

N° d'ordre : 18/2007- M/CH

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université 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

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par : *M^{lle} KADDECHE DJAMILA*

Sujet

**PREPARATION, CARACTERISATION ET REACTIVITE DANS
L'OXYDATION PARTIELLE DU METHANE DES CATALYSEURS
NiMgAl**

Soutenu le 04/07/2007, devant le jury composé de :

M ^r A. Bouguelia	Professeur (U.S.T.H.B.)	Président
M ^{me} A. Barama	Professeur (U.S.T.H.B.)	Directeur de thèse
M ^r D. Nibou	Maître de Conférences (U.S.T.H.B.)	Examinateur
M ^{lle} L. Badache	Maître de Conférences (U.S.T.H.B.)	Examinatrice
M ^r A. Djaidja	Maître de Conférences (U.M.M.T.O.)	Examinateur
M ^r Z. Ihdène	Maître Assistant (E.M.P)	Invité



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, à la Faculté de Chimie de l'USTHB sous la direction du Professeur Akila Barama.

Je remercie le Seigneur tout puissant pour m'avoir aidé à réaliser et à mener à bien ce travail.

Ma profonde reconnaissance et ma très grande gratitude vont à Madame A. BARAMA, Professeur à l'USTHB, pour avoir inspiré et suivi avec intérêt ce travail, pour ses conseils permanents, sa disponibilité quotidienne, ses encouragements qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur A. BOUGUELIA, Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

Je remercie Monsieur D. NIBOU, Maître de Conférences à USTHB, qui a accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier également Mademoiselle L. BADACHE, Maître de Conférences à USTHB pour sa participation à ce jury.

Je voudrait exprimer, tout particulièrement, ma gratitude à Monsieur A. DJAIDJA, Maître de Conférences à UMMTO pour avoir bien voulu participer au jury de cette thèse et également pour son aide précieuse, ses conseils et sa disponibilité.

Mes remerciements vont également à Monsieur Z. IHDENE, Maître Assistant, Chargé de Cours à l'EMP, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant mon invitation.

Je ne saurais oublier de remercier Monsieur R. CHEBOUT pour son aide et pour m'avoir initié aux différentes techniques du laboratoire.

J'exprime mes remerciements à tous les chercheurs du Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel pour leur amitié et leur bonne humeur.



DÉDICACES

Je dédie ce travail :

☞ *À ma douce maman Fatima et à mon gentil papa Omar, auxquels je dois tout le respect et une grande considération pour leurs soutiens et leurs encouragements continus. Je vous aime et que dieu vous garde pour moi.*

☞ *À ma sœur adorée Louiza et son mari Mohamed.*

☞ *À Nounous (Nour han) et Walid.*

☞ *À mes chers frères bien aimés qui m'ont beaucoup aidée (Farid, Abdennour, Hassan, Noureddin, Mourad).*

☞ *À tous mes amis (Fatima, Radia, Souhila, Nesrine, Amel, Rabah, Mohamed, Omar.....).*

À tous ceux qui me sont chers

K. Djamil



Introduction générale

Introduction.

Les combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) sont les principales matières premières de l'industrie chimique et ils constituent la source d'énergie la plus utilisée dans le monde: ils fournissent plus de 80% de l'énergie utilisée, loin devant l'énergie nucléaire et les autres formes d'énergie (hydraulique, éolienne, solaire. etc.). Les réserves en gaz naturel ne cessent d'augmenter un peu partout dans le monde; actuellement elles ont atteint celles du pétrole. Mais malgré son abondance, le gaz naturel a longtemps été utilisé comme une source d'énergie domestique.

La diminution des réserves de pétrole, le besoin croissant en carburants et en produits de base pour l'industrie et l'accroissement constant des ressources prouvées en méthane (principal constituant du gaz naturel) ont orienté et intensifié les recherches pour développer de nouveaux procédés pour la transformation et la valorisation du gaz naturel en produits liquides facilement transportables.

Parmi les différentes pistes permettant la valorisation du gaz naturel, on distingue la conversion directe et la conversion indirecte du méthane, la conversion indirecte étant la plus privilégiée.

Les principales tentatives de conversion directe du méthane sont sa transformation en éthane et éthylène (couplage oxydant du méthane) [1-3] et son oxydation en méthanol et formaldéhyde [4,5]. Pour avoir de bonnes conversions de méthane, des températures de réaction élevées ($>700^{\circ}\text{C}$) sont nécessaires. Cependant, les produits de la réaction (C_2H_6 , C_2H_4 , méthanol, formaldéhyde) sont beaucoup plus réactifs que le méthane et l'utilisation de ces conditions assez sévères favorisent leur oxydation totale en CO_2 . Ces procédés, n'ayant pas conduit à des résultats satisfaisants, n'ont malheureusement pas connu de développement au plan industriel.

Par contre, la conversion indirecte du méthane, via le gaz de synthèse (mélange $\text{CO}+\text{H}_2$), est le procédé le plus utilisé dans l'industrie pour la production du méthanol et de nombreux autres produits de plus grande valeur ajoutée tels que: les alcools, l'ammoniac et les carburants liquides par la réaction de Fischer-tropsch [6,7]. La production du gaz de synthèse se fait par reformage du méthane. Trois principaux procédés sont utilisés:

- *Vaporeformage du méthane (VRM) utilisant la vapeur d'eau comme agent oxydant* [8,9].
- *Reformage du méthane par le dioxyde de carbone (RMC)* [10,11].

- *Oxydation partielle du méthane par l'oxygène (OPM) [12,13].*

Le reformage du méthane par la vapeur d'eau est le procédé le mieux maîtrisé, il est utilisé dans l'industrie, pour la production de l'hydrogène et du gaz de synthèse. Ce processus est cependant endothermique et fournit un rapport (H_2/CO) trop élevé [14] pour être adapté à la production du méthanol et à la réaction de Fischer-Trosch. C'est pourquoi, l'intérêt a été porté sur deux autres processus: le reformage du méthane par CO_2 et l'oxydation partielle du méthane par O_2 . Le RMC, comme le VRM, est endothermique. Il conduit à un faible rapport H_2/CO (proche de 1). Tous ces inconvénients laissent penser que l'oxydation partielle du méthane (OPM) pourrait constituer une alternative aux VRM et RMC d'autant plus que OPM est un processus exothermique et conduit à un rapport H_2/CO (proche de 2) très sollicité par l'industrie.

Les catalyseurs les plus couramment utilisés dans la transformation du méthane sont:

- *les catalyseurs à base des métaux nobles (Ru, Rh, Pd, Pt et Ir) [15-19].*
- *les catalyseurs à base des métaux de transition (Ni, Co et Fe) [20,21].*

Parmi ces métaux, le nickel reste le métal le plus étudié dans la transformation du méthane en gaz de synthèse à cause de sa bonne activité, sa disponibilité et son prix relativement bas. Cependant, les catalyseurs à base de nickel présentent une mauvaise résistance à la formation de coke. Ce dernier, qui est le principal poison des catalyseurs de reformage, est favorisé par le frittage de l'espèce active. Pour augmenter la durée de vie d'un catalyseur, le développement de matériaux, où le nickel est incorporé dans une structure définie, a été suggéré comme l'une des solutions pour protéger l'espèce active du frittage.

L'objectif de notre travail est de préparer, caractériser et tester, dans l'oxydation partielle du méthane, les systèmes catalytiques $Ni_xMg_{1-x}Al_y$ ($x = 0.05, 0.1; y = 0.5, 2$) et $Ni_xM_xMg_{1-2x}Al_y$ ($x = 0.05; y = 0.5, 2$) où le nickel est inséré dans une solution solide NiO-MgO ou dans une structure spinelle $NiAl_2O_4$ et/ou $MgAl_2O_4$.

Ce travail comporte cinq chapitres:

- Le chapitre I donne un aperçu des travaux de la littérature se rapportant au sujet.
- Le chapitre II sera consacré à la préparation et aux caractérisations, par TPR, DRX, FTIR et BET, des nos différents systèmes catalytiques.

- Le chapitre III se rapportera à l'exploitation des résultats de la réactivité de nos solides obtenus dans la réaction CH_4/O_2 .
- Le chapitre IV expose les caractérisations des catalyseurs après tests catalytiques.
- Le dernier chapitre (annexes) expose les différentes techniques d'analyses physico-chimiques utilisées dans ce travail.

Référence bibliographié.

- [1] G.E. Keller et M.M. Bhasin, *J. Catal.*, 73 (1982) 9.
- [2] J.H. Lunsford, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 81 (1994) 1.
- [3] E. Ruckenstein et A.Z. Khan, *J. Catal.*, 141 (1993) 628.
- [4] T.J. Hall, J.S.J. Hargreaves, G.J. Hutchings, R.W. Joyner et S.H. Taylor, *Fuel Processing Technol.*, 42 (1995) 151.
- [5] R. Pitchai et K. Klier, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 28 (1986) 13.
- [6] J.C.J. Bart et R.P.A. Sneed, *Catal. Today*, 2 (1987) 1.
- [7] M.A. Vannice, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 14 (1976) 153.
- [8] H.S. Roh, K.W. Jun, W.S. Dong, J.S. Chang, S.E. Park et Y.I. Joe, *J. Mol., Catal. A.*, 181 (2002) 137.
- [9] T. Borowiecki, R. Dziembaj, M. Drozdek, G. Giecko et Z. Piwowarska, *Appl. Catal. A.*, 247 (2003) 17.
- [10] P. Pantu et G.R. Gavalas, *Appl. Catal. A.*, 223 (2002) 253.
- [11] Q.G. Yan, W.Z. Weng, H.L. Wan, H. Toghiani, R.K. Toghiani et C. U. Pittman Jr., *Appl. Catal. A.*, 239 (2003) 43.
- [12] L.D. Schmidt et M. Huff, *Catal. Today*, 21 (1994) 443.
- [13] S.C. Tsang, J.B. Claridge et M.L.H. Green, *Catal. Today*, 23 (1995) 3.
- [14] J.S.J. Renesme et Y. Muller, *Catal. Today*, 13 (1992) 371.
- [15] A.T. Ashcroft, A.K. Cheethan, J.S. Ford, M.L.H. Green, C.P. Grey et A.J. Murrell, P.D.F. Vernon, *Nature*, 344 (1990) 319.
- [16] C. Elmasides, D.I. Kondarides, S.G. Neophytides et X.E. Verykios, *J. Catal.*, 198 (2001) 195.
- [17] R.H. Jones, A.T. Ashcroft, D. Waller, A.K. Cheetham et J.M. Thomas, *Catal. Lett.*, 8 (1991) 169.
- [18] D.A. Hichman et L.D. Schmidt, *Science*, 259 (1993) 343.
- [19] P.M. Tormiainen, X. Chu et L.D. Schmidt, *J. Catal.*, 146 (1994) 1.
- [20] W.J.M. Vermeiren, E. Blomsma et P.A. Jacobs, *Catal. Today*, 13 (1992) 427.
- [21] H.Y. Wang et E. Ruckenstein, *J. Catal.*, 199 (2001) 309.



Chapitre I

Étude bibliographique

SOMMAIRE

I.1. Origine et composition de gaz naturel.....	5
I.2. Les réserves de gaz naturel.	5
I.3. Les utilisations du gaz naturel.....	6
I.4. Applications du gaz de synthèse.....	6
I.5. Production du gaz de synthèse.....	7
I.5.1. Vaporeformage du méthane (VRM).....	8
I.5.2. Reformage du méthane par CO ₂ (RMC).....	9
I.5.3. Oxydation partielle du méthane (OPM).....	11
I.6. Désactivation des catalyseurs.....	13
I.6.1. Origine de la formation de carbone.....	13
I.6.1.1. Nature du métal.....	14
I.6.1.2. Nature du support.....	15
I.6.1.3. Rôle de l'interaction métal-support.....	17
I.6.1.4. Conditions de réaction.....	17
I.6.2. Utilisation d'oxyde de structure bien définie dans la transformation du méthane.....	19
I.6.2.1. Les spinelles: Structure et utilisation en catalyse.....	20
I.6.2.2. Solution solide AO-BO: structure et utilisation en catalyse.....	22
Référence bibliographié.....	23

I.1. L'origine et composition du gaz naturel.

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures légers: méthane, éthane, propane, butane et on y trouve également d'autres composés tels que: le dioxyde de carbone, l'hélium, le sulfure d'hydrogène et l'azote. La composition du gaz naturel varie selon les régions (tableau 1) mais, on peut cependant dire que le constituant principal est le méthane (entre 80 et 90%). Le gaz naturel est considéré comme un combustible propre. On le retrouve partout dans le monde, dans des réservoirs situés en profondeur sous la surface terrestre, ou dans les océans. Des poches en gaz peuvent se former au dessus des dépôts de pétrole brut, ou être emprisonnées au sein des roches poreuses. En qualité, le gaz naturel est dit associé lorsqu'il se trouve en présence du pétrole brut, et non associé lorsqu'il est seul.

Tableau 1 : Composition du gaz naturel par région.

Région	Méthane	Ethane	Propane	H ₂ S	CO ₂	Réf.
Algérie (Hassi R'Mel)	83,7	6.8	2.1	-	0.2	[1]
USA/Californie	88.7	7.2	1.9	-	0.6	[2]
Canada/Alberta	91.0	2.0	0.9	-	-	
Venezuela	82.0	10.0	3.7	-	0.2	
Nouvelle zealande	44.2	C ₂ -C ₅ = 11.6	-	-	44.2	
Iraq	55.7	21.9	6.5	3.7	3.0	
Lybie	62.0	14.4	11.0	-	1.1	
UK/Hewett	92.8	3.6	0.9	-	-	
URSS-Urengoy	85.3	5.8	5.3	-	0.4	

1.2. Les réserves du gaz naturel.

Les ressources en gaz naturel sont abondantes et très largement distribuées à travers le monde. Les gisements sont très importants et les estimations concernant leur taille continuent de progresser à mesure que de nouvelles techniques d'exploration ou d'extraction sont découvertes. Elles ont plus que doublé au cours des vingt dernières années et en 2000, elles s'élevaient à 150,19 trillions de mètres cubes. On estime qu'une quantité significative de gaz naturel reste encore à découvrir. La figure 1 donne un aperçu sur la répartition des réserves de gaz naturel en 2004. L'ex Union Soviétique et le Moyen-Orient se partagent, à eux deux, environ les trois quarts des réserves mondiales de gaz naturel (respectivement 38% et 35% du total).

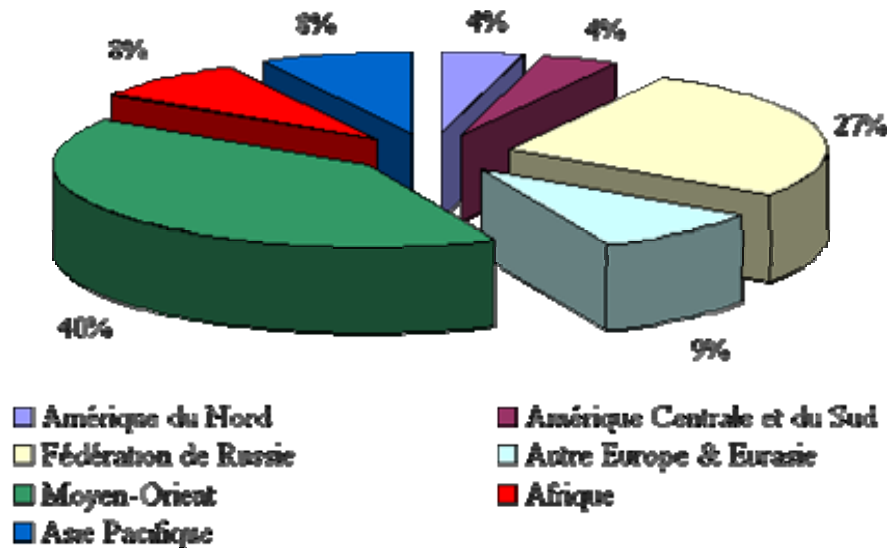


Figure 1 : Répartition des réserves de gaz naturel en 2004

(Source: BP, Statistical Review of World Energy Juin 2005)

I.3. Les utilisations du gaz naturel.

Il est utilisé, dans l'industrie, comme source d'énergie pour produire de la chaleur (chauffage, four, production d'eau chaude, etc.), et de l'électricité. En 2006, au niveau mondial, plus de 20% de l'électricité sont produits à partir du gaz naturel et cette part ne cesse d'augmenter. Enfin, depuis quelques années, le gaz naturel comprimé en bouteilles sert à la propulsion des véhicules (GNV).

Le gaz naturel est considéré aussi comme l'une des principales matières premières de l'industrie chimique et pétrochimique. En effet, la quasi-totalité de la production du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$), qui est une matière de base pour la production d'hydrogène, du méthanol et d'ammoniac..., est produite à partir du gaz naturel. L'hydrogène, le méthanol et l'ammoniac sont à leur tour utilisés, comme produits de départ, dans diverses industries pour produire: engrais, résines, solvants, plastique, raffinage de pétrole.

I.4. Les applications du gaz de synthèse.

Les processus catalytiques utilisant, comme réactif, le gaz de synthèse $\text{CO} + \text{H}_2$ ou séparément H_2 ou CO sont très nombreux. Parmi toutes les possibilités d'utilisation du gaz de synthèse, on peut citer la synthèse du méthanol [3,4] et sa carbonylation en acide acétique [5,6]; les carburants synthétiques par le procédé de Fischer-Tropsch [7,8]; la

synthèse de l'ammoniac [9]; l'hydrodésulfuration [10]; la production du diméthyléther, essence [11,12]. Il est également utilisé pour la production des oxo alcools [13].

I.5. Production du gaz de synthèse et les systèmes catalytiques utilisés.

La production du gaz de synthèse a atteint progressivement le stade industriel, depuis les premiers travaux de BASF en 1912 [14]. Il est obtenu principalement à partir du méthane par plusieurs procédés industriels tels que le vaporeformage ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$) [15,16], le reformage à sec par CO_2 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) [17,18] et l'oxydation partielle par O_2 ($\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$) [19,20]. La composition du gaz de synthèse obtenue varie selon le procédé de production utilisé [21,22]. Le rapport H_2/CO est souvent ajusté pour être adapté à une application donnée (synthèses de méthanol, de Fischer-Tropsch, etc.). Dans les réactions catalytiques de reformage du méthane, le choix du système catalytique est un point crucial. Généralement les catalyseurs utilisés dans ce type de réactions sont des catalyseurs supportés.

Les catalyseurs, ayant donné des résultats très satisfaisants en reformage du méthane, sont généralement à base des métaux nobles (Rh, Ru, Ir, Pt et Pd) ou des métaux de transition (Ni, Co et Fe). Dans ces systèmes catalytiques, l'unité active dans le reformage du méthane est la phase métallique réduite [23-25]. Ces métaux ne présentent pas tous les mêmes caractéristiques. Ainsi, de nombreux travaux ont été réalisés pour permettre de classer les métaux, couramment utilisés en reformage du méthane, en fonction de leurs performances catalytiques (activité et sélectivité en produits principaux).

Si le choix du métal est primordial, celui du support a également une grande importance. Les supports les plus appropriés sont ceux qui présentent une bonne stabilité thermique et mécanique dans les conditions de la réaction. Le choix du support doit également se faire en fonction des interactions entre le métal et le support. De la nature de ces interactions, dépendent la réductibilité de la phase métallique et la dispersion des espèces actives formées à la surface de la masse catalytique. Un bon support est, par conséquent, celui qui permet, à la fois, d'activer le métal et de maintenir une bonne dispersion des espèces réduites, actives dans le reformage du méthane.

La porosité du support a également été citée comme étant un paramètre important pouvant influencer l'activité catalytique du solide [26]. Les supports méso-poreux ont montré des résultats satisfaisants à cause de: (i) des sites actifs fortement dispersés sont formés sur des supports méso-poreux possédant de grandes surface spécifique et (ii) l'accessibilité des réactifs aux sites actifs est relativement plus élevée sur les supports meso-poreux.

Comme les métaux, les supports ont été classés selon leur activité dans les différents processus de conversion du méthane. Nous reviendrons sur ces différents classements dans les paragraphes suivants.

1.5.1. Vaporeformage du méthane (VRM).

La réaction de reformage du méthane en présence de H_2O , a été employée en 1926 [27]. Cette réaction est favorisée thermodynamiquement à des températures supérieures à $616^\circ C$ ($\Delta G_{25^\circ C}^\circ = 145 \text{ kJ. mol}^{-1}$ et $\Delta G_{800^\circ C}^\circ = -45 \text{ kJ. mol}^{-1}$) et elle est représentée par l'équation (1).



Bien que fortement endothermique, ce procédé est le plus utilisé dans l'industrie. Les catalyseurs les plus utilisés sont à base de Ni. Ce métal présente l'avantage d'être très actif dans cette réaction et plus disponible dans la nature comparée aux métaux nobles. L'un des problèmes majeurs de l'utilisation du nickel est la formation de coke qui est le principal poison des sites actifs du catalyseur. Parmi les principales réactions mises en jeu, dans la formation de coke, on peut citer la disproportionation du monoxyde de carbone ($2CO \leftrightarrow C + CO_2$: équilibre de Boudouard) et la dissociation du méthane ($CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$). Une solution, pour déplacer l'équilibre vers la formation du gaz de synthèse (dans l'équilibre de Boudouard), limiter la formation de coke et augmenter la durée de vie du catalyseur, est l'utilisation d'un excès d'eau ($H_2O/CH_4 > 3$). L'excès d'eau favorise la réaction de conversion du gaz à l'eau ou *Water Gas Shift (WGS)* (équation (2)), le mélange gazeux ($H_2 + CO$) obtenu est riche en hydrogène (rapport H_2/CO supérieur à 3) et peut répondre à un besoin croissant d'hydrogène, notamment dans l'hydrotraitement des fractions diesel pour l'élimination des composés aromatiques, ou pour le fonctionnement des piles à combustible [1].



La valeur du rapport H_2/CO , obtenu en présence d'un mélange réactionnel riche en vapeur d'eau, dépend de l'importance de la réaction de conversion de CO [22].

➡ *Les métaux les plus couramment utilisés dans le vaporeformage du méthane:*

Les métaux, utilisés dans le vaporeformage du méthane, sont nombreux. Ce sont des métaux nobles ou de transition dont les oxydes sont facilement réductibles. J.R Rostrup-Nielsen et coll. [28] ont établi un classement des métaux, habituellement utilisés dans le vaporeformage du méthane, selon l'ordre décroissant de leur activité:

$$Ru \approx Rh > Ni > Ir > Pt \approx Pd \gg Co \approx Fe$$

Bien que le nickel ne soit pas le plus actif, il reste l'élément privilégié du catalyseur industriel de vaporeformage du méthane pour, essentiellement, des raisons économiques.

➡ *Les supports ayant conduit à des résultats satisfaisants en VRM:*

Parmi les supports les plus utilisés en vaporeformage, l'alumine reste le support le plus approprié pour cette réaction à cause principalement de sa grande stabilité thermique. J. Nakamura et coll. [29], ont testés, dans le VRM, le rhodium supporté sur SiO_2 , Al_2O_3 et TiO_2 et ont confirmé les avantages de l'alumine par rapport aux autres supports:

$$Al_2O_3 > TiO_2 > SiO_2$$

1.5.2. Reformage du méthane par CO_2 (RMC).

Le reformage a sec du méthane, représenté par l'équation (3), est comme le VRM, un processus endothermique. Le domaine de températures, dans lequel la réaction est thermodynamiquement favorable, se situe au-dessus de $640^\circ C$ ($\Delta G_{25^\circ C} = +173 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta G_{800^\circ C} = -44 \text{ kJ mol}^{-1}$). Ce procédé a fait l'objet de nombreux travaux pendant plusieurs décennies, il conduit à un mélange gazeux (rapport H_2/CO voisin de 1) de composition appropriée pour la synthèse d'hydrocarbures supérieurs (combustibles liquides) et des dérivés oxygénés [30].



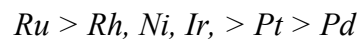
La réaction du reformage ($CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$), conduisant au gaz de synthèse, est souvent accompagnée de la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau (équation (4)), celle-ci, en consommant du CO_2 , conduit à une production de CO supérieure à celle d' H_2 et par conséquent à rapport H_2/CO inférieur à 1.



En plus de son importance dans l'industrie pour la production de monoxyde de carbone et de composés oxygénés [31,32], cette réaction présente un grand intérêt pour l'environnement car elle détruit deux gaz polluants: le dioxyde de carbone et le méthane tous les deux responsables de l'effet de serre et des changements climatiques [33].

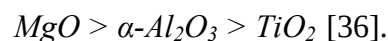
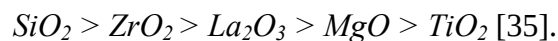
➡ *Les métaux actifs dans le reformage du méthane par CO_2 :*

Parmi les métaux les plus actifs en reformage sec du méthane, nous retrouvons de nombreux métaux déjà cités pour leur activité dans le VRM. Le nickel reste l'élément le plus couramment utilisé aussi bien en VRM qu'en RMC. J.R. Rostrup-Nielsen et coll. [34] ont proposé un classement de ces métaux selon leur activité spécifique en reformage du méthane par CO_2 :



➡ *Les supports utilisés en reformage du méthane par CO_2 :*

Les catalyseurs à base du nickel supporté sont les plus utilisés. Pour le nickel supporté, des études ont permis de classer les supports les plus couramment employés par ordre décroissant d'activité observée en RMC:



Pour le rhodium supporté [37], le classement suivant a été suggéré:



I.5.3. Oxydation partielle du méthane (OPM).

La réaction d'oxydation partielle du méthane, représentée par l'équation (5), constitue la troisième voie de production du gaz de synthèse. Les premiers travaux de recherche, effectués sur cette réaction, ont commencé vers 1946 [13]. Cette réaction est très exothermique et toujours thermodynamiquement favorisée ($\Delta H_{25^\circ\text{C}}^\circ = -44 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\circ = -84 \text{ kJ.mol}^{-1}$).



En plus de son exothermicité, l'oxydation partielle du méthane présente de nombreux avantages par rapport aux processus conventionnels (VRM, RMC). Elle conduit à un gaz de synthèse avec rapport H_2/CO (compris entre 1,5 et 2) proche du rapport théorique (rapport correspondant à la stœchiométrie de la réaction), ce rapport est celui qui convient le plus à de nombreux processus chimiques tels que: la synthèse du méthanol et la synthèse de Fischer-Tropsch (procédé SMDS de Shell en Malaisie). Selon une étude de W.J.M.Vermiere et coll. [38], cette réaction est 13 fois plus rapide que la réaction de reformage de CH_4 par H_2O .

Cependant, cette réaction se trouve en compétition avec la réaction d'oxydation totale du méthane (équilibre (6)), qui est encore plus exothermique ($\Delta H_{25^\circ\text{C}}^\circ = -811 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et plus favorable thermodynamiquement ($\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\circ = -341 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Seule la stoechiométrie des réactifs permettra donc d'orienter l'équilibre vers l'oxydation partielle ou l'oxydation totale.



➡ Les catalyseurs utilisés dans l'oxydation partielle du méthane:

Nous avons regroupé, dans le tableau 2, les catalyseurs qui ont été utilisés dans l'oxydation partielle du méthane ainsi que les conditions de la réactivité et les résultats obtenus (conversion de CH_4 et sélectivité en CO).

Tableau 2: Catalyseurs utilisés dans la réaction d'oxydation partielle du méthane.

Catalyseur	T (°C)	P (atm)	Mélange réactionnel	%Conv. (CH ₄)	%Sél. (CO)	Réf.
Pt, Rh, Ru, Ir et Ni supporté sur Al ₂ O ₃	750	1-20	CH ₄ : O ₂ : N ₂ (2: 1: 4)	90	94 -99	[39]
Ni /Al ₂ O ₃	700-900	1	-	100	95	[40]
Ni /Al ₂ O ₃	800-1000	1	CH ₄ : O ₂ : He (1.78: 1: 25)	85-97	75-95	[41]
Pt, Rh, Ni sur Al ₂ O ₃	850	1	CH ₄ : O ₂ (1.4 to 2)	90	95	[42]
Pt et Rh sur Al ₂ O ₃	1100	1	15-20% CH ₄	80	95	[43]
Ni, Rh, Pt, Ir, Pd-La ₂ O ₃ , Fe, Co, Re et Ru	1000	1	CH ₄ : O ₂ (1.6-2)	90	95	[44]

Selon les travaux de P.D.F. Vernon et coll. [45], les métaux nobles (Ru, Rh, Ir et Pt) et les métaux de transition (Ni, Fe, Co), supportés sur l'alumine, sont très actifs et sélectifs dans la réaction d'oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse. Ils conduisent, à 1050K, à des conversions en méthane supérieures à 93% et à des sélectivités en gaz de synthèse comprises entre 96 et 99 %. Un classement de ces métaux, selon leur sélectivité en gaz de synthèse, a été proposé:

$$Ru \approx Rh \approx Ni > Ir \approx Pt > Pd$$

Le fer et le cobalt, moins sélectifs en gaz de synthèse, favorisent la production de CO₂.

