

RUPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
FACULTE DE CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de :

DOCTEUR D'ETAT

Spécialité: Chimie organique appliquée

Option : CATALYSE

Présentée par : Mme **SARI Epouse BELHADI Akila**

Thème

Catalyseurs d'oxydation ménagée des hydrocarbures. Préparation. Caractérisations. Activités.

Soutenue publiquement le 06/12/2011, devant le jury composé de

M^r B. MEKLATI	Professeur à l' USTHB	Président
M^{me} O.CHERIFI	Professeur à l' USTHB	Directeur de Thèse
M^r M.TRARI	Professeur à l' USTHB	Co-Directeur de Thèse
M^r A. ADDOUN	Professeur à l' USTHB	Examineur
M^{me} O. MOHAMMEDI	Professeur à l'Univ.S.D.BLIDA	Examinatrice
M^r B. HAMADA	Professeur à l' Univ.M.B.B	Examineur
M^{me} C. RABIA	Professeur à l'USTHB	Examinatrice

A la mémoire de :

Amira

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé en deux parties, la première, au sein du Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, je remercie sincèrement ses directeurs successifs Monsieur le Professeur M.M BETTAHAR et Madame le Professeur C. RABIA de m'y avoir accueillie, la deuxième partie s'est faite au laboratoire de stockage et valorisation des énergies renouvelables, dirigé par Monsieur le Professeur M.Trari que je tiens à remercier sincèrement.

Je ne remercierai jamais assez mes rapporteurs Ouiza CHERIFI, Professeur à l'USTHB et Mohamed TRARI, Professeur à l'USTHB, qui ont passé du temps à évaluer mes travaux de recherches. Sans leur collaboration, ce travail n'aurait pu voir le jour. Je les remercie pour leur savoir, leur esprit critique et la pertinence de leurs remarques qui m'ont fait progresser et avancer dans mes recherches. Je les remercie de leur jugement et de leur ouverture intellectuelle. J'ai eu énormément de plaisir à converser avec eux tout au long de mon parcours.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur B.Y. MEKLATI, Professeur à l'USTHB, d'avoir accepté la présidence de mon jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens également à remercier Madame C. RABIA, Professeur à l'USTHB et Madame O. MOHAMMEDI, Professeur à l'USD, pour avoir bien voulu juger mon travail et pour l'honneur qu'elles m'ont fait et l'intérêt qu'elles ont manifesté en acceptant de participer au jury de cette thèse.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur A. ADDOUN, Professeur à l'USTHB et Monsieur B. HAMADA, Professeur à l'UMBB, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse et pour l'intérêt et le temps qu'ils ont bien voulu consacrer à l'examen de ce travail.

Que Monsieur JEAN LAMOTTE, professeur à l'université de Caen, trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir initiée à la technique IR, Monsieur GHOUTI MEDJAHDI, Professeur à l'université de Nancy, pour son aide précieuse pour les analyses DRX, Monsieur YUCEF BOUCHEFFA, Directeur de recherches, pour son aide précieuse pour les mesures ATG-TPO.

Je voudrais remercier tous les membres du laboratoire avec qui j'ai eu l'occasion de travailler de près ou de loin pendant la thèse, en particulier Mademoiselle Souhila BOUMMAZA, Madame Ferroudja BALI, Mademoiselle Amel BOUDJEMAA sans oublier Monsieur Abdellah DAHMANI.

Je tiens à remercier tous les élèves que j'ai eu le plaisir de guider dans le cadre de leur stage (mémoire) et qui, en retour, m'ont apporté une aide précieuse, Mlle Fahima Afroukh, Mlle

Remerciements

Hafida Benaouda, Mlle Amel Ailane, Mlle Hind Kouaci, Mlle Nadjoua Ladjouzi, Mlle Latifa Medbough, Mlle Fadila Cheriet, Mrs Ali Djellouli et Djilali Tassalit.

Je remercie également mes camarades en dehors du laboratoire et toutes les autres personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail de recherche.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du personnel de la Faculté de Chimie.

Consacrer des années à une thèse se fait par passion, conviction et idéal, aussi le parcours comporte réjouissances, satisfactions, reconnaissances mais aussi échecs et désillusions. Mes vifs remerciements vont aux personnes dans l'ombre, qui maintiennent vos rêves en place, vous écoutent, vous changent les idées au moment opportuns, s'intéressent à vos passions sans forcément comprendre et vous aiment sans concession en vous soutenant sans contrepartie, sans retour, sont la clé de voûte de cette aventure et des autres à venir. Mon plus grand merci revient naturellement à ma famille.

Sommaire

INTRODUCTION.....	14
OBJECTIF DU TRAVAIL.....	16
Chapitre I.....	18
I.1. INTRODUCTION.....	18
I.2. UTILISATION DES ENERGIES RENOUVELABLES.....	18
1.3. L'HYDROGENE COMME SOURCE D'ENERGIE.....	19
1.3.1. Introduction :.....	19
1.3.2.1 Les technologies thermochimiques de production :.....	22
1.3.2.1.1. Le vaporeformage :.....	23
1.3.2.1.2. L'oxydation partielle :.....	23
1.3.2.1.3. Le reformage autotherme :.....	23
1.3.2.1.4. La gazéification du charbon :.....	24
1.3.2.1.5. Procédés de purification de l'hydrogène :.....	24
1.3.2.1.6. L'électrolyse de l'eau : une solution « durable ».....	25
I.4. LE GAZ NATUREL.....	26
I.4.1. Réserves et consommation :.....	26
I.4.2. Les différentes voies de transformations du gaz naturel (méthane) :.....	28
PARTIE A : VAPOREFORMAGE DU METHANE.....	30
A.1. NATURE DU METAL.....	31
A.2. INFLUENCE DU SUPPORT.....	32
A.3. MECANISME DE LA REACTION DE VAPO REFORMAGE DU METHANE.....	33
A.3.1. Les différentes formes de carbone :.....	35
A.3.1.1. A partir du monoxyde de carbone :.....	35
A.3.1.2. A partir des hydrocarbures:.....	35
A.3.2. Origine du carbone en reformage du méthane :.....	36
A.3.3. Influence du métal sur la formation du carbone :.....	37
A.3.4. Influence du support sur la formation du carbone :.....	37
PARTIE B : PHOTOCATALYSE.....	39
B.1. INTRODUCTION.....	39
B.2. PROPRIETES DU SEMI-CONDUCTEUR.....	39
B.3. PHOTO-DECOMPOSITION DE L'EAU.....	40
B.3.1. Principe.....	40
B.3.2. Matériaux photo-catalytiques utilisés pour la production d'hydrogène.....	41
B.3.2.1. Choix du photo-catalyseur.....	42
B.3.2.2. La conductivité électrique d'un semi-conducteur :.....	43
B.3.2.3. Types de semi-conducteurs:.....	44
B.3.2.3.1. Semi-conducteur intrinsèque :.....	44
B.3.2.3.2. Semi-conducteur extrinsèque :.....	44
B.4. SYSTEMES PHOTOCATALYTIQUES.....	46
B.4.1. Systèmes à base de ZnO :.....	46
B.4.1.1. Propriétés structurales :.....	47
B.4.1.2. Propriétés électriques :.....	48
B.4.1.3. Propriétés optiques et luminescence.....	48
B.4.1.4. Excitation de l'oxyde de zinc (ZnO).....	50
B.4.2. Système à base de NiO.....	51
B.4.3. Système à base de NiO/ZnO.....	51

B.4.3.1. Système à base de NiO /ZnO jonction p-n	51
B.4.3. 2. Système à base de NiO/ZnO jonction n-n	52
B.5. PARAMETRES AFFECTANT L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE.....	53
B.5.1. La surface spécifique.....	54
B.5.2. Le pH de la solution	54
B.5.3. Le flux lumineux	54
B.5.4. La température	54
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	56
Chapitre II.....	64
II-1 INTRODUCTION	64
II.2.METHODE DE PREPARATION UTILISEE	64
II.3. PREPARATION DES CATALYSEURS	65
II.3.1.Les supports	65
II.3.2. Préparation des catalyseurs de la série 1 :	66
II.3.2. Préparation des catalyseurs de la série 2 :	66
II.3.3. Préparation des catalyseurs de la série 3 :	66
II.4. CARACTERISATION DES CATALYSEURS.....	69
II.4.1. Série 1	69
II.4.1.1. Analyse chimique des catalyseurs à 4% Ni et à 10%Ni.	69
II.4.1.2. Surfaces spécifiques :	69
II.4.1.3. Spectroscopie Infra Rouge.....	70
II.4.1.4. Analyse structurale des catalyseurs par DRX.....	74
II.4.1.5. Etude de la réductibilité des catalyseurs par TPR.....	75
II.4.1.6. Etude de la morphologie des catalyseurs par Microscopie Electronique (MEB)	78
II.4.2. Série 2.....	81
II.4.2.1. Analyse chimique et surface spécifique des catalyseurs :	81
II.4.2.3. Spectroscopie Infra Rouge.....	82
II.4.2.2. Analyse structurale des catalyseurs par DRX.....	84
II.4.2.4. Réduction en température programmée (RTP)	85
II.4.3. Série 3:.....	87
II.4.3.1. Analyse chimique et surfaces spécifiques des catalyseurs à 4%Ni -2%M/ZnO.....	87
II.4.3.2. Spectroscopie Infra Rouge.....	88
II.4.3.3. Analyse structurale des catalyseurs par DRX.....	89
II.4.3.4. Réduction en température programmée (RTP).....	90
CONCLUSION	92
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	95
Chapitre III.....	99
III.1. INTRODUCTION	99
III.2. VAPOREFORMAGE DU METHANE.....	101
III.2.1. INTRODUCTION	101
III.2.2. FORMATION DE CARBONE	101
III.2.3. DONNEES THERMODYNAMIQUES :	102
III.2.4. PROCEDURE EXPERIMENTALE ET CONDITIONS OPERATOIRES :	103
III.2.4. 1.Procédure expérimentale :	103
III.2.4.2. Conditions opératoires.....	104
III.2.4.2. 1 .Choix du rapport molaire H ₂ O/CH ₄	104
III.2.4.2. 2.Tests préliminaires	104
III.2.5. RESULTATS ET DISCUSSION	105
III.2.5.1. Etude de la série 1 :.....	105
III.2.5.1.1. Influence de la température de réduction des catalyseurs Ni (4%) :.....	105

III.2.5.1.2. Stabilité des catalyseurs :	106
III.2.5.1.3. Etude comparative des catalyseurs de la série 1 :	109
III.2.5.2. Etude de la série 2 :	113
III.2.5.2.1. Etude comparative des catalyseurs de la série 2 :	113
III.2.5.3. Etude de la série 3 :	115
III.2.5.3.1. Etude comparative des catalyseurs de la série 3 :	115
III.2.6. CARACTERISATION DES CATALYSEURS APRES REACTION DU (VRM)...	117
III.2.6.1. Système de la série 1 :	117
III.2.6.1.1. Caractérisation des catalyseurs par diffraction des rayons X :	117
III.2.6.1.2. Oxydation du dépôt de carbone : ATG-TPO.....	119
III.2.6.2. Caractérisation par diffraction des rayons X de la série 2 :	121
III.2.6.3. Caractérisation par diffraction des rayons X de la série 3.....	121
CONCLUSION.....	122
III.3. PROPRIETES PHOTO-CATALYTIQUE (H ₂ O + hv).....	124
III.3.1. Propriétés électriques et photo-électrochimiques des catalyseurs NiO et ZnO.....	124
III.3. 1.1. Conductivité électrique	124
III.3. 1.1. Propriétés diélectriques	125
III.3. 2. Etude photo électrochimique.....	125
III.3. 3. La méthode de Mott-Schottky (M.S.).....	129
III.3. 4. Diagramme énergétique	130
III.3. 5. Photo-décomposition de l'eau	133
III.3. 5.1 Effet de pH sur la photo-activité.....	134
III.3. 5.2. Effet de contact entre NiO et ZnO	135
III.3. 5.3. Stabilité de la photo-activité.....	136
CONCLUSION.....	137
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	138
CONCLUSION GENERALE.....	141
ANNEXE.....	146

Liste des Figures



Figure I-1 : Principales origines de l'hydrogène produit dans le monde.....	20
Figure I-2: Production d'hydrogène à partir d'énergie renouvelable.....	21
Figure I-3 : Evolution de la demande mondiale en énergie sur les trente prochaines années en mégatonnes équivalent pétrole (AIE - 2002).	22
Figure I-4: Fonctionnement d'une électrolyse PEM.....	25
Figure I-5: Répartition géographique des réserves de gaz naturel en 2007[4].	26
Figure I-6: Consommation moyenne annuelle par personne de gaz naturel en équivalent tonne de pétrole....	27
Figure I-7 : Différentes voies de conversion directe de méthane [13].	28
Figure I-8 : Gaz de synthèse et ses applications (conversion indirecte du méthane).....	29
Figure I-9 : Mécanisme de reformage du méthane à la vapeur d'eau [52].	33
Figure I-10 : Séquences réactionnelles de l'oxydation du méthane par la vapeur d'eau sur des catalyseurs à base de nickel [13,53].....	34
Figure I-11: Etapes de formation de reformage de méthane en gaz de synthèse sur des catalyseurs à base de nickel [29].....	34
Figure I-12: Diagramme potentiel- pH de l'eau.	41
Figure I-13 : Production de H ₂ par photoélectrolyse de l'eau [76]......	42
Figure I-14 : Position du niveau de Fermi dans un semi-conducteur intrinsèque.	44
Figure I-15 : Semi-conducteur dopé n. a) Diagramme des bandes d'énergie b) Densités d'état énergétique c) Distributions de Fermi-Dirac d) Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p correspondent aux surfaces hachurées).....	45
Figure I-16: Semi-conducteur type p. a) Diagramme des bandes d'énergie b) Densités d'états énergétique. c) Distributions de Fermi-Dirac d) Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p correspondent aux surfaces hachurées.	46
Figure I-17: Structure cristalline de l'oxyde de zinc(ZnO).....	47
Figure I-18: Jonction p-n formé à partir de NiO et ZnO et schema du diagramme du couple trou/electron [151].	52
Figure I-19: Jonction n-n formé à partir de NiO et ZnO et schema du diagramme du couple trou/electron [153]	53
Figure II-1 : Les différentes étapes de préparation des catalyseurs de la série 1 par imprégnation.	67
Figure II-2: Les différentes étapes de préparation des catalyseurs promus de la série 2 et 3 par imprégnation. .	68
Figure II-3 : Spectres de diffraction des Rayons X du support ZnO (A), du catalyseur 4% Ni/ZnO (B) et du catalyseur 10%Ni/ZnO(C) calcinés à 500°C. : ZnO zincite, *: NiO.....	74
Figure II-4 : Spectres de diffraction des Rayons X du support La ₂ O ₃ (a) et du catalyseur 4%Ni/La ₂ O ₃ (b) calciné à 500°C avec :	74
Figure II-5 : Profil TPR des catalyseurs 4%Ni/SiO ₂ et 4% Ni/ZnO.....	76
Figure II-6: Micrographie des catalyseurs 4%Ni/ZnO et 10%Ni/ZnO après calcination à	79
Figure II-7 : Micrographie des catalyseurs 4%Ni/SiO ₂ et 10%Ni/SiO ₂ après calcination à	80
Figure II-8: Spectre Infra Rouge du catalyseur 4%Ni-2%Cr /SiO ₂ calciné à 500°C.	82
Figure II-9 : Spectre Infra Rouge du catalyseur 4%Ni-2%Mn /SiO ₂ calciné à 500°C.....	82
Figure II-10 : Spectre Infra Rouge du catalyseur 4%Ni-2%Cu /SiO ₂ calciné à 500°C.....	83
Figure II-11 : Spectre Infra Rouge du catalyseur 4%Ni-2%Ce /SiO ₂ calciné à 500°C.....	83
Figure II-12 : Diffractogrammes des catalyseurs promus calcinés à 500°C.....	84
Figure II-13 : Consommation d'hydrogène (TPR) des catalyseurs :	85
Figure II-14 : Spectres de diffraction des Rayons X des catalyseurs 4% Ni-2%Cu/ZnO calciné à 500°C :  : ZnO zincite ; *: NiO.....	89
Figure II-15 : Spectres de diffraction des Rayons X du catalyseur 4(%) Ni-2%Cr/ZnO calciné à 500°C :  : ZnO zincite ; *: NiO.....	89

Figure II-16: Spectres de diffraction des Rayons X des catalyseurs 4(%) Ni-2%Mn/ZnO calciné à 500°C : ⊙: ZnO zincite ; ★ : NiMn ₂ O ₄ ; ● : NiMnO ₃	90
Figure II-17 : Profil TPR des catalyseurs promus NiO-MO/ZnO (M= Cu, Cr et Mn) : Ni-Cu/ZnO (A), Ni-Cr/ZnO (B) et Ni-Mn/ZnO (C)	91
Figure III-1 : Enthalpies libres en fonction de la température pour les réactions [26].	102
Figure III-2 : Conversion du méthane et sélectivité de CO du catalyseur 4%Ni/SiO ₂ calciné à 500°C et à 700°C en fonction de la température (m= 0.1 g, Tred= 500 °C/H ₂ , d= 1.2 L h ⁻¹ , H ₂ O/CH ₄ = 3.3)	105
Figure III-3: Conversion du méthane et sélectivité de CO du catalyseur 4%Ni/ZrO ₂ calciné à 500°C et à 700°C en fonction de la température (m= 0.1 g, Tred= 500 °C/H ₂ , d= 1.2 L h ⁻¹ , H ₂ O/CH ₄ = 3.3)	106
Figure III-4 : Evolution des conversions du méthane en fonction du temps de réaction à différentes températures avec le catalyseur 4%Ni/SiO ₂ , m= 0.1 g, Tred= 500 °C, d= 1.2 L h ⁻¹ , H ₂ O/CH ₄ = 3.3	107
Figure III-5 : Evolution des conversions du méthane en fonction du temps de réaction à différentes températures avec le catalyseur 4%Ni/ZnO, m= 0.1 g, Tred= 500 °C, d= 1.2 L h ⁻¹ , H ₂ O/CH ₄ = 3.3.....	107
Figure III-6 : Evolution des conversions du méthane en fonction du temps de réaction à différentes températures avec le catalyseur 4%Ni/La ₂ O ₃ , m= 0.1g, Tred= 500 °C,	108
Figure III-7: Evolution des conversions du méthane en fonction du temps de réaction à différentes températures avec le catalyseur 4%Ni/ZrO ₂ , m= 0.1g, Tred= 500 °C,	108
Figure III-8: Variation de la conversion méthane en fonction de la température sur des catalyseurs à base de nickel à 4%Ni, m _{cata} =0,1g, Tréd=500°C, D=1,2 l/h, H ₂ O / CH ₄ =3,3.....	110
Figure III-9 : Variation de la conversion méthane en fonction de la température sur des catalyseurs à base de nickel à 10%Ni, m _{cata} =0,1g, Tréd=500°C, D=1,2 l/h, H ₂ O/ CH ₄ =3,3.....	110
Figure III-10 : Variation de la conversion en méthane en fonction de la température de réaction des catalyseurs Ni-M/SiO ₂ (M= Ce, Cu, Cr et Mn) Tréd=500°C, d=1,2 l.h ⁻¹ , H ₂ O/CH ₄ =3,3.	113
Figure III-11: Variation de la sélectivité en monoxyde de carbone en fonction de la température de réaction des différents catalyseurs Ni-M/SiO ₂ (M=Ce, Cu, Cr et Mn), Tréd=500°C, d=1,2 l.h ⁻¹ , H ₂ O /CH ₄ =3,3.	114
Figure III-12 : Variation de la conversion en méthane en fonction de la température de réaction des catalyseurs Ni-M/ZnO (M= Cu, Cr et Mn) Tréd=500°C, d=1,2 l.h ⁻¹ , H ₂ O/CH ₄ =3,3.	116
Figure III-13 : Variation de la sélectivité en monoxyde de carbone en fonction de la température de réaction des catalyseurs Ni-M/ZnO (M=Cu, Cr et Mn), Tréd=500°C,.....	116
Figure III-14: Spectres de diffraction des Rayons X des catalyseurs à 4%NiO/ZnO (A) et à 10%NiO/ZnO (B) après réaction avec :	118
Figure III-15: Spectres de diffraction des Rayons X du catalyseur à 4%Ni/La ₂ O ₃ après réaction avec :.....	118
Figure III-16 : Profils TPO des catalyseurs :	120
Figure III-17 : Spectres de diffraction des Rayons X des catalyseurs 4%Ni-2%M/ZnO (M= Cu, Cr et Mn) après réaction, avec : I: Ni-Cu/ZnO; II: Ni-Cr/ZnO; III: Ni-Mn/ZnO	122
Figure III-18: Variation de logarithme de la conductivité électrique (σ) de NiO en fonction de 10 ⁺³ /T à différentes fréquences.	124
Figure III-19 : Variation de la permittivité ε de NiO en fonction de 10 ⁺³ /T à différentes fréquences.	125
Figure III-20: Les caractéristiques I-V de NiO dans NaOH (0,5 M) sous barbotage d'azote : 5 mV/s. En insertion la variation de I ² sous illumination en fonction du potentiel.	126
Figure III-21: La variation de I ² sous illumination en fonction du potentiel I-V de ZnO dans NaOH (0,5M) sous barbotage d'azote : 5mV/s.....	127

Liste des Tableaux

<i>Tableau I-1 : Procédés de production du gaz de synthèse à partir du méthane.</i>	29
<i>Tableau I-2 : Caractéristiques électroniques des semi-conducteurs usuels en photo-catalyse en solution aqueuse.</i>	43
<i>Tableau II-1 : Composition des solides préparés par imprégnation, T_{calcination}=500 °C.</i>	69
<i>Tableau II-2: Surfaces spécifiques des supports et des catalyseurs imprégnés à 4%Ni et à 10%Ni, T_{calcination}=500 °C.</i>	70
<i>Tableau II-3: Identification des espèces présentes dans les supports par spectroscopie infra rouge.</i>	71
<i>Tableau II-4: Identification des espèces présentes dans les catalyseurs calcinés à 500°C par spectroscopie infra rouge.</i>	72
<i>Tableau II-5: Analyse DRX des supports et des catalyseurs calcinés à 500°C.</i>	75
<i>Tableau II-6: Réduction à température programmée sous hydrogène des catalyseurs après calcination.</i>	78
<i>Tableau II-7 : Composition et surfaces spécifiques des solides promus préparés par imprégnation, calcinés 500°C.</i>	81
<i>Tableau II-8: Réduction à température programmée sous hydrogène des catalyseurs après calcination.</i>	87
<i>Tableau II-9 : Composition des solides promus préparés par imprégnation : T_{calcination}=500 °C.</i>	87
<i>Tableau II-10 : Identification des espèces présentes dans les catalyseurs calcinés à 500°C par spectroscopie infra rouge.</i>	88
<i>Tableau II-11 : Réduction à température programmée sous hydrogène des catalyseurs Ni-M/ZnO après calcination.</i>	92
<i>Tableau III-1: Conditions opératoires des trois séries.</i>	104
<i>Tableau III-2: Performances catalytiques des solides 4%Ni/support, à 650 °C.</i>	112
<i>Tableau III-3: Performances catalytiques des solides 10%Ni /support à 650 °C.</i>	112
<i>Tableau III-4 : Performances catalytiques des solides promus 4%Ni-2%M/SiO₂ (M=Ce, Cu, Cr et Mn) à 650°C.</i>	115
<i>Tableau III-5 : Performances catalytiques des solides promus 4%Ni-2%M/ZnO (M= Cu, Cr et Mn) à 650°C.</i>	117
<i>Tableau III-6 : Analyse DRX des catalyseurs à 4% Ni calcinés à 500°C après réaction.</i>	119
<i>Tableau III-7 : Analyse DRX des catalyseurs à 10% Ni calcinés à 500°C après réaction.</i>	119
<i>Tableau III-8 : Perte en masse et les températures correspondantes enregistrés en présence des solides Ni (4 et 10%) /ZrO₂ et Ni (4 et 10%)/La₂O₃.</i>	120
<i>Tableau III-9 : Phases de diffraction des rayons X après réaction.</i>	121
<i>Tableau III-10: Propriétés électrique et photo-électrochimique des oxydes NiO et ZnO.</i>	133

LISTE D'ABREVIATIONS :

VRM : vaporeforage du méthane.

WGSR : réaction de conversion du gaz à l'eau

PEC: photo-électrochimique

SC : semi-conducteur

BV: bande de valence

BC : bande de conduction

BC-ZnO : Bande de conduction de l'oxyde de zinc.

BC-NiO : Bande de conduction de l'oxyde de nickel.

BV-ZnO : Bande de valence de l'oxyde de zinc.

BV-NiO : Bande de Valence de l'oxyde de nickel

UV : Ultraviolet

(e^-/h^+): électron/ trou

Eg: bande de gap

Eg : énergie de la bande interdite.

RCS: région de la charge spatiale

Vbp: potentiel de la bande plate

ZCE : zone de charge espace

EF : niveaux de Fermi

Red : Réducteur.

Ox : Oxydant.

Eox/red : Potentiel du couple redox

h ν : Photon de lumière.

e^-_{BC} : Electron dans la bande BC.

t^+_{BV} : Trous dans la bande BV.

d : Taille du cristallite.

L : Longueur de diffusion.

λ : Longueur d'onde.

α : Coefficient d'absorption.

ECS : Electrode de référence au calomel saturé.

ET : Electrode de travail.

ENH : Electrode normale à hydrogène.

CE : Contre électrode.

σ : Conductivité.

k : Constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$).

I-V : Courbe Intensité-Potentiel.

W : longueur

$l = 1/\alpha$ la profondeur de pénétration

ΔV : potentiel de jonction.

e : Charge de l'électron.

I : Densité de courant.

T : Température absolue.

V : Potentiel d'électrode (par rapport à une électrode de référence).

W : Largeur de la zone de charge d'espace, zone de pliage.

I_{ph} : Photopotential.

ϵ : Constante diélectrique

ϵ_0 : constant diélectrique du vide ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C.V.m}^{-2}$)

m : Masse de l'échantillon (g)

N_0 : la densité effective d'électrons,

N_D : densité des donneurs.

Introduction Générale

INTRODUCTION

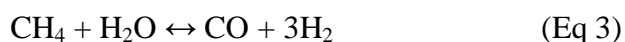
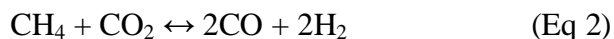
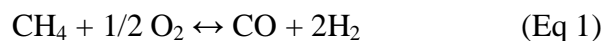
Les problématiques énergétiques actuelles nous mènent à considérer et à exploiter toutes les sources et tous les vecteurs d'énergie possibles. Nous ne pouvons aujourd'hui nous passer des énergies fossiles : le pétrole et le gaz représentent encore 80 % de la consommation d'énergie.

Parmi les sources d'énergie intéressantes de ce siècle, figure l'hydrogène qui continue à séduire la recherche. L'utilisation de l'hydrogène comme énergie est plus que jamais étudiée sous tous les angles. Il est intéressant dans le sens où il permet de produire de la chaleur par combustion directe mais aussi de l'électricité dans les piles à combustibles (PAC), avec comme seul résidu de l'eau. Par ailleurs, l'hydrogène peut être produit à partir de combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon), à partir de l'eau par électrolyse, photo électrolyse ou dissociation thermochimique. Actuellement, les hydrocarbures avec la prédominance du gaz naturel assurent plus de 90% de la fabrication traditionnelle de l'hydrogène. De nombreux travaux sont donc menés pour produire de l'hydrogène à partir du reformage du méthane.

Le vaporeformage du méthane est généralement réalisé en présence de catalyseurs à base de nickel et de métaux nobles. Les catalyseurs à base de nickel sont les plus actifs mais aussi les plus sensibles au dépôt de carbone. Leur stabilité dépend de la nature et de la composition du support.

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

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



La réaction 1 a l'avantage de conduire à un gaz de synthèse présentant un rapport H₂/CO égal à 2. Cette composition convient particulièrement à la production d'hydrocarbures à poids moléculaire élevé (synthèse Fischer-Tropsch).

INTRODUCTION GENERALE

Le reformage à sec du méthane (Eq 2) revêt un certain intérêt écologique car il consomme deux gaz à effet de serre CH_4 et CO_2 . La composition du gaz de synthèse produit par cette réaction correspond à un rapport $\text{H}_2/\text{CO}=1$.

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

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

INTRODUCTION GENERALE

OBJECTIF DU TRAVAIL

Notre objectif dans ce travail est le développement de catalyseurs de moindre coût et très efficaces dans la réaction de vaporeformage pour la production du gaz de synthèse et de l'hydrogène.

► **Le chapitre I** est consacré à l'étude bibliographique. Dans une première partie, on rappelle quelques notions sur la production d'hydrogène comme source d'énergie. Dans une deuxième partie on aborde la réaction de vaporeformage du méthane et en dernier il sera question de la réaction de production de l'hydrogène par photochimie.

► **Le chapitre II** traite de la méthode de préparation des précurseurs catalytiques et présente les résultats des caractérisations de nos échantillons, par différentes techniques d'analyses physiques et chimiques ainsi qu'une discussion de ces résultats.

► **Le chapitre III** est consacré à l'étude des différents systèmes catalytiques en vaporeformage. D'une part, l'influence des différents paramètres de prétraitement et de réaction, sur l'activité, la sélectivité vers l'hydrogène et la stabilité des solides a été examinée. D'autre part, nous avons déterminé les différents paramètres diélectriques pour la réaction de production d'hydrogène par photochimie et nous avons étudié l'influence du pH et de la température, sur le système catalytique retenu pour cette étude.

Nous terminerons par une conclusion générale.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Chapitre I

I.1. INTRODUCTION

L'énergie est aujourd'hui un problème majeur pour notre civilisation : la demande croissante nous conduit vers un épuisement certain des ressources naturelles, alors que nous en sommes plus que jamais dépendants. C'est pourquoi il faut trouver des alternatives crédibles pour les années futures. Nous assistons ainsi depuis quelque temps au développement de nouveaux moyens de production dits « propres ». En effet, l'environnement est également au cœur de nos préoccupations, du fait d'un problème de pollution sans précédent causée par une utilisation exagérée des ressources.

La croissance de la consommation énergétique et les risques environnementaux associés ont pris une importance tout à fait particulière. Quelle solution apportée à la pénurie du pétrole qui progressivement s'installe et à un changement climatique préoccupant, causé par les émissions croissantes de gaz à effet de serre. Cette solution n'est pas unique ; si le recours aux énergies renouvelables semble présenter de nombreux avantages de par leur disponibilité et leur quasi neutralité en termes de pollution, la valorisation du gaz naturel pour produire du gaz de synthèse et notamment de l'hydrogène via le reformage du méthane sur des catalyseurs appropriés connaît ces dernières années un regain d'intérêt.

La synthèse bibliographique que nous présentons comportera deux parties. Une première partie relative à l'utilisation et à la transformation du gaz naturel via la réaction de vaporeformage et une deuxième partie qui concerne la photocatalyse.

I.2. UTILISATION DES ENERGIES RENOUVELABLES

D'une façon générale, les énergies renouvelables sont des modes de production d'énergie utilisant des forces ou des ressources dont les stocks sont illimités : l'eau des rivières faisant tourner les turbines d'un barrage hydroélectrique, le vent brassant les pales éoliennes, la lumière solaire excitant les photopiles, mais aussi l'eau chaude des profondeurs de la terre alimentant des réseaux de chauffage. Il ne faut pas oublier les végétaux, comme la canne à sucre ou le colza, grâce auxquels on peut produire des carburants automobiles ou des combustibles pour des chaudières très performantes. Toutes ces énergies constituent les énergies renouvelables (ER). En plus de leur caractère illimité, elles sont peu ou pas

polluantes. Le solaire, l'eau et la géothermie ne rejettent aucune pollution, lorsqu'elles produisent de l'énergie. La combustion et la biomasse produisent certains gaz polluants, mais en moindre quantité que les carburants fossiles, tels que le charbon et le fioul.

Le faible impact des (ER) sur l'environnement en fait des énergies d'avenir aussi face au problème de la gestion des déchets du nucléaire voire, l'abondance de cette énergie et aux émissions de gaz à effet de serre. La consommation d'énergie ne cesse d'augmenter, il semble néanmoins peu probable que les énergies renouvelables remplacent les autres ressources énergétiques dans un proche avenir. Leurs contributions réelles à la demande d'énergie globale restent modestes si on les compare à l'utilisation des énergies fossiles. Selon le rapport sur la demande mondiale d'énergie, seulement 14% des énergies renouvelables, dont 9,5% de la biomasse et 6% de l'énergie nucléaires sont utilisées [1].

1.3. L'HYDROGENE COMME SOURCE D'ENERGIE.

1.3.1. Introduction :

L'hydrogène, si on peut dire, déchaîne les passions tant du côté des scientifiques que du côté des industriels. Certains voient, en effet, en lui la solution ultime pour tous les problèmes environnementaux et énergétiques à venir, tandis que d'autres estiment qu'il ne s'agit que d'une vaine espérance, les retombées probables ne pouvant intervenir que dans un siècle au minimum.

Le principal avantage de l'introduction du combustible hydrogène est d'ordre environnemental. La lutte contre le changement climatique et la raréfaction du pétrole imposent de se tourner vers des sources d'énergie alternatives (figure I-1).

L'hydrogène occupe une place prépondérante dans l'activité industrielle mondiale. Ce gaz est utilisé en grande quantité par l'industrie pétrochimique principalement pour la désulfuration des carburants et par l'industrie chimique pour la synthèse de l'ammoniac, pour la production de méthanol et d'acide chlorhydrique. L'industrie agroalimentaire (hydrogénation des graisses et des huiles), l'électronique (semi-conducteurs), la métallurgie sont également de grandes consommatrices d'hydrogène.

Pour palier à l'épuisement des combustibles fossiles, l'hydrogène est désormais amené à devenir un vecteur énergétique en complément de l'électricité.

De nos jours l'hydrogène est produit à 96% à partir d'énergie fossile, et le gaz naturel est, de loin, la matière première la plus utilisée. Le reformage du gaz naturel à la vapeur d'eau (vaporeformage) constitue le procédé le plus économique.

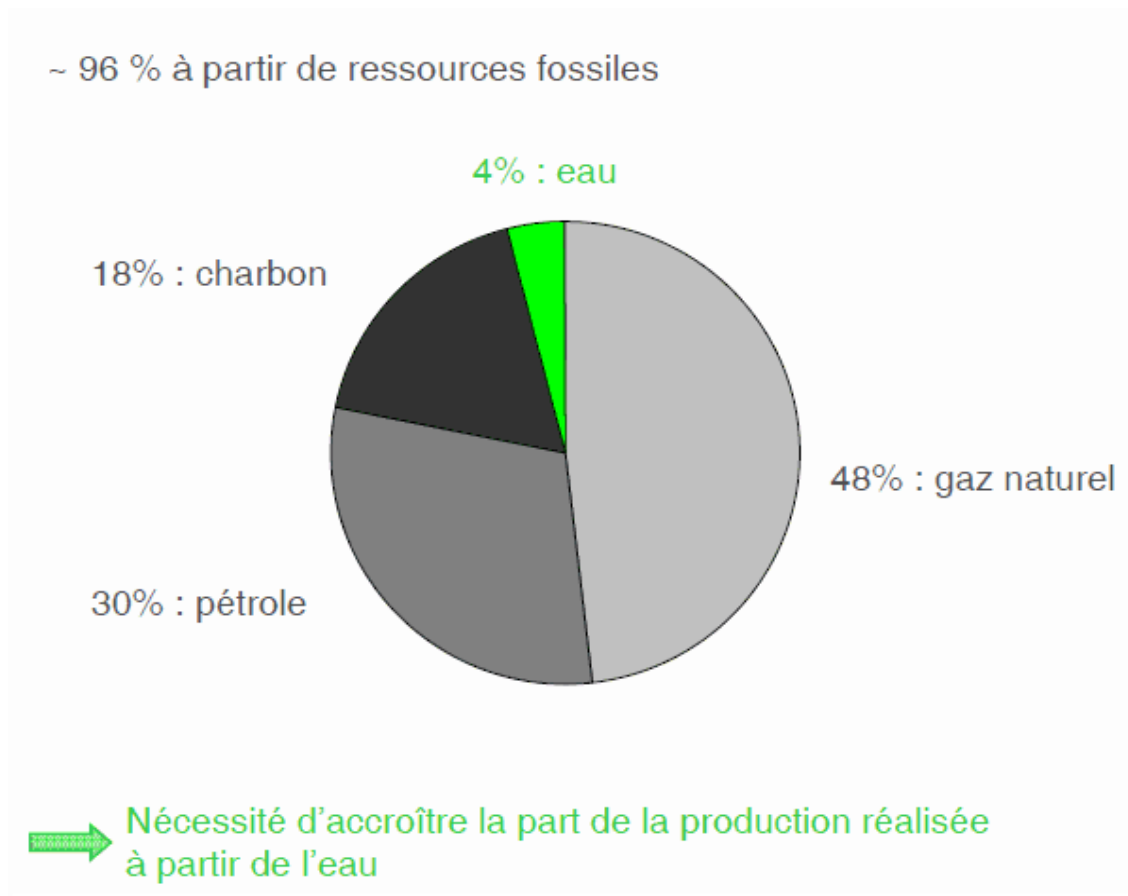


Figure I-1 : Principales origines de l'hydrogène produit dans le monde.

1.3.2. Production de l'hydrogène :

Le choix des méthodes de production changera selon la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité d'hydrogène exigée et la pureté souhaitée de l'hydrogène. Les chercheurs et les industriels développent un éventail de processus pour produire l'hydrogène de manière économiquement et écologiquement satisfaisante. Ces processus peuvent être séparés en quatre groupes de technologies :

- les technologies thermochimiques ;
- les technologies nucléaires ;
- les technologies électrolytiques ;
- les technologies photolytiques

Toutes les ressources d'énergies, renouvelables et non-renouvelables, sont envisagées pour permettre la production d'hydrogène, qui doit à terme permettre la satisfaction de la demande en énergie sans peser sur le futur environnemental de notre planète (figure I-2).

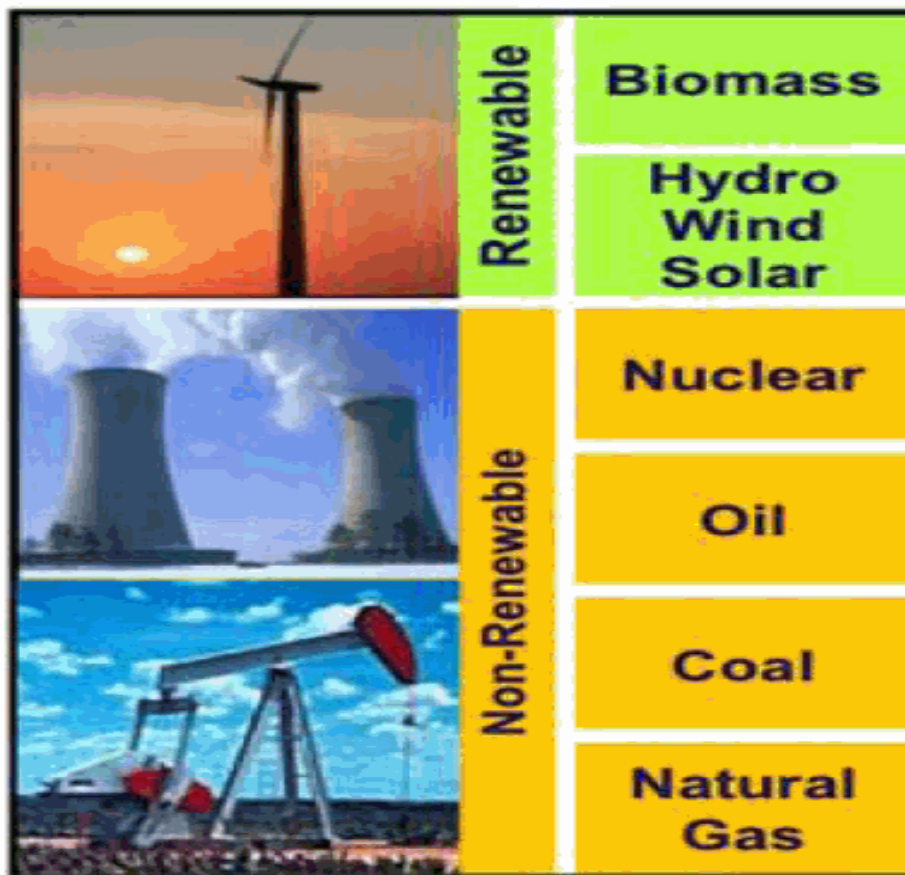


Figure I-2: Production d'hydrogène à partir d'énergie renouvelable et non renouvelable.

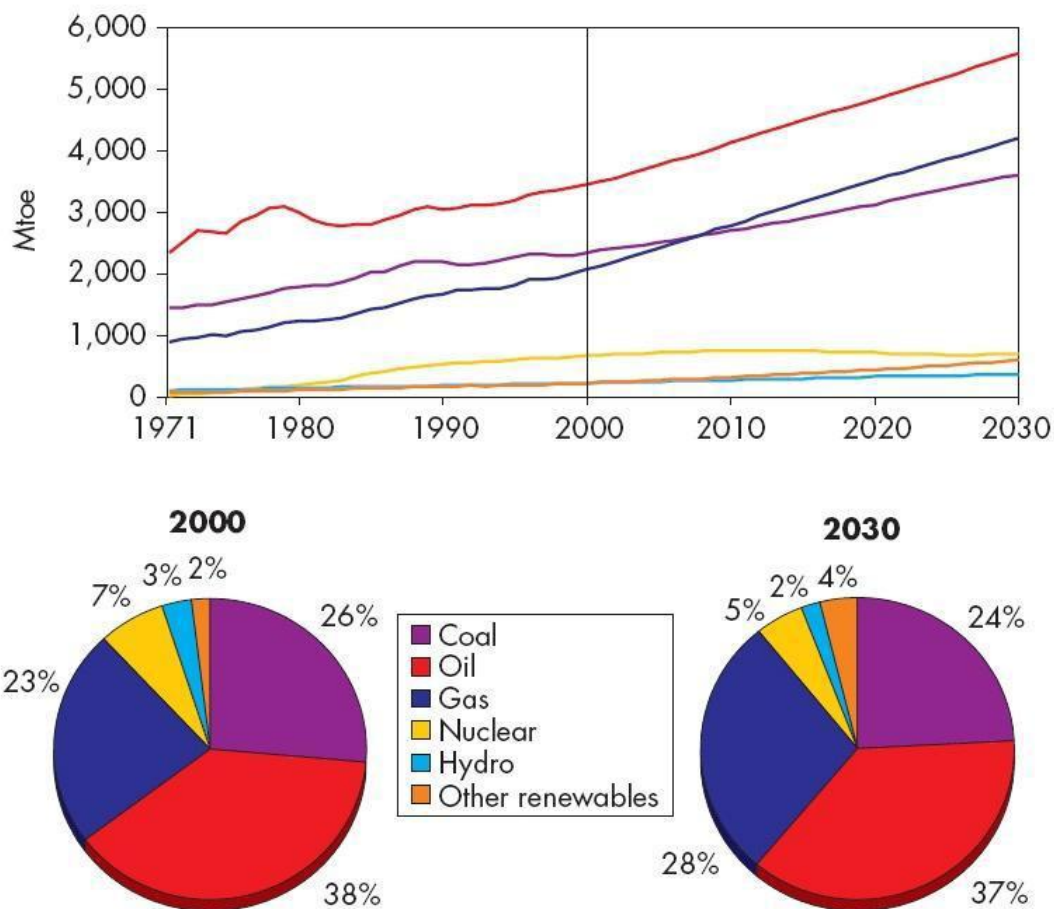


Figure I-3 : Evolution de la demande mondiale en énergie sur les trente prochaines années en mégatonnes équivalent pétrole (AIE - 2002).

1.3.2.1 Les technologies thermochimiques de production :

La production d'hydrogène à partir de carburants fossiles est aujourd'hui la plus répandue, mais elle ne pourrait constituer une solution à long terme au vu de la durée de vie limitée de ces carburants (figure I-1). Elle pourrait donc seulement constituer une solution à moyen terme. De plus cette technique génère du CO₂. Actuellement, 48% de l'hydrogène mondial est produit à partir du gaz naturel, 30% du pétrole (la plupart du temps consommé dans les raffineries), 18% du charbon, et seulement les 4% restants proviennent de l'électrolyse de l'eau.

On distingue cinq processus au sein des technologies thermochimiques de production : le vaporeformage du gaz naturel, l'oxydation partielle, le reformage autotherme, la gazéification du charbon et le reformage de la biomasse.

1.3.2.1.1. Le vaporeformage :

Le vaporeformage consiste à faire réagir un hydrocarbure avec la vapeur d'eau sur un catalyseur. Il est surtout réalisé avec des hydrocarbures légers, le méthane en particulier, composante essentielle du gaz naturel. Le gaz naturel contient aussi du CO₂ et du soufre. Le procédé de vaporeformage se sépare alors en deux réactions : la première est la réaction du méthane avec l'eau qui produit du CO et de l'hydrogène, la seconde est la réaction de Water Gas Shift entre l'eau et le CO qui produit du CO₂ et du H₂. La première réaction du reformage est une réaction endothermique, elle a lieu vers 800-900°C pour une pression de 25 bars, celle-ci donne un gaz riche en CO et en H₂ contenant aussi du CO₂. La seconde réaction due à la nécessité d'éliminer le CO est en général réalisée en deux étapes, réactions de haute température et de basse température Shift vers 400 et 200°C. On obtient alors un gaz avec essentiellement H₂, CO₂, H₂O, un peu de CO et du CH₄.

1.3.2.1.2. L'oxydation partielle :

L'oxydation partielle consiste en une réaction entre un carburant (gaz naturel, hydrocarbures légers, voire le charbon) et de l'oxygène. Suite à la présence de monoxyde de carbone, celle-ci est suivie d'une purification du gaz. Elle peut être réalisée avec des hydrocarbures plus lourds que ceux utilisés dans le vaporeformage. Le carburant doit être purifié : il doit être purifié de son soufre, ce qui peut être fait avant ou après la réaction d'oxydation, puis du CO₂ et du CO. Ce procédé est arrivé à maturité. La première réaction (celle d'oxydation) a généralement lieu à haute température et pression ; elle est exothermique. Elle est ensuite suivie des réactions de Water Gas Shift et des techniques de purification.

1.3.2.1.3. Le reformage autotherme :

Le reformage autotherme est une combinaison de l'oxydation partielle et du vaporeformage, le carburant étant mélangé avec de l'air et de l'eau. L'oxydation partielle étant exothermique, il y a dégagement de chaleur qui est utilisée ensuite par le vaporeformage, réaction endothermique. Au final, il n'y a pas besoin d'apporter de chaleur. S'en suit

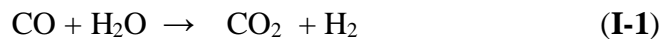
également une purification par les réactions de Water Gas Shift. On atteint une très bonne efficacité et plusieurs carburants peuvent être utilisés : le gaz naturel, le méthanol ou des hydrocarbures. C'est ce procédé qui est envisagé dans le futur pour les applications automobiles pour un reformage embarqué.

1.3.2.1.4. La gazéification du charbon :

Cette technique fut la source principale de production d'hydrogène avant le reformage, mais elle n'est aujourd'hui plus utilisée qu'en Afrique du Sud et en Chine. Elle n'est en effet intéressante que lorsque les prix du pétrole et du gaz sont trop élevés. Cependant, progressivement ce processus de production révèle de l'importance : il y a co-production d'électricité, d'hydrogène et de carburants liquides. Concernant le principe, il y a mélange du charbon avec de l'eau et de l'air à 1000°C et sous haute pression, ce qui permet d'obtenir un gaz contenant en majorité du CO et de l'hydrogène. L'élimination du monoxyde de carbone se fait grâce à la réaction de Water Gas Shift, le CO₂ formé étant ensuite dissous.

