. En effet, il permet la fabrication de l'ammoniac, base d'une puissante industrie des engrais azotés. Il est aussi un agent chimique des réactions d'hydrogénation (oléfines, composés carbonylés, acides etc...). De plus, il alimentera dans un avenir très proche, les piles à combustible pour les véhicules propres du futur. C'est à la fois un réactif chimique et un vecteur énergétique de l'avenir.

Le gaz naturel, via le gaz de synthèse peut donc donner lieu à une chimie alternative ou complémentaire à la pétrochimie, la gazochimie.

La promotion de la gazochimie, via le gaz de synthèse, nous ferait accéder à la technologie de demain grâce aux progrès spectaculaires de la catalyse. Il en résulte ainsi qu'une bonne connaissance de la fabrication du gaz de synthèse à partir du gaz naturel est une étape indispensable pour accéder à cette technologie.

Actuellement, les procédés industriels utilisés pour l'obtention du gaz de synthèse sont basés, soit sur le vaporeformage du méthane, soit sur l'oxydation partielle du méthane, et mieux sur le reformage autothermique du gaz naturel.

Introduction générale

En fait, trois voies de production de gaz de synthèse à partir du méthane sont envisageables: l'oxydation partielle (Eq 1), le reformage à sec appelé également reformage par le dioxyde de carbone (Eq 2) et le vaporeformage (Eq 3, le plus utilisé).

La composition du gaz de synthèse varie selon le procédé de production utilisé.



La réaction 1 a l'avantage de conduire à un gaz de synthèse présentant un rapport H_2/CO égal à 2. Cette composition convient particulièrement à la production d'hydrocarbures à poids moléculaire élevé (synthèse Fischer-Tropsch).

Le reformage à sec du méthane (Eq 2) revêt un certain intérêt écologique car il utilise le CO_2 , gaz à effet de serre. La composition du gaz de synthèse produit par cette réaction correspond à un rapport $\text{H}_2/\text{CO}=1$.

Le vaporeformage du méthane (Eq 3) conduit à un mélange gazeux riche en hydrogène dans lequel le rapport H_2/CO est supérieur à 3.

C'est le dernier procédé (reformage à la vapeur d'eau du méthane) qui a retenu particulièrement notre attention et que nous développerons tout au long de cette thèse.

- Le chapitre I sera consacré à l'étude bibliographique et aux applications industrielles du gaz naturel.
- Dans le chapitre II, nous exposerons les méthodes de préparation retenues. Les systèmes catalytiques seront caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques. Leur évolution en milieu réducteur sera étudiée par réduction en température programmée.
- Le troisième chapitre portera sur l'étude de l'activité catalytique des systèmes dans la réaction $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ ainsi que sur quelques caractérisations physiques systématique des catalyseurs usés.
- Dans l'annexe, nous aborderons les méthodes expérimentales des différentes caractérisations utilisées dans notre travail.

Chapitre I
Etude
bibliographique

I. Introduction

La maîtrise de la demande d'énergie et des conditions de son approvisionnement constituent un enjeu majeur pour l'ensemble de la planète avec des besoins énergétiques croissant liés aux développements économique et social d'une part et d'autre part, la nécessité de diminuer les émissions de gaz à effet de serre (GES) qui menacent les équilibres climatiques et environnementaux de la terre.

Le gaz naturel, matière fossile abondante, composé majoritairement de méthane, n'est classé comme source d'énergie qu'au troisième rang mondial après le pétrole et le charbon, malgré ses réserves très abondantes. Son utilisation connaît une forte progression depuis les années 70. La répartition géographique du gaz naturel est représentée sur la figure1 [1].

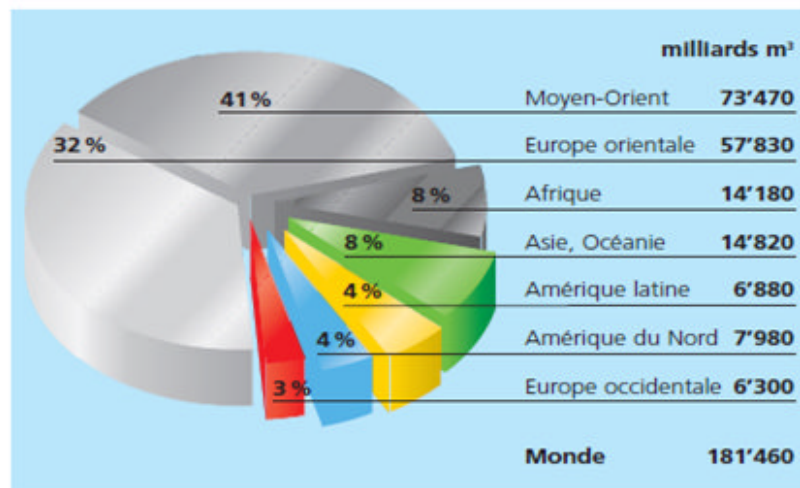


Figure-1: Répartition géographique des réserves de gaz naturel en 2007[1].

La plupart des gisements de méthane se trouvent dans des régions éloignées des complexes industriels et souvent en pleine mer. Les pipelines ne sont pas toujours disponibles pour transporter ce gaz vers des marchés potentiels. La liquéfaction pour le transport maritime est très coûteuse. C'est pourquoi, près de 11% de ce gaz sont réinjectés dans les gisements et 4% sont brûlés [2].

R.A. Hefner [3] prévoit que le méthane avec l'hydrogène représenteraient 75% de la production énergétique mondiale en 2090. A l'heure actuelle, le gaz naturel est essentiellement utilisé comme source d'énergie et ses perspectives de développement dans l'industrie automobile sont importantes. Par ailleurs, l'hydrogène peut être utilisé comme combustible directement dans les véhicules ou indirectement dans les piles à combustibles. Les différents secteurs d'utilisation du méthane sont représentés sur la figure 2.

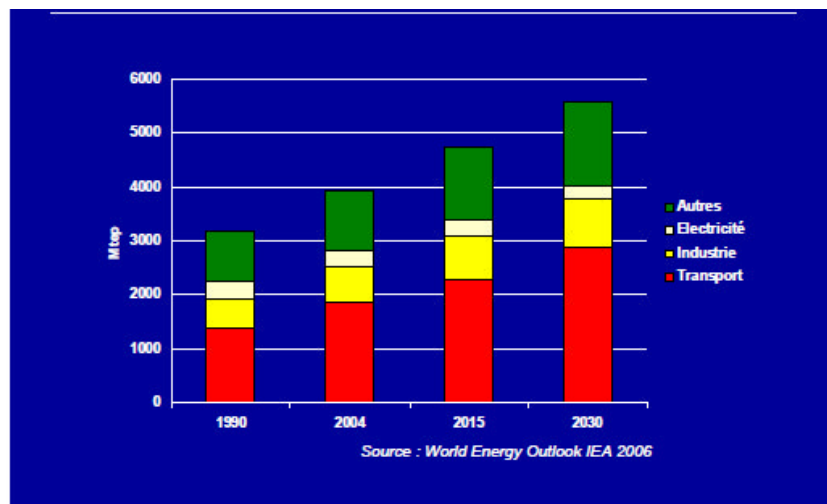


Figure 2 : Secteurs d'utilisation du gaz naturel en 2006 [3].

I.1. Valorisation du gaz naturel

Actuellement, la valorisation du méthane peut s'effectuer de deux manières, soit par conversion directe soit par conversion indirecte.

I.1.1 La conversion directe du méthane

Plusieurs techniques de transformation du méthane sont possibles mais restent cependant peu développées et conduisent à des productions de faibles tonnages [4].

- Synthèse de dérivés chlorés ou fluorés [4,5].
- Transformation directe en méthanol ou en formaldéhyde [6,7].
- Couplage oxydant avec formation d'éthylène [8,9] d'éthane (à une moindre échelle).
- Transformation en propène voire en aromatiques par réaction avec des hydrocarbures insaturés [10].
- Pyrolyse du méthane pour former l'acétylène, procédé utilisé par Huls [11] et BASF [12].

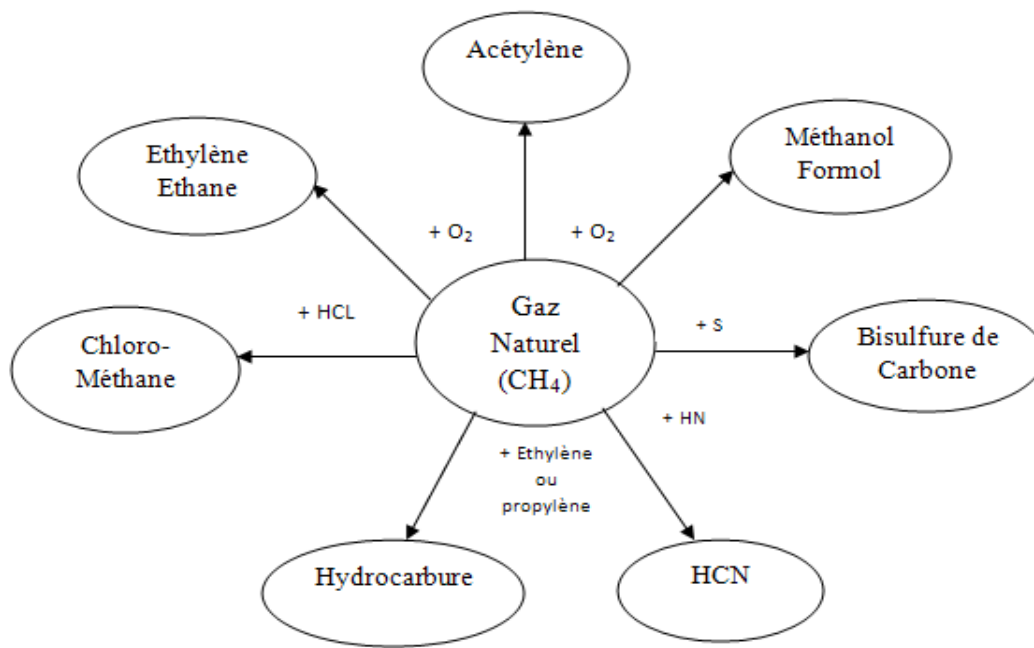


Figure-3 : Différentes voies de conversion directe de méthane [5].

I.1.2 La conversion indirecte du méthane

Actuellement, la seule voie économiquement intéressante pour la valorisation du méthane passe par la formation du gaz de synthèse constitué d'un mélange ($\text{H}_2 + \text{CO}$). Ce dernier, grâce aux progrès spectaculaires de la catalyse, constitue une base pour la fabrication d'une gamme étendue de produits chimiques. L'hydrogène, principal constituant du gaz de synthèse est considéré comme un des vecteurs d'énergie du futur particulièrement intéressant, son utilisation dans des applications mobiles, en particulier pour le transport terrestre est une des clés pour son développement. De plus, il permet la fabrication de l'ammoniac, base d'une puissante industrie des engrais azotés. Il est aussi un agent chimique des réactions d'hydrogénation (oléfines, composés carbonylés, acides....). Il alimentera les piles à combustibles pour des véhicules propres du futur. C'est à la fois un réactif chimique et un vecteur énergétique de l'avenir.

L'ensemble des produits dérivés du gaz de synthèse et présentant un intérêt industriel certain est représenté sur la figure 4.

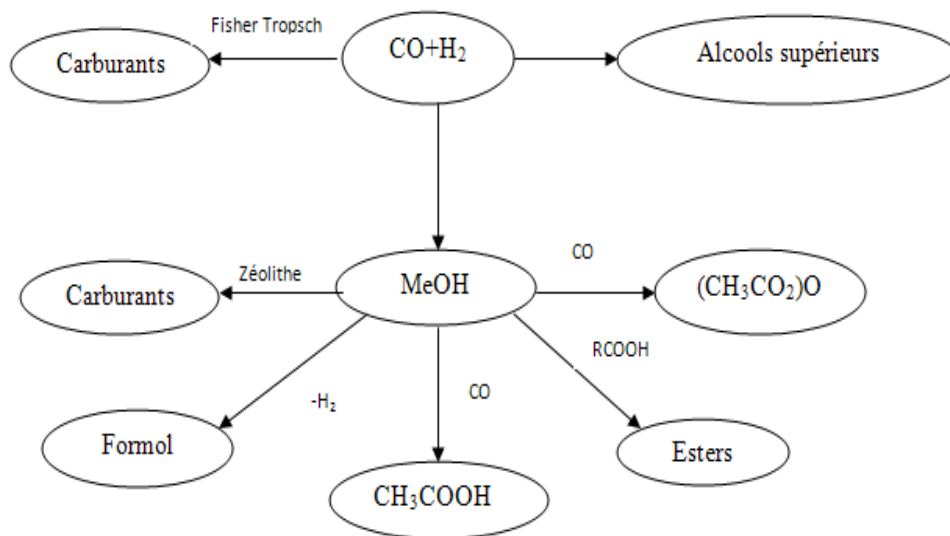


Figure-4 : Gaz de synthèse et ses applications (conversion indirecte du méthane).

Actuellement, les procédés industriels de conversion du méthane en gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) sont résumés dans le tableau-1.

Tableau-1 : Procédés de production du gaz de synthèse à partir du méthane.

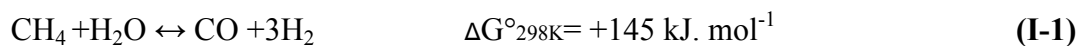
Procédé	Réaction	ΔH_{298K} (kJ/mol)
Reformage sec (CH_4/CO_2)	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (1)	247
Vaporeformage ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (2)	206
Oxy-reformage (CH_4/O_2)	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ (3)	-44
Reformage autothermique	(3) + (2)	

Ainsi, le gaz de synthèse est obtenu à partir du méthane, principal constituant du gaz naturel, via 3 grands procédés catalytiques [13,14] : le reformage à sec, le vaporeformage et l'oxydation partielle. La composition du gaz de synthèse varie selon le procédé de production utilisé [13-15].

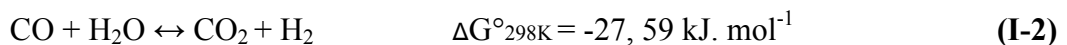
Toutefois, le vaporeformage du méthane reste le procédé le mieux maîtrisé industriellement [13,15].

I.1.2.1 Vaporeformage du méthane (VRM)

La production du gaz de synthèse via le procédé du vaporeformage du méthane reste un problème d'actualité car elle constitue la principale voie de valorisation industrielle du gaz naturel [15,16]. La réaction du gaz naturel avec l'eau, favorisée au plan thermodynamique permet d'obtenir le gaz de synthèse selon les deux réactions :



Cette réaction est accompagnée de la réaction de conversion du monoxyde de carbone appelée Water Gas Shift :



Ces réactions conduisent à un mélange de gaz riche en hydrogène dans lequel le rapport H_2/CO est supérieur à 3. La première étude détaillée de la réaction de steam reforming du méthane a été publiée en 1924 [17]. En 1930, cette réaction a été utilisée pour la première fois à l'échelle industrielle. De nombreuses usines ont été alors construites à travers le monde.

Ce procédé, malgré son importance sur le plan industriel, présente certains inconvénients :

- La réaction de conversion du gaz à l'eau produit des quantités assez importantes de dioxyde de carbone. Le rapport H_2/CO devient supérieur à la valeur optimum requise pour la synthèse de produits chimiques dérivés de $(\text{CO} + \text{H}_2)$ telle que la synthèse de Fischer Tropsch.
- L'utilisation d'un excès d'eau nécessite des températures élevées et une énergie importante, ce qui n'est pas toujours économiquement rentable.
- L'existence de réactions secondaires, moins favorables à la production du gaz de synthèse conduisant à la formation d'un résidu carboné :



La réaction (I-4) est appelée réaction de Boudouard.

I.1.2.2 Reformage du méthane par CO₂ (RMC)

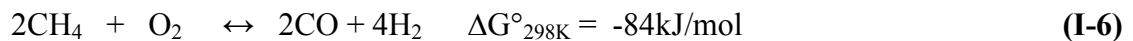
Appelé aussi reformage à sec du méthane, ce procédé est schématisé par la réaction (I-5).



Industriellement, cette réaction est intéressante puisqu'elle permet d'obtenir un rapport H₂/CO proche de l'unité valeur requise pour la synthèse de Fischer-tropsch [18].

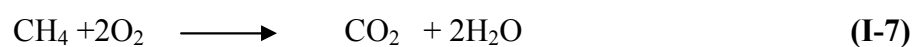
I.1.2.3 Oxydation partielle du méthane

La réaction d'oxydation partielle du méthane représentée par l'équation (I-6) est très exothermique ($\Delta H^\circ_{298} = -44 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et possible thermodynamiquement ($\Delta G^\circ_{298\text{K}} = -84 \text{ kJ/mol}$). La réaction la plus importante de ce procédé est :



Cette réaction présente une bonne sélectivité pour la production du gaz de synthèse de l'ordre de (95% à 98% de CO à 777°C) [19] et un rapport H₂/CO proche de 2, favorable pour la production d'hydrocarbures par synthèse Fischer Tropsch [20].

Cependant, cette réaction est en compétition avec des réactions parallèles favorables à la production du gaz de synthèse et notamment la réaction d'oxydation totale du méthane (I-7) plus exothermique) et plus favorable thermodynamiquement ($\Delta G^\circ_{298} = -341 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta H^\circ_{298} = -811 \text{ kJ/mol}$) :



I.1.2.4 Reformage autothermique

Le reformage autothermique (procédé Topsoe) est un procédé hybride mettant en jeu les réactifs $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ et CH_4/O_2 [21]. Cependant, ce procédé demande une pression de 40-50 bars et un rapport $\text{O}_2/\text{CH}_4=0,55-0,6$ [22,23].

En fonction des rapports O_2/CH_4 et $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, le rapport du mélange H_2/CO peut varier de 2,3 à 3,5 [24]. Ce procédé a pour avantage d'éliminer le dépôt de carbone car celui ci est oxydé par O_2 .

D'une manière générale, le rapport H_2/CO dépendra de la concentration des différents réactifs (CH_4 , H_2O , O_2 et CO_2), de leur pression partielle et de la température [25].

I.2 Catalyseurs de reformage du méthane

La recherche et l'innovation dans la préparation des catalyseurs demeurent importantes au niveau mondial [26]. La majorité des études réalisées dans ce domaine sont consacrées à l'amélioration des systèmes catalytiques existants.

Le choix d'un catalyseur pour une transformation catalytique donnée s'appuie en priorité sur la connaissance de trois propriétés fondamentales :

- l'activité,
- la stabilité,
- la sélectivité.

Il est également conditionné par d'autres propriétés, liées à sa mise en œuvre à l'échelle industrielle, telles que :

- la morphologie (forme et dimension des grains)
- la résistance mécanique (résistance à l'attrition, dureté)
- la porosité (grande surface spécifique, volume poreux, bonne distribution en tailles des pores)
- les caractéristiques thermiques (une bonne conductivité thermique permettra de limiter les gradients de température à l'intérieur des grains et dans un éventuel lit fixe de catalyseur)

I.2.1 Catalyseurs supportés en vaporeformage du méthane

I.2.1.1 Influence du métal

Il est bien établi dans la littérature que les catalyseurs à base de métaux nobles tels que Pt [27,28], Pd [29], Rh [30], Ru [31], Ir [32] sont très actifs et stables pour catalyser les réactions de reformage du méthane. Toutefois, le rhodium reste le métal le plus performant et diminue sensiblement la tendance à la désactivation par dépôt de coke [33-35]. Par ailleurs, les catalyseurs à base de métaux de transition, en particulier Ni, Fe et Co [24, 36,37] s'avèrent aussi être très actifs et sélectifs dans les réactions de reformage du méthane. Leur faible coût comparé à celui des métaux nobles les rend encore plus attrayants [38]. Toutefois, les systèmes catalytiques à base de nickel déposé sur différents supports (α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, SiO₂, MgO....) restent de loin les plus utilisés grâce à leur stabilité dans le temps dans un domaine de température supérieur à 750°C [39,40]. Néanmoins, le seul inconvénient majeur rencontré avec ces catalyseurs est la vitesse de formation de carbone très élevée notamment quand le nickel est déposé sur un support tel que l'alumine Al₂O₃ [13,41].

J.R.Rostrup.Nielsen et coll. ont classé par ordre décroissant les métaux nobles et les métaux de transition selon leur activité spécifique (turnover number (ou frequency) noté T.O.N ou T.O.F) en vaporeformage du méthane (VRM) [42] :



Lors de l'étude de la réaction CH₄/H₂O sur des catalyseurs NiO/ α -Al₂O₃ faiblement chargés en nickel avec des surfaces spécifiques très faibles (< 8 m²/g_{cat}), Salhi [43] a montré que ces systèmes sont très actifs et stables dans un domaine de température (600°C-900°C). Elle a également montré une nette augmentation de l'activité catalytique ainsi qu'une meilleure stabilité dans le temps de ces solides par ajout du cérium en faible quantité (2,5%) [39]. Ce résultat a été attribué aux particules métalliques de nickel fortement dispersées et en interaction avec le cérium. Ces interactions empêcheraient les particules de nickel de s'agglomérer en gros agrégats, sièges d'un dépôt de coke.

Par ailleurs, l'introduction du ruthénium en très faible quantité (< 0,5%) sur des catalyseurs NiO/Al₂O₃ et NiO/MgAl₂O₄ améliore sensiblement les performances catalytiques des solides et diminue fortement le dépôt de coke. Ce résultat serait attribué à la dispersion élevée du ruthénium sur le support qui assisterait la réduction de l'oxyde de nickel NiO [44].

I.2.1.2 Influence du support.

Le choix du support est aussi important que celui du métal. Le support facilite la formation de fines particules métalliques, permet une meilleure dispersion de la phase active et de ce fait offre une grande surface catalytique. Le support n'est pas nécessairement inerte, il peut induire dans certains cas des interactions métal-support qui peuvent affecter positivement l'activité des catalyseurs [45].

N. Laosiripojana et coll [46] ont étudié des catalyseurs à base de nickel déposé sur différents supports (CeO_2 , Ce-ZrO_2 et Al_2O_3) appliqués à la réaction de vaporeformage du méthane. Ils ont montré que le catalyseur Ni/Ce-ZrO_2 (avec un rapport $\text{Ce/Zr}=3/1$) présente les meilleures performances catalytiques : activité catalytique élevée, grande stabilité et meilleure résistance au frittage et par conséquent au dépôt de coke. Ce résultat a été lié aux particules de cérium qui augmentent d'une part, la surface spécifique du matériau catalytique, et d'autre part, créent des interactions Ni-Ce à l'interface du support qui empêcheraient le dépôt de coke sur les particules de Ni .

La réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau menée par Y. Matsumura et coll [47] sur une série de catalyseurs à base de nickel supporté respectivement SiO_2 , Al_2O_3 et ZrO_2 , a montré que le catalyseur Ni/ZrO_2 présente l'activité catalytique la plus élevée dès 500°C contrairement au catalyseur Ni/SiO_2 qui connaît une désactivation rapide liée à la réoxydation par la vapeur d'eau des espèces Ni en NiO . Ces performances catalytiques obtenus sur le catalyseur Ni/ZrO_2 ont été liées aux fortes interactions métal-support Ni-ZrO_2 qui empêcheraient l'oxydation des particules métalliques Ni° en NiO . Par contre, la faible activité enregistrée pour le catalyseur $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ serait liée à la formation de la phase spinelle NiAl_2O_4 difficilement réductible.