Pour les catalyseurs supportés, l'activité catalytique d'un métal dépend fortement de la nature du support, c'est pourquoi de nombreux travaux ont été consacrés à l'influence du support sur l'activité catalytique d'un métal dans la transformation du méthane. Ainsi, W.J.M.Vermeien et coll. [38] et R.S.Drago et coll. [46], en étudiant l'activité du nickel déposé sur différents supports (ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂) dans l'oxydation partielle du méthane, ont établi le classement suivant des activités relatives des catalyseurs selon le support utilisé:

$$ZrO_2 > Al_2O_3 > SiO_2 > TiO_2$$

Avec la silice, une désactivation rapide du catalyseur a été observée.

Nakagawa et coll. [47] ont testé l'iridium déposé sur TiO_2 , ZrO_2 , MgO , Y_2O_3 , et Al_2O_3 , dans l'oxydation du méthane, et ont abouti au classement suivant:

$$TiO_2 > ZrO_2 > Y_2O_3 > Al_2O_3 > MgO.$$

Dans les trois réactions de conversion du méthane en gaz de synthèse (VRM, RMC et OPM) que nous venons de décrire, on a pu constaté un classement des métaux, selon l'activité catalytique observée, à peu près similaire pour les trois procédés. Ce résultat suggère que l'étape limitante du processus réactionnel, qui est la dissociation du méthane, a lieu principalement sur les sites métalliques [23,48].

I.6. Désactivation des catalyseurs par formation du carbone.

Un des principaux problèmes de la catalyse hétérogène est la désactivation du système catalytique au cours de la réaction. Parmi les causes responsables de la perte de l'activité d'un catalyseur, on peut citer:

- La transformation de la phase active en espèces moins actives par cristallisation par exemple.
- La perte de la phase active par sublimation.
- Le frittage de la phase active (agglomération des particules métalliques en particules plus volumineuses) qui se traduit par une baisse de la dispersion de la phase active.
- Le cokage: c'est la formation de carbone inactif (ou coke) à la surface du catalyseur. Le coke est considéré comme étant la cause principale de la désactivation des catalyseurs de reformage. Le frittage est responsable de l'augmentation de la vitesse de déposition du coke.

I.6.1. Origine du carbone dans la transformation du méthane.

Les différentes réactions mises en jeu dans la formation de coke sont les suivants: Il peut provenir de la disproportionnation de CO (équilibre (7) de Boudouard), de la dissociation du méthane ou crackage (équilibre (8)), de la réduction de CO (équation (9)) ou de CO_2 (équation (10)) par H_2 avec formation d'eau.

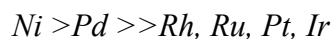


Le problème de la formation de carbone peut être considéré comme un problème de sélectivité. Il peut être résolu en développant un catalyseur dont la sélectivité en produits désirés est suffisamment grande pour défavoriser le dépôt de coke. C. Mirodatos et coll. [35] ont montré que la formation de carbone, en reformage du méthane, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

- La nature et l'état du métal (dispersion, taille des particules métalliques, etc.).
- La nature du support (propriétés acido-basiques par exemple).
- L'interaction métal-support.
- Les conditions de la réaction (température, composition du mélange réactionnel, vitesse volumique).

I.6.1.1. Nature du métal.

La formation de carbone dépend fortement de la nature du métal utilisé. Selon les données de la littérature [49,50], les catalyseurs supportés à base de métaux nobles (Rh, Ru, Ir, Pt et Pd) ont une bonne résistance à la formation de coke. Vernon et coll. [51], en étudiant une série de métaux (Ir, Pt, Rh, Ru, Ni et Pd) dans le reformage du méthane par CO_2 , ont montré que le Ni et le Pd étaient relativement plus cokants que Ir, Pt, Rh et Ru qui ne présentaient, dans les conditions du test, aucun dépôt notable de carbone. Ce résultat est confirmé par Claridge et coll. [52] qui ont classé ces métaux par ordre décroissant de leur pouvoir cokant:



La formation de carbone est non seulement sensible à la nature du métal mais elle dépend également de la structure du métal due à l'effet de la taille des particules de ce dernier. Plus la taille des particules est importante et plus le dépôt de carbone est favorisé.

Les catalyseurs à base de nickel, ont été les plus étudiés malgré leur résistance insuffisante à la formation de coke. Dissanayake et coll. [40] ont rapporté que le catalyseur Ni/Al₂O₃ conduisait, dans l'oxydation partielle du méthane à des températures supérieures à 700°C, à une conversion de CH₄ presque totale avec une sélectivité en CO environ de 95%. Ils ont, cependant, constaté une perte de l'activité du solide au cours de la réaction due à un dépôt de carbone. Lee et coll. [53] ont étudié, dans l'oxydation partielle du méthane, des catalyseurs à base de Ni dérivés d'un précurseur de type hydrotalcite $[(M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} (A_{x/n}^{n-}) \cdot mH_2O$. Ils ont conclu que le facteur principal de la désactivation du solide est dû à la déposition de carbone et que la diminution de la taille des particules métalliques de Ni a l'avantage de limiter l'accumulation de carbone en contrôlant la dissociation du méthane. Il existe plusieurs formes de carbone:

- Le carbone amorphe, formé à basses températures, est le carbone le plus réactif.
- Le carbone graphitique (sous forme de nanotubes ou de nanofibres), formé à plus hautes températures, est moins réactif.
- Les filaments de carbone, en recouvrant la surface métallique des catalyseurs de reformage peuvent causer une perte de l'activité de ces solides.

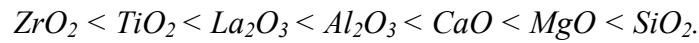
D'après des résultats de la littérature [54], la formation du carbone filamenteux ne conduit pas nécessairement à la désactivation des catalyseurs mais une accumulation de ce carbone peut bloquer le passage du gaz qui traverse le lit catalytique fixe. Les filaments de carbone croissent sur de grosses particules métalliques et peuvent recouvrir la totalité de la surface du catalyseur, le contrôle de la taille des particules pourrait limiter cette croissance.

1.6.1.2. Nature du support.

Dans l'étude précédente, nous avons rapporté que le support a une forte influence sur le comportement catalytique global des solides [55]. Le catalyseur Pt/ZrO₂/Al₂O₃ a montré de meilleures performances en RMC par rapport au Pt/Al₂O₃ à cause de l'existence des interactions métal-support qui réduisent au minimum le dépôt du carbone.

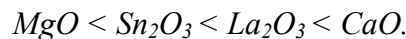
Des études, menées en RMC sur des catalyseurs à base d'iridium [56] et de platine [57] déposés sur différents supports, ont permis de classer les supports les plus

couramment utilisés en fonction de leur pouvoir cokant. Selon l'ordre croissant de la formation du coke le classement proposé est:



Sur les catalyseurs à base de nickel déposé sur les supports α - Al_2O_3 , CaO, MgO et SiO_2 , S.B. Tang et coll. [58] ont proposé le classement suivant: α - $Al_2O_3 < CaO < MgO < SiO_2$. Celui-ci confirme une partie du classement précédent.

Par ailleurs, il a été constaté que les propriétés acido-basiques du support jouaient également un rôle important dans la formation de coke. Les supports, ayant un caractère basique, ont été utilisés pour inhiber la formation de carbone. L'affinité d'un oxyde pour le dioxyde de carbone est un indicateur de la basicité des sites. Une étude réalisée par A.A. Davydov et coll. [59] a montré que l'activité catalytique des oxydes dépendait de la basicité des sites oxygénés de la surface du support, et que certains supports peuvent être classés par ordre croissant de leur basicité:



J. Nakamura et coll [29] ont constaté que, parmi les supports ZrO_2 , TiO_2 et Al_2O_3 , seul Al_2O_3 montre une forte activité dans la dissociation du méthane. Ceci a été expliqué par une forte concentration des sites acides à la surface de l'alumine. Le classement suivant, selon le dépôt de coke formé, a été rapporté:

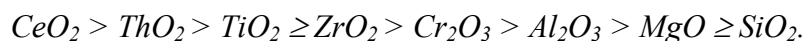


L'ajout d'un promoteur au support a également été envisagé pour améliorer la durée de vie des catalyseurs. Les catalyseurs à base de Ni, supporté par Al_2O_3 dopé par MgO et CeO_2 , montrent une meilleure résistance à la formation de coke dans le reformage du méthane par rapport au support non dopé. Ce résultat a été interprété par une diminution de la taille des particules du nickel et une amélioration de leur dispersion qui se traduisent par une baisse des propriétés déshydrogénantes du système [60].

I.6.1.3. Rôle des interactions métal-support.

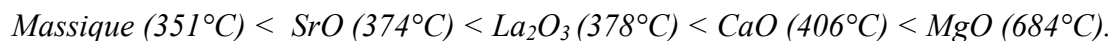
Il est bien connu que les interactions entre le métal et le support jouent un rôle important dans l'activité et la stabilité du catalyseur. Ces interactions peuvent retarder le frittage de la phase active pendant le processus réactionnel et augmenter la durée de vie du catalyseur [61,62]. De la nature de ces interactions peuvent dépendre la vitesse d'agglomération des particules métalliques actives, leur taille et leur dispersion à la surface du support. Un grossissement rapide des espèces actives aura une forte incidence sur la vitesse de déposition du coke. On distingue deux types de supports, ceux qui conduisent à de fortes interactions métal-support et ceux dont les interactions sont faibles. Pour des interactions faibles, des espèces actives libres et mobiles peuvent se former et leur mobilité facilite l'agglomération et par conséquent la cokéfaction. Pour des interactions trop fortes, la réductibilité de la phase active, qui est un paramètre crucial pour l'activité catalytique, devient difficile.

P. Turlier et coll. [63] ont établi, pour le nickel supporté, un classement des supports les plus courants selon un ordre décroissant de la réductibilité du nickel:



Ils ont constaté que la dispersion du nickel diminue au cours de la réduction.

Richardson et coll. [64] ont étudié l'effet d'un promoteur (type oxyde basique) sur la réduction du catalyseur NiO/Al₂O₃. Ils ont observé que la température exigée pour la réduction du nickel augmente dans l'ordre suivant:



Ce classement peut être interprété par une augmentation des interactions métal-support qui retarde la réduction du nickel.

I.6.1.4. Conditions de la réaction.

La durée de vie d'un catalyseur est limitée et sa désactivation est inévitable. Cependant, cette désactivation peut être retardée par un bon choix du support, du promoteur, des conditions de prétraitement (températures de calcination et de réduction)

et également des conditions de réaction (température de réaction, composition du mélange réactionnel, vitesse volumique, etc.).

▪ *Température de la réaction.*

La quantité de carbone formé au cours de la transformation du méthane ainsi que sa nature dépendent de la température de réaction. Selon les données de la littérature [65], le dépôt de carbone diminue quand la température de réaction augmente. Cependant, une température de réaction trop élevée peut entraîner des changements considérables quant à la structure du catalyseur:

- Transformation des phases.
- Perte de la surface par frittage: la plupart des supports frittent à hautes températures et entraînent une baisse de la dispersion de la phase métallique active. Par exemple, l'alumine- γ ($200\text{m}^2\text{g}^{-1}$) devient l'alumine- α ($5\text{m}^2\text{g}^{-1}$) à haute température.
- Perte de la phase active par sublimation.

Actuellement, l'objectif recherché par de nombreuses équipes de recherche est d'activer la transformation du méthane à basses températures.

▪ *Composition du mélange réactionnel.*

Pour limiter la formation de coke dans le reformage du méthane, il est possible d'agir sur la composition du mélange réactionnel en utilisant un excès de l'agent oxydant (H_2O , CO_2 ou O_2). Dans le cas du vaporeformage du méthane, la manière la plus évidente pour réduire au minimum la cokéfaction est d'augmenter le rapport vapeur/méthane. L'utilisation d'un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 \geq 3$ peut réduire la formation de coke selon la réaction: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ [66].

Dans la réaction de reformage à sec du méthane, l'ajout d'un excès de CO_2 favorise la réaction inverse de boudouard ($\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$) et de ce fait réoxyde la surface du catalyseur en diminuant le dépôt de coke. Une autre solution qui peut inhiber l'accumulation de carbone est l'addition de l'eau au mélange réactionnel $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ($2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{CO} + 5\text{H}_2$).

De même, pour l'oxydation partielle du méthane, l'utilisation d'un excès d'oxygène par rapport à la stœchiométrie de la réaction ($1 < \text{CH}_4/\text{O}_2 < 2$) permet de

baisser le dépôt de carbone en l'oxydant sous forme de CO ou CO₂ selon la réaction: $C + O_2 \leftrightarrow CO_2$ (ou CO). L'inconvénient de l'utilisation d'un mélange réactionnel riche en oxygène est qu'il est possible dans ces conditions de favoriser l'oxydation totale au détriment de l'oxydation partielle.

I.6.2. Utilisations d'oxydes de structure bien définie dans la transformation du méthane.

D'après la littérature, on a constaté que la formation de coke est un processus sensible à la structure du catalyseur. Il a été rapporté que l'insertion du métal dans une structure bien définie peut augmenter aussi bien la dispersion de l'espèce active que les interactions métal-support. Ces deux paramètres, comme nous l'avons déjà mentionné dans ce qui précède, ont un effet positif sur la diminution du carbone de surface. L'insertion de l'espèce active dans une structure bien définie présente plusieurs avantages :

- L'espèce active est répartie d'une manière assez homogène dans la structure, donc bien dispersée, ce qui crée un phénomène de dilution.
- L'espèce active est en interaction forte avec la structure, donc elle est moins mobile qu'à la surface d'un support classique.
- La structure définie sert de réservoir pour l'espèce active qui peut s'activer progressivement par une réduction in situ conduisant à l'obtention de sites métalliques.

Ces propriétés devraient donc permettre de limiter la formation de gros agrégats de l'espèce active et par conséquent de limiter ou inhiber la formation de coke.

Les solides, les plus couramment utilisés comme catalyseurs dans la transformation des hydrocarbures et présentant initialement une distribution homogène de la phase active dans une structure bien définie, sont: les systèmes de type pyrochlore (A₂B₂O₇) [67], la pérovskite (ABO₃) [68]; l'hydrotalcite ([A_{1-x}²⁺B_x³⁺(OH)₂]^{x+}(M_{x/n}⁻ⁿ). mH₂O) [69]; le spinelle (AB₂O₄) [70] ou les solutions solides de type AO-BO [71] (M⁻ⁿ est un anion et A, B sont des éléments compatibles ayant des rayons proches).

I.6.2.1. Les spinelles: Structure et utilisation en catalyse.

Les spinelles sont des oxydes de structure définie (représentée sur la figure 1), et de formule générale AB_2O_4 . C'est l'association d'un cation divalent $A(Mg^{+2}; Ni^{+2})$, et de 2 cations trivalents $B(Al^{+3})$. La structure spinelle comporte 8 groupement CFC d'ions oxygènes, contenant 32 sites octaédriques et 64 sites tétraédriques. Il y a 8 motifs par maille. Le taux d'occupation des sites tétraédriques (T) par les cations divalents est de 1/8, tandis que le taux d'occupation des sites octaédriques (Oc) occupés par les cations trivalents est de 1/2. Selon cette distribution des cations on obtient les spinelles de type $[A^{+2}]_T[B^{+3}]_{Oc}O_4$. **Un tel spinelle est dit « direct ou normal »**. Si l'on établit une carte de structure des composés AB_2O_4 , on constate que cette structure est observée lorsque les rayons des cations A et B sont approximativement compris entre 0,60 et 1 Å.

Il existe une autre distribution des cations A et B: elle correspond à l'occupation des sites T par la moitié des cations B, tandis que les cations A iront partager les sites Oc avec l'autre moitié des cations B. On obtient ainsi une répartition du type $[B^{3+}]_T[A^{2+}B^{3+}]_{Oc}O_4$. **Un tel spinelle est dit « inverse »**. Pour expliquer la répartition des cations sur les deux sites T et Oc, on estime que seules des considérations électrostatiques doivent être pris en compte. Avec les ions de transition, la distribution des cations divalents et trivalents dans les sites Oc et T peut être variable. Les effets du champ cristallin permettent de rendre compte de l'occupation des différents sites, formant une structure spinelle. Il a été montré que l'activité catalytique des spinelles dépend essentiellement de deux paramètres: le degré de substitution du cation A par un autre cation A' et le degré d'inversion du spinelle.

Le spinelle catalyse plusieurs types de réactions telles que la réduction des NO_x [72] et le reformage du méthane [73]. Dans le reformage du méthane par CO_2 , le spinelle $NiAl_2O_4$ a été utilisé comme catalyseur pour réduire la formation de coke [74,75].

Par ailleurs, le spinelle $MgAl_2O_4$, ayant une bonne stabilité chimique et une bonne résistance mécanique, a été utilisé comme catalyseur ou support de catalyseurs dans de nombreux domaines: l'environnement, la pétrochimie et la chimie fine [76].

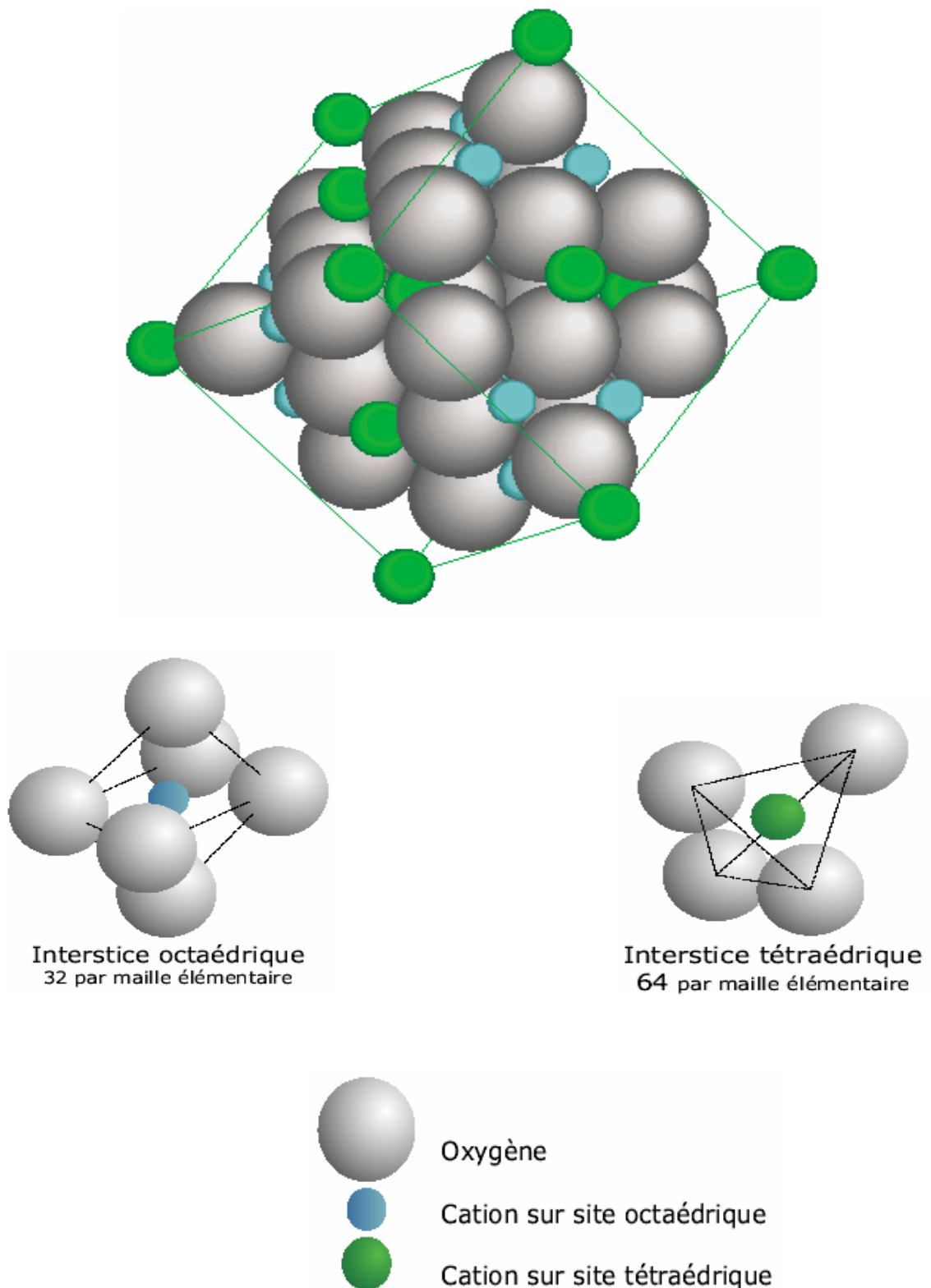


Figure 1 : Description de la structure de type spinelle formule: AB_2O_4 , composé de structure cubique type NaCl (CFC).

I.6.2.2. Solution solide AO-BO: Structure et utilisation en catalyse.

La solution solide AO-BO, la plus utilisée dans le domaine de la catalyse, est la solution solide NiO-MgO où les sites A sont occupés par les cations Ni^{+2} et les sites B par les cations Mg^{+2} . Elle possède la même structure que NiO et MgO; elle cristallise dans une structure cubique de type NaCl.

D'après les résultats de la littérature, le catalyseur NiO-MgO a montré de très bonnes performances catalytiques dans l'oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse [77,78] et également une bonne activité et une grande résistance à la formation de coke dans le reformage du méthane par CO_2 [79,80]. L'activité élevée du nickel dans le catalyseur NiO-MgO est attribuée à la formation de la solution solide de NiO dans MgO. En raison des fortes interactions entre le nickel et le magnésium, la réduction de NiO est contrôlée et conduit à la formation de fines particules métalliques bien dispersées. Le catalyseur Ni/MgO a montré une bonne résistance à la désactivation par le coke qui a été interprétée par la formation de la solution solide NiMgO_2 [81,82].

Référence bibliographié.

- [1] H. Provendier, Thèse de Doctorat, ULP (Strasbourg)-France, 1999.
- [2] B. Tindall et D. King, *Hydrocarbon Process.*, July, (1994) 69.
- [3] F. Marschner et F.W. Moeller, in "Applied Industrial Catalysis" (B.E. Leach, Ed.), Academic Press, New York, 2 (1983).
- [4] H.H. Kung, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 22 (1981) 235.
- [5] J.F. Roth, *Platinum Metal Rev.*, 19 (1975) 12.
- [6] R.T. Eby et T.C. Singleton, in "Applied Industrial Catalysis" (B.E. Leach, Ed.), Academic Press, New York, 1 (1983).
- [7] M.E. Dry, in "Catalysis: Science and Technology" (J.R. Anderson and M. Boudart Eds.), Springer Verlag, New York, 1 (1981).
- [8] M.E. Dry, in "Applied Industrial Catalysis" (B.E. Leach, Ed.), Academic Press, New York, 2 (1983).
- [9] P.H. Emmett, in "The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis" (E. Drauglis and R.I. Jaffee, Eds.), Plenum, New York, (1975).
- [10] G.C.A. Schuit et B.C. Gates, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 19, 417 (1973).
- [11] J.R. Anderson, *Appl. Catal.*, 47 (1989) 177.
- [12] N.D. Parkyns, Methane conversion - a challenge to the industrial chemist. *Chemistry in Britain*, (1990) 841.
- [13] S.S. Bharadwaj et L.D. Schmidt, *Fuel Processing Technol.*, 42 (1995) 109.
- [14] Ullmann, 'Ullmann's Encyclopedia of Industrial Technology', (5th Ed.), VCH, Weinheim, A1 (1989) 97.
- [15] H.S. Roh, K.W. Jun, W.S. Dong, J.S. Chang, S.E. Park et Y.I. Joe, *J. Mol., Catal. A.*, 181 (2002) 137.
- [16] T. Borowiecki, R. Dziembaj, M. Drozdek, G. Giecko et Z. Piwowarska, *Appl. Catal. A.*, 247 (2003) 17.
- [17] P. Pantu et G.R. Gavalas, *Appl. Catal. A.*, 223 (2002) 253.
- [18] Q.G. Yan, W.Z. Weng, H.L. Wan, H. Toghiani, R.K. Toghiani et C. U. Pittman Jr., *Appl. Catal. A.*, 239 (2003) 43.
- [19] L.D. Schmidt et M. Huff, *Catal. Today*, 21 (1994) 443.
- [20] S.C. Tsang, J.B. Claridge et M.L.H. Green, *Catal. Today*, 23 (1995) 3.
- [21] A. Kiennemann, *Pétrole et Techniques*, 355 (1990) 28.
- [22] Ph. Courty, P. Chaumette, C. Raimbault et Ph. Travers, *Rev. I.F.P.*, 45 (1990) 561.

- [23] K. Huszár, G. Rácz et G. Székely, *Acta. Chim. Acad. Sci. Hungar.*, 70 (1971) 287.
- [24] T. Hayakawa, A.C. Andersen, M. Shimizu, K. Suzuki et K. Takehira, *Catal. Lett.*, 22 (1993) 307.
- [25] V.R. Choudhary, V.H. Rane et A.M. Rajput, *Catal. Lett.*, 22 (1993) 289.
- [26] K.S. Hwang, H.Y. Zhu, G.Q. Lu, *Catal. Today*, 68 (2001) 183.
- [27] C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, McGraw-Hill, New York, 1991.
- [28] J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, 31 (1973) 173.
- [29] J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato et T. Uchijina, *Catal. Lett.*, 25 (1994) 265.
- [30] K.D. Jung et O.S. Joo, *NICE*, 20 (2002) 521.
- [31] L.M. Aparicio, *J. Catal.*, 165 (1997) 262.
- [32] S. Tenner, *Hydrocarbon Processing*, 66 (1987) 52.
- [33] M.C.J. Bradford et M.A. Vannice, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 41 (1999) 1.
- [34] J.R. Rostrup-Nielsen et J.H. Bak Hansen, *J. Catal.*, 144 (1993) 38.
- [35] H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin et C. Mirodatos, *Catal. Today*, 21 (1994) 751.
- [36] J. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today*, 18 (1993) 305.
- [37] V.A. Tsipouriari, A.M. Estathiou, Z.L. Zhang et X.E. Verykios, *Catal. Today*, 21 (1994) 579.
- [38] W.J.M. Vermeiren, E. Blomsma et P.A. Jacobs, *Catal. Today*, 13 (1992) 427.
- [39] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, J.S. Foord, M.L.H. Green, C.P. Grey, A.J. Murril et P.D.F. Vernon, *Nature*, 344 (1990) 319.
- [40] D. Dissanayake, M.P. Rosynek, K.C.C. Kharas et J.L. Lunsford, *J. Catal.*, 132 (1991) 117.
- [41] R.F. Blanks, T.S. Wittrig et D.A. Peterson, *Chem. Eng. Sci.*, 45 (1990) 2407.
- [42] S.S. Bharadwaj et L.D. Schmidt, *J. Catal.*, 146 (1994) 11.
- [43] D.A. Hickman et L.D. Schmidt, *J. Catal.*, 138 (1992) 267.
- [44] P. Torainen, X. Chu et L.D. Schmidt, *J. Catal.*, 146 (1994) 1.
- [45] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham et A.T. Ashcroft, *Catal. Lett.*, 6 (1990) 181.
- [46] R.S. Drago, K. Jurczyk, N. Kob, A. Bhattacharyya et J. Masin, *Catal. Lett.*, 51 (1998) 177.
- [47] K. Nakagagawa. N. Ikenaga. T. Suzutki. T. Kobayashi et M. Haruta, *Appl. Catal.*, 169 (1998) 281.