1.3.2.1.5. Procédés de purification de l'hydrogène :

Tous les procédés gazéification et de reformage produisent un mélange composé d'hydrogène et de CO (gaz de synthèse) et du CO₂. Le CO peut être valorisé en tant que tel en chimie, par exemple pour produire du polyuréthane, ou converti en CO₂ par une réaction supplémentaire de déplacement à l'eau :



qui produit une molécule d'hydrogène en plus. Pour une production « d'hydrogène propre » il serait donc nécessaire d'associer une séquestration du CO₂, ce qui est aisément réalisable dans le cas d'une production centralisée que dans le cas de petits reformeurs utilisés dans les véhicules.

Il s'ensuit une étape de purification par l'un des trois grands procédés présentés dans la figure 3 selon la pureté souhaitée du produit final :

- ❖ distillation cryogénique : condensation, distillation, absorption.
- ❖ séparation par membrane, qui permet d'obtenir de l'hydrogène pur à 98%.
- ❖ Pressure Swing Adsorption (PSA) permet d'obtenir de l'hydrogène pur à 99,99%.

1.3.2.1.6. L'électrolyse de l'eau : une solution « durable »

Il y a tout d'abord l'électrolyse de l'eau, découverte dès 1806. Elle représente aujourd'hui la solution la plus « durable » de production d'hydrogène. L'eau reste à la fois la principale source d'hydrogène et la plus disponible. La cellule d'électrolyse est constituée par deux électrodes (anode et cathode) qui jouent le rôle de conducteurs électriques. Les deux électrodes sont reliées à un générateur de courant continu et séparées par un électrolyte, un milieu conducteur ionique. Deux technologies sont actuellement utilisées :

◇ L'électrolyse alcaline avec l'utilisation comme électrolyte, d'une solution alcaline conductrice d'ions pour la dissociation de l'eau.

◇ L'électrolyse PEM qui utilise un électrolyte solide à membrane polymère échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane) (Figure I-5) à la place d'un électrolyte liquide (électrolyse alcaline).

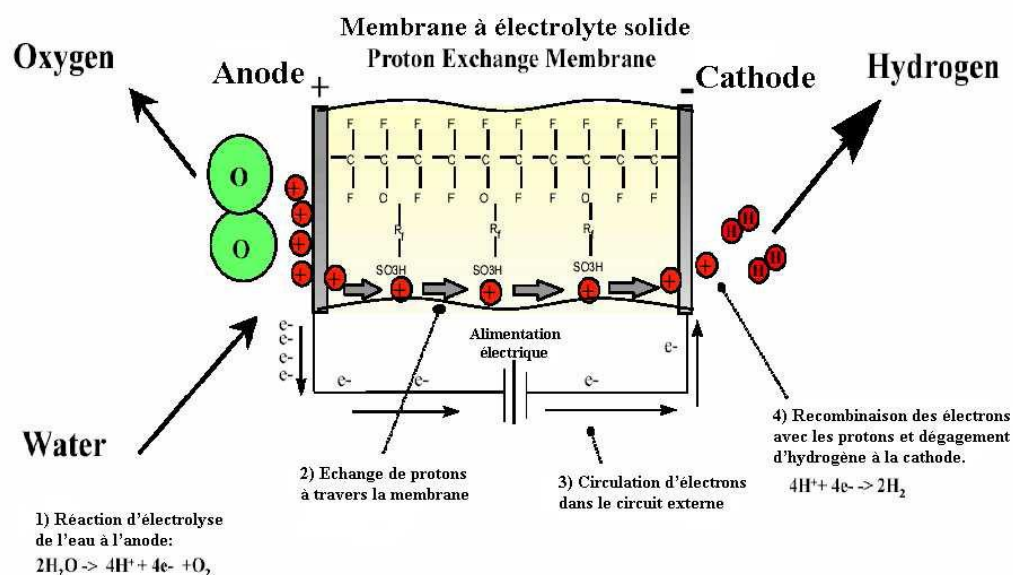


Figure I-4: Fonctionnement d'une électrolyse PEM

Les méthodes de production d'hydrogène que nous avons vu jusque là produisent l'essentiel de l'hydrogène mondial. Comme nous l'avons rapporté précédemment, on observe que l'hydrogène qui est censé nous aider à lutter pour trouver des énergies renouvelables est à 96% produit à partir d'énergies non renouvelables et les 4% restants sont produits à partir d'électricité qui peut très bien elle même provenir d'énergies non renouvelables. Outre cela, beaucoup de ces méthodes entraînent le rejet dans l'air de gaz à effet de serre comme le CO_2 ,

et limitent donc le principe écologique de l'hydrogène souvent vanté par les médias. L'hydrogène n'est donc pas une source d'énergie à part entière puisqu'il nécessite de l'énergie pour sa production : c'est un vecteur énergétique et il ne sera donc écologique que si l'énergie utilisée pour en produire est elle-même écologique. L'hydrogène tel que nous le connaissons actuellement ne résout donc rien, cependant beaucoup de projets sérieux à l'étude permettent d'imaginer un « futur à l'hydrogène ».

I.4. LE GAZ NATUREL

I.4.1. Réserves et consommation :

Considéré comme la principale solution de rechange au pétrole, il est de plus en plus convoité par les pays développés, soucieux d'assurer leur sécurité énergétique. Les réserves mondiales prouvées ont plus que doublées au cours des vingt dernières années et s'élevaient en 2000 à 150,19 trillions de mètres cubes [2]. On estime qu'une quantité significative de gaz naturel reste encore à découvrir et qu'ainsi les réserves mondiales en gaz naturel excèdent très probablement celles conjuguées du charbon et du pétrole [3], notamment grâce à la découverte de nouvelles sources telles que les hydrates de méthane.

Le gaz naturel, matière fossile abondante, composé majoritairement de méthane, n'est classé comme source d'énergie qu'au troisième rang mondial après le pétrole et le charbon, malgré ses réserves très abondantes. Son utilisation connaît une forte progression depuis les années 70. La répartition géographique du gaz naturel est représentée sur la figure I-5 [4].

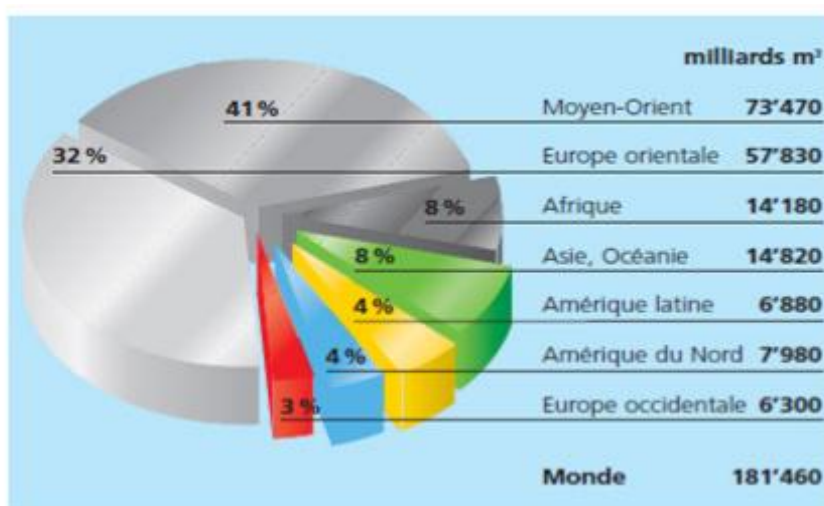


Figure I-5: Répartition géographique des réserves de gaz naturel en 2007[4].

Les différentes estimations des réserves ne sont valables que dans le cas d'un maintien des rythmes de production actuels. Or, selon le scénario construit par l'AIE (Agence Internationale de l'Energie) (figure I-3), la consommation d'énergie devrait augmenter plus fortement d'ici 2030 qu'au cours des trois dernières décennies (60 % au niveau mondial) (Clerc - 2004).

Du point de vue géostratégique, il existe un fort déséquilibre entre les régions disposant de gaz naturel et celles de consommation (figure I-6). Les gisements de gaz sont en effet majoritairement situés dans les zones éloignées des pays les plus consommateurs avec environ 25% des réserves situées en mer. De plus, les nouvelles découvertes gazières ont été faites largement dans les pays en voie de développement et peu dans les pays industrialisés. Selon l'Association pour l'étude du pic pétrolier et gazier (Aspo), le pic de la production mondiale de gaz interviendra environ 20 ans après celui du pétrole. C'est le véritable enjeu mondial de ces dernières années et dans le futur proche.

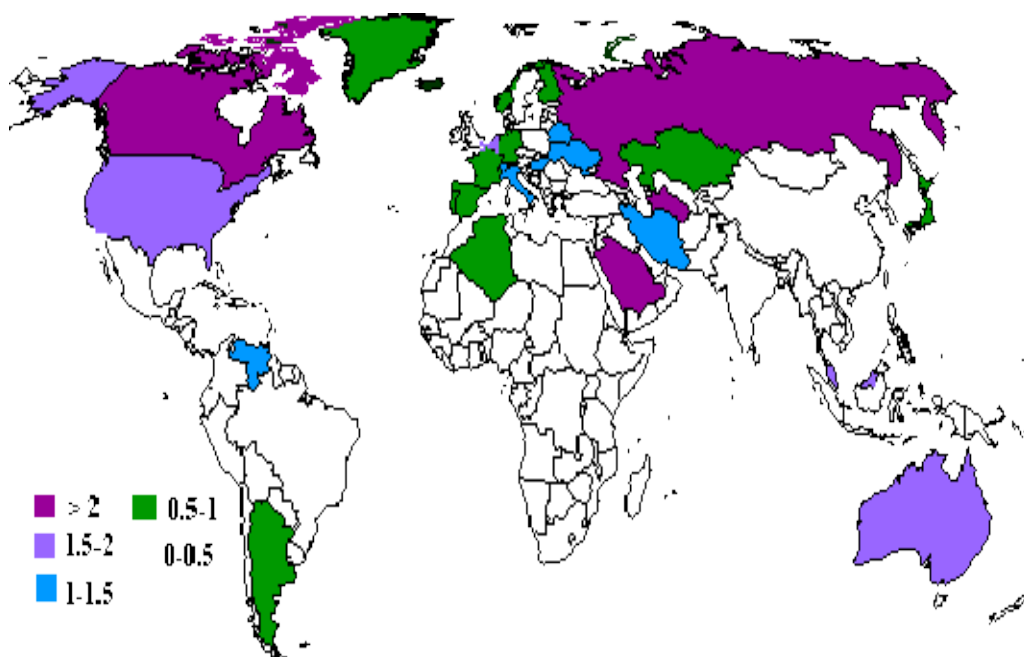


Figure I-6: Consommation moyenne annuelle par personne de gaz naturel en équivalent tonne de pétrole

Source : Secrétariat de la CNUCED selon des données de BP Amoco, Statistical Review of World Energy

Pour le gaz naturel, le problème des ressources ne se pose pas à l'horizon des 20 à 30 prochaines années. Les ressources de gaz naturel restant à découvrir sont encore considérables.

I.4.2. Les différentes voies de transformations du gaz naturel (méthane) :

La transformation directe du méthane en produits de base pour l'industrie pétrochimique a fait l'objet de nombreux travaux de recherches ces deux dernières décennies. Les résultats obtenus sont encore insuffisants pour concurrencer les produits issus du pétrole. Ainsi, pour le couplage oxydant du méthane en éthane et éthylène, le meilleur rendement obtenu ne dépasse pas 30% [5,7] et pour la transformation directe du méthane en méthanol [8,9] et en formaldéhyde [10], les résultats sont encore très insuffisants. Les procédés industriels pour la production des cyanures d'hydrogènes [11] à partir du méthane et l'ammoniac (Degussa) ou l'ammoniac et l'oxygène (Andrusso) et par pyrolyse de l'éthylène [12] sont par contre valables mais nécessitent des conditions de travail très sévères (température supérieure à 1027°C).

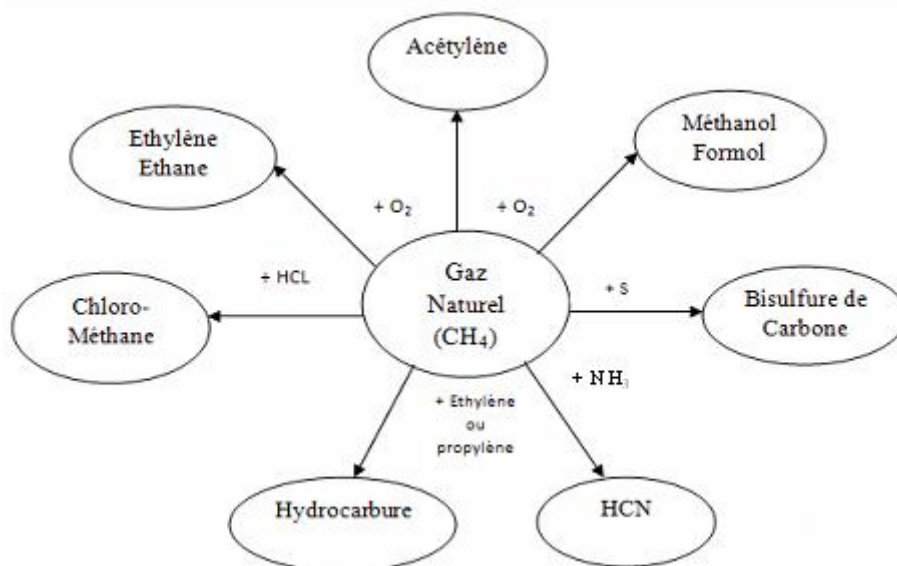


Figure I-7 : Différentes voies de conversion directe de méthane [13].

Actuellement, la seule voie, économiquement intéressante pour la valorisation du méthane, passe par la formation du gaz de synthèse (H₂ + CO). Ce dernier trouve de nombreuses applications dans les industries chimiques : synthèse de méthanol, d'ammoniac et de fibres textiles. Il peut être également utilisé en l'état comme combustible dans une pile à combustible ou être traité pour séparer l'hydrogène. Sa transformation en carburant liquide est conduite par synthèse Fischer-Tropsch, du nom de deux chimistes allemands ayant obtenu du carburant à partir de charbon en 1923.

L'ensemble des produits dérivés du gaz de synthèse et présentant un intérêt industriel certain est représenté sur la figure I-8.

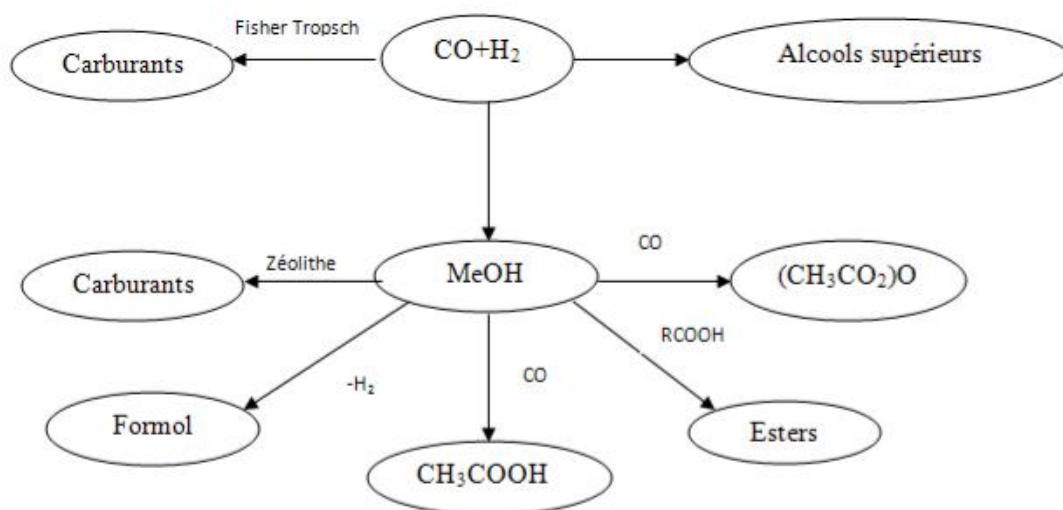


Figure I-8 : Gaz de synthèse et ses applications (conversion indirecte du méthane).

Le gaz de synthèse peut être produit par les différents procédés, mettant en jeu le méthane décrit dans le tableau I-1 [14]. Il peut être obtenu par vaporeformage, reformage à sec, oxy-reformage ou reformage autotherme du méthane [15,16]. Il varie selon le procédé de production utilisé [15-17].

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

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

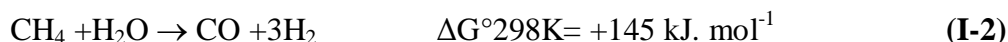
Procédé	Réaction	$\Delta H_{298\text{K}}$ (kJ/mol)
Reformage sec (CH_4/CO_2)	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (1)	247
Vaporeformage ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (2)	206
Oxy-reformage (CH_4/O_2)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

Les procédés de vaporeformage et de reformage autotherme de synthèse sont bien maîtrisés et emploient des méthodes de purification telles que l'adsorption (PSA Pressur Swing Adsorption).

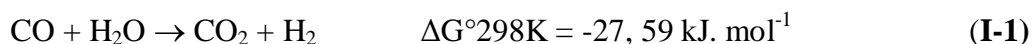
Toutefois, le vaporeformage du méthane reste le procédé le mieux maîtrisé industriellement.

PARTIE A : VAPOREFORMAGE DU METHANE

La production du gaz de synthèse via le procédé du vaporeformage du méthane (VRM) reste un problème d'actualité car elle constitue la principale voie de valorisation industrielle du gaz naturel [17-20]. La réaction du gaz naturel avec l'eau, favorisée au plan thermodynamique permet d'obtenir le gaz de synthèse selon les deux réactions :



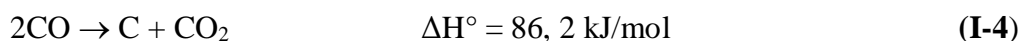
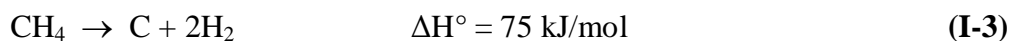
Cette réaction est accompagnée de la réaction de conversion du monoxyde de carbone appelée Water Gas Shift:



Ces réactions conduisent à un mélange de gaz riche en hydrogène dans lequel le rapport H_2/CO est supérieur à 3. La première étude détaillée de la réaction de vaporeformage du méthane a été publiée en 1924 [21]. En 1930, cette réaction a été utilisée pour la première fois à l'échelle industrielle. De nombreuses usines ont été alors construites à travers le monde.

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

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



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

Les catalyseurs les plus couramment utilisés dans le reformage du méthane sont des catalyseurs supportés, généralement constitués d'un métal ou d'oxyde métallique déposé sur un support réfractaire stable dans les conditions opératoires qui sont très sévères avec des températures de réaction très élevées. Dans les réactions de reformages du méthane, la phase

active est constituée d'espèces métalliques réduites [22]. La recherche et l'innovation dans la préparation des catalyseurs demeurent importantes au niveau mondial [23]. La majorité des études réalisées dans ce domaine sont consacrées à l'amélioration des systèmes catalytiques existants.

A.1. NATURE DU METAL

Il est bien établi dans la littérature que les catalyseurs à base de métaux nobles tels que Pt [24], Pd [25], Rh [26], Ru [27], Ir [28], Ni [29] sont très actifs et stables pour catalyser les réactions de reformage du méthane. Toutefois, le rhodium reste le métal le plus performant et diminue sensiblement la tendance à la désactivation par dépôt de coke [30-32]. Par ailleurs, les catalyseurs à base de métaux de transition, en particulier Ni, Fe et Co [24,33-35] s'avèrent aussi être très actifs et sélectifs dans les réactions de reformage du méthane. Leur faible coût comparé à celui des métaux nobles les rend encore plus attrayants [36]. Toutefois, les systèmes catalytiques à base de nickel déposé sur différents supports (α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, SiO₂, MgO....) restent de loin les plus utilisés grâce à leur stabilité dans le temps dans un domaine de température supérieur à 750°C [37,38]. Néanmoins, le seul inconvénient majeur rencontré avec ces catalyseurs est la vitesse de formation de carbone très élevée notamment quand le nickel est déposé sur un support tel que l'alumine Al₂O₃ [15,39].

J.R.Rostrup.Nielsen et coll. ont classé par ordre décroissant les métaux nobles et les métaux de transition selon leur activité spécifique en vaporeformage du méthane (VRM) [40]:



L'addition de MgO sur les catalyseurs Ni/ Al₂O₃ [41,42] font d'eux de meilleurs catalyseurs. Lors de l'étude de la réaction CH₄/H₂O sur des catalyseurs NiO/ α -Al₂O₃ faiblement chargés en nickel avec des surfaces spécifiques très faibles (< 8 m²/gcat), Salhi et coll. [43] a montré que ces systèmes sont très actifs et stables dans un domaine de température (600°C-900°C). Il a également montré une nette augmentation de l'activité catalytique ainsi qu'une meilleure stabilité dans le temps de ces solides par ajout du cérium en faible quantité (2,5%) [37]. Ce résultat a été attribué aux particules métalliques de nickel fortement dispersées et en interaction avec le cérium. Ces interactions empêcheraient les particules de nickel de s'agglomérer en gros agrégats, sièges d'un dépôt de coke.

Par ailleurs, l'introduction du ruthénium en très faible quantité (< 0,5%) sur des catalyseurs NiO/Al₂O₃ et NiO/MgAl₂O₄ améliore sensiblement les performances catalytiques des solides

et diminue fortement le dépôt de coke. Ce résultat serait attribué à la dispersion élevée du ruthénium sur le support qui assisterait la réduction de l'oxyde de nickel NiO [44].

Hegarty et coll. [45] ont étudiés une série de catalyseurs faiblement chargés 1% de Co, Cu, Fe, Ni, Pd et Pt déposé sur ZrO₂, entre 400-800°C, ils ont trouvé que seul Pt, Pd et Ni été les plus actifs. Les tests de stabilité à 800°C ont montré que l'échantillon de Pt était le seul catalyseur stable.

A.2. INFLUENCE DU SUPPORT.

Le choix du support est aussi important que celui du métal. Le support facilite la formation de fines particules métalliques, permet une meilleure dispersion de la phase active et de ce fait offre une grande surface catalytique. Le support n'est pas nécessairement inerte, il peut induire dans certains cas des interactions métal-support qui peuvent affecter positivement l'activité des catalyseurs [46].

Les catalyseurs industriels les plus couramment utilisés sont des catalyseurs à base de nickel supportés sur Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₄, ou bien une de leur combinaison.

N. Laosirijana et coll [47] ont étudié des catalyseurs à base de nickel déposé sur différents supports (CeO₂, Ce-ZrO₂ et Al₂O₃) appliqués à la réaction de vaporeformage du méthane. Ils ont montré que le catalyseur Ni/Ce-ZrO₂ (avec un rapport Ce/Zr=3/1) présente les meilleures performances catalytiques : activité catalytique élevée, grande stabilité et meilleure résistance au frittage et par conséquent au dépôt de coke. Ce résultat a été lié aux particules de cérium qui augmentent d'une part, la surface spécifique du matériau catalytique, et d'autre part, créent des interactions Ni-Ce à l'interface du support qui empêcheraient le dépôt de coke sur les particules de Ni.

La réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau menée par Y. Matsumura et coll [48] sur une série de catalyseurs à base de nickel supporté respectivement SiO₂, Al₂O₃ et ZrO₂, a montré que le catalyseur Ni/ZrO₂ présente l'activité catalytique la plus élevée dès 500°C contrairement au catalyseur Ni/SiO₂ qui connaît une désactivation rapide liée à la réoxydation par la vapeur d'eau des espèces Ni en NiO. Ces performances catalytiques obtenues sur le catalyseur Ni/ZrO₂ ont été liées aux fortes interactions métal-support Ni-ZrO₂ qui empêcheraient l'oxydation des particules métalliques Ni⁰ en NiO. Par contre, la faible activité enregistrée pour le catalyseur Ni/Al₂O₃ serait liée à la formation de la phase spinelle NiAl₂O₄ difficilement réductible.

De même, J. H. Jeong et coll. [44] ont étudié deux systèmes catalytiques à base de nickel sur deux supports différents en l'occurrence, MgAl₂O₄ et Al₂O₃ dans la réaction de reformage du

méthane à la vapeur d'eau. Ils ont montré que l'activité élevée obtenue avec le catalyseur Ni/MgAl₂O₄ serait reliée à la dispersion élevée des particules de nickel sur le support MgAl₂O₄ contrairement à NiO/Al₂O₃ qui connaît une désactivation rapide liée à la formation de la phase spinelle NiAl₂O₄ difficile à réduire.

A.3. MECANISME DE LA REACTION DE VAPO REFORMAGE DU METHANE

La cinétique de la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau sur catalyseurs Ni/Al₂O₃ a fait l'objet de plusieurs études et la majorité d'entre elles propose l'étape correspondant à l'adsorption du CH₄ comme étant celle de l'étape limitant la vitesse de la réaction. Ross et Steel [49-51], en supposant que les produits de la réaction n'affectent pas la vitesse, ont montré que la vitesse de réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau sur catalyseur Ni/Al₂O₃ s'écrit :

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

L'ordre partiel négatif de l'eau indique que celle-ci est en compétition avec CH₄ au niveau des sites actifs. Les deux auteurs considèrent l'étape correspondant à l'adsorption dissociative du CH₄ comme l'étape limitant la vitesse de la réaction et proposent le mécanisme suivant (Figure I-11):

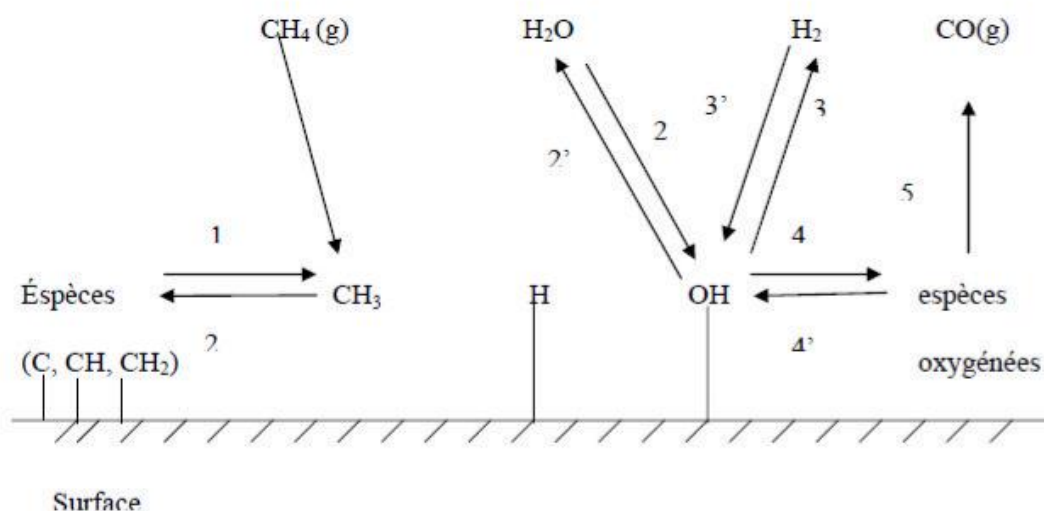


Figure I-9 : Mécanisme de reformage du méthane à la vapeur d'eau [52].

Le méthane et l'eau s'adsorbent compétitivement sur le nickel. Les ordres partiels de la réaction dépendent du support qui intervient probablement dans la dissociation de l'eau [51].

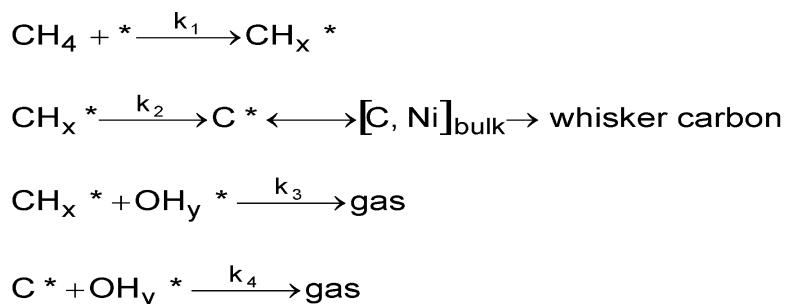


Figure I-10 : Séquences réactionnelles de l'oxydation du méthane par la vapeur d'eau sur des catalyseurs à base de nickel [13,53].

Récemment, Wei et coll. [29] ont résumé le mécanisme de la réaction de reformage du méthane (H_2O ou CO_2) par les séquences réactionnelles illustrées sur la figure 13.

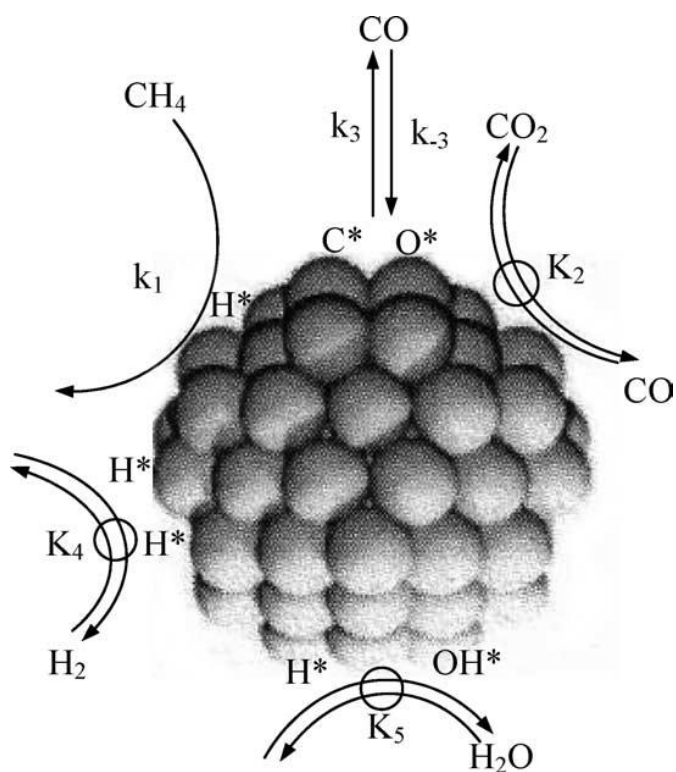


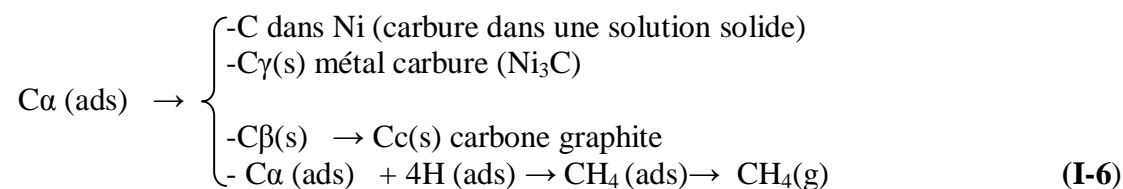
Figure I-11: Etapes de formation de reformage de méthane en gaz de synthèse sur des catalyseurs à base de nickel [29].

A.3.1. Les différentes formes de carbone :

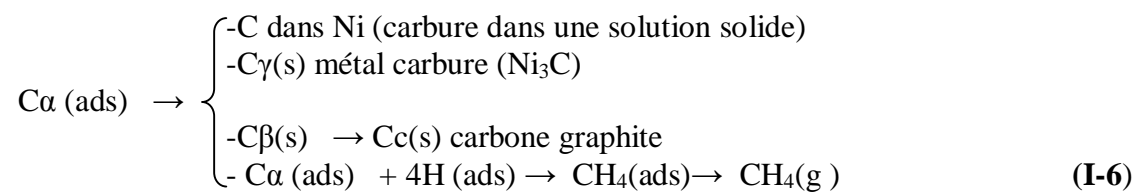
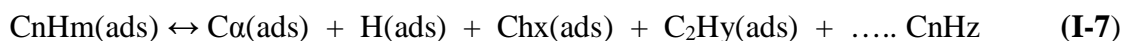
La définition du carbone de surface (carbone, coke), formé lors du reformage des hydrocarbures, est reliée à l'origine de celui-ci. Le carbone désigne le produit de la dissociation du monoxyde de carbone ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$), alors que le coke (espèces carbonées hydrogénées) est défini comme étant le produit de la décomposition ou de la condensation d'hydrocarbure à la surface des catalyseurs. Le coke est constitué généralement d'hydrocarbures lourds polymérisés. Toutefois, les formes de coke peuvent aller des hydrocarbures à masse moléculaire élevée à des carbones primaires tels que le graphite ; sa structure dépend des conditions dans lesquelles il a été formé et a vieilli.

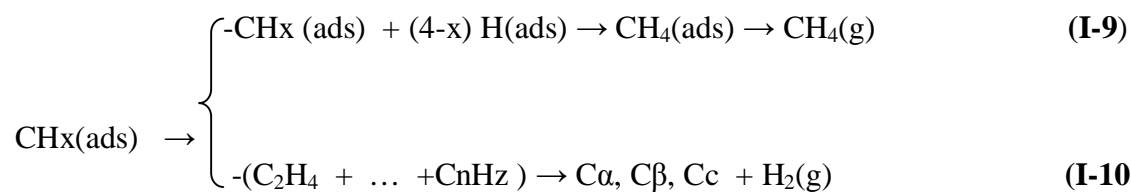
Les différentes formes de carbone, obtenues sur des catalyseurs métalliques (Ni en particulier) à partir du monoxyde de carbone et d'hydrocarbures [54-57], sont résumés ci-dessous (où ads : adsorbé, s : solide, et g : gaz) :

A.3.1.1. A partir du monoxyde de carbone :



A.3.1.2. A partir des hydrocarbures:





Les différentes sortes de carbone et de coke formées ont des morphologies et des réactivités différentes. Par exemple, CO est dissocié sur le nickel pour former C α qui est la forme la plus réactive de carbone atomique adsorbé. C α peut évoluer en carbone moins réactif C β (fil polymérique de carbone). La forme amorphe de carbone la plus réactive (C α) est formée à basse température. Cependant, au cours du temps et à haute température, celle-ci peut être convertie en formes moins réactifs telles que les formes graphites.

Il faut noter que les différentes formes de carbone peuvent être ou non à l'origine de la perte d'activité catalytique des solides. Ainsi, le C β (formé à des températures $\approx 300-375^\circ\text{C}$) et les films de carbone graphique (favorisé à des températures supérieures à 650°C) recouvrent la surface métallique des catalyseurs de méthanation et de vaporeformage et peuvent être la cause d'une perte d'activité.

La désactivation des catalyseurs de reformage, contenant le nickel et travaillant à haute température, peut être provoquée par la précipitation de carbone atomique (sous forme de carbure métallique) dissous dans les couches superficielles du nickel [58,59]. Pour des températures intermédiaires ($350-650^\circ\text{C}$) il se forme des filaments de carbone.

A.3.2. Origine du carbone en reformage du méthane :

L'origine du carbone lors du reformage du méthane pourrait être dûe dans ce cas aussi soit à la dissociation du monoxyde de carbone ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) soit à la décomposition du méthane ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$).

La dissociation du CO est exothermique et la constante d'équilibre diminue quand la température augmente, inversement, la décomposition du méthane est endothermique et la constante d'équilibre augmente quand la température augmente. Les calculs de Bridgwater et all. [60] illustrent, pour n'importe quelle réaction d'un mélange de H₂, CO, H₂O, CO₂ et CH₄ à l'équilibre thermodynamique, que l'ampleur du dépôt de carbone graphique, durant le reformage, diminue à plus haute température, en accord avec les observations expérimentales

rapportées dans la littérature [61,62]. Ce résultat suggère que la principale contribution au dépôt de carbone, durant la réaction, est la dissociation du monoxyde de carbone.

Ce résultat a été aussi confirmé dans d'autres travaux de la littérature [63]. En effet Neef et al. [80] ont montré que le carbone formé au cours de cette réaction est souvent sous forme de filaments. Par ailleurs, Rodriguez et coll [63], ont rapporté que l'étape déterminante de la vitesse de formation de ces filaments de carbone était la diffusion du carbone à travers une particule métallique. La force d'entraînement de ce procédé de diffusion était considérée comme étant la chaleur générée par un procédé exothermique de surface tel que la dissociation du monoxyde de carbone. Ce raisonnement reste également valable si on considère que l'étape limitante est la diffusion du carbone à la surface.

A.3.3. Influence du métal sur la formation du carbone :

L'étude de la réaction du vaporeformage du méthane sur des catalyseurs à base de métaux nobles [64] et à base de nickel [65-67] a montré que le nickel et le palladium étaient des métaux relativement cokants, alors que les métaux comme Ru et Rh ne produisent pas de dépôt de carbone en raison de la faible solubilité du carbone dans le métal [64]. Cependant Rostrup-Nielson et coll. [68] ont montré que la passivation du nickel par le soufre permettait de limiter la formation de carbone en vaporeformage du méthane. Le soufre semble se placer sélectivement sur les sites responsables de la formation de carbone. A ceci, s'ajoute l'effet de la taille des particules métalliques. Plus la taille des particules est importante, plus le dépôt de carbone est favorisé. Il a été montré que la proximité de 12 atomes d'espèces active favorise le reformage du méthane alors que 16 atomes voisins favorisent la formation de carbone [69].

A.3.4. Influence du support sur la formation du carbone :

Généralement, le dépôt de carbone est favorisé en présence de grosses particules métalliques, le rôle du support, dans ce cas, est d'assurer une bonne dispersion du métal, sa surface doit être suffisamment élevée pour que la dispersion initiale de la phase métallique soit maximale [70]. La quantité de carbone formé ainsi que sa nature dépendent de plusieurs paramètres tels que: le métal, le support, les interactions métal-support, la dispersion de la phase active et la température de la réaction.

Cependant, à des températures élevées, beaucoup de supports ont tendance à fritter et leur surface spécifique diminue fortement. Par exemple, l'alumine- γ ($200\text{m}^2/\text{g}$) devient α ($5\text{m}^2/\text{g}$) à haute température. Selon les données de la littérature [71,72], une augmentation de la température de réaction entraînerait une diminution du dépôt de coke. Cependant, une température de réaction trop élevée n'est pas toujours sans inconvénient. En effet, pour de nombreux supports, la surface spécifique diminue par frittage à haute température, entraînant ainsi une baisse de la dispersion de la phase métallique. Cette dernière semble un facteur déterminant dans l'accumulation du carbone à la surface du catalyseur.

Dans le cas du vaporeformage du méthane, il a été mis en évidence que l'utilisation d'un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ supérieur ou égal à 3 réduit fortement le dépôt de carbone [73] selon la réaction suivante:



PARTIE B : PHOTOCATALYSE

B.1. INTRODUCTION

L'énergie du rayonnement solaire reçue à la surface de la Terre est de loin très supérieure à la demande énergétique mondiale. Or à peine 1% de l'énergie électrique produite aujourd'hui provient de la conversion photovoltaïque de cette énergie quasi inépuisable propre et disponible particulièrement pour un pays comme l'Algérie où l'ensoleillement peut atteindre 18 h/jour [74].

Au cours de ces dernières décennies, un grand nombre d'applications associées à la photocatalyse ont vu le jour dans des domaines tels que la production d'hydrogène, la dépollution de l'air et de l'eau, ou encore les matériaux autonettoyants [75].

L'énergie solaire qui atteint la surface terrestre équivaut environ à 10 000 fois la consommation énergétique mondiale annuelle. La recherche d'une conversion efficace de cette énergie en formes utiles (conditionnement thermique, transports, production industrielle, etc.) est l'une des plus grandes opportunités pour le développement technologique.

La photo-décomposition de l'eau est une méthode prometteuse, car elle est réalisée en une seule étape ; la conversion directe des radiations solaires en énergie stockée sous forme chimique (hydrogène). Elle est simplifiée avec l'utilisation d'une poudre semi-conductrice en suspension dans un milieu aqueux contenant des composés à base de soufre (S^{2-} , SO_3^{2-} ,.....) comme capteur des trous. Les réactions photo-catalytiques présentent un double avantage ; la photo-dégradation des produits à base de sulfures, moins nocifs pour l'environnement, et le stockage de l'énergie lumineuse en hydrogène.

Au rythme actuel, les réserves d'énergie fossile et de gaz seront complètement épuisées d'ici la fin du siècle. Il est alors temps de trouver des alternatives et le monde se tourne vers les énergies renouvelables (solaire, éolienne, marémotrice, biomasses etc...).

B.2. PROPRIETES DU SEMI-CONDUCTEUR

La photocatalyse utilise une substance semi conductrice (SC, photo catalyseur) qui accélère la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière. Lors de cette réaction, le catalyseur n'est pas altéré si on utilise un capteur de trous (hole scarenger). Cette réaction présente beaucoup de similitude avec la synthèse chlorophyllienne.

Le SC est l'élément central qui active la réaction photo-catalytique. Il doit présenter les caractéristiques suivantes:

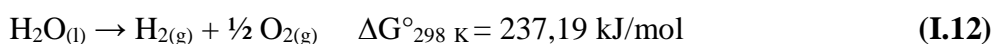
- Non toxique et peu coûteux,
- Stable en milieu aqueux,
- Bande interdite (Eg) bien adaptée au spectre solaire (~1.5 eV),
- Les positions des bandes de valence (BV) et de conduction (BC) adaptées aux niveaux redox en solution et particulièrement aux couples H₂O/H₂ et O₂/H₂O compatibles avec le diagramme potentiel-pH de l'eau,
- Longue durée de vie du SC.
- Méthode de synthèse facile à mettre en œuvre et de préférence à des températures pas trop élevées dans le but d'avoir des surfaces spécifiques élevées.

En utilisant l'énergie lumineuse, l'eau et l'oxygène de l'air, les photo-catalyseurs engendrent la formation d'entités très réactives (radicaux libres), capables de décomposer certaines substances, organiques et inorganiques, présentes dans l'atmosphère et parfois nocives, en composés totalement inoffensifs par oxydo-réduction.

B.3. PHOTO-DECOMPOSITION DE L'EAU

B.3.1. Principe

Un dispositif photo-catalytique illuminé par la lumière peut décomposer l'eau en hydrogène et /ou en oxygène selon la réaction (I.12) et en présence d'un matériau SC immergé dans un électrolyte aqueux ou dans l'eau.



La réaction (I.12) est effectuée selon les trois étapes suivantes :

- ❖ absorption d'un photon par le photo-catalyseur et génération de paires électron/trou (e⁻/h⁺).
- ❖ réduction des ions H⁺ par les électrons photo-générés en hydrogène.



- ❖ oxydation de l'eau par les trous photo-générés.



L'énergie des photons incidents doit être supérieure au gap (E_g) du SC pour générer les paires (e^-/h^+) (Figure I-15). D'autre part, les positions énergétiques des porteurs de charge créés (e^-/h^+), respectivement dans la bande BC et BV du SC, doivent être compatibles avec la position des potentiels d'oxydo/réduction de l'eau. Le potentiel de BC doit se situer au dessous du couple H^+/H_2 . En revanche, BV doit avoir un potentiel en dessus du couple H_2O/O_2 . Les potentiels des couples H^+/H_2 et O_2/H_2O dépendent du pH (Figure I.14) et donc, le choix du SC est important.

Il faut noter que le gap du SC doit être supérieur à 1,23 eV, valeur théorique de la décomposition de l'eau. En tenant compte des surtensions. En pratique un gap $\sim 2,5$ eV est nécessaire pour décomposer l'eau en ses constituants.

Les potentiels rédox doivent être situés à l'intérieur des droites délimitant le domaine de stabilité de l'eau. Autrement, le SC est exposé à la photocorrosion.

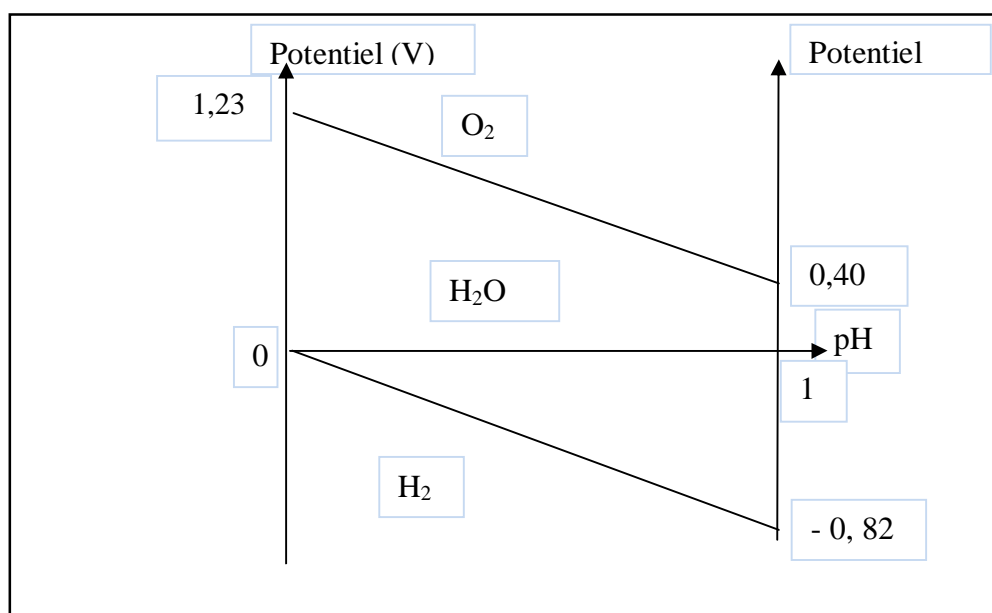


Figure I-12: Diagramme potentiel- pH de l'eau.

B.3.2. Matériaux photo-catalytiques utilisés pour la production d'hydrogène

Durant ces dernières décennies, la photo-décomposition de l'eau (water splitting) a été largement étudiée pour la production d'hydrogène. Les recherches dans ce domaine ont été déclenchées après la réussite des travaux de Fujishima et Honda [76], qui ont démontré la possibilité de dissocier l'eau (Fig. 2) en utilisant une cellule photo-électrochimique (PEC) à

base de TiO_2 (électrode de travail, ET) et d'une cathode en platine (contre électrode, CE) sous irradiation d'ultraviolet (UV). Depuis, un grand nombre de matériaux de structure et de compositions différentes ont été testés. Cependant, il est nécessaire de trouver des matériaux possédant un gap E_g approprié avec une bonne stabilité chimique et des bandes électroniques adéquates.