De même, J. H. Jeong et coll [44] ont étudié deux systèmes catalytiques à base de nickel sur deux supports différents en l'occurrence, MgAl_2O_4 et Al_2O_3 dans la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau. Ils ont montré que l'activité élevée obtenue avec le catalyseur $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ serait reliée à la dispersion élevée des particules de nickel sur le support MgAl_2O_4 contrairement à $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ qui connaît une désactivation rapide liée à la formation de la phase spinelle NiAl_2O_4 difficile à réduire.

I.2.1.3 Effet de la méthode de préparation des catalyseurs de reformage du méthane

Les propriétés spécifiques d'un catalyseur et surtout sa stabilité sont fortement liées à sa méthode de préparation. Il existe différentes techniques classiques de préparation de catalyseurs supportés qui, selon Perego et Villa (1997), peuvent être classées en deux grandes familles [48] :

- la préparation simultanée du support et de la substance active (bulk catalysts and supports), les éléments actifs sont synthétisés dans la masse de précurseur du support.
- la préparation par imprégnation du support à partir d'une solution contenant le précurseur métallique (immersion).

Les techniques conventionnelles les plus répandues sont d'une part, les procédés de coprécipitation et sol-gel appartenant à la première famille et d'autre part, les procédés d'immersion, correspondant à la deuxième.

Dans le cas du vaporeformage du méthane, deux méthodes sont utilisées : la co-précipitation [49,50] et l'imprégnation [51]. Les données de la littérature montrent que les catalyseurs co-précipités ont une faible stabilité mécanique [52,53], faible résistance au prétraitement réducteur [50] et une faible stabilité chimique [54,55]. En revanche, ils ont une activité catalytique importante, notamment lorsqu'ils sont déposés sur l'alumine [56]. La méthode sol-gel s'avère aussi très intéressante et très performante car elle permet d'obtenir des matériaux à des températures nettement plus basses que celles obtenues avec les méthodes classiques [57].

I.3 Désactivation des catalyseurs.

Certaines substances peuvent réduire ou même anéantir complètement l'activité catalytique du matériau. Ces substances en quantité relativement faibles sont appelées poisons. Ces derniers peuvent se former au cours de la réaction ou sont introduits avec les réactifs. Parmi les phénomènes susceptibles de provoquer la dégradation des performances d'un catalyseur on peut citer :

- l'agglomération des particules métalliques de nickel (formation de gros agrégats) qui conduit au phénomène de frittage.
- le dépôt de carbone.
- l'empoisonnement par des composés soufrés.

I.3.1 Désactivation des catalyseurs par frittage et/ou par interaction de type métal support.

Il est bien admis dans la littérature qu'une dispersion élevée des espèces métalliques limite la désactivation du catalyseur par frittage [19]. Pour pallier cet inconvénient, différentes solutions ont été envisagées pour réduire le frittage et éviter la croissance de la taille des particules métalliques. Le frittage de la phase active se traduit par un changement de la morphologie du catalyseur sous l'influence de plusieurs paramètres tels que le temps [58], la température [59,60] et la nature de la phase active [61]. Les particules métalliques initialement bien dispersées, voient leur taille augmenter [62] provoquant ainsi une perte d'activité. Le frittage peut être d'origines thermique ou chimique. Les catalyseurs de type Ni/Al₂O₃ connaissent en cours de réaction de reformage du méthane une baisse d'activité liée au phénomène de frittage, au delà d'une température de réduction de 500°C [63,64]. De plus, ils connaissent après calcination aux hautes températures un phénomène d'interaction entre l'oxyde de nickel et l'alumine de type SMSI (Strong Metal Support Interaction), conduisant à la formation d'un spinelle NiAl₂O₄ [65-70] stœchiométrique ou non selon la réaction suivante:



La formation de la structure spinelle risque de modifier la stabilité de la matrice originale [71] et la phase devient alors difficilement réductible [72].

La formation de NiAl₂O₄ résulterait de l'adsorption des ions Ni sous forme de NiO à la surface de Al₂O₃. Le nickel s'adsorberait sur l'oxygène du support, site basique de Lewis et les sites acides de l'aluminium adsorbent quant à eux, l'oxygène de NiO selon le schéma suivant:

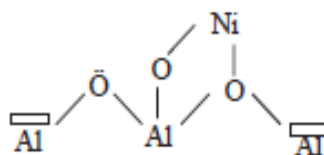


Figure-5 : Formation de la phase spinelle (théorie de Lewis) [73].

L'activité catalytique du spinelle a été longtemps controversée. En effet, certains auteurs décrivent cette phase qui se forme lors de la calcination à des températures élevées des

catalyseurs NiO/Al₂O₃, comme responsable du phénomène de frittage et de coke [74-76]. D'autres auteurs présentent ce matériau comme source d'une activité catalytique élevée. En effet, cette forte activité serait liée à la phase spinelle qui après réduction, induirait des particules de nickel fortement dispersées et en forte interaction avec le support [77]. Ces interactions empêcheraient la formation de gros agrégats de nickel qui favoriserait vers un dépôt carboné.

Par ailleurs, certains auteurs [75], pour éviter l'interaction entre l'oxyde de nickel et le support Al₂O₃, ont introduit l'oxyde de lanthane qui semble inhiber sensiblement l'effet d'interaction Ni-support. Ceci serait attribué au grand diamètre des ions La³⁺ qui empêcherait la diffusion des ions Ni⁺² dans les sites vacants de l'alumine et conduirait à la formation d'oxyde mixte La-Ni (perovskite LaNiO₃) ou à des microcristallites de NiO séparés par l'oxyde de lanthane La₂O₃. D'autres travaux effectués sur des systèmes catalytiques à base de Ni/ α -Al₂O₃ testés dans la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau, ont montré que l'adjonction du Ru empêcherait le SMSI entre le NiO et alpha-alumine. Ce résultat serait attribué à la forte dispersion du Ru à la surface de l'alumine faisant barrière à l'interaction Ni-Al₂O₃. De plus, la présence du Ru diminue sensiblement la formation de coke [44].

D'autre part, certains travaux de recherche ont privilégié des supports de grande surface avec des porosités bien définies (Silice SBA-15) [78], d'autres se rapportent à des systèmes catalytiques présentant initialement une distribution homogène du métal dans une structure définie, qui conduisent, après une réduction appropriée, à la formation de particules métalliques stables bien dispersées [79-85]. Dans ce cas, le métal réduit reste en interaction très forte avec la structure initiale partiellement transformée. Cette forte interaction empêcherait la coalescence des particules métalliques en réduisant leur mobilité à la surface. Ce type de catalyseurs a été qualifié « d'intelligent » [79].

I.3.2 Désactivation par dépôt de coke.

Toute réaction catalytique mettant en jeu un hydrocarbure en présence d'un résidu hydrocarboné à la surface du catalyseur appelé « coke ». Ce dernier devient alors non désorbable dans les conditions opératoires. Toutefois, les remèdes à la désactivation, s'ils existent, ne peuvent être que des conséquences de la compréhension du mécanisme de la formation du coke. Les quantités de coke déposé et sa nature dépendent du catalyseur, des réactifs utilisés et des conditions expérimentales. En se déposant ainsi à la surface du catalyseur, le coke contribue en vertu de ses caractéristiques chimiques propres, d'une part à

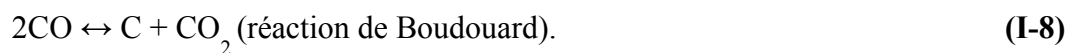
modifier la quantité des sites actifs et d'autre part à masquer une proportion croissante de ceux-ci aux réactifs. Il en résulte ainsi une chute rapide de l'activité du catalyseur et l'augmentation de la pression dans le réacteur en bloquant le passage du fluide.

Les deux principales réactions responsables de l'accumulation de carbone à la surface du catalyseur dans les réactions de reformage du méthane sont:

- le craquage du méthane (décomposition) [86-89].



- la dismutation du monoxyde de carbone [73, 90].



La quantité de carbone formé ainsi que sa nature dépendent de plusieurs paramètres tels que: le métal, le support, les interactions métal-support, la dispersion de la phase active et la température de la réaction. Selon les données de la littérature [91,92], une augmentation de la température de réaction entraînerait une diminution du dépôt de coke. Cependant, une température de réaction trop élevée n'est pas toujours sans inconvénient. En effet, pour de nombreux supports, la surface spécifique diminue par frittage à haute température, entraînant ainsi une baisse de la dispersion de la phase métallique. Cette dernière semble un facteur déterminant dans l'accumulation du carbone à la surface du catalyseur.

Pour limiter la formation de coke, il est possible d'agir au départ soit sur la composition du mélange réactionnel en augmentant légèrement les rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, CO_2/CH_4 et O_2/CH_4 (par rapport à la stœchiométrie de la réaction) soit sur la dispersion de la phase active. En effet, une dispersion élevée inhiberait sensiblement la formation de coke.

Dans le cas du vaporéformage du méthane, il a été mis en évidence que l'utilisation d'un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ supérieur ou égal à 3 réduit fortement le dépôt de carbone [18,75] selon la réaction suivante:



I.3.3 Elimination du carbone

Afin de maintenir les propriétés chimiques d'un catalyseur à un niveau acceptable, il apparaît nécessaire de procéder à l'élimination fréquente du coke formé. La régénération du catalyseur peut s'effectuer selon plusieurs procédés :

I.3.3.1 Gazéification

Cette technique consiste à gazéifier le carbone soit par de l'oxygène [93], l'hydrogène [94,95], le dioxyde de carbone [96] ou par de la vapeur d'eau. L'eau semble l'agent le plus efficace pour la gazéification du carbone.

Dns le cas du reformage du méthane à la vapeur d'eau, le procédé de gazéification consiste à utiliser un rapport H_2O/CH_4 supérieur ou égal à 3 [97-99].



I.3.3.2 L'adjonction de substance alcaline

Les oxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux régulent la réaction de déshydrogénation des hydrocarbures et inhibent la progression de la polymérisation thermique vers un dépôt de carbone [100]. Cette méthode, repose sur le fait que le carbone se dépose sur des sites acides que les additifs basiques font disparaître en les neutralisant. De nombreux chercheurs ont étudié l'effet des additifs tels que les oxydes alcalino-terreux MgO et CaO [101-104] sur des catalyseurs à base de nickel. En effet, il a été montré que l'adjonction de ces promoteurs augmente considérablement les performances catalytiques des systèmes et diminue fortement le dépôt de carbone.

Hou et coll. [105] ont montré que l'ajout de Ca et K sur des catalyseurs NiO/Al_2O_3 augmente l'activité catalytique ainsi que la stabilité des systèmes. De plus la présence de ces éléments favorise la formation de la phase spinelle $NiAl_2O_4$ qui après réduction, induirait des particules métalliques de nickel en interaction forte avec le support qui inhiberaient par conséquent le dépôt de carbone.

I.4 Supports réfractaires utilisés en reformage du méthane

La production du gaz de synthèse par vapocraquage catalytique est catalysée par des solides à base de nickel déposés sur des supports réfractaires qui sont soit un mélange d'aluminate et de silicate de calcium soit des oxydes de magnésium et d'aluminium [106-108]. Cependant, l'évolution des conditions du reformage du méthane à la vapeur d'eau sous pression a conduit à éliminer les catalyseurs à base de silice au profit des catalyseurs réfractaires à base d'alumine alpha ($\alpha-Al_2O_3$) dits catalyseurs céramiques très résistants aux chocs thermique notamment [109,110]. L'alumine présente des phases de transition qui existent dans un large domaine de température. L'alumine-alpha est la phase finale que l'on peut extraire à partir de toutes les phases primaires (Gibbsite, Boehmite, Bayerite). Elle se

forme à très haute température (1000 °C - 1200 °C). Sa structure est hexagonale, compacte, dense et stable en comparaison avec les autres phases (δ , γ , η , ...) [111]. L'alumine est largement utilisée dans l'industrie des céramiques, des réfractaires, des abrasifs et dans la catalyse en tant que support et composé actif. C'est un matériau très stable et très résistant. Il est classé juste après le diamant en terme de dureté et de stabilité à haute température de travail (température de fusion légèrement supérieure à 2000 °C). La surface de l'alumine se compose d'une combinaison des ions d'aluminium et d'oxygène qui ont chacun un nombre de coordination plus bas que celui qui existe dans le volume. Ces ions superficiels constituent des sites vides qui sont toujours occupés à la température ambiante par des groupements hydroxyle résultant de l'adsorption dissociative de l'eau ou par les molécules d'eau. Ceci les renvoie à un état de coordination normale octaédrique ou tétraédrique pour les ions aluminium et octaédrique pour les ions oxygène. La déshydratation et la déhydroxylation de la surface de l'alumine cause l'apparition d'oxygène insaturé (site de Lewis basique) et d'aluminium (site de Lewis acide) et la surface acquiert ainsi des propriétés catalytiques dans un certain nombre de réactions [111,112]. L'alumine est un oxyde amphotère : il peut agir comme base faible en milieu acide et comme acide faible en milieu basique. Cette dernière caractéristique est très importante pendant l'étape d'imprégnation des ions précurseurs du métal. En effet, la surface de l'alumine forme en milieu basique des ions aluminate, qui, d'après le principe de neutralité, sont compensés par une couche de cations de la base et du métal avec des charges opposées autour des particules d'alumine. Après réduction, leur thermostabilité est favorable au maintien des particules des matériaux catalytiques finement dispersées et séparées les unes des autres pendant la réaction. Elle empêche ainsi les phénomènes spontanés d'agglomération et de coalescence (sintering).

I.5 Mécanisme de la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau

La cinétique de la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau sur catalyseurs Ni/Al₂O₃ a fait l'objet de plusieurs études et la majorité d'entre elles propose l'étape correspondant à l'adsorption du CH₄ comme étant celle de l'étape limitant la vitesse de la réaction. Ross et Steel [25, 75,113], en supposant que les produits de la réaction n'affectent pas la vitesse, ont montré que la vitesse de réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau sur catalyseur Ni/Al₂O₃ s'écrit :

$$V = - d P_{CH_4}/dt = k . P_{CH_4} . P_{H_2O}^{-0.5}$$

L'ordre partiel négatif de l'eau indique que celle-ci est en compétition avec CH_4 au niveau des sites actifs. Les deux auteurs considèrent l'étape correspondant à l'adsorption dissociative du CH_4 comme l'étape limitant la vitesse de la réaction et proposent le mécanisme suivant (Figure 5) :

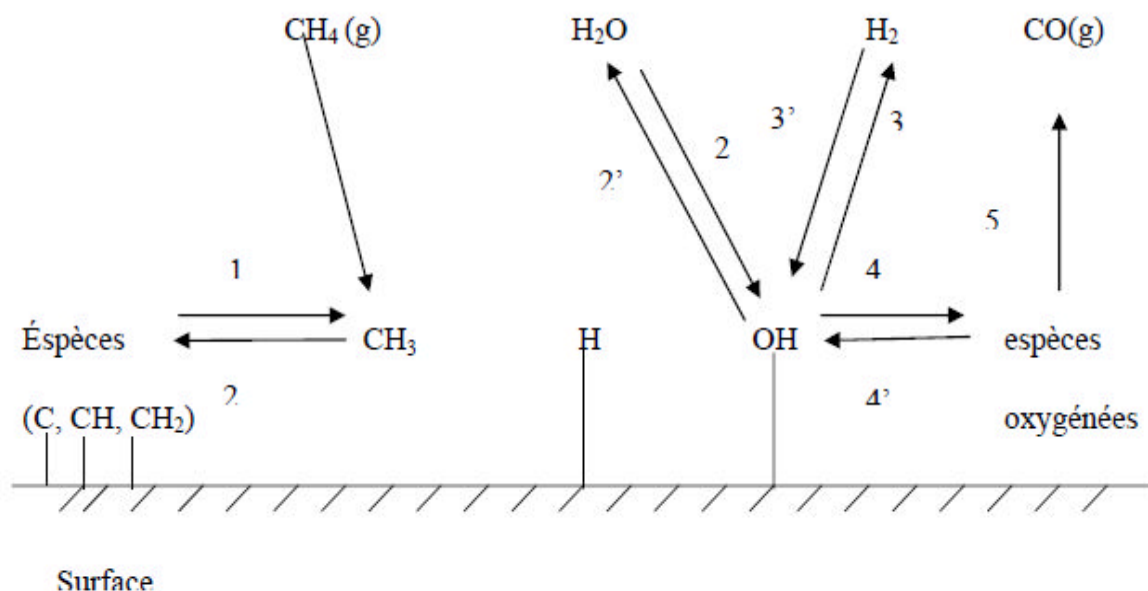


Figure-5: Schéma illustrant le mécanisme de reformage du méthane à la vapeur d'eau [113].

Le méthane et l'eau s'adsorbent compétitivement sur le nickel. Les ordres partiels de la réaction dépendent du support qui intervient probablement dans la dissociation de l'eau [113,114].

I.6 Objectifs du travail

Ce travail a pour objectif principal d'étudier des catalyseurs à base de nickel déposé sur alumine alpha dans la réaction de vaporeformage du méthane ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$). Il est évident que le nickel reste le métal le plus adéquat pour les réactions de reformage du méthane grâce à ses performances catalytiques élevées en dépit des conditions drastiques de travail à l'échelle industrielle ($T > 800^\circ\text{C}$, $P = 20\text{bars}$). Toutefois, l'inconvénient majeur rencontré avec ce métal est la vitesse de formation de carbone très élevée empoisonnant rapidement le catalyseur notamment quand Ni est déposé sur un support tel que l'alumine. Cet empoisonnement nécessiterait des arrêts fréquents des installations par leur bouchage. De ce fait, la

régénération du catalyseur devient quasi impossible. Au regard de la problématique de la réaction de reformage, il est nécessaire de développer des systèmes catalytiques judicieux afin de pallier les inconvénients liés aux hautes températures de réaction et au dépôt de carbone.

Pour cela, nous avons préparé des systèmes catalytiques $x\%NiO/\alpha-Al_2O_3$ élaborés par une nouvelle méthode de préparation développée au laboratoire de chimie du Gaz Naturel appelée : imprégnations successives. Cette méthode de préparation adéquate, permettrait d'obtenir une bonne dispersion de la phase active (Ni^0) sur le support $\alpha-Al_2O_3$ et de la préserver le plus longtemps possible au cours de la réaction de reformage du méthane. Cette dispersion se traduit par de fortes interactions métal-support. Ces dernières ont pour objectif de contrôler la taille des particules métalliques, de diminuer la formation ultérieure de coke et de permettre une régénération du système catalytique.

Références bibliographiques

- [1] Gaz naturel : L'énergie de demain, <http://www.gaz-naturel.ch>.
- [2] J.A.Lercher, J.H.Bitter, A.G.Steghuis, J.G.Van Ommen, K.Seshan, Environmental. Catal. Imperial College Press, London (1999) 103.
- [3] Fiche 2.3, Source: IFP, Révision: avril 2007.
- [4] J.O.M .Fox. Catal.Rev.Sci.Eng. **35**(2) (1993)169.
- [5] P.Chaumette,Rev.IFP. Vol.51(N°5),Sept-Oct 1996.
- [6] A.Chauvet,P.Leprince , J.P.Catry. Hydrocarbon Proces **39** (1994).
- [7] M.J.Brown , N.D.Parkyns. Catal.Today **8** (1991) 305.
- [8] S.J.Lee, S.T.Oyama. Catal.Rev.Sci.Eng. **30** (1988) 249.
- [9] E.E.Wolf . Catalysis Series, Van Nostrand Rein Hold, New York. Ed (1992).
- [10] T.Koert, P.A.Leclercq, R.A.Van Santen. J.Am.Chem.Soc. **114** (1992) 7272.
- [11] K.Othmer. "Encyclopedia of Chemical Technology", (2nd End.), Wiley Ed., New York **1** (1963) 171.
- [12] Ullman, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Technology 5th Ed., VCH, Weinheim **1** (1989) 97.
- [13] N.V. Parizotto , K.O. Rocha , S. Damyanova , F.B. Passos , D. Zanchet , C.M.P. Marc, J.M.C. Bueno. Appl. Catal A: General **330** (2007) 12.
- [14] K.Tomishige. J.Jpn, Petrol.Inst. **50** (2007) 287.
- [15] J. Requies , V.L. Barrio , J.F. Cambra , M.B. G.Mez , P.L. Arias , V. La Parola , M.A. ,J.L.G. Fierro. Fuel **87** (2008) 3223.
- [16] Jean-Marie Klein, M.Hénault, C. Roux, Y.Bultel, S. Georges. J.Powder.Sources **193** (2009) 331.
- [17] J.J.Dell'Amico. Petrol et Techniques **333** (1987) 18.
- [18] E.Adolfo. C. Luna, E.Maria. Iriarte. Appl. Catal A: General **343** (2008) 10.
- [19] W.J.M.Vermeiren, E.Blomsma, P.A.Jacobs. Catal.Today **13** (1992) 427.
- [20] F.Fischer, H.Tropsch, Breen Stoff. Chem. **3** (1928) 39.
- [21] J.Topp.Jorgensen. Petrol et Techniques **333** (1987) 11.
- [22] J.P.Arlie, J.P.Cario, Ph.Courty, A.Forestiere, PH.Travers. Proc.6th.Int.Symp. On Alcohol Fuel. Tech.Ottawa Canada **2** (1984) 92.
- [23] Ph.Courty, P.Chaumette. Energy Progress **7** (1987) 23.
- [24] J.R.Rostrup-Nielsen, Catal.Today **18** (1993) 305.
- [25] D.Dissanayake, M.P.Rosynek, K.C.C.Khzas, J.H.Lansford. J.Catal. **132** (1991) 117.

- [26] P.Leprince, « Procédés de transformation », Paris, Edit Tech (1998).
- [27] J. Wei, E. Iglesia. J. Phys. Chem. B. **108** (2004) 409.
- [28] S.M. Stagg, E.Romeo, C.Padro, D.E.Resasco. J. Catal. **41** (1998) 256.
- [29] R. Craciun, W. Daniell, H. Kno.Zinger. Appl. Catal A:General **230** (2002) 153.
- [30] J. Wei, E. Iglesia. J. Catal. **225** (2004) 116.
- [31] J. Wei, E. Iglesia. J. Phys. Chem. B. **108** (2004) 7253.
- [32] J. Wei, E. Iglesia. Phys. Chem.B. **6** (2004) 3754.
- [33] C.Tsang, J.B. Claridge , M.L.H. Green. Catal. Today **23** (1995) 3.
- [34] J.R. Rostrup-Nielsen , J.H. Bak-Hansen. J. Catal. **144** (1993) 38.
- [35] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A. K. Cheetam , A.T.Ashcroft. Catal.Today **13** (1992) 417.
- [36] J. Wei, E. Iglesia. J. Catal. **224** (2004) 370.
- [37] J.A.C.Dias, J.M.Assaf. J. Powder Sources **146** (2005) 139.
- [38] A.T. Ashcroft, A. K. Cheetam, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon. Nature **352** (1991) 225.
- [39] N.Salhi,A.Boulahouache, Z.Rassoul,O.Cherifi, MM.Bettahar. J. Soc. Alg. Chem. **4** (1994) 39.
- [40] N. Salhi, A. Boulahouache, Z.Rassoul,O.Cherifi, MM.Bettahar. Actes du 3^{ème} Colloque Franco Maghrébin de Catalyse, Rabat (1996) 416.
- [41] G.R.Gavalas.C.Phichitkul, G.E.Voeckst. J. Catal. **88** (1984) 54.
- [42] J.R.Rostrup- Nielsen. J.Catal, **31** (1973) 173.
- [43] N.Salhi. Thèse de Magister, USTHB, Alger 1993.
- [44] J.J Hyeok , J.L Won, D.S Joo, S.Yutaek, W.Y Lai, D.L Ki, D.K Hyun. Appl. Catal A: General **302** (2006) 151.
- [45] T.Wang, L.D.J.Schmidt. Calal. **70** (1981) 187.
- [46] N. Laosiripojana, D. Chadwick, S. Assabumrungrat. J.Chem.Eng. **138** (2008) 264.
- [47] Y. Matsumura, T. Nakamori. Appl. Catal A: General **258** (2004) 107.
- [48] L.Barthe. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France (2007).
- [49] J.R.Rostrup-Nielsen. Catal.Technish Forlag, Copenhagen 1975.
- [50] O.Clause, M.Gazzano, F.Tifiro, A.Vaccari, L.Zatorski. Appl.Catal. **73** (1991) 217.
- [51] G.Van.Veen, E.C.Krissineb, E.B.M.Dorsbrg, J.R.Ross, L.L.Van Reijen. React.Kinet. **9** (1979) 143.
- [52] H.Futami. Patent, 4,215 (1980) 99.

