

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



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Option: CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUÉE

Par : M^{me} KHAMIS SAMIRA épouse ABDERRAHIM

Thème

Elaboration et raffinement de méthode de préparation des catalyseurs d'oxydation d'hydrocarbures.

Soutenu publiquement, le 05/05/2014, devant le Jury composé de:

M Y.F.CHERIF	Professeur	U.S.T.H.B	Président
M^{me} N.SALHI	Professeur	U.S.D.B	Directrice de mémoire
M^{me} A.BELHADI	Maître de conférences /A	U.S.T.H.B	Examinatrice
M A.KHELIFI	Maître de conférences/ A	U.S.T.H.B	Examineur

Remerciements

Je remercie tout d'abord le DIEU tout-puissant de m'avoir donné le courage et la patience de mener à terme ce mémoire.

*Ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel (Faculté de chimie), dirigé par Madame **C.RABIA**, Professeur à l'U.S.T.H.B, que je remercie pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.*

*Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Madame **N.SALHI**, Professeur à l'université de Blida de m'avoir intégré dans son équipe et d'avoir bien voulu m'encadrer. Je tiens aussi à la remercier chaleureusement pour son esprit scientifique, son soutien et sa confiance, qui ont permis l'accomplissement de ce mémoire. Quelle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **Y.F.CHERIF**, Professeur à l'U.S.T.H.B pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

*Je suis particulièrement reconnaissante envers Madame **A.BELHADI**, Maître de conférences à l'U.S.T.H.B pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie également Monsieur **A.KHELIFI**, Maître de conférences à l'U.S.T.H.B pour avoir accepté de juger ce travail.*

*J'adresse mes remerciements à M^{lle} **AMEL BOUDJEMAA** et à M^{lle} **KHEFFACHE OUZNA** pour leur aide et leur encouragement tout au long de mon travail.*

*Toute ma gratitude va vers Madame **F.BALI** et Mesdemoiselles **S.BENADJI** et **S.BOUMAAZA**.*

*Je tiens à remercier aussi tous mes collègues et amis(es) du laboratoire de Chimie du Gaz Naturel et de la Faculté de Chimie, **Hadjer, Hassiba, Samira, Roza, Imene, Mounia, Hanane, Meriem, Abdelhak, Karima, Fouzia, Yasmina, Adlène, Mohamed** et enfin **Mokhtar**.*

Je dédie ce travail :

*A mes très chers parents, auxquels je dois tout le respect et une grande considération
pour leur soutien et leurs encouragements continus.*

A mon époux pour son soutien et pour sa constante confiance en moi.

A mes filles « que Dieu vous protèges ».

A ma famille Pour leur soutien sans faille.

*En fin je souhaiterais dédier ce travail à mes amies **Nesrine** et **Nadia**.*

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

Eude bibliographique

I.1 Introduction.....	3
I.2 Gaz naturel.....	3
I.2.1 Réserves en gaz naturel.....	3
I.2.2 Production du gaz naturel.....	4
I.2.3 Consommation du gaz naturel.....	5
I.3 L'hydrogène comme vecteur énergétique.....	5
I.4 Valorisation du gaz naturel.....	7
I.4.1 La valorisation directe.....	7
I.4.2 La valorisation indirecte.....	8
I.4.2.1 Production du gaz de synthèse.....	8
I.4.2.1.1 Vaporeformage du méthane.....	8
I.4.2.1.2 Reformage du méthane par CO ₂ (RMC).....	9
I.4.2.1.3 L'oxydation partielle.....	10
I.4.2.1.4 Reformage autothermique.....	10
I.5 Catalyseurs de vaporeformage du méthane.....	10
I.5.1 Propriétés fondamentales des catalyseurs.....	11
I.5.2 Catalyseurs à base de Ni supportés.....	11
I.5.2.1 Influence du support.....	13
I.5.2.2 Influence de la méthode de préparation.....	15
I.6 Désactivation des catalyseurs.....	16
I.6.1 Le frittage de l'espèce active.....	16
I.6.2 Désactivation des catalyseurs par dépôt de coke.....	16
I.7 La chimie des micro-ondes appliquée dans la préparation des catalyseurs.....	17
I.8 Objectif du travail.....	19
Référence bibliographique.....	20

Chapitre II

Préparation et caractérisation des catalyseurs

II.1 Introduction.....	24
II.2 Description de la méthode de préparation.....	24
II.2.1 Imprégnation.....	24
II.2.2 Séchage.....	25
II.2.3 La calcination.....	25
II.3 Préparation des catalyseurs.....	25
II.3.1 Différents modes de séchage.....	25
II.3.1.1 Séchage conventionnel.....	25
II.3.1.2 Séchage sous micro-ondes.....	26
a. Le four à micro-ondes.....	26
b. Principe.....	27
c. Spécificité du chauffage micro-ondes.....	28
II.3.2.2 Sécurité.....	29
II.4.1 Préparation des catalyseurs par imprégnation.....	30
II.4.1.1 Préparation du catalyseur NA1.....	30
II.4.2 Préparation du catalyseur NA2.....	30
II.4.2.1 Tests préliminaires.....	30
II.5. Caractérisations des catalyseurs.....	33
II.5.1 Analyse des gels.....	33
II.5.1.1 Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	33
II.5.1.2 Analyse thermique ATG-ATD.....	34
II.5.2 Analyse des solides.....	35
II.5.3 Diffraction des rayons X.....	36
II.5.4 Méthode texturale (méthode BET).....	37
II.5.5 Microscopie électronique à balayage.....	38
II.6 Conclusion.....	39
Références bibliographiques.....	40

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

III.1 Introduction.....	41
III.2 Mise en œuvre des tests catalytiques.....	41
III.2.1 Choix du rapport molaire H ₂ O/CH ₄	41
III.2.2 Description du test catalytique.....	41
III.2.3 Détermination de la pression partielle de la vapeur d'eau.....	43
III.2.4 Prétraitement des catalyseurs.....	44
III.2.5 Etalonnages chromatographiques.....	44
III.2.6 Détection et quantification des produits formés.....	44
III.2.6.1 Etude quantitative des produits formés.....	45
III.2.6.2 Calcul des taux de conversion.....	45
III.2.6.3 Calcul des sélectivités en produit P.....	46
III.2.7 Conditions opératoires.....	46
III.3. Résultats et discussions.....	47
III.3.1 Effet de la nature de séchage sur la réactivité en fonction de la température.....	47
III.3.1.1.1 Effet de la nature de séchage sur la conversion du méthane.....	47
III.3.1.1.2 Effet de la nature de séchage sur la sélectivité en CO.....	49
III.3.1.1.3 Effet de la nature de séchage sur la sélectivité en H ₂	50
III.3.1.1.4 Effet de la nature de séchage sur le rapport H ₂ /CO.....	51
III.3.1.2 Etude de la stabilité des catalyseurs en fonction du temps.....	52
III.4 Conclusion.....	53
Références bibliographiques.....	55

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale.....	56
--------------------------	----

ANNEXE

I. Introduction.....	57
III. Techniques de caractérisations.....	57
III.1 Analyse thermique.....	57
III.1.1 Analyse thermogravimétrique.....	58

III.1.2 Thermogravimétrie différentielle (DTG).....	58
III.2 Spectroscopie Infra- Rouge a Transformée de Fourier (FTIR).....	58
III.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	60
III.4 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	60
III.5 Mesure des surfaces spécifiques des catalyseurs par la méthode BET.....	61

Introduction générale

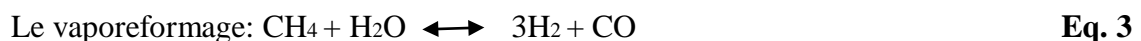
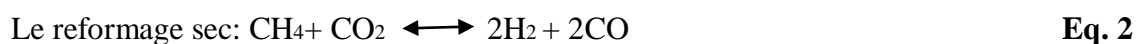
L'énergie est d'une importance cruciale dans notre vie quotidienne. Elle joue un rôle très important au développement socio-économique. La demande énergétique mondiale est en croissance dramatique, alors que les ressources sont très limitées. Les sources d'énergie peuvent être classées en : énergies dites « fossiles » non renouvelables, dont on trouve le pétrole, le charbon et le gaz naturel, énergies renouvelables et énergies nucléaires.

Le pétrole est la principale source d'énergie consommée par la population mondiale, le charbon, le gaz naturel, le nucléaire et les énergies renouvelables constituent les autres alternatives. En fait plus de 80% de l'énergie utilisée proviennent de trois des combustibles fossiles : le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Actuellement, les combustibles provenant du pétrole et du charbon conduisent à la pollution environnementale et aux émissions des gaz à effet de serre. Dans le but de stabiliser ou de diminuer la concentration de ces gaz dans l'atmosphère à un niveau toléré par le système climatique, de nombreuses solutions énergétiques ont été proposées notamment celles reposant sur des sources d'énergie alternatives. Dans cet état d'esprit que l'utilisation du gaz naturel qui est une source d'énergie très abondante un peut partout dans le monde, à été envisagée.

La valorisation du gaz naturel, composé majoritairement du méthane (~90%), suscite beaucoup d'attention dans le monde industriel. Parmi les différentes voies de sa valorisation on trouve : la transformation directe et la transformation indirecte du méthane.

Le méthane est difficilement converti de manière directe. Rappelant d'ailleurs que l'énergie de la liaison C-H est forte, et donc difficile à casser (104 kcal/mol à 298 K). La plupart des études de conversion directe de méthane en produits intéressants sont restés au stade expérimental car les rendements obtenus sont encore insuffisants pour des applications industrielles. Par contre, la conversion indirecte du méthane qui passe par la formation du gaz de synthèses (H_2+CO) est la seule voie économiquement intéressante pour la valorisation du méthane.

Les procédés généralement employés pour la transformation du méthane en gaz de synthèse utilisant respectivement : l'oxygène (Eq 1), le dioxyde de carbone (Eq2) et la vapeur d'eau (Eq3) sont :



Le dernier procédé (reformage à la vapeur d'eau du méthane) apparaît comme une alternative du fait du faible coût de la matière clé et du bilan énergétique très favorable de la réaction considérée. Cette réaction a fait l'objet de plusieurs études. Toute fois le vapo-reformage est une réaction qui nécessite l'utilisation des catalyseurs. Les solides catalytiques à base de nickel sont les plus actifs et stables dans cette réaction, mais aussi les plus sensibles au dépôt de carbone. Leur stabilité semble dépendre de la composition du support.

Par ailleurs, la méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable dans l'activité et la stabilité catalytiques. Ces dernières années, un grand intérêt est accordé à l'innovation dans la préparation des systèmes catalytiques.

Au cours de ce travail de recherche nous nous sommes intéressés à la préparation des catalyseurs à base de nickel supportés sur alumine gamma par la méthode d'imprégnation humide combinée à deux modes de séchages et leur réactivité dans la réaction de vapo-reformage.

Notre travail est présenté sous forme de trois chapitres :

- Le premier chapitre donne un aperçu bibliographique sur le gaz naturel et sur les différents procédés de conversion du méthane, ainsi que sur les systèmes utilisés dans ces réactions en s'intéressant beaucoup plus aux catalyseurs à base de nickel.
- Le deuxième chapitre est consacré à la préparation et caractérisations des matériaux élaborés.
- Le troisième chapitre rapportera les résultats de l'activité catalytique de nos solides dans la réaction de reformage de méthane à la vapeur.

Chapitre I

Etude

bibliographique

I.1 Introduction

Actuellement, l'énergie consommée dans le monde provient principalement de la combustion des matières fossiles ce qui génère des problèmes de pollution, notamment l'émission de CO₂ responsable de l'effet de serre. Face aux contraintes très évolutives en matière d'environnement visant à réduire l'émission de polluants dans l'atmosphère, et de la nécessaire diversification des sources d'énergie fossiles, des solutions alternatives de production d'énergie sont étudiées. Dans ce contexte, le gaz naturel reste la source d'énergie la plus sûre et la plus propre parmi les énergies fossiles, d'où la nécessité de l'impliquer davantage dans les différents secteurs économiques et industriels.

En effet, le gaz naturel avec une abondance chiffrée par une production mondiale et un pouvoir de stockage très poussé, offre de grandes potentialités d'exploitation comme importante source d'énergie. Les réactions d'activation catalytiques du gaz naturel (essentiellement le méthane) en gaz de synthèse (mélange hydrogène et monoxyde de carbone) sont aujourd'hui des objectifs industriels hautement stratégiques pour produire des carburants alternatifs.

I.2 Gaz naturel

Le gaz naturel est un combustible fossile extrait de gisement naturel et composé essentiellement de méthane (CH₄) issu de la dégradation d'anciens organismes vivants, il est souvent présent dans les mêmes zones de production que le pétrole. Le gaz naturel est préféré à d'autres sources d'énergie pour des raisons d'ordre économique et environnemental [1]. En effet il peut être totalement désulfuré et sa combustion n'engendre pas de pluies acides ni de poussières. De plus, grâce à sa teneur élevée en hydrogène et à son fort pouvoir calorifique (37500KJ/m), il brûle en contribuant moins que le pétrole et le charbon à l'effet de serre provoqué par l'accumulation de dioxyde de carbone dans l'atmosphère.

I.2.1 Réserves en gaz naturel

Ces réserves, bien que limitées, sont très importantes et les estimations, concernant leur taille, continuent de progresser au fur et à mesure que de nouvelles techniques d'exploration ou d'extraction sont découvertes. Les ressources du gaz naturel sont abondantes et très largement distribuées à travers le monde figure (1). La recherche actuelle montre qu'une quantité significative du gaz naturel reste encore à découvrir.

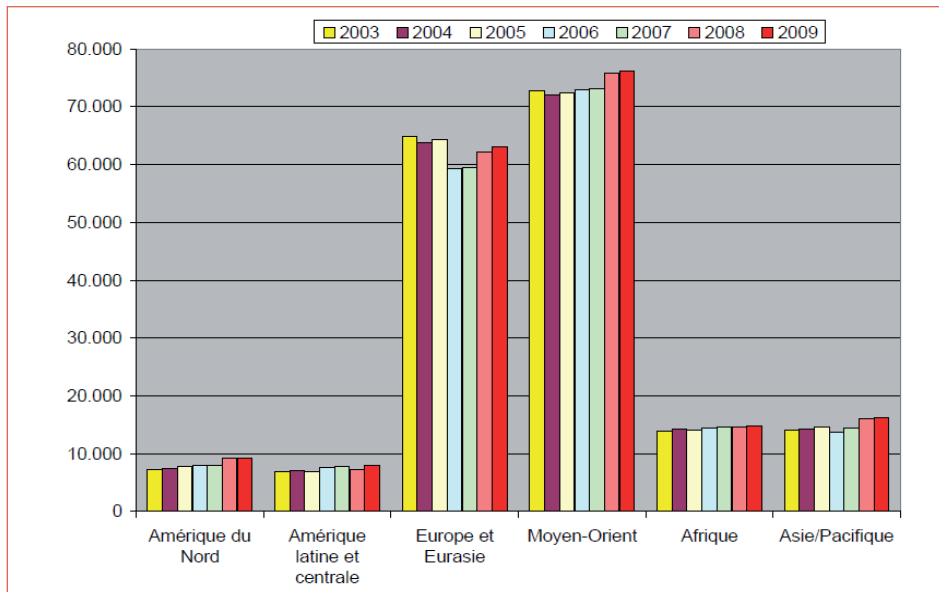


Figure 1: Répartition des réserves prouvées en gaz naturel en 2009.