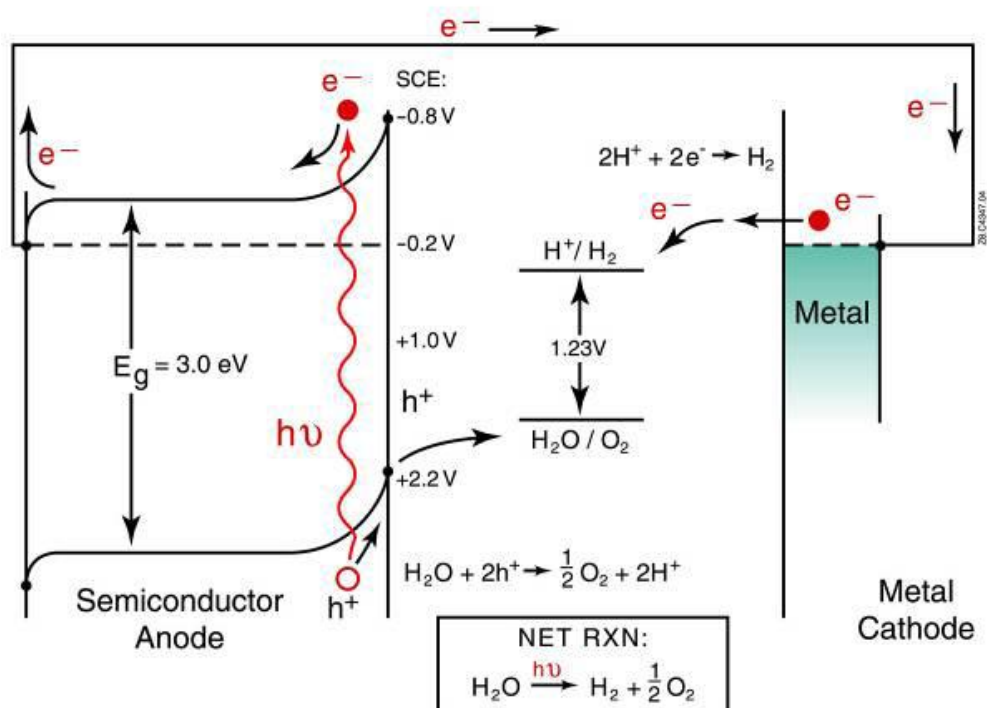


Figure I-13 : Production de H_2 par photoélectrolyse de l'eau [76].

B.3.2.1. Choix du photo-catalyseur

Les oxydes et les sulfures de métaux représentent une grande classe de SCs utilisés dans le processus photo-catalytique. Le tableau I-2 représente les principales caractéristiques des SCs les plus utilisés.

Tableau I-2 : Caractéristiques électroniques des semi-conducteurs usuels en photocatalyse en solution aqueuse.

Semi-conducteur	Potentiel de BV V / ENH	Potentiel de BC V / ENH	Eg (eV)	$\lambda_{exc.}$ (nm)
TiO ₂	+ 3,1	- 0,1	+3,2	387
ZnO	+ 3,0	-0,2	+3,2	387
ZnS	+ 1,4	- 2,3	+3,7	335
SnO ₂	+ 4,1	+ 0,3	+3,8	318
CdS	+ 2,1	- 0,4	+2,5	496
WO ₃	+ 3,0	+ 0,2	+2,8	443

ENH : énergie normale d'hydrogène

Le transfert d'un électron photo induit vers une espèce adsorbée dépend de la position des bandes énergétiques du SC et du potentiel redox de l'adsorbat. Le niveau énergétique du bas BC détermine le pouvoir réducteur des électrons et le haut de BV détermine le pouvoir oxydant des trous. Afin de réduire une espèce adsorbée, BC du SC doit être plus négative que le potentiel redox de l'espèce chimique. A l'inverse, pour oxyder une espèce adsorbée, le potentiel BV du SC doit être plus positif que le potentiel redox de l'adsorbat [77].

Plusieurs études se sont orientées vers la production de l'hydrogène, en utilisant des composés de structure cristallographique définie tels que, les pérovskites [78], les spinelles [79], les délafossites [80], MCM [81] et les zéolites [82].

B.3.2.2. La conductivité électrique d'un semi-conducteur :

Dans un SC pur, les électrons périphériques d'un atome sont mis en commun avec les atomes voisins pour établir des liaisons covalentes qui assurent la cohésion du cristal. Ces électrons périphériques dits électrons de valence ne sont pas libres pour transporter le courant électrique. Pour produire des électrons de conduction, on expose le matériau à une élévation de température ou à la lumière afin de rompre les liaisons covalentes, les électrons deviennent alors mobiles. Les défauts ainsi créés "trous" ou "lacunes" participent au flux électrique et sont des porteurs d'électricité positive. Ces lacunes expliquent l'augmentation de la conductivité électrique des SCs avec la température ou sous la lumière contrairement aux métaux.

B.3.2.3. Types de semi-conducteurs:

B.3.2.3.1. Semi-conducteur intrinsèque :

C'est un cristal pur, si on prend par exemple le silicium, tous les atomes sont arrangés selon une configuration géométrique symétrique où chaque atome est lié à quatre autres atomes. Au zéro absolu, tous les électrons sont dans BV et la barrière de potentiel de la bande interdite est maximale. Lorsqu'on augmente la température la barrière de potentiel diminue et un certain nombre d'électrons BV auront assez d'énergie pour passer à BC selon la statistique de Fermi-Dirac. Dans le semi-conducteur intrinsèque le niveau de Fermi (E_F) se trouve au milieu de la bande interdite [83] (Figure I-16).

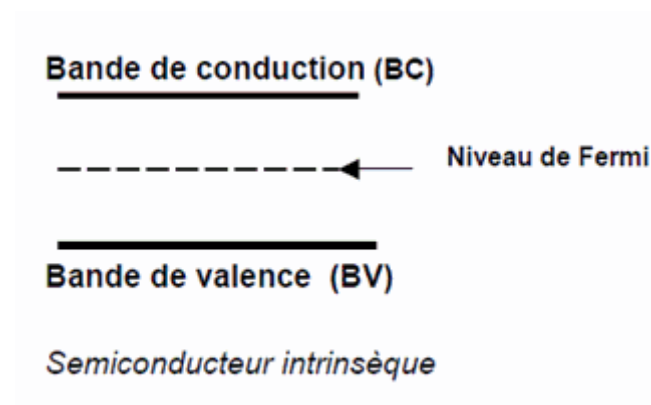


Figure I-14 : Position du niveau de Fermi dans un semi-conducteur intrinsèque.

B.3.2.3.2. Semi-conducteur extrinsèque :

Un SC est dit dopé ou extrinsèque lorsqu'on substitue dans le cristal certains atomes (un cristal de silicium par exemple) par d'autres atomes (appelés aussi impuretés) d'un autre élément de valence différente. Les densités de dopage sont de l'ordre de 10^{15} à 10^{20} atomes/cm³. Le dopage est un moyen d'augmenter la conductivité électrique du SC. On distingue deux types de SCs extrinsèques :

- Les SCs du type n qui sont formés par l'introduction d'impuretés pentavalentes (arsenic) dans un cristal de silicium par exemple, quatre des cinq électrons de l'impureté vont participer à des liaisons covalentes alors que le cinquième sera libre. Le niveau d'un SC dopé n se trouve alors près de BC.

Ces impuretés sont ainsi appelées parce qu'elles donnent un électron à BC pour réaliser une liaison avec le cristal SC ; l'électron supplémentaire devient itinérant (Figure I-17).

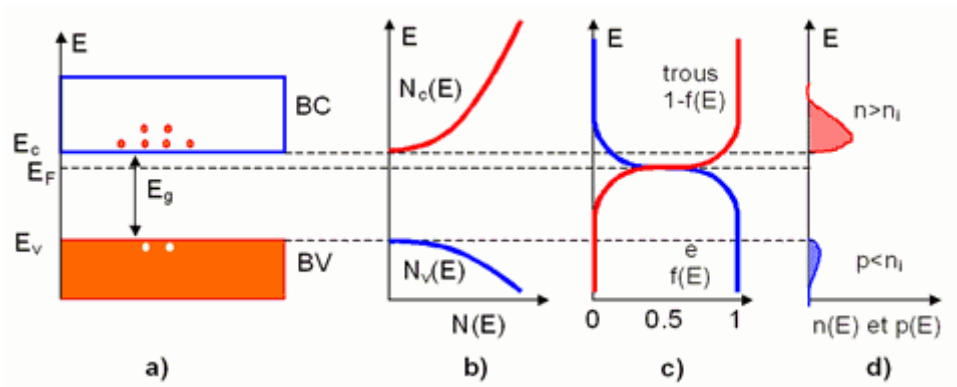


Figure I-15 : Semi-conducteur dopé n. a) Diagramme des bandes d'énergie b) Densités d'état énergétique c) Distributions de Fermi-Dirac d) Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p correspondent aux surfaces hachurées)

- Les SCs de type p qui sont formés par l'introduction d'impuretés trivalentes dans un cristal de silicium par exemple. Par conséquent, il y aura un certain nombre de liaisons covalentes qui manqueraient un électron, ce manque d'électron qu'on appelle trou va pouvoir se déplacer librement à l'intérieur de la structure cristalline. Le niveau E_F d'un SC dopé p se trouve près BV.

Un SC type p est un SC intrinsèque dans lequel on a introduit des impuretés de type accepteurs (ex : Bore B). Ces impuretés sont ainsi appelées parce qu'elles acceptent un électron BC pour réaliser une liaison avec le cristal SC (figure I-18). Le défaut d'électrons est équivalent à un excès de trou. Le trou est fictif, il a une charge positive et une masse nulle. En réalité la place laissée par l'électron est comblée par un autre électron laissant une lacune positive et ainsi de suite.

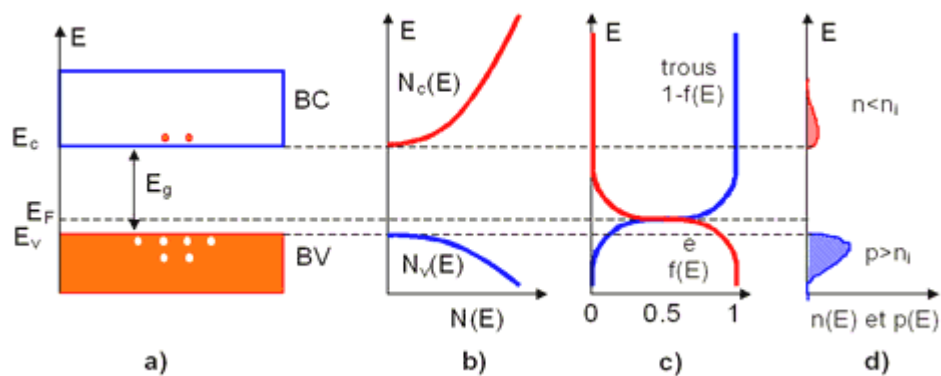


Figure I-16: Semi-conducteur type p. a) Diagramme des bandes d'énergie b) Densités d'états énergétique. c) Distributions de Fermi-Dirac d) Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p correspondent aux surfaces hachurées).

Lorsque deux SCs de types différents p et n sont adjacents, ils forment une zone de contact appelée jonction n-p. Des séries de jonction de ce type sont utilisées pour fabriquer des transistors, des démodulateurs et des cellules solaires [84].

B.4. SYSTEMES PHOTOCATALYTIQUES

B.4.1. Systèmes à base de ZnO :

ZnO a été largement utilisé, par suite de sa haute activité photoélectrochimique, son faible prix et sa caractéristique vis-à-vis de l'environnement [85-90]. De plus, il possède une bonne stabilité chimique sur une large gamme de pH (3-12). Cependant, son activité photocatalytique est limitée aux radiations UV à cause de son large gap (~ 3.2 eV) et peut seulement absorber des longueurs d'ondes au-dessous de 387 nm. Donc, l'amélioration de la performance photocatalytique reste un sujet d'actualité [91-95] dans la résolution de la recombinaison rapide de paires (e^-/h^+) photo produites. Une approche consiste à doper ZnO par les métaux de transition ou le combiner avec un autre SC c.a.d. formation des photocatalyseurs couplés [96-101]. Récemment, il a été montré que la substitution d'un élément non métallique comme l'azote, le phosphore, le soufre, le carbone, etc à la place de l'oxygène dans la cage ZnO est plus efficace dans l'amélioration de son activité photocatalytique par réduction du gap optique [102-106]. Le dopage d'ions métalliques, comme Al^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , etc, a été également employé pour améliorer l'activité photocatalytique de ZnO [107-110].

B.4.1.1. Propriétés structurales :

ZnO connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise dans la structure hexagonale compacte de type würtzite [111-113], avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 3,25 \text{ \AA}, \quad c = 5,12 \text{ \AA}.$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace $P6_3mc$ ¹.

$$\text{Zn} : 0, 0, 0 ; 1/3, 2/3, 1/2$$

$$\text{O} : 0,0, \mu ; 1/3, 2/3, \mu+1/2 \quad \text{avec } \mu = 0,375$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c (Fig .I-19). Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn-O [114].

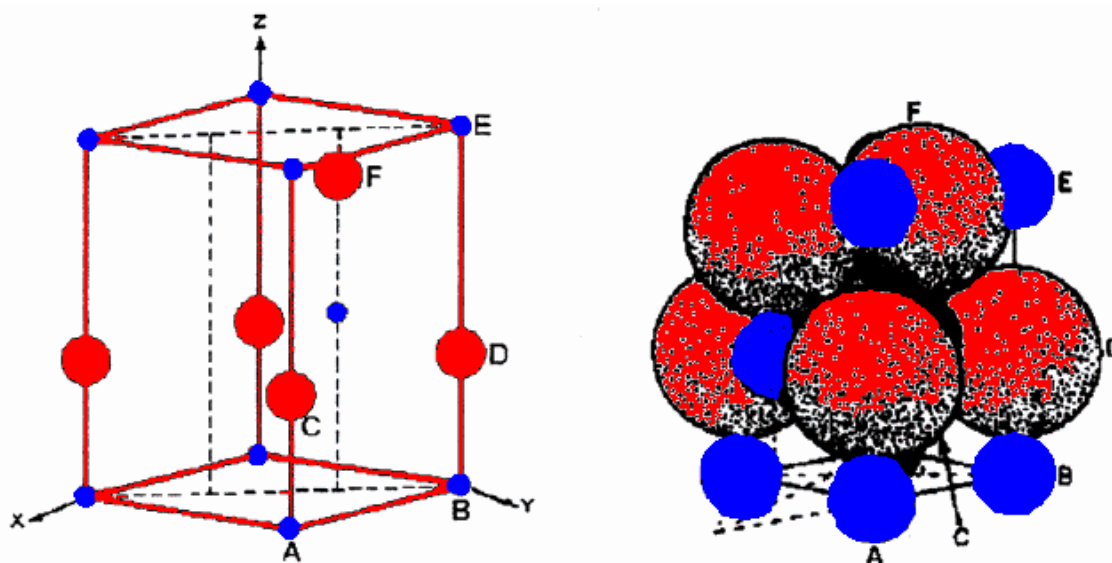


Figure I-17: Structure cristalline de l'oxyde de zinc(ZnO).

D'après les valeurs des rayons ioniques de Shannon [115] Zn^{2+} (0.62 Å) et O^{2-} (1.38 Å), on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [39], laissant des espaces vides de rayon $\approx 1 \text{ \AA}$. Il est possible que, dans ces conditions, des atomes de zinc en excès puissent

¹ A. Rivaton, B. Maillhot, J. Soulestin, H. Varghesse, J-L. Gardette, Eur. Polym. J., 38 (2002)1349.

se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [116].

Les cristaux de ZnO se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, et en paillettes.

B.4.1.2. Propriétés électriques :

ZnO est un SC du groupe $A^{II}B^{IV}$ qui présente une bande interdite de $\sim 3,2$ eV, ce qui permet de le classer parmi les SCs à large bande interdite [117]. Cette valeur peut varier selon le mode de préparation et le taux de dopage et peut atteindre 3.4 eV [118-119]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stoechiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [116]:
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F, Cl).

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [120]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités de l'ordre de 10^{-4} Ω cm [121].

B.4.1.3. Propriétés optiques et luminescence

ZnO est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [122]. En couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 [123-124]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [118-119]. ZnO dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (transparent conductive oxide). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4 \text{ eV}$) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stoechiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [125].

Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité luminescente élevée, de sa propriété isolante et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) [126].

Les étapes photocatalytiques successives sont indiquées ci-dessous. Après la génération des paires e^-/h^+ par absorption des photons :



les charges peuvent soit se recombiner entre elles au sein du matériau (I-17), soit migrer vers les interfaces où elles peuvent être piégées, ou bien être capturées par des molécules adsorbées (Figure I-16). La recombinaison peut donner lieu à un processus radiatif ou non-radiatif :



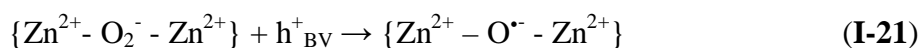
Sur la surface et dans un processus très rapide, les électrons de BC peuvent être piégés dans les sites de Zn (I-18) ou par des espèces oxydantes présentes vers la surface, A_{ads} , via un transfert interfacial d'électrons (I-19) :



L'espèce la plus reconnue en tant qu'accepteur d'électrons est le dioxygène moléculaire qui forme le radical anion superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) très réactif (I-20) pour la minéralisation des polluants organiques. Les cations ou quelques composés organiques peuvent aussi être des accepteurs efficaces.



Les trous de BV peuvent être captés par les anions O_2^- du réseau cristallin (exemple de ZnO I-21) ou bien par des donneurs d'électrons, D_{ads} , sur la surface de la particule (I-22) :



Lorsqu'il s'agit d'une surface, le piégeage de h^+ donne des radicaux OH^\bullet liés à la surface (I-23) :



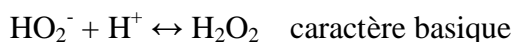
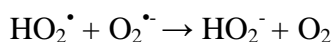
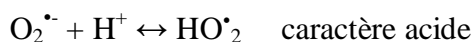
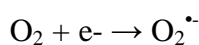
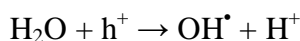
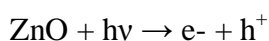
et, en solution aqueuse, l'eau est le principal piègeur de trou :

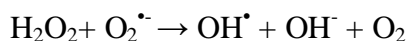
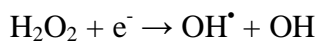


Le radical hydroxyle (OH^\bullet) est un composé très réactif. Il est impliqué dans la dégradation des composés organiques en photocatalyse qui peut conduire à une minéralisation complète ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$).

B.4.1.4. Excitation de l'oxyde de zinc (ZnO)

Markham et Laidler [127] ont mis en évidence les propriétés photo-catalytiques de ZnO. Ce n'est qu'en 1975 que Cary et al. [128] ont proposé une nouvelle technique utilisant TiO_2 excité par des radiations UV pour déchlorer des polychlorobiphényles. Depuis, plusieurs équipes se sont intéressées à ces processus de photo-catalyse en phase hétérogène dans le but d'épurer les eaux [129-131]. ZnO soumis à une excitation adéquate ($\lambda < 387 \text{ nm}$), provoque la transition d'un électron de BV vers BC. Il est généralement admis que l'électron libre est capté par l'oxygène, ce qui conduit à la formation d'ions superoxyde, puis après protonation et dismutation, à du peroxyde d'hydrogène [132-135]. Le trou positif peut réagir avec l'eau, avec formation de radicaux hydroxyles. Ces radicaux réagissent avec la plupart des composés aromatiques avec une cinétique contrôlée par la diffusion [136-137], certains auteurs ont également proposé une réaction directe des trous positifs avec le substituant adsorbés [138-140].





La photo-transformation indirecte fait souvent intervenir les radicaux hydroxyles qui sont susceptibles d'oxyder la plupart des composés organiques.

B.4.2. Système à base de NiO

Parmi les différentes possibilités de conversion de l'énergie solaire en électricité et/ou en énergie chimique, une nouvelle approche basée sur la sensibilisation d'un oxyde SC minéral de type p (typiquement NiO) dont le principe s'apparente à celui du processus biologique de la photosynthèse [141-145]. NiO, un est un SC à large gap ($E_g \sim 3,8$ eV) fournit la bonne isolation et sert ainsi d'un matériel idéal pour l'étude de l'effet de transition métallique de semi-conducteur. La coloration verte est attribuée à un léger écart à la stochiométrie ($\text{NiO}_{1-\delta}$) et aux transitions $d-d$ due à l'éclatement du champ cristallin (O_h). Cette transition est théoriquement interdite par la règle de Laporte. Cependant, à cause de la mixture de la bande BV (orbital hybride $O^{2-}: 2p\text{-Ni}^{2+}: 3d$, la transition optique devient permise.

NiO est un isolant antiferromagnétique [146] utilisé dans les dispositifs d'affichage électrochrome [147] et les couches fonctionnelles pour capteurs chimiques [148]. Aussi, on le considère comme un SC modèle avec conduction par trous (type p) [149]. Sa conductivité est améliorée par dopage au lithium et il est utilisé comme cathode dans les piles à combustible. L'incorporation de lithium dans NiO aboutit à la formation de Ni^{3+} par mécanisme de compensation de charge (Ni^{2+} est oxydé en Ni^{3+}) [150].

B.4.3. Système à base de NiO/ZnO

B.4.3.1. Système à base de NiO /ZnO jonction p-n

La préparation et les propriétés de la jonction p-n n'ont pas été très étudiées. La combinaison NiO/ZnO intègre, forme une jonction p-n. Un champ électrique interne est alors formé spontanément à l'interface. À l'équilibre, ce champ est formé dans la région de charge négative, tandis que la région ZnO forme la contre charge positive. Sous illumination UV, les paires (e^-/h^+) sont générées et séparées par le champ électrique de jonction, les trous et les électrons se déplacent efficacement en sens opposés pour l'activité photo catalytique.

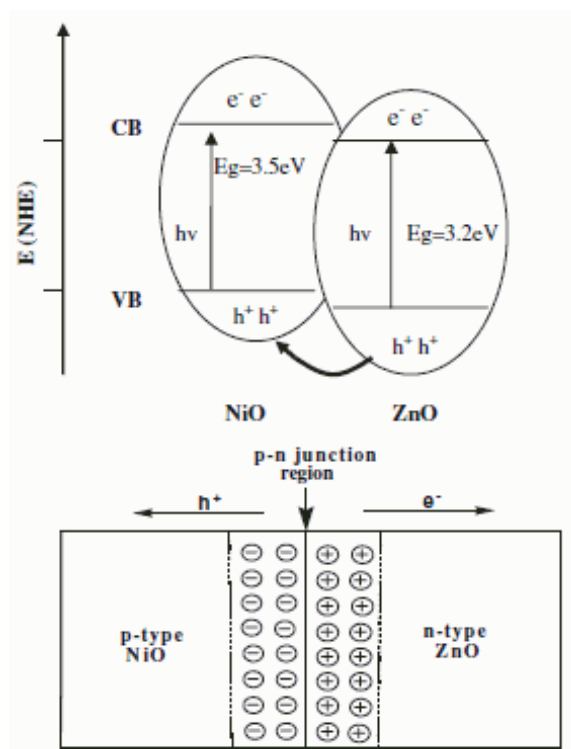


Figure I-18: Jonction p-n formé à partir de NiO et ZnO et schema du diagramme du couple trou/electron [151].

En outre, comme le potentiel de NiO-BV est inférieur à ZnO-BV, les trous photo excités dans le cas d'une excitation par lumière UV dans ZnO-BV sont injectés dans NiO-BV. En revanche, les électrons transitent en sens inverse c.a.d. de NiO-BC vers ZnO-BC. La performance photo catalytique de la jonction p-n est attribuée au champ électrique intérieur qui favorise le transfert aux interfaces, due à l'alignement des potentiels électrochimiques (potentiels de bande) [152].

B.4.3. 2. Système à base de NiO/ZnO jonction n-n

NiO est un photo sensibilisateur où le transfert d'électrons s'effectue spontanément de NiO vers ZnO. Ainsi, les paires (e^-/h^+) photo produites seront séparées par le champ électrique de la jonction formée par NiO/ZnO. En outre, comme NiO-BV est inférieure à ZnO-BV, les trous NiO ne peuvent être transférés vers ZnO-VB. Dans ce cas, un capteur de trous est nécessaire pour empêcher la corrosion de NiO, le thiosulfate étant particulièrement attractive à cause du bon positionnement de son potentiel redox.

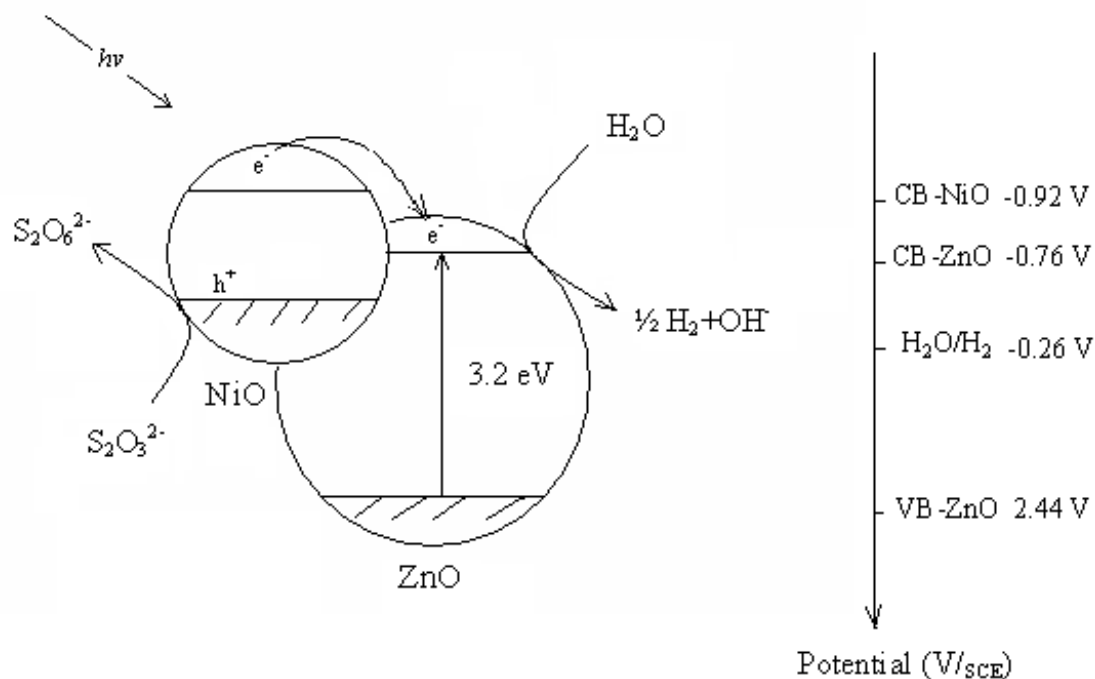


Figure I-19: Jonction n-n formé à partir de NiO et ZnO et schema du diagramme du couple trou/electron [153]

B.5. PARAMETRES AFFECTANT L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE

Plusieurs étapes sont nécessaires pour permettre le déroulement des réactions hétérogènes sur la surface du solide [154]:

- ☞ le transfert et la diffusion des réactifs vers la surface,
- ☞ l'adsorption de réactifs,
- ☞ la réaction d'oxodo réduction en phase adsorbée,
- ☞ la désorption des produits
- ☞ la migration des produits hors de la zone interfaciale.

Les raisonnements ne peuvent être fondés uniquement sur les niveaux d'énergie et les potentiels d'oxydo-réduction. En conséquence, les caractéristiques de la surface jouent un rôle crucial sur les rendements photocatalytiques. La morphologie du solide (surface spécifique, granulométrie, porosité, taille des cristallites etc...) et les conditions de réaction seront des paramètres critiques en photocatalyse.

B.5.1. La surface spécifique

Dans de nombreuses réactions, il est possible de trouver une relation linéaire entre la vitesse photo-catalytique et la quantité de substrat adsorbée à la surface du catalyseur. Quand la surface spécifique augmente (aire développée par unité de masse de solide), sans en changer les propriétés de surface, la vitesse de réaction entre les électrons et les trous avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus important de molécules adsorbées et des sites photocatalytiques pour la réception des photons incidents. Ainsi une surface spécifique élevée permet de prévoir une activité photocatalytique importante [155-162]. Dans ce cas la puissance lumineuse peut devenir l'étape limitante dans le processus global.

B.5.2. Le pH de la solution

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du catalyseur. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle (Point de Charge Nulle : PCN) joue un rôle primordial pour la photo-dégradation : des colorants et des ions inorganiques à travers les attractions ou répulsions électrostatiques. A titre d'exemple, PCN de TiO_2 est situé autour de 6-7 (en unités de pH).

B.5.3. Le flux lumineux

Des expériences ont montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité du flux sur la vitesse de réaction diminue l'ordre de réaction de 1 à 0,5 [163]. Cette diminution peut être associée à la formation d'un excès d'espèces photogénérées ($\text{O}_2^{\cdot-}$ et OH^{\cdot}) [164] et à la saturation des sites photocatalytiques. D'autre part, pour des flux élevés, on obtient des vitesses de réaction d'ordre 0, indiquant que la réaction photocatalytique n'est plus dépendante du flux incident, mais plutôt du transfert de masse [165-166]. Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans des travaux effectués sur des photocatalyseurs supportés, et/ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivant les conditions expérimentales du système [155]. La tendance vers la saturation photocatalytique est un indicateur de la petitesse de la surface spécifique.

B.5.4. La température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur ; il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation réelle est pratiquement nulle, bien

que l'énergie d'activation apparente soit très faible ($\sim \text{J mol}^{-1}$) pour une gamme de températures comprises entre 20 et 50 °C. Cependant, à faible température (entre -40 et 0 °C), l'activité diminue et l'énergie d'activation devient positive. A l'inverse, à plus haute température, ~ 50 °C, pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation devient négative. Ce comportement peut être expliqué à partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique (variation de l'enthalpie négative) et une précondition pour la photo-catalyse. De plus, faibles températures favorisent également l'adsorption des produits de réaction. En revanche, quand la température augmente, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [155].

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] International Energy Agency, World energy outlook, Paris (France) 2000.
- [2] United Nations Conference on Trade and Development, <http://r0.unctad.org>.
- [3] R.A.Hefner, *Inter.J. Hydro. Energy*, **27** (2002) 1.
- [4] Gaz naturel : L'énergie de demain, <http://www.gaz-naturel.ch>.
- [5] J. A.Labinger ,et K.C. Ott, *J. Phys. Chem*,**91**(1987)2682.
- [6] C.J.Hutchings, M.S.Scurrrell et J.R.Woodhouse, *Chem. Soc.Rev.* ,**181**(1989)251.
- [7] J.H.Lunsford, *Angew. Chem, Int. Ed.Engl.*,**34**(1995)970.
- [8] H.D.Gesser,N.R.Hunter et C.B. Prakash, *Chem. Rev.*,**85**(1985)235.
- [9] V.A. Durante, D.W.Walker,S.M.Gussow et J.E.Lyons, U.S.Patent No**4,918,249**, to run Refining and Marketing Copany(1990).
- [10]K.Otsuka,T.Komatsu,K.Jinno,Y.Uragami et A.Moriukawa, iin Pro. *9th Int.Congr. Catal.ed*sM.J.Philips and M.Terùn (Chemical Institute of Canada, Ottawa,1988),II, 916.
- [11] J.K.Dixonet J.E.Longfield, *Catal.*, vol.VII,ed P.H. Emmett(Reinhold,NewYork, 1960),ch.4,p.281.[12] P.J.Leroux et P.M. Mathieu,*Chem.Eng.Prog.***57**(1961)54.
- [13] P.Chaumette,*Rev.IFP.* **51**(1996), 5.
- [14] A.P.E.York, T.Xiao et M.L.H.Green,*Topics Catal.*, **22**(2003) 345.
- [15] N.V. Parizotto , K.O. Rocha , S. Damyanova , F.B. Passos , D. Zanchet , C.M.P. Marc, J.M.C. Bueno. *Appl. Catal A: Gen.*, **330** (2007) 12.
- [16] K.Tomishige. J.Jpn, *Petrol.Inst.* **50** (2007) 287.
- [17] J. Requies , V.L. Barrio , J.F. Cambra , M.B. G.Mez , P.L. Arias , V. La Parola , M.A. J.L.G. Fierro. *Fuel*, **87** (2008) 3223.
- [18] Jean-Marie Klein, M.Hénault, C. Roux, Y.Bultel, S. Georges. *J.Powder.Sources* **193** (2009) 331.
- [19] J.R. Rostrup-Nielsen, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis, Science and Technology*, Vol. **5**, Springer, Berlin, 1984, 1.
- [20] D.E. Ridler, M.V. Twigg, in: M.V. Twigg (Ed.), *Catalyst Handbook*, 2nd Edition, Wolfe Publishing Ltd., England, (Chapter **5**), (1989), 225.
- [21] B. Neumann and K. Jacob, *Z. Elektrochem.*, **30** (1924) 557.
- [22] V.R.Choudary,V.H.Rane et A.M.Rajput, *Catal.Lett.*, **22**(1993)289.
- [23] P.Leprince, « Procédés de transformation », Paris, Edit Tech (1998).
- [24] J. Wei, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 409.
- [25] R. Craciun, W. Daniell, H. Kno"zinger, *Appl. Catal. A*, **230** (2002) 153.

- [26] J. Wei, E. Iglesia, *J. Catal.* **225** (2004) 116.
- [27] J. Wei, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 7253.
- [28] J. Wei, E. Iglesia, *Phys. Chem.* **6** (2004) 3754.
- [29] J. Wei, E. Iglesia, *J. Catal.* **224** (2004) 370.
- [30] C.Tsang, J.B. Claridge, M.L.H. Green. *Catal. Today*, **23** (1995) 3.
- [31] J.R. Rostrup-Nielsen, J.H. Bak-Hansen. *J. Catal.* **144** (1993) 38.
- [32] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A. K. Cheetam, A.T.Ashcroft. *Catal.Today* **13** (1992) 417.
- [33] N.A. Jarrah, J.G. van Ommen, L. Lefferts, *J. Catal.* **239** (2006) 460.
- [34] J. Wei, E. Iglesia. *J. Catal.* **224** (2004) 370.
- [35] J.A.C.Dias, J.M.Assaf. *J. Powder Sources*, **146** (2005) 139.
- [36] A.T. Ashcroft, A. K. Cheetam, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon. *Nature* **352** (1991) 225.
- [37] N.Salhi,A.Boulahouache, Z.Rassoul,O.Cherifi, MM.Bettahar. *J. Soc. Alg. Chem.* **4** (1994) 39.
- [38] N. Salhi, A. Boulahouache, Z.Rassoul,O.Cherifi, MM.Bettahar. Actes du 3^{ème} Colloque Franco Maghrébin de Catalyse, Rabat (1996) 416.
- [39] G.R.Gavalas.C.Phichitkul, G.E.Voeckst. *J. Catal.* **88** (1984) 54.
- [40] J.R.Rostrup- Nielsen. *J.Catal.* **31** (1973) 173.
- [41] T. Borowiecki, *App. Catal.* **10** (1984) 273.
- [42] J.R.Rostrup-Nielsen, Steam Reforming Catalysts, Danish Technical Press, Copenhagen, 1975.
- [43] N.Salhi. Thèse de Magister, USTHB, Alger 1993.
- [44] J.J Hyeok, J.L Won, D.S Joo, S.Yutaek, W.Y Lai, D.L Ki, D.K Hyun. *Appl. Catal A: Gen.* **302** (2006) 151.
- [45] M. E. S. Hegarty, A. M. O.Connor and J. R. H. Ross, *Cat. Today*, **32**(1998), 225-232.
- [46] T.Wang, L.D.J.Schmidt. *Calal.* **70**(1981),187.
- [47] N. Laosiripojana, D. Chadwick, S. Assabumrungrat. *J.Chem. Eng.* **138** (2008) 264.
- [48] Y. Matsumura, T. Nakamori. *Appl. Catal A: Gen.* **258** (2004) 107.
- [49] D.Dissanayake, M.P.Rosynek, K.C.C.Khzas, J.H.Lansford. *J.Catal.* **132** (1991) 117.
- [50] N. Salhi. Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, Alger (2006).
- [51] J.R.H.Ross, M.C.Steel, *J.Chem.Soc.Faraday.Trans 1*,**169** (1973) 10.
- [52] BY J. R. H. Ross and M. C. F. STEEL School of Chemistry, University of Bradford, Bradford BD7 1 DP 1972, 10-21.

- [53] I. Alstrup, B.S. Clausen, C. Olsen, R.H.H. Smits, J.R. Rostrup-Nielsen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **119** (1998) 5.
- [54]. IEA Bioenerg, The role of Bioenergy in Greenhouse Gas Mitigation, Position Paper, New Zealand,(1998).
- [55] IEA Energy Balances of non-OECD Countries, 2001a. International Energy Agency, (2002).
- [56] IEA Energy Balances of OECD Countries, 2001b. International Energy Agency,(2002)
- [57] A. Bauen et M. Kaltschmitt, Proceedings of 1st World Biomass Conference, Eds. James, London (2001).
- [58] A.V.Bridgwater, *J.Chem.Eng.*,**91**(2003)87.
- [59] A.V.Bridgwater et G.V.C.Peacocke, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**(1999)1.
- [60] A.V.Bridgwater, *Fuel*,**74**(1995)631.
- [61]H.Hofbauer,12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Amsterdam, June (2002).
- [62] H.Hofbauer et R. Rauch, Progress in Thermochemical Biomass Conversion Conference, Innsbruck, Sept. (2002).
- [63]N.M.Rodriguez, M.S. Kim et R.T.K. Baker, *J. Phys. Chem.*, **98**(1994)131.
- [64] J.R. Rostrup-Nielsen, T.S. Christensen, I. Dybkjaer, *Stud. Surf. Sci. Catal.***113** (1998) 81.
- [65]J.R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today*, **18** (1994) 305.
- [66] J.R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today*, **37** (1997) 225.
- [67] J.N. Armor, *Appl. Catal. A: Gen.* **176** (1999) 159.
- [68] J.R. Rostrup-Nielsen, *J.Catal.*,**85**(1984)31.
- [69] J.R. Rostrup-Nielsen, *Cat. Sci. Tech.* **5**(1994)1.
- [71]Shaobin Wang, G.Q.M.Lu. *Appl. Catal B: Environ* **16** (1998) 269.
- [72] J.Santamaria, A.Monzon, M.Berbegal , R.Haghes. *Chem.Eng.Sci.* **46** (1991) 11.
- [73]E.Adolfo. C. Luna, E.Maria. Iriarte. *Appl. Catal A: General* **343** (2008) 10.
- [74] CLEFS CEA - N°50/51-2004-2005
- [75] Zhigang Zou, Jinhua Ye, Kazuhiro Sayama, Hironori Arakawa, *Nature* , **414** (2001), 625-627; www.nature.com .
- [76] A. Fujishima and K. Honda *Nature* **238**(1972), 37-38.
- [77] O. Carp, C. L.Huisman, A.Reller, *Progress in Solid State Chemistry* , **32**(2004), 33-177.
- [78] S. H. Liu, H. Paul Wang. *Intern. J. Hydrogen Energy* **27** (2002) 859
- [79] A. Tomasevic, E. Kiss, S. Petrovic, D. Mijin. *Desalination* **262** (2010) 228.
- [80] A. K. Jana, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **132** (2000) 1.

- [81] M. A. Khan, M. S. Akhtar, S. I. Woo, O. B. Yang. *Catal. Commun.* **10** (2008) 1.
- [82] A. Sathish, R. P. Viswanath. *Catal. Today* **129** (2007) 421.
- [83] Youcef Hamada, *Circuits électroniques, OPU*, (1993).
- [84] Qiu X, Li L, Zheng J, Liu J, Sun X, Li G, *J Phys Chem C* **112** (2008) 12242.
- [85]. Pauporte T, Rathousky J, *J Phys Chem C* **111** (2007) 7639.
- [86] Dindar B, Icli S, *J Photochem Photobiol Chem* **140**(2001):263.
- [87] Mrowetz M, Selli E, *J Photochem Photobiol Chem* **180** (2006) 15.
- [88] Li D, Haneda H., *Chemosphere* **51**(2003) 129.
- [89] Sobana N, Swaminathan M *Separ Purif Tech.* **56** (2007) 101.
- [90] Yu JG, Yu XX, *Environ Sci Technol.* **42**(2008) 4902.
- [91] Chen CC, Fan HJ, Jan JL, *J Phys Chem C* **112**(2008) 11962.
- [92] Su WY, Zhang YF, Li ZH, Wu L, Wang XX, Li JQ, Fu XZ *Langmuir* **24** (2008) 3422.
- [93] Wang X, Lian W, Fu X, Basset JM, Lefebvre F, *J. Catal.* **238** (2006) 13.
- [94] Marci` G, Augugliaro V, Lo´pez-Mun˜oz MJ *J Phys Chem B* **105**(2001) 1026.
- [95] D. Carriazo, M. del Arco, E. Garcıa-L´opez, G. Marci, C. Martın, L. Palmisano, V. Rives, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **342-343** (2011), 83-90.
- [96] Qiu XQ, Li LP, Fu XZ, Li GS *J Nanosci Nanotechno* **18**(2008) 1301.
- [97] Zheng Y, Chen C, Zhan Y, Lin X, Zheng Q, Wei K, Zhu J *J Phys Chem C* **112** (2008), 10773.
- [98] Tang H, Chang JC, Shan Y, Lee ST *J. Phys. Chem. B*, **112** (2008) 4016.
- [99] Wen Z, Wang G, Lu W, Wang Q, Zhang Q, Li J *Cryst Growth Des* **7** (2007) 1722.
- [100] Zhang ZH, Yuan Y, Fang YJ, Liang LH, Ding HC, Jin LT *Talanta* **73** (2007) 523.
- [101] Hong RY, Zhang SZ, Di GQ, Li HZ, Zheng Y, Ding J, Wei DG *Mater Res Bull* **43** (2008) 2457.
- [102] Cham K, Seok JD, Se GL, Sung JL, Ho YK *Appl Catal Gen* **330** (2007) 127.
- [103] Doggett B, Chakrabarti S, O’Haire R, Meaney A, McGlynn E, Henry MO, Mosnier JP *Superlattices Microstruct* **42**(2007) 74.
- [104] Shinya M, Tadaaki I, Kimio A, Zhang QW, Fumio S, Shozo TK *Chem Phys Lett* **436** (2007) 373.
- [105] Wang X, Hu P, Fangli Y, Yu L *J Phys Chem C* **111** (2007) 6706.
- [106] Lin J, Lin J, Zhu YF *Inorg Chem* **46** (2007) 8372
- [107] Hsiao KC, Liao SC, Chen YJ *Mater Sci Eng A* **447**(2007):71.
- [108] Wang RH, Xin JH, Yang Y, Liu HF, Xu LM, Hu JH *Appl Surf Sci* **227**(2004) 312.

- [109] Kanade KG, Kale BB, Baeg JO, Lee SM, Lee CW, Moon SJ, Chang H *Mater Chem Phys* **102**(2007)98.
- [110] Sakthivel S, Geissen SU, Bahnemann DW, Murugesan V, Vogelpohl A *J Photochem Photobiol Chem* **148** (2002) 283.
- [111] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. **1**, Inter Science Publishers, INC. New York, (1960) 19.
- [112] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, (1995).
- [113] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, **58** (2004) 938.
- [114] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. **V**, Masson & Cie. Paris 1962.
- [115] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., A*, **32** (1974) 751.
- [116] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, **61** (2000) 15019.
- [117] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, **83** (1998) 5447.
- [118] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, **80** (2002), 3518.
- [119] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys*, **31** (1998) L71.
- [120] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, *Films*, **386** (2001) 267.
- [121] T.L.Chu, S.S.Chu, *Solid-State Electronics*, **38** (1995) 533.
- [122] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [123] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, **348** (1999)165.
- [124] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, **35** (2000) 1193.
- [125] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., B*, **169** (2000) 59.
- [126] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth*, **201-202** (1999) 627.
- [127] M.C. Markham et K.J. Laidler, *J. Phys. Chem.*, **57**(953), 363-369,.
- [128] J.H. Carey, J. Lawrence et H.M. Tosine, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **16**, (1976) 697-701.
- [129] E. Pelizzetti, E. Pramauro, C. Minero, N. Serpone et E. Borgarello, *Photocatalysis and Environment*, M Schiavello ed., Kluwer Academic Publishers, 469-497, 1988.

- [130] R.W. Matthews, Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, E. Pelizzetti et M. Schiavello eds.; Kluwer Academic Publishers, (Dordrecht, the Netherlands), 427-450, 1991.
- [131] D.F. Ollis, E. Pelizzetti et N. Serpone, Photolysis Fundamentals and Applications, N. Serpone et E. Pelizzetti eds., John Wiley and Sons (Toronto, Canada), Chapter **18**, 603- 637, 1989.
- [132] T. Sehili, G. Bonomme et J. Lemaire, *Chemosphere*, **17**, (1988) 2207.
- [133] K. Okamoto, Yamamoto, Tanaka, et A.I Taya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **58**, (1985) 2015.
- [134] I. Izumi, W.W. Dun, K.O. Wilbourn, F.R.F. Fan et A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **84**, (1980).
- [135] M. Fujihira, Y. Satoh et T. Osa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **55**, (1982)666.
- [136] W. Klopffer, G. Kaufmann et R. Frank, *Z Naturforsch., Teil A*, **40**, (1985)686.
- [137] G.V. Buxton, C.L.Greenstock, W.P.Helman et A.B.Ross, *J. Phys. Chem.*, **17**, (1988) 513.
- [138] C. Richard et P.Boule, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **38**, 431-440, 1995.
- [139] J. Cunningham et S. Srijaranai, *J. Photochem. Photobiol.*, **58**(1991), 361-371.
- [140] A. Sclafani, L. Palmisano et M. Schiavello, *J. Chem. Soc.*, **94** (1990) 829-832,.
- [141] (a) Gibson, E. A.; Smeigh, A. L.; Le Pleux, L.; Fortage, J.; Boschloo, G.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Odobel, F.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**(2009) , 4402.
- (b) J. Fortage, M. Séverac, C. Houarner-Rassin, Y. Pellegrin, E. Blart and F. Odobel, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*; **197** (2008) , 156-169.
- (c) F. Odobel, L. Le Pleux, Y. Pellegrin and E. Blart, *Acc. Chem. Res.* **43**(2010)1063-1071.
- [142] (a) A. Morandeira, J. Fortage, T. Edvinsson, L. Le Pleux, E. Blart, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Hammarström and F. Odobel, *J. Phys. Chem. C*, **112**(2008) 1721-1728.
- (b) M. Borgström, E. Blart, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt, L. Hammarström and F. Odobel, *J. Phys. Chem. B*, **109**(2005), 22928-22934.
- [143] C. Houarner-Rassin, E. Blart, P. Buvat and F. Odobel, *J. Photochem. Photobiol.*, **186** (2007), 135-142.
- [144] (a) C. Houarner-Rassin; E Blart; P Buvat,.; F Odobel. *Photochem. Photobiol. Sci.* **7**, (2008),789.
- [145] F. Odobel and H. Zabri, *Inorg. Chem.*, **44** (2005), 5600-5611.
- [146] E. Fujii, A. Tomozawa, H. Torii, R. Takayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L328.

- [147] K. Yoshimura, T. Miki, S. Tanemura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 2440.
- [148] M. Bogner, A. Fuchs, K. Scharnagl, R. Winter, T. Doll, I. Eisele, *Sens. Actuators, B, Chem.* **47** (1998) 145.
- [149] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, *Thin Solid Films* **23** (1993) 27.
- [150] D. Adler in "Solid State Physics" Vol. **21**, edited by F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich (Academic Press, New York, 1968), p. 1.
- [151] C. Shifu, Z. Wei, L. Wei, Z. Sujuan; *J Sol-Gel Sci Technol* **50** (2009) 387–396.
- [152] Lin XP, Xing JC, Wang WD, Shan ZC, Xu FF, Huang FQ *J Phys Chem C* **111**, (2007) 18288.
- [153] A. Belhadi, S. Boumaza, M. Trari; *Applied Energy*, **88**, Issue **12**, (2011), 4490-4495.
- [154] P. Pichat, J.-M. Herrmann, *Photocatalysis Fundamentals and Applications*; N. Serpone, E. Pelizzetti Eds., Wiley: New York, 1989, pp 217-250.
- [155] Piscopo, A. Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Thèse, Metz, 2002.
- [156] Malati, M. A. *Environmental Technology* 1995, 1093.
- [157] *TiO₂ Photocatalysis, fundamentals and applications*; Fujishima, A Hashimoto, K.; Watanabe, T., Eds.; BKC, Inc.: Tokyo, 2001, pp 176.
- [158] Yamazaki, S.; Matsunaga, S.; Hori, K. *Water Research*, **35**(2001), 1022.
- [159] Tanaka, K.; Capule, M. F. V.; Hisanaga, T. *Chem. Physics Letters* **187**(1991), 73.
- [160] Inel, Y.; Okte, A. N. *J. Photochem. Photobi A: Chem.* **96**(1996), 175.
- [161] Rothenberg, G.; Moser, J.; Gratzel, M.; Serpone, N.; Sharma, D. K. *J. Amer. Chem. Society* **107**(1985), 8054.
- [162] Kaneko, M.; Okura, I. *Photocatalysis - Science and Technology*; Kodansha and Springer: Tokyo and New York, 2002.
- [163] Ollis, D. F. *Solar-assisted photocatalysis for water purification : issues, data, questions, Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*; Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [164] Modestov, A. D.; Lev, O. *J. Photochem. Photobi. A : Chem.* **112**(1998), 261.
- [165] Chang, H. T.; Wu, N.-M.; Zhu, F. *Water Research*, **34**(2000), 407.
- [166] Chen, D.; Li, F.; Ray, A. K. *Catalysis Today*, **66**(2001), 475.