- [53] J.R.H.Ross, R.M.Sambrook, G. Poncelet, P.Grange. P.A.Jacobs,Editors, Elsevier Amsterdam (1993) 291.
- [54] Z.Zhang, X.E.Verykios. J.Chem.Soc,Chem.Comm. **23** (1995) 71.
- [55] J.R.H.Ross, M.C.Steel, A.Zeini-Isfahani. J.Catal. **52** (1978) 280.
- [56] L.A.M.Hermans, J.W.Greens."Preparation of catalysts II "B.Delmon (Editors) Elsevier (N°9), 1979.
- [57] S.Bouglimina. Thèse de Magister, USTHB, Alger (1996).
- [58] T.Numaguchi, K.Shoji, S.Yoshida. Appl.Catal A: General **133** (1995) 241.
- [59] P.H.Bolt, F.H.P.M.Habracken, J.W.Ges. J.Catal. **151** (1995) 300.
- [60] J.T.Richardson, J.G.Grump. J.Catal. **57** (1979) 417.
- [61] P.Ferreirapario, A.Guerrero, I.Rodriguez.Ramos. Appl.Catal A: General **170** (1998) 177.
- [62] C.H.Bartholomow, R.B.Pannel, R.W.Fowler. J.Catal. **79** (1983) 79.
- [63] P.H.Bolt, F.H.P.M.Habracken, J.W.Geus. J.Catal. **151** (1995) 300.
- [64] E.Ruckenstein, S.H.Lee. J.Catal. **86** (1984) 457.
- [65] J.Seched, A.Carlsson, T.V.W.Janssens, P.L.Hansen , A.K.Datye. J.Catal. **197** (2001) 200.
- [66] A.M.Gadalla , B.Bower. Chem.Eng.Sci, **329** (1988) 3049.
- [67] Y.Guang. Chen , Jie Ren. Catal.Lett. **29** (1994) 39.
- [68] A.Al-Ubaid , E.E.Wolf. Appl.Catal. **40** (1988) 73.
- [69] Li.Chiuping, Y-Wen.Chen. Thermochemica Acta **256** (1995) 457.
- [70] J.M.Rynkowski, T.Paryczak, M.Lenik. Appl.Catal A: General **106** (1993) 73.
- [71] A.Cimino, M.Lo.Jacono, M.Schiavello. J.Phys.Chem. **79** (1975) 243.
- [72] I.Zhang , J.Ling Y.Chen. J.Chem.Soc.Faraday.Trans **80** (1992) 497
- [73] N.Keghouche, S. Chettibi, F. Latreche, M.M. Bettahar, J. Belloni, J.L. Marignier. Rad. Phys. Chem. **74** (2005) 185.
- [74] A.K.Bhattacharyya, W.E.Cornier, G.M.S.Woltermann. Patent 4, **728** (1988) 635.
- [75] N. Salhi. Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, Alger (2006).
- [76] A.Slagtern, U.Olsbye, R.Blom, I.M.Dahl et H.Fjellvag. Appl.Catal A:General **145** (1996) 375.
- [77] R.Shiozaki, A.G.Andersen, T.Hayakawa, S.Hamakawa, K.Suzuki, M.Shimizu, K.Takchira. J.Chem.Soc.Faraday. Trans **93** (1997) 3235.

- [78] A.T.Aschcroft, A.K.Cheetham, M.L.H.Green, C.P.J.Grey. *J.Chem.Soc.Comm.* **222** (1989) 1667.
- [79] P.Ganguly, G.Demazeau, J.M.Dance, P.Hagenmuller. *Solid.State.Comm.*, **7** (1990) 617.
- [80] C.Petit, A.Kiennemann, P.Chaumette, O.Clause. Brevet d'IFP **U.S.5447705** (1995).
- [81] H. Provendier. Thèse ULP, Strasbourg 1998.
- [82] R.Blom, I.Sahl, A.Slagtern, B.Sortland, A.Spjelkavik, E.Tangstad. *Catal.Today* **21** (1994) 534.
- [83] L.Bedel. Thèse ULP, Strasbourg 2002.
- [84] N. Salhi, C. Petit, A. C. Roger, A. Kiennemann, S. Libs, M. M. Bettahar. *Catal. Today* **113** (2006) 187.
- [85] H.Djaïda. Thèse de Doctorat d'état, USTHB, Alger 2007.
- [86] A. M. O'Connor, Y. Schurman. *Catal.Today* **115** (2006) 191.
- [87] Z.Hou, O. Yokota, T.Tanaka, T.Yashima. *Appl.Catal A: General* **253** (2003) 381.
- [88] J.A.C.Dias, J.M.Assaf. *Catal. Today* **85** (2003) 59.
- [89] S.S. Maluf, E.M. Assaf. *Fuel* **88** (2009) 1547.
- [90] S.Therdthianwong, C.Siangchin, A.Therdthianwong. *Fuel Pross. Tech.* **89** (2008) 160.
- [91] Shaobin Wang, G.Q.M.Lu. *Appl. Catal B: Environ* **16** (1998) 269.
- [92] J.Santamaria, A.Monzon, M.Berbegal, R.Haghes. *Chem.Eng.Sci.* **46** (1991) 11.
- [93] C.Royo, J.M.Predices, A.Monzon, J.Santamaria. *Ind.Eng.Chem.Res.* **35** (1996) 1813.
- [94] J.G.McCarty, H.Wise. *J.Catal.* **57** (1979) 406.
- [95] Z.L.Zhang, X.E.Verykios. *Catal.Today* **21** (1994) 589.
- [96] A.Fonseca, E.M.Assaf. *J.Powder.Sources* **142** (2005) 154.
- [97] C. Li, K.Yao, Ji.Liang. *Appl.Catal A: General* **261** (2004) 221.
- [98] F.Frusteri, F.Arena, G.Calogero, T.Torre, A.Paramaliana. *Catal. Commun.* **2** (2001) 49.
- [99] T.Borowiecki, W.Gac, A. Denis. *Appl. Catal A: General* **270** (2004) 27.
- [100] T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, T. Mori. *Appl. Catal A:General* **144** (1996) 111.
- [101] A.A. Lemonidou, M.A. Goula, I.A. Vasalos. *Catal. Today* **46** (1998) 175.
- [102] J.C.Rodriguez, E.Romeo, J.L.G.Fierro, J.Santamario, A.Monzon. *Catal.Today* **37** (1997) 169.
- [103] T.Borowiecki, D.Andrzej, Wojciech Gac, R.Dziembaj, Z. Piwowarska, M.Drozdek. *Appl. Catal A: General* **274** (2004) 259.

- [104] J.T.Richardson, M.V.Twigg. Appl. Catal A: General **167** (1998) 57.
- [105] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima. Catal. Lett. **87** (2003) 37.
- [106] K.Yoshida, N.Begum, S-ichi.Ito, K.Tomishige. Appl. Catal A: General **358** (2009) 186.
- [107] G.R.Gavalas.C.Phichitkul, G.E.Voeckst. J. Catal. **88** (1984) 54.
- [108] K.E.Sedor, M.M.Hussain. J Chem Eng. **86** (2008) 323.
- [109] P.Gayán, L.F.Diego, F.García-Labiano, J.Adánez, A.Abad, C.Dueso. Fuel **87** (2008) 2641.
- [110] M.Azar. Thèse de Doctorat, Lyon, France 2009.
- [111] J. P. Brunelle. Appl. Chim. **50** (1978) 1211.
- [112] A. B. Stiles. "Catalyst Supports and Supported Catalysts", Butterworth Publishers,USA (1987).
- [113] J.R.H.Ross, M.C.Steel, J.Chem.Soc.Faraday.Trans 1,**169** (1973) 10.
- [114] J.Miah. Thèse Lyon (1974).

Chapitre II
Préparation et
caractérisation des
catalyseurs

II.1 Introduction

Pour préparer un catalyseur performant, il est nécessaire de définir une méthode de préparation permettant de tirer le meilleur parti possible des agents actifs sélectionnés. En effet, la méthode de préparation permet d'accéder à une structure, une texture et ou une morphologie particulière du catalyseur.

Pour les catalyseurs métalliques supportés, une bonne dispersion de la phase active sur un support constitue notre principal objectif. Nous voulons de plus préserver cette dispersion dans les conditions de la réaction. Pour cela, nous aurons besoin de développer une méthodologie particulière de préparation qui augmenterait la dispersion de la phase active. Cette dispersion peut se traduire par une forte interaction métal-support qui permettrait de contrôler la taille des particules métalliques, de diminuer la formation ultérieure de coke et de régénérer le catalyseur. Notre choix s'est porté sur la méthode d'imprégnations successives. Cette méthode a été développée au laboratoire de chimie du Gaz Naturel (LCGN) et appliquée à la catalyse avec des systèmes de type $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Les systèmes $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ élaborés par cette technique seront comparés à leurs homologues préparés par imprégnation classique (simple).

II.2 Procédé d'imprégnation par voie liquide

Le procédé d'imprégnation par voie liquide ou « humide » est le procédé le plus utilisé pour la préparation de catalyseurs supportés. Cette technique de synthèse peut se décomposer en plusieurs opérations unitaires telles que :

- l'imprégnation,
- la filtration,
- le séchage,
- la calcination.

Chacune de ces étapes est détaillée ci après.

II.2.1 L'imprégnation

Il est à noter que l'imprégnation de la phase active peut être précédée d'une étape de préparation du support: traitement thermique, élimination de l'air contenu dans les pores des particules par passage sous un courant de vapeur de solvant.

L'imprégnation par voie humide consiste en la mise en contact du support avec la solution contenant le précurseur métallique pendant un temps donné [1]. Elle peut être mise en oeuvre de deux façons selon la quantité de la solution contenant le précurseur métallique employée : soit par plusieurs imprégnations successives, soit par imprégnation par une solution dont la concentration en précurseur est en excès.

II.2.1.1 Imprégnation classique

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

II.2.1.2 Imprégnations successives

Cette technique est essentiellement utilisée pour l'imprégnation de support dont la taille des particules est de l'ordre de quelques millimètres. La solution contenant le précurseur métallique à une concentration appropriée et la quantité de liquide utilisée correspond exactement au volume poreux du support, afin de remplir tous les pores de liquide. Il n'y a alors pas de perte de précurseur, mais plusieurs imprégnations sont nécessaires pour obtenir une teneur en métal élevée [2]. Cette opération peut être réalisée en mode continu ou discontinu. Pour augmenter la teneur en métal, on peut renouveler l'opération après une étape de séchage et/ou calcination du produit déjà imprégné.

II.2.2 Filtration

Cette technique permet la séparation de solides de la solution mère.

II.2.3 Séchage

L'opération de séchage consiste à éliminer le solvant contenu dans le solide. Dans la plupart des cas, le solvant utilisé est l'eau dont l'inconvénient majeur est son enthalpie de vaporisation élevée. Pour cette raison, avant de réaliser le séchage proprement dit, des moyens mécaniques de séparation solide-liquide sont employés (filtration, centrifugation) afin d'éliminer une grande partie du solvant.

II.2.4 Calcination

La calcination consiste à transformer le précurseur métallique déposé en oxyde sous atmosphère oxydante, le plus souvent sous air à des températures variant entre 200 et 1200°C. Une température trop élevée pourrait entraîner le frittage du métal et/ou du support, ce qui conduit à une diminution de la surface spécifique et probablement celle de l'activité catalytique du matériau.

Il est à noter que la température et la nature de l'atmosphère ambiante [3] peuvent avoir un effet non négligeable sur la dispersion des éléments actifs. Par ailleurs, la calcination peut être dans certains cas accompagnée d'une étape d'activation/réduction.

II.3 Préparation des catalyseurs.

Deux catalyseurs à base de nickel déposé sur alumine-alpha (10%NiO/ α -Al₂O₃) ont été préparés par la méthode d'imprégnations successives du support par une solution de nitrate de nickel Ni(NO₃)₂·6H₂O et du support par un mélange contenant du nitrate de nickel et de l'ammoniac NH₃ respectivement.

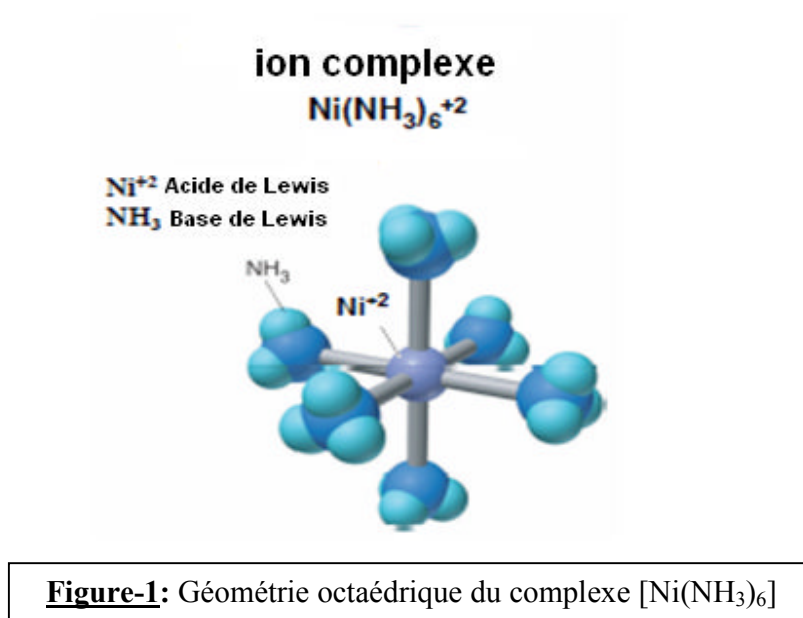
Nous avons ajouté de l'ammoniac pour complexer les ions sous forme de [Ni(NH₃)₆]²⁺. Les ions complexés [Ni (NH₃)₆]²⁺ occuperont un espace plus grand et pourraient être mieux dispersés sur le support grâce à leur volume important comparé à celui de l'ion Ni²⁺ [4].

Les deux matériaux ainsi préparés ont été respectivement comparés avec leurs homologues préparés par imprégnation classique (une seule imprégnation).

II.3.1 Généralités sur le complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

Un ion complexe est une espèce composée d'un ion d'un métal de transition (acide de Lewis) entouré de ligands (base de Lewis).

La géométrie octaédrique du complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ est représentée sur la figure 1. Sa constante de formation est de $K_f = 5,6 \cdot 10^8$ à 25°C .



II.3.2 Description des étapes de préparation

II.3.2.1 Imprégnation classique

L'imprégnation classique consiste à imprégner l'alumine-alpha en la mettant en suspension dans un excès d'une solution aqueuse du sel métallique $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureté 97%) et/ou dans un excès d'une solution ammoniacale (pureté 30%). La solution est mise sous agitation. Le support imprégné est séché jusqu'à évaporation à sec sous agitation. Pour parfaire le séchage, nous avons placé la poudre résultante à l'étuve thermostatée à $45-50^\circ\text{C}$ pendant une nuit. Nous avons ensuite calciné le précurseur catalytique à une température $T=700^\circ\text{C}$ pendant 2

heures. La montée en température entre 25°C et 700°C s'effectue avec une vitesse de chauffage $R_p=5^\circ\text{C}/\text{mn}$. Après calcination, nous avons passé les grains des catalyseurs au tamis (0,200 < granulométrie < 0,315 mm).

II.3.2.2 Imprégnations successives

L'imprégnation successive consiste à imprégner l'alumine-alpha en la mettant en suspension dans un excès d'une solution aqueuse du sel métallique $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureté 97%) et/ou dans un excès d'une solution ammoniacale (pureté 30%). Le support imprégné est mis sous agitation pendant une heure, filtré puis séché à l'étuve à 45-50°C pendant une nuit. Le précurseur catalytique est ensuite calciné à une température $T=350^\circ\text{C}$ pendant 2 heures ($R_p = 5^\circ\text{C}/\text{mn}$). Le catalyseur ainsi obtenu est imprégné à nouveau par la solution du filtrat récupéré lors de la première filtration, séché à l'étuve à 45-50°C pendant une nuit puis calciné à nouveau à 350°C pendant 2 heures. Ces opérations ont été répétées cinq fois suivies d'une calcination finale à 700°C pendant 2 heures avec une vitesse de chauffage $R_p=5^\circ\text{C}/\text{mn}$. Une granulométrie comprise entre 0,200 mm et 0,315 mm a été retenue.

Les figures 2 et 3 résument succinctement les différentes étapes de préparation.

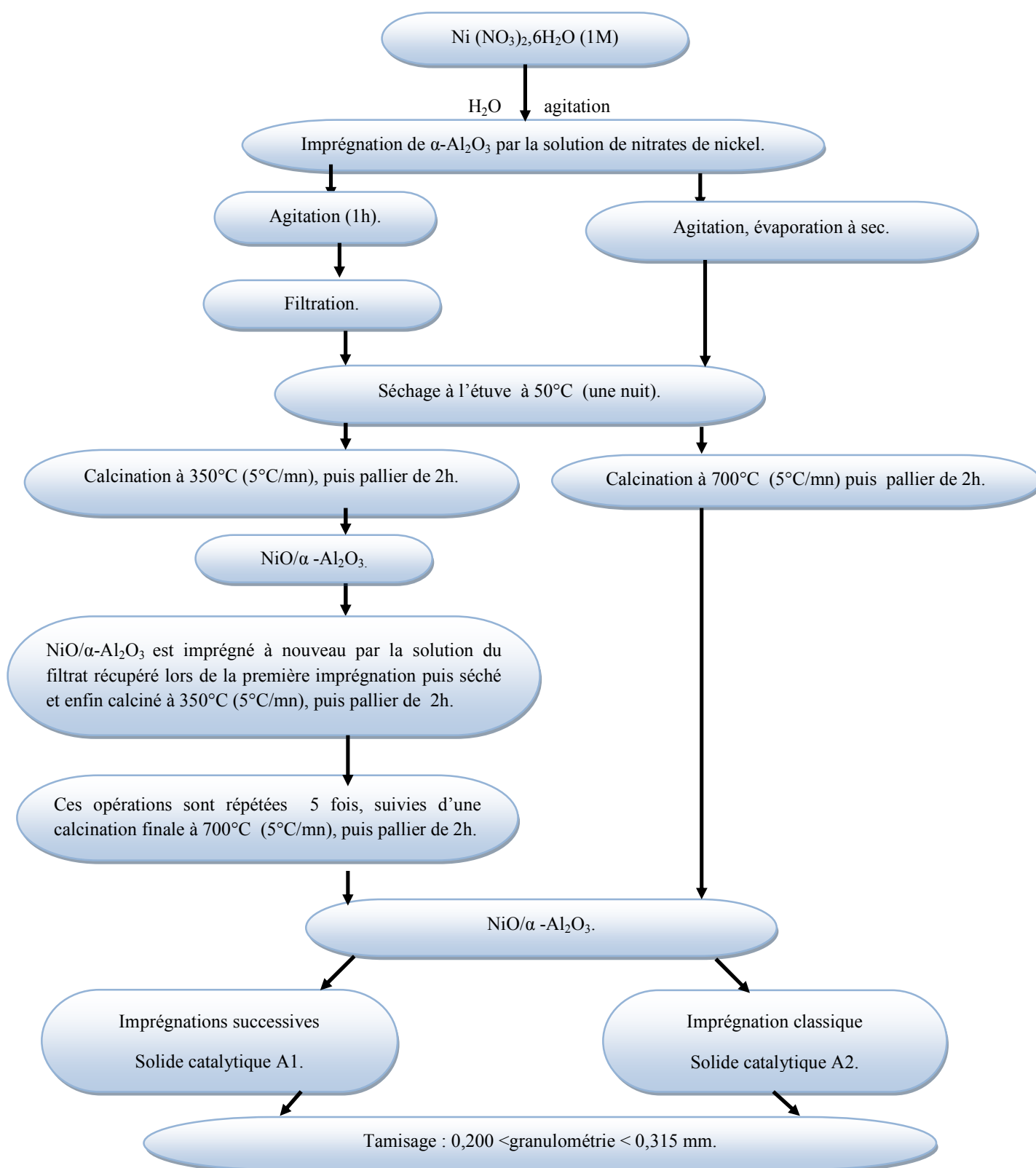


Figure-2: Mode opératoire de préparation des catalyseurs de la série A.

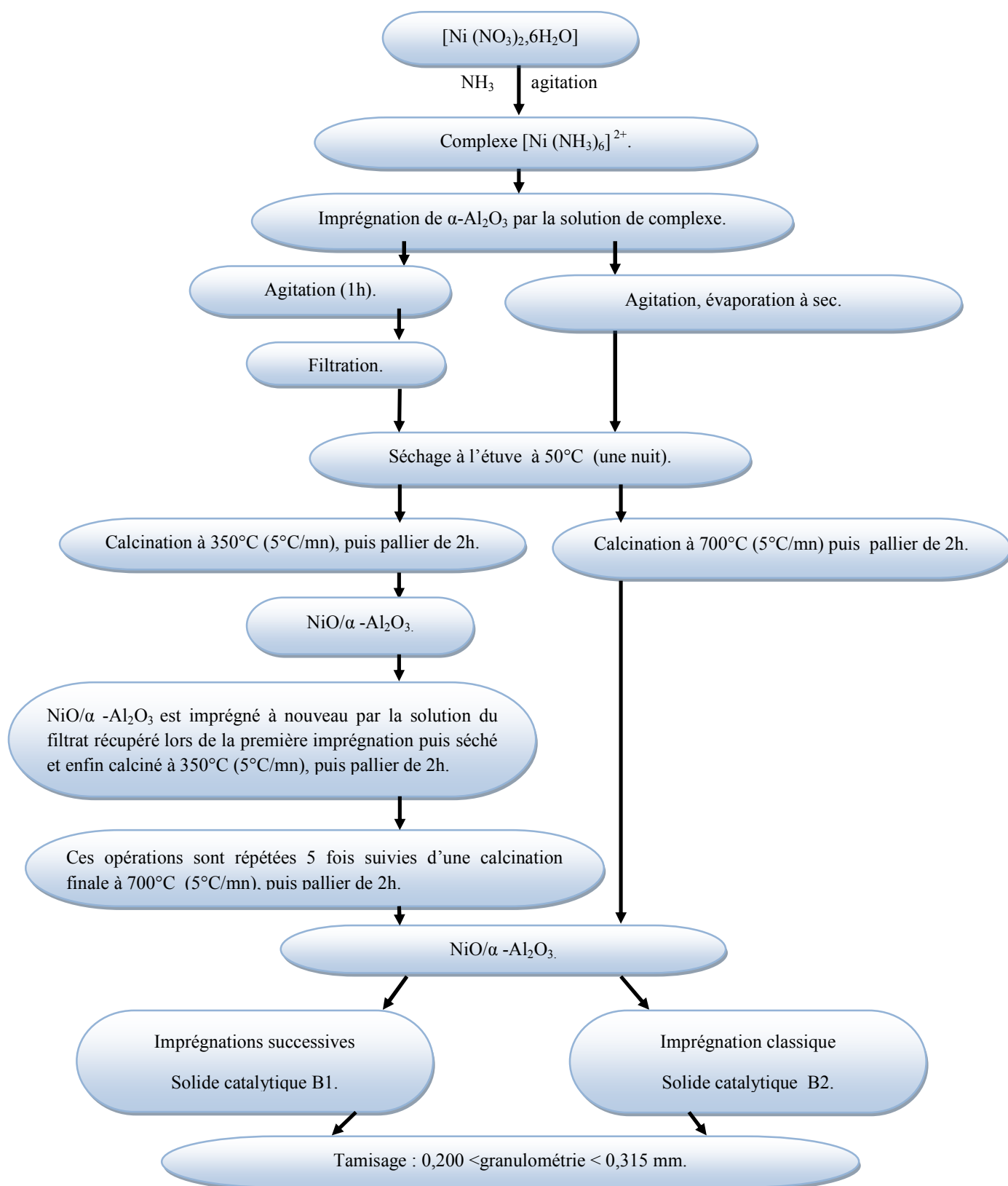


Figure-3: Mode opératoire de préparation des catalyseurs de la série B.