I.2.2 Production du gaz naturel

Contrairement au pétrole, la production mondiale du gaz naturel a été beaucoup plus soutenue ces dernières années, en particulier en Afrique, au Proche Orient et en Extrême Orient. La figure (2) illustre la production du gaz naturel en milliard de mètres cube pour la période 1978-2008 pour différentes régions [2].

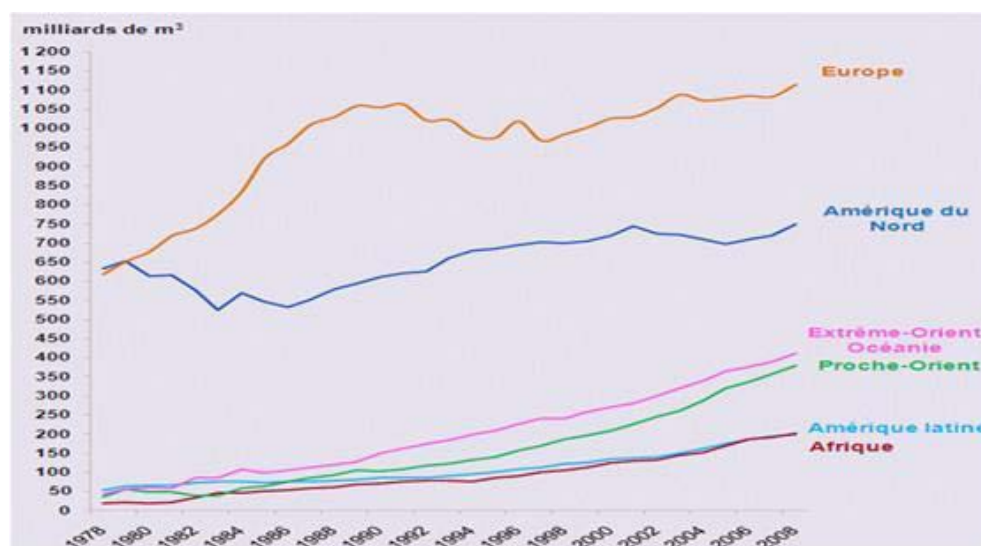


Figure 2: Evaluation de la production mondiale du gaz naturel entre 1978 et 2008 [2].

I.2.3 Consommation du gaz naturel

Tel qu'illustré à la figure 3, la consommation de gaz naturel dans le monde a progressé de plus de 40 % depuis 1990.

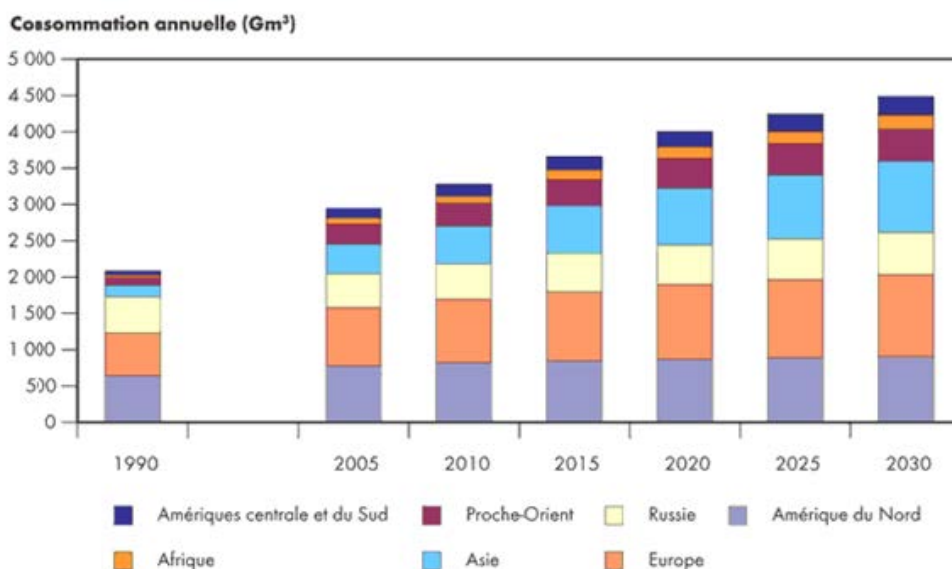


Figure 3: Consommation mondiale du gaz naturel et perspective [3].

Source : International Energy Outlook 2008 de l'EIA.

Pendant ce temps, la production de GNL a à peu près triplé. La croissance de la mise en valeur du GNL a été alimentée par la hausse de la consommation de gaz naturel, particulièrement pour la production d'électricité. La demande d'électricité, qui demeure forte partout dans le monde, devrait, selon l'Energy Information Administration (EIA) des États-Unis, représenter près de la moitié de la consommation mondiale d'énergie supplémentaire au cours de la période comprise entre 2005 et 2030[3]. L'EIA s'attend qu'en 2030, plus du tiers de la consommation de gaz naturel dans le monde sera utilisé pour la production d'électricité et que la consommation totale de gaz naturel augmentera de quelque 25 %, pour passer d'environ 2 940 Gm³ (104 Tpi³) en 2005 à 3 660 Gm³ (129 Tpi³) en 2015.

I.3 L'hydrogène comme vecteur énergétique

En raison de la demande accrue en énergie des études sont orientées vers les énergies renouvelables. L'hydrogène a été identifié comme un vecteur d'énergie primaire conduisant à compléter ou remplacer les combustibles fossiles avec une alternative plus durable [4].

Les domaines d'utilisation énergétique de l'hydrogène sont principalement :

- Les piles à combustible: l'hydrogène peut agir avec l'oxygène pour libérer de l'énergie électrique et de la chaleur selon le procédé inverse de l'électrolyse de l'eau.
- La production de l'électricité : en alimentant un moteur à combustion interne une turbine à gaz en hydrogène ou en un mélange hydrogène/carburant fossile afin de réduire les émissions en CO₂ de ce type de machines énergétiques.
- L'industrie aérospatiale: l'utilisation énergétique la plus importante de l'hydrogène concerne la propulsion d'engins spatiaux.

Les besoins associés à la production d'hydrogène sont très importantes. Le choix des méthodes de production changera selon la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité de l'hydrogène exigée et la pureté souhaitée de l'hydrogène [5].

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 thermo-chimiques ;
- les technologies nucléaires ;
- Les technologies électrolytiques ;
- les technologies photolytiques.

Toutes les ressources d'énergies renouvelables et non-renouvelables sont envisagées pour permettre la satisfaction de la demande en énergie sans peser sur le futur environnemental de notre planète. Ceci traduit bien l'importance des progrès technologiques qui doivent être réalisés quant à la mise en place d'une filière de production et distribution de l'hydrogène.

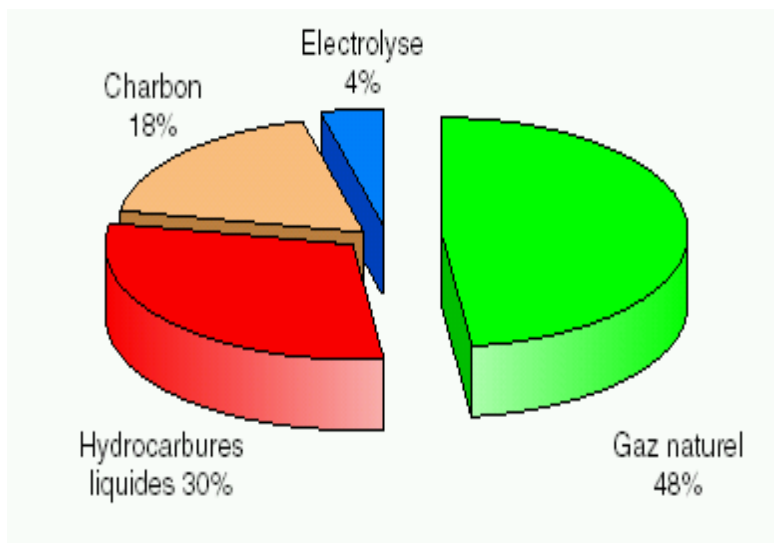


Figure 3 : Principales origines de l'hydrogène produit aujourd'hui dans le Monde.

Source : Institut Français du pétrole(IFP)

I.4 Valorisation du gaz naturel

Il est important de développer des sources d'énergie permettant à la fois de répondre à la demande et de remplacer les ressources déclinantes. De plus, les avancées significatives dans le domaine de la recherche sont nécessaires pour développer une gamme d'options énergétiques. Les recherches menées pour la valorisation du gaz naturel font parties intégrantes de ses objectifs.

A l'avenir, le marché de la conversion chimique du gaz naturel pourrait s'élargir considérablement dans le contexte d'une augmentation du prix du pétrole et dans la perspective de progrès techniques améliorant la rentabilité des procédés. Actuellement, la valorisation du méthane en produits de base pour l'industrie s'effectue soit par voie directe ou par voie indirecte.

I.4.1 La valorisation directe

Le méthane est difficilement converti d'une manière directe. Rappelant d'ailleurs que l'énergie de la liaison C-H est forte et donc difficile à casser (104Kcal/mol à 298°K). La plupart des études de conversion directe de méthane en produits intéressants sont restées au stade expérimental. Les principales conversions directes du méthane sont:

- Conversion du méthane en éthane et en éthylène (couplage oxydant du méthane) [6].
- Transformation directe en méthanol ou en formaldéhyde [7,8].
- Synthèse de dérivés chlorés ou fluorés [9,10].
- Pyrolyse du méthane pour former l'acétylène, procédé utilisé par Huls [11] et BASF [12].
- Transformation en propène voire en aromatiques par réaction avec des hydrocarbures Insaturés [13].

I.4.2 La valorisation indirecte

Actuellement, la seule voie, économiquement intéressante pour la valorisation du méthane, passe par la formation du gaz de synthèse (H_2 et CO) en rapport H_2/CO convenable pour les applications désirées, suivie de la réaction de ce dernier pour former le méthanol ou des hydrocarbures supérieures. Le succès de la conversion indirecte du gaz naturel tient, d'une part de la facilité de transformation du méthane en gaz de synthèse et d'autre part, de la multiplicité des produits synthétisables à partir de ce mélange [14].

I.4.2.1 Production du gaz de synthèse

De manière générale, le gaz de synthèse est un mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. Selon son utilisation, le rapport de ces trois constituants peut varier. Ainsi par exemple dans le cas de synthèse de Fischer-Tropsch à basse température, le gaz de synthèse ne doit pas contenir de dioxyde de carbone et le rapport H_2/CO optimal est égal à 2. Dans ce dernier cas la dénomination « gaz de synthèse » se réfère au mélange CO/H_2 [15].

Actuellement, les procédés industriels de conversion du méthane sont : le vaporeformage, le reformage à sec, l'oxydation partielle et le reformage autothermique. Le reformage à la vapeur (steam reforming) est aujourd'hui le procédé le plus répandu pour la production du gaz de synthèse [16].

I.4.2.1.1 Vaporeformage du méthane

La réaction de reformage en présence de l'eau H_2O exprimée par l'équation (1) n'est possible thermodynamiquement que pour des températures supérieures à 898K ($\Delta G^\circ_{25^\circ C} = +145KJ/mol$ et $\Delta G^\circ_{800^\circ C} = -25KJ/mol$).



Bien qu'il soit fortement endothermique ($\Delta H^\circ_{298\text{k}} = +206\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ce procédé reste très employé pour la production d'hydrogène. Le rapport H_2/CO obtenu est élevé (>2) et peut répondre à un besoin croissant d'hydrogène notamment dans l'hydrotraitement des fractions Diesel pour la diminution des composés aromatiques ou pour le fonctionnement des piles à combustibles [17].

Cette réaction est accompagnée de la réaction de conversion du monoxyde de carbone appelée Water Gas Shift où le CO du gaz de synthèse produit lors du reformage est ensuite transformée, par conversion, en CO_2 avec production complémentaire de H_2 , selon la réaction suivante :

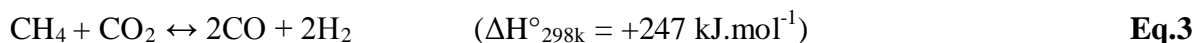


La réaction de Water Gas Shift présente, néanmoins des inconvénients :

- Utilisation d'un excès d'eau à des températures élevées est très coûteuse,
- Production d'un gaz de synthèse avec un rapport $\text{H}_2/\text{CO} = 3$,
- Consommation de l'hydrogène en excès dans certaines réactions parasites,
- Formation de carbone engendrant la désactivation du catalyseur,
- Production de grandes quantités de CO_2 .

I.4.2.1.2 Reformage du méthane par CO_2 (RMC)

La réaction de reformage du méthane par CO_2 , exprimée par l'équation (3), est endothermique ($\Delta H^\circ_{298\text{k}} = +247 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le domaine de température dans lequel cette réaction est thermodynamiquement favorable, se situe au-dessus de 642°C .



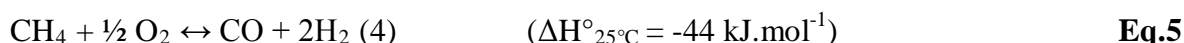
Cette dernière a un intérêt écologique, car elle permet la réduction de deux gaz à effet de serre: CH_4 et CO_2 . La composition du gaz de synthèse produit dans cette réaction correspond à un rapport $\text{H}_2/\text{CO}=1$. Ce produit est utilisé dans plusieurs procédés tels que l'hydroformylation ou les réactions de carbonylation [18-21].

Ce procédé est accompagné par la réaction inverse du gaz à l'eau (Reverse Water Gas Shift Réaction):

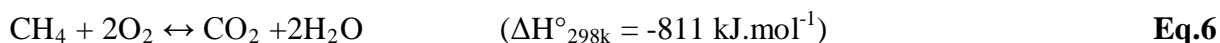


I.4.2.1.3 L'oxydation partielle

L'oxydation partielle du méthane (OPM) donné par l'équation (5) est un processus qui est toujours utilisé pour ces nombreux avantages en le comparant au vaporeformage du méthane. C'est une réaction exothermique avec ($\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = -44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), et produit des gaz de synthèse avec un rapport (~ 2), rapport favorable pour la synthèse du méthanol et Fischer-Tropsch [22-25].