Chapitre II

Préparation et caractérisations des solides

Chapitre II

II-1 INTRODUCTION

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

Une bonne sélectivité, une activité élevée, une longue durée de vie, une grande résistance à l'empoisonnement et une bonne stabilité mécanique, sont les propriétés requises pour qu'un catalyseur soit employé à l'échelle industrielle. Souvent, la méthode de préparation prédétermine toutes ces qualités [1-5].

La chimie du solide offre différentes possibilités de préparation des catalyseurs et des progrès remarquables ont été observés ces dernières années dans la méthode de préparation des catalyseurs [6]. Les deux méthodes qui sont essentiellement utilisées pour la préparation des catalyseurs: l'imprégnation et la coprécipitation.

- ◆ La méthode d'imprégnation consiste à imprégner le support préalablement traité par le sel précurseur.

- ◆ La méthode de coprécipitation consiste à coprécipiter simultanément le ou les sel(s) métallique(s) précurseur(s) et le support basique.

Pour notre part, notre choix s'est porté sur la méthode d'imprégnation. Ce chapitre résume les résultats des différentes caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs.

Dans ce chapitre, nous présentons, dans une première partie, les méthodes de préparations utilisées pour la synthèse de nos catalyseurs et de nos supports. Dans une seconde partie, nous exposerons les résultats des caractérisations physico-chimiques obtenues par absorption Atomique, par mesures BET, par diffraction des rayons X (DRX), par réduction à température programmée (TPR) et par microscopie électronique (MEB).

II.2.METHODE DE PREPARATION UTILISEE

Nous avons préparé nos catalyseurs par la méthode d'imprégnation puisque c'est la technique la moins onéreuse et à priori la plus facile à développer à l'échelle industrielle. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et

thermiquement, par la phase active. L'opération principale de cette préparation est le mouillage du support solide, en suspension dans l'eau, par les solutions des sels précurseurs de la phase active, suivie d'un séchage et d'une calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la texture du catalyseur.

II.3. PREPARATION DES CATALYSEURS

Les systèmes préparés sont destinés à catalyser la réaction du vaporeformage en gaz de synthèse et en particulier en hydrogène. Nous avons synthétisé des séries de catalyseurs différents, en vue de choisir le système catalytique adéquat pour l'utilisation dans la photocatalyse.

► **La série 1** : cette série est composée de catalyseurs à base de nickel supportés sur différents oxydes. La charge massique de Ni est de 4% et 10%. Les catalyseurs à 4% en Ni sont : **4%Ni/La₂O₃, 4%Ni/SiO₂, 4%Ni/ZnO et 4%Ni/ZrO₂.**

Les catalyseurs à 10% en Ni sont : **10%Ni/La₂O₃, 10%Ni/SiO₂, 10%Ni/ZnO et 10%Ni/ZrO₂.**

► **La série 2** : comporte des catalyseurs à base de nickel (4%) promus par M (2%) (M=Cu, Cr, Ce et Mn) supportés sur SiO₂. Les catalyseurs de cette série sont : **4%Ni-2%Cu/SiO₂, 4%Ni-2%Ce/SiO₂, 4%Ni-2%Cr/SiO₂ et 4%Ni-2%Mn/SiO₂.**

► **La série 3** : comporte des catalyseurs à base de nickel (4%) promus par M (2%) (M=Cu, Cr, et Mn) supportés sur ZnO. Les catalyseurs de cette série sont : **4%Ni-2%Cu/ZnO, 4%Ni-2%Cr/ZnO et 4%Ni-2%Mn/ZnO**

II.3.1. Les supports

Les propriétés physico-chimiques d'un catalyseur composé d'un oxyde métallique dispersé sur un support, ne dépendent pas seulement de la nature du métal, communément appelée phase active, mais ils sont également fonction des caractéristiques du matériau choisi comme support. Ainsi, les propriétés de ce matériau telles que la superficie, la structure,, l'acidité et les propriétés oxydo-réductrices jouent un rôle important dans l'environnement physique et chimique du métal supporté, qui se traduit par des changements de comportement catalytiques.

Les supports sélectionnés sont :

♦ **La₂O₃** : Merck, 1 m²/g.

♦ **SiO₂** : Merck Aérosol, 200 m²/g.

♦ **ZnO** : Kadox , 5 m²/g.

♦ **ZrO₂** : a été préparé par hydrolyse, à température ambiante, d'une solution du n-propylate de zirconium à 70% dans le propane-2-ol [7]. Le précipité obtenu après hydrolyse est lavé cinq fois à l'eau distillée, séché à 120°C pendant 18h puis calciné sous oxygène (1,2 l/h) à 300°C/2h et à 500°C/2h, 90m²/g.

II.3.2. Préparation des catalyseurs de la série 1 :

Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation, en utilisant le nitrate de nickel Ni(NO₃)₂.6H₂O. Le mélange est agité pendant 2 heures, puis évaporé au bain de sable (80 °C) et séché à l'étuve (80 °C) pendant une nuit. Le solide obtenu est ensuite calciné sous air (d=1.2 l.h⁻¹) avec une montée en température de 4°C/min, en passant par un palier de 2 heures à 300 °C et un autre palier de 2h à 500 °C séchés à l'étuve à 80°C durant une nuit puis calcinés sous air à 500°C.

Les étapes de préparations de ces catalyseurs sont résumées dans la figure 1.

II.3.2. Préparation des catalyseurs de la série 2 :

La deuxième série de catalyseurs à base de nickel promus par Cu, Cr, Ce et Mn est préparée en réalisant une double imprégnation du support SiO₂. L'imprégnation se fait avec une solution de Ni (NO₃)₂, 6H₂O (1M) (Merck) et une solution de nitrate du métal approprié (1M)(Merck).

Les étapes de préparations de ces catalyseurs sont résumées dans la figure 1.

II.3.3. Préparation des catalyseurs de la série 3 :

La troisième série de catalyseurs à base de nickel promus par Cu, Cr, et Mn est préparée en réalisant une double imprégnation du support ZnO. L'imprégnation se fait avec une solution de Ni (NO₃)₂, 6H₂O (1M) (Merck) et une solution de nitrate du métal approprié (1M)(Merck).

Les étapes de préparations de ces catalyseurs sont résumées dans la figure 2.

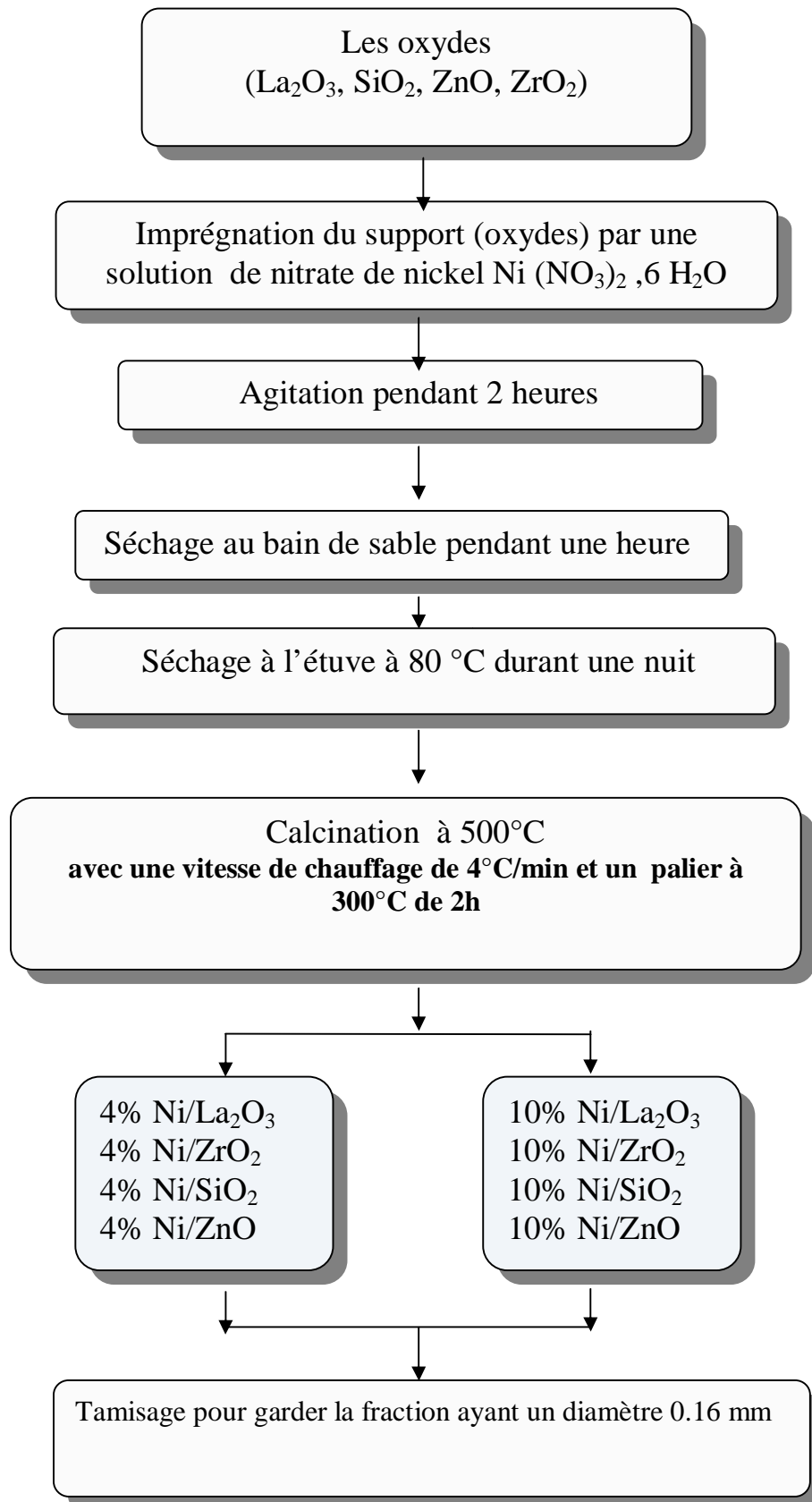


Figure II-1 : Les différentes étapes de préparation des catalyseurs de la série1 par imprégnation.

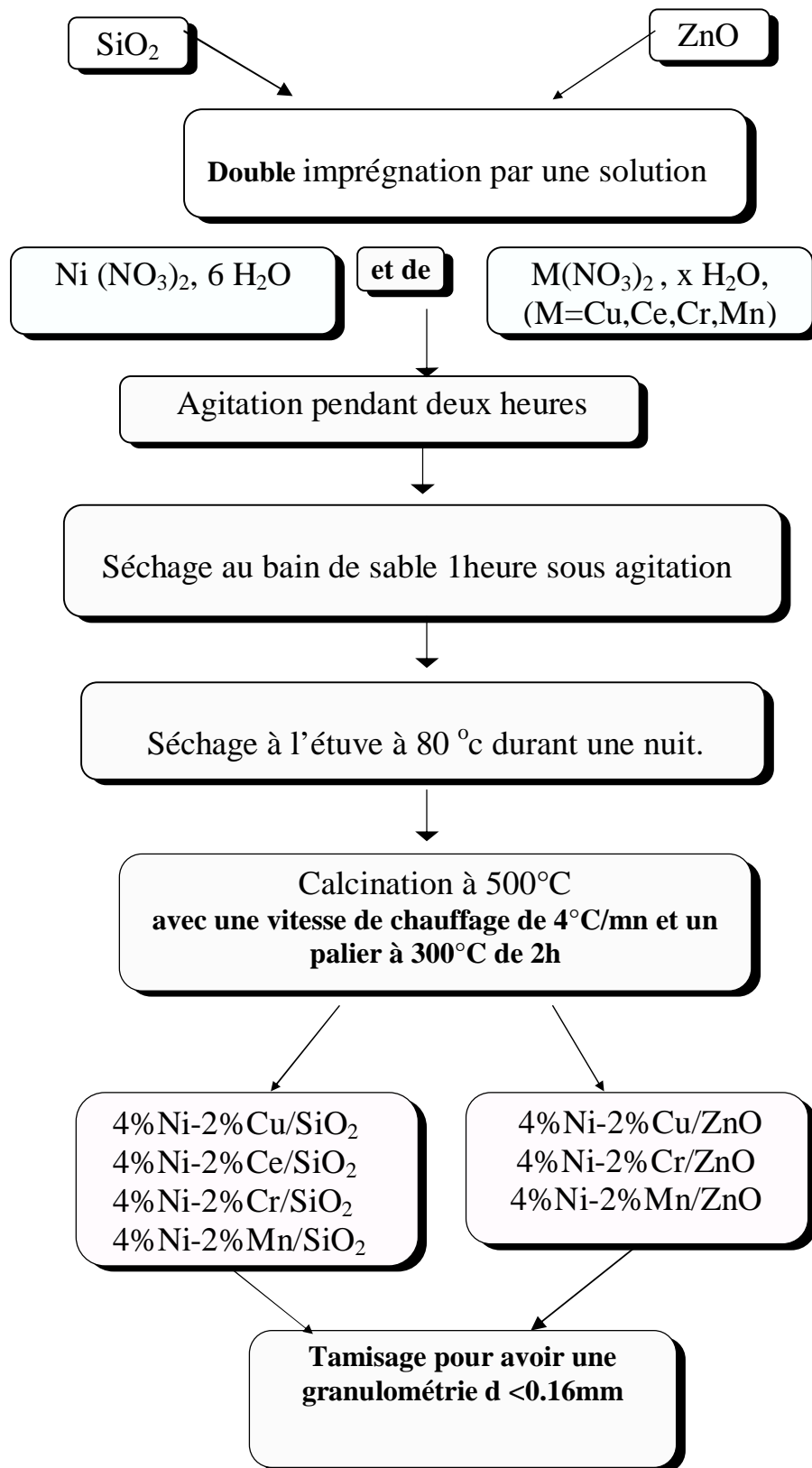


Figure II-2: Les différentes étapes de préparation des catalyseurs promus de la série 2 et 3 par imprégnation.

II.4. CARACTERISATION DES CATALYSEURS

II.4.1. Série 1

Les catalyseurs de cette série : 4%Ni/La₂O₃, 4%Ni/SiO₂, 4%Ni/ZnO, 4%Ni/ZrO₂, 10%Ni/La₂O₃, 10%Ni/SiO₂, 10%Ni/ZnO et 10%Ni/ZrO₂, ont été caractérisé par analyse chimique, par BET, par spectroscopie Infra Rouge (IR) et par diffraction des rayons X (DRX). En plus de ces caractérisations les deux catalyseurs 4%Ni/SiO₂ et 4%Ni/ZnO ont fait l'objet d'une étude par réduction à température programmée et microscopie électronique à balayage (MEB).

II.4.1.1. Analyse chimique des catalyseurs à 4% Ni et à 10%Ni.

Les compositions chimiques de nos catalyseurs ont été déterminées par absorption atomique sur un appareil de type PERKIN-ELMER 2380 B. Dans le tableau 1 figurent les compositions souhaitées en éléments métalliques et les compositions réelles obtenues à partir d'analyses chimiques par absorption atomique

Les teneurs réelles en nickel des catalyseurs sont rapportées dans le tableau II-1 suivant.

Tableau II-1 : Composition des solides préparés par imprégnation, Tcalcination=500 °C.

	Ni/La ₂ O ₃	Ni/SiO ₂	Ni/ZnO	Ni/ZrO ₂
Teneur réelle (%)	4	4	4	4
	10	10	7	10

A l'exception du solide à 10%Ni/ZnO pour lequel la valeur expérimentale s'éloigne de la valeur théorique (7,10 contre 10%), pour les autres solides, la composition réelle et la composition théorique sont très proches (Tableau II-1). Ce qui témoigne des bonnes conditions de préparation.

II.4.1.2. Surfaces spécifiques :

Les surfaces spécifiques de nos catalyseurs, ont été déterminées par la méthode développée par Brunauer, Emmet et Teller (BET) [8]. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II-2.

Tableau II-2: Surfaces spécifiques des supports et des catalyseurs imprégnés à 4%Ni et à 10%Ni, Tcalcination=500 °C.

	Surfaces BET (m ² /g)		
	support	4%Ni	10%Ni
La ₂ O ₃	1	15	8
SiO ₂	117	109	112
ZnO	5	2	11
ZrO ₂	93	96	88

D'après le tableau II-2, on constate que l'imprégnation entraîne peu de modification des surfaces BET pour les catalyseurs Ni/SiO₂ et Ni/ZrO₂. Par contre, vu les faibles surfaces des supports La₂O₃ et ZnO, l'adsorption de l'azote n'est pas la technique adéquate, les variations obtenues après imprégnation ne sont pas significatives.

II.4.1.3. Spectroscopie Infra Rouge

Dans cette étude, les spectres infra- rouges ont été obtenus dans le domaine 400-4000 cm⁻¹ pour tous les échantillons analysés.

Les bandes d'absorption infra rouge de nos catalyseurs calcinés sont rassemblées dans les tableaux II-3 et II-4.

Tableau II-3: Identification des espèces présentes dans les supports par spectroscopie infra rouge.

Supports	Espèces	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
La ₂ O ₃	O-La-O	δ O-La-O	405
	La-O-La	v _s La-O-La	948
	CO ₃ ²⁻		1462 -1507
	CO ₂	espèces linéaires	2360
	La-OH	v _{as} O-H	3500-3600
Silice	O-Si-O	δ O-Si-O	493
	Si-O-Si	v _s Si-O-Si	770
	Si-OH	δ Si-OH	812
	Si-O-Si	v _{as} Si-O-Si	1068
	CO ₃ ²⁻		1390
	Si-OH	v _{as} O-H	3463
ZnO	O-Zn-O	δ O-Zn-O	490-500
	Zn-O-Zn	v _s Zn-O-Zn	647
	Zn-OH	δ Zn-OH	812
	Zn-O-Zn	v _{as} Zn-O-Zn	1106
	CO ₃ ²⁻		139
	Zn-OH	v _{as} O-H	3400
ZrO ₂	O-Zr-O	δ O-Zr-O	450
	CO ₃ ²⁻		1360
	Zr-OH	v _{as} O-H	3720

D'après ce tableau, les bandes apparaissant à 405-948 cm⁻¹ pour La₂O₃, à 493-770cm⁻¹ pour SiO₂, à 490-647 cm⁻¹ pour ZnO et à 450 cm⁻¹ pour ZrO₂ sont attribuées aux vibrations des liaisons M-O-M et O-M-O. Les bandes situées à 1462-1507 cm⁻¹ correspondent à des espèces carbonates résiduels, celle à 2360 cm⁻¹ correspond à une espèce de CO₂ linéaire. Les vibrations à 3500-3600 cm⁻¹ sont dues à v_{OH} de surface pour La-OH, celle à 3463 cm⁻¹ à v_{OH} de surface pour Si-OH, celle à 3400cm⁻¹ à v_{OH} de surface pour Zn-OH et celle à 3720 cm⁻¹ à v_{OH} de surface pour Zr-OH.

Tableau II-4: Identification des espèces présentes dans les catalyseurs calcinés à 500°C par spectroscopie infra rouge.

Catalyseurs	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution	Nature des espèces
4%Ni/SiO ₂	470 804	O-M-O, M-O-M	Vibration métal-O, Ni-O
	1110	ν_{as} Si-O-Si	
	1636	HCO ₃ ⁻¹	
	3450 -3500	ν_{OH} (Si-OH)	M-OH, de surface
4%Ni/La ₂ O ₃	447 550 650 841	O-M-O, M-O-M	Vibration métal-O, Ni-O
	1464 1628		
	3448-3650	ν_{OH}	M-OH, de surface des deux oxydes
4%Ni/ZnO	470 495 592 675	O-M-O, M-O-M	Vibration métal-O, Ni-O
	1106	ν_{as} Zn-O-Zn	
	1627 1739	CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻¹	Carbonates résiduels M-
	3400	ν_{OH} (Zn-OH)	OH, de surface
4%Ni/ZrO ₂	453-680	O-M-O, M-O-M	Vibration métal-O, Ni-O
	13600	CO ₃ ²⁻	Carbonates résiduels
	3720	ν (Zr-OH)	M-OH, de surface
10%Ni/La ₂ O ₃	482 550 630 850 960	O-M-O, M-O-M	Vibration métal-O, Ni-O
	1385 1634	CO ₃ ²⁻	Carbonates résiduels
	3450-3600	ν_{OH}	M-OH de surface des deux oxydes
10%Ni/SiO ₂	475 805	O-M-O, M-O-M	Vibration métal-O, Ni-O
	1110	ν_{as} Si-O-Si	
	3400	ν_{OH} (Si-OH)	M-OH, de surface
10%Ni/ZnO	469 495 592 675	O-M-O, M-O-M	Vibration métal-O, Ni-O
	1106	ν_{as} Zn-O-Zn	
	1596 1742	CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻¹	Carbonates résiduels
	3400	ν_{OH} (Zn-OH)	M-OH, de surface
10%Ni/ZrO ₂	420- 450 -680	O-M-O, M-O-M	Vibration métal-O, Ni-O
	1359	CO ₃ ²⁻	Carbonates résiduels
	3500-3731	$\nu_{OH} + \nu$ Zr-OH	M-OH, de surface

Le tableau II-4 montre les bandes caractéristiques pour les catalyseurs supportés sur SiO_2 , elles apparaissent à 475, 805, 1094-1104 et 3400-3500 cm^{-1} . Les attributions des bandes ont été faites à partir des données de la littérature [9-12], le spectre infrarouge du verre brut présente des bandes de vibration situées à 3500, 770, 463 cm^{-1} et une large bande centrée autour 1050 cm^{-1} relatives, respectivement, à l'eau physisorbée, aux vibrations d'élongation symétrique Si-O-Si, aux vibrations de déformation O-Si-O et aux vibrations d'élongation asymétrique Si-O-Si [10]. Donc nous avons attribuées ces bandes aux vibrations de déformation O-Si-O, à l'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si, aux vibrations d'élongation asymétrique Si-O-Si et aux hydroxyles Si-OH [13-14]. Par ailleurs nous remarquons une bande fine à 470-475 cm^{-1} qui pourrait être attribuée sans ambiguïté à la vibration de NiO associé à la silice du support (Ni-O-Si), ces résultats sont en bon accord avec les données de la littérature [15-16].

Les résultats obtenus pour les catalyseurs supportés sur le lanthane montrent des bandes caractéristiques apparaissant à 405 cm^{-1} et 948 cm^{-1} et sont attribuables aux liaisons La-O-La, les bandes situées à 1462 cm^{-1} , 1507 cm^{-1} correspondent à des espèces carbonates résiduels et celles à 2360 cm^{-1} sont dues au CO_2 linéaire et les vibrations ν_{OH} de surface sont observées à 3500-3600 cm^{-1} . Les autres bandes qui apparaissent sur les deux catalyseurs à 2834-2932 cm^{-1} sont attribuées au Ni plus ou moins liés au support ou à des liaisons OH par pont d'hydrogène. Les bandes à 447, 850 cm^{-1} sont attribuées aux Ni plus ou moins liés avec le support (Ni-O-La), d'après les travaux de la littérature [17] les bandes de vibration de NiO libre apparaissent dans le domaine 470-400 cm^{-1} .

Pour les catalyseurs supportés sur l'oxyde de zinc, les bandes observées à 495, 592 et 675 cm^{-1} sont dues aux vibrations des liaisons O-Zn-O, celles à 1106 cm^{-1} à Zn-O-Zn, les carbonates résiduels apparaissent à 1596-1742 cm^{-1} et celles à 3400 cm^{-1} sont des bandes caractéristiques des ν_{OH} de surface. Dans ce cas aussi, les bandes apparaissant à 470, 469 cm^{-1} peuvent être attribuées, sans ambiguïté à la vibration de NiO associé à ZnO.

Les spectres obtenus pour les catalyseurs supportés sur ZrO_2 montrent deux bandes intenses à 3779 et 3668 cm^{-1} . Elles peuvent être attribuées respectivement aux groupements hydroxyles mono et bidentés de la zircone. Les faibles bandes observées à 1500 et 1400 cm^{-1} correspondent aux espèces carbonates résiduels. Les autres bandes à 450-680 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations NiO lié au support zircone.

II.4.1.4. Analyse structurale des catalyseurs par DRX

Les catalyseurs calcinés ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Un exemple de diffractogrammes obtenu est donné dans les figures II-3 et II-4.

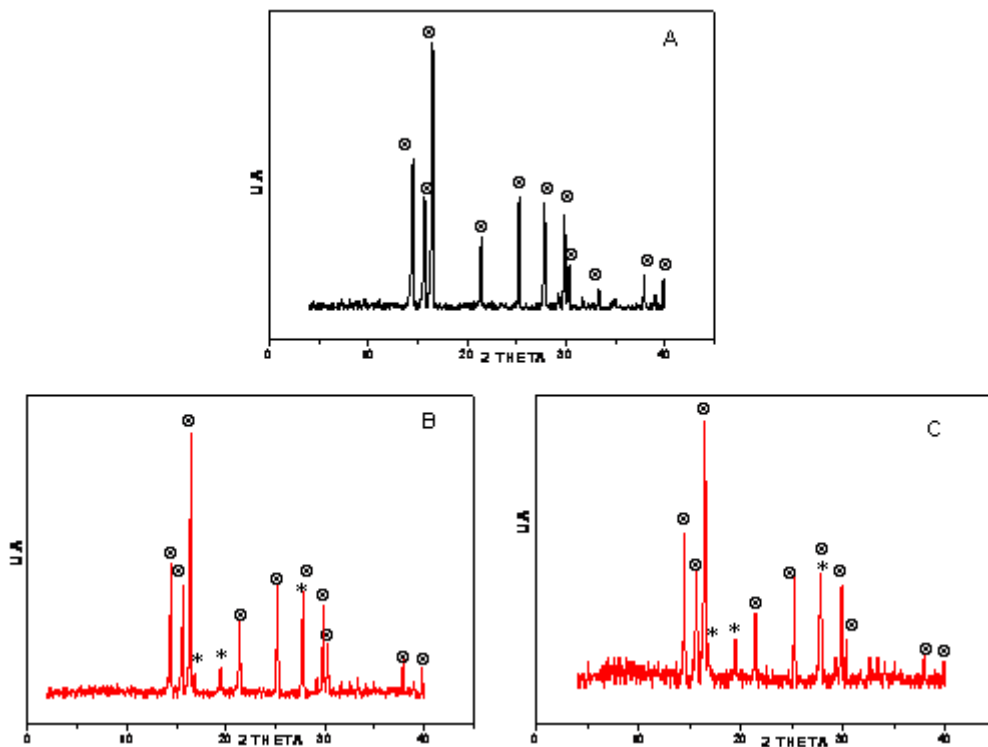


Figure II-3 : Spectres de diffraction des Rayons X du support ZnO (A), du catalyseur 4(%) Ni/ZnO (B) et du catalyseur 10%Ni/ZnO(C) calcinés à 500°C. ⊙ : ZnO zincite, *: NiO.

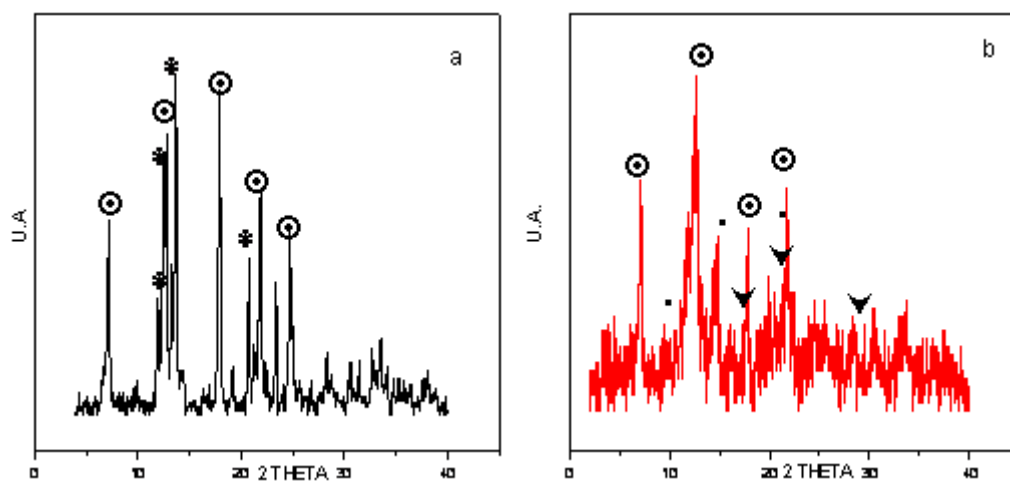


Figure II-4 : Spectres de diffraction des Rayons X du support La₂O₃ (a) et du catalyseur 4%Ni/La₂O₃ (b) calciné à 500°C avec :

⊙ : La(OH)₃; * : La₂O₃; ▼ : NiO ; • : Ni(OH)₂.

Ces figures révèlent la présence de la phase NiO et celle correspondant au support pour chacun des catalyseurs, sauf pour les catalyseurs 4 % Ni/La₂O₃ et 10% Ni/La₂O₃(figure non montrée), pour lesquels on observe respectivement les raies caractéristiques des hydroxydes Ni(OH)₂ et La(OH)₃ et les raies correspondant à l'oxyde NiO et à l'oxyde La₂O₃. Les différentes phases DRX observées sont répertoriées dans le tableau 3.

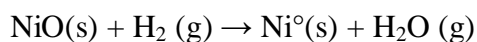
Tableau II-5: Analyse DRX des supports et des catalyseurs calcinés à 500°C.

Phases DRX			
	support	4%Ni	10%Ni
La ₂ O ₃	La(OH) ₃ , La ₂ O ₃	NiO, Ni(OH) ₂ La(OH) ₃	NiO La(OH) ₃
SiO ₂	SiO ₂ amorphe	NiO SiO ₂ amorphe	NiO SiO ₂ amorphe
ZnO	ZnO zincite	NiO ZnO zincite	NiO ZnO zincite
ZrO ₂	ZrO ₂	NiO ZrO ₂	NiO ZrO ₂

II.4.1.5. Etude de la réductibilité des catalyseurs par TPR

Afin de savoir à quelle température la réduction des solides catalytiques est possible et si une phase métallique peut être obtenue, nous avons étudié la réductibilité de deux catalyseurs (4%Ni/SiO₂ et 4%Ni/ZnO) par réduction en température programmée (TPR). Sachant que la phase active en reformage du méthane est le nickel métallique [18-20], l'étape d'activation des catalyseurs consistera à réduire les systèmes catalytiques par de l'hydrogène, avec une montée en température contrôlée.

La réduction de l'oxyde de nickel s'écrit comme suit :



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

Pour prévoir donc l'évolution des systèmes catalytiques au cours de la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau, nous avons réalisé des réductions en température programmée, sous hydrogène dilué dans l'argon (5%) avec une montée en température de 5°C/mn, entre 25°C-600°C. Le schéma de l'appareillage est décrit en annexe. La consommation d'hydrogène est enregistrée durant toute l'opération puis quantifiée après étalonnage.

Les profils RTP rendant compte de la réduction des oxydes 4%Ni/SiO₂ et 4%Ni/ZnO, sont illustrés par la figure II-5.

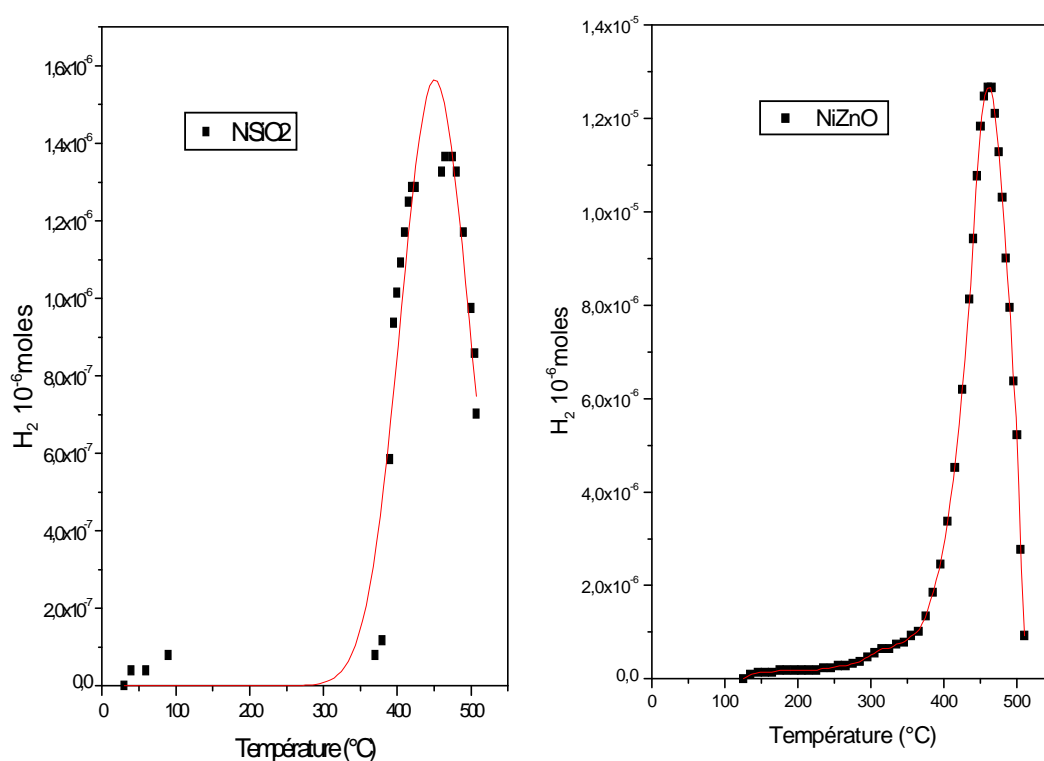


Figure II-5 : Profil TPR des catalyseurs 4%Ni/SiO₂ et 4% Ni/ZnO.

La figure II-5 montre les différents pics de réduction en fonction de la température, on remarque que le solide 4%Ni/SiO₂ semble se réduire en deux étapes. Le premier pic de réduction (faible température : 410 °C) correspond à NiO libre, à la surface du catalyseur qui n'interagit pas ou peu avec le support et qui est facilement réductible. Le second pic de réduction (plus haute température 460-470 °C), peut être attribué à la réduction de NiO en interaction plus ou moins forte avec le support. Il est appelé « oxyde de nickel fixé » à la

surface du catalyseur. Ces résultats recoupent parfaitement ceux de la littérature [21-22]. Dans le cas du 4% Ni/ZnO, un seul pic de réduction est observé, la température élevée (460 °C) à laquelle elle intervient, laisse supposer que la deuxième espèce NiO, y prédomine. Le taux de réduction calculé pour chaque catalyseur (Tableau 4) montre une réduction quasi-totale pour ce dernier catalyseur, alors que le 4%Ni/SiO₂ atteint à peine 53% de réduction.

Indépendamment du support, car le pourcentage du nickel est le même pour les deux catalyseurs, les particules de NiO dans Ni/ZnO semblent être bien dispersées par l'oxyde de zinc, ne formant pas de liaisons chimiques avec ce dernier. De plus, ces particules existent sous forme de petites cristallites traduisant ainsi l'existence d'une seule espèce de NiO facilement réductible et répartie d'une façon homogène à la surface de ZnO. Dans le cas des catalyseurs Ni/ZnO, l'existence d'un seul pic de forte intensité fin et unique à T= 460°C (Figure3) rejoint les résultats de la littérature. En effet le pic de Ni/ZnO est très fin ce qui laisse supposer que ce solide a une meilleure dispersion et une meilleure homogénéité du nickel qui est la phase active, mais la haute température de réduction implique qu'il est difficilement réductible [23].

Par ailleurs, il a été rapporté dans la littérature, que les petites particules de NiO finement dispersées à la surface de l'alumine se réduisent à des températures proches de 385°C; température à laquelle se réduit le NiO libre [15, 24-30]. Par la suite, N.V. Parizotto et coll. [25], lors d'une étude sur Ni/Alumine ont montrés que les pics se réduisant à des températures de ~290, ~430 et ~ 523°C peuvent être attribués à la formation de NiO sur la surface d'alumine ou dans une faible interaction avec le support [31]. Li et Chen ont vérifiés que les fortes charges en Ni (au-dessus de 11.3 %) donnent des sommets à ~250°C assignés aux grosses particules NiO, Conformément aux données de littérature [32], l'intervalle de température 400-600°C est attribué à la réduction de Ni²⁺ dans la phase NiO, sa complexité peut être attribuée à la présence de différente espèce de NiO [30]. Ainsi, le pic de température entre 350-500 °C peut être attribué à la réduction de NiO [33].

Contrairement à Ni/ZnO, le profil de réduction du catalyseur Ni/SiO₂ présente deux pics de réduction situés respectivement à 435°C et 470°C (figure3) témoignant ainsi d'une réduction en deux étapes et mettant en évidence deux espèces différentes de nickel ou deux domaines principaux d'interaction du métal-support. En effet, le pic de consommation d'hydrogène situé à 435°C serait attribué à la réduction des petites particules de NiO bien dispersées par la silice. Le deuxième pic de consommation d'hydrogène a lieu à 470°C. Cette température élevée traduit certainement la réduction des ions de nickel en interaction plus ou moins forte avec le support [34].

Les variations de pics de température entre 400-600°C attribuées à la réduction de Ni^{2+} dans la phase NiO, ou à la présence de différente espèce de NiO sont aussi rapportées par d'autres travaux, notamment [35].

Le taux de réduction calculé pour chaque catalyseur (Tableau II-6) montre une réduction quasi-totale pour ce dernier catalyseur, alors que le 4%Ni/SiO₂ atteint à peine 53% de réduction.

Tableau II-6: Réduction à température programmée sous hydrogène des catalyseurs après calcination.

Catalyseurs	Température des pics de réduction (°C)	Taux de réduction (%)
Ni/SiO ₂	410-470	53
Ni/ZnO	460	99,7

II.4.1.6. Etude de la morphologie des catalyseurs par Microscopie Electronique (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une autre technique couramment utilisée. Elle permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides. Celle-ci étant importante en vue d'application des matériaux en catalyse. Les études ont été réalisées sur un appareil (JEOL JSM-118 6360-LV). Le schéma de l'appareillage est décrit en annexe

Les résultats de l'analyse de deux catalyseurs calcinés avant réaction par microscopie électronique à balayage (MEB) sont montrés par les deux photos des figures II-6 et II-7.

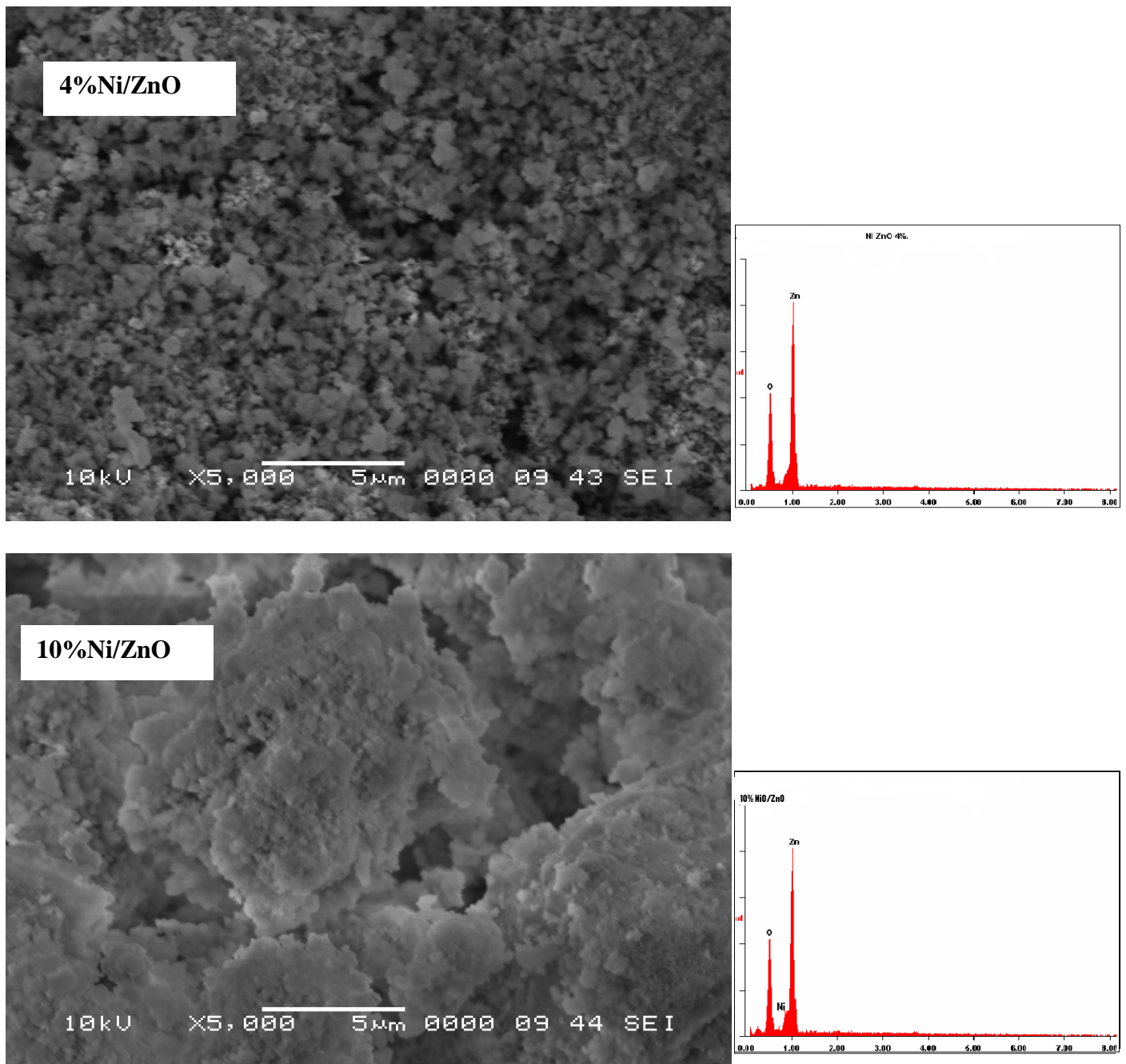


Figure II-6: Micrographie des catalyseurs 4%Ni/ZnO et 10%Ni/ZnO après calcination à 500 °C.

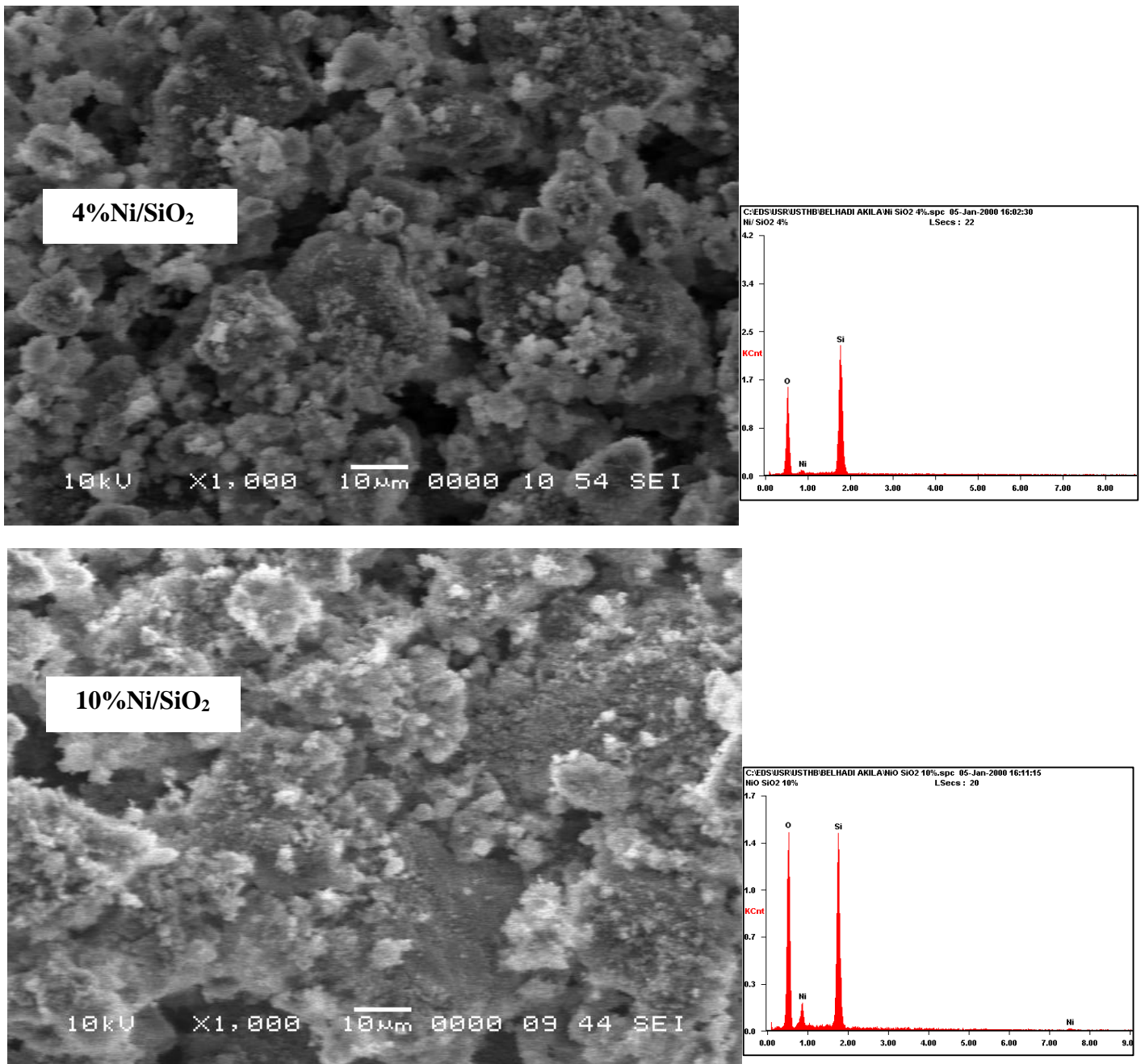


Figure II-7 : Micrographie des catalyseurs 4%Ni/SiO₂ et 10%Ni/SiO₂ après calcination à 500 °C.

L'analyse de nos échantillons avant réaction par microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis d'avoir une idée sur la forme des grains catalytiques. Les solides présentent une structure assez homogène et les particules sont de petites dimensions et fortement agrégées.

Le solide à 4% Ni/ZnO a une structure très homogène avec de petites particules bien dispersées (figure II-6). Le catalyseur à 10%Ni/ZnO semble présenter une structure moins homogène, cependant les particules restent de petites dimensions et fortement agrégées (figure II-6). Par contre, la figure II-7 correspondant à 4% et à 10% Ni/SiO₂, montre une structure assez hétérogène avec de gros agrégats, notamment pour le catalyseur 10%Ni/SiO₂.