II.4 Caractérisations des catalyseurs

Dans cette partie nous exposerons, les résultats des caractérisations physico-chimiques de des échantillons obtenus par différentes méthodes telles que : l'analyse chimique, la spectroscopie infrarouge (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), l'étude de la morphologie des catalyseurs par microscopie électronique à balayage (MEB), la mesure de surfaces spécifiques via la méthode BET et l'étude de la réduction en température programmée des catalyseurs (RTP).

II.4.1 Composition élémentaire des systèmes catalytiques

La composition chimique élémentaire des phases oxydes des séries A et B obtenue par spectroscopie d'absorption atomique est détaillée dans le tableau 1.

Tableau-1: Composition élémentaire des catalyseurs NiO/ α -Al₂O₃ des séries A et B.

<u>Catalyseur</u>	<u>Ni% (massique)</u>	
	<u>Mesuré</u>	<u>Théorique</u>
<u>Série A</u>		
A1	1,48	10
A2	0,11	1,5*
<u>Série B</u>		
B1	0,31	10
B2	0,17	0,5*

* Pourcentage fixé à partir du pourcentage mesuré du catalyseur A1 et /ou B1 (pour une comparaison).

Il ressort du tableau que les teneurs en nickel déterminées par absorption atomique s'écartent de loin de celles attendues notamment pour les catalyseurs préparés par imprégnations successives. Ce résultat était prévisible et serait lié au nombre d'imprégnations réalisées au cours de cette préparation. Rappelons que la déposition du nickel par cette méthode n'est pas totale et que plusieurs imprégnations sont nécessaires pour obtenir la teneur en métal attendue.

Toutefois, cette perte est plus marquée pour le catalyseur B1 préparé par complexation. Le contrôle de l'étape de complexation du précurseur de Ni par l'ammoniac semble délicat dans ces conditions opératoires.

II.4.2 Analyse des gels

II.4.2.1 Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres Infra rouges des gels obtenus après dissolution des sels de nitrate de nickel respectivement dans l'eau et dans l'ammoniac (séries A et B), suivi d'une évaporation à sec sont illustrés sur les figures 4 et 5.

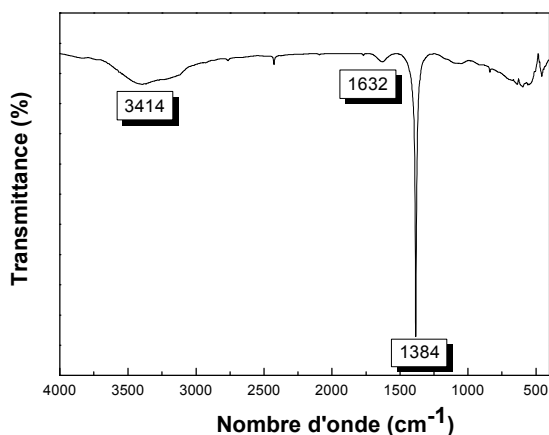


Figure-4 : Spectre FTIR du gel A2.

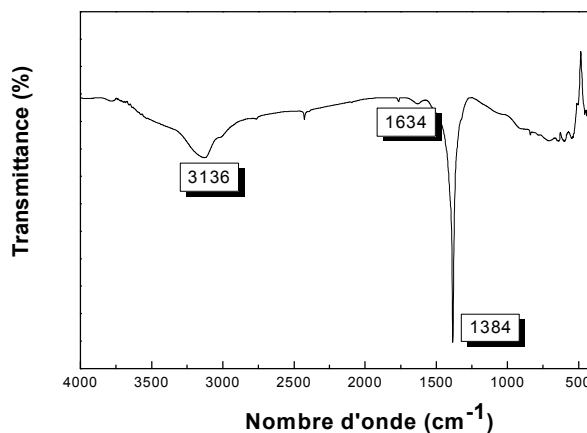


Figure-5 : Spectre FTIR du gel B2.

Les spectres IR des solides A2 et B2 sont similaires. Une bande large de vibration apparaît dans le domaine $3400\text{-}3660\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (νOH) [5-9]. Les petites bandes apparaissant à 1632 cm^{-1} et 1634 cm^{-1} indiquent la présence des espèces hydrogénocarbonates HCO_3^- provenant du CO_2 de l'air. A 1384 cm^{-1} apparaît une bande de vibration qui pourrait être attribuée aussi bien aux ions nitrates (NO_3^-) qui est généralement située dans le domaine $1410\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$ qu'aux ions ammonium (NH_4^+) située dans le domaine $1485\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$ [10,11]. La présence des ions ammonium (NH_4^+) observée par spectroscopie IR montre que les ions Ni^{2+} sont sous forme de complexe de formule $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ en milieu ammoniacal.

Il est permis de conclure que les nitrates de nickel évoluent totalement vers la forme complexée et stable de Ni ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$).

II.4.2.2 Analyse thermique ATG

L'analyse thermogravimétrie (TG) effectuée sur l'échantillon B2 a été réalisée sous flux d'azote avec une vitesse de montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ de l'ambiante jusqu'à 500°C . Sur la courbe de TG du gel B2 (Figure 6), l'analyse montre une perte de masse progressive entre la température ambiante et 120°C de 0,5%, attribuée aux molécules d'eau physisorbées, et de 120°C à 260°C de 2,5 %, correspondant au départ des molécules d'ammoniac, suivie d'une perte brutale de 260 à 280°C de 2% et qui se prolonge jusqu'à 400°C , liée au départ des ions nitrates. Au delà de 400°C , la perte de masse devient constante et le palier observé correspond à la décomposition du gel sous forme d'oxyde de nickel, NiO.

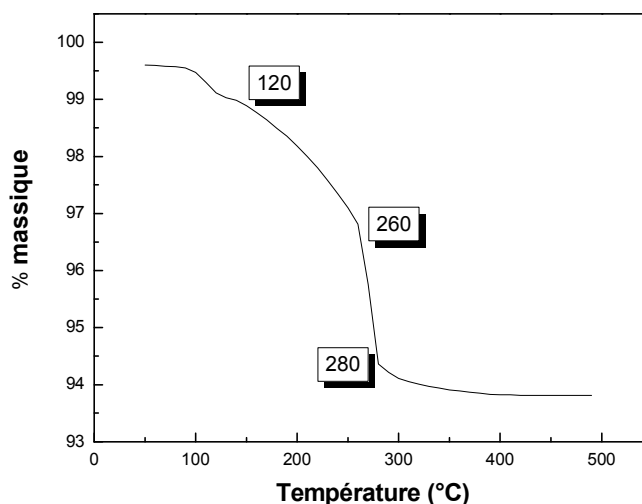


Figure-6: Courbe ATG du gel B2.

II.4.3 Caractérisations des solides catalytiques

II.4.3.1 Spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (FTIR)

Nous avons jugé utile d'utiliser la spectroscopie infra rouge pour contrôler la pureté de nos solides catalytiques (présence éventuelle des carbonates, hydroxyles, ect...). Pour cela, nous

avons réalisé les spectres infra rouges des différents catalyseurs dans un domaine allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les spectres IR enregistrés après calcination à 700°C, pour les deux séries de catalyseurs sont consignés dans la figure 7.

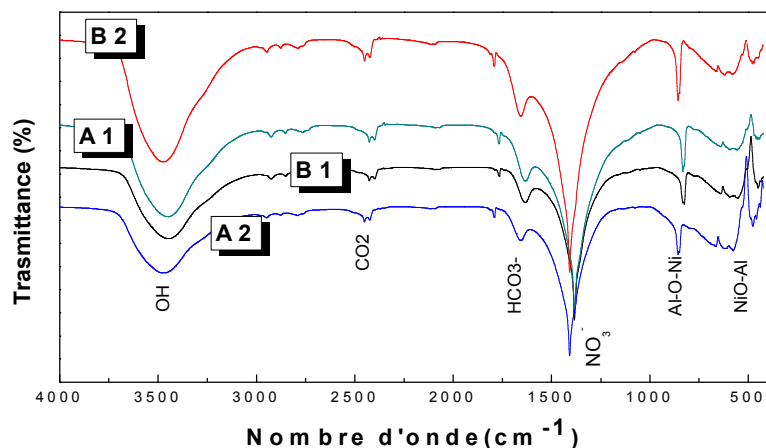


Figure-7 : Spectres FTIR des solides catalytiques séries A et B.

Les spectres IR des différents matériaux sont similaires. Une bande large apparaît vers 3500 cm^{-1} caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles OH. On notera également l'existence d'une bande située à 2400 cm^{-1} attribuable au dioxyde de carbone (CO_2 de l'air). Les bandes apparaissant à 1632 cm^{-1} indiquent la présence des espèces hydrogénocarbonates HCO_3^- [12]. Par ailleurs, on remarquera que les nitrates résiduels persistent toujours même après une calcination à 700°C pour l'ensemble des catalyseurs ($\nu \text{ NO}_3^-$ à 1384 cm^{-1}) [5]. Cette bande a été aussi observée avec des catalyseurs à base de spinelle NiAl_2O_4 même après calcination sous air à 900°C. Outre les bandes citées précédemment, les spectres des solides $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ font apparaître des bandes situées respectivement à 826 cm^{-1} et 555 cm^{-1} caractéristiques des vibrations du réseau Al-O-Ni. La bande située à 826 cm^{-1} serait attribuée aux vibrations Al-O. Etant donné que la bande de vibration de NiO libre apparaît dans le domaine 470- 400 cm^{-1} . La bande située à 555 cm^{-1} pourrait être attribuée sans ambiguïté à la vibration de NiO associé à l'aluminium du support $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NiO-Al), résultats en bon accord avec les données de la littérature [10,13].

II.4.3.2 Caractérisation des catalyseurs par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X constitue une méthode de choix pour analyser la structure des composés chimiques. Elle permet aussi de caractériser l'environnement des atomes dans le réseau du solide catalytique.

Les résultats DRX obtenus pour nos solides catalytiques sont représentés par les figures 8, 9, 10 et 11.

Les catalyseurs des séries A et B montrent l'existence des deux phases NiO et α -Al₂O₃ ; résultats en bons accords avec les données de la littérature [4,5]. Comme attendu, la phase spinelle n'apparaît pas dans nos préparations car elle ne se forme qu'au-delà de 725° [5, 12, 14-20].

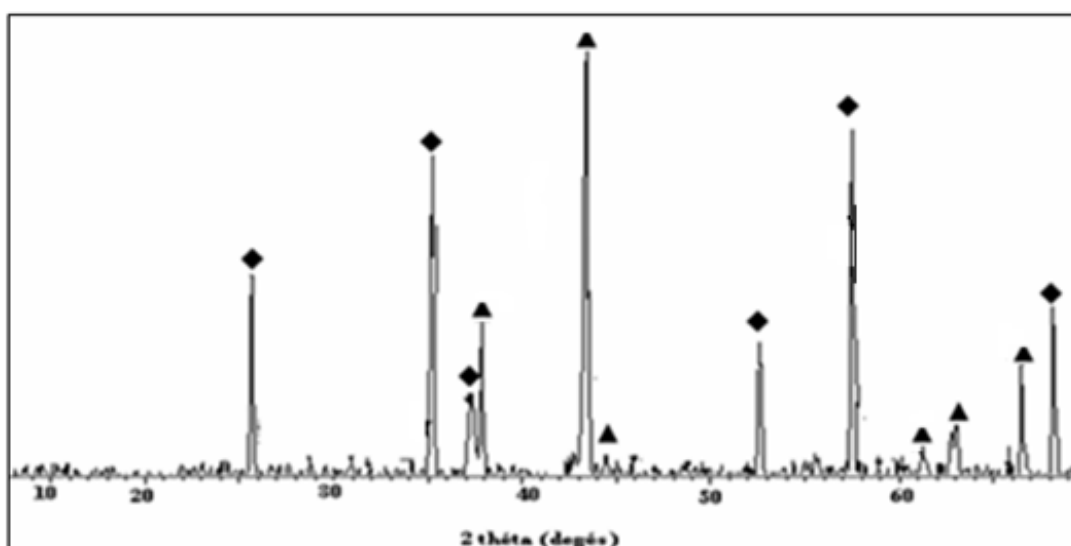


Figure-8 : Spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon A1.

◆ α -Al₂O₃, ▲ NiO

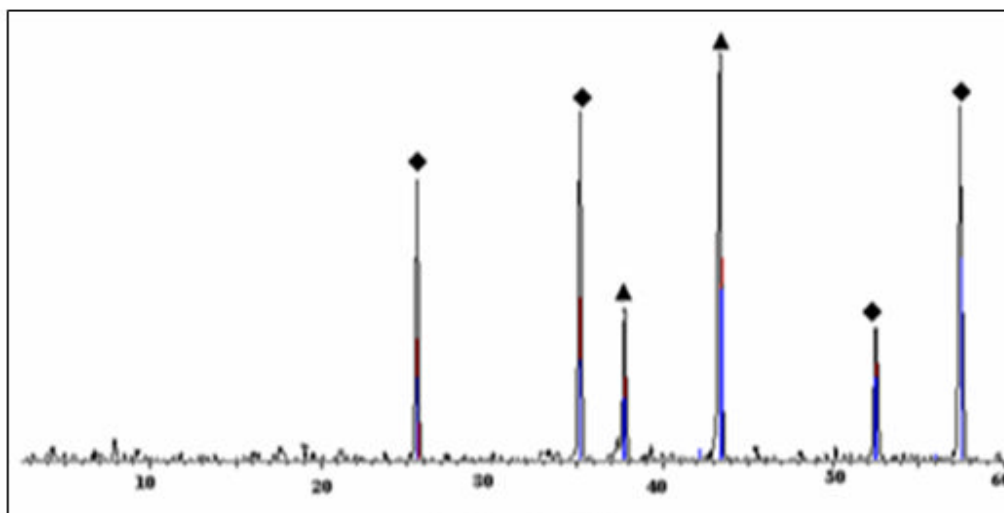


Figure- 9 : Spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon A2.

◆ α -Al₂O₃, ▲ NiO

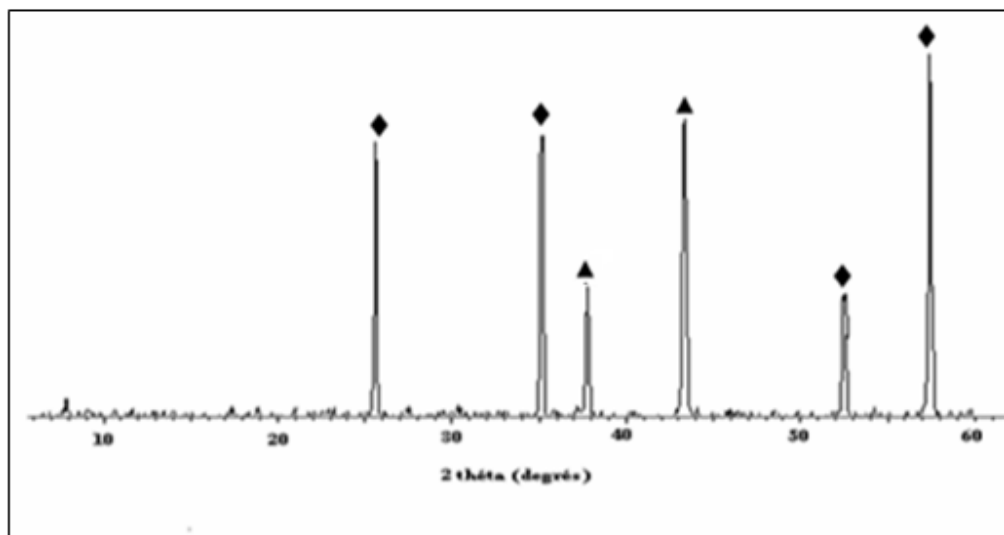


Figure-10: Spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon B1.

◆ α -Al₂O₃, ▲ NiO

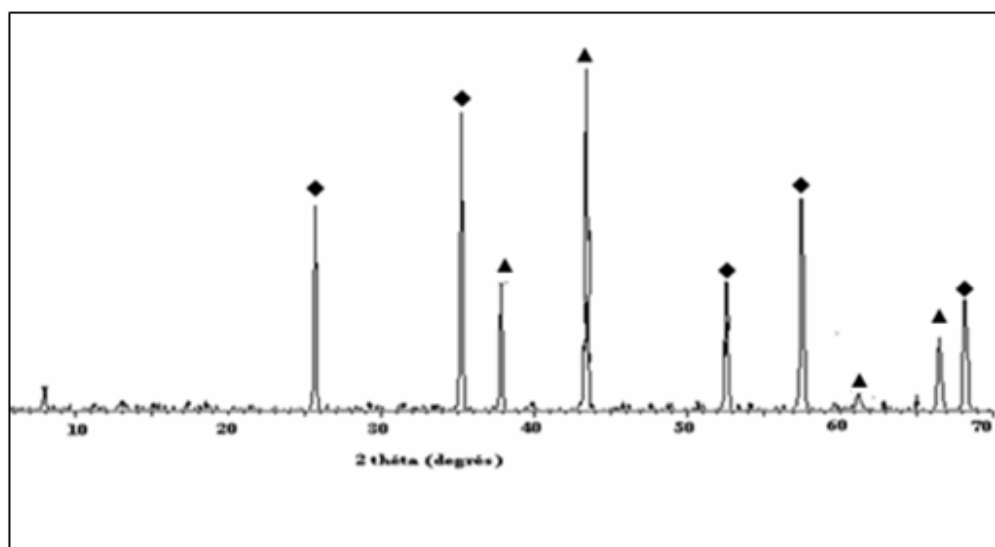


Figure-11: Spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon B2.

◆ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ▲ NiO

Rappelons que les phases NiO, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont été identifiées à partir de fiches ASTM regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2: Phases identifiées par fiches ASTM.

<u>Phases identifiées</u>	<u>Fiche ASTM</u>
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	10-173
NiO	47-1049

II.4.3.3 Morphologie des systèmes catalytiques par analyse microscopique électronique à balayage MEB

Ce type d'analyse a été effectué pour nos échantillons à partir d'un microscope électronique XL.20 PHILIPS.

Par MEB, nous avons réalisé des clichés sur nos solides catalytiques (Figure 12, 13, 14 et 15).

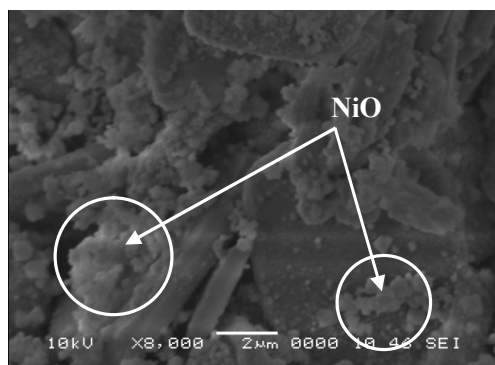


Figure-12: Photo MEB du catalyseur A1.

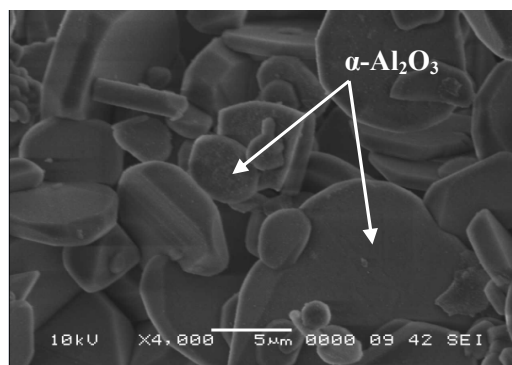


Figure-13: Photo MEB du catalyseur A2.

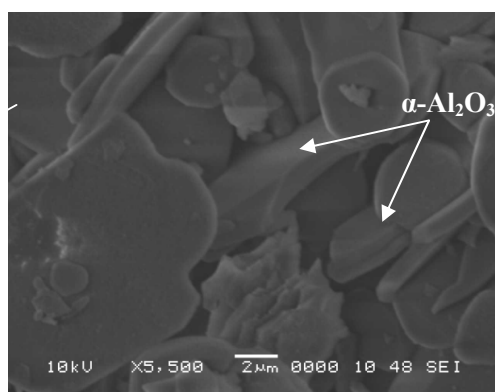


Figure-14 : Photo MEB du catalyseur B1.

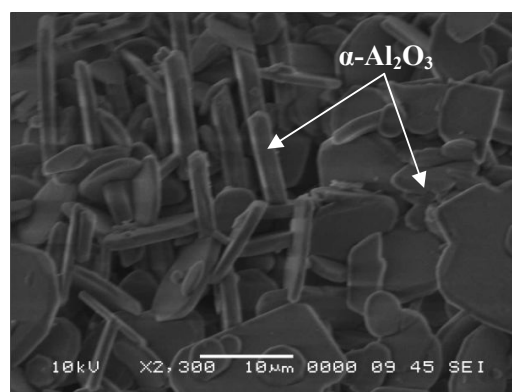


Figure-15 : Photo MEB du catalyseur B2.

Nous retrouvons une morphologie hétérogène pour l'ensemble des solides catalytiques qui présentent des grains peu denses et très peu compacts. Des grains d'alumine-alpha sphériques et parfois en forme de bâtonnets apparaissent avec des diamètres hétérogènes (Figures 13, 14 et 15). Ces derniers sont constitués eux-mêmes de petits grains de NiO bien dispersés (Figure 12).

II.4.3.4 Surface spécifique calculée selon l'isotherme BET

Les surfaces spécifiques de nos catalyseurs ont été déterminées par la méthode BET. Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau 3.

Tableau 3: Aires spécifiques des catalyseurs des séries A et B.