Cependant, cette réaction se trouve en compétition avec la réaction d'oxydation totale du méthane équation(5), encore plus exothermique ($\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = -811 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et encore plus favorable thermodynamiquement ($\Delta G^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = -341 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).



I.4.2.1.4 Reformage autothermique

Le reformage autothermique est une combinaison de l'oxydation partielle et du vaporeformage, le méthane étant mélangé avec de l'air et de l'eau (équation (5) et (1)).



La composition du mélange H_2/CO varie selon les rapports O_2/CH_4 et $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ [26]

I.5 Catalyseurs de vaporeformage du méthane

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

- Le catalyseur doit conduire à un rapport CO/H_2 adéquat pour le procédé visé.
- Le catalyseur doit résister à la désactivation par formation de carbone ou par coalescence (agglomération).
- Le catalyseur doit être facilement régénérable.
- Le catalyseur doit être mécaniquement résistant.

- Le catalyseur doit être bon marché [27].

I.5.1 Propriétés fondamentales des catalyseurs

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

- L'activité
- La stabilité
- La sélectivité

L'activité

L'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction due à la présence de catalyseur. Une grande activité correspond à une vitesse de réaction accélérée qui se traduira par une productivité élevée et un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères, en particulier à une température relativement basse à laquelle on pourra mener la réaction dans un domaine thermodynamiquement plus favorable.

La sélectivité

On définit la sélectivité comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans le sens désiré, en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, qui sont considérées comme parasites

La stabilité

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement et reste réversible au cours du temps dans les conditions de sa mise en œuvre et de sa régénération.

I.5.2 Catalyseurs à base de Ni supportés

Les catalyseurs les plus utilisés dans le procédé $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ sont des catalyseurs supportés, ils se présentent généralement sous la forme d'un solide finement divisé, ils comportent une matrice (ou support) inorganique réfractaire et stable dans des conditions

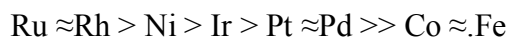
opérateurs très sévères, servant d'ossature pour la phase active. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins de deux matériaux solides non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser la réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci.

De nombreux solides catalytiques ont été utilisés dans le procédé de vaporeformage du méthane pour leurs activités et leurs sélectivités en gaz de synthèse. Ce sont généralement des catalyseurs à base de métaux nobles: Pt, Ru, Pd, Rh, Ir [28-30]. Bien que ces derniers solides [31-34] présentent une bonne performance catalytique, une bonne stabilité et une bonne résistance au dépôt de coke [35], ils restent néanmoins très coûteux. Pour des raisons économiques, des recherches se sont focalisées sur d'autres types de métaux tels que les métaux de transition supportés: Ni, Co et Fe. Leur faible coût face aux métaux nobles les rend plus attrayants [32,33,36].

Toutefois, les systèmes catalytiques à base de nickel déposés sur différents supports (α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , SiO_2 , 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 Al_2O_3 [39,40].

Des travaux de J.R. Rostrup-Nielsen et coll. ont permis de classer les métaux couramment utilisés par ordre d'activité spécifique décroissante en vaporeformage du méthane (VRM) [41].



Par ailleurs, l'introduction du ruthénium en très faible quantité (< 0,5%) sur des catalyseurs $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 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 [42].

De même, une étude de J. Requies et al [43] a montré que la modification du catalyseur

Ni/Al₂O₃ par l'addition de petites quantités de Ca et Mg améliore les performances de ce dernier. Une meilleure dispersion des particules de Ni et une faible déposition de carbone ont été observé avec les catalyseurs Ca-Ni/Al₂O₃ et Mg-Ni/Al₂O₃ par rapport au catalyseur Ni/Al₂O₃.

I.5.2.1 Influence du support

De nombreux travaux ont montré que le choix d'un support est un facteur déterminant pouvant influencer l'activité et la stabilité mécanique et thermique d'un catalyseur ainsi que sa résistance au dépôt de carbone. Les supports γ -Al₂O₃, MgO, TiO₂, SiO₂ et La₂O₃ sont très souvent cités dans la littérature.

Les supports appropriés doivent être résistant aux températures élevées et maintenir la dispersion du métal sur leurs surfaces, durant la réaction de vaporeformage du méthane.

La **figure 4** montre le nombre de publications parues, durant la période 1967-1993, concernant l'élaboration de catalyseurs supportés selon la famille des supports employée. Dans l'ordre décroissant le nombre de documents publiés concerne les alumines, les zéolithes, la silice, les charbons actifs et les aluminosilicates. Le choix du support repose sur un certain nombre de critères liés à ses propriétés intrinsèques (porosité, résistance mécanique, surface spécifique) ainsi qu'aux contraintes liées à ses applications industrielles (nature de la réaction).

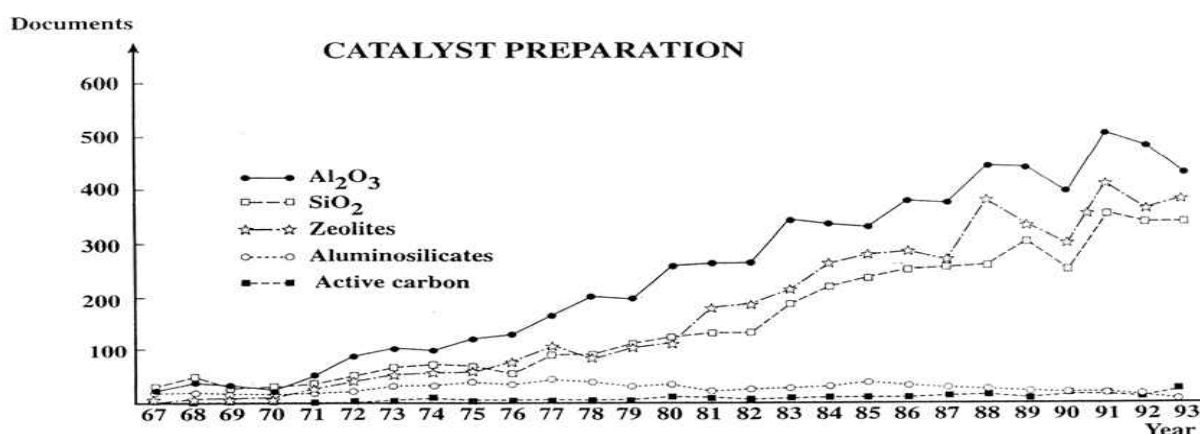


Figure 4: Documents publiés sur les catalyseurs hétérogènes selon le support utilisé [44].

Wei et Coll. [45,46] ont montré que Ni supporté par ZrO_2 (15-25 nm), MgO (10-20 nm) et $\gamma-Al_2O_3$ (5-19 nm) est fortement actif et stable.

La réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau menée par Y. Matsumura et coll [47] sur une série de catalyseurs à base de nickel supporté respectivement sur SiO_2 , Al_2O_3 et ZrO_2 , a montré que le catalyseur Ni/ ZrO_2 présente l'activité la plus élevée dès les basses températures. Ces bonnes performances ont été liées aux fortes interactions métal-support.

Une étude de J. H. Jeong et Coll [48] de deux systèmes catalytiques à base de nickel sur deux supports différents en l'occurrence, $MgAl_2O_4$ et Al_2O_3 dans la réaction de vaporeformage du méthane. Ils ont montré que l'activité élevée obtenue avec le catalyseur Ni/ $MgAl_2O_3$ serait reliée à la dispersion élevée des particules de nickel sur le support $MgAl_2O_4$ contrairement à Ni/ Al_2O_3 qui connaît une désactivation rapide liée à la formation de la phase spinelle $NiAl_2O_4$ difficile à réduire.

De même, une étude récente menée par X. Zhai et Coll [49], sur le catalyseur $Ni_{0.5}Mg_{2.5}AlO_9$, a montré une bonne activité catalytique et une très grande stabilité des performances catalytiques de ce solide au cours du temps dans la réaction de vaporeformage du méthane pour un très faible temps de contact (20 ms). Ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus avec les systèmes Ni/La-Ca- Al_2O_3 et Ni/ $ZrO_2-Al_2O_3$, ce qui peut être attribué à la bonne dispersion de la phase active à la surface du catalyseur conduisant ainsi à une faible tendance au frittage et par conséquent à une faible déposition du carbone.

Les travaux de K. Lertwittayanon et al [50] affirment le résultat ainsi dans leur étude ils ont additionné des oxydes CaO et ZrO_2 au catalyseur de nickel soutenu sur du $\gamma-Al_2O_3$, ils ont constaté une amélioration de la stabilité de catalyseur qui est due à la diminution de la formation de carbone.

L'importance du choix du support a été aussi mise en relief par les travaux de M. Dajiang et C. Yaoqiang [51], qui ont constaté que le catalyseur Ni/ $CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$ présente de meilleures performances catalytiques d'un point de vue activité et stabilité, par rapport aux catalyseurs Ni/ CeO_2-ZrO_2 et Ni/ Al_2O_3 . Ces performances ont été attribuées aux large aires spécifique BET et la bonne dispersion des particules de NiO sur la surface du support.

De son côté N.Yahi[52], étudié la réaction de reformage du méthane sur une série de catalyseurs à base de nickel déposé sur l'oxyde de magnésium MgO et modifié par l'ajout de différents pourcentages de zirconium, elle a conclu que l'addition de zirconium avec un rapport (Mg :Zr=10 :1) améliore remarquablement la résistance au dépôt de coke.

I.5.2.2 Influence de la méthode de préparation

La méthode de préparation joue un rôle considérable pour l'activité et la stabilité catalytique, de nombreuses études ont été faites dans ce sens (sur l'effet de la méthode de préparation des catalyseurs) [53,54]. Dans la littérature on trouve que la coprécipitation et l'imprégnation sont les méthodes les plus utilisées pour la préparation des catalyseurs supportés. La différence entre ces deux méthodes de préparation est que les catalyseurs obtenues par l'imprégnation présente la plus grande résistance en réacteur industriel, selon S.Bouglimina et al [55] cela est dû au fait que la faible résistance des catalyseurs coprécipités vient de faibles liaisons hydriques qui sont facilement détruites par l'eau et le dioxyde de carbone.

De même, M.El Doukkali et A.Iriondo [56] confirment ce fait et montrent que le catalyseur à base de nickel supporté sur gamma alumine NiO/ γ -Al₂O₃ préparé par la méthode de sol-gel présente de meilleures propriétés catalytiques par rapport au catalyseur préparé par l'imprégnation conventionnelle. En effet, ces résultats ont été attribués aux meilleures dispersions de la phase active sur la surface de support qui conduit à une bonne résistance au dépôt de coke.

De sa part, Belacel [57] a développé au laboratoire une nouvelle méthode basée sur l'imprégnation successive sur des catalyseurs à base de nickel supportés sur α -Al₂O₃. En effet, Belacel a mis clairement en évidence l'effet de la méthode de préparation sur les performances catalytiques, il a été constaté que le catalyseur Ni sur alumine préparé par la méthode d'imprégnations successives donne de meilleures alternatives que celui préparé par imprégnation classique.

Cependant, J.Gil.Seo et al [58] déclarent dans une même étude que le catalyseur Ni/Al₂O₃ préparé par la méthode de précipitation présente une large aire spécifique BET et un grand volume poreux que les catalyseurs préparés par la coprécipitation et l'imprégnation. Ils ont constaté que le catalyseur possédant la plus grande aire spécifique montre les meilleures performances catalytiques.

M.Halouane à montré dans ces travaux que les surfaces BET des catalyseurs préparé par la méthode de microémulsion sont plus grandes que celles des catalyseurs préparé par la méthode sol-gel, et l'étude de l'effet de la méthode de préparation sur l'activité catalytique a révélé que les catalyseurs préparé par la méthode de microémulsion présentent de meilleures performances catalytiques que leurs homologues préparé par la méthode sol-gel.

I.6 Désactivation des catalyseurs

Le principal inconvénient des catalyseurs à base de nickel est leur désactivation rapide au cours de la réaction. Les deux phénomènes susceptibles de provoquer la dégradation des performances catalytiques sont :

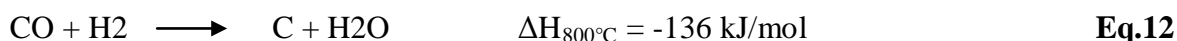
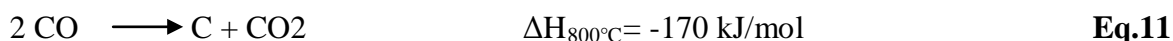
I.6.1 Le frittage de l'espèce active

Le frittage est défini comme étant l'augmentation de la taille des particules causée par l'accumulation d'atomes de l'espèce active qui migrent à partir des cristallites plus petites à la surface du catalyseur pour former des agrégats. L'ampleur du frittage dépend de plusieurs facteurs dont les conditions de la réaction [59-61] et la nature de la phase active [62]. Ce phénomène est accompagné d'une diminution de la dispersion de l'espèce active qui se traduit par une perte de la surface active et une baisse de l'activité catalytique. Il a été cité dans la littérature qu'avec les catalyseurs Ni/Al₂O₃, l'activité catalytique diminue au cours de la réaction de reformage du méthane, ceci est interprété par l'existence du phénomène de frittage [63].

I.6.2 Désactivation des catalyseurs par dépôt de coke

Le résidu hydrocarboné ou coke, formé lors d'un processus de reformage catalytique, est défini comme étant le produit de la décomposition ou de la condensation d'hydrocarbure à la surface du catalyseur. Il peut être constitué d'hydrocarbures lourds polymérisés ou tout simplement de carbone primaire (graphite). Pour le reformage du méthane, la formation de carbone de surface peut provenir de plusieurs réactions :





La quantité de carbone formé ainsi que sa nature dépend de plusieurs paramètres tels que : le métal, le support, les interactions métal-support, la dispersion de la phase active et la température de la réaction. Selon la littérature [64,65], une augmentation de la température de la réaction entraînerait une diminution du dépôt de coke. Cependant, une température de réaction très élevée n'est pas toujours sans inconvénient. En effet, la surface spécifique inhiberait sensiblement la formation de coke.

Dans le cas de la réaction de vaporéformage du méthane, il a été mis en évidence que l'utilisation d'un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ supérieur ou égale à 3 réduit fortement le dépôt de carbone [66,67] selon la réaction suivante diminue par frittage à haute température, qui entraîne à une baisse de la phase métallique. Cette dernière semble un facteur déterminant dans l'accumulation du carbone à la surface du catalyseur.