II.4.2. Série 2

Les catalyseurs de cette série : 4%Ni -2%Cu/SiO₂, 4%Ni -2%Ce/SiO₂, 4%Ni -2%Cr/SiO₂ et 4%Ni -2%Mn/ SiO₂ ont été caractérisés par analyse chimique, par BET, par diffraction des rayons X, par spectroscopie Infra Rouge et par réduction à température programmée.

II.4.2.1. Analyse chimique et surface spécifique des catalyseurs :

La composition des catalyseurs et la surface spécifique de la série 2 sont consignées dans le tableau II-7.

Tableau II-7 : Composition et surfaces spécifiques des solides promus préparés par imprégnation, calcinés 500°C.

		Ni-Ce/SiO ₂	Ni-Cu/SiO ₂	Ni-Cr/SiO ₂	Ni-Mn/SiO ₂
Teneur réelle (%)	Ni	3,95	3,95	3,8	3,7
	M	1,9	2,0	2,1	1,9
Surfaces BET (m ² /g)		*	125	106	90

* non déterminée

D'après ces résultats (Tableau II-7), on constate, pour l'ensemble des solides, une grande similitude entre la composition réelle en nickel et en ajout métallique (Ce, Cu, Cr et Mn) et la composition théorique fixée lors de la préparation de ces catalyseurs. Les surfaces spécifiques, après calcination des catalyseurs à 500 °C sont assez élevées et proches de celle de la silice (117 m²/g).

II.4.2.3. Spectroscopie Infra Rouge

Les résultats de caractérisation de l'analyse par spectroscopie infrarouge des nos échantillons calcinés sont représentés sur les figure II- 8, II-9, II-10 et II-11.

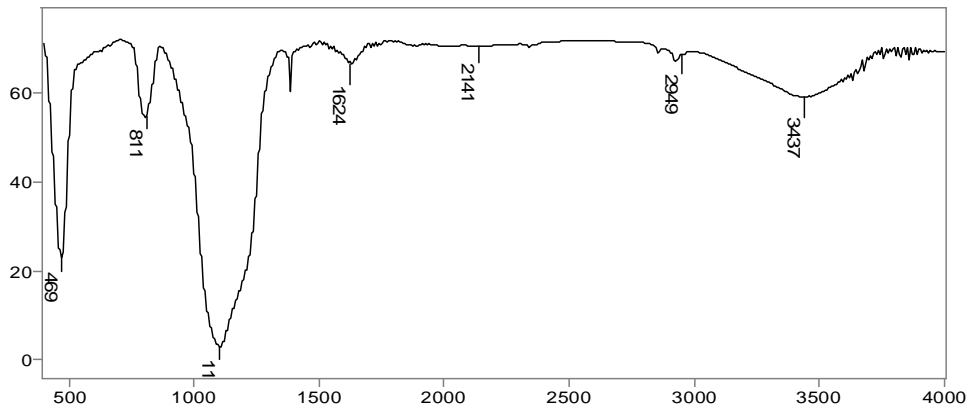


Figure II-8: Spectre Infra Rouge du catalyseur 4%Ni-2%Cr /SiO₂ calciné à 500°C.



Figure II-9 : Spectre Infra Rouge du catalyseur 4%Ni-2%Mn /SiO₂ calciné à 500°C.

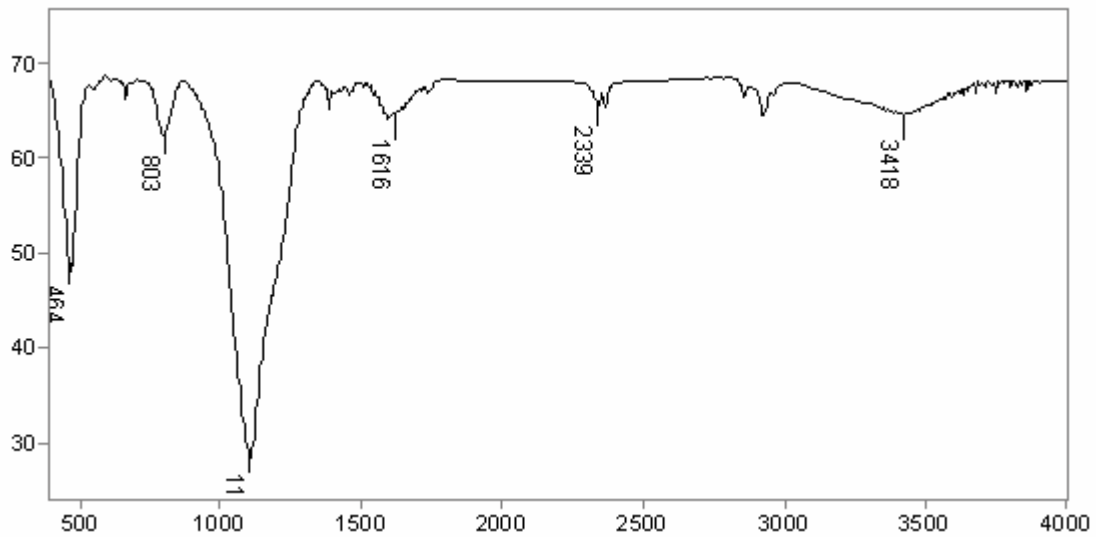


Figure II-10 : Spectre Infra Rouge du catalyseur 4%Ni-2%Cu /SiO₂ calciné à 500°C.

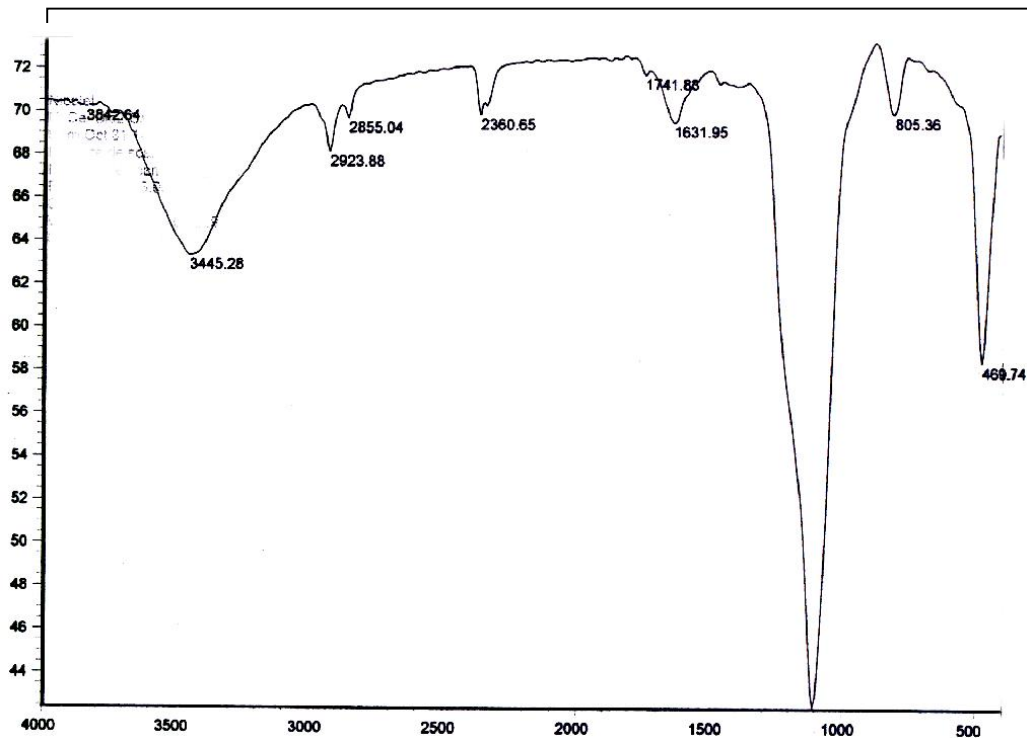


Figure II-11 : Spectre Infra Rouge du catalyseur 4%Ni-2%Ce /SiO₂ calciné à 500°C.

Ils montrent des spectres ayant la même allure, quel que soit le catalyseur. Une bande large de vibration apparaît dans le domaine 3400-3660 cm⁻¹ caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (ν OH) [15-16]. Les petites bandes apparaissant à 1616 cm⁻¹ et

1646 cm^{-1} indiquent la présence des espèces hydrogénocarbonates HCO_3^- provenant du CO_2 de l'air [36]. A 1094-1104 cm^{-1} apparaît une bande de vibration qui pourrait être attribuée aussi bien à la déformation d'O-Si-O qu'à l'élongation des liaisons Si - O - Si.

Outre les bandes citées précédemment, les spectres des solides font apparaître des bandes situées respectivement à 811 cm^{-1} et 470 cm^{-1} caractéristiques des vibrations du réseau Si-O-Ni. La bande située à 826 cm^{-1} serait attribuée aux vibrations Si-O. Etant donné que la bande de vibration de NiO libre apparaît dans le domaine 470- 400 cm^{-1} . La bande située à 470 cm^{-1} pourrait être attribuée sans ambiguïté à la vibration de NiO associé à la silice du support (Ni-O-Si).

II.4.2.2. Analyse structurale des catalyseurs par DRX

Les spectres DRX obtenues pour les catalyseurs calcinés sont regroupés dans figure II-12.

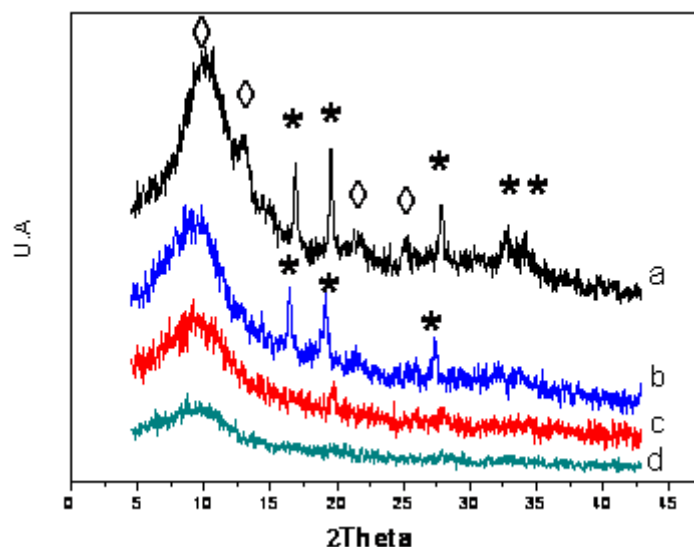


Figure II-12 : Diffractogrammes des catalyseurs promus calcinés à 500°C.

(a)-Ni-Ce/SiO₂, (b)-Ni-Cu/SiO₂, (c)-Ni-Cr/SiO₂ et (d)-Ni-Mn/SiO₂, *: NiO et ◇:SiO₂

L'analyse des diffractogrammes de rayons X (figureII-12) révèle la présence d'une silice amorphe pour tous les catalyseurs. Par contre, les raies correspondant à NiO ne sont détectées qu'avec les catalyseurs Ni-Cu/SiO₂ et Ni-Ce/SiO₂. Ce résultat peut signifier que

pour les deux autres catalyseurs, les particules de NiO sont de très petites dimensions et très bien dispersées et échappent à l'analyse DRX [37].

II.4.2.4. Réduction en température programmée (RTP)

Les profils RTP rendant compte de la réduction des oxydes promus, dans le domaine de températures 100 – 600 °C sont consignés dans la figure II-13.

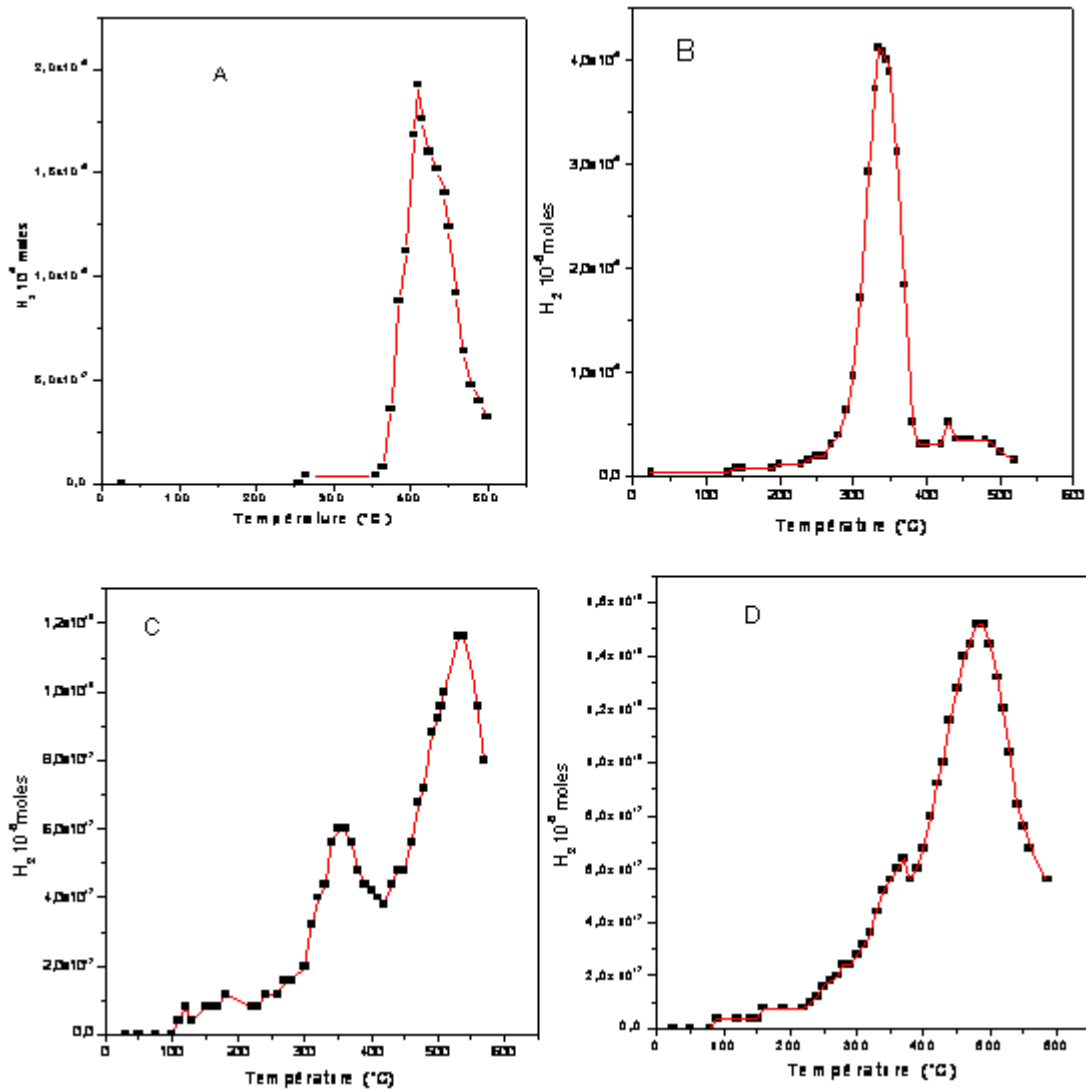


Figure II-13 : Consommation d'hydrogène (TPR) des catalyseurs :

(A)-Ni-Ce/SiO₂, (B)-Ni-Cu/SiO₂, (C)- Ni-Cr/SiO₂ et (D)- Ni-Mn/SiO₂

Il ressort de cette figure, que la thermoréduction des catalyseurs par l'hydrogène (TPR), s'effectue de deux manières différentes selon les échantillons, conformément aux résultats de la littérature [15, 22, 38].

Le profil TPR du catalyseur calciné promu Ni-Cu/SiO₂, l'espèce NiO se réduit en une seule étape à T=330 °C. Cela, nous permet d'attribuer ce pic de réduction à la réduction de l'espèce NiO, plus ou moins facilitée par la présence du cuivre [21, 39-43]. D'après J.H. Lee et al [40], ils ont montrés que, dans le cas de Ni/Al₂O₃ promu par 3%Cu que les sommets à 350-500 °C peut être assigné à la réduction de NiO. D'après la littérature les sommets au-dessous de 350 °C peuvent être assignés à la réduction d'oxydes Cu [41].

Le profil de réduction obtenu pour Ni-Ce/SiO₂ est légèrement différent, on distingue un pic principal à 410 °C avec deux épaulements à 385 et 445 °C. Ceci peut être expliqué par les propriétés oxydoréductrices ainsi que la mobilité de l'oxygène dans la structure de l'oxyde de cérium, contenu dans le catalyseur calciné. Le pic à 410°C peut être partiellement du à la réduction de NiO libre à la surface. L'épaulement à 385°C peut être attribué à la réduction d'oxygène de Ni-O-Ce [37, 44-45]. Ces propriétés pourraient faciliter la réductibilité de NiO, dans Ni-Ce/SiO₂.

Pour les catalyseurs Ni-Mn/SiO₂ et Ni-Cr/SiO₂, l'allure des thermogrammes de réduction est identique et la thermoréduction de NiO s'effectue en 2 étapes, aux températures 360 et 490 °C, 350 et 540 °C respectivement [15].

L'ajout de manganèse au catalyseur à base de silice fait baisser la température de réduction ce qui indique une faible interaction avec le support [46-48]. De plus la formation de solution solide pourra augmenter la réduction de la phase active [48].

Les espèces nickel qui se réduisent à ces températures sont les mêmes que celles observées pour les catalyseurs imprégnés.

Lorsque le chrome est ajouté un pic de réduction apparait à 350°C qu'on a attribué à la réduction de Cr⁶⁺ à Cr³⁺ [49]. Ainsi l'addition du chrome n'a pas affecté le profil de réduction, mais a décalé les pics à plus haute température. Ce qui signifie que le chrome a rendu l'accessibilité au nickel plus difficile [50] ainsi il peut retarder le processus de la réaction du vaporeformage comme il a été démontré pour le WGSR [51].

Nous constatons que le retour du tracé de la ligne de base n'est pas observé après apparition du premier pic, pour les catalyseurs Ni-Cr/SiO₂ et Ni-Mn/SiO₂ ce qui signifie que l'hydrogène est consommé sans interruption. En effet, le pic à température élevée traduit certainement la réduction des ions de nickel dans une solution solide.

Tableau II-8: Réduction à température programmée sous hydrogène des catalyseurs après calcination.

Catalyseurs	Ni-Ce/SiO ₂	Ni-Cu/SiO ₂	Ni-Cr/SiO ₂	Ni-Mn/SiO ₂
Température des pics de réduction (°C)	400	330	350-525	360-475
Taux de réduction (%)	42	95	44	63

Les calculs du pourcentage de réduction mettent en évidence une forte réductibilité de l'ordre de (95%) dans le cas du Ni-Cu/SiO₂ [52]. L'introduction du cuivre en tant que promoteur semble, dans ce cas, semble gouverner la bonne dispersion du nickel à la surface du catalyseur.

Le taux de nickel réduit dans le cas des catalyseurs Ni-M/SiO₂, M= Cr, Mn de nickel réduit, traduit une réduction partielle des catalyseurs calcinés (tableau 6). Ce résultat signifie qu'il existe probablement une troisième espèce NiO, non réductible en présence de H₂ dans nos conditions de température, cette phase correspondrait soit à des espèces NiO très liées au support et/ou au métal promoteur ou encore à des grosses particules d'oxyde de nickel amorphe, difficilement réductibles [15,53].

II.4.3. Série 3:

Les catalyseurs de cette série : 4%Ni-2%Cu/ZnO, 4%Ni-2%Cr/SiO₂ et 4%Ni-2%Mn/ZnO ont été caractérisé par analyse chimique, par DRX, par spectroscopie Infra Rouge et par réduction à température programmée.

II.4.3.1. Analyse chimique et surfaces spécifiques des catalyseurs à 4%Ni -2%M/ZnO

Les résultats sont regroupés dans le tableau II-9.

Tableau II-9 : Composition des solides promus préparés par imprégnation :

T_{calcination}=500 °C

		Ni-Cu/ ZnO	Ni-Cr/ ZnO	Ni-Mn/ ZnO
Composition réelle	%Ni	3	3	3
	%M	2	2	2
Surfaces BET (m ² /g)		11	7	11

D'après les résultats (tableau II-9), on constate, pour l'ensemble des solides, une légère diminution de la composition réelle en nickel, une bonne similitude en ajout métallique (Cu, Cr et Mn) et la composition théorique fixée lors de la préparation de ces catalyseurs. Les surfaces spécifiques des catalyseurs après calcination à 500 °C, des catalyseurs sont du même ordre que celle du support ZnO.

II.4.3.2. Spectroscopie Infra Rouge

Dans cette étude, les spectres infra- rouges ont été obtenus dans le domaine 400-4000 cm^{-1} pour tous les échantillons analysés.

Les résultats de caractérisation des nos échantillons calcinés étudiés sont représentés dans le Tableau II-10 suivant :

Tableau II-10 : Identification des espèces présentes dans les catalyseurs calcinés à 500°C par spectroscopie infra rouge

Catalyseurs	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Attribution	Nature des espèces
4%Ni-Cu/ZnO	510-700	O-M-O, M-O-M	Vibration métal-O, Ni-O
	1008-1110	ν_{as} Zn-O-Zn	
	1640		
	3400-3500	ν_{OH} (Zn-OH)	M-OH, de surface
4%Ni-Cr/ZnO	511-638-740	O-M-O, M-O-M	Vibration métal-O, Ni-O
	1200-	ν_{as} Zn-O-Zn	
	3400	ν_{OH} (Zn-OH)	M-OH, de surface
4%Ni-Mn/ZnO	490-618-	O-M-O, M-O-M	Vibration métal-O, Ni-O
	1102-1384-1635-1728	CO_3^{2-} , HCO_3^{-1}	
	3400-3500	ν_{OH} (Zn-OH)	M-OH, de surface

Les spectres IR des solides sont similaires. Une bande large de vibration apparaît dans le domaine 3400-3660 cm^{-1} caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (ν OH) [15]. Les petites bandes apparaissant à 1616 cm^{-1} et 1646 cm^{-1} indiquent la présence des espèces hydrogénocarbonates HCO_3^- provenant du CO_2 de l'air [36]. A 1094-1104 cm^{-1} apparaît une bande de vibration qui pourrait être attribuée aussi bien à la déformation d'O-Zn-O qu'à l'élongation des liaisons Zn - O- Zn.

En plus, les spectres des solides font apparaître des bandes situées à $530\text{-}690\text{cm}^{-1}$, à $537,638\text{cm}^{-1}$ et à $500, 618\text{cm}^{-1}$ respectivement pour les catalyseurs Ni-Cu/ZnO, Ni-Cr/ZnO et Ni-Mn/ZnO, nous les avons attribuées à NiO plus ou moins lié avec le support et le métal ajout.

II.4.3.3. Analyse structurale des catalyseurs par DRX

Les figures II-14, II-15 et II-16 présentent les diffractogrammes des différents catalyseurs calcinés.

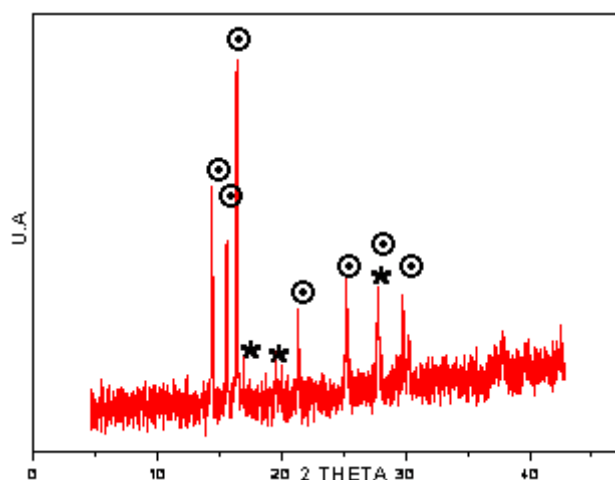


Figure II-14 : Spectres de diffraction des Rayons X des catalyseurs 4% Ni-2% Cu/ZnO calciné à 500°C : \otimes : ZnO zincite ; * : NiO.

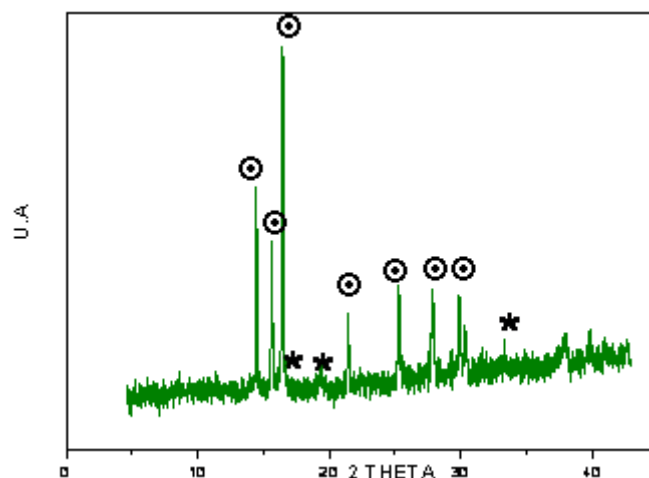


Figure II-15 : Spectres de diffraction des Rayons X du catalyseur 4(%) Ni-2% Cr/ZnO calciné à 500°C : \otimes : ZnO zincite ; * : NiO.

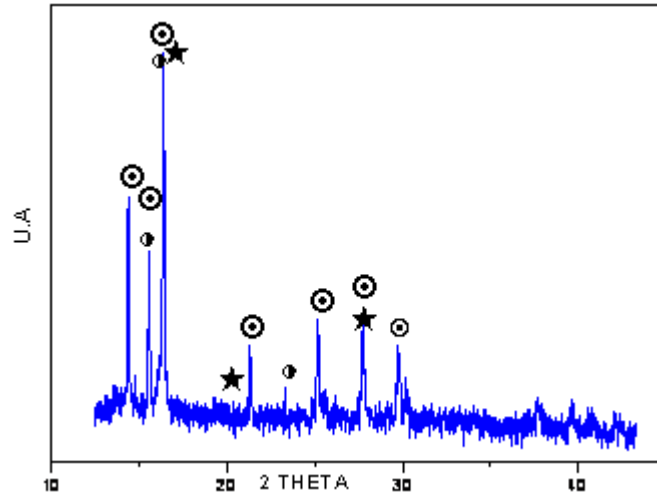


Figure II-16: Spectres de diffraction des Rayons X des catalyseurs 4(%) Ni-2%Mn/ZnO calciné à 500°C : \odot : ZnO zincite ; \star : NiMn₂O₄ ; \ominus : NiMnO₃

L'analyse des diffractogrammes de rayons X des catalyseurs Ni-Cu/ZnO et Ni-Cr/ZnO révèle la présence des raies correspondant à NiO et la phase ZnO zincite. Les phases correspondant aux raies des ajouts ne sont pas détectées. Pour le catalyseur Ni-Mn/ZnO on ne détecte pas la raie NiO mais les phases correspondant aux deux solutions solides NiMn₂O₄ et NiMnO₃ [48].

II.4.3.4. Réduction en température programmée (RTP)

Les profils RTP rendant compte de la réduction des oxydes promus et calcinés à 500 °C, dans le domaine de températures 100– 600 °C sont consignés dans la figure II-17.

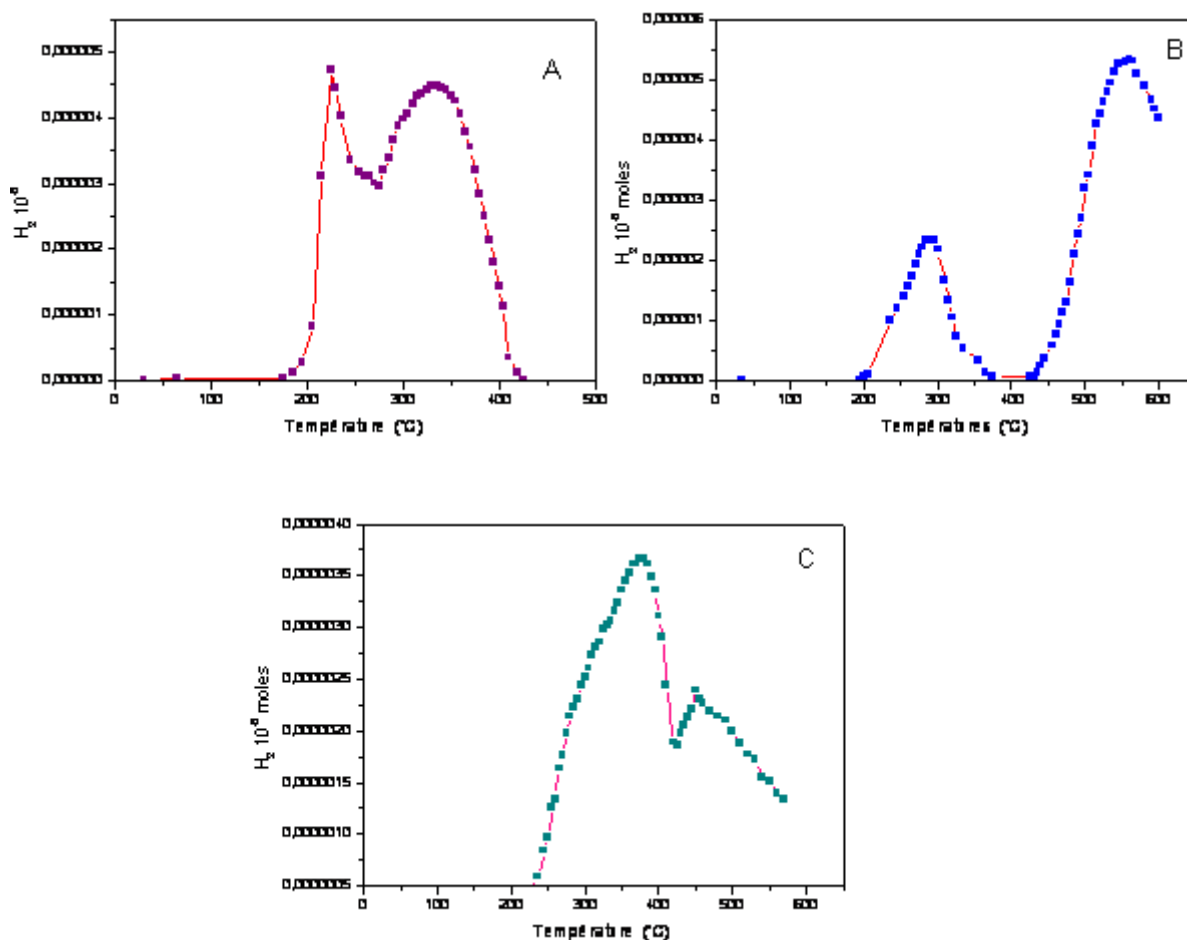


Figure II-17 : Profil TPR des catalyseurs promus NiO-MO/ZnO (M= Cu, Cr et Mn) : Ni-Cu/ZnO (A), Ni-Cr/ZnO (B) et Ni-Mn/ZnO (C)

Ces profils présentent deux pics pour chaque catalyseur.

Pour le catalyseur calciné Ni-Cu/Zn, le pic à 225°C est attribué au CuO, il peut être dû à la réduction de Cu^{2+} en Cu^0 [42-43,54-55] et le deuxième à NiO. Il semble que la présence de cuivre, dans ce cas abaisse la température de réduction du nickel (NiO) de 445°C à 335 °C, ce résultat est confirmé par la littérature Ni-Cu/SiO₂ [15].

Dans le cas du catalyseur Ni-Cr/ZnO, nous avons attribué le premier pic au chrome et le deuxième à NiO. Le pic à 290 °C correspondrait à la réduction aisée de Cr^{6+} avec Cr^{3+} , selon les travaux de la littérature [15].

Par contre le catalyseur Ni-Mn/ZnO présente un large pic de 286-380 °C et un autre à 450°C. Nous pensons que le large pic correspond au nickel dans la structure NiMn₂O₄ et NiMnO₃ [56] (mis en évidence par DRX) et le deuxième pic à NiO plus ou moins libre.

Tableau II-11 : Réduction à température programmée sous hydrogène des catalyseurs Ni-M/ZnO après calcination.

Catalyseurs	Ni-Cu/ ZnO	Ni-Cr/ ZnO	Ni-Mn/ZnO
Température	225	285	380
des pics de	335	550	450
réduction (°C)			
Taux de	85	70	69
réduction (%)			

Les calculs du pourcentage de réduction mettent en évidence une forte réductibilité de l'ordre de (85%) dans le cas du Ni-Cu/ZnO. L'introduction du cuivre en tant que promoteur semble, dans ce cas, semble gouverner la bonne dispersion du nickel à la surface du catalyseur.

Le taux de nickel réduit dans le cas des catalyseurs Ni-M/ZnO (M= Cr, Mn), traduit une réduction partielle des catalyseurs calcinés (tableau II-11).

CONCLUSION

Nous avons préparé les trois séries de catalyseurs suivantes (par imprégnation): **la série 1** (4% Ni/La₂O₃, 4% NiZrO₂, 4%Ni/SiO₂ , 4% Ni/ZnO, 10% Ni/La₂O₃, 10% NiZrO₂, 10%Ni/SiO₂ et 10% Ni/ZnO), **la série 2** (4%Ni-2%Cu/SiO₂, 4%Ni-2%Ce/SiO₂, 4%Ni-2%Cr/SiO₂ et 4%Ni-2%Mn/SiO₂) et **la série 3** (Ni-Cu/ ZnO, Ni-Cr/ ZnO et Ni-Mn/ ZnO).

La série 1 a été caractérisée par absorption atomique, mesure BET, spectroscopie infra rouge, diffraction des rayons X. En plus de ces caractérisations deux catalyseurs ont été étudiés par réduction à température programmée et microscopie électronique à balayage. Les résultats d'analyse, effectués sur cette série ont conduit aux principales observations suivantes :

⇒ La composition réelle, obtenue par analyse chimique, est très proche de la composition théorique. Ceci montre les bonnes conditions de préparations des catalyseurs.

⇒ La surface spécifique diminue légèrement avec l'augmentation du pourcentage en nickel pour les catalyseurs Ni/SiO₂ et Ni/ZrO₂. Par contre, après imprégnation de l'oxyde La₂O₃ et de ZnO par le nickel, la surface spécifique augmente.

⇒ Les spectres IR des différents solides montrent une bande vers 3500 cm^{-1} caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles OH. Une bande fine à $470\text{-}475\text{ cm}^{-1}$ nous a permis de mettre en évidence NiO pour l'ensemble des catalyseurs.

⇒ Les spectres DRX ont montrés les raies correspondantes aux supports et à NiO.

⇒ La réduction à température programmée a montré deux pics de réduction pour catalyseur 4%Ni/SiO₂ avec un taux de réductibilité de 53% et un seul pic de réduction pour le catalyseur 4%Ni/ZnO avec une réduction quasi-totale.

⇒ La microscopie électronique à balayage montre une bonne dispersion pour la solide 4%NiO/ZnO.

La série 2 a été caractérisée par absorption atomique, mesure BET, diffraction des rayons X, spectroscopie infra rouge et réduction à température programmée. Les résultats d'analyse, effectués sur cette série ont conduit aux principales observations suivantes :

⇒ La composition réelle, obtenue par analyse chimique, est très proche de la composition théorique. Ceci montre les bonnes conditions de préparations des catalyseurs.

⇒ La surface spécifique diminue légèrement avec l'augmentation du pourcentage en nickel.

⇒ La spectroscopie infra rouge montre une bande large de vibration apparaît dans le domaine $3400\text{-}3660\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (ν OH). Une bande fine caractéristique de NiO.

⇒ L'analyse des diffractogrammes de rayons X révèle la présence d'une silice amorphe pour tous les catalyseurs. Par contre, les raies correspondant à NiO ne sont détectées qu'avec Ni-Cu/SiO₂ et Ni-Ce/SiO₂. Les phases correspondant aux raies des ajouts ne sont pas détectées

⇒ La thermoréduction des catalyseurs par l'hydrogène (TPR) s'effectue de deux manières différentes selon les échantillons. Les calculs du pourcentage de réduction mettent

en évidence une forte réductibilité 95% dans le cas du Ni-Cu/SiO₂. Le taux de nickel réduit dans le cas des catalyseurs Ni-M/SiO₂ (M= Ce, Cr, Mn), traduit une réduction partielle des catalyseurs calcinés.

La série 3 a été caractérisée par absorption atomique, mesure BET, diffraction des rayons X, spectroscopie infra rouge et réduction à température programmée. Les résultats d'analyse, effectués sur cette série ont conduit aux principales observations suivantes :

⇒ La composition réelle, obtenue par analyse chimique, est très proche de la composition théorique. Ceci montre les bonnes conditions de préparations des catalyseurs.

⇒ La surface spécifique diminue légèrement avec l'augmentation du pourcentage

⇒ La spectroscopie infra rouge montre une bande large de vibration apparaît dans le domaine 3400-3660 cm⁻¹ caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (ν OH). La bande caractéristique de NiO n'a pas pu être mise en évidence.

⇒ L'analyse des diffractogrammes de rayons X des catalyseurs Ni-Cu/ZnO et Ni-Cr/ZnO révèle la présence des raies correspondant à NiO et la phase ZnO zincite. Les phases correspondant aux raies des ajouts ne sont pas détectées. Pour le catalyseur Ni-Mn/ZnO on ne détecte pas la raie NiO mais les phases correspondant aux deux solutions solides NiMn₂O₄ et NiMnO₃.

⇒ Les profils TPR présentent deux pics de réductions pour chaque catalyseur. Les calculs du pourcentage de réduction mettent en évidence une forte réductibilité 85% dans le cas du Ni-Cu/ZnO. Le taux de nickel réduit dans le cas des catalyseurs Ni-M/ZnO (M= Cr, Mn), traduit une réduction partielle des catalyseurs calcinés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A.A. Lemonidou, M.A. Goula and I.A. Vasalos, *Catal. Today* , , 46 (1998) 175-183.
- [2] G.J.J.Bartley et R.Burch, *Appl.Catal*, 43 (1988) 141-153.
- [3] J.N. Armor, *Appl. Catal. A* 176 (1999) 159-176.
- [5] G.R.Gavalas. C.Phichitkul, G.E.Voeckst. *J. Catal.* 88 (1984) 54-64
- [6] A. Fonseca et E..Assaf, *J. Powder. Sources* 142, (2005)154-159.
- [7] C. Lahousse, A. Aboulayt, F.Maugé, J.Bachelier and J.C.Lavalley. *J.Mol.Catal.*, 84 (1993),283.
- [8] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, (**1938**), 309.
- [9] R.F. Bartholomew, B.L. Butler, H.L. Hoover and C.K. Wu, *J. Am. Ceram., Soc.* 63(1980), 481.
- [10] I. Pajares, S. Martinez-Ramirez, M.T. Blanco-Varela, *Cement and Concrete composites* 25(2003), 861.
- [11] T. Fuss, A. Mogus-Milankovic, C.S. Ray, C. E. Lesher, R. Youngman, D.E. Day. *J. Non-Cryst. Solids* 352(2006), 4101.
- [12] W. K. W. Lee and J. S. J. Van Deventer, *Langmuir*, 19(2003),8726.
- [13] M. A. Muroya, . *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 157(1999), 147-155.
- [14] P. Innocenzi,. *J. Non-Cryst. Solids*, 316(2003), 309-319
- [15] **A. BELHADI**, O. CHERIFI; *J.Soc.Alger.Chim.*, 19(1), (2009), 49-62
- [16] N. Salhi. Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, Alger 2006.
- [17] Janusz Ryczkowski, *Catal. Today*, 68, Issue 4, (2001), 263-381
- [18] B.S.Liu, C.T. Au. *Appl. Catal A: Gen.* 244 (2003) 181.
- [19] C.H.Bartholomew, R.J.Ferranto. *J.Catal.* 45 (1976) 41.
- [20] A. M. O'Connor, Y. Schurmann. *Catal.Today* 115 (2006) 191
- [21] S. Bouglimina, A. Boulahouache, Z. Rassoul, M.M Bettahar « Actes du 4ème Colloque Franco-Maghrebin de Catalyse Lille, France» 1996, 293
- [22] J. Zeliniki, *J. Catal*, 76(1982), 157-163
- [23] A. Jasik, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Ziolek, M.M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A : Chem.* 242 (2005)81-90.
- [24] P.Gayan, C. Dueso, A. Abad, J. Adanez, L. F. de Diego, F. García-Labiano, *Fuel* 88 (2009), 1016-1023.
- [25] Y. Matsumura, T. Nakamori. *Appl. Catal A: Gen.* 258(2004) 107-114

- [25] N.V.Parizotto, K.O.Ocha, S.Damyanova, F.B.Passos, D.Zanchet, C.M.P.Marques, J.M.C.Bueno. *Appl. Catal A: Gen.* 330 (2007) 12-22.
- [27] G.R.Gavalas. C.Phichitkul, G.E.Voeckst. *J. Catal.* 88 (1984) 54.
- [28] B.Li, S.Kado, Y.Mukainakano, T.Miyazawa, T.Miyao, S.Naito, K.Okumura, K.Kunimori, K.Tomishige. *J.Catal.* 245 (2007) 144-155
- [29] N.N.Nichio, M.L.Casella, G.F.Sanatori. *Catal. Today* 62 (2000) 231-240.
- [30] W. Shan, M. Luo, P. Ying, W. Shen, C. Li, *Appl. Catal. A* 246 (2003) 1-9.
- [31] C. Li, Y.-W. Chen, *Thermochim. Acta* 256 (1995) 457.
- [32] F. Basile, L. Basini, M.D' Amore, G. Fornasari, A. Guarinoni, D. Matteuzzi, G.Del Piero, F. Trifirò, A. Vaccari ; *J. Catal.* 173 (1998) 247-256.
- [33] O.S. Joo and K.D. Jung. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **32** 8 (2002), p. 1149.
- [34] [36] A. Saadi, R. Merabti, Z. Rassoul et M.M. Bettahar, *J. Mol. Cat. A : Chem.* 253(2006)79-65.
- [35] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka and T. Yashima, *Appl. Catal. A: Gen.* 253 (2003), 381.
- [36] Thèse Mounia these de Magistère, USTHB, Alger (2011).
- [37] Jalowiecki-Duhamel, H. Zarrou, A. d'Huysser, *Inter. Hyd. Ener.* 33(2008); 5527-5534.
- [38] **A. Belhadi**, D. Tassalit, A. Djelloul et M.M Bettahar; 2^{ème} Congrès International en Science et Genie des Materiaux (CISGM'2), Annaba, 2001, 61.
- [39] F.Mariño, G; Baronetti, M.Jobbagy and M. Laborde, *Appl. Catal. A: Gen.*, 238, 2003, 41-54
- [40] Jae-Hee Lee, Eun-Gu Lee, Oh-Shim Joo and Kwang-Deog Jung, *Applied Catalysis A: General* Volume 269, Issues 1-2 , 18 August 2004, Pages 1-6
- [41] W.R.A.M. Robinson and J.C. Mol. *Appl. Catal.* 44 (1988), p. 165-177.
- [42] R. Pe´rez-Herna´ndez, G. Mondrago´n Galicia, D. Mendoza Anaya, J. Palacios, C. Angeles-Chavez, J. Arenas-Alatorre *In t e r. J. Hyd. Ener.* 33 (2008), 4569 – 4576.
- [43] Tien-Thao N, M Hassan Zahedi-Niaki, Alamdari H, Kaliaguine S. *J Catal*, 2007, 245(2): 348-357
- [44] H-S Roh, K-W Jun, W-S Dong, J-S Chang, S-E Park, Y-II Joe *J. Mol. Catal. A: Chem.* 181 (2002) 137–142
- [45] J. Xu, C. M.Y. Yeung, Jun Ni, F. Meunier, N. Acerbi, M. Fowles, S. C. Tsang ; *Appl. Catal. A: Gen.*, 345, Issue 2, (2008), 119-127
- [46] Jinyan Hu, Wei Chu, Limin Shi, *J. Nat. Gas Chem.*; 17(2008),159–164]
- [47] A.M. Diskin, R.H. Cunningham, R.M. Ormerod, *Catal. Today* 46 (1998) 147.

- [48] M. Hadj-Sadok Ouaguenouni, A. Benadda, A. Kiennemann, A. Barama, *Comptes Rendus Chimie*, 12, Issues 6-7, (2009), 740-747.
- [49] J.C. Gonzalez, M.G. Gonzalez, M.A. Laborde, N. Moreno, *Appl. Catal.* 20 (1986) 3-13.
- [50] Amalia Luz C. Pereira, Guillermo José P. Berrocal, Sérgio G. Marchetti, Alberto Albornoz, Alexilda O. de Souza, Maria do Carmo Range *J. Mol. Catal. A: Chem*, 281, 1-2, (2008), 66-72.
- [51] S. Natesakhawat, X. Wang, L. Zhang, U.S. Ozkan, *J. Mol. Catal. A* 260 (2006) 82–94.].
- [52] **A. Belhadi**, O. Chérifi , GECAT, 2008,
- [53] **A. Belhadi**, N. Ladjouzi, L. Medbouh et MM Bettahar ; Symposium International sur les Hydrocarbure et le Chimie, Boumerdès, 2000, 86.
- [54] Limin Shi, Wei Chu, Siyu Deng, Huiyuan Xu ; *J. Nat. Gas Chem.*, 17(2008)397–402.
- [55] Robinson W R A M, *Mol J C. Appl Catal*, 1991, **76**(1): 117.
- [56] Jinyan Hu1, Wei Chu, Limin Shi, *J. Na. Gas Chem.* 17(2008)159–164

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

Chapitre III

III.1. INTRODUCTION

L'un des grands challenges de la commercialisation du procédé $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ est le développement des catalyseurs qui permettent le déroulement de la réaction sans désactivation notable par dépôt de carbone. L'ensemble des éléments du groupe VIII (Ru, Rh, Pt, Ni, ...) sont connus comme étant plus ou moins actifs vis à vis de la réaction du vapo reformage [1-4]. Les catalyseurs à base de nickel sont ceux utilisés le plus couramment dans l'industrie du réformage, à cause de leur stabilité thermique élevée et leur faible coût [5-7]. Cependant, le problème majeur souvent rencontré est leur désactivation par dépôt de carbone [8-10] qui pourrait être réduit en utilisant un support adéquat [11-15]. C'est pour cette raison que les travaux de recherche se sont focalisés essentiellement sur le développement de catalyseurs actifs mais résistants à la désactivation par dépôt de carbone. Leur stabilité semble dépendre de la nature et de la composition du support. Plusieurs auteurs ont axé leurs travaux sur l'étude de la participation du support dans le mécanisme réactionnel, en particulier l'activation du CH_4 [16-17]. Cependant, peu d'études ont été accordées aux caractéristiques et à la structure du support. Plusieurs auteurs ont montré que certains supports sont en mesure de fournir de l'oxygène à la phase métallique, de cette manière ils réduisent le dépôt de carbone [6,7]. Ainsi les oxydes possédant une mobilité de l'oxygène élevée ainsi qu'une bonne capacité d'échange devraient être de bons candidats pour supporter la phase active des catalyseurs du reformage.

Beaucoup d'études ont été consacré au rapport $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$, suivant le rapport choisi, l'influence de l'eau sur le dépôt de carbone est plus ou moins bénéfique. Ainsi, le rapport supérieur à 3, semble donner les meilleurs résultats dans le processus catalytique [1].

Outre le rôle du support, il a été prouvé que la structure de la phase métallique joue un rôle important quant à l'activation de CH_4 . Ainsi, le plan 100 est plus actif que le plan 111 du nickel métallique [18-21].

Le deuxième procédé de synthèse de l'hydrogène, concerne la photo-décomposition de l'eau sous lumière visible (*Water photosplitting*). Cette voie est très prometteuse à cause de la disparition progressive des énergies fossiles. Elle se réalise en une seule étape à travers la conversion directe des radiations solaires en énergie chimique. Cette réaction présente un

double avantage; la photo-dégradation des sulfures et des sulfates en produits moins nocifs pour l'environnement et le stockage de l'énergie lumineuse sous forme d'hydrogène [22].