<u>Catalyseur</u>	<u>Aire BET ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$)</u>
<u>Série A</u>	
A1	<1
A2	<1
<u>Série B</u>	
B1	<1
B2	<1
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4

L'aire spécifique de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est faible ($4 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$); résultat prévisible et en bon accord avec les données de la littérature [17,18]. En dépit d'une faible surface spécifique, l'alumine alpha est particulièrement intéressante pour des applications catalytiques car elle possède des propriétés telles que: une forte résistance à l'attrition, aux températures élevées et aux attaques acides ainsi qu'une grande dureté; propriétés requises dans la réaction reformage du méthane à la vapeur d'eau.

Notons que les catalyseurs des séries A et B présentent des surfaces spécifiques très faibles et inférieures à $1 \text{ m}^2/\text{g}$ en parfait accord avec les données de la littérature [17,18, 20-22]. Ces résultats étaient prévisibles en relation d'une part avec le support utilisé présentant une faible surface spécifique ($S_{\text{BET}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = 4 \text{ m}^2/\text{g}$) [23,24] et d'autre part avec la température élevée de calcination (700°C) et enfin avec la méthode d'imprégnations successives utilisée. En effet, le nombre d'imprégnation ainsi que le nombre de calcination effectuées au cours de nos préparations (catalyseurs A1 et B1) diminuent sensiblement la surface spécifique [25]. Des résultats comparables ont été obtenus au laboratoire sur des catalyseurs $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à faibles teneurs en nickel préparés par imprégnation classique [26]. Bien que ces surfaces spécifiques soient très faibles, elles nous paraissent suffisantes pour une application catalytique en reformage du méthane à la vapeur d'eau, car il est bien admis dans la littérature que les catalyseurs $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ faiblement chargés en nickel sont très actifs dans la réaction de steam reforming du méthane [24,26].

II.4.3.5 Etude de la réduction en température programmée des catalyseurs

II.4.3.5.1 Introduction

L'étude par thermoréduction programmée (RTP) réalisée sur différentes structures est importante pour comprendre la formation des phases présentes dans les conditions réactionnelles et pour déterminer la nature des phases actives en présence du mélange CH₄/H₂O. L'étape d'activation des catalyseurs consiste à réduire les systèmes catalytiques par de l'hydrogène, avec une montée en température contrôlée, sachant que la phase active en reformage du méthane est le nickel métallique [25-29].

II.4.3.5.2 Réduction des oxydes métalliques

La réduction en température programmée est la principale technique utilisée pour l'analyse de la réduction des phases d'oxydes massiques ou supportés. Pour des métaux supportés, elle peut fournir des informations sur l'état de dispersion du composé métallique et sur les interactions métal-support. Cette technique permet aussi d'avoir les températures de réduction des phases oxydes et le degré de réduction de l'espèce métallique par mesure des quantités d'hydrogène consommé.

La réaction de réduction d'un oxyde métallique MO par de l'hydrogène peut être décrite par l'équation suivante :



La nucléation et le modèle de la sphère contractée sont les deux mécanismes cinétiques de réduction proposés dans la littérature pour les oxydes massiques [30]. Dans les deux cas, les ions d'oxygène quittent le réseau de l'oxyde et lorsque la concentration des lacunes atteint une valeur critique, on observe alors un réarrangement du réseau cristallin avec formation soit d'un oxyde métallique, dont le degré d'oxydation est inférieur à celui de l'oxyde métallique initial, soit de la phase métallique.

D'une manière générale, la réduction de l'oxyde de nickel et celle de l'aluminate de nickel s'écrivent comme suit :



Pour les catalyseurs de nickel supportés sur alumine, la réduction des ions de nickel est difficile, et l'équilibre entre l'oxyde de Ni et H₂ change selon l'interaction entre le Ni et le support. Par conséquent l'interaction Ni-support peut être caractérisée par la réductibilité du nickel.

De nombreux travaux de recherche ont rapporté que le nickel métallique est l'espèce active durant la réaction de steam reforming du méthane [31-33]. En étudiant des catalyseurs NiO/Al₂O₃, Swann [34] et Richardson [35] ont montré que le NiO libre se réduit à une température inférieure à 450°C. O'Connor [32], Teixeira [36] et Salhi [37,38] en effectuant des thermoréductions en température programmée sous hydrogène sur des catalyseurs NiO/Al₂O₃, ont montré que NiO en interaction forte avec le support se réduit à 475°C. Sa réduction assisterait la réduction de NiO ayant diffusé dans les sites tétraédriques de l'alumine. Ce dernier se réduirait alors à des températures supérieures à 550°C allant même jusqu'à 675°C. Par ailleurs, Chipuing et coll [39] ont montré quant à eux, qu'une température de réduction de NiO supérieure à 400°C serait attribuable à l'insertion de ce dernier dans les sites tétraédriques de l'alumine. Zielinski [40] a étudié l'effet de la morphologie de l'oxyde de nickel sur des catalyseurs d'alumine. Il a montré que l'oxyde de nickel existe sur le support sous deux formes : oxyde de nickel libre et aluminate de nickel stoechiométrique et/ou non stoechiométrique fixe. Le processus de réduction donne ainsi une structure bi dispersée composée de grosses et petites cristallites de nickel sur le support. Les petites et grosses particules de NiO sont alors facilement réduites. Il a également observé que la vapeur d'eau produite lors de la réduction n'avait aucun effet sur les températures de réduction et que l'introduction de H₂O en petites quantités lors de la réduction favorise l'interaction entre NiO et Al₂O₃ et augmente par conséquent la température de réduction [41]. Notons aussi que le rapport Ni/Al influe sensiblement sur la réduction de NiO [34,29].

Par ailleurs, des études sur des catalyseurs NiO/Al₂O₃ réduits sous hydrogène [42-44] ont indiqué que le nickel supporté n'est pas complètement réduit à l'état métallique en raison de l'interaction forte oxyde-support. Cette réduction dépend de la charge en métal et de la température de calcination. Ceci a été attribué à la formation de l'aluminate de nickel spinelle NiAl₂O₄, ou à la diffusion des ions de nickel dans les sites tétraédriques et octaédriques de

l'alumine et ou à une modification des propriétés électroniques de l'oxyde de nickel dues à la réduction de l'alumine.

Il est bien admis dans la littérature que l'insertion de l'espèce active dans une structure définie ralentit le processus de réduction du métal [45,46] car plus le métal est stabilisé dans une structure plus il devient difficilement réductible [5, 47,30]. D'une manière générale, l'interaction entre l'oxyde métallique et le support peut être classée en trois catégories: (a) interaction très faible dans laquelle le support agit seulement en tant qu'un agent dispersif, (b) formation de solution solide, et (c) interaction forte ou formation de composés à la surface. Les interactions support-métal affectent donc sensiblement les propriétés de surface des catalyseurs et par conséquent leurs propriétés catalytiques.

Pour prévoir donc l'évolution des systèmes catalytiques au cours de la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau, nous avons réalisé des réductions en température programmée, sous hydrogène dilué dans l'argon (5%) avec une montée en température de $15^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$, entre 25°C - 1000°C . Le schéma de l'appareillage est décrit en annexe. La consommation d'hydrogène est enregistrée durant toute l'opération puis quantifiée après étalonnage.

II.4.3.5.3 Réduction en température programmée des catalyseurs de la série

A.

Les profils de réduction obtenus pour les catalyseurs de la série A sont illustrés par les figures 16 et 17.

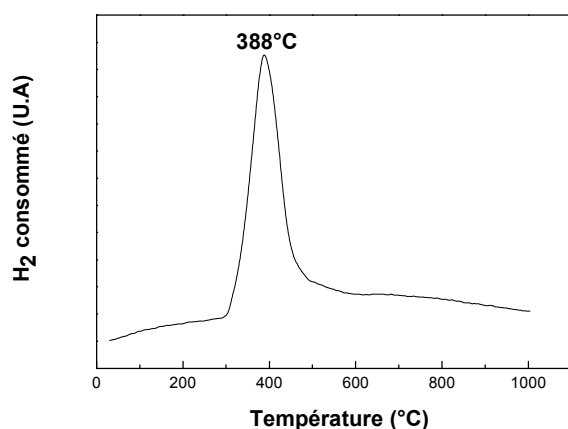


Figure-16: Profil RTP du catalyseur A1.

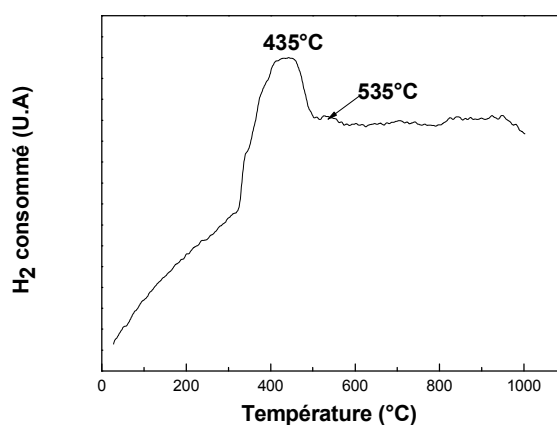


Figure-17: Profil RTP du catalyseur A2.

Indépendamment du pourcentage en nickel qui est différent pour A1 et A2, les particules de NiO dans A1 semblent être bien dispersées par l'alumine, ne formant pas de liaisons chimiques avec cette dernière. De plus, ces particules existent sous forme de petites cristallites traduisant ainsi l'existence d'une seule espèce de NiO facilement réductible et répartie d'une façon homogène à la surface de l'alumine. Ceci est montré par l'apparition d'un pic de forte intensité fin et unique de réduction à $T = 388^\circ\text{C}$ (Figure 16).

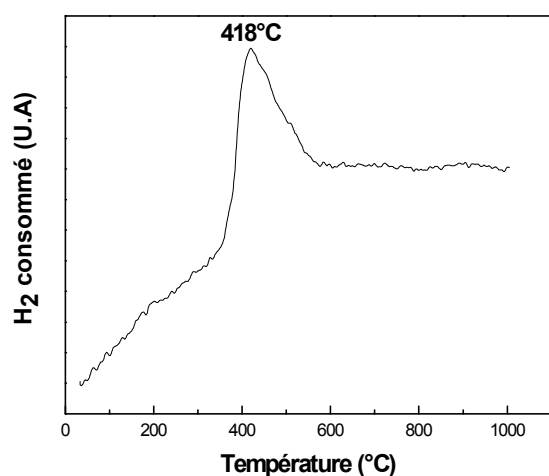
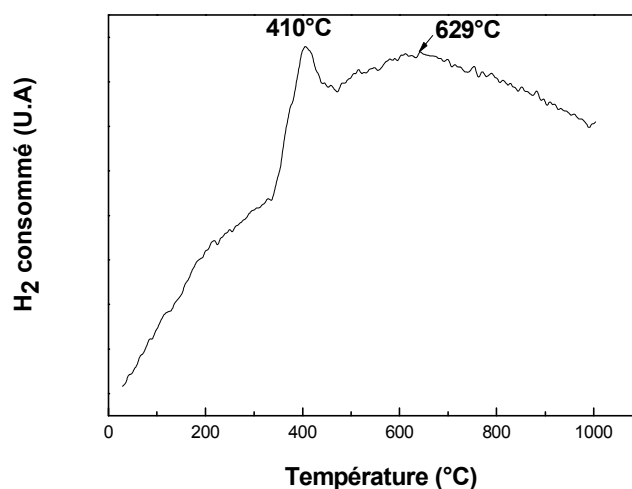
En effet comme il a été rapporté dans la littérature, les petites particules de NiO finement dispersées à la surface de l'alumine se réduisent à des températures proches de 385°C ; température à laquelle se réduit le NiO libre [15-20, 26, 48,49]. Rappelons qu'aucun pic de réduction attribuable à la phase spinelle NiAl_2O_4 n'a été observé dans nos conditions opératoires ; résultat en parfaite concordance avec les résultats DRX.

Contrairement à A1, le profil de réduction du catalyseur A2 présente deux pics de réduction situés respectivement à 435°C et 535°C (figure 17) témoignant ainsi d'une réduction en deux étapes et mettant en évidence deux espèces différentes de nickel. En effet, le pic de consommation d'hydrogène de base plus large et d'intensité plus faible situé à 435°C serait attribuable à la réduction de grosses particules de NiO (gros agrégats). Ce résultat est en bon accord avec les données de la littérature [50]. Le retour du tracé de la ligne de base n'est pas observé après apparition de ce pic, ce qui signifie que l'hydrogène est consommé sans interruption. En effet, un petit signal continu de consommation d'hydrogène a lieu à 535°C . Cette température élevée traduit certainement la réduction des ions de nickel ayant migré dans les sites d'alumine de symétrie octaédrique ou tétraédrique [33, 36,38].

II.4.3.5.4 Réduction en température programmée des catalyseurs de la série

B.

Les profils de réduction obtenus pour les catalyseurs de la série B sont représentés par les figures 18 et 19.

**Figure-18:** Profil RTP du catalyseur B1.**Figure-19:** Profil RTP du catalyseur B2.

Comme attendu, le catalyseur B1 préparé par imprégnations successives à partir d'une solution d'ammoniac présente un seul pic de réduction situé à 418°C caractérisant la présence d'une seule espèce de NiO de petites taille bien dispersées à la surface de l'alumine et facilement réductibles [26,48]. Ce résultat a été observé par Chettibi [49] sur des catalyseurs NiO/ α -Al₂O₃ obtenus par rayonnement des précurseurs ioniques métalliques ([Ni(NH₃)₆]²⁺).

Le catalyseur B2 présente deux pics de réductions situées respectivement à 410°C et 629°C. Ce résultat met en évidence l'existence de deux espèces de NiO. En effet, le pic de faible intensité situé à 410°C serait attribué à la réduction des petites particules de NiO bien dispersées par l'alumine. Du fait que l'hydrogène continue à être consommé et que le retour vers la ligne de base n'est pas observé après apparition du pic à 410°C, les espèces métalliques (Ni⁰) ainsi réduites assistent la réduction du nickel ayant migré dans les sites tétraédriques ou octaédriques de l'alumine qui se manifeste par un pic de réduction situé à 629°C.

II.4.3.5.5 Conclusion

Nous concluons d'après ces résultats que la méthode de préparation par imprégnations successives conduit à la formation d'une seule espèce de NiO sous forme de petites cristallites

finement dispersées à la surface de l'alumine. Cette dispersion aura son impact dans la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau.

Références bibliographiques

- [1] C. Marcilly, J.P Franck. Revue de l'IFP. **39** (1984) 337.
- [2] L. Barthe. Thèse de doctorat, Toulouse, France 2007.
- [3] L. Hu, K.A. Boateng, J.M. Hill. J. Mol Cata. **259** (2006) 51.
- [4] N.Keghouche, S. Chettibi, F. Latreche, M.M. Bettahar, J. Belloni, J.L. Marignier. Rad. Phys. Chem. **74** (2005) 185.
- [5] N. Salhi. Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, Alger 2006.
- [6] A.C. Roger, C. Petit, A. Kiennemann. J. Catal. **167** (1997) 447.
- [7] R.I.Bickley, H.G.M.Edwards, R.Gustar, S.J.Rose. J.Mol.Struct. **237** (1991) 248.
- [8] H. Provendier. Thèse U.L.P Strasbourg, France 1998.
- [9] G.Sinquin. Thèse U.L.P Strasbourg, France 1998.
- [10] G. Socrates, J. Wiley, Sons, Chichester. New York, Brisbane, Toronto 1980.
- [11] T.Mazari. Thèse de Doctorat, USTHB, Alger 2009.
- [12] J.R.Rostrup-Nielsen. Catal. Today **18** (1993) 305.
- [13] J. Ryczkowski. Catal. Today **68** (2001) 263.
- [14] H.R.Seog,Ki.J.Won, W.D.Sheng, S.B.Chan, Sang.Peon. J.Ind.Eng.Chem, (N°5) **8** (2002) 464.
- [15] P.Gayan, C. Dueso, A. Abad, J. Adanez, L. F. de Diego, F. García-Labiano, Fuel **88** (2009) 1016.
- [16] Y. Matsumura, T. Nakamori. Appl. Catal A: General **258**(2004) 107.
- [17] S. Wang, G.Q.M. Lu. Appl. Catal B: Environmental **16** (1998) 269.
- [18] N.V.Parizotto, K.O.Ocha, S.Damyanova, F.B.Passos, D.Zanchet, C.M.P.Marques, J.M.C.Bueno. Appl. Catal A: General **330** (2007) 12.

- [19] G.R.Gavalas, C.Phichitkul, G.E.Voeckst. *J. Catal.* **88** (1984) 54.
- [20] B.Li, S.Kado, Y.Mukainakano, T.Miyazawa, T.Miyao, S.Naito, K.Okumura, K.Kunimori, K.Tomishige. *J.Catal.* **245** (2007) 144.
- [21] P.Wu, X.Li, S.Ji, B.Lang, F.Habimana, C.Li. *Catal.Today* **146** (2009) 82.
- [22] F.Pampero, D.Gazzoli, N.N.Nichio. *Int.J. Hydrogen. Energy* **34** (2009) 2260.
- [23] J.Requies, M.A.Cabrero, V.L.Barrio, J.F.Cambra, M.B.Guomez. *Catal.Today* **116** (2006) 304.
- [24] Z. Zhang, X.E. Verykios. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **23** (1995) 71.
- [25] P.H.Bolt, F.H.P.M. Habraken, J.W.Geus. *J.Catal.* **151** (1995) 300.
- [26] N. Salhi. Thèse de Magister, USTHB, Alger (1993).
- [27] I.Zhang, J.Ling, Y.Che. *J.Chem.Soc.Far.Trans* **800** (1992) 497.
- [28] J.R.Rostrup.Nielsen, J.R.Anderson, M.Boudart. Ed. Springer, Berlin **5** (1984) 1.
- [29] R.Bouarab. Thèse de Doctorat, USTHB, Alger 2003.
- [30] N.W.Hurst, S.J.Genty, A.Jones, B.D.McNicol. *Catal.Rev.Sci.Eng.* **24** (1982) 233.
- [31] B.S.Liu, C.T. Au. *Appl. Catal A: General* **244** (2003) 181.
- [32] C.H.Bartholomew, R.J.Ferranto. *J.Catal.* **45** (1976) 41.
- [33] A. M. O'Connor, Y. Schurmann. *Catal.Today* **115** (2006) 191.
- [34] H.M.Swann, R.Rouanet, P.Widyananda, C.Mirodatos. *Stud.Surf.Sci.Catal.* **107** (1997) 447.
- [35] J.T.Richardson, M.Lei, B.Turk, K.Foster, M.V.Twigg. *Appl.Catal A:General* **110** (1994) 217.
- [36] A.C.S.C.Teixeira, R.Giudici. *Chem .Eng.Sci.* **54** (1999) 3609.
- [37] N.Salhi, C.Petit, A.C.Roger, M.M. Bettahar, A.Kiennemann. *J.Soc.Alger.Chim.* **16** N°1(2006)11.

- [38] N.Salhi, C.Petit, M.M. Bettahar, A.Kiennemann. Catal.Today **113** (2006) 187.
- [39] Li.Chiuping, Yu-Wen Chen. Thermochimica.Acta **256** (1995) 457.
- [40] J.Zielinski. Catal.Lett. **76** (1982) 157.
- [41] J.Zielinski. Catal.Lett. **12** (1992) 389.
- [42] A. Gil, A. Diaz, L. M. Gandia, M. Montes. Appl. Catal A : General **109** (1994) 167.
- [43] J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment, J. Amblard, J. Belloni, M. Mostafavi. Electrochimica Acta **32** (1987) 1533.
- [44] I. Chen, D.W. Shiue. Ind. Eng. Chem. Res **27**(1988) 429.
- [45] M.Araki, V.Ponec. J.Catal. **44**(1976) 439.
- [46] I.Alstrup, M.T.Tavaes. J.Catal, **139** (1993) 513.
- [47] H.Provendier, C.Petit, C.Estournes, S. Libs, A. Kiennemann, Appl. Catal A: General **180** (1999) 163.
- [48] N.N.Nichio, M.L.Casella, G.F.Sanatori. Catal. Today **62** (2000) 231.
- [49] S.Chettibi. Thèse de Doctorat d 'Etat, Constantine , Alger 2006.
- [50] J.J Hyeok , J.L Won, D.S Joo, S.Yutaek, W.Y Lai, D.L Ki, D.K Hyun. Appl. Catal A: General **302** (2006) 151.

Chapitre III
Réactivité catalytique:
résultats et discussions

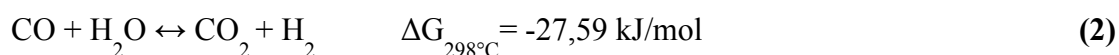
III.1 Introduction

L'étude fondamentale de la réaction de vaporeformage du méthane en gaz de synthèse (VRM) nous est apparue indispensable pour appréhender les paramètres clés de la réaction ainsi que ses conséquences sur l'évolution des systèmes catalytiques en cours de réaction.

Le vaporeformage est le procédé le plus utilisé industriellement, il conduit à l'obtention d'un mélange gazeux riche en hydrogène (rapport H_2/CO supérieur à 3) pour la synthèse de l'ammoniac. Ce procédé passe par deux étapes [1, 2].



Cette réaction est suivie de la réaction de conversion du gaz à l'eau (Water Gaz Shift Réaction) pour former le dioxyde de carbone et de l'hydrogène selon la réaction (2):



De ces équations, il ressort que un excès de vapeur d'eau est favorable au reformage du méthane et à la conversion du CO. La réaction (1) conduit à un mélange gazeux riche en hydrogène dans lequel le rapport $H_2/CO \geq 3$ et peut atteindre la valeur 7 selon le rapport H_2O/CH_4 utilisé. Etant endothermique, la réaction (1) sera favorisée par une élévation de température. La réaction (2) sera par contre favorisée par une baisse de température car elle est faiblement exothermique.

Des études antérieures effectuées au laboratoire de Chimie du Gaz Naturel ont prouvé l'intérêt d'utiliser des catalyseurs issus d'une structure définie $NiAl_2O_4$ [3]. En effet, cette phase induirait après réduction, des interactions fortes métal réduit–structure défini. Ces interactions fortes ont pour objectif, en contrôlant la taille des particules métalliques, de diminuer la formation ultérieure de coke. Une régénération du système catalytique par calcination est également rendue possible à partir des composés à structure définie. Dans la même optique et afin d'obtenir l'élément métallique (nickel) suffisamment dispersé sur le support et en interaction forte avec ce dernier nous avons développé une stratégie au laboratoire basée sur l'imprégnation successive. Cette voie de préparation particulièrement intéressante, permettrait par le nombre d'imprégnation effectué suivi de calcination systématique d'augmenter d'une part, la dispersion de la phase active du métal (le nickel) sur le support et d'autre part, les

interactions de type métal-support pour empêcher la formation de gros agrégats qui évolueront vers un dépôt de coke.