Pour limiter la formation du coke, il est possible d'agir au départ soit sur la composition du mélange réactionnel en augmentant légèrement les rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, CO_2/CH_4 et O_2/CH_4 (par rapport à la stœchiométrie de la réaction) [67,68]. Dans le cas du vaporeformage du méthane, l'utilisation d'un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ supérieur ou égale à 3 réduit fortement le dépôt de carbone selon la réaction suivante :



I.7 La chimie des micro-ondes appliquée dans la préparation des catalyseurs

Il est bien admis que la méthode de préparation joue un rôle considérable dans l'activité et la stabilité des catalyseurs. La recherche dans le domaine de la synthèse des catalyseurs ne cesse de croître pour trouver ou innover de nouveaux catalyseurs plus efficaces en terme de réduction de temps de réaction, de conversion et de sélectivité, mais aussi pour œuvrer vers une chimie « verte » utilisant moins de solvant, moins d'énergie et diminuant les rejets des industries chimiques.

Un grand intérêt est accordé ces dernières années à l'application de « la chimie sous micro-ondes » dans le domaine de la catalyse et plus particulièrement dans la préparation des

catalyseurs. La chimie sous micro-ondes est à la fois simple à mettre en œuvre, rapide et sélective.

C'est au cours des années 1970 que les fours micro-ondes domestiques sont apparus dans les laboratoires [69]. Utilisés initialement pour sécher la verrerie ou réaliser des réactions de minéralisation, ce n'est que depuis le milieu des années 1980 [70-71] que le four à micro-ondes s'est révélé être un bon équipement pour réaliser des synthèses organiques, remplaçant le célèbre « reflux ». Un chauffage au cœur de la matière assurant un gain de temps considérable (les synthèses se font en quelques minutes!) ainsi que l'augmentation de la sélectivité et du rendement d'un grand nombre de réactions ont fait que l'intérêt pour cette technique s'est très vite développé [72-75]. Des modes opératoires destinés à l'usage éducatif ont déjà été publiés [77-81].

Ce procédé trouve actuellement son intérêt dans le domaine de la catalyse. En effet, plusieurs études se sont focalisées sur l'effet du séchage et/ou de calcination par irradiations sous micro-onde [82-92].

Une étude menée par C.Mazzocchia [85] sur l'influence du mode de prétraitement d'une alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en utilisant un prétraitement de 30mn soit conventionnel soit sous rayonnement micro-ondes (avec une puissance de 500W), a permis de conclure qu'une meilleure texture de l'alumine était obtenue avec le prétraitement sous micro-ondes. En effet, cette dernière est de texture mésoporeuse, possédant une grande surface BET, ce qui permet une bonne distribution des sites actifs. Elle est aussi dotée d'une dimension élevée de pores qui favorisent les phénomènes de diffusion des réactifs à l'intérieur des pores et la sortie des produits, dans la réaction de décomposition de l'acide HI en H_2 . Ces mêmes propriétés requièrent 24h de chauffage sous un prétraitement conventionnel.

De même, Reubrochaoen et al [86] ont étudié l'influence du mode de chauffage sur un catalyseur à 10%Co/SiO₂ testé dans la synthèse de Fischer-Tropsch. Ils ont trouvé que le catalyseur chauffé pendant 14mn sous un rayonnement micro-ondes commercial (Sharp Re-T13, 2.45GHz, 700W) conduit à une distribution homogène des particules de cobalt à la surface de la silice et par conséquent à une meilleure activité catalytique. Alors que, le catalyseur séché via le mode conventionnel nécessitait 12h de chauffage et conduisait à une diminution de l'activité catalytique et une agglomération des particules de cobalt; conséquence de la dispersion non uniforme des sites actifs de cobalt à la surface du support SiO₂.

B.S.Barros et al. [88] ont préparé par imprégnation un catalyseur à base de spinelle $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La solution aqueuse contenant les nitrates de lanthane et les nitrates de nickel a été placée sur une plaque chauffante pour agitation pendant 10 mn puis évaporée à sec par irradiations sous micro-onde domestique ($P=800\text{W}$, 2.45GHZ). Testé dans la réaction du reformage à sec du méthane dans un domaine de température $500\text{-}800^\circ\text{C}$, le catalyseur a donné d'excellentes performances catalytiques en l'occurrence ; une activité catalytique élevée avec un dépôt de carbone négligeable et une grande stabilité catalytique après 60h de réactivité sous atmosphère CH_4/CO_2 . Ces performances ont été reliées à la dispersion élevée des particules de nickel à la surface du support lors de la réduction du spinelle La_2NiO_4 .

I.8 Mécanisme de la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau

La cinétique de la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau sur catalyseurs $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a fait l'objet de plusieurs études et la majorité d'entre elles propose l'étape correspondant à l'adsorption du CH_4 comme étant celle de l'étape limitant la vitesse de la réaction. Ross et Steel [93], en supposant que les produits de la réaction n'affectent pas la vitesse, ont montré que la vitesse de la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau sur le catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ s'écrit :

$$V = - d P_{\text{CH}_4}/dt = k . P_{\text{CH}_4} . P_{\text{H}_2\text{O}}^{-0.5}$$

L'ordre partiel négatif de l'eau indique que celle-ci est en compétition avec CH_4 au niveau des sites actifs. Les deux auteurs considèrent l'étape correspondant à l'adsorption dissociative du CH_4 comme l'étape limitant la vitesse de la réaction et proposent le mécanisme suivant (figure5) :

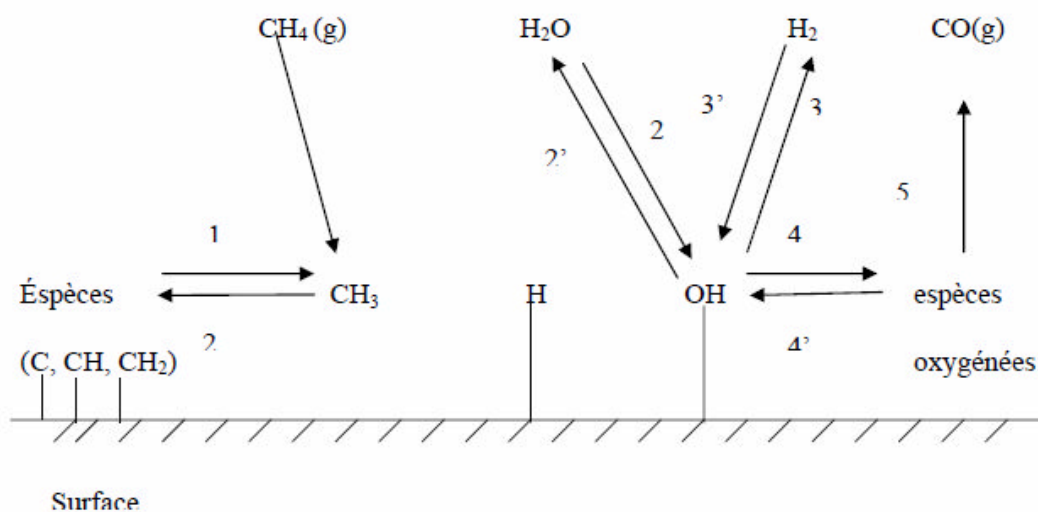


Figure-5: Schéma illustrant le mécanisme de reformage du méthane à la vapeur d'eau [93].

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 [93,94].

I.7 Objectif du travail

Au regard de la problématique de la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau, il est nécessaire de développer des systèmes catalytiques judicieux afin de pallier les inconvénients liés au dépôt de carbone. Pour cela, nous avons préparé des systèmes catalytiques $x\% \text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par imprégnation classique combinée à un séchage par irradiations sous micro-onde. Nous espérons via cette méthode de préparation adéquate, obtenir une bonne dispersion de la phase active (Ni°) sur le support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de la préserver le plus longtemps possible au cours de la réaction de reformage du méthane. Cette dispersion permet de contrôler la taille des particules métalliques, de diminuer la formation ultérieure de coke et de permettre une régénération du système catalytique.

Référence bibliographique

- [1] D.Sellam, Conversion du méthane sur des catalyseurs à base de pérovskite, Thèse de Doctorat, U.M.M Tizi Ouzou, (2012).
- [2] Source: UFIP d'après BP Statistical Review of World Energie. (2011).
- [3] EIA, International Energy Outlook, septembre (2008).
- [4] André D. Taylor, Gregory J. Dilieo, Kai Sun, J. Appl Catal B: Environnemental **93**(2009)126.
- [5].M.Halouane, Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés, Thèse de Magistère, U.M.M.T.O (2011),
- [6] J .Wang, L .Chou, B .Zhang, H .Song, J. Zhao, J. Yang, S. Li, J of Molec. Catal A: Chemical, **245**(2006)272.
- [7] A.Chauvet, P.Leprince, J.P.Catry. Hydrocarbon Proces **39** (1994).
- [8] M.J.Brown, N.D.Parkyns. Catal.Today **8** (1991) 305.
- [9] J.O.M .Fox. Catal.Rev.Sci.Eng. **35**(2) (1993)169.
- [10] P.Chaumette, Rev.IFP. **51**(1996).
- [11] K.Othmer. "Encyclopedia of Chemical Technology", (2nd End.), Wiley Ed., New York 1 (1963) 171.
- [12] Ullman, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Technology 5th Ed., VCH, Weinheim **1**(1989)97.
- [13] T.Koert, P.A.Leclercq, R.A.Van Santen. J.Am.Chem.Soc. **114** (1992) 7272
- [14] A.P.E.York, T.Xiao et M.L.H.Green, Topics in Catalysis, **22**(2003).
- [15] M.Fleys, conversion catalytique du méthane en gaz de synthèse par oxydation partielle, thèse de doctorat, I.N.P.L. France(2006).
- [16] Rostrup-Nielsen et al, Appl Catal, A **33** (2002).
- [17] H. Provendier, thèse de doctorat, U.L.P (strasbourg)- France, 1999.
- [18] Ph. Courty et P. Chaumette, Energy Progress, **7**(1987) 23.
- [19] V.M.H. Van Wechem et M.M.G. Senden, Stud. Surf. Sci. Catal., **81** (1994) 43
- [20] J.-J. Dell-Amico, Pétrole et Techniques., **333** (1987) 18.
- [21] A. Kiennemann, Pétrole et Techniques . **355** (1990) 28.
- [22] M.A. pena, J.P. Gomez, J.L.G. Fierro, Appl. Catal., A **144**(1996) 7.
- [23] Y.Lu, J.Xue, C.Yu, Y.Liu, S.Shen, Appl.Catal., A **174**(1998)121.
- [24] A.M.O'Connor, J.R.H.Ross, Catal.Today **46**(1998) 203.
- [25] K. Otsuka, Y. Wang, E. Sunada, I. Yamanaka, J. Catal. **175**(1998)152.
- [26] F.Fisher, H.Tropsch, Breen Stoff. Chem. **3**(1928) 39.

- [27] Z.Henache, Reformage sec du méthane sur des catalyseurs à base de nickel supportés par TiO_2 , CeO_2 et par l'oxyde mixte $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, Thèse de Magister, UMMTO, Tizi Ouzou (2011).
- [28] J. T. Richardson et S. A. Paripatyadar, *Appl. Catal.*, **61**(1990)293.
- [29] A. T. Ashcroft, A. K. Cheetman, M. L. H. Green et P. D. F. Vernon, *Nature*, **352**(1991)225.
- [30] F. Solymosi, G. Kutsan et A. Erdöhelyi, *Catal. Lett.*, **11**(1991)149.
- [31] L. P.R.Profeti, E. A. Ticianelli, E. M.Assaf, *J.FUEL* **87**(2008)2076.
- [32] L.San, Y.Tan, Q.Zhang, H.Xie, F.Song, Y.Han, *J.Hydrogen Energy* **38**(2013)1892
- [33] M.Karakya, S.Keskin, A.K.Ayci, *J.Appl Catal A: Gen* **411-412**(2012)114.
- [34] T.P.Maniecki, K.Bawolak-Olczak et P.Mierczyński, *Chem.Eng.J.*, **154** (2009) 142.
- [35] L.Barthe, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse (2007).
- [36] Y.Choi, N.D.Kim, J.Baek, W.Kim, H.J.Lee, *International Journal of Hydrogen Energy* **36**(2011)3844.
- [37] N.Salhi, A.Boulahouache, Z.Rassoul, O.Cherifi, M.M.Bettahar. *J. Soc. Alg. Chem.* **4** (1994) 39.
- [38] N. Salhi, A. Boulahouache, Z.Rassoul, O.Cherifi, M.M.Bettahar. Actes du 3^{ème} Colloque Franco Maghrébin de Catalyse, Rabat (1996) 416.
- [39] N.V. Parizotto, K.O. Rocha, S. Damyanova, F.B. Passos, D. Zanchet, C.M.P. Marc, J.M.C. Bueno. *Appl. Catal A: General* **330** (2007) 12.
- [40] G.R.Gavalas, C.Phichitkul, G.E.Voeckst. *J. Catal.* **88** (1984) 54.
- [41] J.R.Rostrup-Nielsen. *J.Catal.*, **31** (1973) 173.
- [42] J.J Hyeok, J.L Won, D.S Joo, S.Yutaek, W.Y Lai, D.L Ki, D.K Hyun. *Appl. Catal A: General* **302** (2006) 151.
- [43] J.Requies, M.A.Cabrero, V.L.Barrio, J.F.Cambra, M.B.Güemez, *J.Catal Today* **116** (2006) 304.
- [44] M.Che, O.Clause, Ch Marcilly, "Preparation of solid catalysts", section 2.2
- [45] J.M.Wei, B.Q.Xu, J.L.Li, Z.X.Cheng et Q.M.Zhu, *Appl.Catal.A* **196**(2000) 167.
- [46] B.Q.Xu, J.M.Wei, H.Y.Wang, K.Q.Sun et Q., *Catal M.Zhu.Today* **68**(2001)217.
- [47] Y. Matsumura, T. Nakamori. *Appl. Catal A: General* **258** (2004) 107.
- [48] J.J Hyeok, J.L Won, D.S Joo, S.Yutaek, W.Y Lai, D.L Ki, D.K Hyun. *Appl. Catal A: General* **302** (2006) 151.
- [49] X.Zhai, S.Ding, Z.Liu, Y.Jin et Y.Cheng, *Int J of Hyd. Energy*, **36** (2011).