- [48] Z. Zhang, X.E. Verykios, S.M. MacDonald et S. Affrossman, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 744.
- [49] M.F. Mark et M.F. Maier, *J. Catal.*, 164 (1996) 122.
- [50] M.C.J. Bradford et M.A. Vannice, in: *Preprints of the Proceedings of the Symposium on Catalysis in Fuel Processing and Environmental Protection*, 42 (1997) 604.
- [51] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham et A.T. Ashcroft, *Catal. Lett.*, 13 (1992) 417.
- [52] J.B. Claridge, M.L.H. Green, S.C. Tsang, A.P.E. York, A.T. Ashcroft et P.D. Battle, *Catal. Lett.*, 22 (1993) 299.
- [53] K.M. Lee et W.Y. Lee, *Catal. Lett.*, 83 (2002) 65.
- [54] A. Djaidja, Thèse de Doctorat D'état, USTHB, Alger, (2006).
- [55] M.M.V.M. Souza, D.A.G. Aranda et M. Schmal, *J. Catal.*, 204 (2001) 498.
- [56] A. Erdöhelyi, K. Fodor et F. Solymosi, *Nat. Gas Conv. IV.*, 107 (1997) 525.
- [57] J.H. Bitter, W.Hally, K. Seshan, J.G. Van Ommen et J.A. Lercher, *Catal. Today*, 29 (1996) 349.
- [58] S.B. Tang, F.L. Qui et S.J. Lu, *Catal. Today*, 24 (1995) 253.
- [59] A.A. Davydov, M.L. Shepotko et A.A. Budneva, *Catal. Today*, 24 (1995) 225.
- [60] G. Xu, K. Shi, Y. Gao, H. Xu et Y. Wei, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 147 (1999) 47.
- [61] Y.J. Huang et J.A. Schwarz, *Appl. Catal.*, 36 (1988) 163.
- [62] R. Molina et G. Poncelet, *J. Catal.*, 173 (1998) 257.
- [63] P. Turlier, H. Praliaud, P. Moral, G.A. Martin et J.A. Dalmon, *Appl. Catal.*, 19 (1985) 287
- [64] J.T. Richardson, B. Turk et M.V. Twigg, *Appl. Catal. A.*, 148 (1996) 97.
- [65] H. Hofbauer et R. Rauch, *Progress in Thermochemical Biomass Conversion Conference*, Innsbruck, Sept, (2000).
- [66] D. Panayotov, V. Matyshak, V. Skyarov, V. Vlasenko et D. Mehandjev, *Appl. Catal.*, 24 (1986) 37.
- [67] R.H. Jones, A.T. Ashcroft, D. Wallen, A.K. Cheetham et K. Takehira, *Catal. Lett.*, 8 (1991) 169.
- [68] F. Kovanda, D. Kolousek, Z. Cilová et V. Hulinsky, *Appl. Clay Science*, 28 (2005) 101.
- [69] L. Bedel, A.C. Roger, C. Estournes et A. Kiennemann, *Catal. Today*, 85 (2003) 207.

- [70] I. Ganesh, R. Johnson, G.V.N. Rao, Y.R. Mahajan, S.S. Madavendra et B.M. Reddy, *Ceramics International*, 31 (2005) 67.
- [71] A. Shamsi, *Appl. Catal. A.*, 277 (2004) 23.
- [72] O.S. Joo et K.D. Jung, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 32 (2002) 1149.
- [73] A. Djaidja, A. Kiennemann et A. Barama, *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, 162 (2006) 945.
- [74] A. Djaidja, S. Libs, A. Kiennemann et A. Barama, *Catal. Today*, 113 (2006) 194.
- [75] N. Salhi, C. Petit, A.C. Roger, A. Kiennemann, S. Libs et M.M. Bettahar, *Catal. Today*, 113 (2006) 187.
- [76] J. Salmones, J.A. Galicia, J.A. Wang, M.A. Valenzuela, G. Aguilar-Rios, *J. Mater. Sci. Lett.*, 19 (2000) 1033.
- [77] V.R Choudhary, B.S. Uphade et A.S. Mamman, *J. Catal.*, 172 (1997) 281.
- [78] V.R. Choudhary, A.M. Rajput et A.S. Mamman, *J. Catal.*, 178 (1998) 576.
- [79] J.R. Rostrup-Nielsen et J.H. Bak-Hansen, *J. Catal.*, 144 (1993) 38.
- [80] A. Djaidja, A. Kiennemann et A. Barama, *J. Soc. Alg. Chim.*, 16 (2006) 31
- [81] K. Tomoshige, Y. Chen et K. Fujimoto, *J. Catal.*, 181 (1999) 91.
- [82] D. Swierczynski, Thèse de Doctorat, ULP (Strasbourg)-France, (2004).

Chapitre II
Préparation et caractérisation
des catalyseurs

SOMMAIRE

Introduction.....	27
II.1. Présentation des différentes méthodes de préparation	27
II.1.1. Méthode céramique.....	27
II.1.2. Méthodes de chimie douce	27
II.1.2.1. La coprécipitation	28
II.1.2.2. La méthode sol - gel	28
II.1.2.3. La méthode du précurseur (pseudo sol - gel).....	29
 II.1.3. Autres méthodes de synthèse	29
II.1.3.1. La pyrolyse de solutions.....	29
II.1.3.2. La lyophilisation.....	30
II.1.3.3. La synthèse hydrothermale	30
II.2. Préparation des catalyseurs	30
II.2.1. Description des différentes étapes de préparation.	31
II.2.2. Méthode de calcul des masses.....	33
II.3 Caractérisation des catalyseurs.	34
II.3.1. Surface spécifique des catalyseurs.....	34
II.3.2. Analyse des catalyseurs par infra rouge (IR).....	35
II.3.3. Etude par DRX de la structure des catalyseurs.....	41
II.3.4. Etude de la réduction des catalyseurs	45
Références bibliographiques.	52

Introduction.

Le choix de la méthode de préparation d'un catalyseur est essentiel. Les caractéristiques physiques et chimiques recherchées dépendent de la méthode utilisée. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir différentes morphologies de catalyseurs, des compositions des phases variables, des systèmes présentant des interactions métal–support plus ou moins importantes. Ceci aura une forte incidence sur l'activité et la stabilité catalytique. On peut distinguer deux grandes approches de la synthèse des matériaux: la méthode céramique et les méthodes dites de chimie douce.

II. 1. Présentation des différentes méthodes de préparation.**II.1.1. Méthode céramique.**

La méthode céramique est la méthode la plus ancienne. Elle a été utilisée pour l'établissement des diagrammes de phases et pour des études cristallographiques [1,2]. Elle est également utilisée pour les préparations industrielles [3] du fait de sa simplicité et de son applicabilité à de nombreux composés. Elle consiste à broyer intimement une quantité stœchiométrique de composés solides, en général des oxydes ou des carbonates métalliques, puis à calciner la poudre obtenue à la température de cristallisation du composé. La préparation sera d'autant plus efficace que les successions de broyage et de traitements thermiques seront nombreuses. Les principaux avantages de cette méthode sont la simplicité de sa mise en œuvre et la disponibilité des matières premières. En revanche, la forte demande en énergie et l'hétérogénéité des composés obtenus sont ses principaux inconvénients.

II.1.2. Les méthodes de chimie douce.

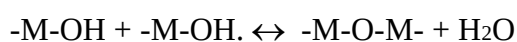
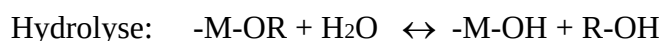
Leurs avantages par rapport à la méthode céramique: elles permettent d'obtenir des matériaux cristallisés plus homogènes à des températures plus basses. Les méthodes de chimie douce les plus couramment utilisées sont la méthode de coprécipitation [4], la méthode sol-gel [5-11] et la méthode pseudo sol-gel dite du précurseur [12].

II.1.2.1. La coprécipitation.

Elle consiste à dissoudre, en proportions stœchiométriques, les différents sels métalliques dans un solvant, généralement l'eau, puis à faire précipiter simultanément les cations métalliques par l'ajout d'un agent précipitant tel que: un hydroxyde (NaOH, KOH) [13], l'acide oxalique [14,15] ou encore des sels de cyanure [16] ou l'ammoniaque [17]. Le précipité mixte obtenu est filtré puis lavé. Il constitue le précurseur du catalyseur. Après un séchage à l'étuve, ce précurseur est calciné pour former l'oxyde mixte. L'oxyde mixte obtenu constitue la phase active ou le précurseur de la phase active, sa stœchiométrie dépend de celle du précurseur. Cette méthode est limitée aux cas où le précurseur mixte existe, son efficacité est liée au choix de l'agent précipitant qui doit permettre la précipitation simultanée des différents sels.

II.1.2.2. La méthode sol-gel.

Le principe de la méthode sol-gel consiste à préparer un gel (solide riche en liquide retenu dans sa masse) dans lequel la phase solide est constituée par un réseau polymérique tridimensionnel. Ce réseau résulte d'une hydrolyse contrôlée suivie d'une condensation des précurseurs organiques d'éléments métalliques dissous dans un solvant. Les réactions rencontrées sont les suivantes :



Les réactifs sont généralement des alcoxydes ou des carboxylates dissous dans un solvant organique adéquat. Le gel obtenu peut être directement calciné ou séché lentement pour former un aérogel ou monolithe. La complexité à maîtriser tous les paramètres, liés à la préparation, et le coût élevé des alcoxydes ou carboxylates utilisés sont les deux principaux inconvénients de la méthode. On peut également noter le caractère parfois dangereux et souvent polluant des solvants organiques utilisés. Les principaux avantages de cette méthode sont: (i) en contrôlant le pH du milieu réactionnel, il est possible de contrôler le degré de polymérisation du gel, et par conséquent, la surface spécifique et la porosité du solide final, (ii) les produits, obtenus

par cette méthode, sont généralement très homogènes et d'une grande pureté bien que parfois, on note la présence des traces des résidus carbonés piégés dans le solide final.

II.1.2.3. La méthode du précurseur (pseudo sol - gel).

Cette méthode consiste à former un solide (le précurseur) dans lequel les éléments métalliques du composé désiré sont présents dans une stœchiométrie définie. Par exemple, pour un oxyde MM'_2O_4 , on forme un sel mixte d'un oxyacide, tel un acétate ou un propionate, contenant les cation M et M' dans le rapport 1:2. Le précurseur est ensuite décomposé thermiquement pour former le composé souhaité. Le fait que le mélange des différents métaux, constituant le précurseur, se fait à l'échelle atomique, des matériaux d'une grande homogénéité sont ainsi formés à des températures relativement basses. On obtient généralement des solides cristallisés, souvent sous forme des petites particules de grande surface spécifique. Ces caractéristiques constituent en générale un avantage pour des applications catalytiques. L'inconvénient est qu'il n'est pas toujours possible de trouver le précurseur convenable et que la calcination n'élimine pas toujours les résidus carbonés.

II.1.3. Autres méthodes de synthèse.

En plus des méthodes décrites précédemment, d'autres méthodes, moins courantes car plus difficiles à mettre en œuvre, ont été décrites dans la littérature [18]. Les principales sont la pyrolyse de solutions, la lyophilisation, la synthèse hydrothermale.

II.1.3.1. La pyrolyse des solutions.

Cette technique est basée sur l'évaporation instantanée ('flash') d'une solution projetée dans une enceinte chauffée à haute température ou dans un plasma. Généralement, des solutions de nitrates, sulfates et oxalates sont utilisées. Il est possible de moduler la granulométrie du produit final par action sur la taille des gouttelettes. Cette méthode est économique et permet la synthèse de composés variés et très purs (absence de carbone ou autre élément indésirable) ainsi que la réalisation de films [19.20]. Elle a été appliquée récemment avec succès à la préparation de la pérovskite $LaMnO_3$ par H.-G. Lintz et S. Zühlke [21].

II.1.3.2. La lyophilisation.

Cette méthode utilise la congélation rapide d'une solution liquide de sels tels que les nitrates, chlorures ou hydroxydes, par projection brusque ou mieux par pulvérisation dans un bain cryostatique (par exemple dans l'azote liquide). La congélation doit être effectuée rapidement, afin de préserver l'homogénéité initiale de la solution et d'éviter toute ségrégation due à des cristallisations séparées. Toujours en gardant cette basse température, on procède à la sublimation sous vide du solvant en maintenant dans la chambre de lyophilisation une tension de vapeur très basse. Le solide obtenu est ensuite calciné. Cette technique permet de synthétiser de nombreux oxydes mixtes de grande surface spécifique et ne présentant pas d'impuretés [22-24].

II.1.3.3. La synthèse hydrothermale.

Cette méthode consiste à chauffer sous pression une solution aqueuse alcaline contenant des sels de métaux qui constitueront le produit final. La température et la pression sont choisies de manière à se trouver au-delà du point critique. Le produit obtenu est séché puis cristallisé. Cette technique a notamment permis la synthèse de cristallites de BaTiO_3 de 5nm après un séchage sous vide à 50°C [25]. Elle est très utilisée pour la préparation des zéolithes.

II.2. Préparation des catalyseurs.

Pour la préparation de nos catalyseurs, nous avons opté pour la méthode de coprécipitation. C'est la méthode la moins coûteuse et la plus facile à mettre en œuvre, elle a l'avantage de conduire à une très bonne dispersion de la phase active au sein du catalyseur. Nous avons préparé deux séries de solides à base de nickel, de magnésium et d'aluminium non dopés et dopés par le fer ou le cuivre en faisant varier la teneur des différents éléments: $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_y$ ($x = 0.05$ ou 0.1 et $y = 0.5$ ou 2) et $\text{Ni}_x\text{M}_x\text{Mg}_{1-2x}\text{Al}_y$ ($x = 0.05$ et $y = 0.5$ ou 2 avec $M = \text{Cu}, \text{Fe}$). Nous avons utilisé les nitrates comme sels de départ. Le choix du fer et du cuivre a été motivé par leur bonne activité en reformage du méthane. Bien que leur activité soit inférieure à celle du nickel, leur présence, en tant que co-métal, améliore l'activité ou la stabilité du solide. De plus, le fer et le cuivre peuvent participer à la formation d'alliages avec le nickel (Ni-Fe et Ni-Cu). La formation de ces alliages, en améliorant la dispersion du nickel, augmenterait la

résistance du solide à l'empoisonnement par le coke dans les réactions de reformage. Le tableau 1 donne quelques caractéristiques des sels utilisés.

Tableau 1: Quelques caractéristiques des sels utilisés.

<i>précurseur</i>	Les masses (g/mol)	La pureté (%)
Ni(NO₃)₂·6H₂O	290.81	97
Mg(NO₃)₂·6H₂O	256.41	99.99
Al(NO₃)₃·9H₂O	375.13	98.5
Cu(NO₃)₂·3H₂O	241.60	99
Fe(NO₃)₃·9H₂O	404.00	99

II.2.1. Description des différentes étapes de préparation.

Cette méthode comporte quatre étapes: *dissolution*, *précipitation*, *séchage*, et *calcination*. La figure 1 résume les différentes étapes de la préparation. Après leur dissolution dans l'eau, les sels sont mélangés sous agitation jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. La coprécipitation se fait à l'aide d'une solution ammoniacale 2M jusqu'à un pH compris entre 9 et 10. Cette zone de pH a été choisie de manière à faire précipiter l'ensemble des hydroxydes des métaux du mélange. Le mélange obtenu est abandonné sous agitation pendant 2 heures. Il est ensuite filtré, puis séché à l'étuve pendant 24 heures à 80°C. Les solides obtenus sont calcinés à 750 et 900°C. Les conditions de la calcination, appliquées à l'ensembles des matériaux sont: une montée de chauffe de la température ambiante jusqu'à la température finale (750 ou 900°C) avec une pente de 5°C.min⁻¹ suivie d'un palier de 12 heures à la température finale.

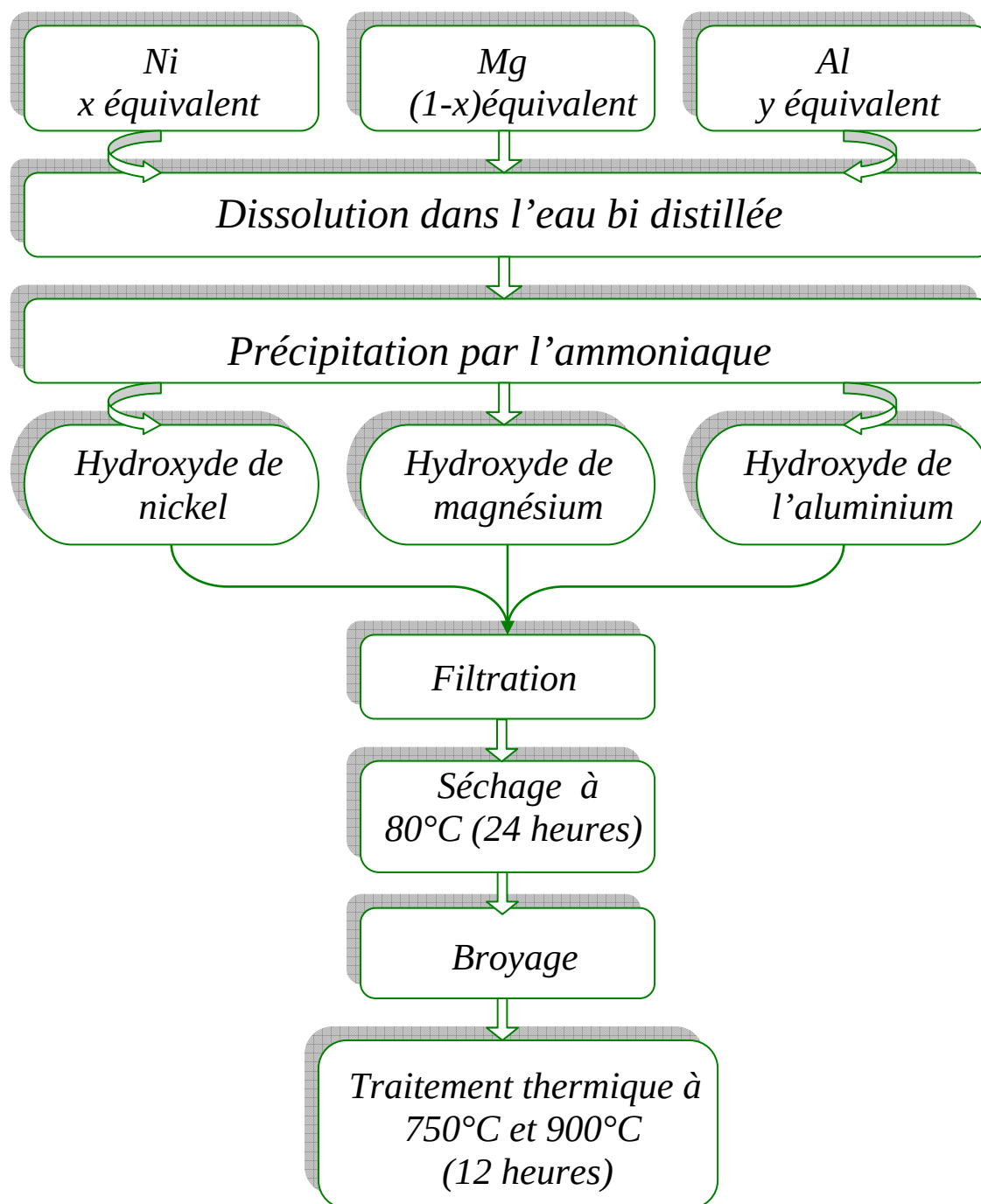
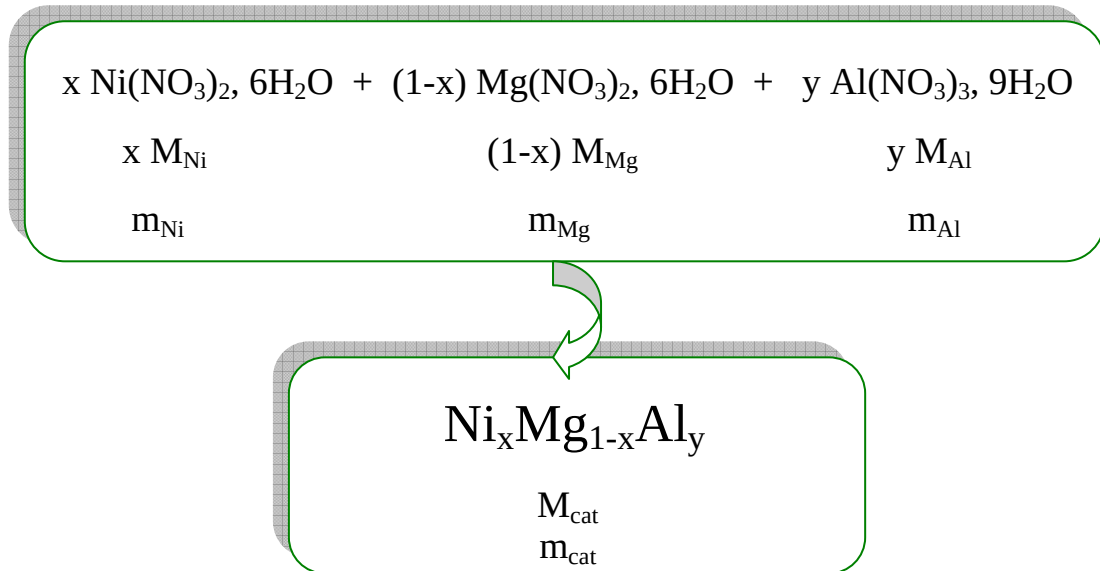


Figure 1: Schéma réactionnel de la synthèse des oxydes $Ni_xMg_{1-x}Al_y$ ($x=0.05$ ou 0.1 ; $y=0.5$ ou 2).

II.2.2. Méthode de calcul des masses des précurseurs utilisés.

Exemple de calcul pour 5 grammes de catalyseur $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_y$ ($x = 0.05$ ou 0.1 et $y = 0.5$ ou 2).



Où M_{Ni} ; M_{Mg} ; M_{Al} : Représentent respectivement les masses atomiques de nickel, magnésium, et l'aluminium.

m_{Ni} ; m_{Mg} ; m_{Al} : ($m_{\text{Ni}} = (M_{\text{Ni}} * m_{\text{cat}}) / M_{\text{cat}}$, $m_{\text{Mg}} = (M_{\text{Mg}} * m_{\text{cat}}) / M_{\text{cat}}$, $m_{\text{Al}} = (M_{\text{Al}} * m_{\text{cat}}) / M_{\text{cat}}$), sont les masses des sels utilisés pour préparé 5 grammes de catalyseur $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_y$ ($x = 0.05$ ou 0.1 ; $y = 0.5$ ou 2).

M_{cat} : La masse molaire de catalyseur $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_y = xM_{\text{Ni}} + (1-x)M_{\text{Mg}} + yM_{\text{Al}}$.

m_{cat} : La masse de l'échantillon qu'on veut préparé ($m_{\text{cat}} = 5\text{g}$).

Les masses des sels utilisés pour préparer l'ensemble des nos échantillons sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 : Les masses des nitrates utilisés pour la préparation de 5g de catalyseur.

catalyseurs	Les masses (g)					
	$M_{\text{Cat.}}$	m_{Ni}	m_{Mg}	m_{Al}	m_{Fe}	m_{Cu}
$\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$	82.4705	3.5258	27.9819	22.7429	0	0
$\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_2$	81.7075	1.7795	14.1207	3.3022	0	0
$\text{Ni}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}\text{Al}_{0.5}$	79.0310	1.8394	30.8219	23.7328	0	0
$\text{Ni}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}\text{Al}_2$	79.9877	0.9085	15.2263	46.8983	0	0
$\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$	80.3852	1.8087	27.5262	23.3324	2.5123	0
$\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_2$	80.6648	0.9014	14.3041	46.5035	1.2514	0
$\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$	81.1545	1.7914	28.4355	23.1113	0	1.4882
$\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_2$	81.0495	0.8967	14.2315	46.2838	0	0.7448

II.3. Caractérisation des catalyseurs.

II.3.1. Surface spécifique des catalyseurs.

Les surfaces spécifiques des catalyseurs $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_y$ et $\text{Ni}_x\text{M}_x\text{Mg}_{1-2x}\text{Al}_y$ ($x = 0.05$ ou 0.1 ; $y = 0.5$ ou 2) ont été déterminées par la méthode (B.E.T). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Surfaces spécifiques des oxydes $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_y$ et $\text{Ni}_x\text{M}_x\text{Mg}_{1-2x}\text{Al}_y$ ($x = 0.1$ ou 0.05 ; $y = 0.5$ ou 2 , $M = \text{Cu}, \text{Fe}$); $T_c = 750$ ou 900°C .

Température de calcination :	Surface BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	
	750°C	900°C
$\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$	100	0,2
$\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_2$	110	26
$\text{Ni}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}\text{Al}_2$	83	33
$\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$	82	
$\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_2$	68	
$\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$	11	
$\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_2$	76	

Les aires spécifiques des oxydes mixtes $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_y$ ($x = 0.05$ ou 0.1 ; $y = 0.5$ ou 2) calcinés à 750°C , comprises entre 83 et $110\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, varient avec la composition du solide. Pour les catalyseurs calcinés à plus basse température, elle diminue avec la teneur en nickel [26], elle passe de 100 à $83\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ quand la valeur de x passe de 0.1 à 0.05 . De manière générale, elle subit une augmentation quand la teneur en aluminium

augmente ($100\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour $y = 0.5$ contre $110\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour $y = 2$); ceci a été expliqué par une meilleure dispersion de la phase métallique en présence de l'oxyde d'aluminium [27]. L'addition du cuivre ou du fer (catalyseurs $\text{Ni}_x\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-2x}\text{Al}_y$ et $\text{Ni}_x\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-2x}\text{Al}_y$) entraîne généralement une baisse de la surface, celle-ci est importante en présence du fer. On note une diminution considérablement de la surface spécifique quand la température de calcination augmente de 750 à 900°C , elle passe de 100 à quasiment $0\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour le catalyseur $\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_{0,5}$. Cette diminution de la surface spécifique avec l'augmentation de la température de calcination peut s'expliquer par une augmentation de la cristallinité des oxydes. Ce point sera confirmé par les analyses DRX.

II.3.2. Analyse des catalyseurs par infra rouge (IR).

Pour interpréter les spectres I.R des différents échantillons préparés (figures 2, 3, 4, 5). Nous divisons la gamme de fréquences en deux domaines:

- Dans la zone spectrale, située entre $400\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ (zone basses fréquences), apparaissent les bandes de vibration des oxydes métalliques
- Dans la zone, comprise entre $1000\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ (zone hautes fréquences), nous pouvons voir les espèces hydroxyles (vers les hautes fréquences) et les espèces carbonates (vers les basses fréquences).

Dans la zone spectrale hautes fréquences (vers 1380cm^{-1}) tous les spectres IR montrent une bande d'absorption IR (élongation asymétrique) caractéristique des nitrates qui n'ont pas été décomposés au cours du traitement thermique [28]. On note également la présence d'une bande vers 1640cm^{-1} , qu'on pourrait attribuer aux vibrations de déformation des ligands H_2O [29] ou aux espèces carbonates [30], ou encore à la présence des nitrates qui accompagnent les ligands H_2O [31]. Ces ligands hydrates proviendraient très probablement des sels hydratés de départ; cette bande diminue quand la température de calcination augmente à 900°C , ce qui conforte notre attribution. Vers les plus hautes fréquences (au environ de $3450\text{-}3500\text{cm}^{-1}$), une bande large est observée, elle est attribuée aux vibrations des groupements hydroxyles (élongation) de surface [32], on note également pour cette bande, une baisse d'intensité pour les solides calcinés à 900°C . Les deux bandes faibles, observés autour de 3000cm^{-1} , sont assignées aux liaisons hydrogènes entre une molécule d'eau et une espèce carbonate [33,34]. Les

groupement hydroxyles et les espèces carbonates se forment probablement pendant la mise à l'air du solide calciné.

Dans la deuxième gamme des fréquences ($<1000\text{cm}^{-1}$), les spectres I.R, de l'ensemble des catalyseurs préparés, font apparaître deux bandes de vibration à des fréquences comprises entre 500 et 700cm^{-1} . Nous les avons attribuées à la vibration des oxydes MO, M-O-M (M= Al; Mg) dans la structure du solide [35], l'intensité de ces bandes augmente avec l'augmentation de la température de calcination et remarquablement avec l'augmentation de la concentration de l'aluminium.

Les bandes de vibration de l'oxyde de nickel NiO, situées dans le domaine 470 - 400cm^{-1} [18], n'ont pas été observées, elles se trouvent à la limite de la détection de notre appareil (4000 - 400cm^{-1}) et seraient masquées par les deux bandes intenses situées entre 500 et 700cm^{-1} dues à la structure du solide. Pour mettre en évidence l'oxyde de nickel libre dans nos préparations, nous avons eu recours à la réduction en température programmée (TPR) et à la diffraction des rayons X.