III.2 Dispositif expérimental et conditions opératoires

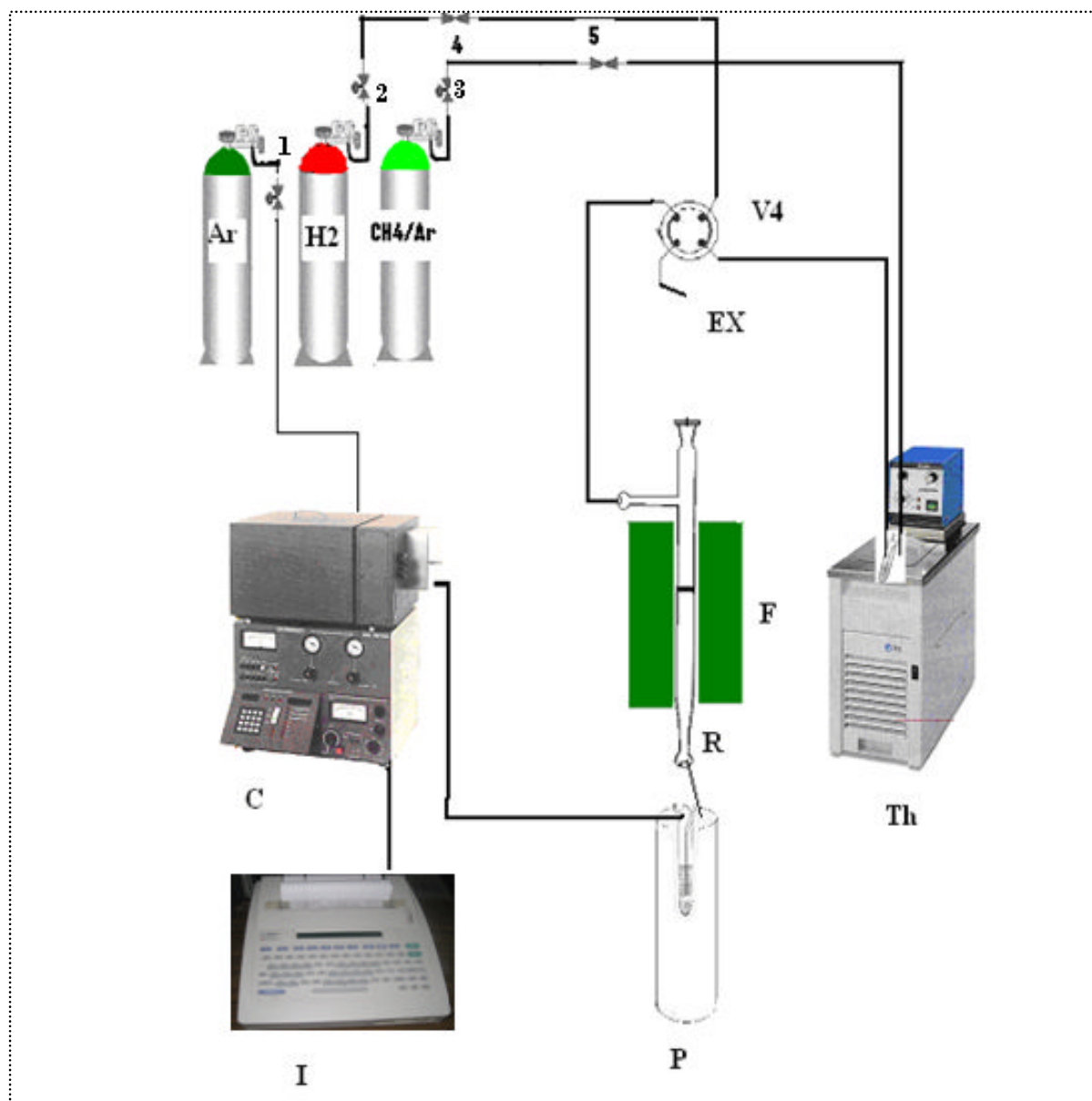
III.2.1 Introduction

Les tests catalytiques ont été réalisés à pression atmosphérique, dans un réacteur en quartz à lit fixe. Le dispositif expérimental a été conçu pour étudier la réaction de reformage du méthane en gaz de synthèse, ainsi que l'influence de certains paramètres tels que la température, la méthode de la préparation ainsi que la nature des précurseurs catalytiques.

III.2.2 Description du test catalytique

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur en quartz muni d'un disque fritté sur lequel est déposée une charge de catalyseur sous forme de lit (Figure1). Le réacteur est disposé verticalement à l'intérieur d'un four électrique de forme cylindrique. La température du lit catalytique est contrôlée par un thermocouple (Chromel-alumel). Le mélange $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ est obtenu en faisant barboter CH_4 dilué dans l'argon à 10% dans un saturateur à eau thermostatée à 65°C de façon à obtenir un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=3$. Le débit du méthane est de $1,2 \text{ L.h}^{-1}$. La vanne à 4 voies sélectionne le passage soit du gaz de réduction soit du mélange $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$. Le mélange gazeux à la sortie du réacteur, passe dans le piège à froid qui récupère l'eau n'ayant pas réagi. Les analyses des réactifs et produits sont effectuées régulièrement toutes les 30 min par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur catharométrique TCD (IGC 121 ML), utilisant l'argon comme gaz vecteur. Les temps de rétention et les aires des pics intégrés sont collectés par un intégrateur calculateur de type Shimadzu (CR8A). Afin d'éviter toute condensation des réactifs et des produits, les condensations sont chauffées à l'aide de corons chauffants.

Avant chaque analyse, l'effluent gazeux passe par un piège à eau (glace à 0°C).



I : Intégrateur

P : Piège à l'eau

C : Chromatographe

Th: Thermostat

R: Réacteur

F: Four

V4 : Vanne à quatre voies

4 et 5 : Micro vannes

1, 2, et 3 : Vannes d'arrêt

EX: Extérieur

Figure-1: Schéma du test catalytique.

III.2.3 Etalonnages chromatographiques

La chromatographie en phase gazeuse (C.P.G) constitue une méthode de choix pour la séparation et la quantification des composés gazeux.

La séparation des réactifs et produits à analyser est effectuée sur une colonne carbosieve en acier inoxydable de deux mètres de longueur (granulométrie 100 - 120 mesh) et de diamètre 1/8'' selon les conditions suivantes [4] :

Température de la colonne	80°C
Température du détecteur	100°C
Température de l'injecteur	100°C
Débit du gaz vecteur (Argon)	120 ml / min
Intensité du courant de détection	100 mA

III.2.4 Détection et quantification des produits formés

A la sortie du réacteur, un piège froid condense l'eau contenue dans le mélange gazeux final, pour permettre une meilleure détection et une meilleure quantification des composants de ce mélange.

L'identification des produits de la réaction a été établie par comparaison des temps de rétention obtenus après analyse de l'injection directe des mélanges étalons. Le facteur de réponse K_{fi} est par définition la réponse d'un chromatographe vis-à-vis d'un composé « i », calculé par la relation suivante:

$$K_{fi} = (X_i / S_i) \cdot 10^4$$

Où :

X_i : pourcentage molaire du composé « i » dans le mélange étalon.

S_i : la surface du pic du composé « i » donnée par l'intégration.

Les facteurs de réponse molaires et les temps de rétention des gaz détectés par l'analyseur CPG sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau-1 : Composition du mélange étalon et facteurs de réponse.

Gaz analysé	Temps de rétention	K _{fi}
CO	1,39	1,73
CH ₄	3,169	0,68
H ₂	1,214	0,2
CO ₂	6,17	2,43

Rappelons que dans nos conditions opératoires, le dioxyde de carbone n'a pas été détecté à cause de la faible différence de la conductibilité thermique entre l'argon (utilisé comme gaz vecteur) et celle de CO₂ (produit de la réaction).

III.2.5 Etude quantitative des produits formés

Les valeurs données par le chromatographe nous permettent de chiffrer les performances des systèmes catalytiques par une quantification des réactifs et des produits présents. Nous présentons ici les formules générales utilisées pour les calculs des conversions des réactifs, des rendements et des sélectivités des produits pour une réaction donnée.

III.2.5.1 Calcul des taux de conversion

Le taux de conversion global ou taux de transformation global TTG est le rapport du nombre total de moles de produits formés sur le nombre total de moles de CH₄ introduites.

$$\text{Conv (R)} = \frac{n_{R \text{ entrant}} - n_{R \text{ sortant}}}{n_{R \text{ entrant}}} * 100 = \frac{A_{R \text{ entrant}} - A_{R \text{ sortant}}}{A_{R \text{ entrant}}} * 100$$

(Eq 1)

III.2.5.2 Calcul des sélectivités en produit P

On appelle Sélectivité $S(i)$ d'un produit i , le rapport du nombre de moles du produit i formé sur le nombre de moles de CH_4 ayant réagi.

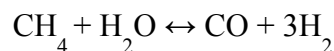
$$S(P) = \frac{(n_{P\text{formé}} - n_{P\text{initial}})}{(n_{R\text{entrant}} - n_{R\text{sortant}})} \cdot \frac{\alpha_R}{\alpha_P} \cdot 100 = \frac{(A_{P\text{formé}} - A_{P\text{initial}}) \cdot f_P}{A_{R\text{entrant}} \cdot f_R} \cdot \frac{\alpha_R}{\alpha_P} \cdot 100$$

(Eq 2)

Dans ces formules, nous avons utilisé les symboles suivants :

- $n_{R\text{entrant}}$, $n_{R\text{sortant}}$, $n_{P\text{initial}}$ et $n_{P\text{formé}}$: nombres de moles respectifs du réactif R entrant et sortant du réacteur, et ceux du produit P initialement présent et formé.
- $A_{R\text{entrant}}$, $A_{P\text{initial}}$ et $A_{P\text{formé}}$: aires respectives analysées par CPG du réactif R entrant et sortant du réacteur.
- f_R et f_P : facteurs de réponse chromatographiques du réactif R et du produit P .
- α_R et α_P : coefficients stœchiométriques de R et P dans l'équation de la réaction.

Comme $n_{P\text{initial}} = n_{\text{COinitial}} = 0$, et les coefficients stœchiométriques α_R et α_P relatifs à la réaction majoritaire:



pour laquelle $\alpha_R = \alpha_{\text{CH}_4} = 1$ et $\alpha_P = \alpha_{\text{CO}} = 1$.

L'équation 2 est ramenée à sa plus simple expression :

$$S(\text{CO}) = \frac{\text{Nombre de moles du produit "i"}}{\text{Nombre de moles de } \text{CH}_4 \text{ ayant réagi}}$$

(Eq 3)

III.3 Conditions opératoires

L'étude des performances catalytiques des catalyseurs $x\%$ NiO/ α -Al₂O₃ a été examinée dans les conditions opératoires suivantes :

- Masse du catalyseur: 0,3 g.
- Débit total du mélange réactionnel CH₄/Ar: 1,2 l/h (CH₄/Ar = 10 %/90 %).
- Activation des catalyseurs: Les catalyseurs ont été préalablement réduits sous hydrogène (débit = 1,2 l/h) à 500 °C pendant 1heure avant chaque test catalytique.

III.3.1 Choix du rapport molaire H₂O/CH₄

La stœchiométrie de la réaction en VRM correspond à un rapport H₂O/CH₄ égal à 1. Toutefois, au cours de cette réaction, les catalyseurs à base de nickel sont soumis à une désactivation par deux voies principales : le frittage de l'espèce active et le dépôt de carbone [5]. La première peut être limitée par une forte interaction entre l'espèce active et le support. La seconde peut être diminuée en utilisant un excès d'eau (rapport H₂O/CH₄ ≥ 3) [6,7]. L'eau en excès réagit avec les précurseurs actifs du dépôt carboné ($C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$) et empêche ainsi leur transformation en espèces inactives, conduisant au bouchage des sites actifs. Pour notre part, nous avons choisi d'étudier les performances des catalyseurs dans la réaction en VRM dans des conditions très oxydantes à savoir un excès d'eau (H₂O/CH₄=3).

III.3.2 Tests préliminaires

Nous avons réalisé des tests catalytiques préliminaires en fonction de la température afin de mettre en œuvre le processus expérimental que nous adopterons pour l'étude de la réaction CH₄/H₂O. Pour cela, nous avons vérifié que la réaction de craquage du méthane était bien catalytique et que le nickel métallique constitue la phase active de la réaction CH₄/H₂O. En effet, aucune activité catalytique n'a été observée dans l'intervalle de température 500-700°C après passage du mélange CH₄/H₂O en présence du support α -Al₂O₃ seul.

Par ailleurs, aucune activité catalytique n'a été observée en dessous de 500°C, ce qui montre que nos solides catalytiques ne sont pas actifs à basse température. Ce résultat confirme encore une fois que la réaction est bien endothermique et nécessite par conséquent

des températures élevées de travail. Nous étudierons donc la réaction $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ dans un domaine de température 500°C - 700°C .

III.3.2.1 Etude de la mise en régime stationnaire des catalyseurs dans la réaction $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$

Afin de déterminer le temps nécessaire pour la mise en régime stationnaire, nous avons suivi l'évolution de la réaction $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ sur nos solides catalytiques au cours du temps à 500°C . La figure 2 illustre les résultats obtenus avec le catalyseur A1. Il ressort de la figure que le régime stationnaire est atteint après 3 heures de travail. Au-delà nos solides catalytiques sont stables.

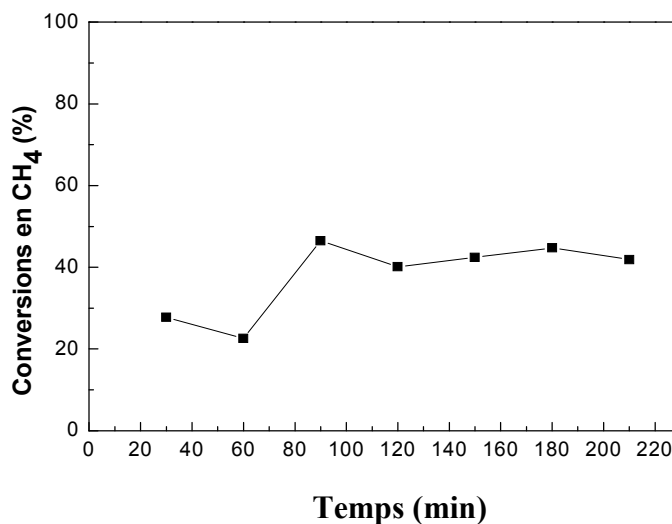


Figure-2 : Evolution des conversions du méthane obtenues à 500°C avec le catalyseur A1 en fonction du temps de réaction.

III.4 Etude des catalyseurs ($x\%\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) en réaction VRM

III.4.1 Etude des catalyseurs de la série A

III.4.1.1 Effet de la méthode de préparation sur l'activité catalytique

Dans cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence de la méthode de préparation sur l'activité catalytique de nos échantillons solides entre 500°C et 700°C . Les activités catalytiques sont déterminées une fois que le régime stationnaire est atteint.

III.4.1.1.1 Effet de la méthode de préparation sur la conversion du méthane.

La figure 3 montre que la conversion de CH_4 en CO est bien plus importante pour le catalyseur A1 que pour le catalyseur A2 notamment aux hautes températures où l'on enregistre une conversion deux fois plus élevée (89% contre 44%).

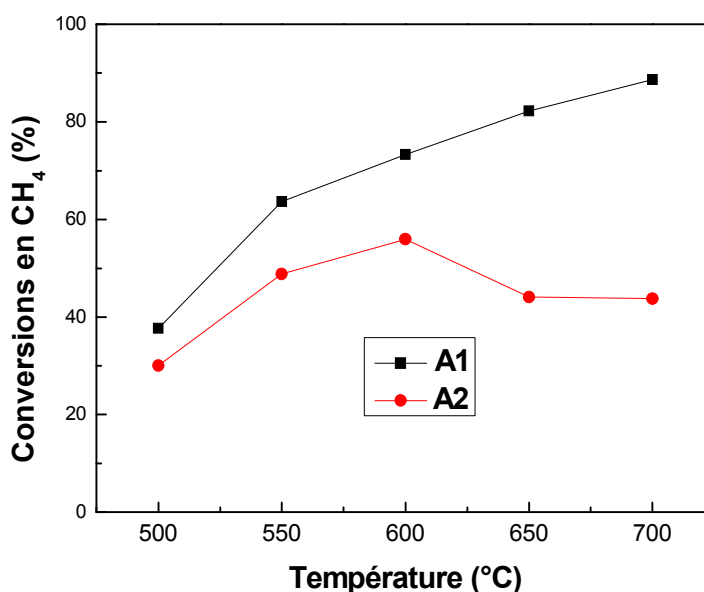


Figure-3: Conversions en CH_4 en fonction de la température obtenues pour les catalyseurs A1 et A2.

De plus, on constate pour le catalyseur A1, une évolution de la conversion en fonction de la température nettement plus marquée. Il nous a semblé judicieux d'examiner la stabilité du catalyseur à 700°C en fonction du temps. Ce point sera détaillé plus loin. A 500°C, les conversions en CH_4 sont comparables et appréciables 37% contre 30% respectivement pour A1 et A2. En revanche, une chute de 10% de la conversion est observée entre 600°C et 650°C pour le catalyseur A2.

Notons que les performances catalytiques remarquables obtenues pour le catalyseur A1 ne sont pas liés à la différence entre les surfaces spécifiques des deux catalyseurs A1 et A2 ($S_{\text{BET}} < 1 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ pour A1 et A2) et ne nous paraît pas être l'explication de la plus grande

réactivité du catalyseur A1 car la transformation du méthane en gaz de synthèse à température élevée est rapide et ne nécessite pas une concentration de sites actifs élevée. De même, ces résultats ne sont pas liés au pourcentage de nickel car à basse température (500°C), les conversions en méthane obtenues pour les catalyseurs A1 et A2 sont comparables (37% contre 30%). La conversion élevée observée pour le catalyseur A1 indique une meilleure adsorption dissociative des espèces CH_x et un meilleur recouvrement des sites actifs de Ni par ces espèces; conséquence d'une dispersion élevée des sites actifs Ni° . En effet, la méthode de préparation par imprégnations successives générerait après réduction des espèces NiO , des particules métalliques Ni° fortement dispersées sur le support alpha-alumine. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus par RTP (chapitre II, Figure 16) pour le catalyseur A1 où l'on a observé la présence d'une seule espèce de NiO sous forme de petites cristallites facilement accessibles aux réactifs $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$. Cette forte dispersion confère aux particules de nickel une forte stabilité ainsi qu'une grande activité et limite par conséquent le phénomène de frittage et la coalescence des particules métalliques vers un dépôt de coke. Rappelons que cette dispersion est généralement observée qu'avec des catalyseurs où l'élément actif est inséré dans une structure définie obtenus généralement aux hautes températures de calcination tels que: $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [8], LaNiO_3 [9,10] et NiAl_2O_4 [3]. Par ailleurs, il est à rappeler que ces performances catalytiques élevées obtenues pour A1 sont comparables à celles obtenues avec des catalyseurs $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mais fortement chargés en nickel (28.5%Ni) [4] et avec des catalyseurs à base de spinelle NiAl_2O_4 (33%Ni) [3]. Ces résultats dénotent encore une fois l'aspect bénéfique de la méthode de préparation par déposition successive de l'espèce active.

Notons que la chute de l'activité catalytique enregistrée au-delà de 600°C pour le catalyseur A2 n'est pas à relier au dépôt de coke vu sa faible teneur en nickel. De plus, aucun pic caractéristique d'un résidu carboné n'a été détecté par DRX. Cette désactivation serait probablement liée à la réoxydation partielle des grosses particules métalliques de Ni° (existant sous forme de gros agrégats et faiblement dispersées à la surface du support) en NiO sous une atmosphère très oxydante d'un mélange réactionnel riche en eau ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}=1/3$). Ce phénomène a été également observé par Courson et coll. [11] sur des catalyseurs $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ testés dans la réaction VRM avec un rapport $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}=1/3$.

III.4.1.1.2 Effet de la méthode de préparation sur la sélectivité en CO.

L'évolution de la sélectivité en CO en fonction de la température est tout aussi marquée pour A1 (Fig.4.).

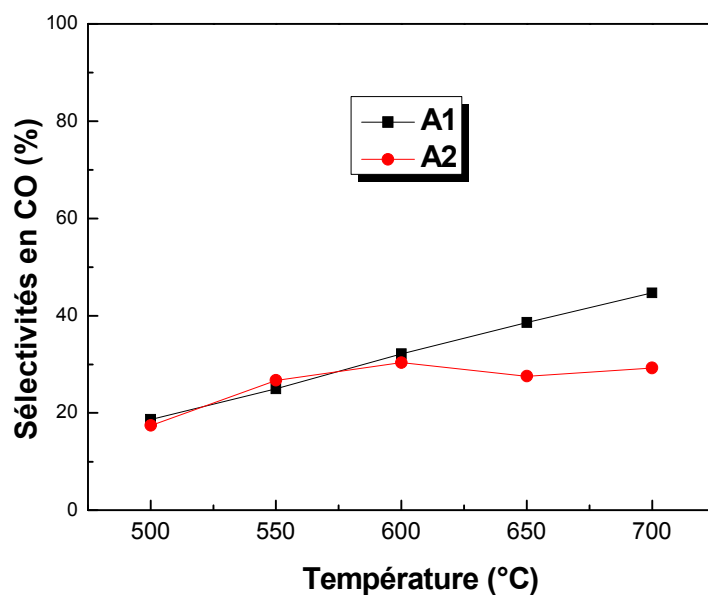


Figure-4: Sélectivités en CO en fonction de la température obtenues pour les catalyseurs A1 et A2.

On rappelle que l'augmentation de CO est conforme aux données de la thermodynamique (CO est un produit de haute température) (Figure 4). Notons qu'en dépit de faibles teneurs en nickel, les sélectivités en CO obtenues à 700°C restent appréciables notamment pour le catalyseur A1 où l'on enregistre une valeur de 44,66% contre 29,25% pour le catalyseur A2.

III.4.1.1.3 Effet de la méthode de préparation sur la sélectivité en H₂.

Les sélectivités en H₂ en fonction des températures obtenues pour les catalyseurs A1 et A2 sont illustrées par la figure 5. Bien qu'elles soient comparables à basse température, les sélectivités en H₂ évoluent différemment pour A1 et A2. En effet, de 500°C à 600°C,

l'évolution de la sélectivité en H_2 est similaire. Au-delà de $600^{\circ}C$, le catalyseur A1 voit sa sélectivité en H_2 continuer d'augmenter pour atteindre 72,34% alors que pour A2, on constate une chute graduelle jusqu'à atteindre presque la moitié de cette dernière valeur.

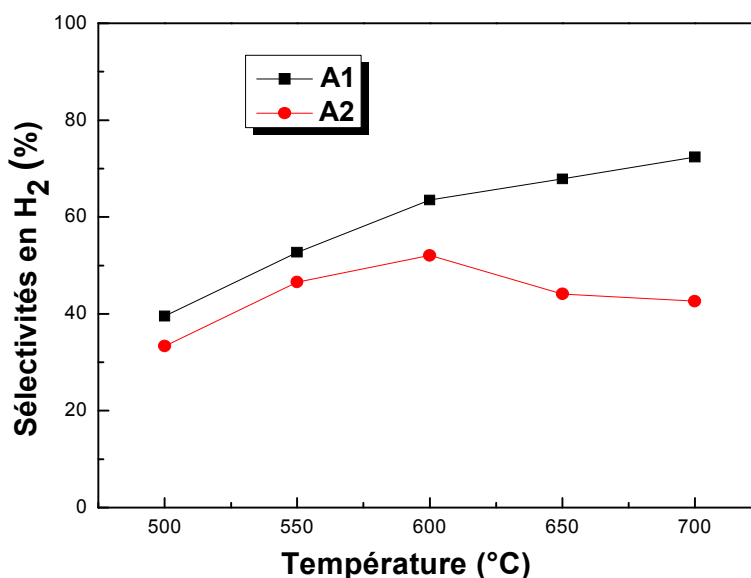


Figure-5: Sélectivités en H_2 en fonction de la température obtenues pour les catalyseurs A1 et A2.