Ce chapitre commencera par des généralités et des données thermodynamiques sur le vaporeformage. Les conditions opératoires et la procédure expérimentale seront précisées. Nous comparerons les performances catalytiques des solides composant les trois séries. Nous étudierons également l'influences de certains paramètres (conditions de prétraitement, charge de nickel, effet de support, effet du métal ajout) sur les performances catalytiques. Nous observerons aussi la faisabilité de la réaction photocatalytique sur le système Ni/ZnO.

III.2. VAPOREFORMAGE DU METHANE

III.2.1. INTRODUCTION

Le vaporeformage est le procédé le plus utilisé industriellement, il conduit à l'obtention d'un mélange gazeux riche en hydrogène (rapport H₂/CO supérieur à 3) pour la synthèse de l'ammoniac. Ce procédé passe par deux étapes [23-25].



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



De ces équations, il ressort qu'un excès de vapeur d'eau est favorable au reformage du méthane et à la conversion du CO. La réaction (III-1) conduit à un mélange gazeux riche en hydrogène dans lequel le rapport H₂/CO ≥ 3 et peut atteindre la valeur 7 selon le rapport H₂O/CH₄ utilisé. Etant endothermique, la réaction (III-1) sera favorisée par une élévation de température. La réaction (III-2) sera par contre favorisée par une baisse de température car elle est faiblement exothermique.

III.2.2. FORMATION DE CARBONE

Le principal inconvénient du reformage du méthane est le risque d'une formation importante de carbone, principalement par la réaction de dissociation du méthane (III-3), de Boudouard (III-4), de formation d'eau à partir de gaz de synthèse (III-5) ou à partir de H₂ et CO₂(III-6).



Comme nous l'avons rapporté dans notre étude bibliographique, le dépôt de carbone peut être considéré comme un problème de sélectivité. Il doit être résolu en développant un catalyseur dont la sélectivité en produits désirés est suffisante pour défavoriser la formation de filament de carbone.

III.2.3. DONNEES THERMODYNAMIQUES :

Les enthalpies libres (ΔG) des réactions les plus significatives ayant lieu durant le reformage du méthane sur la figure III-1 [26].

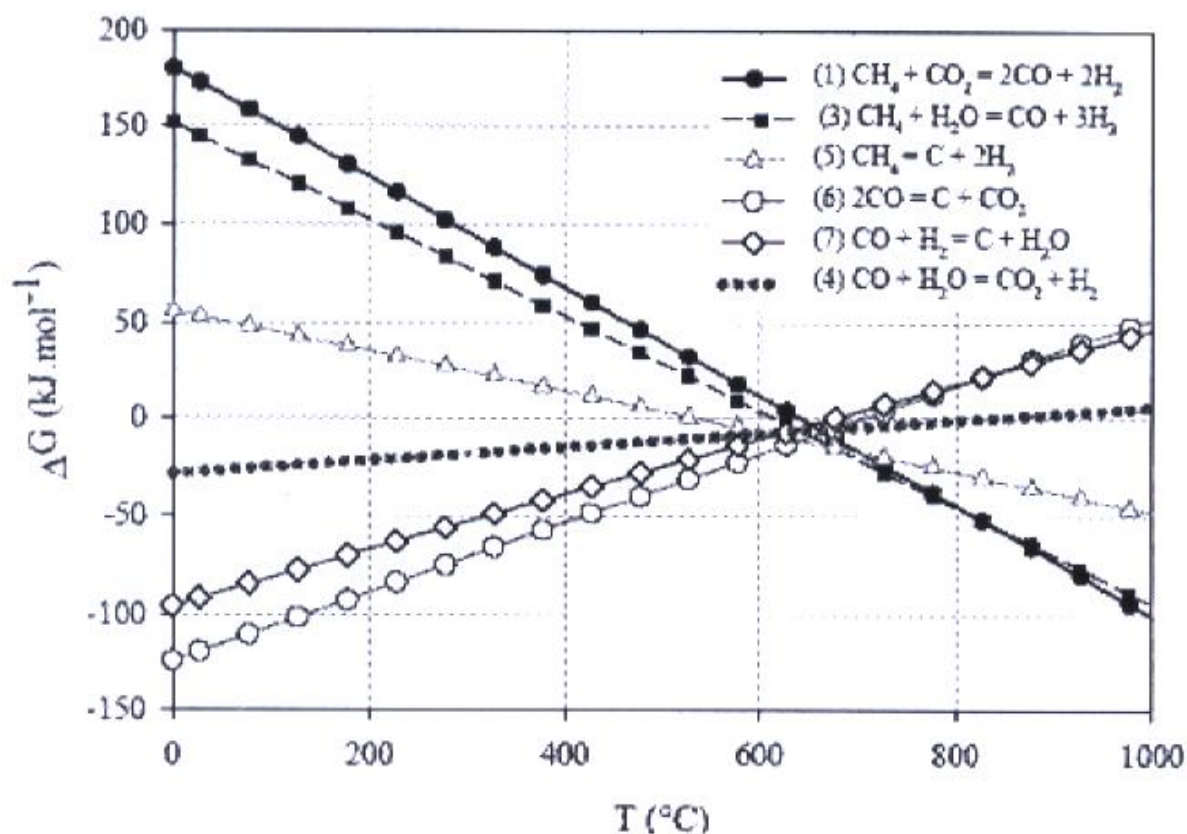


Figure III-1 : Enthalpies libres en fonction de la température pour les réactions [26].

Bien que l'activation du méthane en gaz de synthèse (III-1) soit fortement endothermique, les réactions sont favorables à relativement haute température (627-1000°C).

III.2.4. PROCEDURE EXPERIMENTALE ET CONDITIONS OPERATOIRES :

III.2.4. 1.Procédure expérimentale :

La réaction du vaporeformage du méthane a été réalisée à l'aide d'un dispositif expérimental décrit en annexe. Le catalyseur a été placé dans un réacteur en quartz muni d'un disque fritté sur lequel est déposée une charge de catalyseur sous forme de poudre, à pression atmosphérique. Le réacteur est disposé verticalement à l'intérieur d'un four électrique de forme cylindrique. La température du lit catalytique est contrôlée par un thermocouple (Chromel-alumel). Le mélange CH₄/H₂O est obtenu en faisant barboter CH₄ dilué dans l'argon à 10% dans un saturateur à eau thermostatée à 65°C de façon à obtenir un rapport molaire H₂O/CH₄=3,3. Le débit volumique total des réactifs et diluant introduits, est gardé constant pour l'ensemble des tests catalytiques et a été fixé à 1,2 L.h⁻¹ pour 100mg de catalyseur.

Les catalyseurs subissent préalablement une phase de réduction sous hydrogène, le catalyseur est chauffé sous un flux d'hydrogène (1,2 l/h) entre la température ambiante et la température de réduction (500°C) durant une nuit (12h).

Pour déterminer les paramètres responsables de l'activité et de la sélectivité des solides catalytiques de la série 1, nous avons étudié leur réactivité en fonction :

♦ **du prétraitement** : nous avons utilisé deux températures 500 et 700°C.

♦ **de la température de réaction.**

♦ **du support.**

♦ **du pourcentage de nickel.**

Pour les séries 2 et 3, en plus des différents paramètres ci-dessus, nous avons étudié l'effet des

♦ **ajouts métalliques :**

III.2.4.2. Conditions opératoires

Les conditions opératoires des trois séries sont résumées dans le tableau III-1.

Tableau III-1: Conditions opératoires des trois séries.

Paramètre étudié	Abréviation	Valeur
Température de réduction (°C)	Tréd	500
Température de réaction (°C)	Tréac	475-700
Débit volumique total (l.h ⁻¹)	D	1,2
Pression (atm.)	P	1
Rapport réactif	CH ₄ /H ₂ O	3,3

III.2.4.2. 1. Choix du rapport molaire H₂O/CH₄

La stoechiométrie de la réaction en VRM correspond à un rapport H₂O/CH₄ égal à 1. Toutefois, au cours de cette réaction, les catalyseurs à base de nickel sont soumis à une désactivation par deux voies principales : le frittage de l'espèce active et le dépôt de carbone [27]. La première peut être limitée par une forte interaction entre l'espèce active et le support. La seconde peut être diminuée en utilisant un excès d'eau (rapport H₂O/CH₄ ≥ 3) [28,29]. L'eau en excès réagit avec les précurseurs actifs du dépôt carboné (C + H₂O → CO + H₂) et empêche ainsi leur transformation en espèces inactives, conduisant au bouchage des sites actifs. Pour notre part, nous avons choisi d'étudier les performances des catalyseurs dans la réaction en VRM dans des conditions très oxydantes à savoir un excès d'eau (H₂O/CH₄=3,3).

III.2.4.2. 2. Tests préliminaires

Nous avons réalisé des tests catalytiques préliminaires en fonction de la température afin de mettre en oeuvre le processus expérimental que nous adopterons pour l'étude de la réaction CH₄/H₂O. Pour cela, nous avons vérifié que la réaction de craquage du méthane était bien catalytique et que le nickel métallique constitue la phase active de la réaction CH₄/H₂O. En effet, aucune activité catalytique n'a été observée dans l'intervalle de température 475-700°C après passage du mélange CH₄/H₂O en présence des supports La₂O₃, ZrO₂, SiO₂ et ZnO seuls.

III.2.5. RESULTATS ET DISCUSSION

III.2.5.1. Etude de la série 1 :

La série 1 comporte quatre catalyseurs chargé à 4% en Ni et quatre autres possédant un pourcentage de 10% en Ni. Nous étudierons l'influence de la température de réduction, la stabilité puis nous comparerons leur réactivité et le dépôt de carbone.

III.2.5.1.1. Influence de la température de réduction des catalyseurs Ni (4%) :

L'étude de l'effet de la température de réduction a été effectuée en présence de catalyseurs 4% Ni/SiO₂ [30] et 4%Ni/ZrO₂ réduits à 500 et à 700 °C, est présentée dans les figures III-2 et III-3.

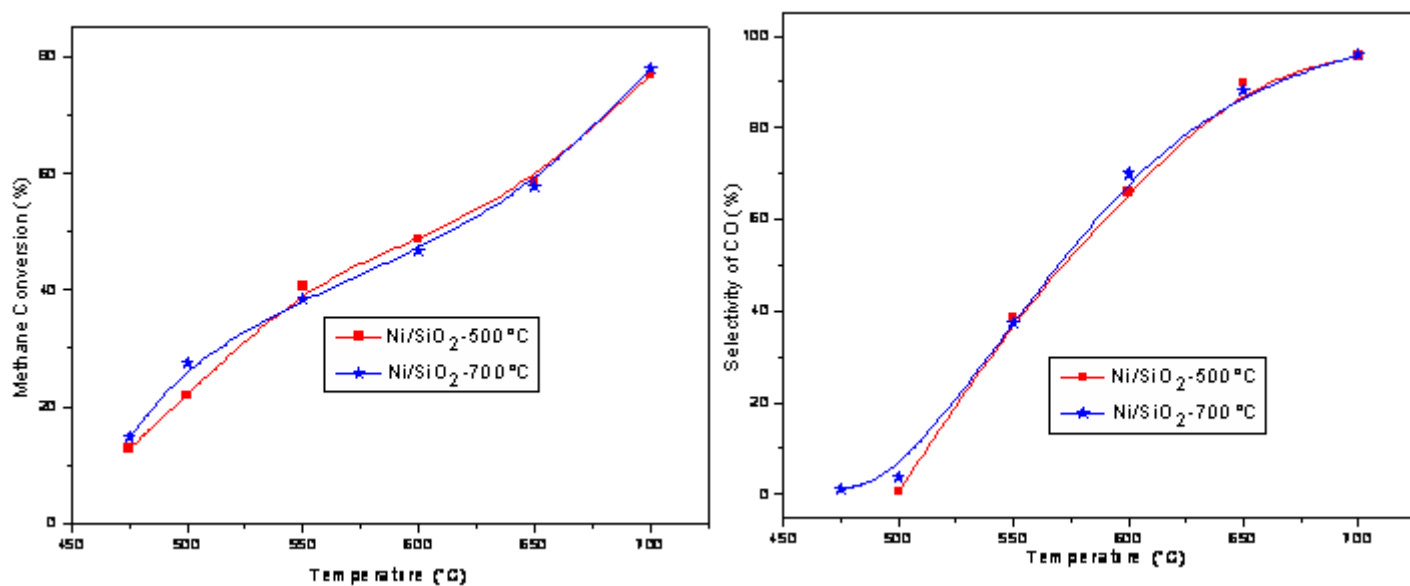


Figure III-2 : Conversion du méthane et sélectivité de CO du catalyseur 4%Ni/SiO₂ calciné à 500°C et à 700°C en fonction de la température (m= 0.1 g, T_{red}= 500 °C/H₂, d= 1.2 L h⁻¹, H₂O/CH₄= 3.3).

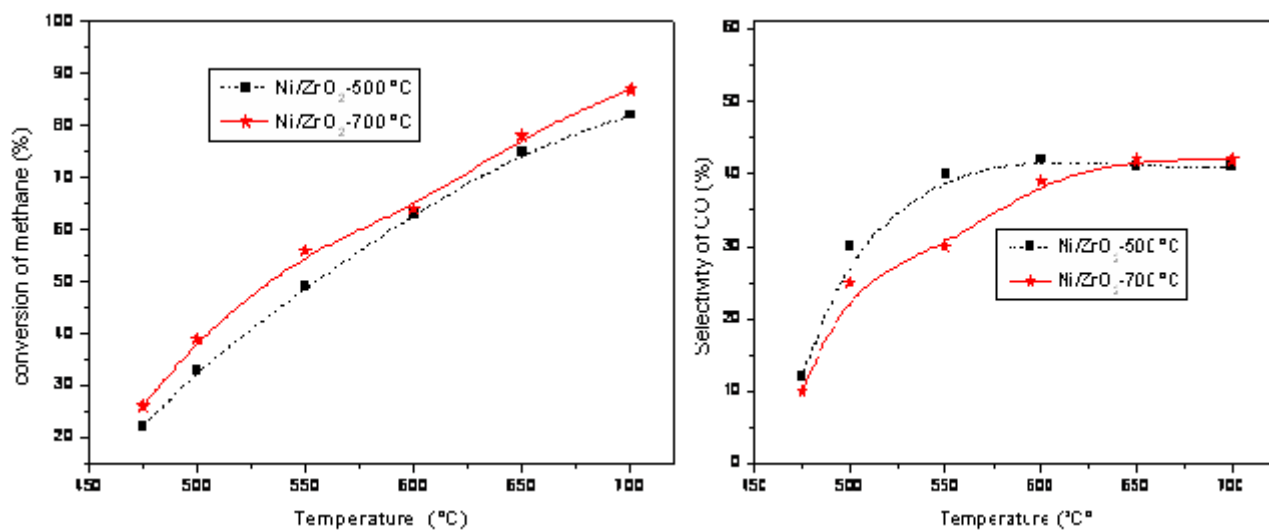


Figure III-3: Conversion du méthane et sélectivité de CO du catalyseur 4%Ni/ZrO₂ calciné à 500°C et à 700°C en fonction de la température (m= 0.1 g, T_{red}= 500 °C/H₂, d= 1.2 L h⁻¹, H₂O/CH₄= 3.3).

Il a été montré suite à cette étude que les conversions de méthane et la sélectivité en CO restent identiques et ce quelle que soit la température de réduction prise dans l'intervalle de réaction 475-700 °C. Il sera maintenu pour la suite de nos investigations, une température de réduction de 500 °C.

III.2.5.1.2. Stabilité des catalyseurs :

L'étude de la stabilité en VRM a été effectuée en présence de tous les catalyseurs. Nous reportons uniquement les figures concernant les catalyseurs à 4%Ni. Ainsi les figures III-4, III-5, III-6 et III-7 illustrent l'évolution des conversions du méthane en fonction du temps à différentes températures pour les 4%Ni/Supports.

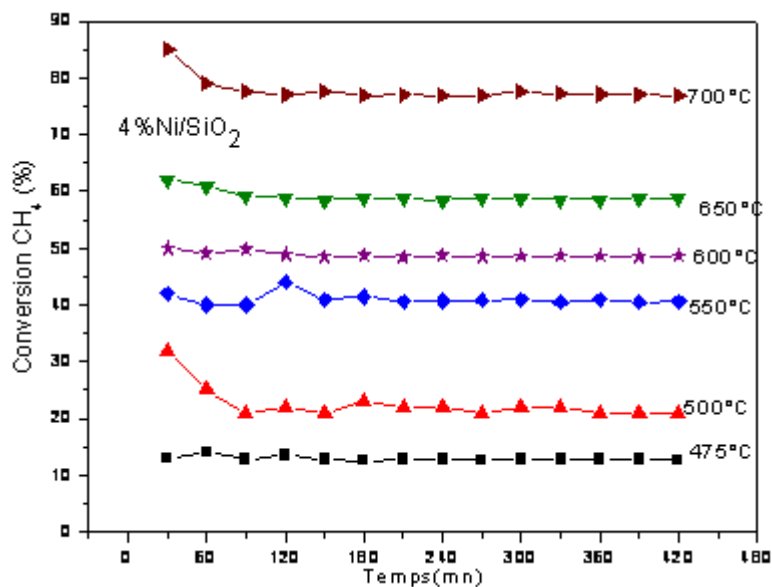


Figure III-4 : Evolution des conversions du méthane en fonction du temps de réaction à différentes températures avec le catalyseur 4%Ni/SiO₂, m= 0.1 g, T_{red}= 500 °C, d= 1.2 L h⁻¹, H₂O/CH₄= 3.3

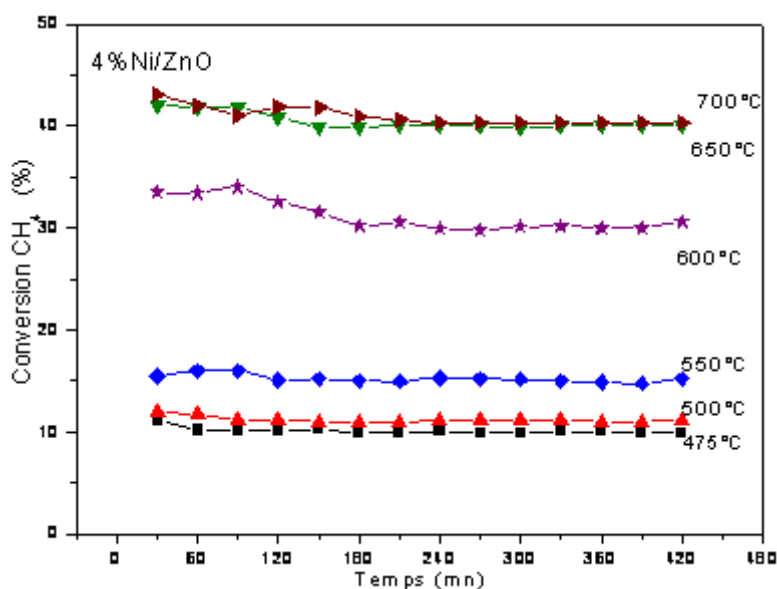


Figure III-5 : Evolution des conversions du méthane en fonction du temps de réaction à différentes températures avec le catalyseur 4%Ni/ZnO, m= 0.1 g, T_{red}= 500 °C, d= 1.2 L h⁻¹, H₂O/CH₄= 3.3

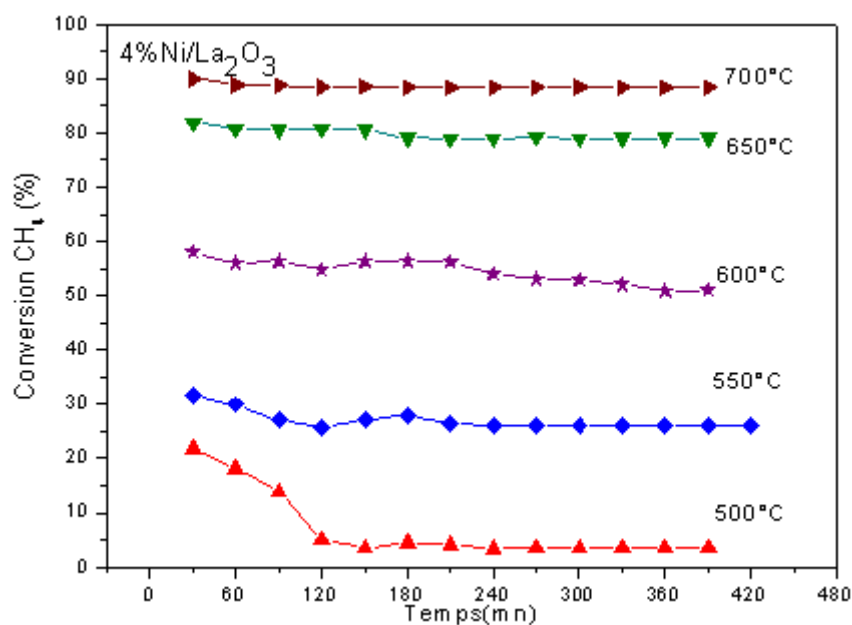


Figure III-6 : Evolution des conversions du méthane en fonction du temps de réaction à différentes températures avec le catalyseur 4%Ni/La₂O₃, m= 0.1g, T_{red}= 500 °C, d= 1.2 L h⁻¹, H₂O/CH₄= 3.3

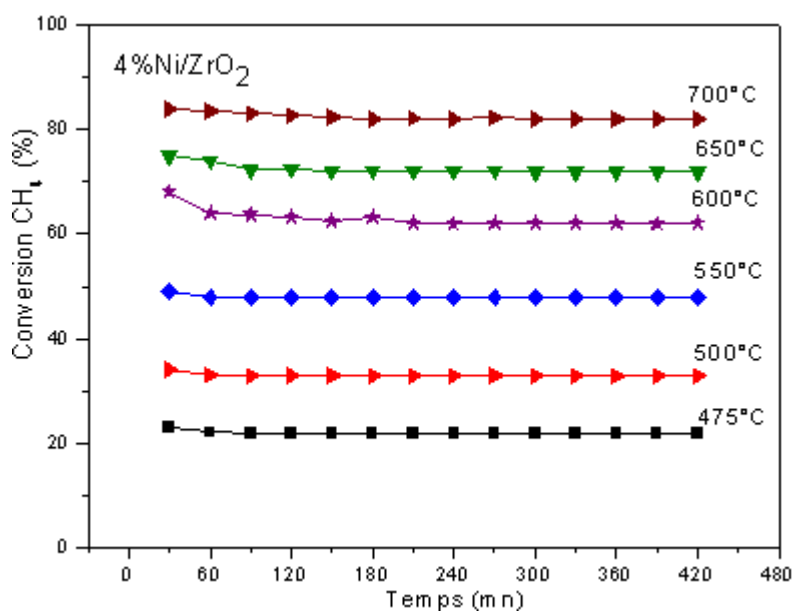


Figure III-7: Evolution des conversions du méthane en fonction du temps de réaction à différentes températures avec le catalyseur 4%Ni/ZrO₂, m= 0.1g, T_{red}= 500 °C, d= 1.2 L h⁻¹, H₂O/CH₄= 3.3.

Il ressort de ces figures que le régime stationnaire est atteint après 3 heures de travail (ceci a été observé pour tous les catalyseurs et c'est ce temps qui sera retenu pour toute l'étude). Au-delà, nos solides catalytiques sont stables. L'ensemble des catalyseurs semblent actifs et présentent des conversions de CH₄ d'ordre appréciable à partir de 500°C. Les conversions de CH₄ augmentent quand la température de réaction augmente, confirmant ainsi le caractère fortement endothermique de la réaction de vaporeformage du méthane.

Notons que les performances catalytiques remarquables obtenues pour le catalyseur 4%Ni/La₂O₃ ne sont pas liés à la différence entre les surfaces spécifiques des quatre catalyseurs ($S_{\text{BET}} = 15\text{m}^2/\text{g cat}$) et ne nous paraît pas être l'explication de la plus grande réactivité de ce catalyseur car la transformation du méthane en gaz de synthèse à température élevée est rapide et ne nécessite pas une concentration de sites actifs élevée. De même, ces résultats ne sont pas liés au pourcentage de nickel car à basse température (500°C), les conversions en méthane obtenues pour ce catalyseur sont pratiquement nulles. La conversion élevée observée pour les catalyseurs 4%Ni/La₂O₃, 4% Ni/ZrO₂ et 4%Ni/SiO₂ indique une meilleure adsorption dissociative des espèces CH_x et un meilleur recouvrement des sites actifs de Ni par ces espèces; conséquence d'une dispersion élevée des sites actifs Ni⁰.

En effet, la méthode de préparation par imprégnations générerait après réduction des espèces NiO, des particules métalliques Ni⁰ fortement dispersées sur le support. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus par RTP (Chapitre II, Figure II-5) pour le catalyseur 4%Ni/SiO₂ où l'on a observé par DRX, la présence de deux espèces de NiO sous forme de petites cristallites facilement accessibles aux réactifs CH₄/H₂O. Cette forte dispersion confère aux particules de nickel une forte stabilité ainsi qu'une grande activité et limite par conséquent le phénomène de frittage et la coalescence des particules métalliques vers un dépôt de coke. Rappelons que cette dispersion est généralement observée qu'avec des catalyseurs où l'élément actif est inséré dans une structure définie obtenus généralement aux hautes températures de calcination tels que: LaNi_{1-x}Fe_xO₃ [31], LaNiO₃ [32-33] et NiAl₂O₄ [34].

III.2.5.1.3. Etude comparative des catalyseurs de la série 1 :

L'influence du support, sur le comportement catalytique des solides en vaporeformage, a fait l'objet de nombreux travaux [1]. Le support le plus utilisé est l'alumine [3,34].

En ce qui nous concerne, nous avons étudié l'influence du support et du pourcentage du nickel sur les performances catalytiques dans les conditions de prétraitement et réaction fixés auparavant. Les résultats sont représentés dans les figures III-8 et III-9.

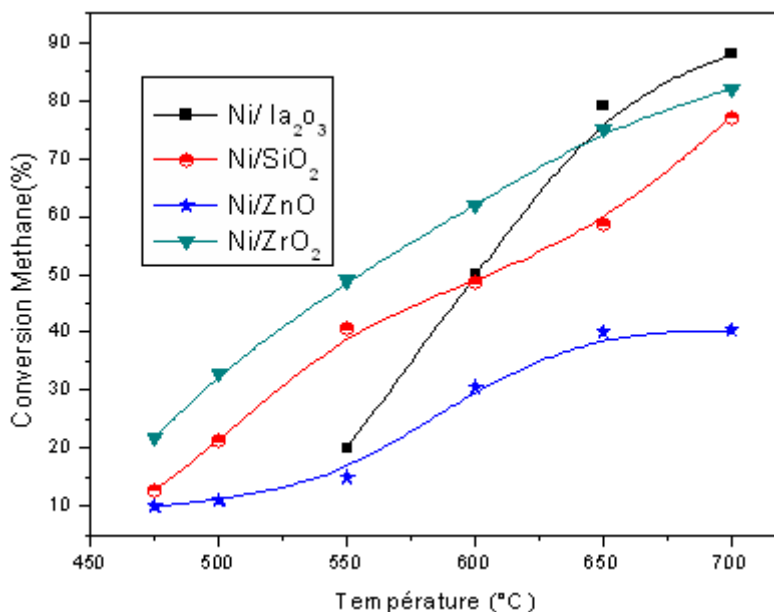


Figure III-8: Variation de la conversion méthane en fonction de la température sur des catalyseurs à base de nickel à 4%Ni, $m_{\text{cata}}=0,1\text{g}$, $\text{Tréd}=500^\circ\text{C}$, $D=1,2\text{ l/h}$, $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_4=3,3$.

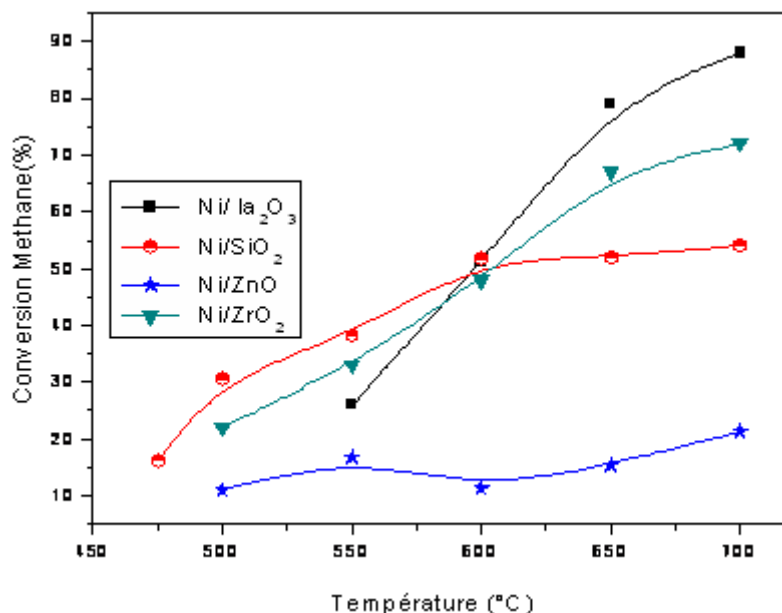


Figure III-9 : Variation de la conversion méthane en fonction de la température sur des catalyseurs à base de nickel à 10%Ni, $m_{\text{cata}}=0,1\text{g}$, $\text{Tréd}=500^\circ\text{C}$, $D=1,2\text{ l/h}$, $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_4=3,3$.

Il ressort de ces figures que, l'ensemble des catalyseurs sont actifs et présentent des conversions de CH_4 d'ordre notable à partir de 500 °C. Les conversions de CH_4 augmentent quand la température de réaction augmente. En effet, celles-ci passent de 0 %, 21 %, 11% et 33% à 88%, 77%, 40% et 82% quand la température passe de 500 à 700 °C pour les catalyseurs 4%Ni/La₂O₃, 4%Ni/SiO₂, 4%Ni/ZnO et 4%Ni/ZrO₂ respectivement, confirmant ainsi le caractère fortement endothermique de la réaction de vaporeformage du méthane.

Il apparaît, suite à cette étude, que les catalyseurs Ni/La₂O₃ (4 % et 10 % en poids de Ni) présentent des conversions de CH_4 similaires. Ces remarquables performances catalytiques peuvent être attribuées à la nature fortement basique du support La₂O₃ probablement grâce à la formation d'espèces La(OH)₃ (espèces mises en évidence par diffraction des RX). Ces espèces interagissent avec le nickel pour former une nouvelle interface active et stable vis-à-vis des réactifs CH_4 et H_2O [30]. Il est à remarquer par ailleurs, que le catalyseur 4% Ni/SiO₂ présente des performances catalytiques intéressantes [35]. La conversion de CH_4 passe dans ce cas, de 13 à 77 % quand la température passe de 475 à 700 °C, contrairement au solide 10%Ni/SiO₂, dont la conversion passe de 16 à 54%. Déposé sur ZnO, le catalyseur présente plutôt de faibles performances catalytiques, de sorte que les conversions de CH_4 passent de 11 à 42% quand la température de réaction passe de 475 à 700 °C dans le cas du solide 4%Ni/ZnO et de 11 à 21% pour le catalyseur 10%Ni/ZnO dans le même intervalle de température. Ce résultat pourrait s'expliquer par la formation d'une solution solide Ni₅Zn₂₁ (mis en évidence par DRX après réaction) au cours de la réaction et dont la réductibilité ne s'effectue qu'aux hautes températures. Pour les catalyseurs déposés sur ZrO₂, le 4%Ni/ZrO₂ reste le plus performant (la conversion de CH_4 passe de 22 à 82% quand les températures sont respectivement de 475 et 700 °C). Pour ce support, nous pensons qu'il se forme du carbone de type α et β , favorable à la réaction.

Ces résultats montrent l'effet promotionnel des supports La₂O₃ et ZrO₂ sur la stabilité de sites actifs Ni°. Ceci est probablement dû aux fortes interactions support-métal liées à la basicité du support, responsable de la haute activité et de la stabilité du catalyseur dans la réaction VRM.

Les valeurs de sélectivités calculées en présence des différents solides 4%Ni/support à 650 °C, sont regroupées dans le tableau III-2.

Tableau III-2: Performances catalytiques des solides 4%Ni/support, à 650 °C.

Catalyseurs	Sélectivité CO (%)	Sélectivité CO ₂ (%)	% C	H ₂ 10 ⁻³ (mol /g h)
4% Ni/La ₂ O ₃	35	2	63	67.4
4%Ni/ SiO ₂	90	10.3	9	12.50
4%Ni/ ZnO	62	23.0	14	8.50
4%Ni/ZrO ₂	41	0	59	17.5

Il en ressort qu'une meilleure sélectivité en CO est enregistrée dans le cas de l'échantillon 4%Ni/SiO₂ qui est de l'ordre de 96%. En revanche la productivité en H₂ ne suit pas la même évolution, de sorte que la meilleure productivité en H₂ est enregistrée dans le cas du solide 4%Ni/La₂O₃ où le carbone déposé semble le plus important, ce qui suggère que l'hydrogène formé est issu plutôt de la décomposition du CH₄ (seul réactif carboné).

Comparativement, les valeurs de sélectivités calculées en présence des différents solides (à 10% en nickel) à 650 °C, sont regroupées dans le tableau III-3.

Tableau III-3: Performances catalytiques des solides 10%Ni /support à 650 °C.

Catalyseurs	Sélectivité CO (%)	Sélectivité CO ₂ (%)	% C	H ₂ 10 ⁻³ (mol /g h)
10% Ni/La ₂ O ₃	50	2	63	38.20
10%Ni/ SiO ₂	73	10	17	18.21
10%Ni/ ZnO	60	40	0	25.00
10%Ni/ZrO ₂	38	traces	62	67.9

Il en ressort du Tableau III-3 que la sélectivité en CO la plus importante est obtenue en présence du catalyseur 10%Ni/SiO₂ (73%) [36], suivie de celle de Ni/ZnO (60%). Cependant la meilleure productivité d'hydrogène correspond au catalyseur Ni/ZrO₂ (68.10⁻³mol/g.h).

La comparaison des résultats des tableaux III-2 et III-3 montre que la nature du support influe de manière significative sur les performances catalytiques de nos solides.

De même manière, la sélectivité en CO passe de 13 à 74 % quand la température passe de 500 à 700°C dans le cas du solide 4%Ni/ZnO et de 13 à 73% dans le cas du solide 10%Ni/ZnO. Pour la même augmentation de température la meilleure sélectivité passe de ≈0 à 96 -85% pour les catalyseurs Ni/SiO₂ 4 et 10% respectivement. La quantité d'hydrogène formée est très importante dans le cas des deux catalyseurs 4% Ni/La₂O₃ et 10% Ni/ZrO₂, elle est de 80 10⁻³-7610⁻³ mol /g.h à 700°C respectivement. Nous constatons aussi que la

surface spécifique n'est pas un critère pour la réactivité du vaporeformage du méthane SiO_2 , ZrO_2 (des surfaces élevées) et La_2O_3 , ZnO (de faibles surfaces).

Les deux catalyseurs qui donnent peu ou pas de dépôt de carbone sont ceux supportés sur l'oxyde de silicium et l'oxyde de zinc. Ceci nous amené à faire la réaction photochimique uniquement sur ces deux supports dans un premier temps. Seul le système Ni/ZnO sera développé dans cette étude, le système Ni/SiO_2 fait l'objet d'une publication à paraître.

III.2.5.2. Etude de la série 2 :

La série comporte quatre catalyseurs chargé à 4% en Ni et 2% M avec M= Cu, Ce, Cr et Mn déposé sur silice. Le régime stationnaire de ces catalyseurs est atteint au bout de trois heures de travail (figures non montrées).

III.2.5.2.1. Etude comparative des catalyseurs de la série 2 :

L'effet de l'ajout métallique 4%Ni-2%M (M= Ce, Cu, Cr et Mn) déposé sur le support SiO_2 est examinée dans la réaction de VRM ainsi que leur résistance au dépôt de carbone. La réaction $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, en présence des solides catalytiques 4%Ni-2%M/ SiO_2 , conduit à la formation de CO , CO_2 , H_2 . Les conversions de méthane obtenues et les sélectivités en CO sont illustrées sur les figures III-10 et III- 11.

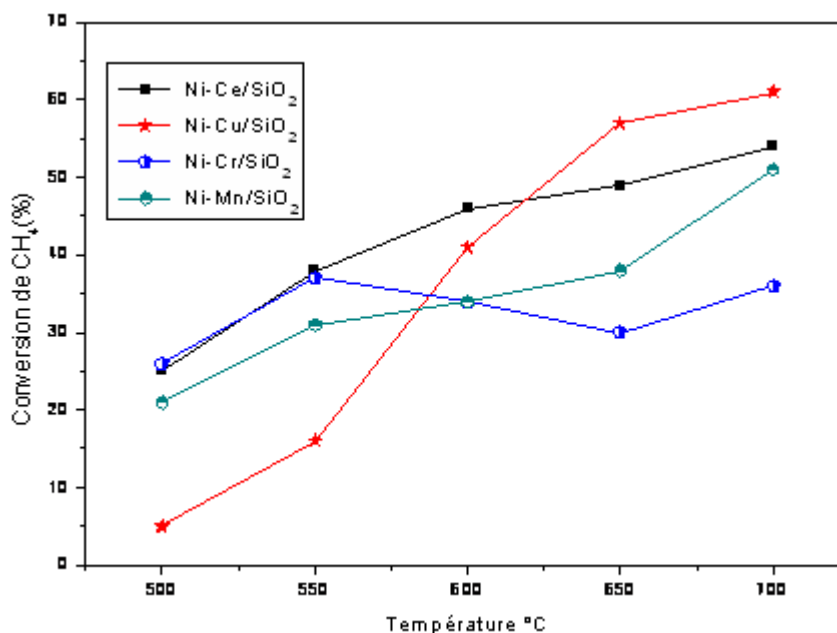


Figure III-10 : Variation de la conversion en méthane en fonction de la température de réaction des catalyseurs Ni-M/ SiO_2 (M= Ce, Cu, Cr et Mn) $\text{Tréd}=500^\circ\text{C}$, $d=1,2 \text{ l.h}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=3,3$.

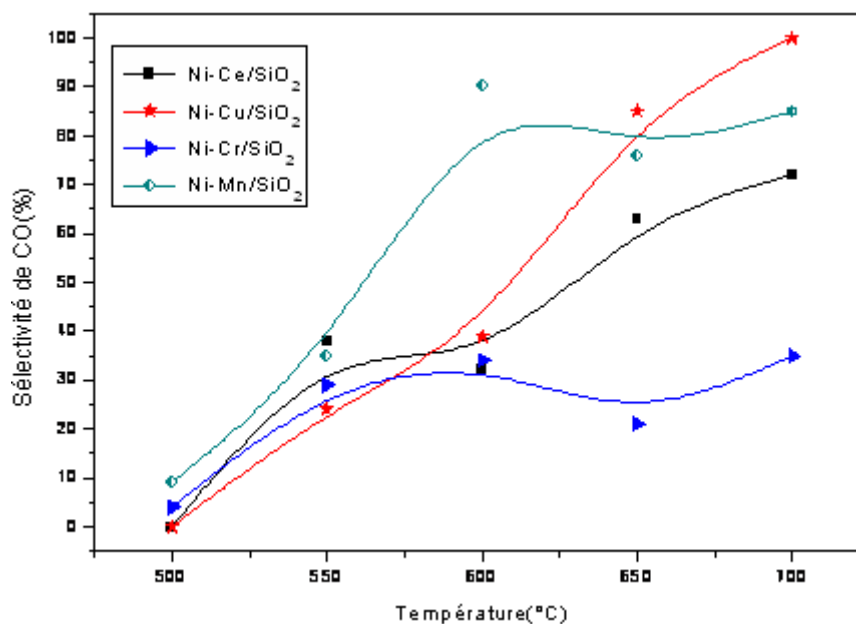


Figure III-11: Variation de la sélectivité en monoxyde de carbone en fonction de la température de réaction des différents catalyseurs Ni-M/SiO₂ (M=Ce, Cu, Cr et Mn), Tréd=500°C, d=1,2 l.h⁻¹, H₂O /CH₄=3,3.

La conversion en méthane varie de 21-25 % à 500°C à 51-54 % à 700°C pour les catalyseurs Ni-Mn/SiO₂ et Ni-Ce/SiO₂. Le catalyseur le plus actif parmi ceux promus, est le Ni-Cu/SiO₂ dont la conversion varie de 5% à 500°C à 61% à 700°C. Malgré l'activité catalytique moindre de ce catalyseur par rapport à celle du Ni/SiO₂, il faut noter la grande sélectivité en monoxyde de carbone développée : 100% à 700°C. De plus, il montre un seul pic de réduction par analyse TPR, ce qui prouverait que la réduction du NiO, qui est l'espèce active, semble facilitée par le cuivre et est bien dispersée et participerait donc directement à l'acte catalytique.

Les principaux résultats des tests catalytiques, se rapportant à la variation des paramètres étudiés, sont illustrés dans le tableau III-4 ci-dessous.

Tableau III-4 : Performances catalytiques des solides promus 4%Ni-2%M/SiO₂ (M=Ce , Cu, Cr et Mn) à 650°C.

Catalyseurs	Sélectivité CO ₂ (%)	% C	H ₂ .10 ⁻³ (mol/g.h)
4%Ni-Ce/ SiO ₂	-	14	18,9
4%Ni-Cu/ SiO ₂	15	1	18,70
4%Ni-Cr/ SiO ₂	79	2	12,86
4%Ni-Mn/ SiO ₂	24	9	19,98

Du tableau III-4, il ressort que les catalyseurs promus au Mn, Ce et Cu sont ceux qui ont la meilleure productivité d'hydrogène.

III.2.5.3. Etude de la série 3 :

La série 3 comporte trois catalyseurs chargé à 4% en Ni et 2% M avec M= Cu, Cr et Mn déposé sur l'oxyde de zinc. Le régime stationnaire de ces catalyseurs est atteint au bout de trois heures de travail (figures non montrées).

III.2.5.3.1. Etude comparative des catalyseurs de la série 3 :

L'étude de l'effet de l'ajout métallique 4%Ni-2%M(M= Cu, Cr et Mn) déposé sur le support ZnO est examinée dans un intervalle de température allant de 475 °C à 600 °C ainsi que leur résistance au dépôt de carbone.

La réaction de vaporeformage du méthane, en présence des solides catalytiques 4%Ni-2%M/ZnO, conduit à la formation de CO, CO₂, H₂. Les principaux résultats des tests catalytiques, se rapportant à la variation des paramètres étudiés, sont donnés dans les figures III-12, III-13 et le tableau III- 5.

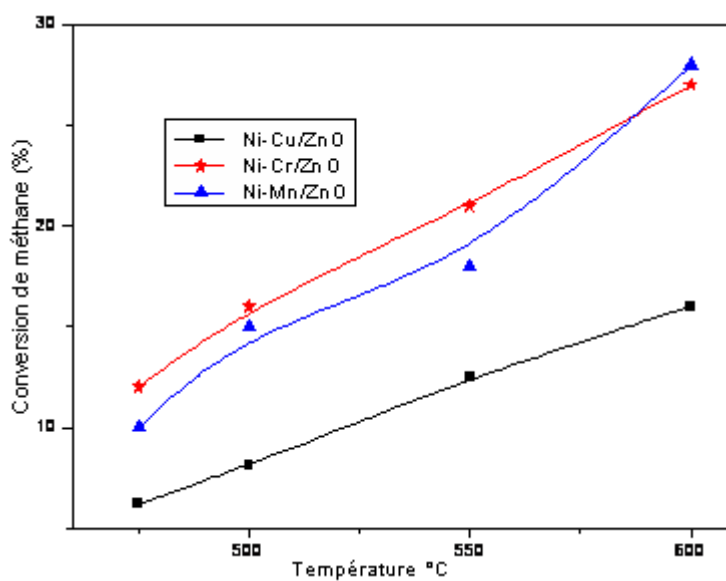


Figure III-12 : Variation de la conversion en méthane en fonction de la température de réaction des catalyseurs Ni-M/ZnO (M= Cu, Cr et Mn) Tréd=500°C, d=1,2 l.h⁻¹, H₂O/CH₄=3,3.

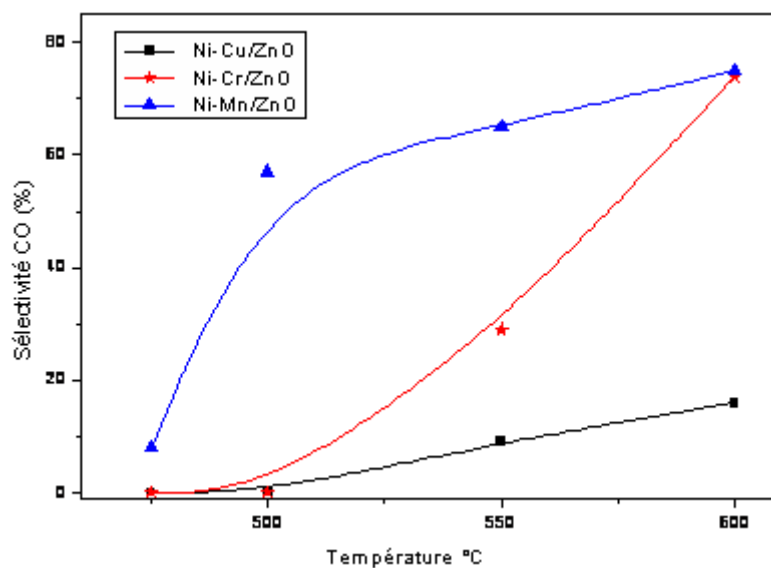


Figure III-13 : Variation de la sélectivité en monoxyde de carbone en fonction de la température de réaction des catalyseurs Ni-M/ZnO (M=Cu, Cr et Mn), Tréd=500°C, d=1,2l /h, H₂O /CH₄=3,3.

Tableau III-5 : Performances catalytiques des solides promus 4%Ni-2%M/ZnO (M= Cu, Cr et Mn) à 650°C.

Catalyseurs	Sélectivité CO ₂ (%)	% C	H ₂ . 10 ⁻³ (mol/g.h)
4%Ni-Cu/ ZnO	0,1	8	26,78
4%Ni-Cr/ ZnO	0,1	20	32,16
4%Ni-Mn/ ZnO	0,1	4	32,14

Il apparaît suite à cette étude, que les catalyseurs 4%Ni-2%Cr/ZnO et 4%Ni-2%Mn/ZnO présentent des conversions de CH₄ similaires quelle que soit la température de réaction. Par ailleurs, le catalyseur 4%Ni-2%Mn/ZnO présente des performances catalytiques intéressantes. La conversion de CH₄ passe dans ce cas de 10 à 28 % quand la température passe de 475 à 600 °C, contrairement au solide 4%Ni-2%Cu/ZnO dont la conversion passe de 6 à 16. Il en ressort qu'une meilleure sélectivité en CO est enregistrée dans le cas de l'échantillon 4%Ni-2%Mn/ZnO et qui est de l'ordre de 75%. Nous constatons que ce sont les deux catalyseurs qui donnent la meilleure production d'hydrogène (tableau12).

Il a été souligné que la désactivation de catalyseur est aussi sensible à la nature du support. Ainsi, l'étude comparative exécutée sur deux Ni/ α -Al₂O₃ et des systèmes Ni/SiC a montré que le carbone (filament) était à l'origine de la désactivation du catalyseur en bloquant les sites actifs. La formation des différentes structures de carbone à surface de nickel a été attribuée à l'existence des interactions de support métal différentes qui ont modifié les faces exposées du métal [10].