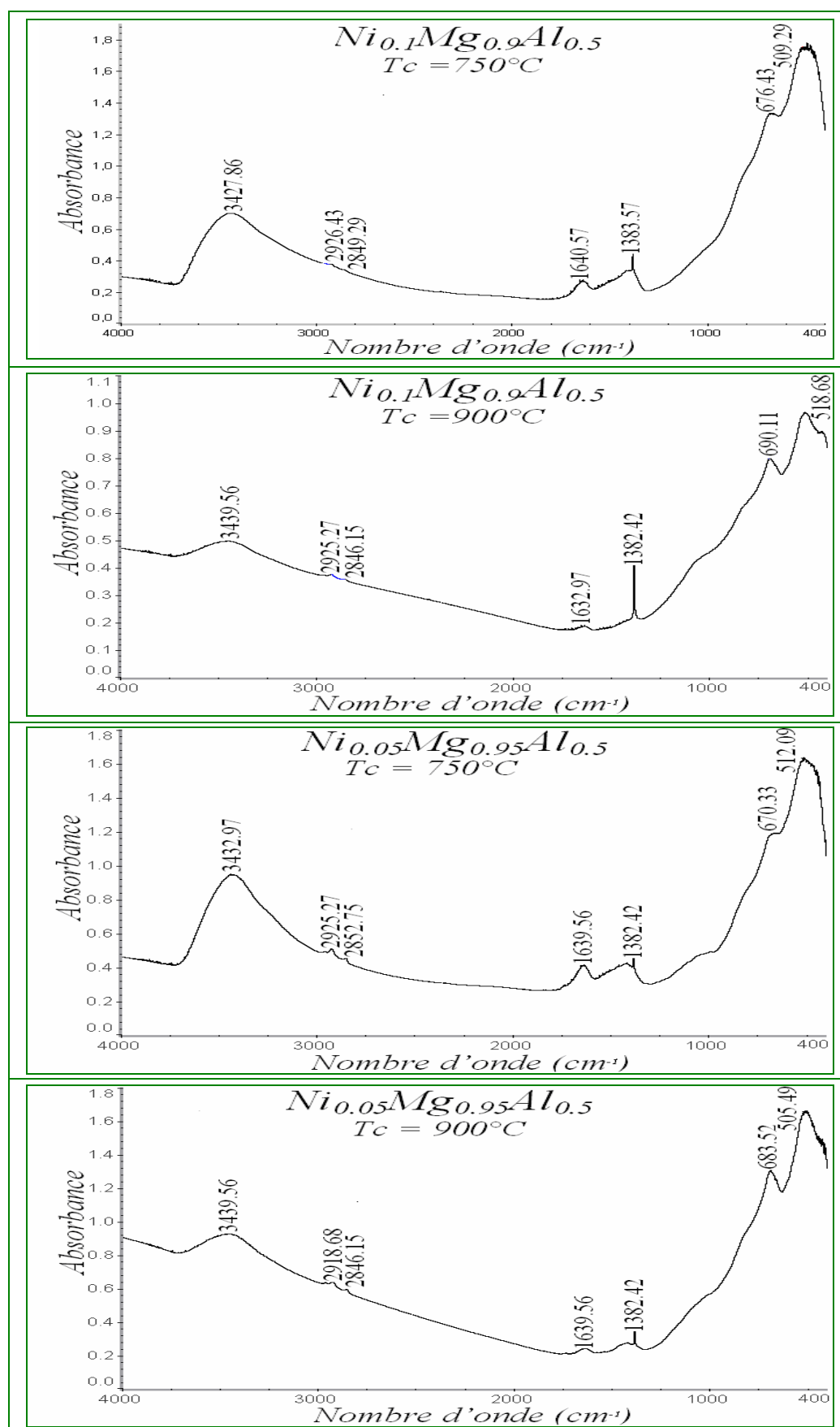


Figure 2: Spectres infra rouge des catalyseurs $Ni_xMg_{1-x}Al_{0.5}$ avec $x = 0.5$ ou 0.1 ; $T_c = 750$ et $900^\circ C$.

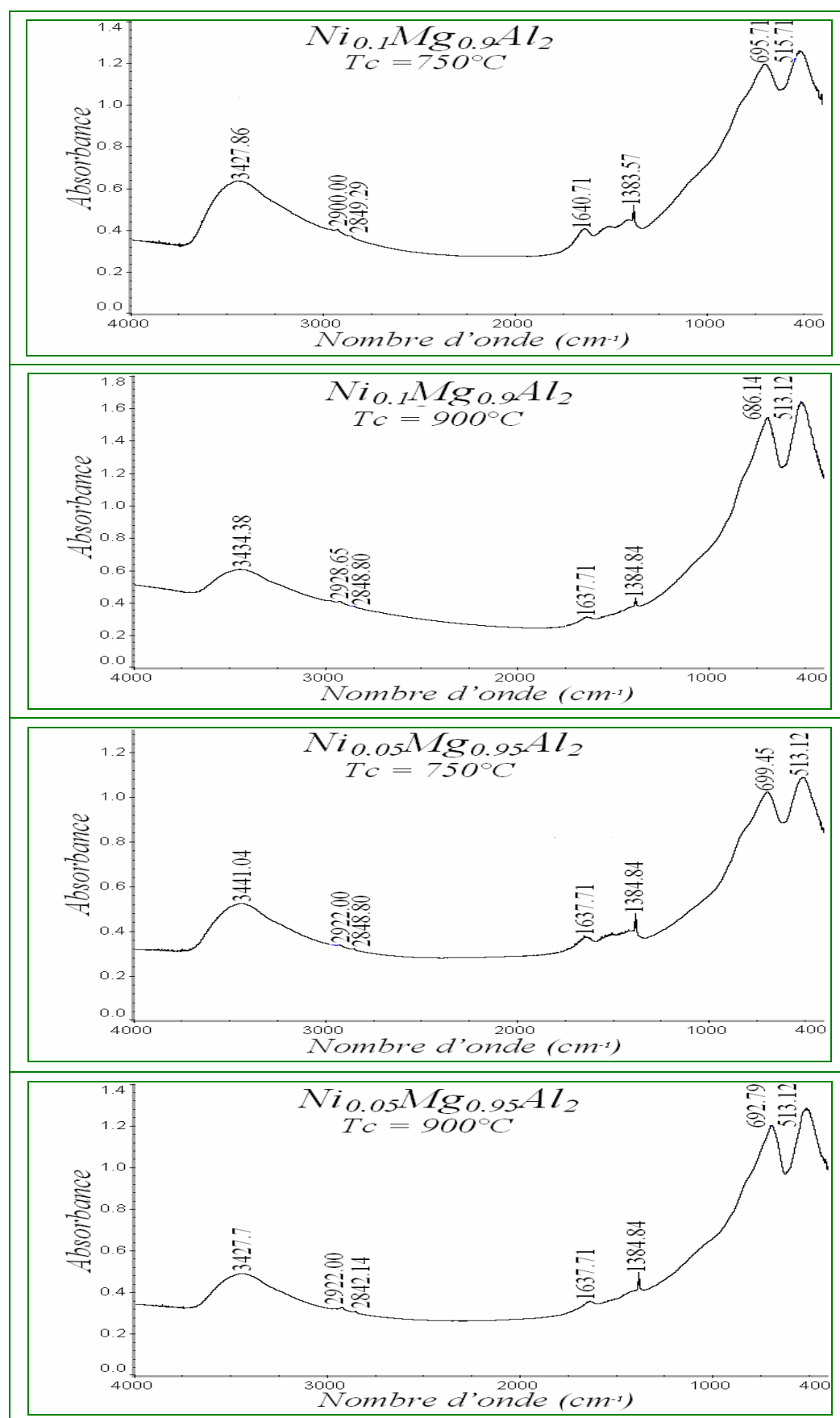


Figure 3: Spectres infra rouge des catalyseurs $Ni_xMg_{1-x}Al_2$ avec $x = 0.5$ ou 0.1 ; $T_c = 750$ et $900^\circ C$.

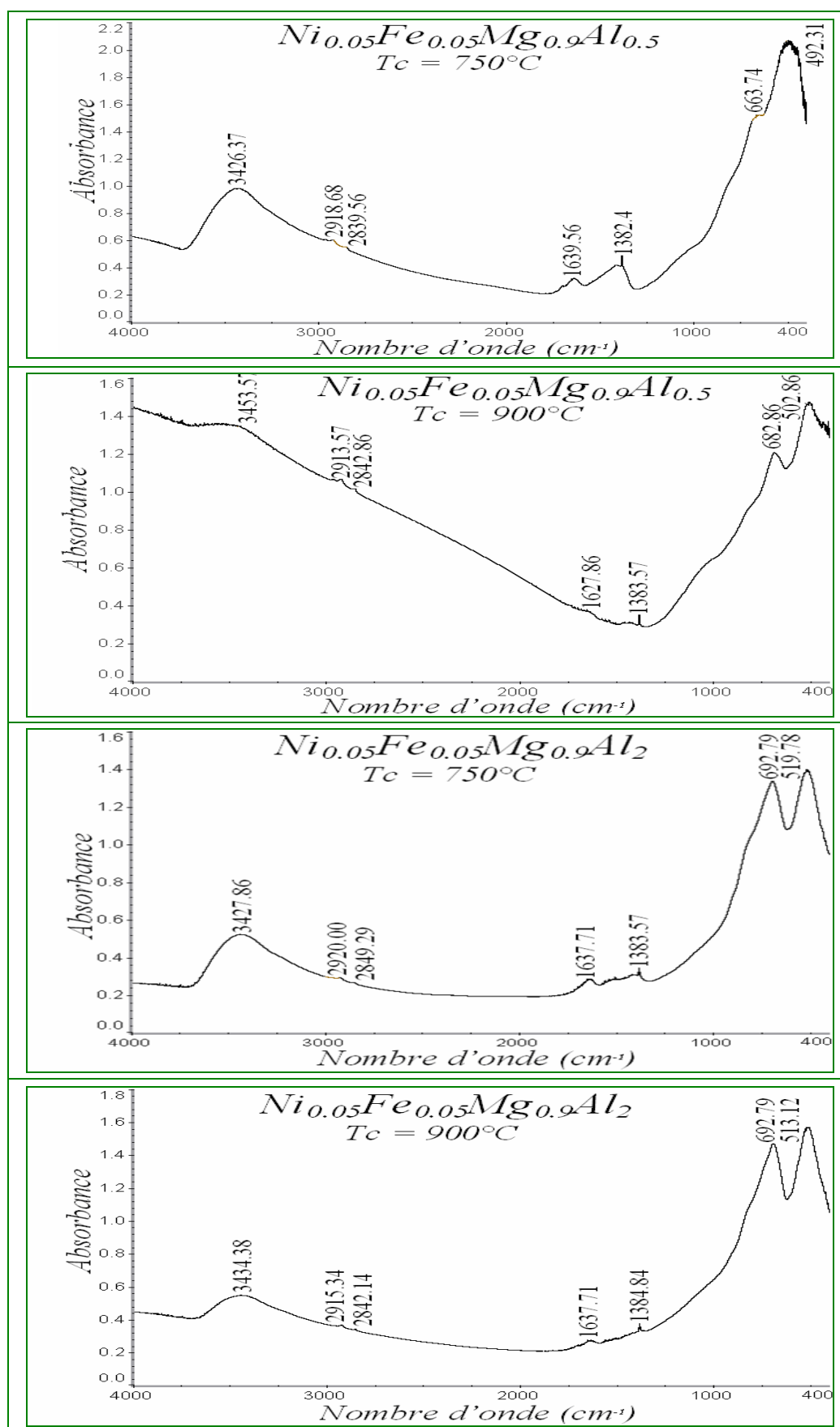


Figure 4: Spectres infra rouge des catalyseurs $Ni_{0.05}Fe_{0.05}Mg_{0.9}Al_y$ ($y = 0.5$ ou 2); $T_c = 750$ et $900^\circ C$.

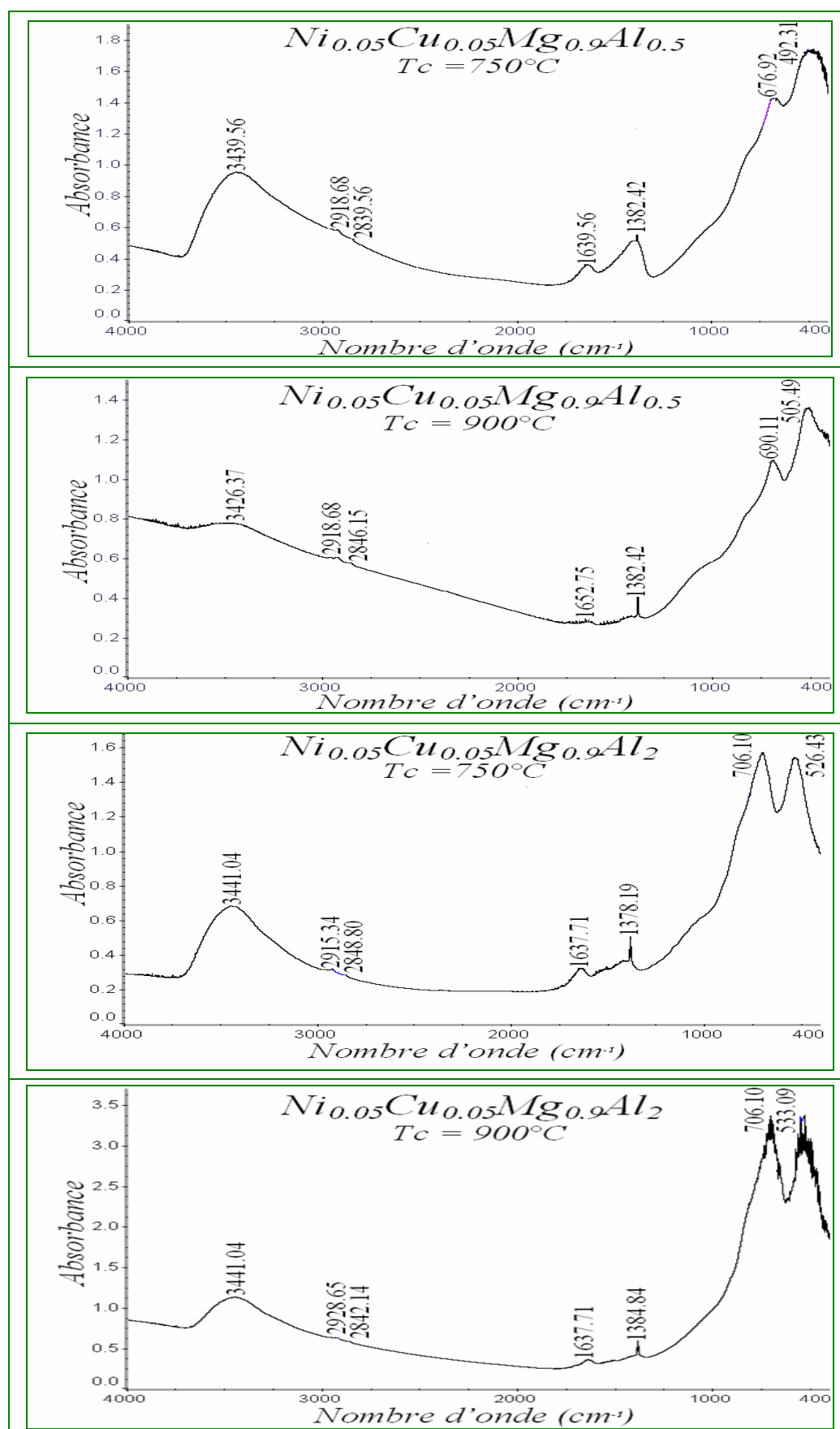


Figure 5: Spectres infra rouge des catalyseurs $Ni_{0.05}Cu_{0.05}Mg_{0.9}Al_y$ ($y = 0.5$ ou 2); $T_c = 750$ et $900^{\circ}C$.

II.3.3. Etude par DRX de la structure des catalyseurs.

Nos solides ont été caractérisés par la diffraction des rayons X. Cette étude nous a permis d'identifier les phases cristallines présentes dans nos matériaux et de suivre leur évolution structurale au cours des différents traitements thermiques. Les résultats sont regroupés sur les figures 6-12.

➤ Le spectre des rayons X du catalyseur $Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_{0.5}$, calciné à 750°C (figure 6) montre un solide bien cristallisé. Plusieurs types de phases cristallines ont été détectés: la solution solide NiO-MgO (ou MgO) et le spinelle $NiAl_2O_4$ ou $MgAl_2O_4$.

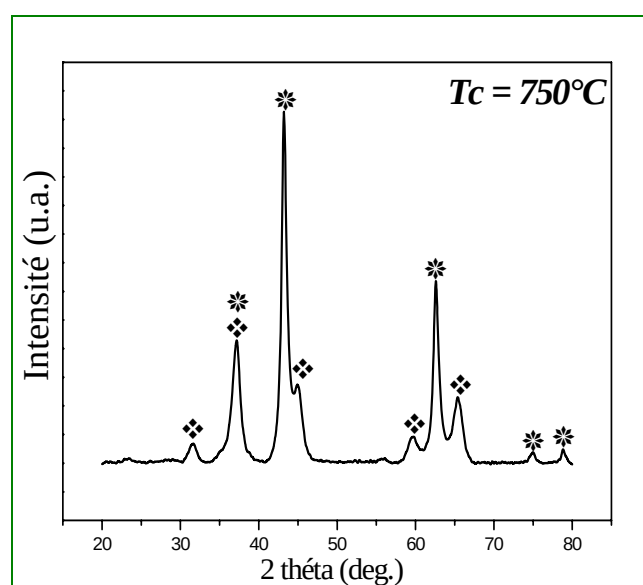


Figure 6: Spectre DRX du catalyseur $Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_{0.5}$ calciné à 750°C.

*NiO-MgO ou MgO ; ♦ $NiAl_2O_4$ ou $MgAl_2O_4$.

La solution solide NiO-MgO est caractérisée par la présence des raies ($2\theta \approx 43.22^\circ$ et $2\theta \approx 62.60^\circ$, $2\theta \approx 75.03^\circ$). La raie principale de NiO-MgO (centrée à $2\theta \approx 43.22^\circ$) est située entre la raie de MgO ($2\theta \approx 43.16^\circ$) et de celle de NiO ($2\theta \approx 43.54^\circ$). Les diffractogrammes des oxydes libres MgO et de NiO et celui de la solution solide NiO-MgO sont très proches les uns des autres [36]: [(MgO: $2\theta \approx 43.16^\circ$; $a = 4.2112 \text{ \AA}$, JCPDS 45-0946); (NiO: $2\theta \approx 43.54^\circ$; $a = 4.177 \text{ \AA}$, JCPDS 47-1049); (NiO-MgO idéale: 43.36° , $a = 4.1926 \text{ \AA}$, JCPDS 24-0712)]. D'après ces données, les raies, caractéristiques des oxydes libres MgO et NiO, apparaissent dans la même région spectrale que celle de la solution solide NiO-MgO, cette interférence a rendu difficile l'observation des oxydes libres. De plus, la présence simultanée des

phases NiO, MgO et NiO-MgO implique des raies de diffraction trop larges pour pouvoir différencier de manière évidente les différentes phases.

La formation de la solution solide NiO-MgO est tout à fait prévisible surtout si on prend en considération le fait que les éléments métalliques Ni et Mg remplissent parfaitement les critères de Hume-Rothery [37] pour la formation d'une solution solide: les deux cations ont des rayons ioniques similaires (Ni = 0,65Å et Mg = 0,68 Å) [38], le même degré d'oxydation (+2), et leurs oxydes ont la même structure cristalline (type NaCl) [39].

Pour les deux phases spinelles NiAl_2O_4 et MgAl_2O_4 , il ne nous a pas été possible de distinguer entre les deux structures pour les mêmes raisons citées ci-dessus. Les raies principales (à $2\theta = 45^\circ$; 59.80° et 65.40°) peuvent être attribuées aussi bien à l'aluminate de magnésium (MgAl_2O_4) qu'à l'aluminate de nickel (NiAl_2O_4). Ces deux structures sont semblables et leurs paramètres de maille très proches: pour NiAl_2O_4 , la structure est cubique et le paramètre de maille est $a = 8.048\text{\AA}$ (JCPDS 10-0339) et pour MgAl_2O_4 , la structure est également cubique et le paramètre de maille $a = 8.083\text{\AA}$ (PDF 21-1152).

➤ Les figures 7 et 8 représentent les diffractogrammes RX des solides $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$ et $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_2$ calcinés à 750°C et 900°C .

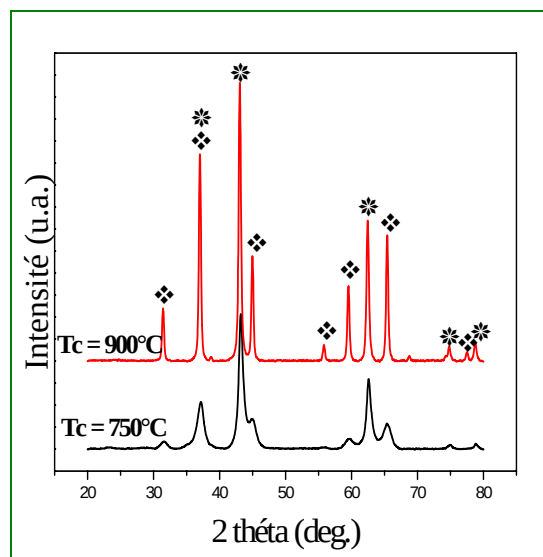


Figure 7: Effet de la température de calcination sur la structure du catalyseur $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$.

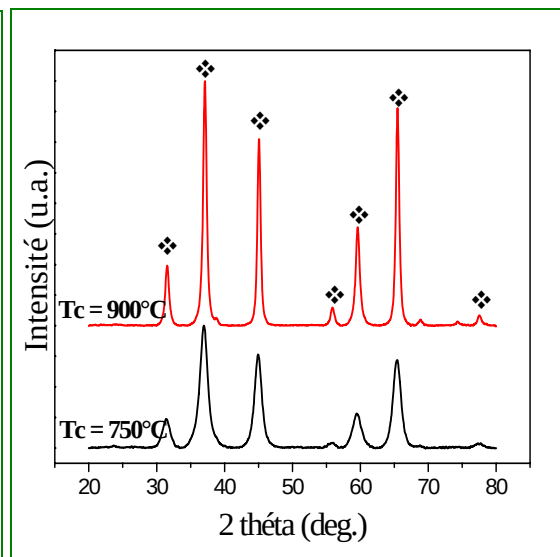


Figure 8: Effet de la température de calcination sur la structure du catalyseur $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_2$.

*NiO-MgO ou MgO ; ♦ NiAl_2O_4 ou MgAl_2O_4 .

Lorsque la température de calcination augmente à 900°C, on retrouve les mêmes raies de diffraction qu'après une calcination à 750°C. Cependant, ces raies subissent un affinement très prononcé traduisant une augmentation du degré de cristallinité des solides. En accord avec la littérature [40], la formation des solutions solides NiO-MgO et NiAl₂O₄ ou MgAl₂O₄, dans le cas de nos échantillons, est favorisée à hautes températures. L'affinement des raies, pour nos catalyseurs calciné à 900°C, indique une augmentation de la taille des particules pendant le traitement thermique. Cette évolution de la taille des particules est confirmée par la diminution de la surface spécifique. Par exemple, pour le catalyseur $Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_{0.5}$, la surface spécifique subit une chute considérable, elle passe de 98m².g⁻¹ à quasiment 0m².g⁻¹ lorsque la température de calcination augmente de 750 à 900°C.

➤ La figure 9 compare les catalyseurs $Ni_xMg_{1-x}Al_2$ à différentes teneurs en nickel ($x = 0.1$ ou 0.05) calcinés à 900°C. Les deux catalyseurs présentent le même diffractogramme avec principalement la formation de la structure spinelle. La variation de la teneur en nickel ne semble pas à priori influencer la structure du solide.

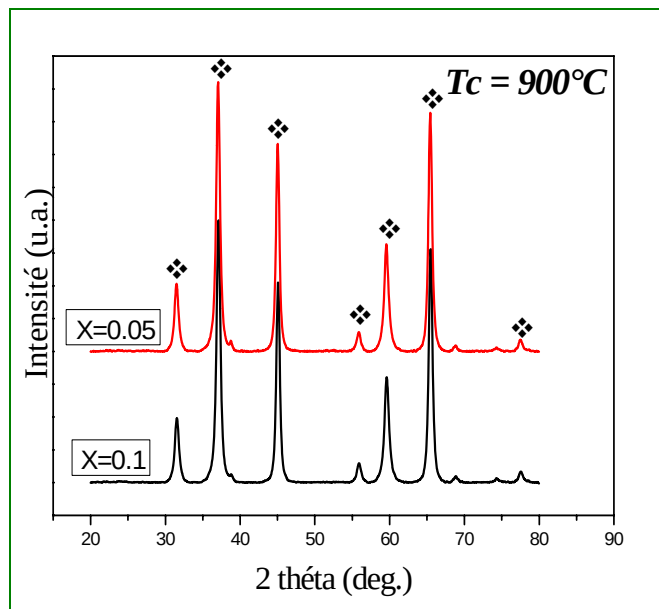


Figure 9 : Effet de la teneur de Ni sur la structure des catalyseurs $Ni_xMg_{1-x}Al_2$ ($x = 0.05$ ou 0.1); $T_c = 900^\circ\text{C}$.
*NiO-MgO ou MgO ; ♦NiAl₂O₄ ou MgAl₂O₄.

➤ La Figure 10 représente les spectres DRX des catalyseurs $Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_y$ à différents pourcentage d'aluminium ($y = 0.5$ ou 2) calciné à 750 et 900°C. La variation

du taux d'aluminium semble avoir un effet remarquable sur la structure des solides. L'augmentation du taux d'aluminium ($y = 2$) favorise la formation de la phase spinelle NiAl_2O_4 ou MgAl_2O_4 . Pour le catalyseur $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_2$ (forte teneur en aluminium), calciné à 750 et 900°C, on note seulement la présence de la phase spinelle alors que pour le catalyseur $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$ (faible teneur en aluminium), on note, en plus du spinelle, la présence de la solution solide NiO-MgO. Ce résultat va tout à fait dans le sens des données de la littérature [41].

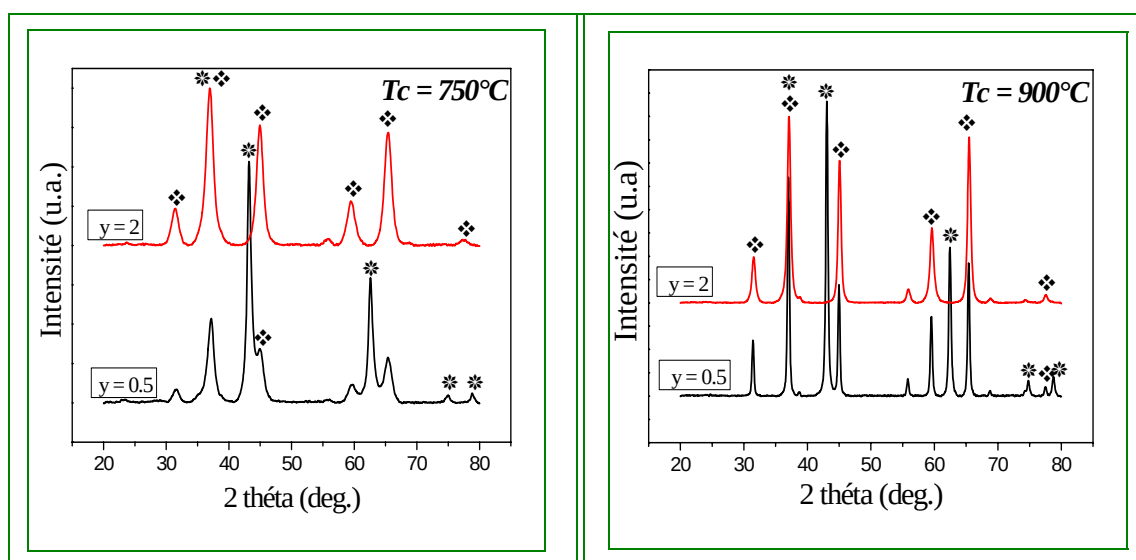


Figure 10 : Effet de la teneur de Al sur la structure des catalyseurs $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_y$ ($y = 0.5$ ou 2); $T_c = 750$ et 900°C .