III.4.1.1.4 Effet de la méthode de préparation sur le rapport H_2/CO .

Il est logique que le rapport H_2/CO soit élevé ou même non défini pour les basses températures de réaction car CO est un produit de haute température. C'est ainsi que les rapports les plus élevés sont obtenus à $500^{\circ}C$ (Fig.6.).

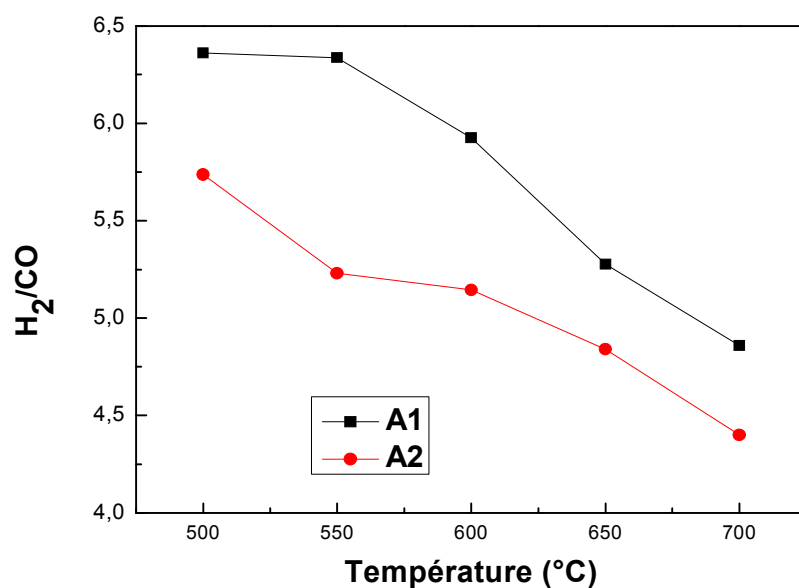
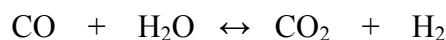


Figure-6: Rapports H₂/CO en fonction de la température obtenus pour les catalyseurs A1 et A2.

Les rapports H₂/CO supérieurs à 3 indiquent qu'une fraction non négligeable de H₂ provient de la réaction de Water Gas Shift [12-14]; réaction favorisée à basse température.



III.4.1.2 Etude de la stabilité du catalyseur A1 en fonction du temps

Etant donné qu'en conversion de méthane, le catalyseur A1 s'est avéré encore très actif à 700°C, nous avons jugé utile d'étudier sa stabilité en fonction du temps à cette même température (Figure 7). Comme nous le pouvons constater, le catalyseur A1 offre des performances catalytiques remarquables à 700°C même après une durée de travail de 4h30. Ce résultat dénote une grande stabilité de cet échantillon et par conséquent une grande résistance au phénomène de frittage dans des conditions sévères de travail (T=700°C). Ces résultats seraient probablement liés d'une part, à la grande stabilité du support réfractaire (alumine alpha), et d'autre part, à la dispersion élevée des sites actifs de Ni⁰ générés par une méthode de préparation adéquate.

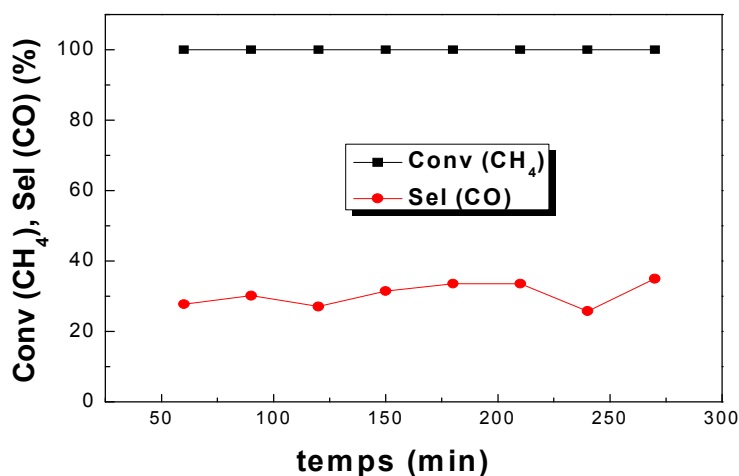


Figure-7: Etude de la stabilité du catalyseur A1 à 700°C en fonction du temps.

III.4.1.3 Caractérisations des catalyseurs de la série A après réactivité VRM

III.4.1.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

Comme attendu, l'étude structurale des catalyseurs usagés présentée sur la figure 8 montre l'existence des phases Ni^0 et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour les catalyseurs A1 et A2. Cependant, on note pour A1, l'apparition d'un petit pic négligeable situé à $2\theta = 26$ degrés caractéristique du carbone [3].

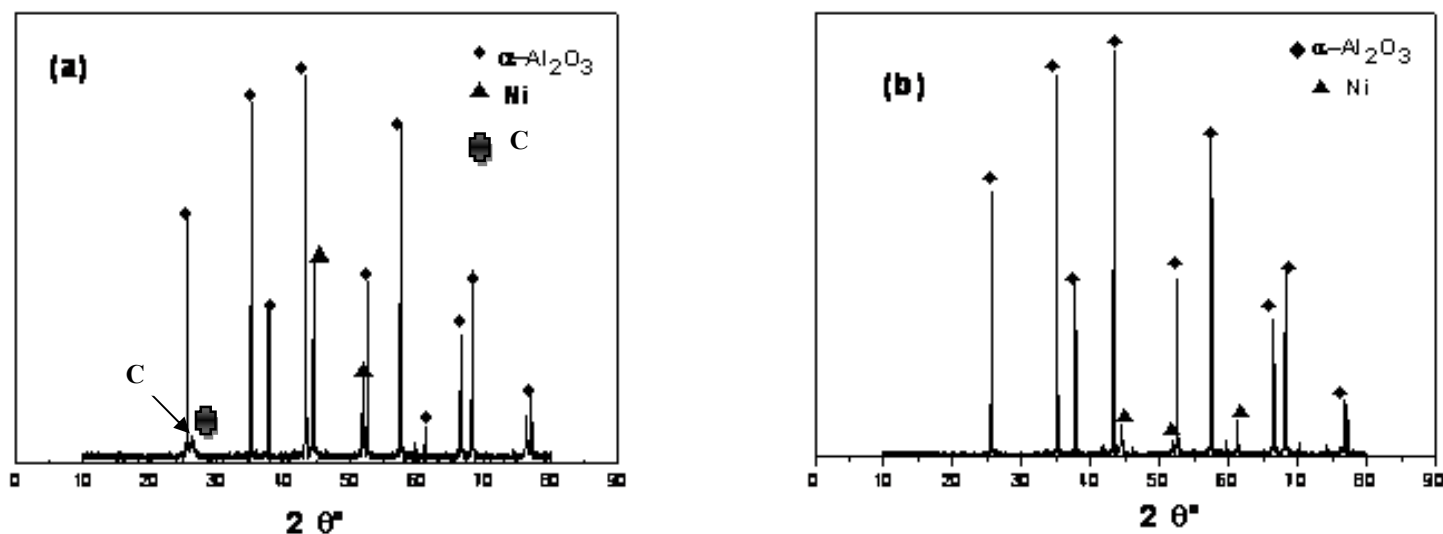


Figure-8: Spectres DRX obtenus avec les catalyseurs A1 et A2 usagés après réactivité.
(a) : A1 (b) : A2

L'apparition de ce pic corrobore les interprétations déjà avancées concernant les rapports H_2/CO élevés.

III.3.1.3.2 Caractérisation du carbone par oxydation en température programmée (TPO).

La TPO consiste à suivre l'évolution de l'échantillon soumis à un flux gazeux contenant de l' O_2 dilué dans un gaz inerte de l'ambiante à $1000^\circ C$. Cette technique permet de détecter la présence des différentes espèces oxydables (différentes formes de carbone) ayant des températures et des vitesses d'oxydation différentes.

L'expérience montre que l'oxydation du catalyseur conduit uniquement à la formation de CO_2 .

La figure 9 illustre le profil de TPO du catalyseur A1 usagé après réactivité VRM. La courbe de CO_2 formé laisse apparaître un pic situé à $611^\circ C$; indiquant la présence d'une seule espèce de coke déposé sur l'échantillon [15,16]. Il est à noter également que la température d'oxydation du coke est élevée ($611^\circ C$) ; ce qui montre que cette espèce est bien structurée donc fortement liée à la structure [15,16].

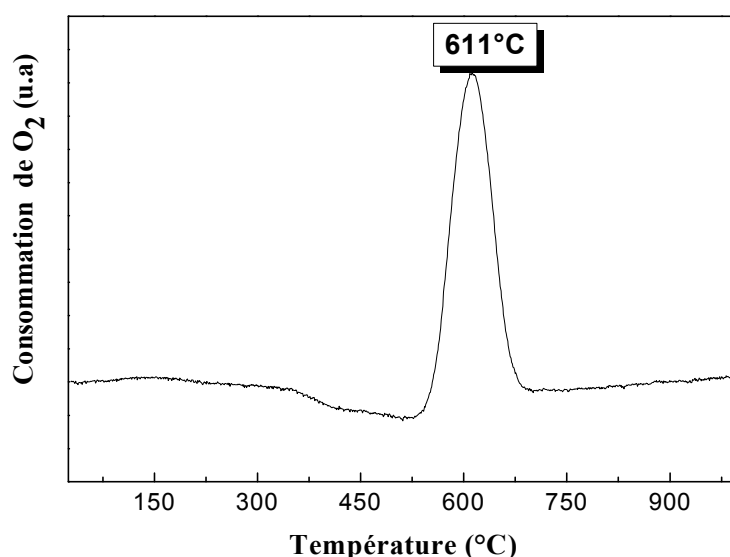


Figure-9 : Profil de TPO du catalyseur A1 usagé après réactivité VRM.

III.4.1.3.3 Analyse de carbone par étude thermogravimétrique

La courbe expérimentale de l'analyse de carbone par étude thermogravimétrique est traduite par une légère augmentation de la masse correspondant à l'oxydation du nickel métallique Ni^0 en NiO suivie d'une perte de masse correspondant à la combustion du carbone en CO_2 ce qui confirme encore une fois l'existence d'un résidu carboné sur notre échantillon après réactivité VRM. La courbe ATG du catalyseur A1 est représentée par la figure 10.

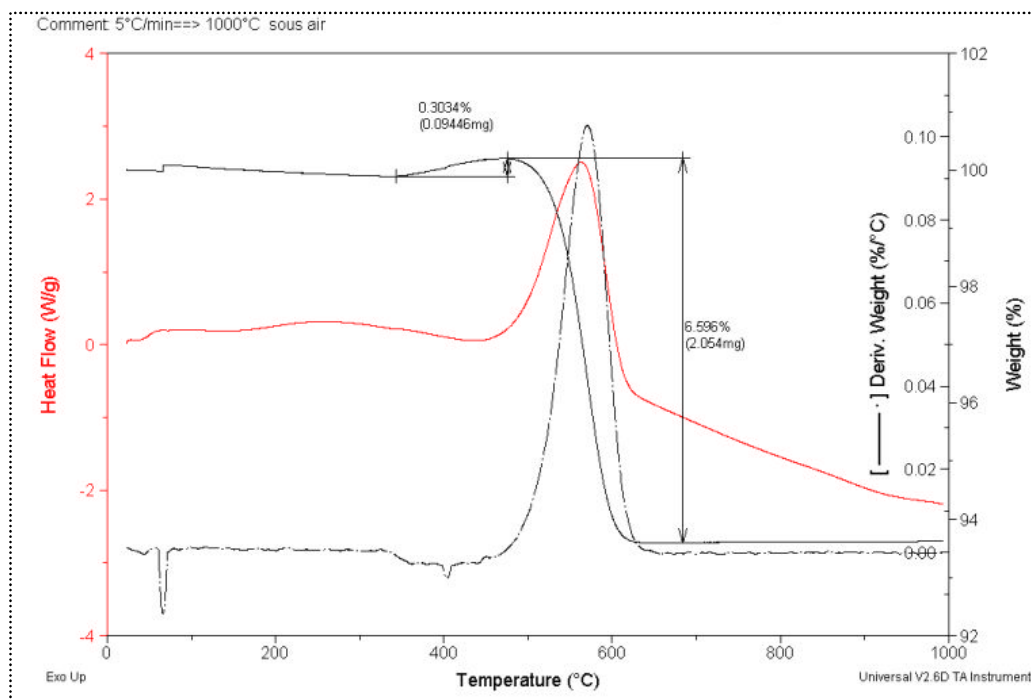


Figure-10: Courbe d'analyse de carbone par analyse thermogravimétrique réalisée sur le catalyseur A1 utilisé après réactivité VRM.

Notons que le carbone est brûlé à une température de 580°C (température proche à celle donnée par TPO); résultat en bon accord avec les données de la littérature [3,17]. Comme il a été rapporté plus haut, la température de combustion élevée est due à une espèce de carbone filamenteux (wiskers) produit par une diffusion de carbone dans les cristallites de Ni, bien structuré et fortement lié à la structure [18].

Le tableau 2 récapitule le pourcentage de carbone déposé sur l'échantillon A1 par ATG.

Tableau-2 : Pourcentage molaire de CH₄ transformé en carbone après réactivité CH₄/H₂O

Catalyseur	Carbone déposé ^(a)	T de combustion (°C)
A1	0,17	580

^(a) moles de carbone/g_{Ni}/h

Il apparaît clairement qu'en dépit d'un dépôt de coke, la quantité de CH₄ transformée en carbone reste très faible (0,17 moles de carbone/g_{Ni}/h). Ce résultat indique encore une fois l'intérêt de l'utilisation de la méthode de préparation par imprégnations successives qui génère des sites actifs de Ni très dispersés limitant ainsi leur évolution vers un dépôt de coke.

III.4.1.4 Conclusion

L'étude des systèmes catalytiques de la série A dans la réaction VRM nous a permis de distinguer une différence de comportement catalytique des solides A1 et A2. En effet, le catalyseur A1 présente dans des conditions de réaction particulièrement oxydantes avec un excès de H₂O (H₂O/CH₄=3), d'excellentes performances catalytiques : conversion en CH₄ élevée, meilleures sélectivités en CO et H₂ et une grande stabilité dans le temps limitant ainsi le phénomène de frittage de l'espèce active (Ni⁰) et son agglomération vers un dépôt carboné. Ces résultats sont à relier incontestablement à la méthode de préparation par imprégnations successives qui génère des sites actifs fortement dispersés.

III.4.2 Etude des catalyseurs de la série B

III.4.2.1 Effet de la méthode de préparation sur l'activité catalytique

De même, nous avons étudié l'effet de la méthode de préparation sur l'activité catalytique dans la réaction VRM sur les échantillons de la série B entre 500°C et 700°C. Les activités catalytiques ne sont déterminées une fois que le régime stationnaire est atteint.

III.4.2.1.1 Effet de la méthode de préparation sur la conversion du méthane.

Il ressort des résultats catalytiques obtenus que les conversions en méthane augmentent avec la température pour les deux catalyseurs B1 et B2 (Figure 11) conformément

aux données thermodynamiques de la réaction. On note cependant pour B1 une faible évolution de la conversion en CH_4 en fonction de la température.

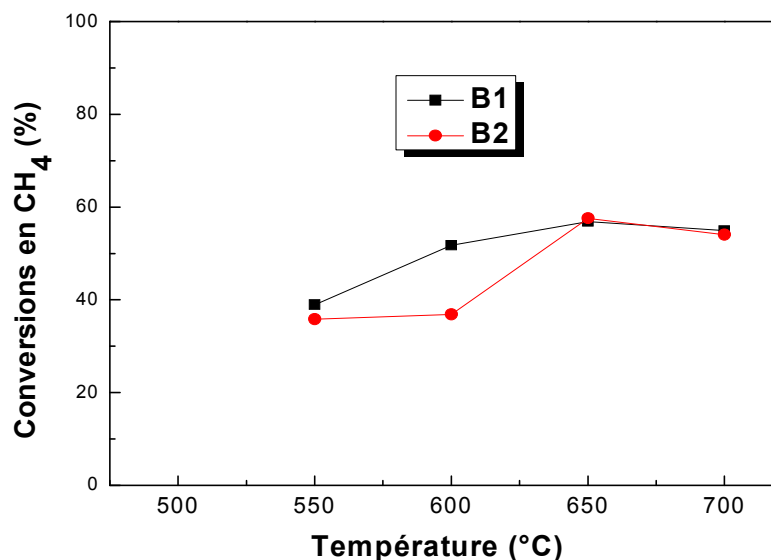


Figure-11: Conversions en CH_4 en fonction de la température obtenues pour les catalyseurs B1 et B2.

A 550°C, les activités enregistrées pour B1 et B2 sont comparables bien que B1 soit légèrement plus actif. A 600°C, l'écart entre les conversions obtenues pour les deux catalyseurs devient plus marqué. Ce résultat est traduit par un nombre de sites actifs Ni° plus élevé pour B1 générés par la réduction totale d'une seule espèce de NiO (fortement dispersée) à 418°C (Chapitre II, Fig.18). Rappelons également qu'à 600°C, le nickel ayant diffusé dans les sites tétraédriques ou octaédriques de l'alumine pour le catalyseur B2, n'est pas accessible aux molécules d'hydrogène de réduction ; d'où une faible concentration de sites actifs Ni° disponibles à la surface du support et par conséquent une faible conversion en CH_4 . Une de cette dernière est enregistrée au delà de 600°C pour B2 mettant en évidence la participation d'un type de sites actifs de Ni° supplémentaire qui seraient identifiables aux sites intervenants dans l'apparition du deuxième pic de réduction observé par TPR (Chapitre II, Fig.19). Au-delà de 650°C, l'activité des deux catalyseurs est similaire.

III.4.2.1.2 Effet de la méthode de préparation sur la sélectivité en CO.

Le catalyseur B1 est plus sélectif en CO que B2 et cette sélectivité croît beaucoup plus vite que celle de B2 en fonction de la température (Figure 12).

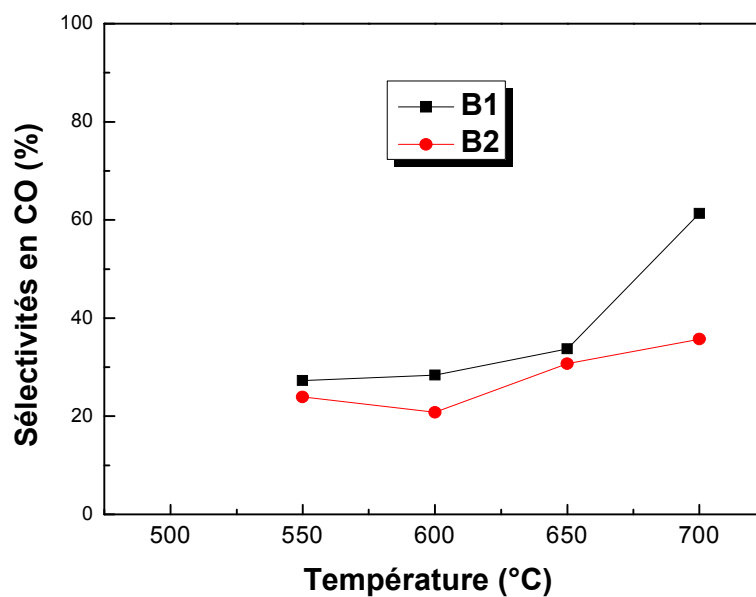


Figure-12 : Sélectivités en CO en fonction de la température obtenues pour les catalyseurs B1 et B2.

A 700°C, le catalyseur B1 est plus sélectif en CO que B2. En effet, la sélectivité en CO atteint 61% à 700°C contre 35% pour B2. L'activation dissociative de CH₄ produisant CO (réaction 1) est meilleure avec le catalyseur B1 qu'avec B2.

III.4.2.1.3 Effet de la méthode de préparation sur la sélectivité en H_2 .

Les sélectivités en H_2 en fonction de la température obtenues pour les catalyseurs B1 et B2 sont représentées par la figure 13.

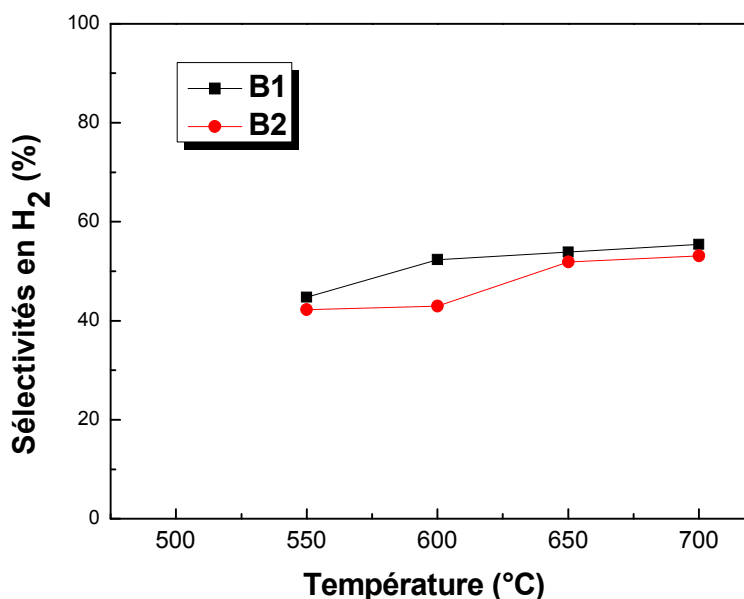


Figure-13 : Sélectivités en H_2 en fonction de la température obtenues pour le catalyseur B1 et B2.

Les sélectivités en H_2 obtenues pour le catalyseur B1 sont légèrement supérieures à celles obtenues pour B2 entre 550 et 700°C. Cet écart est plus marqué à 600°C où l'on note une valeur de 52% pour le catalyseur B1 contre 42% pour B2. La faible sélectivité en H_2 obtenue à 600°C pour B2 serait probablement liée à une consommation d'hydrogène servant à la réduction profonde des espèces NiO introduites dans les sites tétraédriques ou octaédriques de l'alumine (Chapitre II, Fig.19).

III.4.2.1.4 Effet de la méthode de préparation sur le rapport H_2/CO .

La courbe 14 représente les rapports H_2/CO obtenus pour les catalyseurs B1 et B2 en fonction de la température.

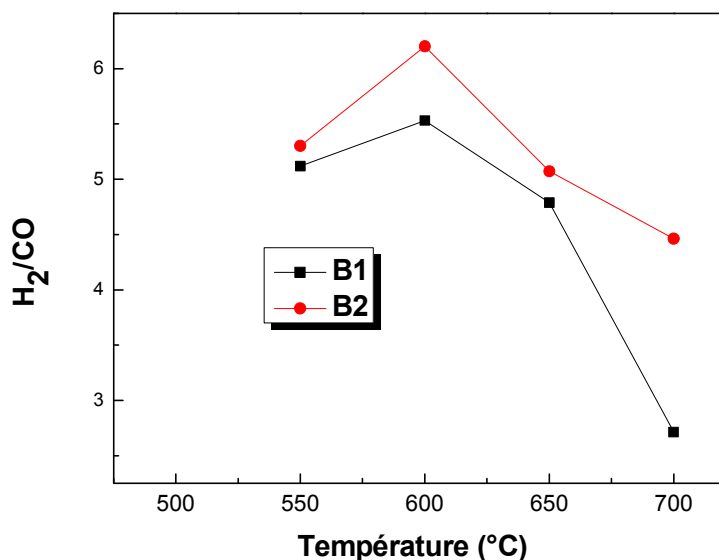


Figure-14: Rapports H_2/CO obtenus pour les catalyseurs B1 et B2.