- [50] K.Lertwittayanon, D.Atong, P.Aungkavattana, T.Wasanapiarnpong, S.Wada, *International Journal Hydrogen Energy* **35**(2010) 12277.
- [51] M.Dajiang, C.Yaoqiang, Z.Junbo, W.Zhenling, *J.Rare Earths* **25**(2007)311.
- [52] N.Yahi, Thèse de Magistère, U.M.M.T.O (2008).
- [53] P.Glouance, D. Lecharpentier, H. Noel, *J. Appl thermal Engineering* **22**(2002) 1689.
- [54] O. Bergada, E.Boix, P. Salarge, Y. Cesteros, F. Medina, J. Sueiras. . *Appl Catal A: General* **368**(2009) 163.
- [55] S.Bouglimina, Z.Rassoul, Thèse de Magistère, U.S.T.H.B, (1994).
- [56] M.El Boukkali,A.Iriondo, P.L.Arias,*J.Appl Catal B : Environnemental* **125**(2012)516.
- [57] Mounia Belacel., Thèse de Magister, USTHB, (2011),
- [58] J.G.Seo, M.H.Youn, J.C.Jung, I.K.Song.*International Journal of Hydrogen Energy* **34**(2009)5409.
- [59] T.Numaguchi, K.Shoji, et S.Yoshida., *Appl.Catal, A. General* **133**(1995)241.
- [60] P.H.Bolt, F.H.P.M.Habraken et J.W.Ges., *J.Catal*, **151** (1995) 300.
- [61] J.T.Richardson et J.G.Grump, *J.Catal* **57** (1979) 417.
- [62]P. Ferreiraparcio, A. Guerrerorurz et I.Rodriguez.Ramos, *Appl.Catal .A* **170** (1998)177.
- [63]: E.Ruckenstein et S.H.Lee, *J. Catal.*, **86** (1984) 457.
- [64] Shaobin Wang, G.Q.M.Lu. *Appl. Catal B: Environ* **16** (1998) 2369.
- [65] J.Santamaria, A.Monzon, M.Berbegal , R.Haghes. *Chem.Eng.Sci.* **46** (1991) 11.
- [66] E.Adolfo. C. Luna, E.Maria. Iriarte. *Appl. Catal A: General* **343** (2008) 10.
- [67] N. Salhi. Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, Alger (2006).
- [68] E.Adolfo. C. Luna, E.Maria. Iriarte. *Appl. Catal A: General* **343** (2008) 10.
- [69] S.L Cresswell, et S.J. Haswell , *Microwave Ovens Out of the Kitchen* , *J. Chem. Educ.*, **78** (2001), 900
- [70] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera , L. Laberge, et J. Rousell , *The Use of Microwave Ovens for Rapid Organic Synthesis - Tetrahedron Lett.* **26** (1986), 279
- [71] R.J. Giguere, T.L, Bray, S.M. Duncan et G.Majetich, – *Application of Commercial Microwave Ovens to Organic Synthesis - Tetrahedron Lett.* **27** (1986), 4945.
- [72] A. Loupy, *Microwaves in Organic Synthesis - Wiley-VCH.* (ed.) 2002
- [73] P. Lidström, J .Tierney, B. Wathey. Et J. Westman. - *Microwave assisted organic synthesis, a review - Tetrahedron (report n°589)*, **57** (2001), 9225

- [74] S. Caddick – Microwave Assisted Organic Reactions – Tetrahedron (report n°381), **51** (1995), 10403
- [75] G. Majetich, et R. Hicks, Radiat. Phys. Chem., **45**(1995), 567
- [76] S.S. Bari, A.K. Bose, A.G. Chaudhary, M.S. Manhas, V.S. Raju , et E.W. Robb, J. Chem. Educ **69** (1992) 938
- [77] J.W. Elder, et K.M, Holtz. - Microwave Microscale Organic Experiments - J. Chem. Educ., **73**(1996) A104.
- [78] I.R Trehan, J.S. Brar A.K. Arora, et G.L. Kad, J. Chem. Educ., **74**(1997), 324.
- [79] E .Parquet, et Q. Lin, Microwave Assisted Wolff-Kishner Reduction Reaction , J. Chem. Educ., **74**(1997) 1225.
- [80] G.A. Mirafzal, et J.M .Summer - Microwave Irradiation Reactions: Synthesis of Analgesic Drugs - J. Chem. Educ., **77**(2000) 356.
- [81] P.Glouance, D. Lecharpentier, H.Noel. Appl thermal Engineering **22**(2002) 1689.
- [82] O.Bergadà , E.Boix,P.Salarge, Y.Cesteros , F. Medina,J.Sueiras. Appl Catal A: Gen **368**(2009) 163.
- [83] C.Laporte , A.Oussaid, B.Garrigues , C.R.Acad.Sci. Paris, Serie IIC, Chimie/Chemistry **3**(2000) 321.
- [85] H.Zabovà, J.Sobek, V.Cirkva, O.Solcova, S.Kment, M.Hàjek, Journal of State Chemistry **182**(2009) 3387.
- [86] P.Reubroycharoen, T.Vitidsant, Y.Liu, G.Yang, N.Tsubaki, J. Catalysis Communication **8** (2007) 375.
- [87] P.Hojati – Talemi, M.Asghari-Khiavi,G Simon,Materials Chemistry and Physics **127**(2011) 156.
- [88] B.S.Barros, D.M.A.Melo, S.Libs,A.Kiennemann, Appl Catal A:Gen **378**(2010) 69
- [89] A. Figiel. Journal of Food Engineering **98** (2010) 461.
- [90] M.N. Berteli, A. Marsaioli Journal of Food Engineering **68** (2005) 175.
- [91] X. Duan, M. Zhang a, A. S. Mujumdar, S. Wang, Journal of Food Engineering **96** (2010) 491.
- [92] Z. Zhao, Z .Li, Q. Xia, H. Xi, Y. Lin, European Polymer Journal **44** (2008) 1217.
- [93] J.R.H.Ross, M.C.Steel, J.Chem.Soc.Faraday.Trans 1,**169** (1973) 10.
- [94] J.Miah. Thèse Lyon (1974).

Chapitre II
Préparation et
Caractérisation des
catalyseurs

II.1 Introduction

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir différentes morphologies des catalyseurs, des compositions de phases variables, des systèmes présentant des interactions métal-support plus ou moins importantes. Ce choix aura une forte incidence sur l'activité et la stabilité catalytique.

Afin d'utiliser de façon la plus efficace possible les éléments métalliques, le catalyseur supporté devra présenter une dispersion des éléments actifs au sein du support la plus élevée possible. La dispersion correspond à la fraction des atomes métalliques accessibles aux réactifs.

Dans ce chapitre, nous présentons dans une première partie, les méthodes de préparation utilisées pour la synthèse de nos matériaux et dans une seconde partie, nous exposons les différentes techniques de caractérisations texturales, structurales et physico-chimiques.

Notre choix s'est porté sur la méthode de préparation par imprégnation qui est la moins onéreuse et a priori la plus facile à développer à l'échelle industrielle. Pour rationaliser cette méthode de préparation, nous l'avons conjuguée avec un séchage sous irradiations par micro-onde.

II.2 Description de la méthode de préparation

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

- L'imprégnation.
- Le séchage.
- La calcination.

II.2.1 Imprégnation

La préparation des catalyseurs par imprégnation classique consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par la

Chapitre II Préparation et caractérisation

phase active. L'opération principale de cette préparation est le mouillage du support solide, en suspension dans l'eau, par les solutions des sels précurseurs de la phase active. Lors de cette opération, le précurseur migre dans le solide jusqu'à la saturation de l'ensemble des pores [1].

II.2.2 Séchage

Le séchage est un traitement thermique qui permet d'éliminer le solvant (le plus souvent l'eau) des pores du support sans provoquer de modification de la structure. Toutefois, l'inconvénient majeur est l'enthalpie de vaporisation élevée de l'eau. Pour cette raison, que l'opération du séchage est précédée par l'emploi des moyens mécaniques de séparation liquide-solide tels que la filtration et la centrifugation.

II.2.3 La calcination

La calcination consiste à transformer le précurseur métallique déposé en oxyde sous atmosphère oxydante, le plus souvent sous air à des températures variant entre 200 et 1200°C. Une température trop élevée pourrait entraîner le frittage du métal et/ou du support, ce qui conduit à une diminution de la surface spécifique et probablement celle de l'activité catalytique du matériau [2]. Il est à noter que la température et la nature de l'atmosphère ambiante peuvent avoir un effet non négligeable sur la dispersion des éléments actifs.

II.3 Préparation des catalyseurs

Deux catalyseurs à base de nickel déposé sur alumine-gamma ($10\%NiO/\gamma-Al_2O_3$) ont été préparés par la méthode d'imprégnation du support $\gamma-Al_2O_3$ par une solution de nitrate de nickel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Cette opération a été suivie soit par agitation et évaporation à sec sur une plaque chauffante (chauffage conventionnel), soit par agitation et évaporation sous micro-ondes.

II.3.1 Différents modes de séchage

II.3.1.1 Séchage conventionnel

Le séchage conventionnel ou classique se fait selon deux phénomènes thermiques :

- **séchage par conduction**

Le produit à sécher se trouve en contact avec une paroi solide portée à une température

Chapitre II Préparation et caractérisation

élevée par chauffage. La conduction à travers la paroi et la matière entraîne une augmentation de la température du composé à sécher : le liquide se vaporise donc par ébullition s'il atteint sa température d'ébullition.

- **Séchage par convection**

Dans ce mode de séchage on envoie sur la matière un courant gazeux chaud (le plus sec possible) qui fournit la chaleur nécessaire à l'évaporation du liquide et entraîne la vapeur formée. La température du gaz diminue entre l'entrée et la sortie alors que c'est le contraire pour le solide.

Toutefois, le chauffage conventionnel se fait généralement par conduction thermique à l'aide d'une plaque chauffante, d'un bain d'huile thermostaté ou d'un bain de sable thermostaté. Le chauffage conventionnel est un mode de chauffage en surface dont le transfert de chaleur se transmet de l'extérieur vers l'intérieur (figure 1)[3].

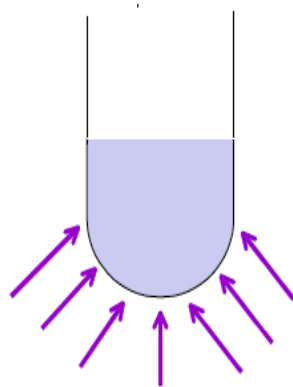


Figure 1 : Séchage conventionnel (classique).

II.3.1.2 Séchage sous micro-ondes

a. Le four à micro-ondes

Un four à micro-ondes est constitué de trois éléments principaux [4]:

- **Le magnétron** : C'est le type de générateurs d'ondes le plus répandu pour la production des ondes électromagnétiques. Il constitue le cœur du four à micro-ondes, c'est lui qui est à la base de la production d'énergie électromagnétique[5, 6,7]. Le magnétron est un tube à vide circulaire qui est constitué d'une cathode centrale, chauffée par un filament, et d'une anode concentrique composée de cavités résonnantes de formes différentes selon le magnétron.
- **Le guide d'onde** : C'est une pièce métallique qui conduit les ondes depuis le générateur

Chapitre II Préparation et caractérisation

jusqu'à l'applicateur. Il s'agit d'un tube parallélépipédique creux de dimensions bien précises dans lequel se trouvent des ondes progressives. Ces dimensions conditionnent le mode de propagation des ondes électromagnétiques [5, 6,7].

- **L'applicateur**(appelé aussi enceinte) : C'est une cavité fermée qui doit assurer le transfert de l'énergie électromagnétique depuis la sortie du guide jusqu'au produit à traiter. Deux architectures de base existent selon le mode de propagation développé : monomode ou multimode.

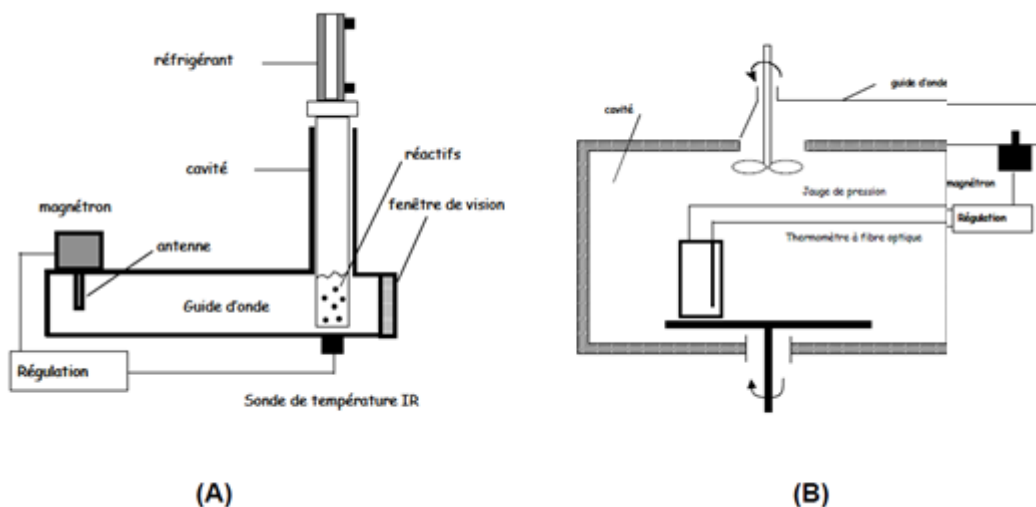


Figure 2 : Schéma d'un four micro-ondes monomode : (A) et multimode : (B).

b. Principe

Le séchage par micro-ondes présente les avantages d'être propre et facile à régler et permet un chauffage plus doux qui évite la dégradation des produits désirés surtout à haute température. De même son action s'effectue sur le volume du solide ce qui diminue les risques de croûtage en surface.

Contrairement aux techniques classiques de chauffage qui utilisent la convection ou la conduction pour amener l'énergie dans un matériau, le chauffage par micro-ondes résulte de la dégradation en chaleur de l'énergie d'une onde électromagnétique au sein du matériau lui-même [4].

Les micro-ondes possèdent des longueurs d'ondes du même ordre de grandeur que les dimensions des produits à traiter, cela signifie que la pénétration de l'onde peut atteindre le cœur du produit. Sous chauffage micro-ondes, le volume ou le mélange traité devient lui-

Chapitre II Préparation et caractérisation

même source de chaleur, on parle de dégagement de la chaleur de l'intérieur vers l'extérieur du récipient (figure3). La paroi externe du récipient est plus froide que le milieu (cœur) de la solution, donc c'est un mode de chauffage instantané en volume et non en surface.

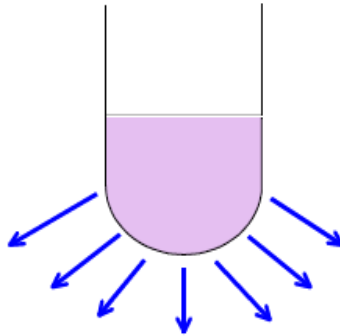


Figure3 : Séchage sous micro-ondes.

c. Spécificité du chauffage micro-ondes

Le chauffage par micro-ondes possède incontestablement un caractère hétérogène. En effet, Le champ de température au sein d'un matériau va dépendre :

-du champ appliqué localement qui est lui-même hétérogène du fait de la présence des ondes stationnaires et par le phénomène d'atténuation des ondes pénétrant dans le matériau.