*NiO-MgO ou MgO ; ♦ NiAl_2O_4 ou MgAl_2O_4 .

➤ Pour les catalyseurs modifiés par le fer ou le cuivre (Figures 11, 12), la présence de ces éléments, dans la composition catalytique, ne semble pas modifier la structure du catalyseur de base ($\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_y$). Cependant, une remarque qui nous semble importante est l'absence de signaux correspondant aux oxydes de fer et de cuivre. L'une des explications possibles de cette absence est la faible taille des particules, celle-ci serait à la limite de la détection par DRX.

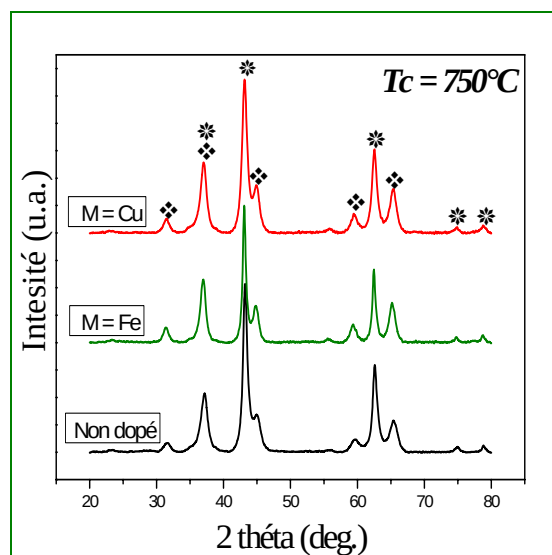


Figure 11: Spectres DRX des catalyseurs $Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_{0.5}$ et $Ni_{0.05}Mg_{0.05}Al_{0.5}$ ($M = Cu$ ou Fe); $T_c = 750^\circ C$.

* $NiO-MgO$ ou MgO ; ♦ $NiAl_2O_4$ ou $MgAl_2O_4$

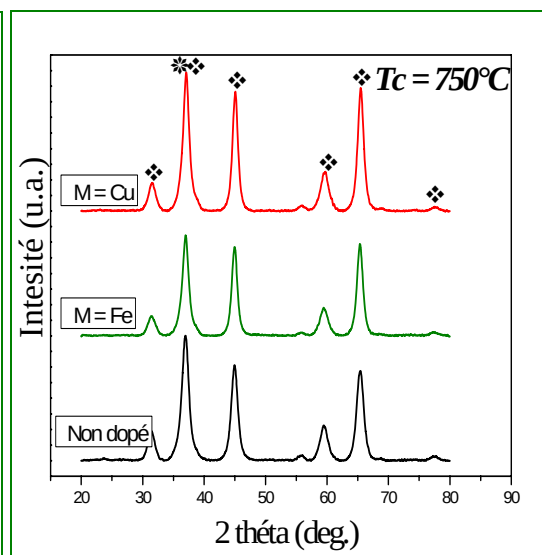


Figure 12: Spectres DRX des catalyseurs $Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_2$ et $Ni_{0.05}Mg_{0.05}Al_2$ ($M = Cu$ ou Fe); $T_c = 900^\circ C$.

II.3.4 Etude de la réduction des catalyseurs.

Le plupart des auteurs reconnaissent que l'unité active dans les réactions de reformage de méthane est l'espèce métallique sous sa forme réduite [42-44]. Ainsi, l'oxyde de nickel, déposé sur un support ou intégré dans la matrice de celui-ci, devra donc être réduit préalablement ou réduit in situ au cours de la réaction de transformation du méthane pour obtenir un catalyseur actif. Par conséquent, comme le catalyseur est destiné à travailler en milieu réducteur (présence de l'hydrocarbure, formation de CO et de H_2) dans lequel les oxydes (précurseurs de la phase active) seront réduits en espèces métalliques, l'étude de la réductibilité de nos échantillons par l'hydrogène nous donnera sans doute des informations importantes sur l'évolution de la structure du catalyseur au cours du test catalytique: température de réduction des oxydes de nickel, pourcentage de réduction, composition de la phase métallique.

Les études de réductibilité ont été menées par réduction en température programmée (TPR). Cette technique consiste à mesurer la consommation d'hydrogène nécessaire à la réduction d'un oxyde soumis à une rampe de température constante. La TPR a été réalisée par chauffage, entre 40 et $900^\circ C$, de 50mg d'échantillon sous une atmosphère composée d'hydrogène dilué dans l'argon ($H_2 = 2 \text{ ml.min}^{-1}$ et $Ar = 50 \text{ ml.min}^{-1}$).

Plusieurs chercheurs ont constaté que le pourcentage de nickel, la température de calcination et l'interaction des ions Ni^{+2} avec le support affectent la réductibilité de l'oxyde de nickel [45-47]. C'est pourquoi nous avons étudié l'influence de tous ces paramètres sur la réductibilité de nos solides. Nous avons donc examiné l'influence du pourcentage de nickel, de la température de calcination, de la teneur en aluminium et d'un ajout métallique tel que l'ajout du fer ou du cuivre. Sur les profils de TPR, nous avons porté les maxima des pics de réduction (correspondant à la consommation maximale d'hydrogène).

➤ Pour le catalyseur, à faible teneur en aluminium $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$, calciné à 750°C , on note trois zones de consommation de H_2 (figure 13). Les trois zones correspondent à la réduction de l'oxyde de nickel dans des environnements différents.

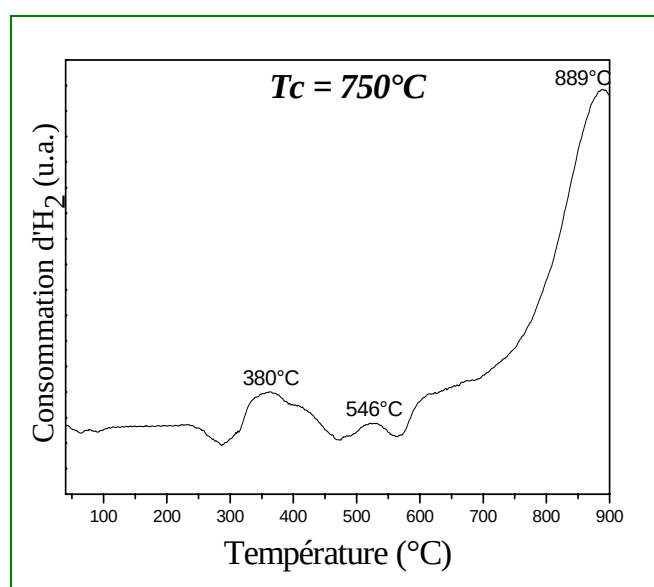


Figure 13: Profil de TPR de catalyseur $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$ calciné à 750°C .

- Le premier pic de consommation d'hydrogène, observé entre 300 et 480°C et dont le maximum se situe à 380°C , pourrait être attribué à une espèce de nickel libre [48,49].
- Deux autres pics de réduction de moindre intensité, observés entre 500 et 600°C , seraient dus à l'oxyde de nickel qui n'est pas complètement intégré dans une structure mais qui se trouve en interaction relativement forte avec les autres éléments du solide $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$. Selon les résultats de la littérature [50], la réduction de l'oxyde de nickel, non intégré dans la structure spinelle mais en interaction avec celle-ci, se

produit approximativement vers 505°C. En accord avec ces données, on pourrait associer cette zone de consommation d'H₂ à de l'oxyde de nickel de surface en interaction avec l'aluminate de nickel [50,51] et/ou bien à la réduction des ions Ni⁺² en interaction avec MgO [52].

- La première et la deuxième zone de réduction, correspondant à une faible consommation de H₂, suggèrent, en accord avec les analyses DRX, que la quasi-totalité du nickel se trouve incorporée dans la structure spinelle et dans la solution solide NiO-MgO.
- La consommation d'hydrogène la plus importante est observée vers les hautes températures entre 580 et 900°C environ. Le pic de réduction très intense, observé vers 889°C, est attribué à l'oxyde de nickel incorporé dans une structure (aluminate de Ni et/ou solution solide NiO-MgO). Ce domaine de température a été associé dans la littérature à la réduction de la phase spinelle stœchiométrique [53] et non stœchiométrique [54] et à la réduction d'ions Ni²⁺ intégrés dans la structure de MgO [36,55].

➤ Les figures 14 et 15 représentent les profils de TPR des catalyseurs $Ni_xMg_{1-x}Al_2$ ($x=0.05$ ou 0.1) calcinés à 750 et 900°C. Ces courbes montrent l'influence de la teneur en nickel (à différentes températures de calcination) sur la réductibilité des solides.

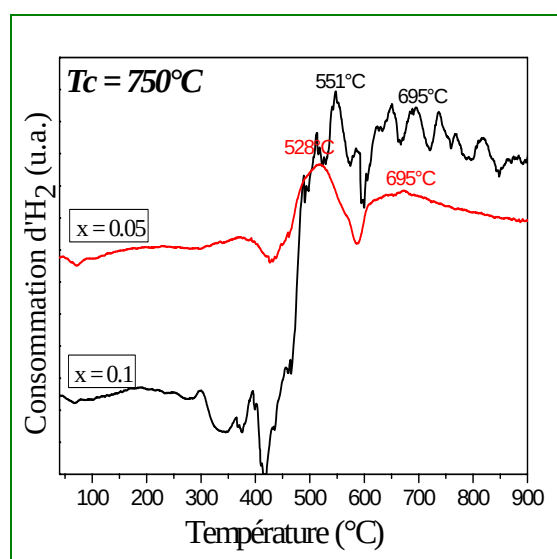


Figure 14: Profils de TPR des catalyseurs $Ni_xMg_{1-x}Al_2$ ($x=0.1$ ou 0.05); $T_C = 750^\circ\text{C}$.

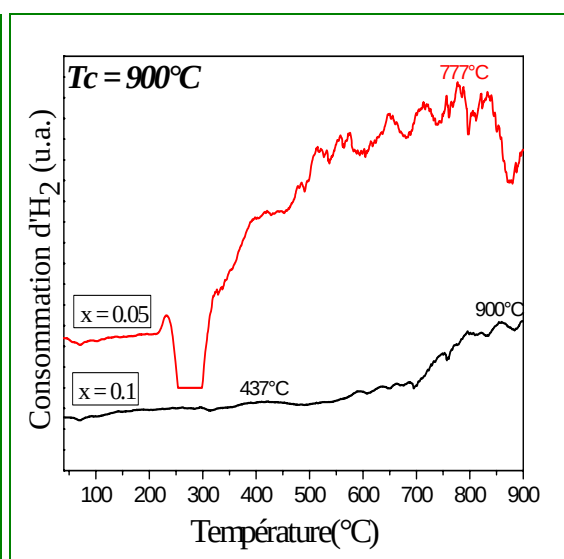
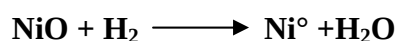


Figure 15: Profils de TPR des catalyseurs $Ni_xMg_{1-x}Al_2$ ($x=0.1$ ou 0.05); $T_C = 900^\circ\text{C}$.

Pour les catalyseurs, calcinés à 750 ou 900°C, la réduction des catalyseurs faiblement chargés en nickel ($x=0.05$) a lieu vers des températures plus basses comparés aux catalyseurs fortement chargés ($x=0.1$). Ce résultat pourrait être dû à une plus forte interaction entre le nickel et les autres éléments de la structure du solide lorsque le taux du nickel augmente. De manière tout à fait prévisible, le taux de réduction augmente quand le pourcentage de nickel augmente, il passe, pour le catalyseur $Ni_xMg_{1-x}Al_2$, de 10% à 22% environ quand x passe de 0.05 à 0.1.

Le taux de réduction a été déterminé à partir de la quantité du nickel réduit au cours de la TPR et de la quantité totale (initiale) du nickel présent dans l'échantillon de départ: NiO est réduit par l'hydrogène selon la réaction suivante.



La formule utilisée pour calculer le taux de réduction et la suivante:

$$\text{Taux de réduction} = \text{nombre de mole de Ni réduit} * 100 / \text{nombre de mole Ni initial}$$

➤ L'effet de la température de calcination sur la réductibilité des solides $Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_y$ à différents pourcentage d'aluminium ($y = 0.5$ ou 2) calcinés à 750 et 900°C est illustré sur les figures 16 et 17.

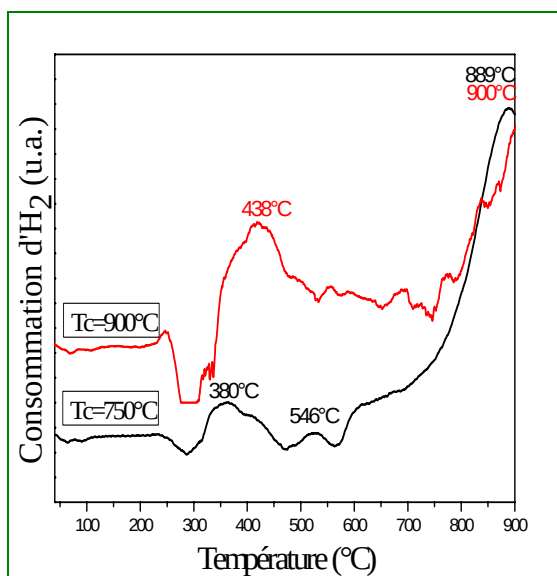


Figure 16: Profils de TPR du catalyseur $Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_{0.5}$; $T_C = 750^\circ C$ et $900^\circ C$

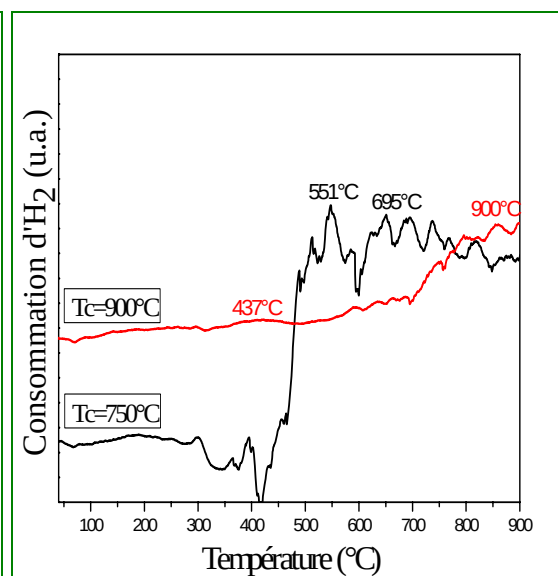


Figure 17: Profils de TPR du catalyseur $Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_2$; $T_C = 750^\circ C$ et $900^\circ C$.

Pour les deux catalyseurs, on note une faible réductibilité des solides calcinés à 900°C par rapport aux catalyseurs calcinés à 750°C. Elle se traduit par un déplacement des maxima des pics de réduction vers les hautes températures quand la température de calcination augmente. L'une des explications possibles, qui nous semble la plus probable, est l'augmentation de la cristallinité du solide. Ainsi, l'incorporation progressive du nickel dans les structures définies de l'aluminate et de la solution solide NiO-MgO, renforce les interactions nickel-magnésium, nickel-aluminium ou Nickel-(MgAl), qui rendent la réduction plus difficile [57]. Le frittage des particules actives, conduisant à des agrégats métalliques difficiles à réduire, pourrait également être l'une des causes de la diminution de la réductibilité des solides calcinés à 900°C.

➤ La teneur en aluminium, comme celle du nickel, a une influence sur les profils de TPR des solides $Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_y$ ($y=0.5$ ou 2) calciné à 750 et 900°C (Figures 18 et 19).

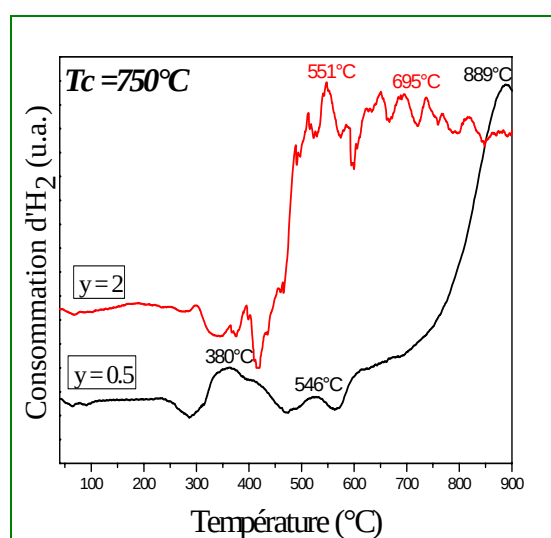


Figure 18 : Profils de TPR des catalyseurs $Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_y$ ($y = 0.5$ ou 2); $T_C = 750^\circ C$.

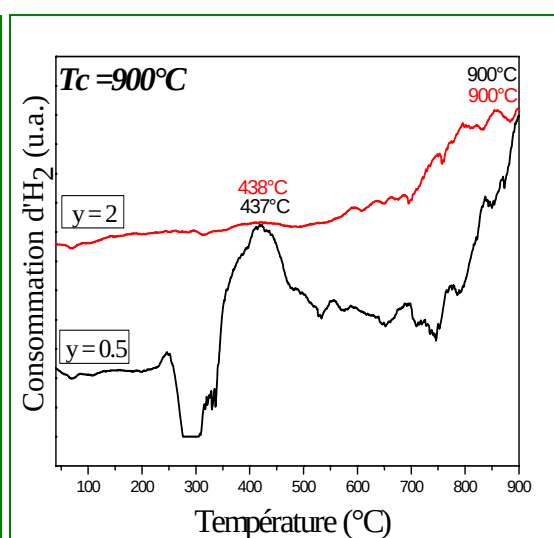


Figure 19 : Profils de TPR des catalyseurs $Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_y$ ($y = 0.5$ ou 2); $T_C = 900^\circ C$.

Pour les catalyseurs fortement chargés en aluminium ($y=2$), le pic de réduction se présente sous forme d'un pic large et dissymétrique. En revanche pour les échantillons à faible teneur en aluminium ($y=0.5$), on note deux principales zones de réduction à basses et à hautes températures. Pour ces derniers solides (riche en Mg: rapport (NiMg)/Al=2), la réduction semble plus difficile. En effet, le taux de réduit augmente considérablement avec la teneur en aluminium (6% pour $y = 0.5$ contre 22% pour $y = 2$) indiquant une diminution de la réductibilité quand la teneur en Mg augmente. On

rappelle qu'en présence d'un fort taux d'aluminium, on a uniquement la structure spinelle alors qu'en présence d'un faible taux d'aluminium, en plus du spinelle, on a la formation de NiO-MgO de type NaCl (résultats de DRX); la présence de cette phase entraîne une augmentation des interactions entre Ni et Mg, ce qui justifie ainsi la diminution de la réductibilité.

Quand la température de calcination augmente de 750 à 900°C, on observe un déplacement des pics de réduction vers les hautes températures. Ce déplacement est plus important pour le solide à forte teneur en aluminium. Ceci pourrait s'expliquer par l'incorporation de tout le nickel dans la structure spinelle

➤ L'introduction du fer ou du cuivre dans le catalyseur de base $Ni_xMg_{1-x}Al_y$ entraîne une évolution des profils de TPR (figures 20 et 21). Les profils de réduction présentent trois pics de consommation d'hydrogène témoignant d'une réduction en trois étapes principales.

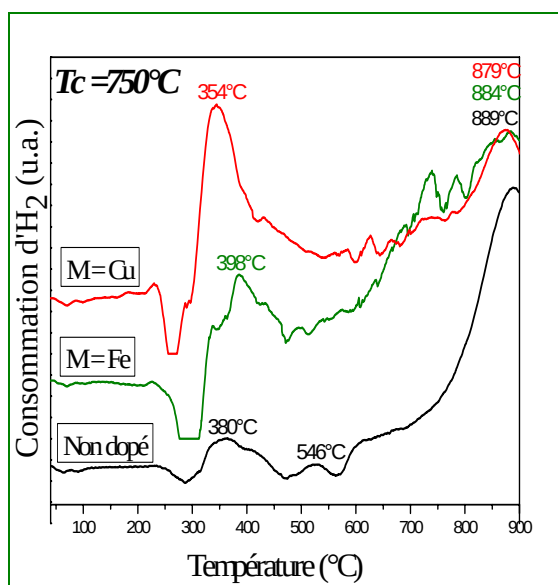


Figure 20: Profile de TPR des catalyseurs $Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_{0.5}$ et $Ni_{0.05}M_{0.05}Mg_{0.9}Al_{0.5}$ ($M=Fe, Cu$); $T_C = 750^\circ C$.

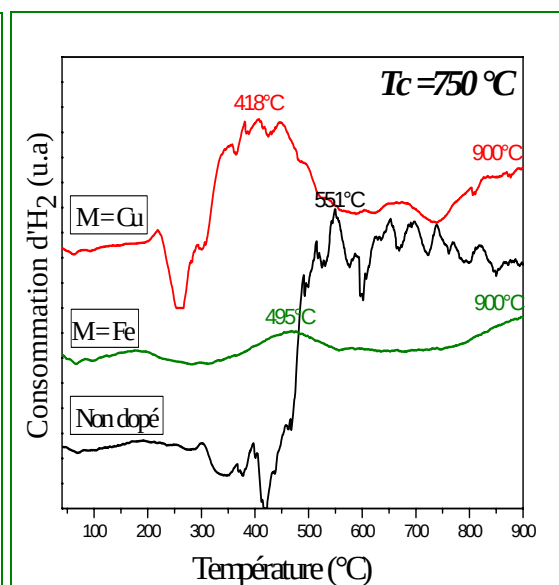


Figure 21: profile de TPR des catalyseurs $Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_2$ et $Ni_{0.05}M_{0.05}Mg_{0.9}Al_2$ ($M=Fe, Cu$); $T_C = 750^\circ C$.

La présence de ces deux métaux conduit à une augmentation de l'intensité du premier pic de réduction. Pour le catalyseur au cuivre, les maxima des pics de réduction sont déplacés vers les basses températures (de 380 à 354°C et de 889 à 879°C). Pour le solide au fer, ce déplacement est moins évident. Les pics à basses températures, nous les avons attribué à la réduction des oxydes du nickel, du fer [27] et du cuivre [57]

libres et en faible interaction avec les autres éléments du système catalytique; les pics à hautes températures sont associés à la réduction des espèces Ni^{2+} incorporées dans la structure du spinelle ou de la solution solide et se trouvant en forte interaction avec Mg et/ou Al.

La présence du cuivre et du fer semble faciliter la réduction du nickel en abaisse la température de réduction [27,58-60]. Avec les catalyseurs fortement chargés en aluminium, on note pratiquement le phénomène inverse. En présence du fer et du cuivre, la réductibilité des solides diminue avec un déplacement des pics de réduction vers les hautes températures.

Références bibliographiques.

- [1] L.B. Sis et G.P. Wirtz, J. Appl. Phys., 44 (1973) 5553.
- [2] B.E. Gushee, L. Katz et R. Ward, J. Am.Chem. Soc., 79 (1957) 5601.
- [3] C.D. Chandler, C. Roger et J.M. Hampden-Smith, Chem. Rev., 93 (1993) 1205.
- [4] J. et R. Pâris, 'Les composés oxygénés des éléments de transition à l'état solide', Colloque du CNRS, (1964) 100.
- [5] L.L. Hench et J.K. West, Chem. Rev., 90 (1990) 33.
- [6] E.F. Vansant, P. van Der Voort et K.C. Vrancken, Stud. Surf. Sci. and Catal., 93 (1995) Chap. 1, 3.
- [7] J. Livage, Verres et Céramiques, 6-7 (1994) 23.
- [8] D.C. Bradley, Chem. Rev., 89 (1989) 1317.
- [9] P. Zanella, G. Rosseto, N. Brianese, F. Ossola, M. Porchia et J.O. Williams, Chem. Mater., 3 (1991) 225.
- [10] L.C. Klein, 'Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes', Noyes Publications, Park Ridge (1988).
- [11] J.C. Bernier, Powder Met. Int., 18 (1986) 164.
- [12] L. Smart, E. Moore, « Introduction à la chimie du solide », Masson Ed. (1997) 114.
- [13] P.K. Gallagher, D.W. Johnson, E.M. Vogel, G.K. Wertheim et F.J. Schmetter, J. Catal., 21 (1977) 277.
- [14] P.K. Gallagher et D.W. Johnson, Thermochim. Acta, 4 (1972) 283.
- [15] W.S. Clabaugh, E.M. Swiggard et R.J. Gilchrist, J. Res. Nat. Bur. Std., 56 (1956) 289.
- [16] P.K. Gallagher, Mat. Res. Bull., 3 (1967) 225.
- [17] Y. Tanaka, T. Takeguchi¹, R. Kikuchi et K. Eguchi, Appl. Catal. A., 279 (2005) 59.
- [18] H. Provendier, Thèse de Doctorat, ULP (Strasbourg)-France, 1999.
- [19] J.J. Cuomo, C. Guarnieri, M. Richard, S.A. Shivashankar, R.A. Roy, D.S. Yee et R. Rosenberg, Adv. Ceram. Mater., 2(3B) (1989) 422.
- [20] P. Gordes, N. Christiansen, E.J. Jensen et J. Villadsen, J. Mat. Sci., 30 (1995) 1053.
- [21] H.-G. Lintz et S. Zühlke, Stud. Surf. Sci. Catal., 118 (1998) 421.
- [22] T. Aselage et K. Keeler, J. Mater. Res., 3 (1988) 1279.
- [23] H.M. O'Bryan, P.K. Gallagher, R.A. Laudisse, A.J. Caporaso et R.C. Sherwood, J. Am. Ceram. Soc., 72 (1988) 1298.
- [24] H. Verweij, Ann. Phys. Fr., 13 (1988) 349.

- [25] K.S. Mazdiasni, Am. Ceram. Soc. Bull., 63 (1984) 591
- [26] Y.G. Chen, K. Tomishige, K. Yokoyama, K. Fujimoto, J. Catal. 184 (1999) 479.
- [27] A. Djaidja, Thèse de Doctorat D'état, USTHB, Alger, 2006.
- [28] P. Xu, H. C. Zeng. Chem. Mater. 13 (2001) 4564.
- [29] S. Kannan, A. Dubey, H. Knozinger, J. Catal 231 (2005) 381.
- [30] S. Nishiyama, T. Kimura, S. Tsuruga et M. Masai, J. Mol. Catal.. A: Chemical 120 (1997) L17-L22.
- [31] V. Pitchon, M. Primet et H. Praliaud, *Appl. Catal.*, **62** (1990) 317.
- [32] P. Odier, Y. Nigara, J. Coutures et M. Sayer, *J. Solid State Chem.*, 56 (1985) 32.
- [33] J. Perez-Ramirez, G. Mul, J.A. Moulijn, *Vibr. Spectrosc.* 27 (2001) 75.
- [34] F.M. Labajos, V. Rives, M.A. Ulibarri, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 1546
- [35] Zhongliang Wang, Enbo Wang, Lei Gao, Lin Xu, *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 736.
- [36] M. Serra, P. Salagre, Y. Cesteros, F. Medina, J.E. Sueiras, *Solid State Ionics.* 134 (2000) 229.
- [37] R.A. Flinn, P.K. Trojan, « *Engineering Materials and Their Applications* », Houghton Mifflin Company, Boston, 1990.
- [38] A.F. Wells, « *Structural Inorganic Chemistry* », Oxford University Press, (1962) 793.
- [39] V.E. Henrich, P.A. Cox, « *The Surface science of Metal Oxides* », Univ. Press, Cambridge, (1994).
- [40] L. X. Dai, Y. H. Teng, K. Tabata, E. Suzuki et T. Tatsumi, *Micro. Meso. Mater.*, 573 (2001) 44.
- [41] Zhaoyin Hou, Tatsuaki Yashima, *Appl. Catal. A.: General.* 261(2004) 205.
- [42] K. Huszár, G. Rácz et G. Székely, *Acta Chim. Acad. Sci. Hungar.*, 70 (1971) 287.
- [43] T. Hayakawa, A.C. Andersen, M. Shimizu, K. Suzuki et K. Takehira, *Catal. Letters*, 22 (1993) 307.
- [44] V.R. Choudhary, V.H. Rane et A.M. Rajput, *Catal. Lett.*, 22 (1993) 289.
- [45] S-C. Ho, T-C. Chou, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 2279.
- [46] J. Zielinski, *J. Catal.* 76 (1982) 157.
- [47] Y.G. Chen, J. Ren, *Catal. Lett.* 29 (1994) 39.
- [48] S.D. Robertson, B.D. McNicol, J.H. De Baas, S.C. Kloet, J.W. Jenkins, *J. Catal.* 37 (1975) 424.
- [49] R. Brown, M.E. Cooper, D.A. Whan, *Appl. Catal.* 3 (1982) 177.