III.2.6. CARACTERISATION DES CATALYSEURS APRES REACTION DU (VRM)

III.2.6.1. Système de la série 1 :

III.2.6.1.1. Caractérisation des catalyseurs par diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes de DRX des catalyseurs après réaction sont présentés dans les figures III-14 et III-15.

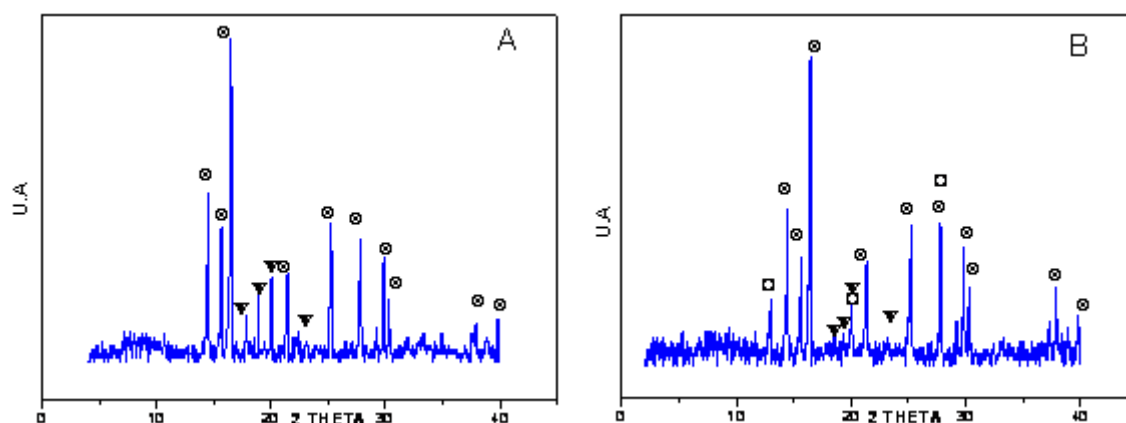


Figure III-14: Spectres de diffraction des Rayons X des catalyseurs à 4%NiO/ZnO (A) et à 10%NiO/ZnO (B) après réaction avec :

○ : ZnO zincite, ▼ : NiO, □ : Ni₅Zn₂₁

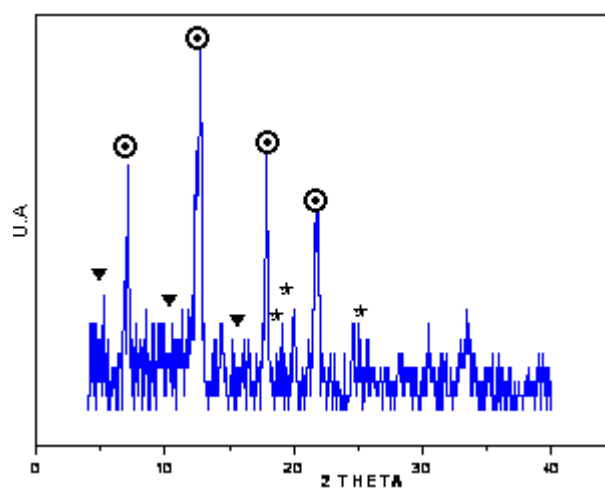


Figure III-15: Spectres de diffraction des Rayons X du catalyseur à 4%Ni/La₂O₃ après réaction avec : ○ : La(OH)₃ ; ▼ : Ni(OH)₂·0,75 H₂O ; ★ : Ni⁰.

Pour tous les catalyseurs supportés sur SiO_2 , ZnO et ZrO_2 on observe les raies Ni° et celles du support. Pour le catalyseur 10%NiO/ ZnO , la raie $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ est observée en plus des précédentes (Figure III-14). Pour les catalyseurs Ni/ La_2O_3 nous observons en plus de Ni° , les raies correspondant aux phases de $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ et $\text{La}(\text{OH})_3$ pour le 4%Ni (Figure III-15) et $\text{La}(\text{OH})_3$ pour le 10% Ni. Les différentes phases DRX observées et le calcul du diamètre des particules sont données dans les tableaux III-6 et III-7.

Tableau III-6 : Analyse DRX des catalyseurs à 4% Ni calcinés à 500°C après réaction.

	4 %Ni/ La_2O_3	4 %Ni/ SiO_2	4% Ni/ ZnO	4 %Ni/ ZrO_2
Phases DRX	Ni° $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ $\text{La}(\text{OH})_3$	Ni° SiO_2 amorphe	Ni° ZnO zincite	Ni° ZrO_2
d(nm) Ni	11,7	9,3	20,5	21,5

Tableau III-7 : Analyse DRX des catalyseurs à 10% Ni calcinés à 500°C après réaction.

	10 %Ni/ La_2O_3	10%Ni/ SiO_2	10% Ni/ ZnO	10 %Ni/ ZrO_2
Phases DRX	Ni° $\text{La}(\text{OH})_3$	Ni° SiO_2 amorphe	Ni° ZnO zincite $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$	Ni° ZrO_2
d (nm) Ni	11,7	9,4	20,9	21,6

III.2.6.1.2. Oxydation du dépôt de carbone : ATG-TPO

L'oxydation du dépôt de carbone est réalisée en présence de catalyseurs dont le dépôt de carbone en réaction de vaporeformage a été estimé important (Ni/ ZrO_2 et Ni/ La_2O_3).

Le tableau III-8 suivant regroupe la perte en masse et les températures correspondantes lors de cette étude.

Tableau III-8 : Perte en masse et les températures correspondantes enregistrés en présence des solides Ni (4 et 10%) /ZrO₂ et Ni (4 et 10%)/La₂O₃

Catalyseurs	4%Ni/La ₂ O ₃	10%Ni/La ₂ O ₃	4%Ni/ZrO ₂	10%Ni/ZrO ₂
Δm_1 (%)	2	2	22	8
T°C	390	390	336	338
Δm_1 (%)	60	70	36	22
T°C	490	430	418-462	406

Le dépôt de carbone, formé pendant le vaporeformage du méthane (VRM), a été analysé par la TPO (thermodésorption programmée après adsorption d'O₂). Les profils de TPO catalyseurs x%Ni/ZrO₂ et x%Ni/La₂O₃ sont regroupés sur la figure III-16.

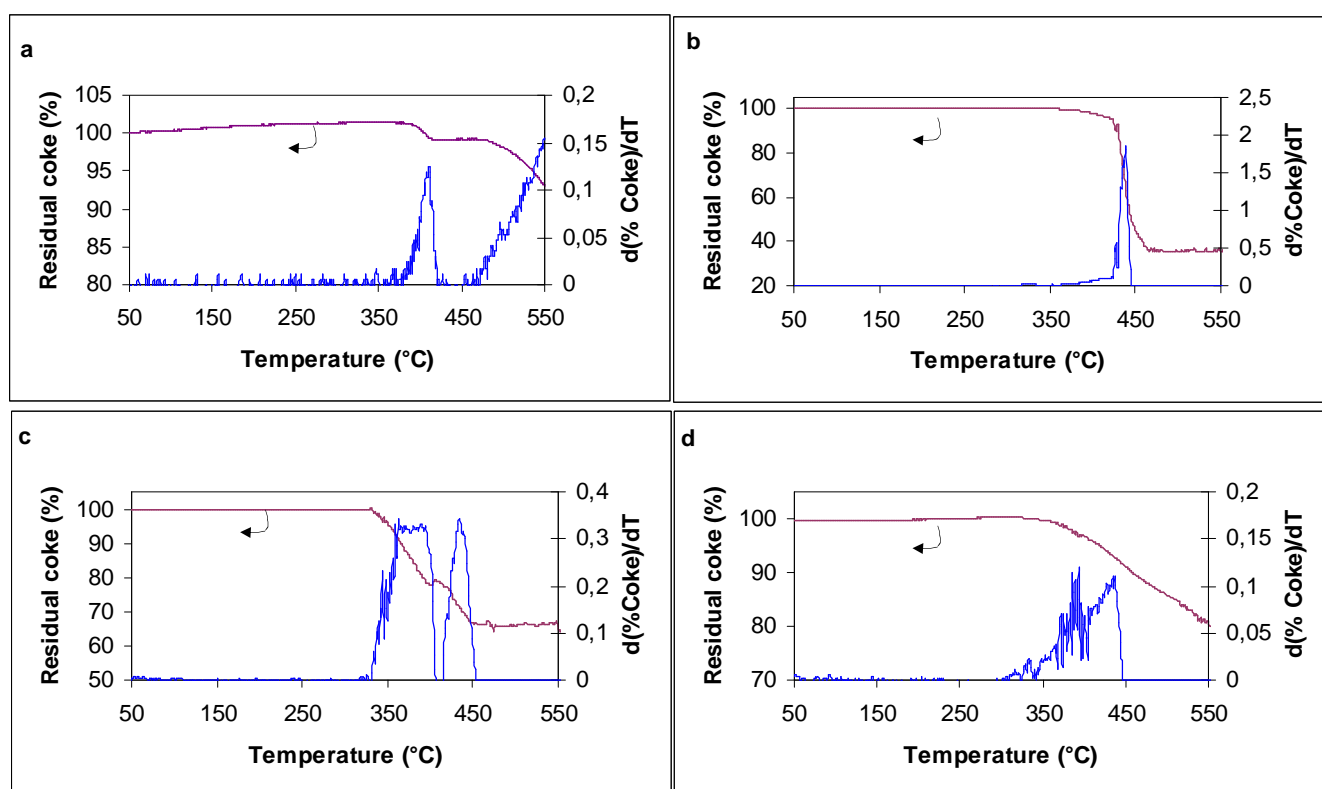


Figure III-16 : Profils TPO des catalyseurs :

a- 4% Ni/La₂O₃, b- 10% Ni/La₂O₃, c – 4%Ni/ZrO₂, d- 10% Ni/ZrO₂.

L'examen de ces profils dans le cas de 4%Ni/ZrO₂, montre trois zones de températures correspondant à trois types de perte de masse : 347°C, 360-395°C et 416-439°C. Ces températures sont, attribuées à différents types de carbone. Les deux premières zones sont attribuées au coke contenant de l'hydrogène (espèces CH_x) ou au carbone de surface libre. La troisième zone de température est associée au carbure de nickel [10].

Dans le cas du solide 4%Ni/La₂O₃, le profil de TPO montre deux zones de perte de masse. L'une à 416°C et l'autre située à 550°C. En revanche le profil TPO du catalyseur 10%Ni/La₂O₃ présente un seul pic à 432°C. Ces espèces de carbone, qui ne provoquent pas la désactivation des solides, constituent à notre avis, les intermédiaires actifs dans la réaction CH₄ + H₂O

III.2.6.2. Caractérisation par diffraction des rayons X de la série 2 :

Les différentes phases observées après réaction sont répertoriées dans le tableau III-9.

Tableau III-9 : Phases de diffraction des rayons X après réaction.

Catalyseurs	Ni-Ce/SiO ₂	Ni-Cu/SiO ₂	Ni-Cr/SiO ₂	Ni-Mn/SiO ₂
Phases DRX	Ni ⁰ SiO ₂ cristobalite	Ni ⁰ SiO ₂ amorphe	Ni ⁰ ; Cr ⁰ SiO ₂ amorphe	Ni ⁰ SiO ₂ cristobalite

Seule la phase Ni⁰ est présente pour tous les catalyseurs. La phase silice cristobalite apparaît après réaction pour les deux catalyseurs promus Ni-Ce/SiO₂ et Ni-Mn/SiO₂. Seul la phase correspondant au Cr⁰ est visible pour le composé promu au Cr.

III.2.6.3. Caractérisation par diffraction des rayons X de la série 3

Les diffractogrammes de DRX des catalyseurs promus après réaction sont présentés dans la figure III-17.

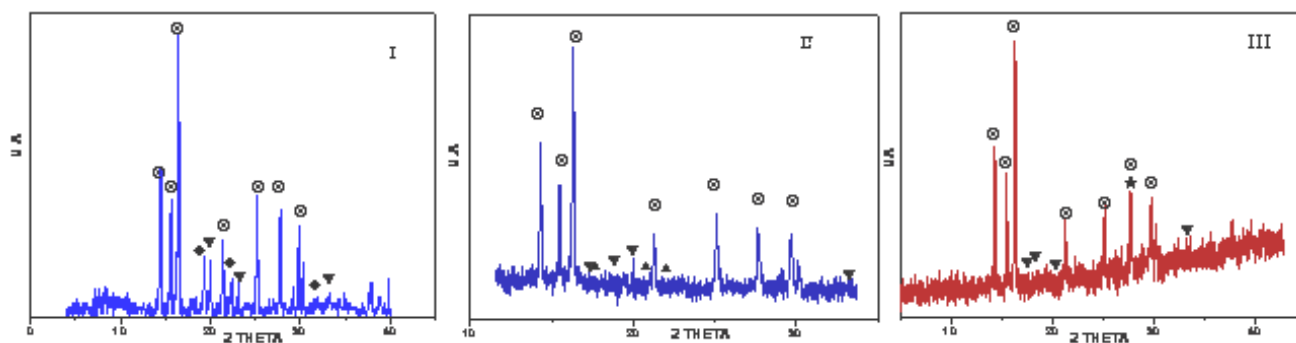


Figure III-17 : Spectres de diffraction des Rayons X des catalyseurs 4%Ni-2%M/ZnO (M= Cu, Cr et Mn) après réaction, avec : I: Ni-Cu/ZnO; II: Ni-Cr/ZnO; III: Ni-Mn/ZnO

⊙: ZnO zincite ; ▽ : Ni° ; ▲ : Cr° ; ◆ : Cu°.

La figure III-17 montre que la phase Ni° est présente sur tous les catalyseurs ainsi que l'ajout métallique pour les deux catalyseurs Ni-Cu/ZnO et Ni-Cr/ZnO, sauf pour le catalyseur Ni-Mn/ZnO où la phase métallique est difficilement détectable car elle se trouve dans une solution solide (NiMn₂O₄ et NiMnO₃) détecté par DRX.

CONCLUSION

Nous avons testé les trois séries de catalyseurs préparés pour le vaporeformage du méthane :

➔ Pour les catalyseurs de **la série 1**, nous avons constaté que tous les catalyseurs sont relativement stables dans le temps. Par ailleurs, les catalyseurs La₂O₃ (4 % et 10 % Ni) ont montré d'excellentes activités tout au long du test catalytiques du vaporeformage. Par contre les catalyseurs Ni/ZnO (4 et 10% Ni) affichent la plus faible activité. La faible activité du catalyseur 10%Ni/ZnO, peut être attribuée à la formation d'une solution solide au cours de la réaction de vaporeformage. Cependant, le catalyseur Ni/SiO₂ nous donne la meilleure sélectivité en CO. La production d'hydrogène, pour les catalyseurs à 4%Ni est celle observée avec le catalyseur à base de lanthane et pour les solides à 10% est celle observée avec la zircone.

L'étude comparative des catalyseurs de cette série a permis de constater d'après les résultats obtenus lors de la réaction du reformage à l'eau que le support joue un rôle important. Nous avons constaté aussi que la surface spécifique n'est pas un critère suffisant.

→ Pour les catalyseurs de **la série 2** l'effet de l'ajout métallique n'a pas affecté la réactivité puisque le catalyseur 4%Ni/SiO₂ reste le plus performant. Par contre la sélectivité en CO du catalyseur Ni-Cu atteint les 100%. Nous constatons que l'ajout de cerium, de cuivre et de manganèse donne la meilleure production en hydrogène. Ainsi l'ajout métallique a fait augmenter la sélectivité de CO et la production d'hydrogène.

→ Pour les catalyseurs de **la série 3** l'effet de l'ajout métallique n'a pas affecté la réactivité puisque le catalyseur 4%Ni/ZnO reste le plus performant. Par contre les sélectivités en CO des catalyseurs Ni-Cr et Ni-Mn sont relativement élevées. Nous constatons que l'ajout de chrome et de manganèse donne la meilleure production en hydrogène. Ainsi l'ajout métallique a fait augmenter la sélectivité de CO et la production d'hydrogène.

→ L'étude du dépôt de carbone après réaction nous a permis de mettre en évidence le type de carbone déposé, c'est un coke contenant de l'hydrogène (espèces CH_x) ou au carbone de surface libre. Nous pensons que c'est un carbone qui est plutôt bénéfique pour la réaction du vaporeformage.

III.3. PROPRIÉTÉS PHOTO-CATALYTIQUE ($\text{H}_2\text{O} + h\nu$)

III.3.1. Propriétés électriques et photo-électrochimiques des catalyseurs NiO et ZnO

III.3. 1.1. Conductivité électrique

La figure III-18 illustre la variation logarithmique de la conductivité électrique (σ) de NiO en fonction de l'inverse de la température absolue. σ augmente avec la température, indiquant un caractère semi conducteur non dégénéré². A basse température 320-450 K, σ suit une loi de type Arrhenius (équation III-1) avec une énergie d'activation de 0,12 eV :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}\right) \quad \text{III-1}$$

k étant la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$).

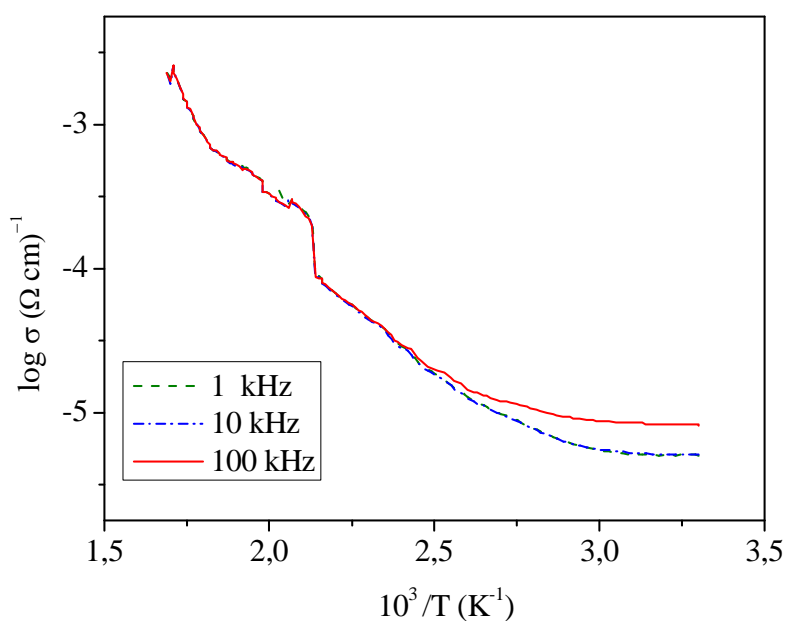


Figure III-18: Variation de logarithme de la conductivité électrique (σ) de NiO en fonction de $10^3/T$ à différentes fréquences.

² 1^{er} cas : σ diminue avec l'augmentation de température, le solide est un métal.

2^{ème} cas : σ reste constante avec l'augmentation de température, le solide est un semi-conducteur dégénéré.

3^{ème} cas : σ augmente avec l'augmentation de température, le solide est un semi-conducteur.

III.3. 1.1. Propriétés diélectriques

La permittivité ϵ (~ 30) qui sera utilisé lors du calcul de la densité de porteurs de charge, a été déterminée par des mesures diélectriques sur des pastilles frittées en fonction de la température (figure III-19).

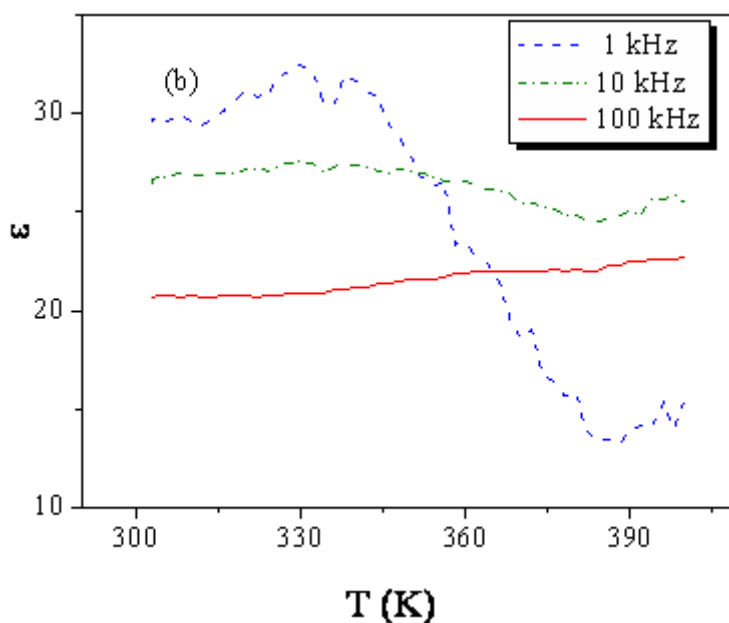


Figure III-19 : Variation de la permittivité ϵ de NiO en fonction de $10^{+3}/T$ à différentes fréquences.

III.3. 2. Etude photo électrochimique

La caractérisation PEC a été entreprise dans le but de caractériser nos matériaux afin de déterminer le domaine de stabilité électrochimique et d'établir un diagramme énergétique pour la prévision des réactions photocatalytiques. Le photo-catalyseur doit avoir une durée de vie aussi longue que possible et sa protection doit être assurée en milieu aqueux neutre et légèrement basique (pour ZnO). Pour cela, nous avons étudié des tests de stabilité qui consistent à dissoudre une quantité de NiO ($\sim 0,03$ g) dans trois solutions différentes : acide (HCl), basique (NaOH) et neutre (KCl) toutes à la concentration de $\sim 0,1$ M. Après une durée de six mois, les solutions ont été analysées par absorption atomique. Nous avons constaté que NiO s'est dissous totalement dans la solution de HCl à cause de leur caractère basique. En revanche nous avons observé une certaine stabilité pour les deux solutions concentrées de NaOH et de KCl. En conséquence, les expériences photo-catalytiques ont été effectuées en

milieux neutre et alcalin. Mentionnons par ailleurs que des tests préliminaires ont montré que NiO est stable dans la gamme de pH (5-14). ZnO est stable dans la gamme de pH (2-13).

Le tracé des courbes intensité-potential (I-V) (Fig III-20 et III-21) dans le noir et sous irradiation permet de confirmer le type conductivité (p ou n), et de déterminer le potentiel de la bande plate (V_{bp} , flat band potential) qui est assimilé au potentiel du début du photocourant (V_{on} , photo current onset potential) et qui est caractéristique du matériau. Ces deux potentiels sont très proches en l'absence des états de surface localisés dans la région du gap. V_{bp} permet de positionner les bandes de BV et BC dans l'échelle électrochimique (par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé ECS) :

$$E \text{ (eV)} = e V_{ECS} + 4,50$$

4,50 étant le potentiel électrochimique de l'électrode ECS par rapport au vide. Cette relation a été établie par Gerisher.

L'intensité du courant en fonction du potentiel (figure III-20) et le carré de l'intensité en fonction du potentiel (figure III-21) pour les oxydes NiO et ZnO montre que le courant augmente progressivement dans la région anodique, caractéristiques d'une conductivité de type n .

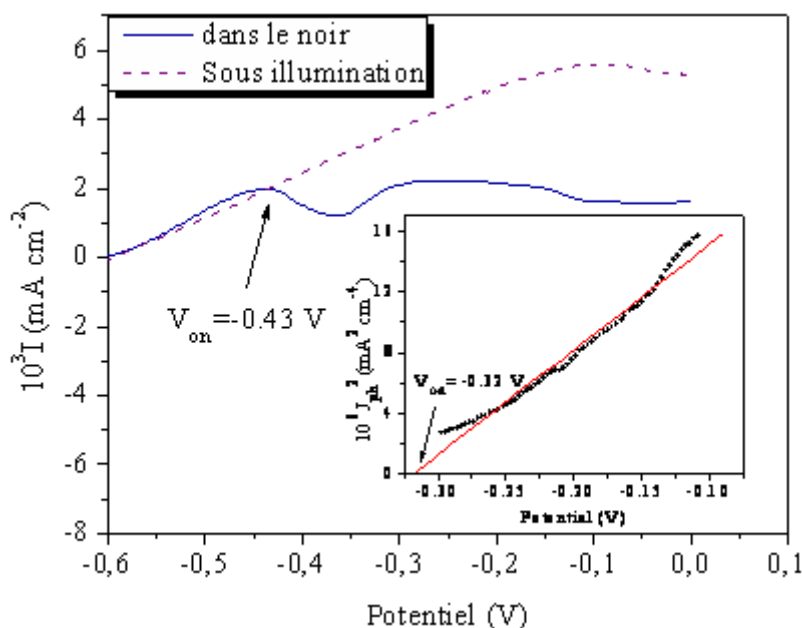


Figure III-20: Les caractéristiques I-V de NiO dans NaOH (0,5 M) sous barbotage d'azote : 5 mV/s. En insertion la variation de I^2 sous illumination en fonction du potentiel.

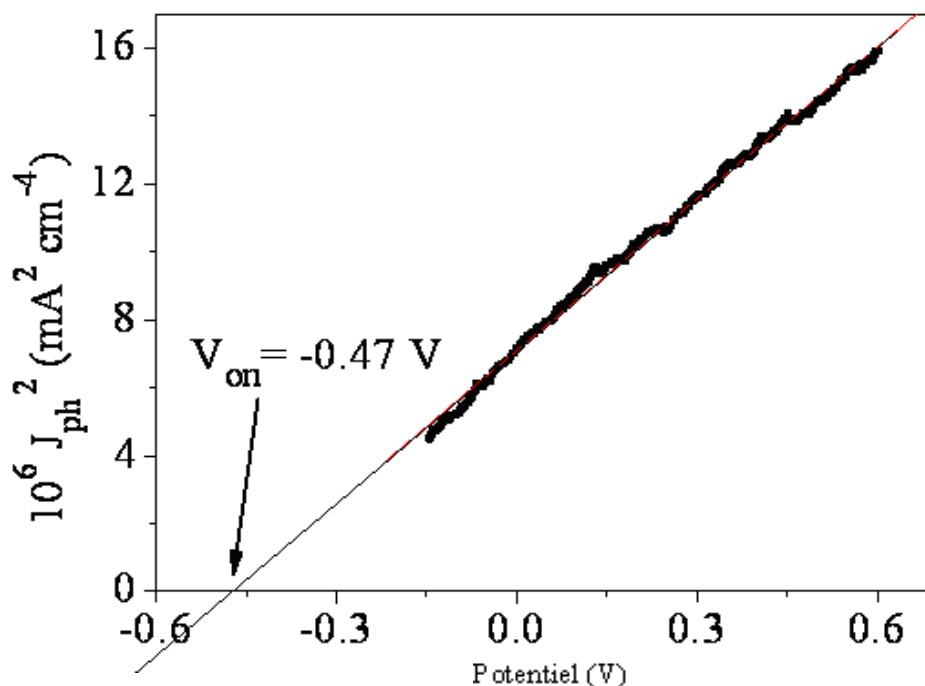


Figure III-21: La variation de I^2 sous illumination en fonction du potentiel I-V de ZnO dans NaOH (0,5M) sous barbotage d'azote : 5mV/s.

Ces photo-courants sont utilisés pour la réaction de réduction de l'eau, comme il sera démontré plus loin (voir partie photo-activité). Lorsque le SC et la contre électrode (CE) sont mis en contact, un équilibre s'établit spontanément avec un transfert de charge à l'interface SC/électrolyte et égalisation des potentiels électrochimiques. Ce transfert est à l'origine de la formation d'une région appelée région de la charge spatiale (RCS), avec alignement des niveaux du Fermi E_F et du potentiel redox de l'électrolyte (E_{redox}). Cet ajustement s'accompagne d'un pliage des bandes énergétiques du SC vers le haut (pour le type n) avec génération d'un potentiel de jonction ΔV responsable de la séparation des paires (e^-/h^+). L'énergie E_F de CE est situé en dessus du niveau H^+/H_2 , ce qui devrait permettre une évolution spontanée d'hydrogène sous irradiation.

Le potentiel ΔV se manifeste sur une longueur (W) à partir de la solution (zone de pliage) dans la région (RCS) (Figure III-22) donnée par :

$$W = \left[\frac{2\varepsilon_0\varepsilon(V - V_{fb})}{eN_D} \right]^{0,5} \quad \text{III-2}$$

Avec : ε_0 : constant diélectrique du vide ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$)

L'absorption de la lumière se produit sur une longueur de pénétration $= 1/\alpha$, caractéristique ; α représente le coefficient d'absorption optique qui est en fonction de la longueur d'onde λ . Cette distance doit être du même ordre de grandeur que W , pour que toutes les paires (e^-/h^+) puissent être séparées sous l'effet du potentiel de jonction ΔV et contribuent ainsi à la photoactivité.

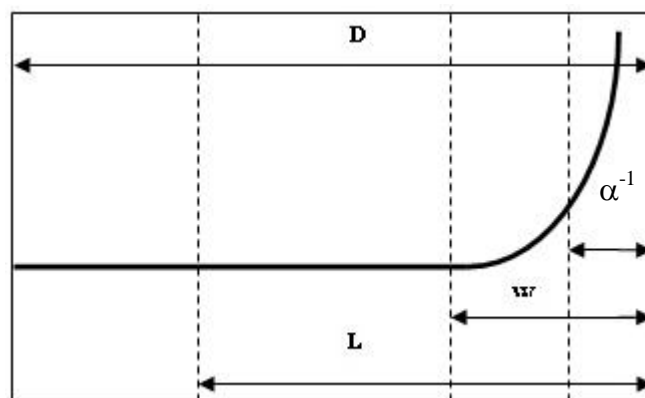


Figure III-22 : Profondeur de la lumière $1/\alpha$, épaisseur de la zone de charge espace W , longueur de diffusion des porteurs minoritaires L et D la taille des grains.

La figure III-23 donne les longueurs caractéristiques de la lumière résulte un abaissement du potentiel en surface de la photo-anode et la réduction du potentiel du couple H^+/H_2 . Cependant, ce dernier se situe au-dessus du niveau E_F de la cathode. Rappelons que la longueur de diffusion (L) est caractéristique du matériau et dépend uniquement de la mobilité des porteurs minoritaires (trous dans notre cas). L est défini comme étant la longueur que doivent parcourir les trous avant de se perdre par recombinaison. Pour les matériaux où BV dérive d'un caractère cationique (métal), la largeur de bande est étroite et la mobilité est faible. Dans ce cas, une méthode de préparation des catalyseurs à basse température est souhaitable.

Ceci dans le but d'avoir des cristaux de faible dimension et par conséquent des surfaces actives élevées.

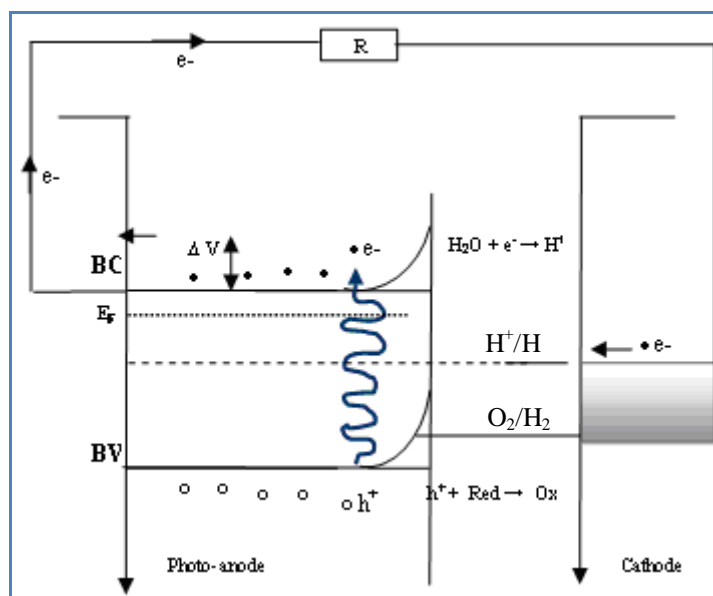


Figure III-23 : Effet de la lumière sur la structure électronique de la cellule PEC.

Un pliage de bande est équivalent à un champ électrique qui sert à séparer les paires (e^-/h^+). W peut augmenter par polarisation de l'électrode ou par choix approprié du couple redox, de sorte que la majeure partie de la lumière est adsorbée au-delà de la région RCS, le capteur de trous SO_3^{2-} est attractif dans notre cas à cause de la position de potentiel rédox proche de la BV. De plus, la taille des particules du SC doit être légèrement plus grande que la longueur α^{-1} .

III.3. 3. La méthode de Mott-Schottky (M.S.)

Le comportement semi-conducteur des oxydes formés est lié à la capacité de la zone RCS, en utilisant la relation de Mott-Schottky (M.S.) [37-38] :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q N_D} \left(V - V_{fb} + \frac{kT}{e} \right) \quad \text{III-3}$$

La représentation de $(1/C^2)$ en fonction du potentiel appliqué révèle l'existence d'une seule région anodique ($> -0,5$ V), confirmant le comportement SC de type n où les électrons sont les

porteurs majoritaires (figure III-24)[22, 39].

Les potentiels $V_{bp} = -0,80$ V (NiO) et $V_{bp} = -0,72$ V (ZnO) ont été déterminés par extrapolation de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des potentiels. La pente positive de la partie linéaire confirme le comportement de type n de ces deux oxydes. Une densité électronique (N_D) de $1,41 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a été déterminée pour le sensibilisateur NiO.

Le potentiel V_{on} , s'approche du potentiel de la bande plate V_{bp} et ceci indique une quasi absence d'états de surface dans la bande interdite.

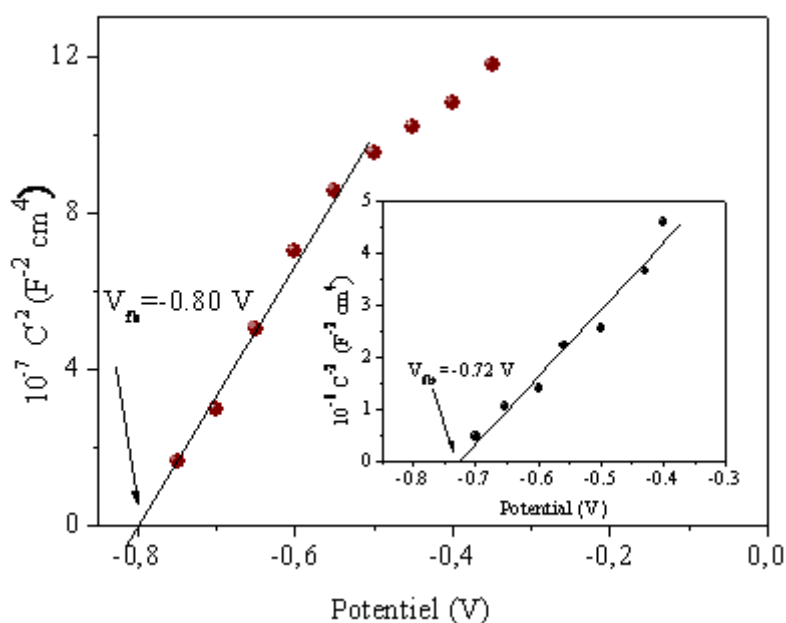


Figure III-24 : Courbe de Mott-Schottky des systèmes NiO et ZnO dans le milieu NaOH (0,5 M) et à une fréquence de 1 kHz.

La valeur de V_{bp} trouvée pour NiO (-0,8) est assez négative pour réduire l'eau en hydrogène ou injecter les électrons vers ZnO-BC.

III.3. 4. Diagramme énergétique

Pour l'étude photo catalytique, il est nécessaire d'établir un diagramme de bandes énergétiques de l'hétéro-système pour la prévision thermodynamique des réactions. Ce diagramme est construit sur la base des propriétés physiques et PEC. La position P de BC est

déterminée à partir de l'équation suivante [40]:

$$P = 4,75 + eV_{fb} + \Delta E + eV_H \quad \text{III-4}$$

La position P de BV est déterminée à partir de la relation (III-5) :

$$E_{BV} = E_{BC} - E_g \quad \text{III-5}$$

où eV_H représente la correction de double couche qui peut être négligée pour des matériaux qui ont des bandes à caractères cathodique. BV est plus anodique que le potentiel du couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ (- 1,17 V) et les réactions (III-13) et (III-14) se produisent successivement et non pas parallèlement.

La valeur de P est de -3,83 eV au desous du niveau du vide, la bande BC dans l'échelle électrochimique (ESC) est située à - 0,92 V au-dessus du niveau $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (- 0,26 V) qui devrait permettre une libération spontanée d'hydrogène sous illumination visible.

D'autre part, le potentiel V_{on} de ZnO (- 0,47 V) a été évalué précédemment à partir des courbes I(V) (figure III-21) donne une valeur CB (-3,99 eV/-0,76 V) légèrement moins cathodique que celle obtenue par la mesure de capacité (-0,72 V).

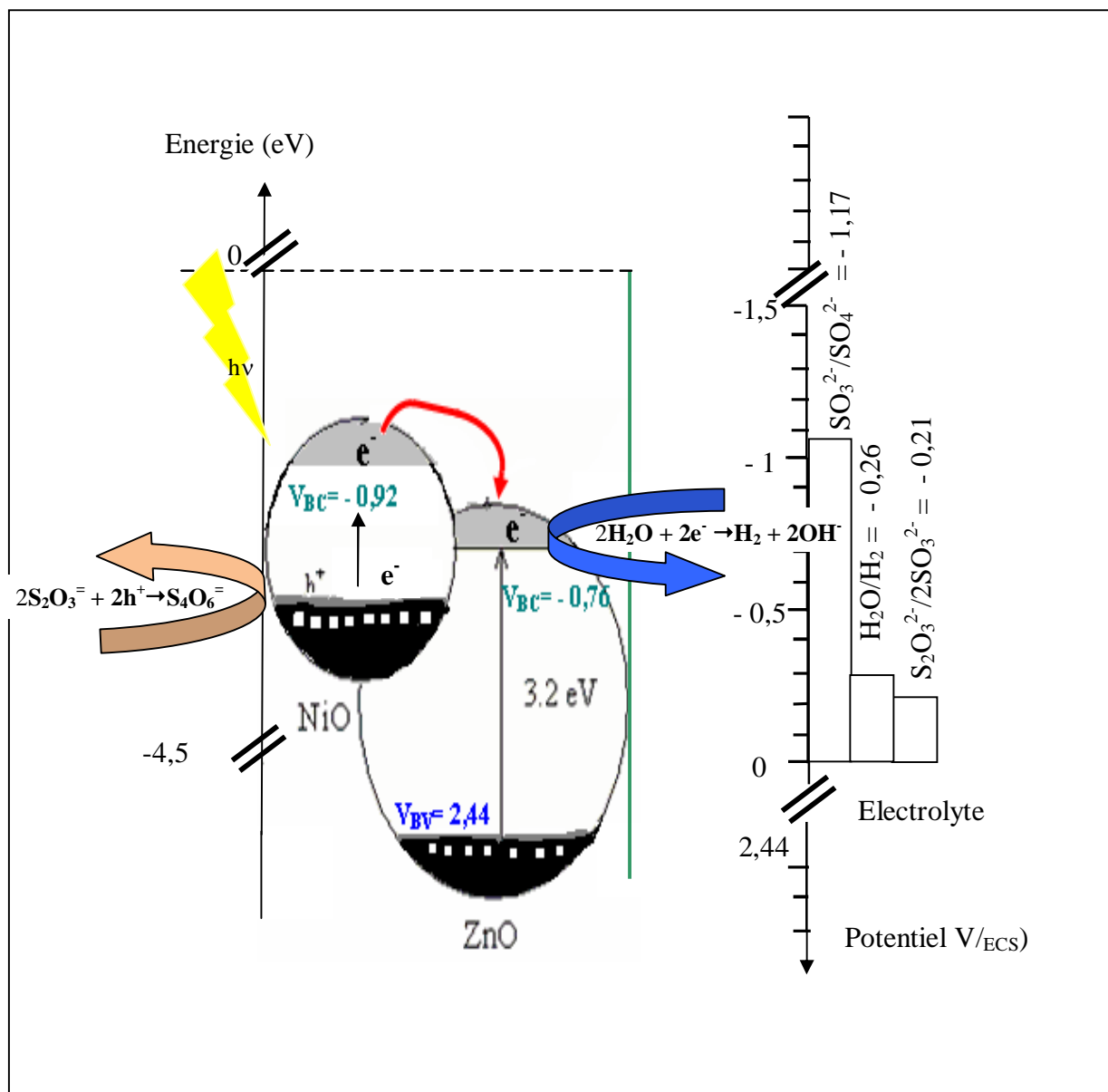


Figure –III-25: Diagramme énergétique du système NiO/ZnO

Le tableau III-17 regroupe les résultats des mesures optiques et des propriétés électriques et photo-électrochimiques des matériaux.

Tableau III-10: Propriétés électrique et photo-électrochimique des oxydes NiO et ZnO.

oxyde	ΔE (eV)	V _{bp} (V/ECS)	V _{on} (V/ECS)	EBC (V _{ECS} /eV)
NiO	0,12	-0,80	-0,43	-0,92/3,83
ZnO	0,04	-0,72	-0,47	-0,76/3,99

GS : groupe spatial,

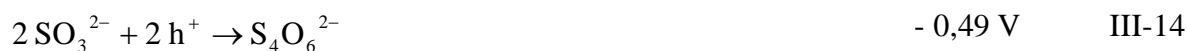
ΔE : énergie d'activation,

E_{BC} : énergie de la bande de conduction.

III.3. 5. Photo-décomposition de l'eau

La photo-réduction de l'eau en hydrogène sur l'hétérosystème a été réalisée en milieu basique (NaOH 0,5 M) en présence de thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ comme capteur de trous. Toutes les expériences ont été effectuées à une température de 50 °C et sous pression atmosphérique. Avant chaque test, la solution est barbotée par N_2 pour éliminer l'oxygène dissout qui peut concurrencer pour la capture d'électrons en formant des radicaux O_2^{\bullet} [22,41].

A partir des résultats de la figure III-26, nous constatons que la quantité de H_2 produite augmente avec le temps d'illumination. La tendance vers la saturation au-delà de 60 min est due à la réaction concurrente de réduction des ions SO_3^{2-} . L'oxydation de $S_2O_3^{2-}$ est effectuée par les trous de la bande BV, ce qui augmente le nombre d'électrons réagissant avec les molécules d'eau. L'activation est attribuée au transfert électronique de BC-NiO à BC-ZnO conduisant à la réduction de l'eau tandis que les trous dans BV-NiO réagissent avec $S_2O_3^{2-}$ en améliorant la séparation des charges (e^-/t^+) et en prevenant la photo-corrosion de NiO. La meilleure photo-activité est obtenue sur l'hétéro-système 4 % NiO/ZnO, probablement due à une dispersion homogène de NiO sur le support ZnO (voir chapitre 2 photo MEB) :



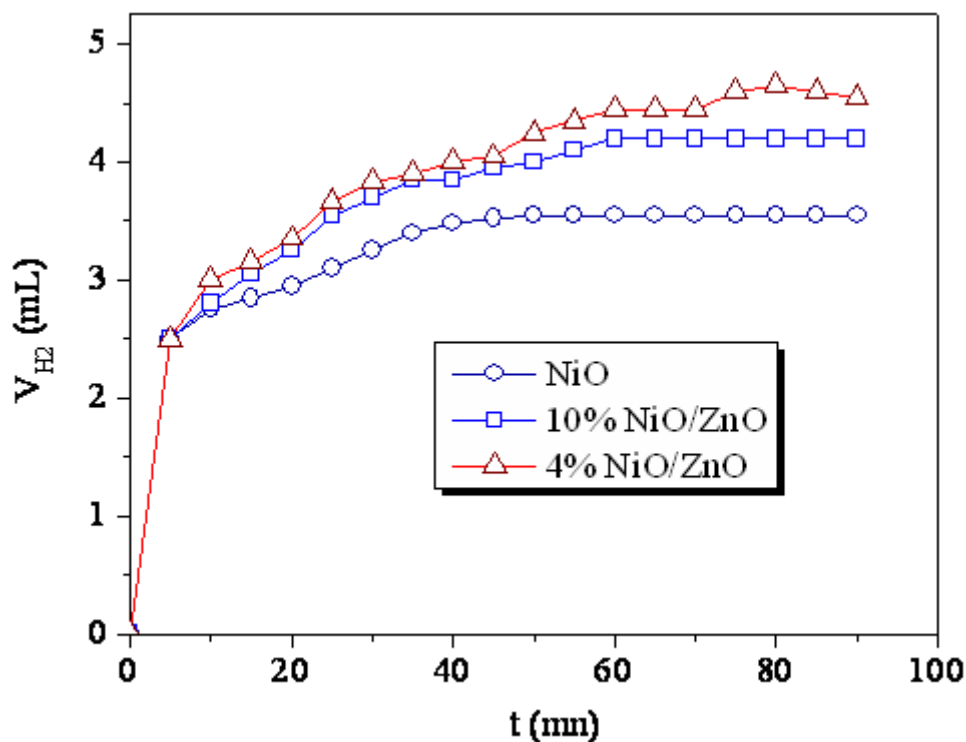


Figure III-26 : Volume d'hydrogène en fonction du pourcentage de NiO dans la solution (NaOH, 0,5 M) et en présence $S_2O_3^{2-}$ (0,025 M) à 50 °C.

III.3. 5.1 Effet de pH sur la photo-activité

La figure III-27 représente la variation du volume d'hydrogène produit sur l'hétéro-système 4% Ni/ZnO en fonction du temps d'irradiation et en fonction du pH de la solution. A pH ~ 13, la quantité d'hydrogène produite est environ quatre fois plus grande que celle obtenue à pH ~ 7. Ce résultat est dû à la capacité de NiO d'injecter les électrons en fonction du pH de la solution à cause de la différence de potentiel optimale ($E_{CB} - E_{H_2O/H_2}$).

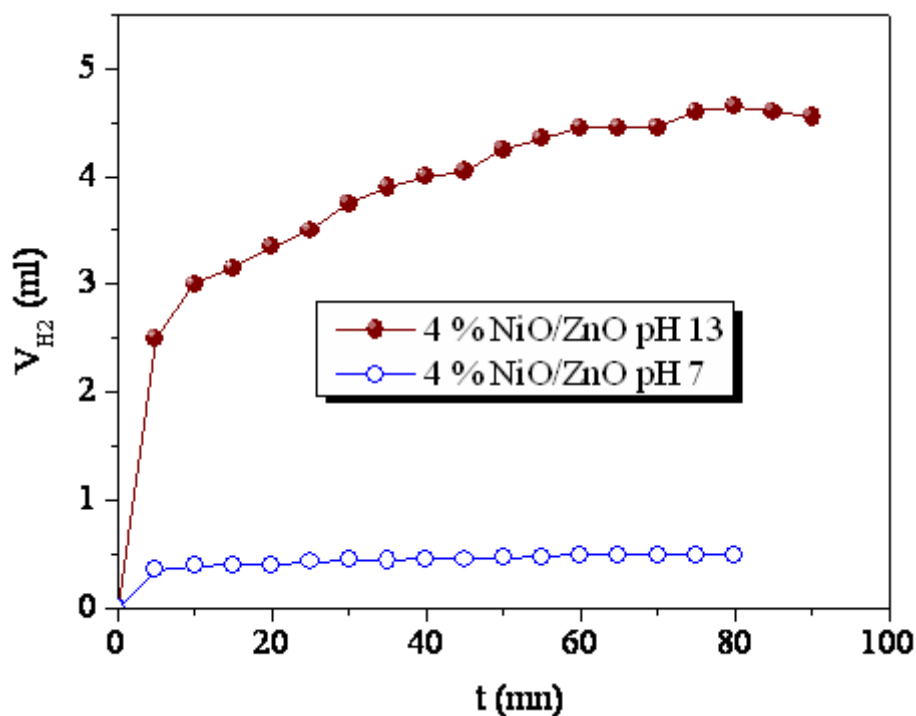


Figure III-27 : Evolution de la quantité d'hydrogène produite en présence 4% NiO/ZnO en fonction du temps d'illumination: NaOH (pH ~13) et Na₂SO₄ (pH ~ 7).