-de la conductivité thermique du matériau qui va déterminer la qualité du transfert thermique.

La rapidité de la vitesse du chauffage micro-ondes va générer au sein du matériau de l'hétérogénéité en température, l'équilibre thermique étant plus difficilement atteint.

-des pertes thermiques en surface et en paroi. Il faut remarquer ici que, compte-tenu de la particularité des micro-ondes, les parties les plus froides se trouveront en surface et en paroi, contrairement à ce que l'on peut observer par les techniques de chauffage classique pour lesquelles les parois constituent les zones de température les plus élevées comme le montre la (figure 4)[4].

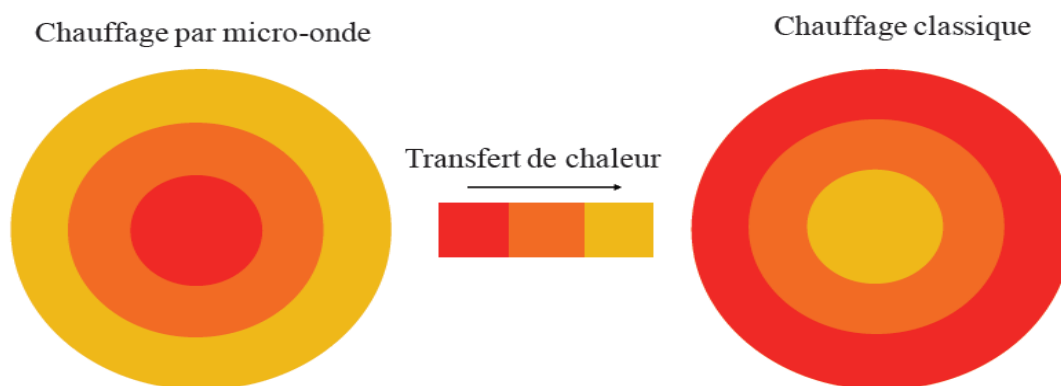


Figure 4 : Transfert de chaleur sous chauffage conventionnel et sous chauffage par micro-onde.

II.3.2.2 Sécurité

Compte tenu des montées en température importantes qu'il peut y avoir dans un four micro-ondes, plusieurs règles sont à respecter pour éviter les désagréments.

- Placer deux béciers de 200 g d'alumine au fond du four de façon à absorber les rayonnements micro-ondes excédentaires (figure 5).
- Il est conseillé de travailler avec des erlenmeyers ou des béciers à col large recouverts d'un entonnoir, de façon à éviter l'évaporation des solvants et de mieux maîtriser l'éventuel débordement. On peut aussi envisager de travailler dans des réacteurs en téflon.
- Toujours respecter les temps proposés. Les dépasser peut s'avérer dangereux.
- Il est impératif de toujours surveiller le milieu réactionnel au cours de la réaction : le solvant peut bouillonner et déborder, l'erlenmeyer se briser, etc.
- La température peut être suivie à l'aide d'un thermomètre ou d'un thermo-couple que l'on introduit rapidement, juste après irradiation, à l'ouverture du four.



Figure 5: Consignes de sécurité d'utilisation des micro-ondes.

II.4.1 Préparation des catalyseurs par imprégnation

II.4.1.1 Préparation du catalyseur NA1

L'imprégnation consiste à imprégner l'alumine-gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (13,5g) en la mettant en suspension dans un excès d'une solution aqueuse du sel métallique $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}$ (5,83g) (pureté 97%). La solution est mise ensuite sous agitation et évaporation à sec sur une plaque chauffante (à 110°C pendant 2h). Pour parfaire le séchage, nous avons placé le produit pâteux résultant à l'étuve thermostatée à $45\text{-}50^\circ\text{C}$ pendant une nuit. Nous avons ensuite calciné le précurseur catalytique à une température $T=700^\circ\text{C}$ pendant 2 heures avec une vitesse de chauffage ($R_p=5^\circ\text{C}/\text{mn}$). Après calcination, nous avons passé les grains des catalyseurs au tamis ($0,200 < \text{granulométrie} < 0,315 \text{ mm}$).

II.4.2 Préparation du catalyseur NA2

II.4.2.1 Tests préliminaires

Nous avons utilisé un four micro-ondes domestique de type (Samsung Céramique Enamel CE 297DN) pour la synthèse du catalyseur NA2.

Tenant compte de la température de fusion des nitrates de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}$) ($56,7^\circ\text{C}$), plusieurs tests préliminaires ont été effectués avec une solution des nitrates de nickel afin d'optimiser la puissance du four à micro-ondes ainsi que le temps d'évaporation à sec de la solution.

Les tests préliminaires ont montré que la température nécessaire retenue à l'évaporation totale de la solution de nitrates est de 54°C correspondant à un temps

Chapitre II Préparation et caractérisation

d'évaporation de 50mn. Rappelons que la température de fusion des nitrates de nickel est de 56°C; température qui reste supérieure à celle retenue dans les tests préliminaires (54°C).

Une fois que les conditions d'évaporation ont été mises au point, nous avons procédé à la préparation du catalyseur NA2.

Pour cela, nous avons imprégné l'alumine-gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (13,5g) dans un excès d'une solution aqueuse du sel métallique $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,83g) (pureté 97%). La solution obtenue est mise sous agitation et évaporation sous micro-onde avec une puissance de 100W. Pour assurer une bonne homogénéité de la solution, nous avons procédé à l'agitation de cette dernière à l'aide d'une spatule toutes les deux (2 mn) hors du four micro-ondes. L'opération d'évaporation a duré 50mn jusqu'à obtention d'une pâte. Pour parfaire le séchage, nous avons chauffé cette dernière sous micro-ondes à la même puissance (100W) pendant 20mn. La poudre résultante a été ensuite calcinée à une température $T=700^\circ\text{C}$ /2heures avec une vitesse de chauffage ($R_p=5^\circ\text{C}/\text{mn}$). Après calcination, nous avons passé les grains des catalyseurs au tamis ($0,200 < \text{granulométrie} < 0,315 \text{ mm}$).

La figure 6 résume succinctement les différentes étapes de préparation de nos catalyseurs.

Chapitre II Préparation et caractérisation

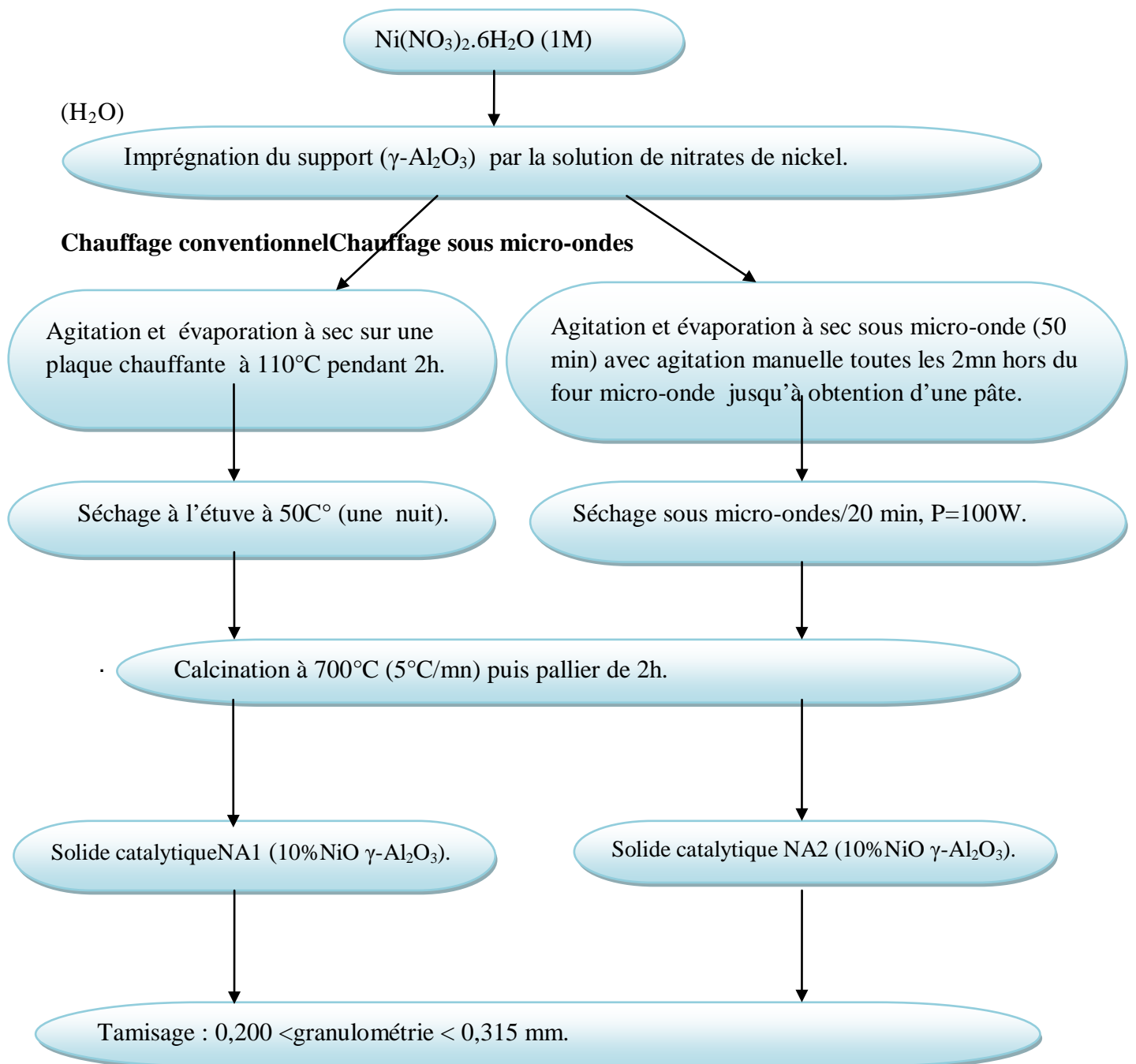


Figure 6 : Mode opératoire de préparation des catalyseurs NA1 et NA2

II.5. Caractérisations des catalyseurs

Dans cette partie nous exposerons, les résultats des caractérisations physico-chimiques, des échantillons obtenus par différentes méthodes telles que: la spectroscopie infrarouge (FTIR), l'analyse thermogravimétrique (ATG-DTG), la diffraction des rayons X (DRX) et la mesure des aires spécifiques BET.

II.5.1 Analyse des gels

II.5.1.1 Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres Infra rouges des gels NA1 et NA2 obtenus après dissolution des sels de nitrate de nickel dans une solution aqueuse puis évaporés respectivement à sec sur une plaque chauffante et sous micro-onde sont illustrés par la figure 7.

Les spectres IR des gels NA1 et NA2 sont similaires. Deux bandes larges de vibration apparaissent à 3422cm^{-1} et caractéristiques de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (νOH) [8, 9,10]. On notera également l'existence d'une petite bande située à 2380cm^{-1} pour les deux gels et attribuable au dioxyde de carbone (CO_2 de l'air). Les bandes apparaissant à 1624cm^{-1} aussi bien pour NA1 que NA2, indiquent la présence des espèces hydrogénocarbonates HCO_3^- provenant du CO_2 de l'air.

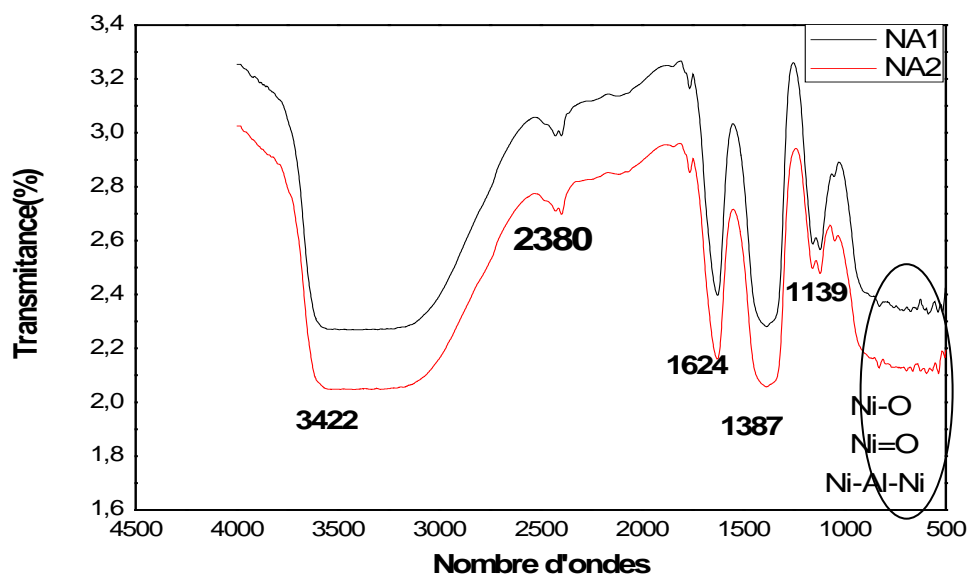


Figure 7: Spectres FTIR des gels NA1 et NA2

Chapitre II Préparation et caractérisation

Outre les bandes citées précédemment, on notera également l'apparition de deux bandes situées à 1387cm^{-1} et qui seraient attribuables aux ions nitrates (NO_3^-) qui apparaissent généralement dans le domaine $1410\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$ [8,10]. Les bandes de vibration apparaissant à 1139cm^{-1} sont caractéristiques du groupement hydroxyle (OH) de l'eau et celles apparaissant dans le domaine $1000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations Ni-O, Ni=O, Ni-O-Ni.

II.5.1.2 Analyse thermique ATG-ATD

Les thermogrammes obtenus pour les catalyseurs NA1 et NA2 sont illustrés par les figures 8 et 9.