- [50] J. Liu, L. Yang, X. Jiang, *Thermochim. Acta* 178 (1991) 9.
- [51] I. Nobuyuki, M. Daiya, S. Shogo, U. Takayoshi, *Catal. Lett.* 69 (2000) 33.
- [52] A. Djaidja, S. Libs, A. Kiennemann et A. Barama, *Catal. Today*, 113 (2006) 194.
- [53] J.R. Rostrup-Nielsen, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis, Science and Technology*, vol. 5, Springer, Berlin, 1984, p. 1.
- [54] J.A. Peña, J. Herguido, C. Guimon, A. Monzón, J. Santamaría, *J. Catal.* 159 (1996) 313.
- [55] Dongyan Xu, Wenzhao Li, Qingjie Ge, Hengyong Xu. *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 995.
- [56] Shaobin Wang, G.Q. Lu, *Appl. Catal. A. General.* 169 (1998) 271.
- [57] Jae-Hee Lee, Eun-Gu Lee, Oh-Shim Joo, Kwang-Deog Jung. *Appl. Catal. A. General.* 269 (2004) 1.
- [58] L. Garcia, A. Benedicto, E. Romeo, M. L. Salvador, J. Arauzo et R. Bilbao, *Energy Fuels*, 16 (2002)1222.
- [59] J. R. H. Ross, M. C. F. Steel et A. Zeini-Isfahani, *J. Catal.*, 52 (1978) 280.
- [60] A. Djaidja, A. Kiennemann and A. Barama, *J.Soc.Alger.Chim.*, 2006, 16(1), 31-38.



Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

SOMMAIRE

Introduction.....	55
III.1. Conditions expérimentales et méthodes de calculs.....	55
III.1.1. Conditions expérimentales.....	55
III.1.2. Méthodes de calculs.....	56
III.2. Résultats obtenus et discussion.....	56
III.2.1. Etude des catalyseurs non dopés dans l'oxydation partielle du méthane.....	56
III.2.1.1. Influence de la teneur en nickel sur l'activité catalytique des solides.....	57
III.2.1.2. Effet de la teneur en aluminium sur l'activité catalytique des solides.....	58
III.2.1.3. Effet de la composition du système catalytique sur le rapport H ₂ /CO.....	58
III.2.1.4. Influence de la température de calcination sur les performances des Solides.....	59
III.2.2. Etude des catalyseurs dopés par le fer ou le cuivre dans l'oxydation partielle du méthane.....	60
III.2.2.1. Influence du fer sur les résultats de la réactivité.....	61
III.2.2.2. Influence du cuivre sur les résultats de la réactivité.....	62
III.2.2.3. Influence de la température de calcination sur l'activité des catalyseurs dopés.....	62
III.2.2.4. stabilité des catalyseurs en fonction du temps de la réaction.....	63
III.2.3. Etude du système catalytique Ni_{0.05}Cu_{0.05}Mg_{0.9}Al_{0.5}.....	65
III.2.3.1. Influence de la température de réaction.....	65
a). Effet sur la conversion et la sélectivité.....	65
b). Effet sur le rapport H ₂ /CO.....	66
III.2.3.2. Influence du rapport CH₄/O₂ sur le comportement catalytique du solide Ni_{0.05}Cu_{0.05}Mg_{0.9}Al_{0.5}.....	67
Références bibliographiques.....	69

Introduction.

Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats de la réactivité des systèmes catalytiques $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_y$ non dopés et $\text{Ni}_x\text{M}_x\text{Mg}_{1-2x}\text{Al}_y$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}$) dopés par le cuivre ou le fer ($x = 0.05, 0.1$ et $y = 0.5$ ou 2) obtenus dans l'oxydation partielle du méthane par l'air à la pression atmosphérique. Au cours de cette étude, nous comparerons les performances de nos systèmes catalytiques et nous suivrons l'évolution de l'activité de surface de nos solides en faisant varier les paramètres suivants:

- La composition du solide (teneur en nickel et en aluminium, présence de l'élément dopant)
- La température de calcination.
- Les conditions de la réaction (température de réaction, composition du mélange réactionnel (rapport CH_4/O_2)).

III.1. Conditions expérimentales et méthodes de calculs.

Les mesures d'activité de nos échantillons ont été effectuées à l'aide du dispositif expérimental décrit dans l'annexe (page 80). Nous avons évalué l'activité catalytique de nos solides par le pourcentage de conversion du méthane. Nous avons également déterminé les sélectivités de nos catalyseurs en H_2 , CO et CO_2 .

III.1.1. Conditions expérimentales.

Nous avons résumé dans le tableau suivant les conditions expérimentales utilisées dans ce travail.

Catalyseurs: $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_y$ et $\text{Ni}_x\text{M}_x\text{Mg}_{1-2x}\text{Al}_y$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}$)	$x = 0.05$ ou 0.1 et $y = 0.5$ ou 2
Températures de calcination (T_c) ($^{\circ}\text{C}$):	750 et 900
Temps de calcination (heure):	12
Températures de réaction (T_r) ($^{\circ}\text{C}$):	600-850
Composition du mélange réaction: rapport CH_4/O_2	1-5
Débit volumique total (ml/min)	60
Masse du catalyseur (mg)	200
Pression (P) (atm)	1

III.1.2. méthodes de calculs.

Les formules générales que nous avons utilisé pour calculer l'activité des catalyseurs (évaluée par la conversion du méthane) et les sélectivités en H_2 , CO et CO_2 sont données ci-dessous.

$$\% \text{ Conv. } (CH_4) = \frac{(n(CH_4)_{\text{introduit}} - n(CH_4)_{\text{restant}}) * 100}{n(CH_4)_{\text{introduit}}} = \frac{(S(CH_4)_{\text{introduit}} - S(CH_4)_{\text{restant}}) * 100}{S(CH_4)_{\text{introduit}}}$$

La sélectivité d'un catalyseur en produit i correspond au pourcentage de produit i formé au cours de la réaction sur l'ensemble des produits formés « $i = CO, CO_2, H_2$ » en respectant la stoechiométrie de la réaction. Les sélectivités des produits $i = (CO, CO_2, H_2)$ sont notées %Sel.(CO), %Sel.(CO₂), et %Sel.(H₂) respectivement. Elles ont été calculées par la relation suivante:

$$\% \text{ Sel. en produit } (i) = \frac{\text{Nombre de mole de produit } (i) * 100}{\sum_i \text{Nombre de mole des produits } (i)} = \frac{S_i * f_i * a_i * 100}{\sum_i S_i * f_i * a_i}$$

Dans ces formules, nous avons utilisé les symboles suivants :

- $n(CH_4)_{\text{introduit}}$, $n(CH_4)_{\text{restant}}$: nombres de moles respectivement pour CH_4 introduit et CH_4 n'ayant pas réagi (restant).
- $S(CH_4)_{\text{introduit}}$, $S(CH_4)_{\text{restant}}$: aires analysées par CPG pour CH_4 introduit et CH_4 restant et S_i : aires analysées pour le gaz i « $i = CO, CO_2, H_2$ ».
- f_i : facteurs de réponse en chromatographie du gaz i « $i = CO, CO_2, H_2$ ».
- a_i : coefficients stoechiométriques du gaz i « $i = CO, CO_2, H_2$ » dans l'équation de réaction.

III.2. Résultats obtenus et discussion.

III. 2.1. Etude des catalyseurs non dopés dans l'oxydation partielle du méthane.

Nous avons étudié, dans un premier temps, l'évolution de l'activité (évaluée par le pourcentage de conversion de CH_4), de la sélectivité (en H_2 , CO et CO_2) et du rapport H_2/CO en fonction de la composition du système catalytique $Ni_xMg_{1-x}Al_y$ (avec $x = 0.05$ ou 0.1 et $y = 0.5$ ou 2) calciné à $T_c = 750^\circ C$. Les tests catalytiques ont été réalisés à une

température de réaction égale à 750°C avec un rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1: Influence de la composition du système catalytique $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_y$ (avec $x = 0.05$ ou 0.1 et $y = 0.5$ ou 2) sur la réactivité. $T_c = 750^\circ\text{C}$; $T_r = 750^\circ\text{C}$; $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$.

Catalyseur ($T_c = 750^\circ\text{C}$)	% Conv. CH_4	% Sel. H_2	% Sel. CO	% Sel. CO_2	Rapport H_2/CO
$\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$	15	60	14	26	4.4
$\text{Ni}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}\text{Al}_{0.5}$	24	50	14	36	3.4
$\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_2$	16	63	14	23	4.6
$\text{Ni}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}\text{Al}_2$	27	42	11	47	3.8

D'après les résultats du tableau 1, on note une faible activité sur l'ensemble des solides $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_y$ étudiés dans l'oxydation partielle du méthane. Dans les conditions expérimentales utilisées ($T_c = 750^\circ\text{C}$; $T_r = 750^\circ\text{C}$; $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$), la conversion du méthane est faible et ne dépasse pas 27%, elle dépend de la composition du catalyseur (pourcentage du nickel et de la teneur en aluminium). L'oxygène, contrairement au méthane, est totalement consommé (100% de conversion) sur l'ensemble des solides. La faible activité des solides peut être expliquée par leur faible réductibilité observée lors des analyses par thermoréduction programmée (TPR) par H_2 (voir résultats de la TPR exposés au chapitre II). La TPR a en effet montré une faible consommation de l'hydrogène traduisant une faible formation des espèces métalliques Ni° ($\text{NiO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Ni}^\circ + \text{H}_2\text{O}$) dont la présence est indispensables à la dissociation du méthane.

III.2.1.1. Influence de la teneur en nickel sur l'activité catalytique des solides.

L'activité catalytique des systèmes $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_y$ augmente quand le pourcentage du nickel diminue. Ainsi, la conversion du méthane augmente de 15 à 24% (pour $y = 0.5$) et de 16 à 27% (pour $y = 2$) quand le pourcentage du nickel passe de 10 à 5%. Cette diminution de la conversion de CH_4 , quand la charge de nickel augmente, peut être expliquée en terme de réductibilité des solides. En effet, nous avons montré, par les analyses TPR (chapitre II), que les catalyseurs contenant 10% en mole de nickel sont moins réductibles que les catalyseurs contenant 5%. Tous les systèmes catalytiques étudiés sont plus sélectifs en hydrogène qu'en monoxyde de carbone. La sélectivité en H_2 (comprise entre 42-63%) est largement supérieure à celle du monoxyde de carbone

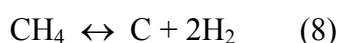
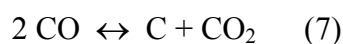
(comprise entre 11-14%) et ce quelle que soit la composition du solide. La sélectivité en hydrogène augmente avec le pourcentage du nickel tandis que celle du monoxyde de carbone reste pratiquement inchangée. La production de CO₂ varie dans le même sens que la conversion de CH₄, elle est plus favorisée sur les systèmes catalytiques faiblement chargés en nickel (facilement réductibles). Selon les données de la littérature [1], la formation de CO₂ serait favorisée par la présence des sites de type oxyde (NiO de surface) qui catalysent l'oxydation totale du méthane.

III.2.1.2. Effet de la teneur en aluminium sur l'activité catalytique des solides.

Lorsque la teneur en aluminium augmente dans le système Ni_xMg_{1-x}Al_y (y = 0.5 ou 2), on observe une légère amélioration de la conversion. Nous l'avons attribué à une augmentation de la surface spécifique et donc à une meilleure dispersion des sites actifs [2,3]. Par ailleurs, ce résultat pourrait être interprété par la meilleure réductibilité des solides à forte teneur en aluminium comparés aux solides à faible teneur. La meilleure réductibilité des solides fortement chargés en Al a été justifiée par l'absence de la phase NiO-MgO (résultats TPR). Comme nous l'avons déjà mentionné, la présence de celle-ci entraîne une augmentation des interactions entre les différents éléments de la structure retardant ainsi la réduction du solide et provoquant une baisse de l'activité. La meilleure sélectivité en hydrogène (environ de 63%) a été obtenue sur le solide Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al₂ ayant le plus fort pourcentage en nickel et contenant la plus forte teneur en aluminium.

III. 2.1.3. Effet de la composition du système catalytique sur le rapport H₂/CO.

Pour l'ensemble des solides étudiés, on constate (tableau 1) un écart entre la valeur expérimentale du rapport (H₂/CO > 3) et la valeur théorique (H₂/CO = 2) correspondant à la stœchiométrie de la réaction d'oxydation partielle du méthane. Le rapport H₂/CO, supérieur à 2, peut suggérer la participation des réactions secondaires qui accompagnent généralement la réaction d'oxydation partielle du méthane. Parmi ces réactions secondaires, on peut citer l'équilibre de Boudouard ou la disproportionation du monoxyde de carbone (réaction 7) et le craquage du méthane (réaction 8).



La réaction (7) consomme le monoxyde de carbone et produit du dioxyde de carbone additionnel. Elle est, d'après les données de la thermodynamique, favorisée à basses températures. La réaction (8), en consommant du CH_4 , produit de l'hydrogène additionnel. Cette deuxième réaction est, cependant, favorisée à plus hautes températures. Ces deux réactions peuvent expliquer l'excès d'hydrogène formé, par rapport à la stoechiométrie de la réaction, et la production relativement importante de CO_2 .

Dans le cas de nos solides, l'équilibre de Boudouard est la réaction qui nous semble la plus prépondérante pour expliquer les valeurs relativement élevées de la sélectivité de CO_2 (par rapport à celle de CO) et les valeurs des rapports H_2/CO supérieures à la valeur stoechiométrique ($\text{H}_2/\text{CO} > 2$). En effet la consommation de CO peut à la fois expliquer l'augmentation du rapport H_2/CO et la production élevée de CO_2 .

III.2.1.4. Influence de la température de calcination sur les performances des solides.

Les résultats de la conversion du méthane et des sélectivités en hydrogène et en produits carbonés CO et CO_2 , obtenus à la température de réaction de 750°C avec un rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ sur les catalyseurs $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_y$ ($x = 0.05$ ou 0.1 et $y = 0.5$ ou 2) calcinés à 750 et 900°C , sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Influence de la température de calcination sur le comportement catalytique des systèmes $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_y$ ($x = 0.05$ ou 0.1 et $y = 0.5$ ou 2) calcinés à 750 et 900°C .
 $T_r = 750^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$.

Catalyseur $T_c = 900^\circ\text{C}$ (750°C)	%Conv. CH_4	%Sel. H_2	%Sel. CO	%Sel. CO_2	Rapport H_2/CO
$\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$	5 (15)	26 (60)	15 (14)	59 (26)	1.7 (4.4)
$\text{Ni}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}\text{Al}_{0.5}$	7 (24)	56 (50)	14 (14)	30 (36)	4.1 (3.4)
$\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_2$	15 (16)	61 (63)	16 (14)	23 (23)	3.7 (4.6)
$\text{Ni}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}\text{Al}_2$	21 (27)	55 (42)	14 (11)	31 (47)	3.8 (3.8)

() calciné à 750°C .

D'après les résultats de la réactivité, obtenus sur les catalyseurs $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_y$ ($x = 0.05$, 0.1 et $y = 0.5$ ou 2) calcinés à 750 et 900°C (tableau 2), on peut constater, dans un

premier temps, que le comportement catalytique des solides évolue avec la température de calcination. Ces résultats montrent que les échantillons, calcinés à 900°C, présentent de faibles performances catalytiques par rapport aux échantillons calcinés à 750°C.

Pour l'ensemble des échantillons testés, l'activité catalytique diminue quand la température de calcination augmente. En accord avec la littérature [2,3], nous avons attribué cette baisse d'activité à la faible réductibilité des échantillons calcinés à 900°C. La faible réductibilité peut être interprétée par une incorporation progressive de NiO dans la structure des solutions solides types spinelle ou NiO-MgO observées par DRX (chapitre II). L'incorporation de NiO dans la structure, en augmentant les interactions entre les espèces Ni^{2+} et le reste de la structure, retarde la réduction de l'échantillon.

III.2.2. Etude des catalyseurs dopés par le fer ou le cuivre dans l'oxydation partielle du méthane.

Les catalyseurs $Ni_{0.05}Mg_{0.95}Al_y$ ($y = 0.5$ ou 2) ont été modifiés par le fer ou le cuivre (catalyseurs $Ni_{0.05}M_{0.05}Mg_{0.9}Al_y$ avec $y = 0.5$ ou 2 et $M = Fe, Cu$). Les tableaux 3 et 4 comparent les performances catalytiques des systèmes non dopés à celles des systèmes dopés. Les tests catalytiques ont été effectués dans les conditions réactionnelles de l'oxydation partielle du méthane définies précédemment: les températures de calcination et de réaction sont fixées à 750°C et la valeur du rapport CH_4/O_2 à 2.

Tableau 3: L'effet du dopage par le fer ou le cuivre sur le comportement catalytique du solide $Ni_{0.05}Mg_{0.95}Al_{0.5}$ calciné à 750°C. $Tr=750^\circ C$, $CH_4/O_2=2$.

Catalyseur ($T_c=750^\circ C$)	%Conv. CH_4	%Sel. H_2	%Sel. CO	%Sel. CO_2	Rapport H_2/CO
$Ni_{0.05}Mg_{0.95}Al_{0.5}$	24	50	14	36	3.4
$Ni_{0.05}Fe_{0.05}Mg_{0.9}Al_{0.5}$	16	30	3	67	9.4
$Ni_{0.05}Cu_{0.05}Mg_{0.9}Al_{0.5}$	88	53	41	6	1.3

Tableau 4: L'effet du dopage par le fer ou le cuivre sur le comportement catalytique du solide $\text{Ni}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}\text{Al}_2$ calciné à 750°C ; $T_r=750^\circ\text{C}$; $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

Catalyseur ($T_c=750^\circ\text{C}$)	% Conv. CH_4	% Sel. H_2	% Sel. CO	% Sel. CO_2	Rapport H_2/CO
$\text{Ni}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}\text{Al}_2$	27	42	11	47	3.7
$\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_2$	20	41	6	53	7.5
$\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_2$	44	54	32	14	1.7

III.2.2.1. Influence du fer sur les résultats de la réactivité.

L'activité catalytique diminue en présence du fer aussi bien pour le système faiblement chargé en aluminium ($\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$) que pour le système fortement chargé ($\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_2$) (tableaux 3 et 4), la conversion du méthane diminue de 24 à 16% et de 27 à 20% respectivement. Cette perte de l'activité est en partie liée à la faible réductibilité des solides contenant le fer (analyses par TPR au chapitre II). Ce résultat confirme une fois de plus le lien entre l'activité d'un solide et sa réductibilité. En présence du fer, on note également une forte baisse de la sélectivité en CO et une augmentation de la sélectivité en CO_2 qui peut atteindre 67% sur le catalyseur $\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$.

Le rapport H_2/CO augmente considérablement en présence du fer, il atteint 9.4 sur le solide $\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$. Cet écart, par rapport à la stœchiométrie de la réaction, doit forcément impliquer la participation des réactions secondaires, telles que: le craquage du méthane ($\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$), la disproportionation de CO ($2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) et/ou la réaction de la conversion du gaz à l'eau (*water gas shift reaction* = WGSR) ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$). La surproduction de CO_2 peut également être expliquée par la participation de la réaction d'oxydation totale du méthane ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). Les deux dernières réactions ont été citées dans la littérature [4,5] comme étant favorisées par la présence du fer, ce qui laisse penser que leur participation est plus probable.

Les solides modifiés par le fer constituent de bons catalyseurs pour l'oxydation totale du méthane et pour la réaction du gaz à l'eau mais ils ne représentent pas un grand intérêt pour la production du gaz de synthèse dans nos conditions expérimentales.

III.2.2.2. Influence du cuivre sur les résultats de la réactivité.

L'addition du cuivre, dans le système de base $\text{Ni}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}\text{Al}_y$ ($y = 0.5$ ou 2), améliore remarquablement les performances catalytiques. Les solides dopés par le cuivre ($\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_y$ avec $y = 0.5$ ou 2) sont très actifs dans la réaction d'oxydation partielle du méthane. L'addition du cuivre conduit à une très forte augmentation de la conversion de méthane. Celle-ci passe de 24 (sur le catalyseur non dopé) à 88% (sur le catalyseur dopé) (tableau 3). Les sélectivités en H_2 et CO subissent également une augmentation, celle-ci est plus marquée pour le monoxyde de carbone qui atteint 41% sur le catalyseur $\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$. En revanche, une nette diminution est observée pour la sélectivité en CO_2 dont les valeurs restent inférieures à 14%. Par exemple, sur le catalyseur faiblement chargé en aluminium ($\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$) (tableau 3) la sélectivité en CO_2 passe de 36 à 6%.

Pour les catalyseurs modifiés au cuivre, le rapport H_2/CO obtenu est inférieur à 2 (valeur correspondant à la stœchiométrie de la réaction). Cependant, ce rapport est plus proche de la valeur stœchiométrique que les rapports obtenus en présence du fer ou sur les solides non dopés. Dans ce cas, la participation des réactions secondaires, citées précédemment, semble plus faible.

Les raisons de cette amélioration des performances catalytiques, en présence du cuivre, sont essentiellement dues à la meilleure réductibilité des solides contenant le cuivre (analyses TPR, chapitre II). Il semblerait, d'après la littérature [2,6,7], que la réductibilité des solides augmente avec l'addition du cuivre.

III.2.2.3. Influence de la température de calcination sur l'activité des catalyseurs dopés.

Les mesures d'activités et des sélectivités en produits, en fonction de la température de calcination ont été effectuées à des température de prétraitement de 750 et 900°C et sous les conditions de la réaction suivantes: $T_r=750^\circ\text{C}$ et $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 5.

Tableau 5: L'influence de la température de calcination sur le comportement des catalyseurs dopés $Ni_{0.05}M_{0.05}Mg_{0.9}Al_y$ ($y = 0.5$ ou 2 et $M = Fe, Cu$). $T_r = 750^\circ C$; $CH_4/O_2 = 2$.

Catalyseur $T_c = 900^\circ C$ ($750^\circ C$)	%Conv. CH_4	%Sel. H_2	%Sel. CO	%Sel. CO_2	Rapport H_2/CO
$Ni_{0.05}Fe_{0.05}Mg_{0.9}Al_{0.5}$	0.2 (16)	20 (30)	9 (3)	70 (67)	2.2 (9.4)
$Ni_{0.05}Cu_{0.05}Mg_{0.9}Al_{0.5}$	27 (88)	50 (53)	17 (41)	33 (6)	2.9 (1.3)
$Ni_{0.05}Fe_{0.05}Mg_{0.9}Al_2$	19 (20)	39 (41)	7 (6)	54 (53)	5.6 (7.5)
$Ni_{0.05}Cu_{0.05}Mg_{0.9}Al_2$	23 (44)	40 (54)	10 (32)	50 (14)	4 (1.7)

() calciné à $750^\circ C$.

Pour l'ensemble des solides dopés, l'activité catalytique (% de conversion de CH_4) et la production d'hydrogène diminuent quand la température de calcination augmente de 750 à $900^\circ C$ (tableau 5). La perte d'activité peut être liée à une augmentation de la cristallinité du solide calciné à $900^\circ C$ et la baisse de la réductibilité qui en résulte [2.4]. Sur les catalyseurs contenant le fer, le pourcentage de CO et celui de CO_2 subissent la même évolution, ils augmentent quand la température de calcination augmente. En revanche, pour les catalyseurs à base de cuivre, les deux composés n'évoluent pas dans le même sens. Le pourcentage du monoxyde de carbone diminue (de 41 à 17% et de 32 à 10% pour $y = 0.5$ et 2 respectivement), celui du dioxyde de carbone augmente (de 67 à 70% et de 53 à 54%). L'oxydation totale du méthane avec formation de CO_2 semble plus favorisée en présence du fer. Le rapport H_2/CO dépend de la température de calcination. Quand la température de calcination augmente, il diminue sur les catalyseurs au fer et augmente sur ceux contenant le cuivre. La valeur du rapport H_2/CO reste, sur l'ensemble des solides, différente de la valeur stœchiométrique de la réaction ce qui laisse supposer la contribution des réactions secondaires déjà citées ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ et $CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$ et la réaction du gaz à l'eau inverse).

III. 2.2.4. Stabilité des catalyseurs en fonction du temps de la réaction.

Les figures 1-3 représentent l'évolution, en fonction du temps, des performances catalytiques des solides $Ni_{0.05}Mg_{0.95}Al_{0.5}$, $Ni_{0.05}Fe_{0.05}Mg_{0.9}Al_{0.5}$ et $Ni_{0.05}Cu_{0.05}Mg_{0.9}Al_{0.5}$ respectivement non dopé et dopés par le fer et le cuivre. Les solides, calcinés à $750^\circ C$, ont été testés à $750^\circ C$ avec un rapport $CH_4/O_2 = 2$.

Pour tous les solides, les performances catalytiques restent quasiment constantes pendant toute la durée de la réaction (environ 5 heures de travail) indiquant une assez bonne stabilité des surfaces catalytiques.

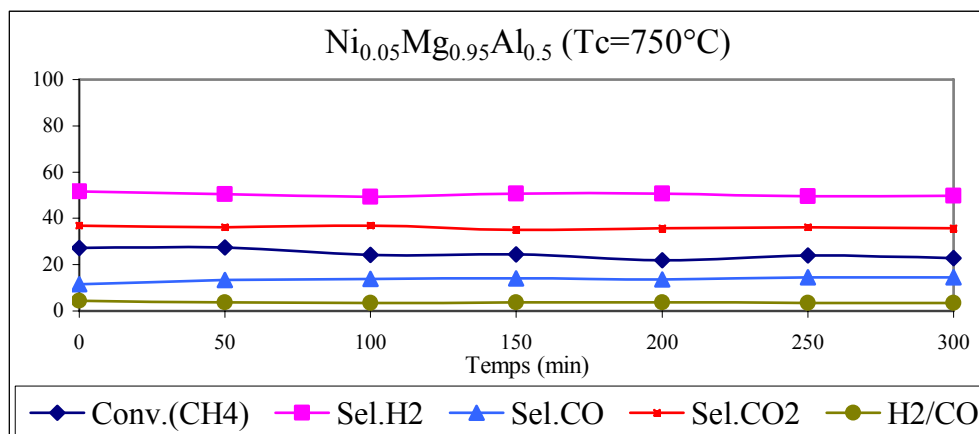


Figure 1: Evolution des performances de $\text{Ni}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}\text{Al}_{0.5}$ en fonction du temps; $T_c=750^\circ\text{C}$, $T_r=750^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

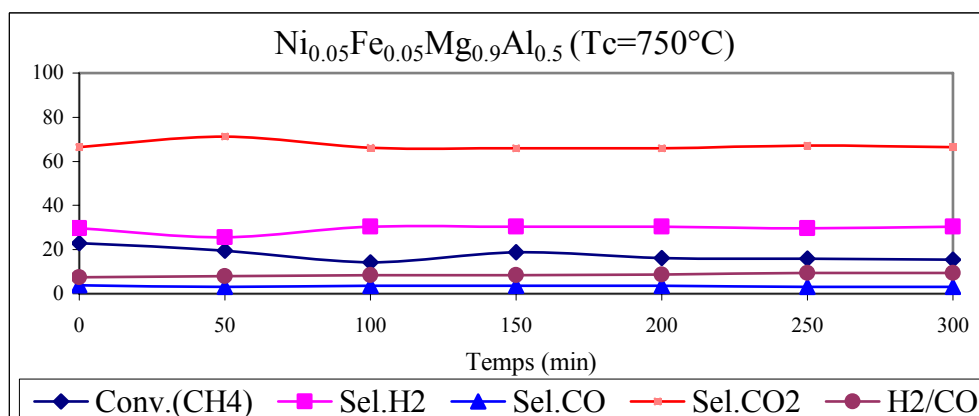


Figure 2: Evolution des performances de $\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$ en fonction du temps; $T_c=750^\circ\text{C}$, $T_r=750^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

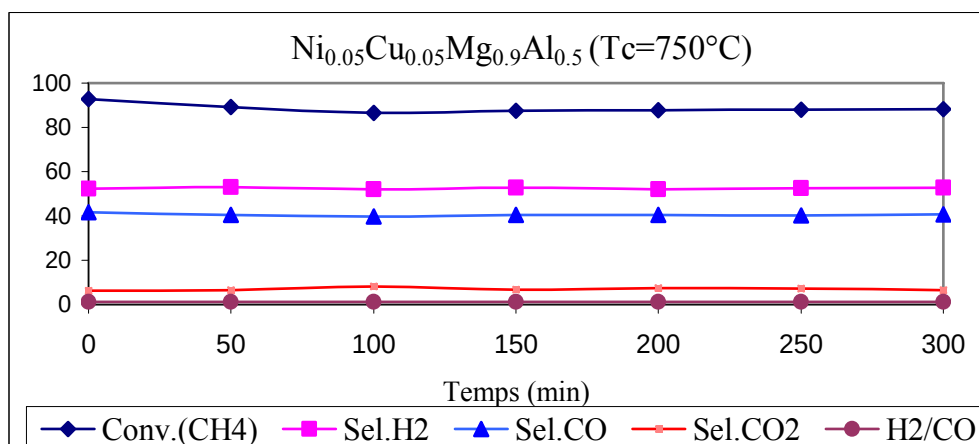


Figure 3: Evolution des performances de $\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$ en fonction du temps; $T_c=750^\circ\text{C}$, $T_r=750^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

III.2.3. Etude du système catalytique $\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$.