Comme attendu, les rapports H_2/CO obtenus sont supérieurs à 3 aux basses températures pour les catalyseurs B1 et B2 car CO est un produit de haute température. Alors que ce rapport atteint la valeur 2,71 (valeur proche de la valeur stœchiométrique de la réaction 2) pour le catalyseur B1, il reste supérieur à cette valeur (4,46) pour le catalyseur B2.

III.4.2.3 Caractérisations des catalyseurs de la série A après réactivité VRM

III.4.2.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

Après réactivité VRM, seules les phases Ni^0 et $\alpha-Al_2O_3$ [3,19] ont été mises en évidence (Figure 15). Notons par ailleurs, l'absence du pic caractéristique du carbone. Ce qui conforte d'avantage les résultats catalytiques obtenus.

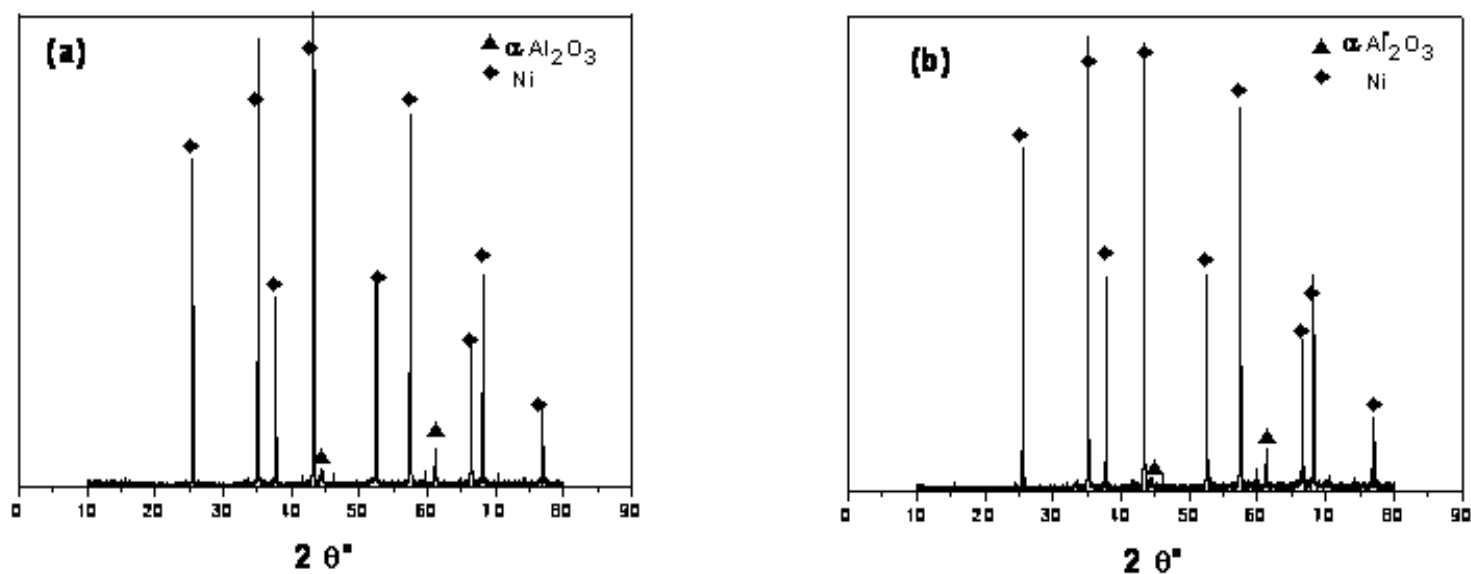


Figure-15 : Spectres DRX obtenus pour les catalyseurs A1 et A2 après réaction VRM.
 (a) : B1 (b) : B2

III.4.2.1.2 Conclusion

L'étude de la réactivité en VRM réalisée sur la série de catalyseurs B nous a conduits à la conclusion que la méthode de préparation influence fortement les performances catalytiques. L'impregnation successive permet de stabiliser les particules métalliques actives Ni^0 dans les conditions de réaction du méthane en gaz de synthèse. En effet, le nickel homogène et suffisamment stable issu d'une réduction modérée, présente une dispersion plus élevée et conduit à des performances catalytiques remarquables avec absence de formation de coke.

Références bibliographiques

- [1] S.S.Maluf, E.M.Assaf. *Fuel* **88** (2009) 1547.
- [2] N.V.Parizotto, al. *Appl. Catal A: General* **330** (2007) 12.
- [3] N. Salhi. Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, Alger (2006).
- [4] N. Salhi. Thèse de magister, USTHB, Alger (1993).
- [5] L.H.Bartholomew, R.B.Pannel,R.W.Fowler. *J.Catal.* **79** (1983) 79.
- [6] J.G.Mc Carty, H.Wise. *J.Catal.* **57** (1979) 406.
- [7] A.Fonseca, E.M..Assaf. *J.Powder. Sources* **142** (2005) 154.
- [8] Hélène Provendier. Thèse U.L.P, Stasbourg (1998).
- [9] C. Petit, A.Kiennemann, P.Chaumette, O.Clause. Brevet U.S.5447705 (1995) IFP.
- [10] P.Ganguly, G-Demazeau, J.M.Dance, P.Hagenuller. *Sol. State Commun.* **73** (1990) 617.
- [11] C. Courson, E. Makaga, C. Petit, A. Kiennemann. *Catal. Today* **63** (2000) 427.
- [12] S. Ayab, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, K. Eguchi. *Appl. Catal A: General* **241** (2003) 261.
- [13] E. Kikuchi, Y. Nemoto, M. Kajiwara, S. Uemiya, T. Kojima. *Catal. Today* **56** (2000) 75.
- [14] S. Freni, G. Calogero, S. Cavallaro. *J. Power Sources* **87** (2000) 28.
- [15] M.Perla.Cabero, J.Rodriguez.Ramos, A.Gurrero-Ruiz. *J.Catal.* **215** (2003) 305.
- [16] Y.XLi, P.K. Sharma, V.V.Varadau, B.K.Pradhan, S.Eser. *Mater. Chem.Phys.* **76** (2002) 217.
- [17] H.Djaida. Thèse de Doctorat d'état, USTHB, Alger 2007.
- [18] L.S.K.Pang, J.D.Saxby, S.P.Chatfield. *J.Phys.Chem.* **97** (1993) 6941.
- [19] Z. Zhang, X.E. Verykios. *J. Chem. Soc. Chem.Comm.* **23** (1995) 71.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de mettre au point des systèmes catalytiques stables et actifs dans la réaction de vaporeformage du méthane à la vapeur d'eau, avec une meilleure dispersion de l'élément actif Ni^0 et par conséquent limitation de formation de coke.

- Des préparations par imprégnations successives et imprégnation classique utilisant des sels de nitrates de nickel dans une solution d'eau et/ou d'ammoniac ont permis la synthèse de systèmes $x\%\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- Une étude par spectroscopie infra rouge et analyse thermogravimétrique (ATG) sur les précurseurs formés à partir des nitrates de nickel en solution dans l'ammoniac a permis de conclure que les nitrates évoluent totalement vers la formation d'un complexe stable $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.
- Des phases pures de NiO et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont été obtenues par DRX quelque soit la méthode de préparation et quelque soit la nature du sel précurseur.
- Une pureté ainsi qu'une morphologie un peu hétérogène ont été observées par MEB.
- Des surfaces spécifiques très faibles ($<1\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$) ont été obtenues pour les différents oxydes $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ des séries A et B mais suffisantes pour une application catalytique en VRM.
- L'étude par thermoréduction programmée sous hydrogène a montré que la préparation des solides $x\%\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ par imprégnations successives, conduit à la formation de petites cristallites de NiO fortement dispersées à la surface du support alumine et facilement réductibles. La préparation par imprégnation classique conduit à la présence de grosses particules de nickel. Ces dernières deviennent difficilement réductibles.
- L'étude des systèmes $x\%\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau pour l'obtention du gaz de synthèse, nous a permis de distinguer des comportements catalytiques différents selon la méthode de préparation:
- Dans les conditions VRM particulièrement oxydantes, la réduction préalable des catalyseurs est nécessaire pour l'obtention de particules métalliques de nickel au cours de la réaction.
- Les catalyseurs sont suffisamment activés pour une température de réduction de 500°C .

Conclusion générale

En série A :

- La méthode de préparation influence fortement les propriétés catalytiques des oxydes A1 et A2. En effet, en dépit de faibles teneurs en nickel et de faibles surfaces spécifiques, le catalyseur A1 se démarque de A2 par d'excellentes performances catalytiques (conversion en CH₄ et sélectivités en CO et H₂ élevées) et une grande stabilité dans le temps avec absence quasi-totale de coke En série B :

En série B :

- En dépit d'une très faible teneur en nickel (0,31%), le catalyseur B1 se démarque lui aussi de B2 par des performances catalytiques remarquables liées à la méthode de préparation par imprégnations successives.

La méthode de préparation par imprégnations successives conduit à la formation de particules métalliques Ni⁰ fortement dispersées, permet de contrôler leur taille et de diminuer la formation ultérieure de coke.

Perspectives du travail

Cette étude a montré l'intérêt de l'utilisation de la méthode de préparation de systèmes NiO/ α -Al₂O₃ par imprégnations successives, performants et stables pour l'activation du méthane en gaz de synthèse (CO+ H₂).

Une conclusion forte intéressante ressort de ce travail, à savoir l'originalité des résultats des propriétés catalytiques obtenus avec des systèmes très faiblement chargés en nickel préparés par cette méthode. Cette piste est particulièrement intéressante et mérite d'être innovée pour une application industrielle de transformation du méthane en gaz de synthèse. Cette nouvelle voie permettrait de rendre la réaction de reformage du méthane moins onéreuse en contribuant à réduire les arrêts fréquents des installations de reformage par bouchage progressif suite au dépôt de coke.

Annexes : Techniques et
procédures
expérimentales

I. Introduction

L'intérêt principal des caractérisations physico-chimiques est de connaître les spécificités intrinsèques d'un solide catalytique avant réaction (caractérisation ex-situ) et surtout l'évolution de la phase active au cours de la réaction (caractérisation in-situ). L'interprétation des performances catalytiques, et le mécanisme de l'acte catalytique nécessitent donc une bonne connaissance de ces propriétés catalytiques.

Dans ce chapitre, nous donnerons un catalogue de tous les produits utilisés, ainsi qu'un descriptif des techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos systèmes catalytiques comme l'analyse élémentaire, la diffraction des Rayons X (DRX), la microscopie à balayage (MEB), La microscopie électronique à transmission (MET), la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse texturale (BET), la réduction en température programmée (RTP), l'oxydation en température programmée (TPO) et l'analyse gravimétrique (ATG). Nous présenterons par la suite les spécificités de chaque technique ainsi que les conditions utilisées.

II. Produits utilisés

Le tableau 1 récapitule l'ensemble des produits utilisés lors de nos préparations.

Tableau 1: Produits utilisés

Produits	Formule	Pureté	Marque
Nitrate de nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%	Merck
Ammoniac	NH_3	30%	Panreac
Oxyde d'alumine	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	Fluka

III. Techniques de caractérisations

III.1. Composition élémentaire des systèmes catalytiques

Cette technique permet de quantifier la composition du catalyseur. La composition élémentaire des phases oxydes des catalyseurs a été déterminée par absorption atomique sur un spectrophotomètre de type Perkin-Elmer. Elle est basée sur la propriété qu'ont les particules gazeuses d'absorber dans la région de la lumière visible et dans l'ultraviolet. En mesurant la quantité de lumière absorbée, il est possible de déterminer la teneur d'un élément

dans un échantillon [1]. Le spectromètre calcule l'absorbance (A) qui est une mesure de l'atténuation du rayonnement qui traverse l'échantillon :

$$A = \log (P_0/P) = \epsilon.b.C$$

P_0 : Puissance initiale des radiations.

P : Puissance finale des radiations.

ϵ : L'absorptivité molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

b : Largeur du porte échantillon (cm).

C : Concentration (mol/l).

Pour effectuer l'analyse, les échantillons ont été dissous dans une solution contenant 20 ml d'acide nitrique (HNO_3) puis transvasés dans une fiole jaugée à 100 ml d'eau bidistillée.

III.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X est une des méthodes utilisées pour déterminer la structure cristallographique des solides étudiés. Elle consiste à envoyer des rayons X d'une longueur d'onde bien définie λ sur un échantillon. Les faisceaux sont diffractés par les plans cristallins de l'échantillon selon la relation de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

Avec :

θ : Angle de Bragg.

λ : Longueur d'onde ($\text{\AA}$).

d_{hkl} : Distance inter réticulaire.

Les échantillons sont placés au centre d'un goniomètre à détecteur de rayons X relié à un compteur à gaz. Certaines familles de plans dans le cristal réfléchissent les rayons incidents. L'échantillon et le détecteur sont tous les deux mobiles, en rotation autour de l'axe du détecteur de façon que l'échantillon tourne de θ et le détecteur tourne de 2θ , c'est ce qui explique la raison pour laquelle le diagramme de diffraction est représenté par l'intensité des rayons diffractés en fonction de 2θ . Cette méthode permet d'établir une liste des valeurs de d_{hkl} avec leur intensité. Cette liste permet également à l'aide du fichier A.S.T.M d'identifier les phases cristallines présentées dans le solide catalytique.

L'étude radiocristallographique de nos catalyseurs a été effectuée sur un diffractomètre de type Philips PW 1710.

III.3. Spectroscopie Infra- Rouge a Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infra-rouge est une méthode spectrale couramment utilisée en catalyse. En effet, elle permet de caractériser ou d'identifier les fonctions d'un produit catalytique, de vérifier sa pureté par absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger. L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur un spectromètre de type Perkin- Elmer, couplé à un ordinateur permettant l'enregistrement et le stockage des spectres ainsi que leur traitement.

III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse pouvant donner une image topographique réelle de la surface. L'étude d'un cliché permet de visualiser la forme et les dimensions des particules ainsi qu'une description morphologique et structurale. Les résultats obtenus par cette technique semblent bien performants, notamment dans la gamme des cristallites dont la taille varie du micron jusqu'au centimètre.

Les analyses par MEB effectuées sur nos catalyseurs ont été réalisées avec un microscope FEI Quanta 200.

Les poudres à analyser sont maintenues sur un porte échantillon en laiton à l'aide d'un scotch de carbone. Avant l'analyse morphologique des systèmes, une fine couche d'or a été déposée sous vide à la surface des échantillons, afin d'augmenter leur conductivité électrique et permettre l'écoulement des charges.

Le principe consiste à un balayage de l'échantillon par une sonde électronique, assurant ainsi une excitation locale du solide. L'interaction entre les faisceaux d'électrons et la surface du solide provoque l'ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible inférieure à 50 eV sont détectés par un détecteur couplé à une vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage des faisceaux incidents.

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

La surface spécifique d'un absorbant est l'un des paramètres les plus importants pour un catalyseur. Cette dernière est déterminée à l'aide de la théorie de B.E.T (Brunaire, Emmet

et Teller) d'après l'isotherme d'absorption d'un solide. Le principe de cette méthode est basé sur le phénomène d'absorption physique d'un gaz (N_2) par un échantillon solide à une température voisine du point d'ébullition de ce gaz. La détermination de la quantité de gaz adsorbé nécessaire pour la surface de l'échantillon à analyser d'une couche monomoléculaire, permet de calculer la surface du solide :

Avec :

- σ : l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée ($16.2 \text{ \AA}^2$).

- N : nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$).

- v_0 : volume de gaz nécessaire pour l'établissement d'une mono couche complète.

- A : masse atomique de l'azote.

La surface d'une poudre peut être déterminée à partir des isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K. Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (BET) est décrit par l'équation suivante :

$$P/v(P_0-P) = 1/v_0 C + (C-1)/v_0 C \cdot P/P_0$$

Où :

- v : volume du gaz adsorbé par gramme de solide à une pression P et une température T (Kelvin).

- P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température T .

- v_0 : volume de gaz nécessaire au recouvrement d'une monocouche par gramme de solide.

- C : constante physique qui dépend des chaleurs d'adsorption Q_1 et de liquéfaction Q_2 du gaz.

$$C = \exp [(Q_1 + Q_2) / RT]$$

La représentation graphique de $P/v(P_0-P)$ en fonction de P/P_0 est une droite pour des valeurs comprises entre 0.05 et 0.35. A partir de la droite, de pente $(C-1)/v_0 C$ et d'ordonnée à l'origine $1/v_0 C$, on peut calculer v_0 , la constante C et donc la surface S_{BET} .

III.6. Réduction en température programmée (RTP)

Afin de connaître le domaine de température de réduction de la phase active et de faire des hypothèses sur la nature des espèces réduites, les échantillons ont été analysés par réduction en température programmée. La réduction en température programmée permet d'étudier la réduction par l'hydrogène de phases oxydes massiques ou supportées, grâce à un suivi, soit de l'hydrogène consommé, soit de l'eau produite, en fonction de la température. Dans des conditions expérimentales données, la connaissance de la quantité d'hydrogène consommé durant la RTP ainsi que de la température correspondante aux maxima de réduction constituent une véritable empreinte du matériau solide. La RTP donne alors une mesure de la stabilité des catalyseurs oxydes sous atmosphère réductrice, des interactions métal-support et permet également de contrôler la reproductibilité des préparations.

III.6.1. Principe et conditions opératoires

Cette technique consiste à suivre l'évolution du catalyseur réduit sous hydrogène en fonction de la température (de l'ambiante à 1000°C).

Pour cela, une charge de catalyseur est introduite dans un réacteur U en quartz. Le catalyseur est maintenu par de la laine de quartz reposant sur des cylindres de quartz (hauteur = 2mm, diamètre = 1 mm) dont le réacteur est rempli. Ce dernier est placé à l'intérieur d'un four dont la température est régulée par un programmeur de température. Un détecteur à thermoconductibilité différentielle balayé par un gaz vecteur (hélium) à raison de 50 ml/mm, couplé à un enregistreur permet d'analyser l'hydrogène de réduction.

Protocole opératoire :

- 50 mg de catalyseur ($125\mu\text{m} < \Phi < 250\mu\text{m}$)
- prétraitement: calcination à 110°C (pente = 15°C/mn) pendant une heure sous un débit d'argon de 50 ml/mn).
- retour à la température ambiante sous argon (50 ml/mn).
- flux d'hydrogène (2ml/mn) avec une programmation de température de l'ambiante à 1000°C (pente de 15°C/mn).

III.6.2. Dispositif expérimental.

Le montage de la RTP (Figure 1) est composé de deux arrivées de gaz (Ar et H_2) reliés à des régulateurs de type BROOKS 5878 qui contrôlent les flux entrants par l'intermédiaire de débitmètres massiques, d'un réacteur contenant l'échantillon à analyser placé dans un four programmable, d'un système de détection et d'un système d'intégration des données. La température et la quantité d'hydrogène consommé sont enregistrées de manière continue.

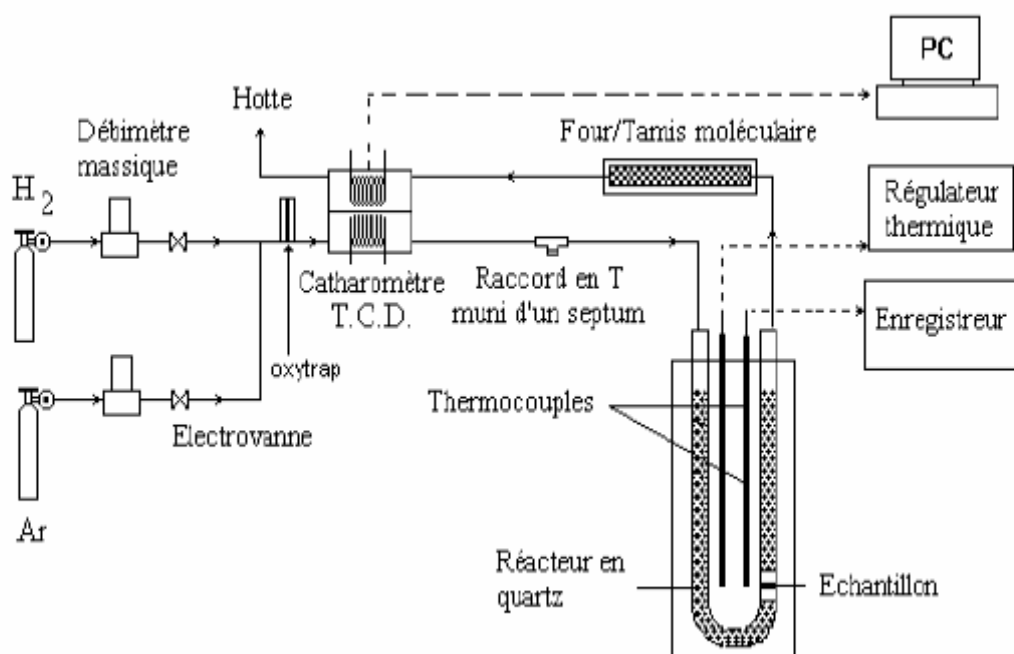


Figure 1 : Schéma du dispositif expérimental de la RTP.

III.7. Oxydation en température programmée (TPO).

La TPO consiste à exposer l'échantillon à un flux gazeux contenant de l' O_2 dilué dans un gaz inerte en fonction de la température. Cette technique permet de détecter la présence des différentes espèces oxydables (différentes formes de carbone) ayant des températures et des vitesses d'oxydation différentes. La quantité de dépôt carboné qui s'oxyde est déduite de la quantification par spectrométrie de masse (quadripôle – Fisons Instruments) du CO_2 formé. A l'aide du spectromètre de masse, nous pouvons suivre et quantifier également les dégagements d'autres molécules formées : CO , H_2O ainsi que la consommation d' O_2 en

fonction de la température. La quantification des produits gazeux formés permet de déterminer non seulement la quantité de dépôt carboné mais aussi sa nature chimique. L'oxydation en température programmée a été réalisée sur une masse donnée (0.0515) g de catalyseur ayant préalablement subi un test catalytique de reformage à la vapeur du méthane. L'échantillon est placé dans un réacteur identique à celui utilisé pour la RTP (Figure 1) sauf que l'hydrogène est remplacé par l'oxygène et l'argon par l'hélium. Le mélange gazeux oxydant (5% O₂/He) traverse le réacteur chauffé de la température ambiante à 1000°C. L'analyse dans ce cas est effectuée par spectroscopie de masse.

III.8. Analyse gravimétrique (ATG).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. De nombreux phénomènes physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse des échantillons. Le choix du gaz envoyé sur l'échantillon est très important car il détermine le type de réaction qui peut se produire : oxydation, réduction, adsorption, désorption...etc. Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide d'une thermobalance. La détection en ATG est obtenue par un volet optique à fente solidaire du fléau occluant le faisceau d'une source lumineuse qui éclaire deux photorésistances fixes. Un amplificateur reçoit le signal des photorésistances. Cette méthode a été spécialement utilisée pour évaluer la quantité de carbone déposée sur les catalyseurs après réactivité en reformage du méthane à la vapeur d'eau. L'analyse thermogravimétrique a été réalisée dans les conditions suivantes :

- $m = 31,1362$ mg.
- montée = 5°C/min (de l'ambiante à 1000°C sous air).