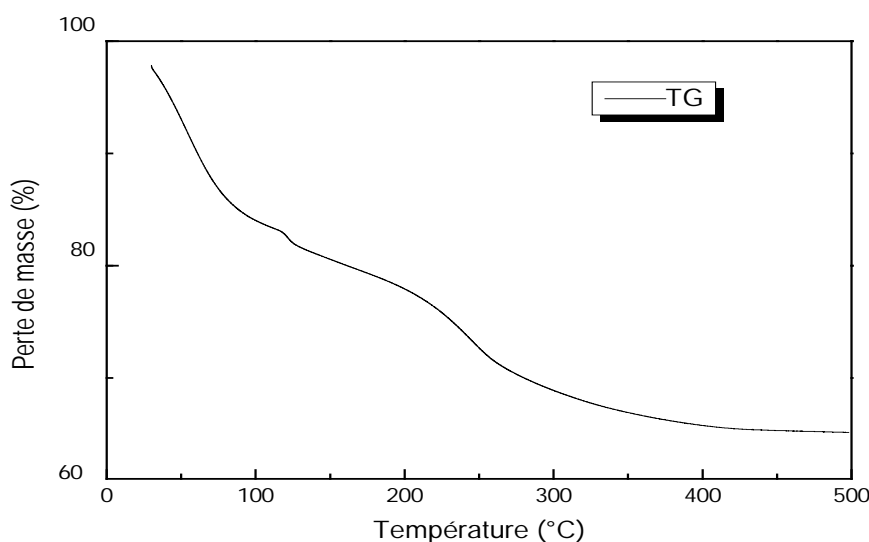


Figure 8: Courbe ATG du gel NA2.

Les analyses ATG-ATD ont été effectuées sous flux d'air de 20°C à 500°C avec une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

La première décomposition est observée entre la température ambiante et 110°C , avec une perte de masse de 14%, attribuée à l'élimination de l'eau physisorbée. La deuxième décomposition qui se produit entre 110 et 230°C correspond au départ de l'eau de constitution des nitrates de nickel avec une perte de masse de 6%. La troisième perte de masse de 10%, ayant lieu entre 230 et 410°C est attribuée à la décomposition des nitrates de nickel. Au-delà de 410°C la perte de masse devient constante et le palier observé correspond à

Chapitre II Préparation et caractérisation

la formation d'oxyde de nickel NiO. En conclusion, les nitrates sont complètement décomposés à la température de calcination choisie (700°C).

II.5.2 Analyse des solides

Nous avons jugé utile d'utiliser la spectroscopie infra rouge pour contrôler la pureté de nos solides catalytiques (présence éventuelle des carbonates, hydroxydes, ect...). Pour cela, nous avons réalisé les spectres infra rouges des différents catalyseurs dans un domaine allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les spectres IR enregistrés après calcination à 700°C, pour les catalyseurs sont consignés dans la figure 10.

Les spectres IR des solides sont similaires. Une bande large apparaît vers 3454 cm^{-1} caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxydes OH [8-13]. On notera également l'existence d'une bande située à 2416 cm^{-1} et qui serait attribuable à la bande de vibration du dioxyde de carbone (CO_2 de l'air). Les bandes apparaissant à 1640 cm^{-1} , indiquent la présence des espèces hydrogénocarbonates HCO_3^- [8] provenant du CO_2 de l'air.

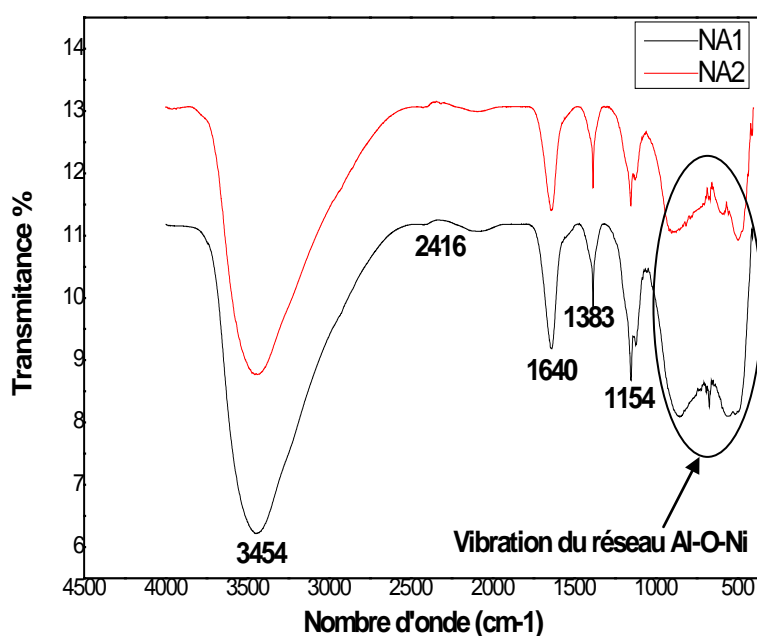


Figure 10: Spectre FTIR des solides catalytiques NA1 et NA2.

Chapitre II Préparation et caractérisation

Par ailleurs, on remarquera que les nitrates résiduels persistent toujours même après une calcination à 700°C pour l'ensemble des catalyseurs ($\nu \text{NO}_3^- = 1383 \text{cm}^{-1}$). Cette bande a été également observée avec des catalyseurs 10%NiO/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinés à 700°C et avec un spinelle NiAl_2O_4 calciné à 900°C [8,10] utilisant respectivement des sels précurseurs à base de nitrates. Une bande de vibration apparaissant à 1154cm^{-1} , serait attribuable aux elongations des groupements hydroxyles de l'eau [9]. Outre les bandes citées précédemment, les spectres des solides NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ font apparaître aussi des bandes situées dans un domaine $900\text{-}500 \text{cm}^{-1}$ et caractéristiques des vibrations du réseau Al-O-Ni.

La nature du chauffage ne semble avoir aucune influence sur le déplacement des bandes IR.

En conclusion, le mode du chauffage ne semble avoir aucune influence sur la structure des catalyseurs.

II.5.3 Diffraction des rayons X

Nos catalyseurs calcinés à 700°C, ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur les figures 11 et 12.

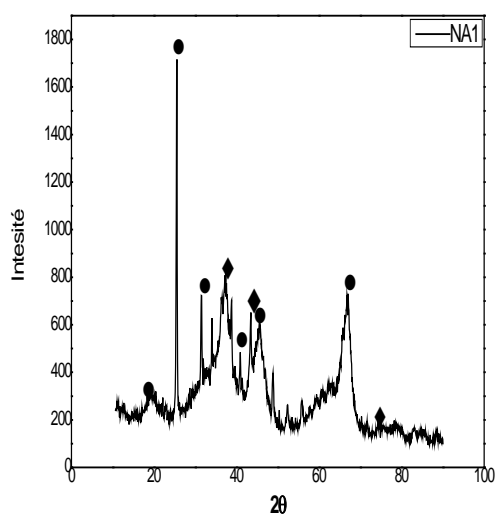


Figure 11 : Spectre DRX de l'échantillon NA1.

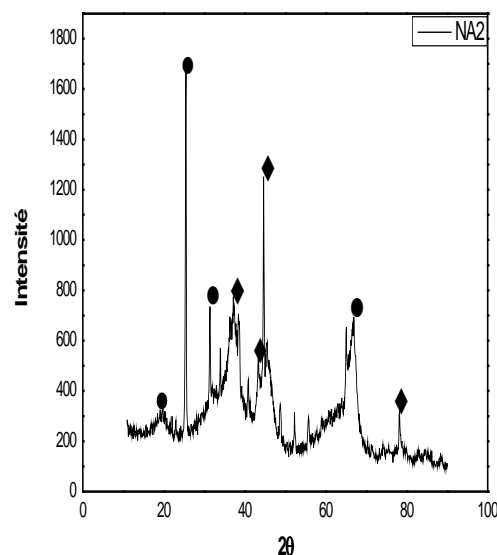


Figure 12 : Spectre DRX de l'échantillon NA2.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiO●



Chapitre II Préparation et caractérisation

Les pics de diffraction à $2\theta=37.3$, 43.3 et 62.9° caractérisent la phase NiO (fiche ASTM 47-1049), et ceux à $2\theta= 33.6$, 37.5 , 39.4 , 45 et 67.4° sont attribuables à la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fiche ASTM 46-1131).

Notons par ailleurs que l'intensité des pics relatifs à la phase NiO obtenus pour le catalyseur NA2 est plus importante que celle enregistrée pour le catalyseur NA1 indiquant d'une part, une meilleure cristallinité et d'autre part, l'existence de petites particules de NiO.

En conclusion, la nature de séchage influe sur la structure du catalyseur.

II.5.4 Méthode texturale (méthode BET)

La surface spécifique ainsi que le diamètre des pores d'un catalyseur sont des paramètres très importants en catalyse, leur détermination apporte une meilleure compréhension des propriétés physiques et catalytiques de ce solide. Nous avons déterminé les surfaces spécifiques de nos catalyseurs par la méthode développée de Brunauer, Emmet et Teller (BET) et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.*

Tableau 3 : Aires spécifiques des catalyseurs NA1 et NA2.

<u>Catalyseur</u>	<u>Aire BET ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$)</u>
NA1	78
NA2	93

D'après les résultats de physisorption d'azote, nous constatons que le catalyseur séché par la méthode conventionnelle (NA1) donne une surface spécifique inférieure ($78\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$) à celle obtenue pour le catalyseur séché sous irradiations micro-ondes ($93\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$). Cela signifie que lors du processus d'évaporation conventionnel, la déposition des particules de NiO à la surface de support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'est pas uniforme provoquant ainsi un colmatage partiel des pores de ce dernier, expliquant ainsi une diminution de la surface spécifique.

Chapitre II Préparation et caractérisation

En conclusion, le séchage sous micro-ondes conduit à une meilleure déposition de NiO à la surface du support lors du processus d'évaporation.

II.5.5 Microscopie électronique à balayage

La morphologie des solides catalytiques NA1 et NA2 est observée par analyse microscopique électronique à balayage MEB. Les résultats obtenus sont regroupés dans les figures 12 et 13.

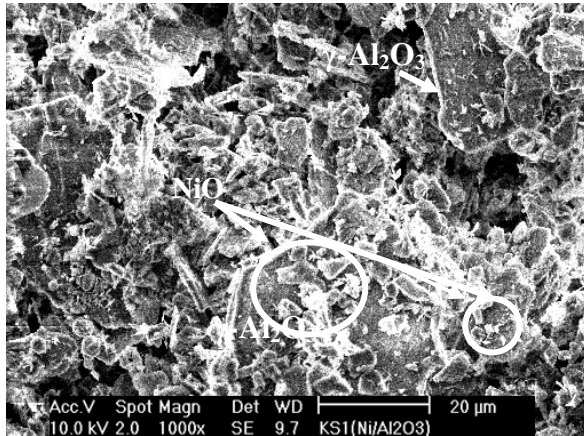


Figure 12 : Photo MEB du catalyseur NA1.

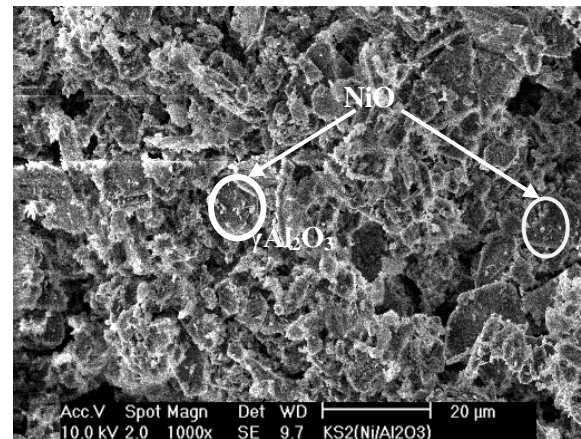


Figure 13: Photo MEB du catalyseur NA2.

Le catalyseur séché sous micro-ondes NA2 montre une meilleure distribution des particules de Ni à la surface du support (figure 14) contrairement au catalyseur séché par la méthode conventionnelle NA1 (figure 13) où l'on observe une agglomération des particules de Ni à la surface de gamma alumine.

Au cours de l'opération de séchage conventionnel, le gradient thermique conduit à l'évaporation de l'eau de l'extérieur. Le gradient provoque ainsi l'écoulement des particules de NiO de l'intérieur vers l'extérieur du support et également à une concentration du gradient des oxydes métalliques à la surface du support [14-16]. Celle-ci pourrait conduire à l'accumulation des oxydes métalliques à la surface du support. L'agglomération des particules de nickel réduit leur dispersion et augmente la taille moyenne du cristallin supporté. Ces résultats sont en bon accord avec les données de la littérature [16]. Contrairement au séchage conventionnel, le séchage sous micro-ondes diminuerait l'agglomération des particules et en diminuant la taille des grains, la dispersion de la phase active NiO sur le support devient très uniforme [17]. Par ailleurs, des études ont montré que dans le cas du séchage sous irradiation

Chapitre II Préparation et caractérisation

micro-ondes, une dispersion élevée des particules de NiO se traduit par une exposition importante des groupements Ni-O à la surface du support Al_2O_3 menant à des sites actifs avec une activité catalytique élevée.

II.6 Conclusion

Nous avons synthétisé deux catalyseurs à 10% en métal actif $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec la méthode d'imprégnation combinée à deux modes de séchage : séchage conventionnel et séchage sous irradiation micro-ondes.

Les différentes techniques physico-chimiques ont montré que le mode de séchage est un facteur influant sur les propriétés texturales et structurales de nos catalyseurs.

Références bibliographiques

- [1] L.Sun, Y.Tan, Q.Zhang, H.Xie, F.Song, Y.Han, J.Hydrogen Energie **38**(2013)1892-1900
- [2] L. Barthe, Synthèse et dépôt de nanoparticules dans un support poreux par imprégnation en voie sèche, Thèse de doctorat, Toulouse(2007).
- [3] Z.Chemat-Djenni, Etude du processus d'isomérisation du m-xylène : Réaction, catalyseurs et modes de chauffage conventionnel et micro-ondes, Thèse de Doctorat, U.M.B.Boumerdes, (2008).
- [4] A.Farhat, Vapo-Diffusion assisté par micro onde : Conception, Optimisation et Application, Thèse de Doctorat, université d'Avignon, (2010).
- [5] H.M. Kingston, S.J. Haswell. Microwave-Enhanced Chemistry Fundamentals, American Chemical Society, Washington, (1997).
- [6] A.K. Datta, R.C. Anantheswaran, Handbook of Microwave Technology for Food Applications. Marcel Dekker, New York, United States, (2001).
- [7] E.T. Thostenson, T-W. Chou, Microwave processing: fundamentals and applications. Composites: Part A **30**(1999)1055.
- [8] N. Salhi, Etude de catalyseurs à structure définie à base de nickel et d'aluminium actifs dans les réactions $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ et CH_4/CO_2 , Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, Alger, (2006).
- [9] L. Hu, K.A. Boateng, J.M. Hill. J. Mol.Catal. **259**(2006) 51.
- [10] M.Belacel, Préparation de catalyseurs à base de nickel actifs dans la réaction de reformage du méthane : nouvelles méthodes de préparation, Thèse de Magister, USTHB, Alger(2011).
- [11] S.Desporte, Imprégnation en voie sèche en lit fluidisé, application à la synthèse de catalyseurs supportés, Thèse de doctorat, INP-ENSIACET, Toulouse, (2005).
- [12] H. Provendier. Thèse U.L.P Strasbourg, France, (1998).
- [13] G.Sinquin. Thèse U.L.P Stasbourg, France (1998).
- [14] G.Bond, R.B.Moyes, D.A.Whan. J.Catalysis Today **17**(1993) 427.
- [15] H.S.Bengaard, J.K.Norskov, J.Sehested, B.S.Clausen, L.P.Nielsen, A.M.Molenbroek, J.R.Rostrup-Nielsen. J.Catalysis **209**(2002)365.
- [16] Y.Liu, Y.Lu, S.Liu, Y.Yin. J.Catalysis Today **51**(1999)147.
- [17] J.N.Hart, Y.B.Cheng, G.P.Simon, L.Spiccia, Sol.Energy.Mter.Sol.Cells **91**(2007)6.