Le système $\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$ à base de cuivre et contenant la plus faible teneur en aluminium et calciné à 750°C , a conduit à la meilleure conversion de CH_4 et à des sélectivités en H_2 et CO très satisfaisantes; nous l'avons sélectionné pour une étude de la réactivité en fonction de la température de réaction et de la composition du mélange réactionnel (rapport CH_4/O_2).

III. 2.3.1. Influence de la température de réaction

a). Effet sur la conversion et la sélectivité:

Cette étude a été réalisée dans le domaine de température de réaction $600\text{--}850^\circ\text{C}$ avec un mélange réactionnel $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$ sur le catalyseur modifié par le cuivre ($\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$) et calciné à 750°C . L'évolution de la conversion du méthane et des sélectivités en H_2 , CO et CO_2 , en fonction de la température de réaction, est représentée sur la figure 4.

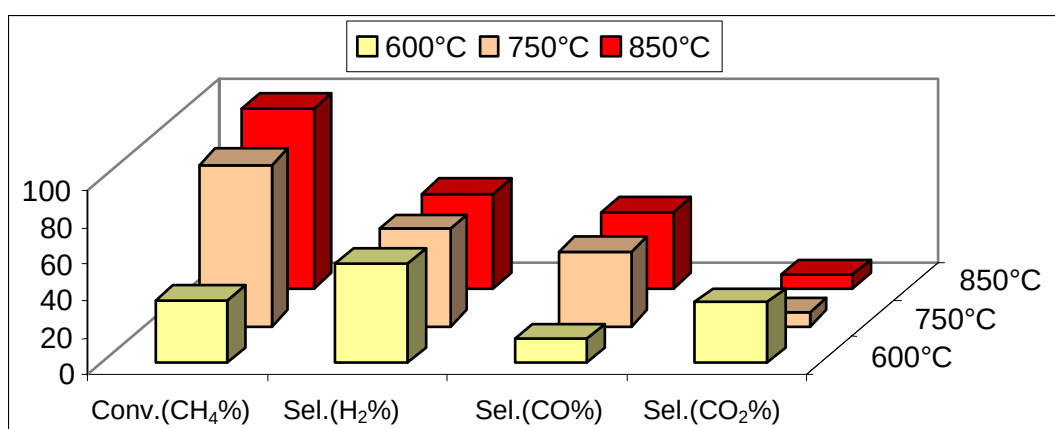


Figure 4: Effet de la température de réaction sur les performances catalytiques du solide $\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$: $T_c=750^\circ\text{C}$, ($\text{CH}_4/\text{O}_2=2$).

D'après ces résultats, on constate que l'activité catalytique est très sensible à la variation de la température de réaction. La conversion du méthane augmente de 36% (à 600°C) à 98% (à 850°C). La sélectivité en CO croît également avec la température de réaction, elle passe de 13 à 41 quand la température de réaction passe de 600 à 850°C . Par contre, lorsque la température de réaction augmente, on note une forte baisse de la sélectivité en CO_2 qui passe de 33% (basse température) à 7% (haute température). Ce résultat est tout à fait prévisible car d'après de nombreux travaux de la littérature [8,9],

le dioxyde de carbone se forme à basse température et le monoxyde de carbone à haute température. L'évolution de la distribution des produits, lorsque la température de réaction augmente, est une conséquence de l'évolution de la surface du solide. L'oxydation totale du méthane, conduisant à la formation de CO_2 , se produit sur des sites de type oxyde, alors que la réaction d'oxydation partielle du méthane, avec production de CO , nécessite des sites métalliques. Il semblerait donc, qu'en présence du mélange réactionnel, les sites actifs du catalyseur subissent in situ des phénomènes d'oxydation-réduction lorsque la température de réaction varie.

L'amélioration de l'activité catalytique, observée lorsque la température de réaction augmente, peut être attribuée à une réduction in situ de la surface du solide par le mélange réactionnel au cours du test catalytique.

b). Effet sur le rapport H_2/CO .

La figure 5 donne la variation du rapport H_2/CO en fonction de la température de réaction sur le catalyseur ($\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$), calciné à 750°C .

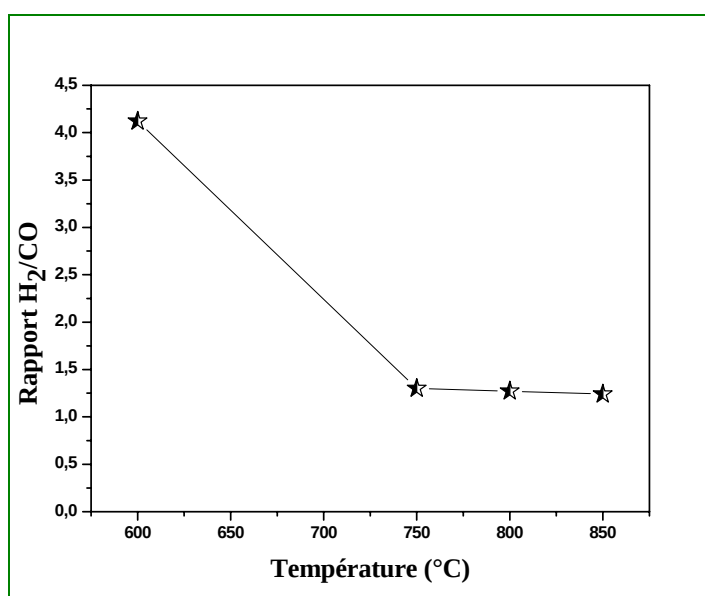


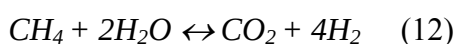
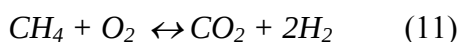
Figure 5: Variation du rapport H_2/CO en fonction de la température de réaction sur le catalyseur $\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$; $T_c=750^\circ\text{C}$; $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

Le rapport H_2/CO diminue lorsque la température de réaction augmente, il passe de 4.1 à 1.3 lorsque la température augmente de 600 à 750°C . Entre 750 et 850°C , il se stabilise entre 1.3 et 1.2. La valeur (H_2/CO), la plus proche de la valeur théorique

($H_2/CO = 2$), est donc obtenue à partir de $750^\circ C$. Ceci peut-être expliqué par une amélioration de la production de CO favorisée à haute température. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, à haute température, il est possible d'avoir une réduction supplémentaire de la surface du solide par le mélange réactionnel, celle-ci peut entraîner une augmentation des sites métalliques actifs Ni^0 nécessaires à la formation de CO.

Par ailleurs, d'après la littérature [2,10,11], la réaction inverse du gaz à l'eau ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$), favorisée à haute température, peut contribuer à augmenter la production de CO au détriment de celle de l'hydrogène.

La valeur élevée du rapport $H_2/CO (> 4)$, obtenue à $600^\circ C$, peut être interprétée par une formation d'hydrogène supplémentaire et/ou par une consommation de CO dues à la contribution de réactions secondaires 11, 12, 13 et 14 citées ci-dessous. Toutes ces réactions sont thermodynamiquement favorables dans toute la gamme de températures $580-800^\circ C$, sauf pour la réaction de vaporeformage du méthane, qui est possible uniquement pour des températures supérieures à $615^\circ C$. La contribution de ces réactions explique sans doute pourquoi les rendements en CO obtenus sont inférieurs aux valeurs attendues d'après la thermodynamique.



Parmi ces quatre réactions, les réactions avec l'oxygène (11 et 13), sont les plus favorables thermodynamiquement donc les plus probables.

III.2.3.2. Influence du rapport CH_4/O_2 sur le comportement catalytique du solide $Ni_{0.05}Cu_{0.05}Mg_{0.9}Al_{0.5}$.

La composition du mélange réactionnel (CH_4+O_2), est l'un des principaux facteurs qui est directement lié à l'activité catalytique des solides. La figure 6 illustre l'influence du rapport CH_4/O_2 sur la conversion du méthane et les sélectivités en CO, CO_2 et H_2 obtenues sur le solide $Ni_{0.05}Cu_{0.05}Mg_{0.9}Al_{0.5}$ dans l'oxydation partielle du méthane à la

température de réaction de 850°C. Dans cette étude, le rapport CH_4/O_2 varie dans le domaine 1-5.

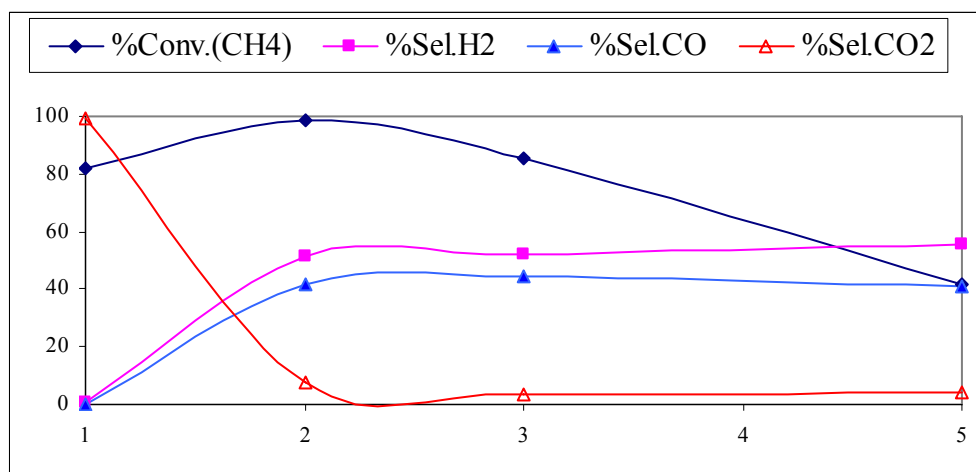


Figure 6: Effet du rapport CH_4/O_2 sur les performances du solide $\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$; $T_c=750^\circ\text{C}$; $T_r=850^\circ\text{C}$.

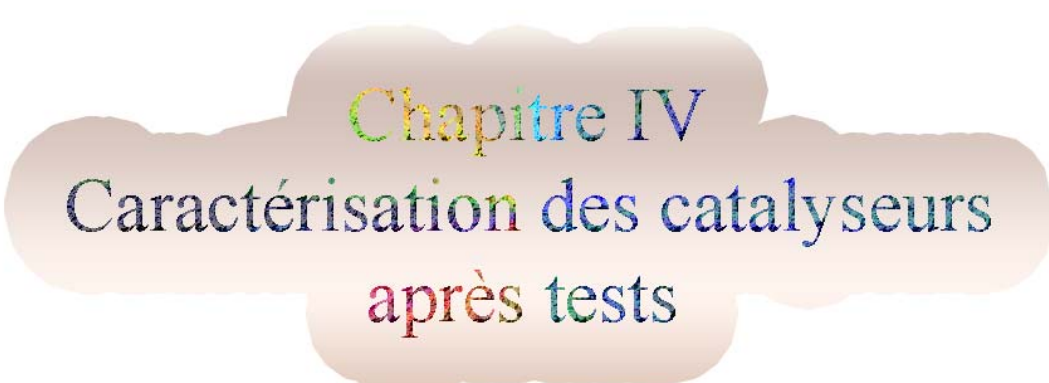
La conversion du méthane ainsi que la sélectivité en dioxyde de carbone diminuent quand le rapport CH_4/O_2 augmente. Cette diminution est très rapide pour CO_2 dont la sélectivité passe de 99% à environ 7% quand le rapport passe de 1 à 2. Contrairement, les sélectivités en CO et H_2 augmentent avec le rapport mais atteignent un état quasi stationnaire à partir de la valeur $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

Un mélange réactionnel très oxydant ($\text{CH}_4/\text{O}_2=1$), conduit à une oxydation totale du méthane avec formation quasi exclusive de CO_2 , la production d'hydrogène ne dépasse pas 1%. En revanche, un mélange réactionnel moins oxydant ($\text{CH}_4/\text{O}_2 \geq 2$) favorise l'oxydation partielle du méthane avec formation du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$). L'oxydation totale et l'oxydation partielle du méthane sont toutes les deux thermodynamiquement favorisées, cependant l'orientation vers l'une ou l'autre dépend de la composition du mélange réactionnel CH_4+O_2 .

Cette étude, sur l'effet de la variation du rapport CH_4/O_2 sur les performances du solide $\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$, a montré que les meilleurs résultats de la réactivité sont observés dans les conditions stœchiométriques de la réaction $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ (rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$). Dans ces conditions, le gaz de synthèse est obtenu avec de bonnes sélectivités en CO (41%) et H_2 (51%) et avec une conversion du méthane quasi-totale (environ 98%) et une faible production de CO_2 (7%).

Référence bibliographié.

- [1] J. Deken, G. Haemers, P.G. Menon et F. Froment, *J. Catal.*, 70 (1981) 225.
- [2] A. Djaidja, Thèse de Doctorat D'état, USTHB, Alger, 2006.
- [3] D. Świerczyński, Thèse de Doctorat, ULP (Strasbourg)-France, 2004
- [4] H. Provendier, Thèse de Doctorat, ULP (Strasbourg)-France, 1999.
- [5] H. Provendier, C. Petit et A. Kiennemann, *Stud. Surf. Sci.*, 4 (2001) 57.
- [6] J. Juan-Juan, M. C. Roman-Martinez et M. J. Illan-Gomez, *Appl. Catal. A.*, 264 (2004) 169.
- [7] J. A. Dalmon, P. Chaumette et C. Mirodatos, *Catal. Today*, 15 (1992) 101.
- [8] K.M. Lee, W.Y. Lee, *Catal. Lett.* 83 (2002) 65.
- [9] Dhammike Dissanayake, Michael P. Rosynek, Karl C. C. Kharas, and Jack H. Lunsford, *J. Catal.*, 132, 117-127 (1991) 117.
- [10] R. Blom, I. M. Dahl, A. Slagtern, B. Sortland, A. Spjelkavik et E. Tangstad, *Catal. Today*, 21 (1994) 535.
- [11] N. W. Cant, R. Dumpelmann et A. M. Maitra, *Stud. Surf. Sci.*, 107 (1997) 491.



Chapitre IV

Caractérisation des catalyseurs après tests

SOMMAIRE

IV. 1. Surface spécifique des catalyseurs usés.....	70
IV. 2. Spectres infra rouges (IR) des catalyseurs usés.....	70

IV. 1. Surface spécifique des catalyseurs usés.

Les surfaces spécifiques des solides, après la réaction d'oxydation partielle du méthane, sont données dans le tableau 6. On note une forte diminution de la surface BET pour tous les catalyseurs traduisant probablement un phénomène de frittage de la phase active ou à un changement structural dans les catalyseurs.

Tableau 6 : Surfaces spécifiques des catalyseurs $Ni_xMg_{1-x}Al_y$ et $Ni_xM_xMg_{1-2x}Al_y$ (M= Fe ou Cu; $x= 0.05, 0.1$ et $y= 0.5$ ou 2) mesurées après réaction: $T_c=750^\circ C$, $T_r= 750^\circ C$, $CH_4/O_2= 2$.

Catalyseur	Surface BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)
$Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_{0.5}$	5 (90)
$Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_2$	60 (110)
$Ni_{0.05}Mg_{0.95}Al_2$	30 (83)
$Ni_{0.05}Cu_{0.05}Mg_{0.9}Al_{0.5}$	30 (82)
$Ni_{0.05}Cu_{0.05}Mg_{0.9}Al_2$	53 (68)
$Ni_{0.05}Fe_{0.05}Mg_{0.9}Al_{0.5}$	2 (11)

() avant réaction.

IV. 2. Spectres infra rouges (IR) des catalyseurs usés.

Les spectres IR des solides $Ni_xMg_{1-x}Al_y$ et $Ni_xM_xMg_{1-2x}Al_y$ (M=Cu ou Fe; $x= 0.1$ ou 0.05 et $y=0.5$ ou 2) calcinés à 750 ou $900^\circ C$, enregistrés après réaction à $T_r = 750^\circ C$, sont représentés sur les figures 14 et 15. Les spectres obtenus sont similaires à ceux observés avant réaction, On note les mêmes bandes d'absorption ce qui semble indiquer que les systèmes catalytiques ont peu évolué au cours de la réaction dans les conditions utilisées.

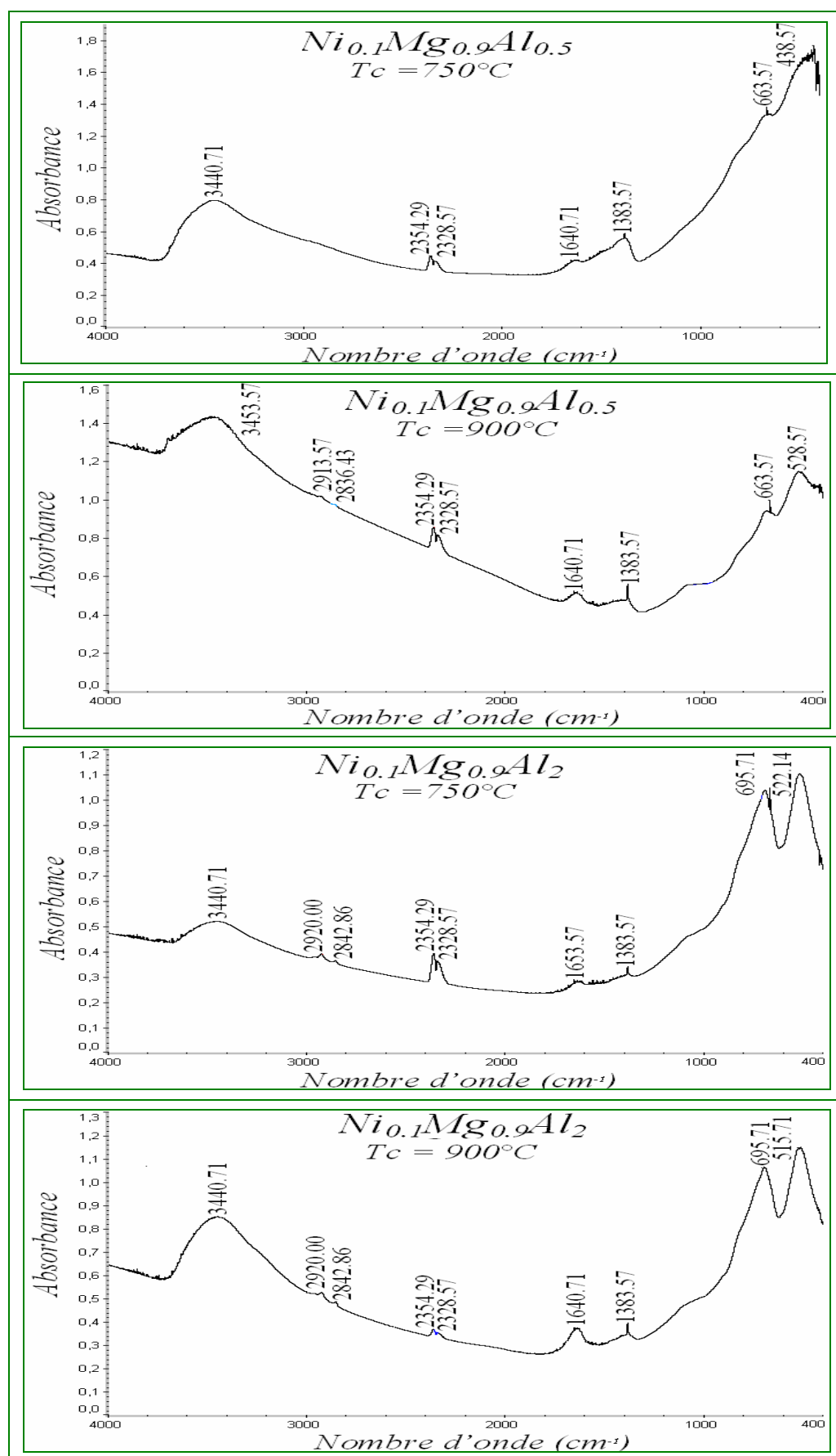


Figure 14: Spectres infra rouge des catalyseurs $Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_y$ ($y = 0.5$ ou 2) enregistrés après réaction: $T_c = 750^\circ C$ et $900^\circ C$, $T_r = 750^\circ C$, $CH_4/O_2 = 2$.

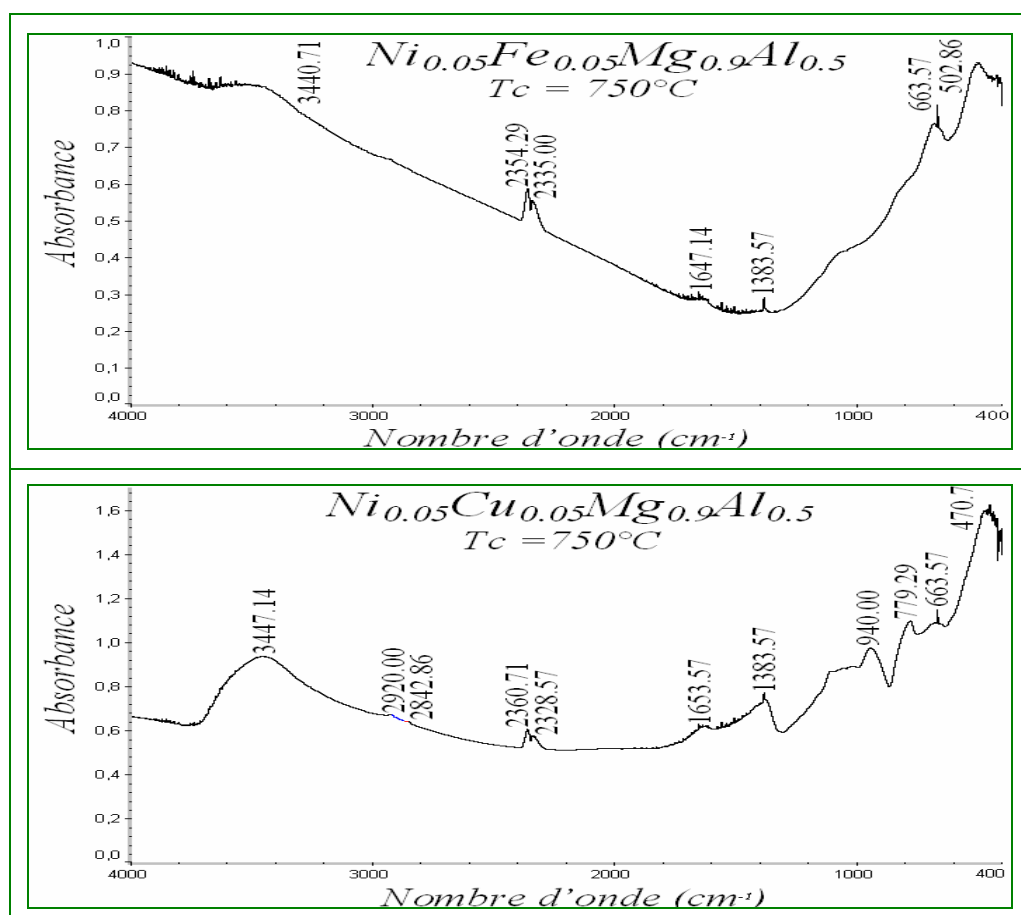


Figure 15: Spectres infra rouge des catalyseurs $Ni_{0.05}M_{0.05}Mg_{0.9}Al_{0.5}$ ($M=Cu$ ou Fe) enregistrés après réaction: $T_c=750^\circ C$, $T_r = 750^\circ C$, $CH_4/O_2 = 2$.

Conclusion générale

Conclusion générale:

Dans ce travail, nous avons étudié deux séries de catalyseurs $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_y$; $\text{Ni}_x\text{M}_x\text{Mg}_{1-2x}\text{Al}_y$ (avec $\text{M} = \text{Fe}$ ou Cu) à différents pourcentages de Ni et Al ($x = 0.05$ ou 0.1 et $y = 0.5$ ou 2) dans l'oxydation partielle du méthane utilisant l'air comme agent oxydant. Les catalyseurs ont été préparés par la méthode de coprécipitation et calcinés à 750 et 900°C . Ils ont été caractérisés avant et après réaction par différentes techniques physico-chimiques d'analyse: la diffraction des rayons X (DRX); la surface B.E.T, la spectroscopie infra rouge (IR-TF) et la réduction en température programmée (TPR). Les tests catalytiques ont été effectués à la pression atmosphérique. Le comportement catalytique des solides a été examiné en fonction du pourcentage de nickel, de la teneur en aluminium, de l'ajout métallique (Cu ou Fe) et des conditions de prétraitement et de réaction (température de réaction et composition du mélange réactionnel: rapport CH_4/O_2).

Les principaux résultats obtenus sont:

- La surface spécifique des catalyseurs dépend de la composition du solide et des conditions de prétraitement et de réaction. Elle subit une forte diminution au cours de la réaction.
- L'analyse DRX des catalyseurs, calcinés à 750 et 900°C , montre la formation des solutions solides NiO-MgO , NiAl_2O_4 et/ou MgAl_2O_4 . Elle indique une augmentation de la cristallinité des solides quand la température de calcination augmente. L'augmentation du taux d'aluminium favorise la formation exclusive des phases spinelles (MgAl_2O_4 et/ou NiAl_2O_4). Les oxydes du fer et du cuivre ne sont pas détectés sur le diffractogramme des rayons X des solides modifiés. L'une des explications possibles de cette absence est la faible taille des particules qui serait à la limite de la détection par DRX.
- L'étude de la réduction des catalyseurs par TPR nous a permis de mettre en évidence trois principales zones de réduction associées à la réduction (i) de l'oxyde de nickel libre ou en très faible interaction avec la structure du solide; (ii) de l'oxyde de nickel qui n'est pas complètement intégré dans la structure des solutions solides mais qui se trouve en interaction forte avec la structure; (iii) de l'oxyde de nickel incorporé dans la structure. La réductibilité des solides diminue avec:
 - l'augmentation de la teneur en nickel
 - la diminution du pourcentage de l'aluminium

- l'augmentation de la température de calcination de 750 à 900°C.

- L'analyse IR, effectuée sur tous les catalyseurs, montre la présence des bandes caractéristiques des oxydes M-O ou M-O-M (M=Mg, Al), des espèces CO_3^{2-} , de NO_3^- et des groupements OH de H_2O . L'intensité de la bande, caractérisant l'eau, diminue lorsque la température de calcination augmente. Les spectres, obtenus après et avant le test catalytique, sont similaires et n'indiquent aucune évolution du système catalytique.
- Le comportement catalytique des solides évolue avec la composition de l'échantillon (teneur en Ni et Al), l'ajout de Cu ou Fe et avec les conditions de prétraitement et de réaction. Les principales conclusions sont:
 - * Les systèmes $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_y$ et $\text{Ni}_x\text{M}_x\text{Mg}_{1-2x}\text{Al}_y$ sont, dans l'ensemble, actifs dans l'oxydation du méthane en H_2 , CO et CO_2 où H_2 est le produit principal de la réaction.
 - * Les solides faiblement chargés en nickel sont plus actifs par rapport aux solides ayant une forte teneur en nickel. Ceci peut être lié à la différence de réductibilité entre ces deux systèmes.
 - * Les catalyseurs riches en aluminium montrent une meilleure activité par rapport aux catalyseurs faiblement chargés. L'augmentation de l'activité avec le taux d'aluminium peut être interprétée par une amélioration de la dispersion de la phase active suite à une augmentation de la surface spécifique.
 - * Une perte de l'activité a été observée lorsque la température de calcination augmente de 750 à 900°C. Elle est attribuée à une faible réductibilité des solides calcinés à 900°C suite à une incorporation de NiO dans la structure des solutions solides.
 - * L'ajout du fer diminue l'activité catalytique du solide et favorise l'oxydation totale du méthane. Par contre, celui du cuivre améliore remarquablement les performances catalytiques du solide avec une conversion de CH_4 pouvant atteindre 88%. Contrairement au fer, la présence du cuivre favorise l'oxydation partielle du méthane avec production du gaz de synthèse.
 - * La conversion de CH_4 et la sélectivité en CO, obtenus sur le solide $\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$, augmentent avec la température de réaction, le rendement en CO_2 subit, par contre, une forte baisse. Les résultats les plus satisfaisants sont obtenus 850°C. Cette observation confirme bien que la réaction d'oxydation partielle du méthane est prépondérante à haute température.
 - * L'étude, en fonction de la composition du mélange réactionnel (rapport CH_4/O_2), réalisée sur $\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$, montre que les meilleurs résultats sont obtenus dans

les conditions stœchiométriques de la réaction ($\text{CH}_4/\text{O}_2=2$). Un mélange réactionnel riche en O_2 (rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2=1$), conduit à une oxydation totale de CH_4 avec formation quasi exclusive de CO_2 . En revanche, un mélange réactionnel moins oxydant ($\text{CH}_4/\text{O}_2 \geq 2$) favorise l'oxydation partielle du méthane avec formation du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$).