III.3. 5.2. Effet de contact entre NiO et ZnO

La figure III-28 montre l'évolution de la quantité d'hydrogène en fonction du temps d'illumination pour l'hétéro-système 4 % NiO/ZnO (contact intime obtenu par imprégnation) et pour 4 % NiO + ZnO (contact direct c-a-d des poudres de NiO et ZnO pris séparément). On constate clairement que la production d'hydrogène a été légèrement améliorée par l'imprégnation de ZnO par NiO. Un calcul intéressant consiste à évaluer pour le volume de saturation, le pourcentage de photoélectrons consommés pour la formation H₂ par collision (figure 9) qui contribue pour 87 % de l'activité totale alors que le contact entre les particules ne joue pas un rôle prédominant.

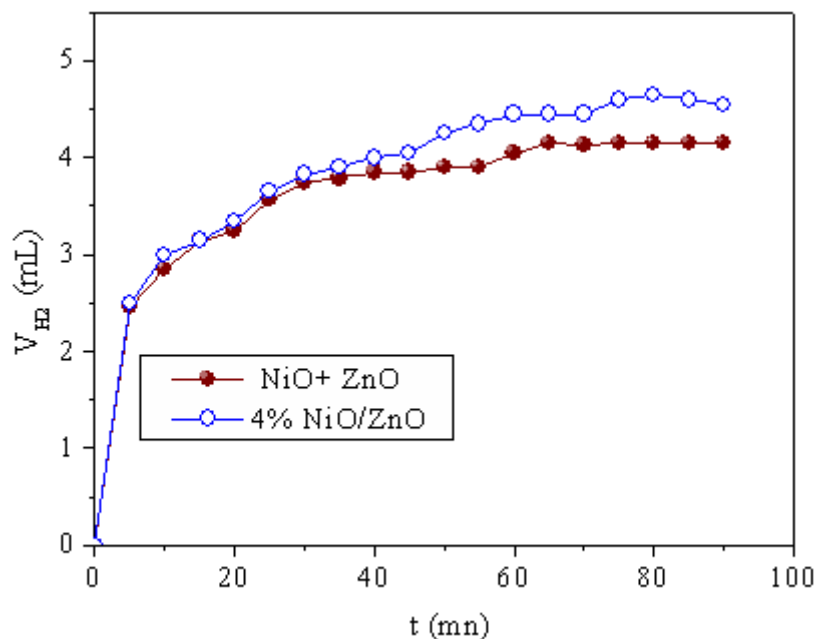


Figure III-28 : Quantité d'hydrogène produite par 4 % NiO/ZnO en fonction du temps d'illumination dans NaOH solution (pH ~13).

III.3. 5.3. Stabilité de la photo-activité

Pour tester la durabilité du catalyseur et déterminer si la diminution est liée à la réduction compétitive des espèces $S_2O_6^{2-}$ ou à la désactivation du catalyseur, la solution est barbotée une deuxième fois par l'azote pour éliminer l'oxygène dissout [22,41] et desorber les sites photocatalytiques occupés par l'hydrogène moléculaires. A partir des résultats de figure III-29, nous constatons, que l'hétéro système 4 % NiO/ZnO ne présente aucun signe de désactivation après le second cycle de réaction et que la quantité d'hydrogène produite reste sensiblement constante avec le temps d'irradiation.

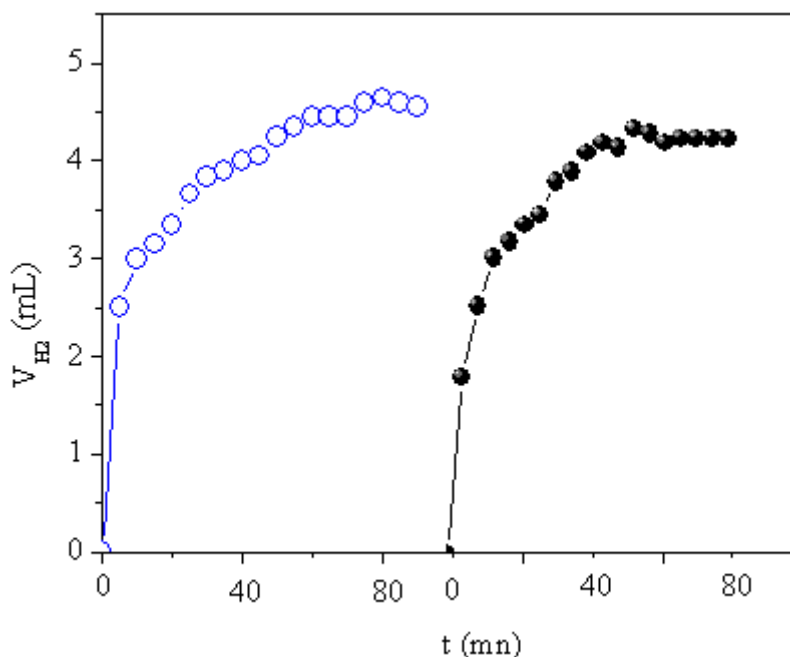


Figure III-29 : Quantité d'hydrogène produite en présence 4 % NiO/ZnO en fonction du temps d'illumination dans NaOH (pH ~13) : (o) premier cycle et (●) deuxième cycle.

CONCLUSION

La photo-production d'hydrogène en milieu basique a été réalisée sur l'hétéro-système x % NiO/ZnO ($x = 0, 4$ et 10 %) sous lumière visible. La photo-activité fait intervenir des réactifs disponibles, non toxiques et peu coûteux. L'étude a révélé la faisabilité de l'hétéro-système NiO/ZnO pour la photo-réduction de l'eau en raison de la séparation effective des paires (e^-/h^+). La méthode d'imprégnation permet une dispersion uniforme des nanoparticules NiO sur le support ZnO alors le contact entre les particules ne joue pas un rôle primordial. L'activité initiale est pratiquement restaurée par barbotage de l'azote.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.N. Armor, *Appl. Catal. A*, 176 (1999) 159-176.
- [2] D. Qin, J. Lapszewicz, *Catal. Today*, 21(1994), 551-560.
- [3] J.H. Jeong, J. W. Lee, D. J. Seo, Y.Seo, W. L. Yoon, D. K. Lee, D.H. Kim; *Appl.Catal. A: Gen.*, 302(2006), 151-156.
- [4] Baitao Li, S. Kado, Y. Mukainakano, T. Miyazawa, T. Miyao, S. Naito, K. Okumura, K. Kumimori, K. Tomishige *J.Catal.*,245 (2007) 144-455.
- [5] D.L.Trimm *Catal. Today*, 49, Issues 1-3, (1999), 3-10.
- [6] J. Sehested, Johannes A.P. Gelten, Ioannis N. Remediakis, H. Benggaard, J. K. Nørskov; *J. Catal.*, 223, Issue 2,(2004), 432-443
- [7] D. Li, Y. Nakagawa, K.Tomishige *Appl. Catal. A: Gen.* 408 (2011) 1-24.
- [8] J. R. Rostrup-Nielsen *J. Catal.*, 33, Issue 2, (1974), 184-201.
- [9] D.L. Trimm *Catal. Today*, 37, Issue 3, (1997), 233-238.
- [10] P. Leroi, B. Madani , C. Pham-Huu, M. J. Ledoux, S. Savin-Poncet , J. L. Bousquet , *Catal. Today*, 91–92(2004), 53–58.
- [11] **A. BELHADI**, O. CHERIFI; *J.Soc.Alger.Chim.*, 19(1), (2009), 49-62.
- [12] J. Xu, C. M.Y. Yeung, Jun Ni, F. Meunier, N. Acerbi, M. Fowles, S. C. Tsang ; *Appl. Catal. A: Gen.*, 345, Issue 2, (2008), 119-127.
- [13] Y. Wang, Y.H. Chin, R.T. Rozmiarek, B.R. Johnson, Y. Gao, J. Watson, A.Y.L. Tonkovich, D.P. Vander Wiel, *Catal. Today*, 98, Issue 4, (2004), 575-581.
- [14] Hyun-Seog Roh, Ki-Won Jun, Sang-Eon Park *Appl. Catal. A: Gen.*, 251, Issue 2, 30 (2003), 275-283.
- [15] N.V. Parizotto, K.O. Rocha, S. Damyanova, F.B. Passos, D. Zanchet, C.M.P. Marques, J.M.C. Bueno *Appl. Catal. A: Gen.*, 330, (2007), 12-22.
- [16] R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Yoshida and S. Tomiyama, *Appl. Catal. A* **273** (2004), p. 211.
- [17] J. Wei, E. Iglesia, *J. Catal.* 224 (2004) 370–383.
- [18] T.P. Beebe, Jr., D.W. Goodman, B.D. Kay and J.T. Yates, Jr. *J. Chem. Phys.* 87 (1987), p. 2305.
- [19] C.H.F. Peden, D.W. Goodman, D.S. Blair, P.J. Berlowitz, G.B. Fisher and S.H. Oh *J. Phys. Chem.* 92 (1988), p. 1563.
- [20] S.M. Vesecky, J. Paul and D.W. Goodman *J. Phys. Chem.* 100 (1996), p. 15242.
- [21] R.A. Campbell, J. Szanyi, P. Lenz and D.W. Goodman *Catal. Lett.* 17 (1993), p. 39.

- [22] **A. Belhadi**, S. Boumaza, M. Trari ; *Applied Energy*, **88**, Issue **12**,(2011), 4490-4495.
- [23] S.S.Maluf, E.M.Assaf. *Fuel* **88** (2009) 1547.
- [24] N.V.Parizotto, al. *Appl. Catal A: Gen.l* 330 (2007) 12.
- [25] E. Kikuchi. *Catal. Today*, 56(2000)97.
- [26] M. W. Chase et al. JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed. J. Phys. Chem. Ref. Data 14 (Suppl.1) (1985).
- [27] L.H.Bartholomew, R.B.Pannel,R.W.Fowler. *J.Catal.* **79** (1983) 79.
- [28] J.G.Mc Carty, H.Wise. *J.Catal.* **57** (1979) 406.
- [29] A.Fonseca, E.M..Assaf. *J.Powder. Sources* **142** (2005) 154.
- [30] **A. Belhadi** et M.M. Bettahar, Congrès International en Sciences et Génie des Matériaux; Nov.1999.
- [31] Hélène Provendier. Thèse U.L.P, Stasbourg (1998).
- [32] C. Petit, A.Kiennemann, P.Chaumette, O.Clause. Brevet U.S.5447705 (1995) IFP.
- [33] P.Ganguly, G-Demazeau, J.M.Dance, P.Hagenuller. *Sol. State Commun.* **73** (1990) 617.
- [34] N. Salhi. Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, Alger (2006).
- [35] **A. Belhadi**, H. Atek, N. Ramdani, A. Barama et M.M Bettahar, 6^{èmes} Journées Algériennes de Catalyses, Sétif,1998 , 3.
- [36] **A. Belhadi**, N. Ladjouzi, L. Medbouh et MM Bettahar ; Symposium International sur les Hydrocarbures et la Chimie, Boumerdès, 2000, 86.
- [37] N.F. Mott, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A-171 (1939) 27.
- [38] W. Schottky, Z. Phys. Chem. 113 (1939) 376; 118 (1942) 539.
- [39] A. Boudjemaa, S. Boumaza, M. Trari, R. Bouarab, A. Bouguelia, *Inter. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 2468.
- [40] M.A. Butler, D.S. J Electrochem Soc125(1978) 228–32.
- [41] S. Boumaza, **A. Belhadi** et M. Trari. Congrès International sur la Chimie des Matériaux et l'Environnement. (CIEM 2010) Alger ; 122.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Nous avons préparé, par imprégnation, les trois séries de catalyseurs suivantes : **la série 1** (4% Ni/La₂O₃, 4% NiZrO₂, 4%Ni/SiO₂ , 4% Ni/ZnO, 10% Ni/La₂O₃, 10% NiZrO₂, 10%Ni/SiO₂ et 10% Ni/ZnO), **la série 2** (4%Ni-2%Cu/SiO₂, 4%Ni-2%Ce/SiO₂, 4%Ni-2%Cr/SiO₂ et 4%Ni-2%Mn/SiO₂) et **la série 3** (Ni-Cu/ ZnO, Ni-Cr/ ZnO et Ni-Mn/ ZnO).

La série 1 a été caractérisée par absorption atomique, mesure BET, spectroscopie infra rouge, diffraction des rayons X. En plus de ces caractérisations deux catalyseurs ont été étudiés par réduction à température programmée et microscopie électronique à balayage. Les résultats d'analyse, effectués sur cette série ont conduit aux principales observations suivantes :

► La composition réelle, obtenue par analyse chimique, est très proche de la composition théorique. Ceci montre les bonnes conditions de préparations des catalyseurs.

► La surface spécifique diminue légèrement avec l'augmentation du pourcentage en nickel pour les catalyseurs Ni/SiO₂ et Ni/ZrO₂. Par contre, après imprégnation de l'oxyde La₂O₃ et de ZnO par le nickel, la surface spécifique augmente.

► Les spectres IR des différents solides montrent une bande vers 3500 cm⁻¹ caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles OH. Une bande fine à 470-475 cm⁻¹ nous a permis de mettre en évidence NiO pour l'ensemble des catalyseurs.

► Les spectres DRX ont montrés les raies correspondantes aux supports et à NiO sauf dans le cas de Ni/La₂O₃.

► La réduction à température programmée a montré deux pics de réduction pour catalyseur 4%Ni/SiO₂ avec un taux de réductibilité de 53% et un seul pic de réduction pour le catalyseur 4%Ni/ZnO avec une réduction quasi-totale.

► La microscopie électronique à balayage montre une bonne dispersion pour la solide 4%NiO/ZnO.

◆◆ Nous avons constaté que tous les catalyseurs sont relativement stables dans le temps. Par ailleurs, les catalyseurs La_2O_3 (4 % et 10 % Ni) ont montrés d'excellentes activité tout au long du test catalytiques du vaporeformage. Par contre les catalyseurs Ni/ZnO (4 et 10% Ni) affichent la plus faible activité, celle du catalyseur à 10% peut être causée par la foration d'une solution solide au cours de la réaction. Cependant, le catalyseur Ni/SiO₂ nous donne la meilleure sélectivité en CO. La production d'hydrogène, pour les catalyseurs à 4%Ni, est celle observé avec le catalyseur à base de lanthane et pour les solides à 10% c'est celle observé avec la zircone.

L'étude comparative des catalyseurs de cette série a permis de constater d'après les résultats obtenus lors de la réaction du reformage à l'eau que le support joue un rôle important. Nous avons constaté aussi que la surface spécifique n'est pas un critère suffisant.

La série 2 a été caractérisée par absorption atomique, mesure BET, diffraction des rayons X, spectroscopie infra rouge et réduction à température programmée. Les résultats d'analyse, effectués sur cette série ont conduit aux principales observations suivantes :

► La composition réelle, obtenue par analyse chimique, est très proche de la composition théorique. Ceci montre les bonnes conditions de préparations des catalyseurs.

► La surface spécifique diminue légèrement avec l'augmentation du pourcentage en nickel.

► La spectroscopie infra rouge montre une bande large de vibration apparaît dans le domaine $3400-3660 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles ($\nu \text{ OH}$). Une bande fine caractéristique de NiO.

► L'analyse des diffractogrammes de rayons X révèle la présence d'une silice amorphe pour tous les catalyseurs. Par contre, les raies correspondant à NiO ne sont détectées qu'avec Ni-Cu/SiO₂ et Ni-Ce/SiO₂. Les phases correspondant aux raies des ajouts ne sont pas détectées

► La thermoréduction des catalyseurs par l'hydrogène (TPR) s'effectue de deux manières différentes selon les échantillons. Nous observons de large bande de réduction ce qui laisse supposée la formation de solution solides. Les calculs du pourcentage de réduction

mettent en évidence une forte réductibilité 95% dans le cas du Ni-Cu/SiO₂. Le taux de nickel réduit dans le cas des catalyseurs Ni-M/SiO₂ (M= Ce, Cr, Mn), traduit une réduction partielle des catalyseurs calcinés.

◆◆ Nous avons constaté que tous les catalyseurs sont relativement stables dans le temps. L'effet de l'ajout métallique n'a pas affecté la réactivité puisque le catalyseur 4%Ni/SiO₂ reste le plus performant. Par contre la sélectivité en CO du catalyseur Ni-Cu atteint les 100%. Nous constatons que l'ajout de cerium, de cuivre et de manganèse donne la meilleure production en hydrogène. Ainsi l'ajout métallique a fait augmenter la sélectivité de CO et la production d'hydrogène.

La série 3 a été caractérisée par absorption atomique, mesure BET, diffraction des rayons X, spectroscopie infra rouge et réduction à température programmée. Les résultats d'analyse, effectués sur cette série ont conduit aux principales observations suivantes :

► La composition réelle, obtenue par analyse chimique, est très proche de la composition théorique. Ceci montre les bonnes conditions de préparations des catalyseurs.

► La surface spécifique diminue légèrement avec l'augmentation du pourcentage

► La spectroscopie infra rouge montre une bande large de vibration apparaît dans le domaine 3400-3660 cm⁻¹ caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (ν OH). La bande caractéristique de NiO n'a pas pu être mise en évidence.

► L'analyse des diffractogrammes de rayons X des catalyseurs Ni-Cu/ZnO et Ni-Cr/ZnO révèle la présence des raies correspondant à NiO et la phase ZnO zincite. Les phases correspondant aux raies des ajouts ne sont pas détectées. Pour le catalyseur Ni-Mn/ZnO on ne détecte pas la raie NiO mais les phases correspondant aux deux solutions solides NiMn₂O₄ et NiMnO₃.

► Les profils TPR présentent deux pics de réductions pour chaque catalyseur. Les calculs du pourcentage de réduction mettent en évidence une forte réductibilité 85% dans le cas du Ni-Cu/ZnO. Le taux de nickel réduit dans le cas des catalyseurs Ni-M/ZnO (M= Cr, Mn), traduit une réduction partielle des catalyseurs calcinés.

◆◆ Nous avons constaté que tous les catalyseurs sont relativement stables dans le temps. L'effet de l'ajout métallique n'a pas affecté la réactivité puisque le catalyseur 4%Ni/ZnO reste le plus performant. Par contre les sélectivités en CO des catalyseurs Ni-Cr et Ni-Mn sont relativement élevées. Nous constatons que l'ajout de chrome et de manganèse donne la meilleure production en hydrogène. Ainsi l'ajout métallique a fait augmenter la sélectivité de CO et la production d'hydrogène.

◆◆◆ L'étude du dépôt de carbone après réaction nous a permis de mettre en évidence le type de carbone déposé, c'est un coke contenant de l'hydrogène (espèces CH_x) ou au carbone de surface libre. Nous pensons que c'est un carbone qui est plutôt bénéfique pour la réaction du vaporeformage.

⇒ La photo-production d'hydrogène en milieu basique a été réalisée sur l'hétéro-système x % NiO/ZnO (x = 0, 4 et 10 %) sous lumière visible. La photo-activité fait intervenir des réactifs disponibles, non toxique et moins coûteux. L'étude a révélé la faisabilité de l'hétéro-système NiO/ZnO pour la photo-réduction de l'eau en raison de la séparation effective des paires (e⁻/t⁺). La méthode d'imprégnation permet une dispersion uniforme des nanoparticules NiO sur le support ZnO et le contact entre les particules ne joue pas un rôle primordial

Annexe

ANNEXE

1. INTRODUCTION

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

Dans ce chapitre, nous avons donné un descriptif des techniques physico-chimiques utilisés de nos systèmes catalytiques et un descriptif de l'appareillage des tests catalytiques. Nous exposons les spécificités de chaque technique et les conditions utilisées.

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1. Absorption Atomique :

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

L'analyse par absorption atomique nous permet de déterminer la composition réelle de nos catalyseurs, ces analyses sont effectuées sur un spectromètre PERKIN-ELMER 1100 B muni d'une lampe à cathode creuse en cuivre, la flamme utilisée est allumée par le mélange (Air + Acétylène).

Les longueurs d'ondes d'absorption de quelques métaux tels que : Ni, Cu, Mn et Cr sont :

$$\lambda_{\text{Ni}} = 232 \text{ nm.}$$

$$\lambda_{\text{Mn}} = 425,4 \text{ nm.}$$

$$\lambda_{\text{Cu}} = 325,8 \text{ nm.}$$

$$\lambda_{\text{Cr}} = 403,1 \text{ nm.}$$

Ainsi les atomes du composé actif absorbent les radiations de longueurs d'onde bien définies. Chaque élément étudié peut absorber uniquement sa propre radiation, l'intensité de ces radiations est liée directement à la concentration des éléments analysés.

Pour effectuer l'analyse, les échantillons (0,1g) ont été dissous dans une solution contenant 20 ml d'eau régale [HCl (2N)/ HNO₃ (2N) = 3/1], puis transvasés dans une fiole jaugée à 250 ml d'eau.

Les concentrations des solutions sont déterminées par extrapolation directe à partir du graphe d'étalonnage $A=f(C)$, est le pourcentage des éléments recherchés est calculé à partir de la relation :

$$A(\%) = \frac{0,25 \times C}{PE} \times 100$$

PE : prise d'essai (g).

2.2. La technique B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller) :

L'expression « surface spécifique » est utilisée pour désigner une surface massique. Elle est définie comme la surface totale par unité de masse du produit qui est accessible aux atomes ou aux molécules. Elle s'exprime en mètre carré par gramme : $m^2 \cdot g^{-1}$. Dans le cas de la physisorption de l'azote, la mesure de la surface spécifique se ramène à la détermination du volume V_m de molécules de gaz adsorbées par gramme de solide pour former une monocouche.

La modélisation des isothermes d'adsorption de l'azote à sa température d'ébullition normale, c'est à dire 77,2 K, est couramment réalisée grâce à la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Cette théorie admet l'adsorption simultanée de zéro, une ou plusieurs couches sur une surface dont l'accès n'est pas limité.

La surface spécifique d'un catalyseur est la surface des pores estimée par gramme de catalyseur. Sa détermination est réalisée par la méthode B.E.T (Brunauer, Emmet et Teller) qui consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption physique de l'azote par le solide à température voisine du point d'ébullition de ce gaz. L'isotherme du point correspondant à la formation d'une monocouche permet de calculer l'aire spécifique de ce solide.

L'isotherme d'adsorption est déterminée en considérant la quantité de gaz adsorbé par l'échantillon préalablement conditionné, comme une fonction de la pression à la température de l'azote (77K).

L'échantillon, placé dans une cellule, est préalablement dégazé sous vide à 350°C.

Cette adsorption est régie par la loi :

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P_0}{P}$$

Avec :

P : Pression d'équilibre d'adsorption.

P_0 : Pression de vapeur saturante du gaz d'adsorption à la température de l'expérience.

C : Constante qui est dépend des chaleurs d'adsorptions et de liquéfaction du gaz.

P/P_0 : Pression d'adsorption relative.

V_a : volume de gaz adsorbé à la pression P .

V_m : volume de gaz nécessaire pour l'établissement d'une monocouche complète.

On procède au tracé de la transformée linéaire B.E.T. en portant $(P/V_a (P_0 - P))$ en fonction de P/P_0 . On obtient une droite de pente $C-1/V_m.C$ (avec $C-1/C$ voisin de 1) et l'ordonnée à l'origine est de $1/V_m.C$.

L'aire spécifique (S) du catalyseur est donnée par la relation suivante ramenée à un gramme de catalyseur :

$$S = \sigma \times N \times V_m / 22414$$

Connaissant V_m , on peut déterminer S avec :

σ : L'aire de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée ($16,2\text{\AA}^2$).

N : nombre d'Avogadro

V_m : exprimé en cm^3/g .

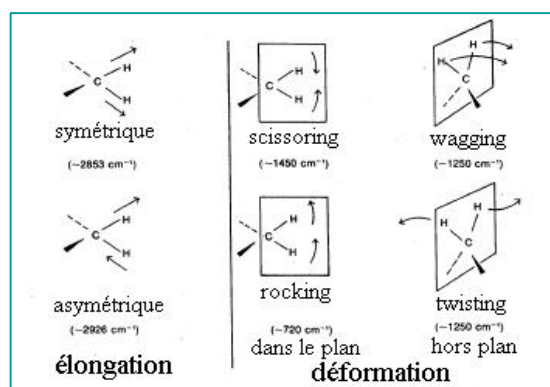
S : exprimé en m^2/g

Les mesures ont été réalisées par la méthode volumétrique par un appareil de type MICROMERITICS Coultronics 2100 E.

2.3. La spectroscopie infrarouge (IR)³ :

La spectroscopie infra-rouge est une méthode spectrale couramment utilisée en catalyse. En effet, elle permet de caractériser ou d'identifier les fonctions d'un produit catalytique, de vérifier sa pureté par absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger. L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur un spectromètre de type un spectromètre à transformée de Fourier type «PHILIPS 9800 – FTIR».

Nature de vibration moléculaire que l'on peut rencontrer :



Espèces	Nature	Nombre d'onde (cm-1)
O-Si-O	δ O-Si-O	463
C-O		684
Si-O-Si	ν_s Si-O-Si	770
Si-OH	δ Si-OH	870
Si-O-Si	ν_{as} Si-O-Si	1010
CO_3^{2-}		1423, 1494
H-O-H	δ H-O-H	1634
O-H(SiO-H)	ν_{as} O-H	3500

³ Ces analyses ont été faites à « SAIDAL » El Mohammadia, Alger

2.4. La diffraction des rayons X (DRX)⁴ :

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive des solides sous forme de poudre basée sur la loi de Bragg⁵ :

$$2dhkl\sin\theta = n\lambda$$

$2dhkl$: distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl , en Å.

θ : angle de Bragg, en degré

n : ordre de diffraction (nombre entier)

λ : longueur d'onde du rayonnement, en Å

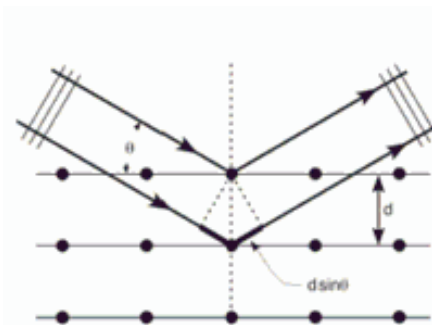


Figure 1 : diffraction des rayons X en mode 2θ .

La diffraction des rayons X consiste en l'acquisition des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans d'indices de Miller (hkl)) en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode 2θ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support.

L'appareil utilisé est un diffractomètre $\theta/2\theta$ de CGF équipé d'une anticathode en molybdène en utilisant la raie $K\alpha$, de longueur d'onde $\lambda = 0,706\text{Å}$.

Les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées ont été comparées à celle disponibles dans la banque de données regroupant les fiches de références JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards).

La loi de Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristallites (ou domaine de diffraction cohérente) du solide et d'en avoir une estimation :

$$dhkl = K \lambda / b \cos\theta.$$

$dhkl$: taille moyenne des cristallites dans la direction hkl , en Å,

K : constante Scherrer, égale à 0,9,

b : largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction, en radian

⁴ Ces analyses ont été faites au laboratoire de cristallographie, à Nancy, France.

⁵ W.L. Bragg, Proc. Roy. Soc. A. 89, (1914), 248, W.H. Bragg, Proc. Roy. Soc. A. 89, (1914), 277.

La valeur de la constante de Scherrer est fixée à 0,9 dans nos conditions. La moyenne de la taille des cristallites selon les directions (hkl) principales permet d'obtenir une estimation du diamètre moyen d'une cristallite, en considérant cette dernière comme sphérique.

2.5. La Microscopie électronique à balayage (MEB) ⁶:

La microscopie électronique à balayage nous permet de visualiser généralement la texture et la morphologie des matériaux et notamment la forme et les dimensions des phases solides, à l'échelle microscopique ou sub-microscopique. Elle permet également de contrôler l'homogénéité des préparations.

Cette technique est basée sur l'interaction d'un faisceau d'électron balayant la surface de l'échantillon à analyser et sur la capture des électrons secondaires ou rétro diffusés, analysés par différents détecteurs selon le mode de formation d'images utilisé, qui permettent de construire une image tridimensionnelle de la surface obtenue point par point. L'échantillon est bombardé par l'intermédiaire d'un canon à électrons, les électrons étant soumis à une tension accélératrice de 10 à 20kV. Les électrons secondaires et rétro diffusés issus de l'interaction avec la matière viennent de la surface des échantillons. Ils sont de faible énergie et nécessitent donc d'être amplifiés pour pouvoir être visualisés. Le phénomène de visualisation tridimensionnelle observé sur un cliché s'explique par l'accroissement du nombre d'électrons secondaires lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue. Cela signifie que le nombre d'électrons réfléchis augmente sur les reliefs, sur les arrêtes et en pointe.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur un appareil JEOL JSM-118 6360-LV. Les échantillons sont disposés sur un porte échantillon.

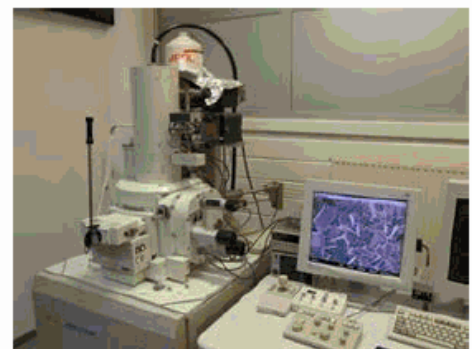


Figure 2 : Microscope électronique à balayage (MEB).

⁶ Ces analyses ont été faites au Laboratoire de CDTA, à Baba Hassen, Alger.

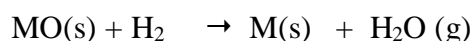
2.6. La réduction à température programmée (TPR) ⁷:

Afin de connaître le domaine de température de réduction de la phase active et de faire des hypothèses sur la nature des espèces réduites, les échantillons ont été analysés par réduction en température programmée.

La réduction en température programmée permet d'étudier la réduction par l'hydrogène de phases oxydes massiques ou supportées, grâce à un suivi, soit de l'hydrogène consommé, soit de l'eau produite, en fonction de la température et des conditions d'études choisies. Dans des conditions expérimentales données, la connaissance de la quantité d'hydrogène consommé durant la TPR ainsi que de la température correspondante aux maxima de réduction constituent une véritable empreinte du matériau solide. La TPR donne alors une mesure de la stabilité des catalyseurs oxydes sous atmosphère réductrice, des interactions métal-support et permet également de contrôler la reproductibilité des préparations.

2.6.1. Principe :

Une masse connue d'échantillon solide est traversée par un flux gazeux contenant de l'hydrogène et soumis à une montée en température contrôlée. La réduction d'un oxyde métallique MO par l'hydrogène peut être décrite par l'équation suivante :



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.

2.6.2. Dispositif expérimental :

Le montage est composé de deux arrivées de gaz (Ar et H₂) reliées à un régulateur qui contrôle les flux entrant, par l'intermédiaire de débitmètres massiques, d'un réacteur contenant l'échantillon à analyser placé dans un four programmable, d'un système de

⁷ Ces caractérisations ont été faites au laboratoire de catalyse Hétérogène dirigé par Le Professeur Mr M.M.Bettahar à Nancy, France.

détection et d'un système d'intégration des données. La température et la quantité d'hydrogène consommé sont enregistrées de manière continue.

2.6.3. Condition d'analyse :

L'étude de la réduction en température programmée a été réalisée dans un réacteur U en quartz à pression atmosphérique. L'échantillon est préalablement dégazé sous argon pur (99.99%, Air Liquide) pendant 20mn. On augmente progressivement la température jusqu'à 600 °C avec une vitesse de 5 °C/mn, en envoyant des pulses de H₂ (5% dilué dans de l'argon) avec un débit total de 50ml/mn contrôlé par un débitmètre massique.

2.7. L'analyse gravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique (ATG/TPO) permet de déterminer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. De nombreux phénomènes physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse des échantillons. Le choix du gaz envoyé sur l'échantillon est très important car il détermine le type de réaction qui peut se produire : oxydation, réduction ; adsorption, désorption...etc.

La TPO consiste à exposer l'échantillon à un flux gazeux contenant de l'O₂ dilué dans un gaz inerte en fonction de la température. Cette technique permet de détecter la présence des différentes espèces oxydables (différentes formes de carbone) ayant des températures et des vitesses d'oxydation différentes. La quantité de dépôt carboné qui s'oxyde est déduite de la quantification du CO₂ formé. La quantification des produits gazeux formés permet de déterminer non seulement la quantité de dépôt carboné mais aussi sa nature chimique.

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide d'une microbalance MTB Setaram 10⁻⁸ avec une sensibilité relative et absolue de 4.10⁻⁸ et 4.10⁻⁷g respectivement. Cette méthode a été spécialement utilisée pour évaluer la quantité de carbone déposée sur les catalyseurs après tests catalytiques de vaporeformage du méthane.

3. TEST DE VAPOREFORMAGE DU METHANE

3.1. Appareillage du test catalytique :

L'appareillage du test catalytique, illustré sur la figure I, se comporte de trois parties principales :

- ◆ un système d'introduction et de régulation des réactifs.
- ◆ le réacteur catalytique.
- ◆ un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés.

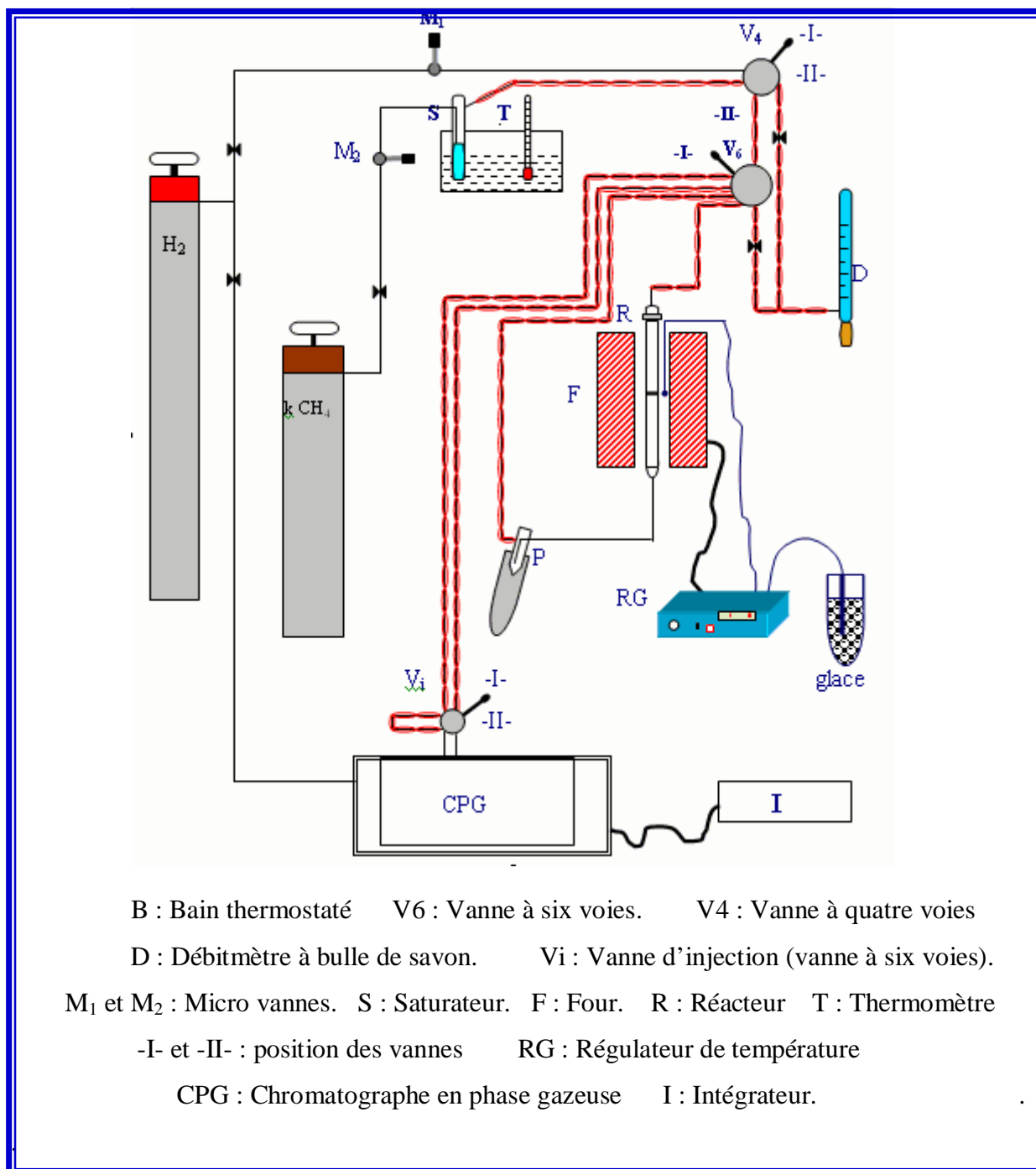


Figure 3 : Dispositif expérimental du test catalytique.

3.2. Introduction et régulation des réactifs :

Les flux gazeux introduits (CH_4/Ag , H_2) sont contrôlés par des manomètres fixés sur les bouteilles de gaz sous pression, puis régulés précisément à l'aide de débitmètres massiques.

Le débit volumique total des réactifs et diluant introduits, est gardé constant pour l'ensemble des tests catalytiques et a été fixé respectivement à $1,2 \text{ l.h}^{-1}$. Le rapport gazeux $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=3,3$.

3.3. Le réacteur catalytique :

La vanne à quatre voies relie le système d'introduction des gaz et le réacteur. Elle permet, soit d'injecter les gaz dans le réacteur, soit de court-circuiter le réacteur. La vanne à six voies permet d'envoyer les réactifs (avant réaction) ou les produit de réactions directement vers l'analyse afin d'identifier et de quantifier les gaz injectés.

Le réacteur est placé verticalement dans un four type « HEMMANN MORITZ », de façon à ce que le lit catalytique soit situé au milieu. Les orifices du four sont fermés avec un bouchon en pierre ponce afin de limiter les pertes de chaleur et d'assurer une meilleure régulation de la température.

3.4. Détection et quantification des produits formés :

Les produits de la réaction ont été quantifiés par analyse chromatographique en ligne : formation de CO , CO_2 et H_2 et consommation de CH_4 .

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) constitue une méthode de choix pour la séparation et la quantification des composés gazeux. Pour la détection des gaz issus de la réaction de conversion du méthane en gaz de synthèse, nous avons utilisé un chromatographe de type « HEWLETT PACKARD 5730-A » relié à un intégrateur de type « ICR-1B ».

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 conductivité 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 quantifier, ce qui revient à calculer les facteurs de réponse des différents gaz par rapport à un étalon, grâce à la formule suivante :

$$K_f = \frac{X_i}{S_i} \times 10^6$$

Où X_i sont les pourcentages du composé « i » dans le mélange étalon et S_i les surfaces des pics chromatographiques du gaz « i » dans le mélange étalon.

Pour nos analyses, les facteurs de réponse K_f du détecteur en fonction des gaz analysés ont été déterminés par rapport au méthane. Les valeurs calculées sont regroupées dans les tableaux suivants :

Tableau 1: bouteilles étalons.

Bouteille	Composition
CH ₄ + Ar	10% CH ₄ et 90% Ar
CO + CO ₂ + H ₂	15,4% CO, 5,93% CO ₂ et 78,67% H ₂

Le tableau 2 regroupe les résultats du calcul des facteurs des réponses (K_f) des composés.

Tableau 2 : Les facteurs de réponse K_f (i) des composés.

Composé	Ar	CO	CH ₄	CO ₂
K_f (i)	3,11	3,45	3,59	3,5

Puisque nous utilisons l'hydrogène comme gaz vecteur, il n'apparaît pas mais nous pouvons calculer sa concentration par la différence tel que :

$$X_{H_2} = \left(100 - [X_{CH_4} + X_{CO} + X_{CO_2} + X_{ar}]\right)$$

Avec X_i pourcentage des gaz

3.5. Formules utilisées :

Les formules générales, ci-dessous, sont utilisées pour le calcul des conversions des réactifs, des rendements en produits et de la quantité de bilan carbone.

3.5.1. Conversion et sélectivité :

$$Conversion_{CH_4} (\%) = \frac{n_{CH_4}^{en} - n_{CH_4}^{sort}}{n_{CH_4}^{en}} \times 100$$

$$Sélectivité_{CO} (\%) = \frac{n_{CO}^{sort}}{n_{CH_4}^{en} - n_{CH_4}^{sort}} \times 100$$

$$\text{Sélectivité}_{CO_2} (\%) = \frac{n_{CO_2}^{sort}}{n_{CH_4}^{en} - n_{CH_4}^{sort}} \times 100$$

Les symboles utilisés dans les formules sont les suivants :

n_i^{en} : nombres de moles du composé « i » à l'entrée du réacteur.

n_i^{sort} : nombres de moles du composé « i » à la sortie du réacteur.

3.5.2. Bilan théorique des produits carbone (Xc) :

$$n_c = (100 - [n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2}])$$

Avec n : nombres de moles du composé « i ».

4. TEST PHOTO CHIMIQUE

4.1. Conductivité électrique

Les propriétés de transport des matériaux (conductivité et pouvoir thermoélectrique) ont été déterminées à l'aide d'un montage mis au point au laboratoire.

Les mesures de la variation thermique de la résistance électrique R ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre Tacussel (type CD 6N) dans la gamme (30-430 °C) entre les bornes d'une pastille frittée pour chaque type de matériau (Fig. 4).

Les dispositifs expérimentaux utilisés pour les mesures de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique sont représentés ci-dessous

:

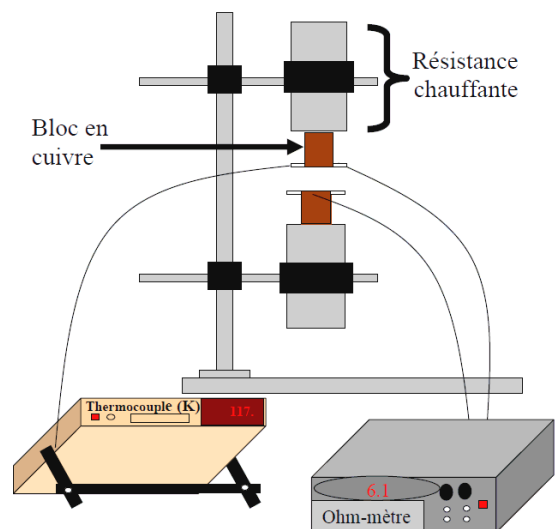


Figure 4 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de la conductivité électrique.

4.2. Etude photo-électrochimique

4.2. 1. Préparation des électrodes

Un fil de cuivre a été attaché à la surface de la pastille du SC en utilisant la laque conductrice d'argent pour assurer le contact électrique. Les échantillons ont été introduits dans des tubes en verre et isolés avec la résine époxy (Figure 5).

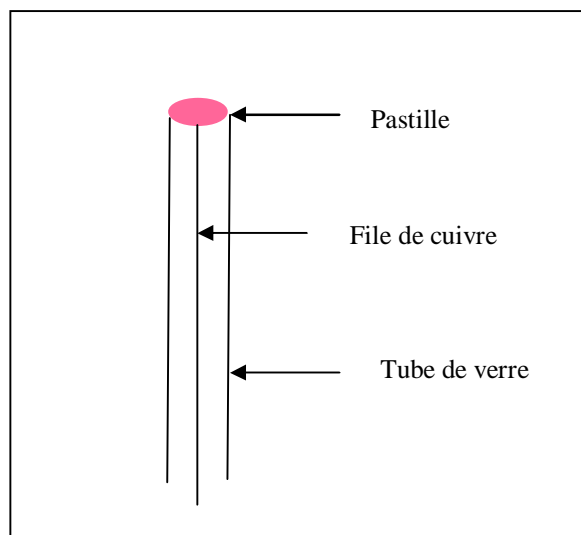


Figure 5 : Schéma de l'électrode de travail

La cellule P.E.C. est un ballon à trois cols en verre pyrex (transparent aux radiations visibles) contenant trois électrodes :

- ❖ Contre électrode CE en platine.
- ❖ Electrode de travail ET : C'est un échantillon finement broyé, fritté et comprimé sous forme de pastilles de 1,2 cm de diamètre et de 1,4 mm d'épaisseur. Le contact ohmique de la pastille avec le fil en cuivre est assuré par une soudure à l'étain sur de la laque d'argent déposée à la face de l'électrode.
- ❖ Electrode de référence : C'est une électrode au calomel saturée (ECS) stable en milieu fortement basique.

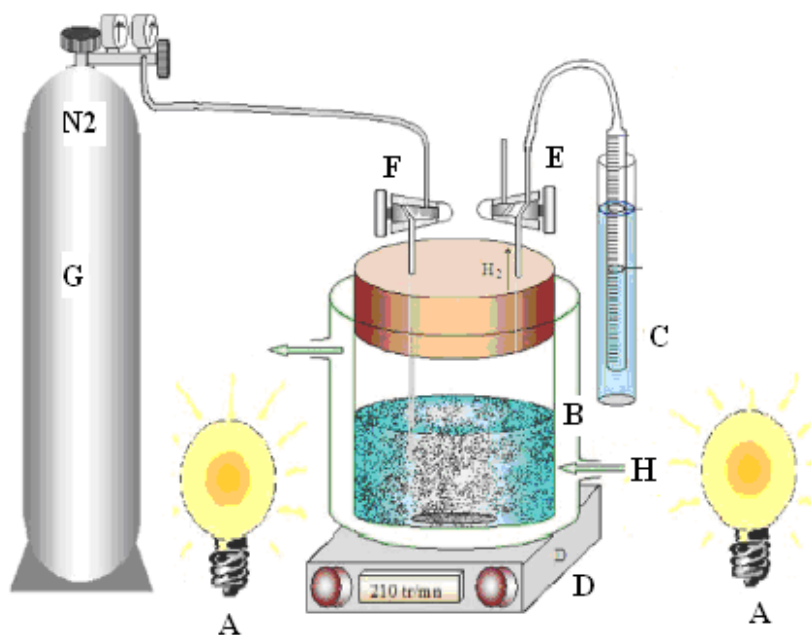
La courbe intensité-potentiel $I(V)$ permet de donner le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode au calomel saturée en fonction du courant. La vitesse de balayage est de $10 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.2.2. Photo-activité

La photo-activité est déterminée par la mesure du volume d'hydrogène produit par 250 mg de produit en suspension dans une solution basique (1M KOH + 0,025 M de Na_2X ; X SO_3^{2-} ou SO_4^{2-}) (Figure 6).

Le photo-réacteur est une cellule en pyrex à doubles parois de verre thermostat à $50 \pm 0,5$ °C. La cellule est reliée à un manomètre à eau permet la lecture directe du volume d'hydrogène dégagé. La source lumineuse est formée de trois lampes de tungstène d'une puissance de 200 W chacune. Avant chaque expérience, la solution est barbotée avec l'azote ultrapur pendant 35 min pour éliminer l'oxygène dissout, ce dégazage est nécessaire pour empêcher la capture des trous par l'oxygène.

Des tests à blanc ont été réalisés dans la cellule, dans les mêmes conditions expérimentales en absence du catalyseur. Les volumes trouvés ont été retranchés des volumes obtenus en présence du catalyseur.



- | | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| A : Lampe en tungstène (200 W) | B : Cellule pyrex à double paroi |
| C : Burette graduée | D : agitateur magnétique |
| E : Vanne à trois voies | F : Vanne à deux voies |
| G : Bouteille d'azote | H : Circulation d'eau (50 °C) |

Figure 6 : Montage expérimental de mesure du volume d'hydrogène.