Chapitre V

Annexes

SOMMAIRE

V. Techniques de caractérisations des catalyseurs.....	76
V.1. Mesure de la surface spécifique (B.E.T).....	76
V.1. Principe.....	76
V.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (I.R.-T.F.).....	77
V.2.1.. Appareillage et mode opératoire	77
V.2.2. Principe.....	77
V.3. Diffraction des Rayons X (DRX).....	78
V.3.1. Principe.....	78
V.3.2. Programme d'analyse utilisé.....	79
V.4. Réduction en Température Programmée (TPR).....	79
V.4.1. Principe.....	79
V.4.2. Les conditions d'analyse utilisées.....	80
V.5. Dispositif expérimental et conditions opératoires.....	80
Références bibliographiques	87

V. Techniques de caractérisations des catalyseurs.

De nombreuses techniques de caractérisations permettant la connaissance de la morphologie, des propriétés de la surface et de coeur de nos solides ont été développées. Ces techniques seront présentées dans ce chapitre.

V.1. Mesure de la Surface spécifique B.E.T. (S_{BET}).

La surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) représente la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains.

V.1.1. Principe.

La quantité de gaz adsorbé, à la température constante, est fonction de la pression relative de ce gaz. Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [1] est décrit par l'équation suivante:

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C - 1) P}{v_m C P_0}$$

Où V : volume adsorbé à une pression P et à une température T

P_0 : pression de vapeur du gaz à la température T

V_m : volume de gaz nécessaire au recouvrement d'une monocouche

C est égal à $\exp((E_1 - E_L)/RT)$, E_1 est la chaleur d'adsorption du gaz pour la première couche et E_L est sa chaleur de liquéfaction.

En portant $P/(V(P_0 - P))$ en fonction de P/P_0 , on obtient une droite où la connaissance de la pente et de l'ordonnée à l'origine permet de calculer V_m ((P/P_0) doit être compris entre 0,05 et 0,35 ; domaine de validité de l'équation). La valeur de V_m est directement proportionnelle à la surface spécifique [2].

$$S = \sigma \frac{v_m}{V_M N 22400}$$

Avec : S : Surface spécifique.

v_m : Volume de la monocouche par gramme de solide.

N : Nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$).

V_M : Volume molaire de l'adsorbant.

σ : Surface occupée par une molécule d'adsorbant ($\sigma = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ pour N_2 à 77°K).

Les surfaces BET ont été obtenues par adsorption de N_2 sur un appareil *Coulter S.A 3100* à 77K.

V.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (I.R.-T.F.).

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse spectrale. Elle est couramment utilisée pour la caractérisation dans le domaine de la catalyse. Elle s'applique largement à tous les composés cristallisés ou amorphes. Cette technique apporte également un complément d'informations concernant les espèces adsorbées sur les catalyseurs. Elle a été utilisée pour étudier les modifications de l'état des catalyseurs après les tests catalytiques et détecter la présence des composés qui pourraient polluer les échantillons (présence de carbonates, d'hydroxydes, etc.).

V.2.1. Appareillage et mode opératoire.

Les spectres infra rouge ont été réalisés avec un spectromètre à transformée de fourrier *NICOLET 560-FTIR*, et une cellule *DRIFT*, avec un nombre de balayage égal à 64 et une résolution de 2cm^{-1} . La gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000cm^{-1} . Les échantillons sont broyés et pressés sous forme de pastilles de masse 150mg contenant 3mg de produit. Le diluant utilisé, *KBr*, est transparent aux rayonnements I.R. de fréquence comprise entre 300 et 10000cm^{-1} .

V.2.2. principe.

Lorsqu'une molécule est soumise à une radiation infrarouge dont la fréquence est égale à celle de l'un de ses modes de vibration, celle-ci va entrer en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. Les modes actifs en I.R. correspondent aux transitions associées aux modes de vibration induisant une variation

du moment dipolaire de La molécule. Le spectre I.R. caractéristique du produit analysé est obtenu par la mesure de la quantité d'énergie absorbée en fonction de la fréquence [3].

V.3. Diffraction des Rayons X (DRX).

La diffraction des rayons X des composés réduits en poudre (dite "*diffraction X sur poudre*") est utilisée pour la caractérisation des solides, elle permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

V.3.1. Principe.

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques présentant des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström. Ces longueurs d'onde étant proches des distances interatomiques des solides que nous désirons analyser. La méthode consiste à soumettre le composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatique et à recueillir le spectre de diffraction qu'il émet; de la valeur θ_{hkl} de chaque raie, on tire la distance interréticulaire de la famille de plan (hkl) correspondante (*Relation de Bragg*).

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

Le spectre de diffraction X d'un composé cristallisé a les caractéristiques suivantes:

- La valeur des d_{hkl} dépend des paramètres de la maille et du mode de réseau.
- Les intensités des raies dépendent du contenu atomique de la maille (nature et position des atomes).

Dans ces conditions, chaque composé a un spectre de diffraction caractéristique (fiche d'identité répertoriée dite "*fiche "ASTM"*", du nom de la banque de données qui les rassemble).

V.3.2. Programme d'analyse utilisée.

Nous avons utilisé un diffractomètre à poudre *SIEMENS* de type *D5000*, équipé d'une anticathode de cuivre (raie $K\alpha$, $\lambda = 1,5418\text{\AA}$) ou de cobalt (raie $K\alpha$, $\lambda = 1,7890\text{\AA}$) dans le mode normal couplé. Le solide à analyser est finement broyé, puis déposé en fine couche uniforme sur une plaque de verre que nous plaçons ensuite sur le porte-échantillon. L'acquisition et le traitement des diffractogrammes sont réalisés à l'aide d'un logiciel fourni par *SIEMENS*. Les positions et les intensités des raies de diffraction observées sont comparées à celles données par les fiches de références *JCPDS* (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). La plupart des diagrammes de diffraction ont été enregistrés selon le programme suivant:

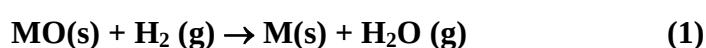
- Angle de balayage : $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.
- Pas en 2θ : $0,02^\circ$.
- Temps de comptage : 0,05s.
- Temps d'analyse : 32mn.

V.4. Réduction en Température Programmée (TPR).

La réduction en température programmée (*Temperature Programmed Reduction*, *TPR*) 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 et des conditions d'étude choisies. Dans des conditions expérimentales données, la connaissance de la quantité d'hydrogène consommé durant la TPR ainsi que de la température correspondant aux maxima de réduction constituent une véritable empreinte du matériau solide [4]. La TPR donne alors une mesure de la stabilité des catalyseurs oxydes en atmosphère réductrice, des interactions métal-support et permet également de contrôler la reproductibilité des préparations.

V.4.1. Principe.

Une masse connue d'échantillon solide est traversée par un flux gazeux contenant de l'hydrogène et soumise à une montée en température contrôlée. La réduction d'un oxyde métallique MO par l'hydrogène peut être décrite par la réaction (1).



Le taux de réduction de l'oxyde peut être déterminé de manière continue, soit par la quantification de l'hydrogène consommé, soit par celle de l'eau formée. Nous avons opté pour la mesure de l'hydrogène consommé, car l'eau n'est pas forcément désorbée dès sa formation, ce qui peut créer un décalage en température entre les pics de réduction réels et ceux enregistrés. Cependant, nous avons pu vérifier, dans notre cas, que les résultats obtenus étaient cohérents avec ceux donnés par la quantification de l'eau produite.

Le nombre de moles d'hydrogène consommé par unité de masse du catalyseur est calculé à partir de l'aire des pics obtenus dans les profils de TPR. Le rapport entre le nombre de mole d'hydrogène et celui du métal est déduit afin d'estimer les équations de réduction ainsi que la nature des espèces réduites.

V.4.2. Les conditions d'analyse utilisées.

L'étude de la réduction en température programmée a été réalisée par le suivi de la consommation d'hydrogène des différents échantillons (50mg) placés dans un tube en U en quartz (6,6 mm de diamètre interne). Un mélange composé de l'hydrogène dilué dans l'argon ($H_2 = 2\text{ml.min}^{-1}$ et $Ar = 50\text{ml.min}^{-1}$) traverse le réacteur qui est chauffé de la température ambiante jusqu'à 900°C (monté de chauffe = $15^\circ\text{C.min}^{-1}$). La variation du flux d'hydrogène, après piégeage de l'eau formée sur un tamis moléculaire, est suivie par un détecteur de conductibilité thermique (catharomètre). La description détaillée du dispositif expérimental utilisé se trouve dans la référence [5].

V.5. Dispositif expérimental et conditions opératoires pour les mesures d'activité.

Les différentes réactions d'activation du méthane ont été réalisées à pression atmosphérique sur le banc catalytique décrit ci-dessous.

Les tests catalytiques ont été réalisés à pression atmosphérique sur un appareil de type "SOTELEM" RDP 830 schématisé sur la figure 1. Le dispositif expérimental a été conçu pour permettre d'étudier la réaction d'oxydation du méthane, par l'air en gaz de synthèse, et l'influence de certains paramètres (température de réaction, composition du mélange réactionnel,...). Le banc catalytique comporte trois parties principales:

- Un système d'introduction et de régulation des réactifs.

- Le réacteur catalytique en quartz.
- Un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés.

L'alimentation en CH_4/O_2 est réalisée à la pression atmosphérique à l'aide de manodétendeurs (2bar) fixés sur les bouteilles de gaz. La régulation précise des débits se fait par un débitmètre massique de type *BROOKS 5878*. Le mélange gazeux est homogénéisé avant d'aller dans la zone de réaction. Le débit volumique total des gaz introduit est gardé constant et fixé à 60ml.min^{-1} pour l'ensemble des tests catalytiques. La masse utilisée du catalyseur est de 200mg. Le chauffage de l'ensemble des accessoires de l'appareillage (four, capillaires, canalisation) est assuré par quatre enceintes thermostatées.

Le système utilisé permet l'introduction des gaz selon deux directions: soit l'injection des gaz dans le réacteur ou de les envoyer directement vers l'analyse afin de les quantifier avant la réaction (injection à blanc):

- Quand V_{14} , V_{15} fermées et V_{11} , V_{16} , V_{22} , V_{23} ouvertes, les réactifs sont analysés sans passer par le réacteur (à blanc).
- Quand V_{16} fermée et V_{11} , V_{14} , V_{15} , V_{22} , V_{23} ouvertes, le mélange réactionnel passe par le réacteur avant d'être analysé.

Les mélanges gazeux (réactif) sont envoyés dans le réacteur en quartz de forme U (0,6cm de diamètre interne), dans lequel est placé l'échantillon entre deux morceaux de laine de quartz. Ensuite le réacteur est placé verticalement le long d'un four tubulaire équipé d'un programmeur de température à sonde de platine (figure 1).

La détection et la quantification des gaz issus de la réaction de conversion du méthane est effectuée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse ("*Perkin Elmer*" type *GC Clarus 500*) pilotée par un ordinateur permettant l'analyse ainsi que l'enregistrement. Il est nécessaire de piéger l'eau avant l'analyse à cause des interférences entre les différents signaux. L'eau est enlevée du mélange gazeux par un piège (figure 1) refroidi dans un bain de glace, qui condense l'eau formée au cours de la réaction, il est monté en série et placé en aval du réacteur.

Le chromatographe utilisé est équipé d'une colonne *carboxene-1000* (longueur 15m, diamètre 1/8 pouce (inch)) contenant un tamis moléculaire de 60/80 mesh. Le système de détection est constitué d'un catharomètre (détecteur à conductibilité thermique) dont le principe consiste à mesurer la tension de déséquilibre d'un pont de Wheastone. La réponse obtenue est proportionnelle à la différence de la conductibilité thermique entre le flux entrant et le flux sortant du réacteur. L'argon (15ml.min^{-1}) est utilisé comme gaz vecteur car sa conductibilité thermique est très différente de celle de l'hydrogène, ceci permet d'avoir une meilleure quantification de l'hydrogène produit.

Afin d'améliorer la séparation des différents gaz et d'optimiser le temps d'analyse, il est nécessaire d'effectuer une programmation de température. Les conditions chromatographiques utilisées sont les suivantes:

- Température de détecteur: 200°C .
- Température de l'injection: 230°C .
- Température d'analyse: 100°C .
- Le temps total d'analyse: 50 min.

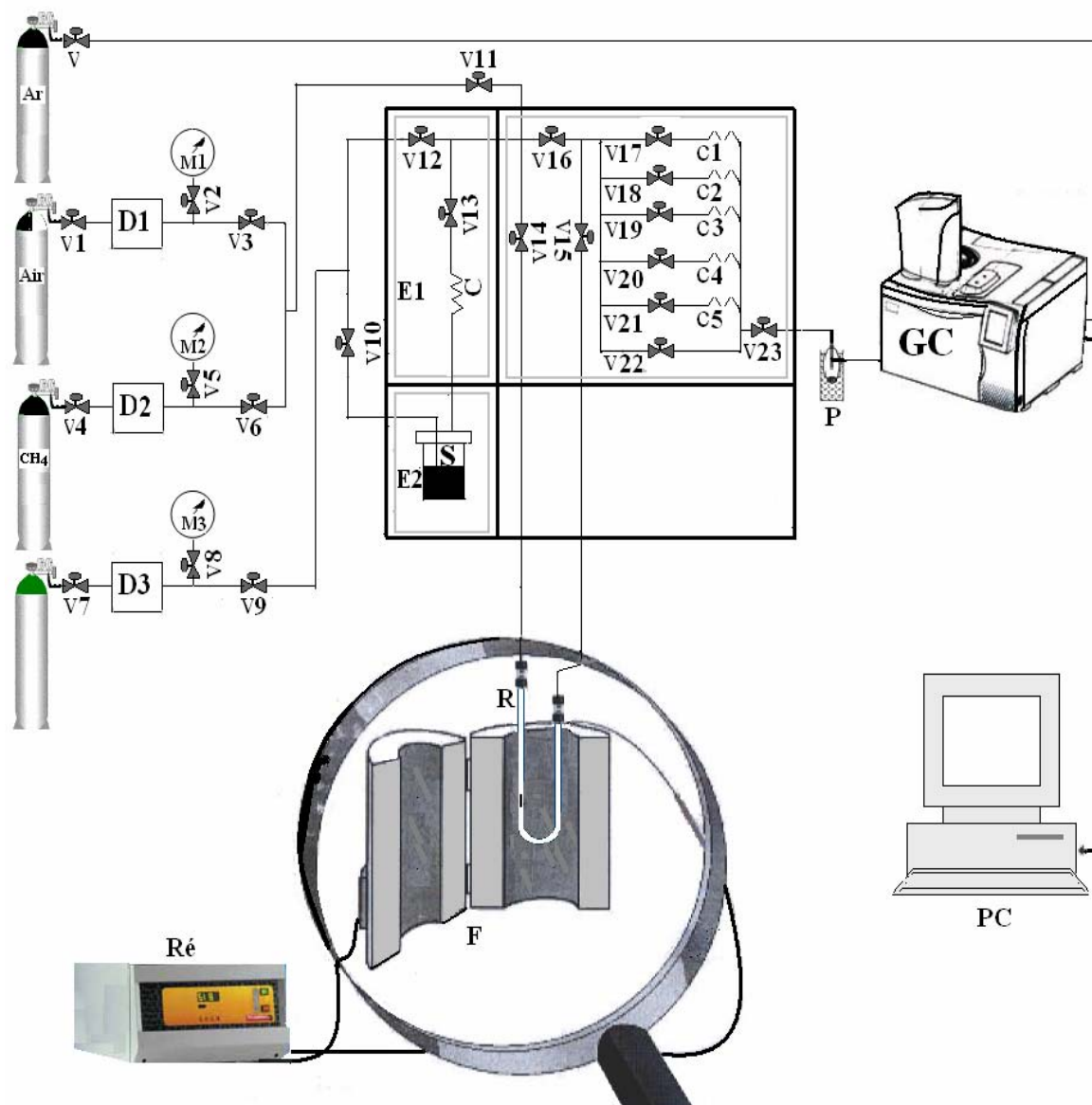


Figure 1: Appareillage du test catalytique

R : Réacteur contenant le catalyseur

GC: Chromatographe en phase gazeuse

Ré: Régulateur de la température du four

C1, C2,...Capillaires

E: Enceintes thermostats

P: Piège à eau

D: Débitmètre

S: Saturateur

C: Condenseur

V: Vanne

F: Four

M: manomètre

Pour chaque gaz, la surface du pic chromatographique est proportionnelle à la concentration molaire de ce gaz dans le mélange. Cependant, la réponse du catharomètre, basée sur la différence de conductibilité thermique, varie en fonction de la nature du gaz considéré. Il est donc nécessaire d'étalonner la réponse du détecteur pour les différents gaz que nous souhaitons quantifiés (tableau 1), ce qui revient à calculer les facteurs de réponse molaires des différents gaz, grâce à la formule suivante:

$$f_i = X_i 10^4 / S_{i(moy)}$$

Où f_i : facteurs de réponse molaires du détecteur en fonction des gaz.

$S_{i(moy)}$, X_i : sont respectivement la surface moyenne de pic chromatographique du gaz i , et le pourcentage volumique du gaz i dans le mélange étalon (tableau 1).

Tableau 1 : Surfaces des pics obtenues par analyse CPG pour les différents gaz étudiés.

	<i>Proportion des gaz (%)</i>	<i>Surface</i>			
H ₂	49	48706549.29	49185234.22	48753789.52	49764736.84
CO	10	5405703.59	55553447.94	5482375.49	5527168.31
CH ₄	20	38778555.84	39922485.44	39882214.19	40237077.21
CO ₂	12	8261237.11	8617023.29	8496154.11	8538484.54
C ₂ H ₆	9	-	-	-	-

Les facteurs de réponse molaires des gaz détectés, ainsi que les temps de rétention observés par l'analyseur CPG sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Facteurs de réponse molaires et le temps de rétention des gaz analysés par CPG.

<i>Gaz analysés par CPG</i>	<i>Temps de rétention (min)</i>	<i>Facture de réponse molaire du gaz i (fi)</i>
H ₂	4.06	0.01
CO	10.55	0.02
CH ₄	21.30	0.005
CO ₂	41.15	0.014

Dans ces conditions d'analyse, nous donnons un exemple de chromatogramme (figure 2) obtenu en injectant un mélange gazeux de composition connu (Tableau 1).

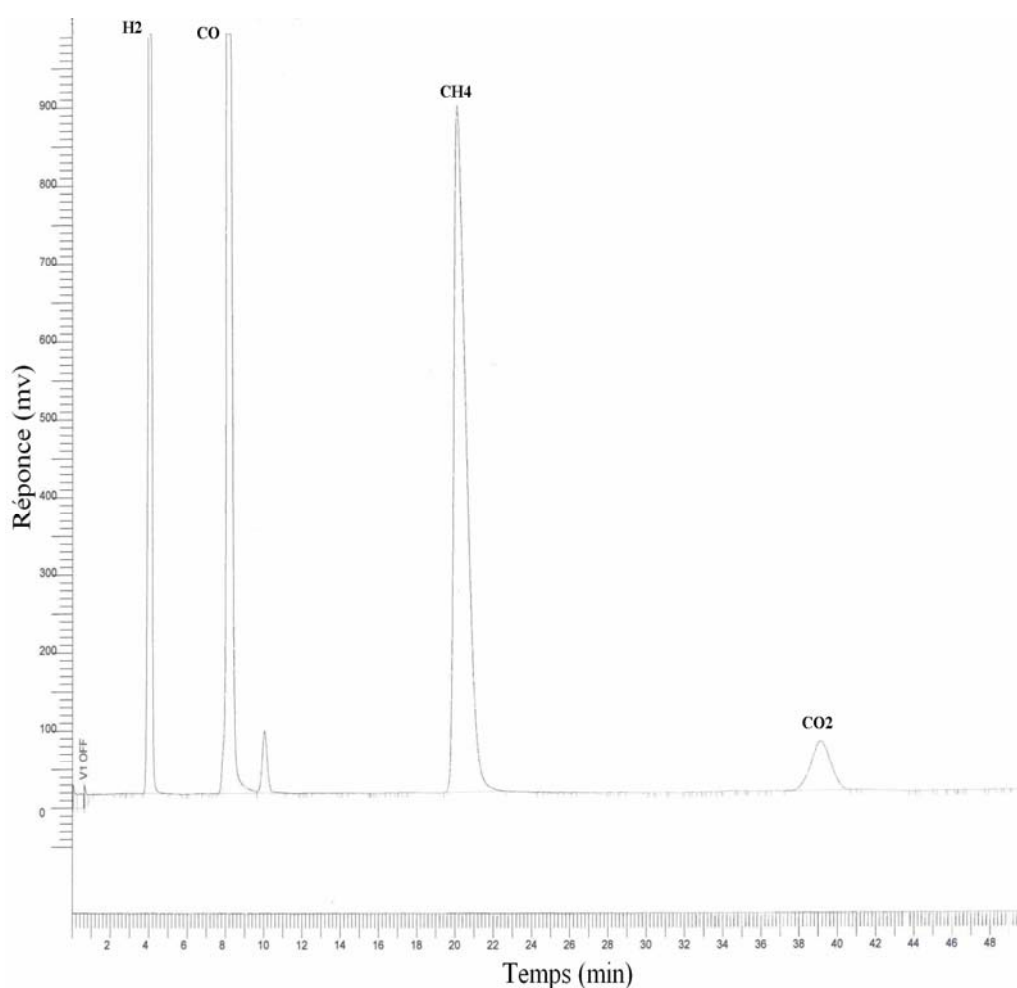


Figure 2: Chromatogramme du mélange étalon.

Pour chaque test catalytique, des tests à blanc ont été réalisés, dans les mêmes conditions expérimentales en absence du catalyseur. A titre de comparaisons, deux exemples de chromatogrammes sont donnés dans les figures 3 et 4.

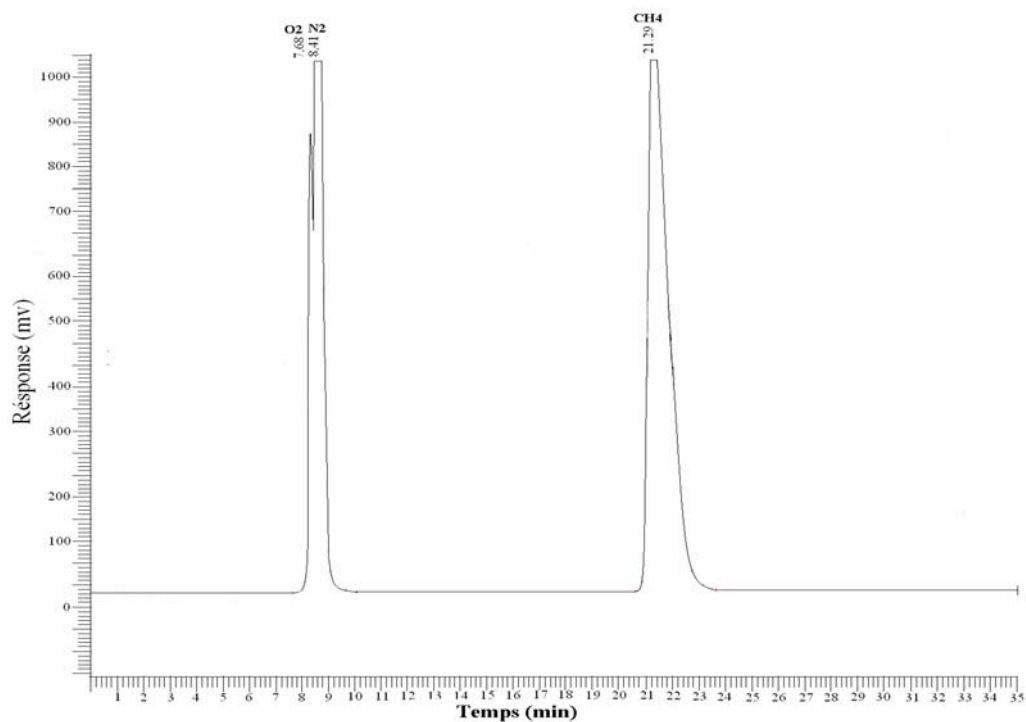


Figure 3: Chromatogramme du test à blanc.

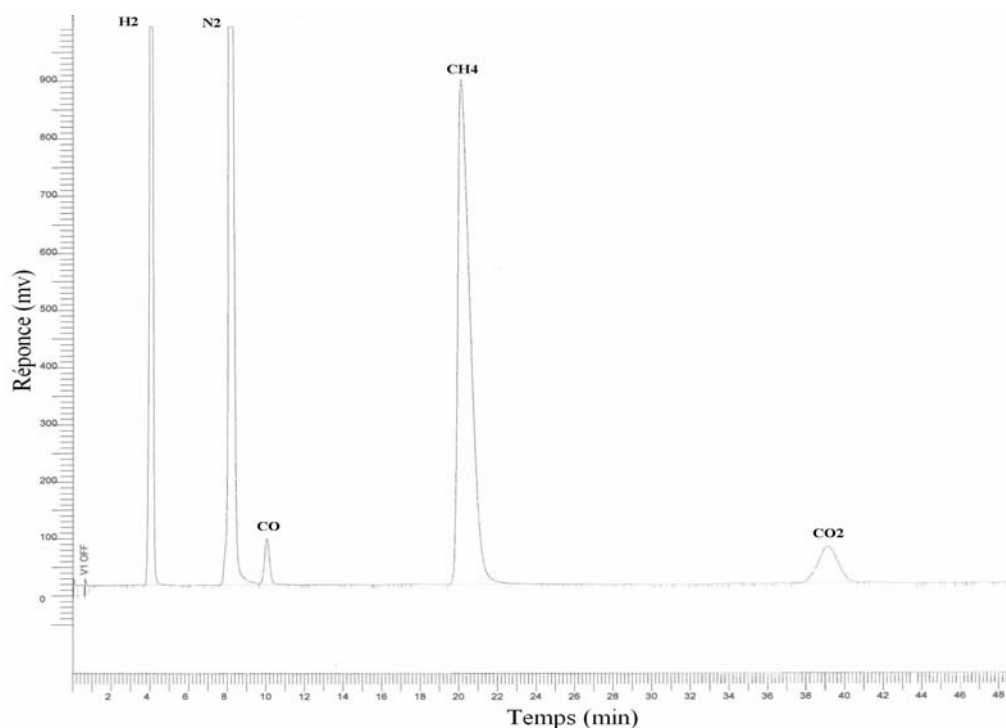


Figure 4: Exemple de chromatogramme du catalyseur $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{0.5}$ calciné à 750°C , $T_r=750^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=60 \text{ ml/min}$.

Références bibliographié:

- [1] S. Brunauer, P.H. Emmet et E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60 (1938) 309.
- [2] G. Leofanti, M. Padovan G. Tozzola B. Venturelli, Catal. Today, 41(1998) 207.
- [3] K. I. Hadjiivanov, Catal. Rev. Sci. Eng., 42 (2000) 71.
- [4] A. Jones, B.D. McNicol, Chemical Industries Series, Marcel Dekker, 24 (1986).
- [5] H. Provendier, Thèse de Doctorat, ULP (Strasbourg)-France, (1999).