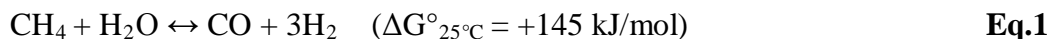
Chapitre III

Réactivité catalytique :

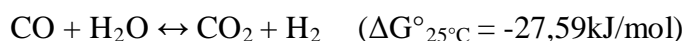
Résultats et discussions

III.1 Introduction

Le reformage du méthane à la vapeur d'eau (VRM) Eq.1 qui permet d'obtenir un mélange gazeux (H_2/CO) riche en hydrogène avec un rapport supérieur à 3, est considéré comme la méthode la plus répandue dans les procédés chimiques industriels.



Cette réaction est suivie de la réaction de conversion du gaz à l'eau (Water Gas Shift) Eq.2 où un excès d'eau réagit avec le monoxyde de carbone pour former le dioxyde de carbone et l'hydrogène.



Eq.2

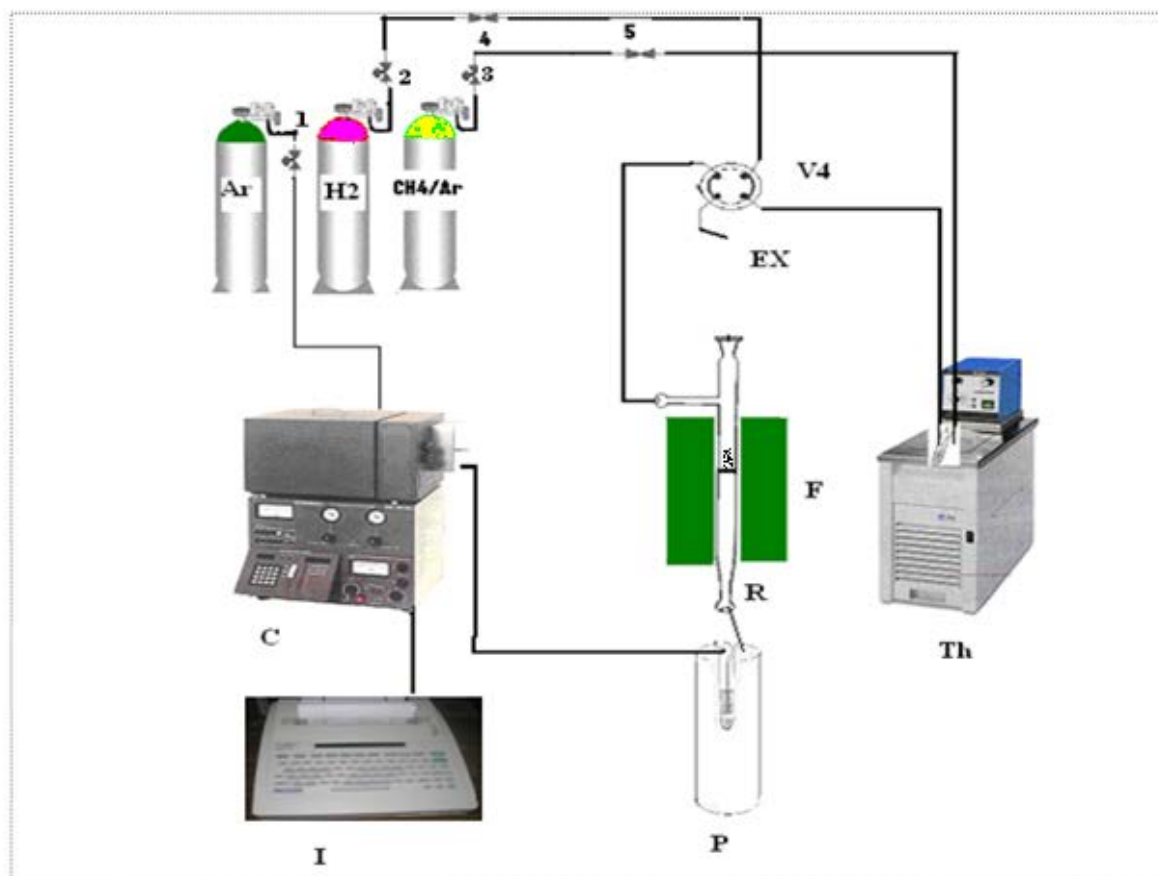
III.2 Mise en œuvre des tests catalytiques

III.2.1 Choix du rapport molaire H_2O/CH_4

La stœchiométrie de la réaction de vaporeformage du méthane correspond à un rapport H_2O/CH_4 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 [1]. La première peut être limitée par une forte interaction entre l'espèce active et le support. Alors que, la seconde peut être diminuée en utilisant un excès d'eau (rapport molaire $H_2O/CH_4 \geq 3$) [2,3]. En général, l'eau en excès réagit avec le dépôt de carbone ($C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$) et empêche sa transformation en espèces inactives responsables de la désactivation des sites actifs. Pour cela, nous avons choisi d'étudier les performances de nos systèmes dans la réaction VRM en utilisant des conditions opératoires très oxydantes avec un rapport molaire $H_2O/CH_4 = 3$.

III.2.2 Description du test catalytique

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur en quartz muni d'un lit catalytique sur lequel est déposée une charge de catalyseur (0.2g) (Figure 1). 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).



I : Intégrateur

P : Piège à eau

C : Chromatographe

Th: Thermostat

R: Réacteur

F: Four tubulaire

V4 : Vanne à quatre voies

4 et 5 : Micro vannes

1, 2, et 3 : Vannes d'arrêt

Ex: Extérieur

LC : Lit catalytique

Figure1: Schéma du test catalytique.

Le mélange $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ est obtenu en faisant barboter CH_4 dilué dans l'argon à 10 % dans un saturateur à eau où la température du bain thermostatée est fixé à 65°C de façon à obtenir un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$. Le débit du mélange Ar/CH_4 est fixé à $1,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. Le passage du gaz réducteur (H_2) et le mélange réactionnel ($\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$) vers le réacteur ou vers l'extérieur est assuré par une vanne à quatre voies (V4). A la sortie du réacteur, les réactifs et les produits sont piégés dans un piège à eau P ($T = 0^\circ\text{C}$).

III.2.3 Détermination de la pression partielle de la vapeur d'eau

La pression totale du système CH₄/Ar/H₂O est P_T=760 mm Hg (pression atmosphérique).
D'autre part P₁ est la pression du mélange CH₄/Ar ; on aura :

$$P_T = P_{H_2O} + P_1 \quad \text{d'où} \quad P_1 = P_T - P_{H_2O}$$

Comme la pression partielle du méthane représente 10% de la pression P₁, on aura :

$$P_{CH_4} = (P_1/100) \times 10 = 0,1 \times P_1 \quad (1)$$

Dans le cas des gaz, le rapport molaire est le même que le rapport de pressions partielles, donc:

$$n_{H_2O}/n_{CH_4} = P_{H_2O}/P_{CH_4} \quad (2)$$

Les pressions partielles à différentes températures sont représentées dans le tableau 1 :

Tableau 1 : Pression partielle de l'eau à différentes températures.

T (°C)	P _{H₂O} (mmHg)	P _{CH₄/Ar} (mmHg)	P _{CH₄} (mmHg)	P _{H₂O} / P _{CH₄} = n _{H₂O} /n _{CH₄}
10	9,209	750,791	75,079	0,123
20	17,535	742,465	74,246	0,236
30	31,842	728,176	72,817	0,437
35	42,175	717,825	71,782	0,587
40	55,324	704,676	70,467	0,785
45	71,880	688,120	68,812	1,044
50	92,510	667,490	66,749	1,386
60	149,390	610,620	61,062	2,446
65	187,540	572,460	57,246	3,276
70	233,700	526,100	52,630	4,440
71	243,900	516,100	51,610	4,720
72	254,600	505,400	50,540	5,030
73	265,700	494,300	49,430	5,370
74	277,200	482,800	48,280	5,740

D'après le tableau 1, le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ est supérieur à 1 dans le domaine de températures allant de 45 à 74°C. On aura donc:

Pour une $T=65^\circ\text{C}$, le rapport :

$$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{CH}_4} = 3,276 \quad (3)$$

III.2.4 Prétraitement des catalyseurs

Le nickel métallique est la forme la plus active du système catalytique dans la réaction de vaporeformage du méthane [1]. Ce procédé consiste à activer le catalyseur en réduisant l'oxyde de nickel NiO en nickel métallique Ni^0 , en utilisant l'hydrogène comme gaz réducteur.



Pour ce faire, nous avons utilisé une masse de catalyseur de 0,2g que nous avons placée sur le lit catalytique du réacteur, et fait passer à travers le catalyseur un courant d'hydrogène H_2 avec un débit $d = 1,2 \text{ l.h}^{-1}$ à 500°C pendant une heure (1h).

III.2.5 Etalonnages chromatographiques

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

La séparation des réactifs et produits à analyser a été effectuée sur une colonne carbosieve en acier inoxydable de 2 mètres de longueur (granulométrie 100- 120mesh) et de diamètre 1/8" selon les conditions suivantes [1,3]:

Température du four :	80°C
Température du détecteur :	100°C
Température de l'injecteur :	100°C
Débit du gaz vecteur (Argon) :	120 ml/min

Intensité du courant de détection : 100 Ma

III.2.6 Détection et quantification des produits formés

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

L'identification des produits de la réaction a été établie par comparaison des temps de rétention obtenus après analyse de l'injection directe des mélanges étalons.

Le facteur de réponse K_{fi} est par définition la réponse d'un chromatographe vis-à-vis d'un composé « i », calculé selon la relation suivante:

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

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

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

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

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

Gaz analysé	Temps de rétention	K_{fi}
CO	1.39	1.73
CH ₄	3.169	0.68
H ₂	1.214	0.2
CO ₂	6,17	2.43

III.2.6.1 Etude quantitative des produits formés

Les valeurs données par le chromatographe nous permettent de déterminer les performances des systèmes catalytiques par la quantification des réactifs et des produits

présents. Nous présentons ici les formules générales utilisées pour les calculs des conversions des réactifs, des rendements et des sélectivités des produits pour une réaction donnée.

III.2.6.2 Calcul des taux de conversion

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

$$\text{TTG} = \frac{n(\text{CH}_4)_{\text{entrant}} - n(\text{CH}_4)_{\text{sortant}}}{n(\text{CH}_4)_{\text{entrant}}} * 100$$

(Equation 1)

- $n(\text{CH}_4)_{\text{entrant}}$ et $n(\text{CH}_4)_{\text{sortant}}$: nombres de moles respectifs du réactif CH₄ entrant et sortant du réacteur.

III.2.6.3 Calcul des sélectivités en produit P

On appelle Sélectivité S(i) d'un produit i, le rapport du nombre de moles du produit i formé sur le nombre de moles de CH₄ ayant réagi.

$$\text{Sel (P)} = \frac{(n_{\text{P formé}} - n_{\text{P initial}})}{(n_{\text{R entrant}} - n_{\text{R sortant}})} * \frac{\alpha_{\text{R}}}{\alpha_{\text{P}}} * 100 = \frac{(A_{\text{P formé}} - A_{\text{P initial}}) * f_{\text{R}}}{A_{\text{R entrant}} * f_{\text{R}}} * \frac{\alpha_{\text{R}}}{\alpha_{\text{P}}} * 100$$

(Equation 2)

Dans ces formules, nous avons utilisé les symboles suivants :

- $n_{\text{R entrant}}$, $n_{\text{R sortant}}$, $n_{\text{P initial}}$ et $n_{\text{P formé}}$: nombres de moles respectifs du réactif R entrant et sortant du réacteur, et ceux du produit P initialement présent et formé.

- A_R entrant, A_P initial et A_P formé : aires respectives analysées par CPG du réactif **R** entrant et Sortant du réacteur.

- f_R et f_P : Facteurs de réponse chromatographiques du réactif **R** et du produit **P**.

- α_R et α_P : Coefficients stœchiométriques de **R** et **P** dans l'équation de la réaction.

III.2.7 Conditions opératoires

L'étude des performances catalytiques des catalyseurs 10%NiO/ γ -Al₂O₃ a été examinée dans les conditions opératoires suivantes :

- Masse du catalyseur: 0,2 g
- Débit total du mélange réactionnel (10 % CH₄/Ar): 1,2 L/h
- Activation des catalyseurs: Les catalyseurs ont été préalablement réduits sous Hydrogène (débit = 1,2 L/h) à 500 °C pendant 1heure avant chaque test catalytique.
- Rapport molaire H₂O/CH₄ = 3.

III.3 Résultats et discussions

Les systèmes catalytiques préparés par imprégnation humide combiné à un séchage conventionnel ou sous irradiation micro-ondes, nommés respectivement NA1 et NA2 ont été testés dans la réaction de vaporeformage du méthane. Les performances catalytiques (conversion et sélectivité) de nos matériaux ont été évaluées selon la nature du séchage en fonction des paramètres réactionnels suivants:

- Effet de la température.
- Effet du temps.

Pour une meilleure comparaison des performances des catalyseurs testés, la détermination des conversions et sélectivités se fait après obtention d'un état stationnaire.

III.3.1 Effet de la nature de séchage sur l'activité catalytique en fonction de la température

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'influence de la nature du séchage sur le processus réactionnel entre 500 et 700°C, à la pression atmosphérique avec un rapport molaire H₂O/CH₄=3. Les activités ne sont déterminées qu'après mise en régime stationnaire des catalyseurs.

Les figures 2, 3,4 et 5 illustrent l'évolution respectivement de la conversion en CH_4 , des sélectivités en CO et H_2 et du rapport H_2/CO en fonction de la température de la réaction.

III.3.1.1.1 Effet de la nature de séchage sur la conversion du méthane

L'évolution des conversions en CH_4 en fonction de la température de la réaction pour les catalyseurs NA1 et NA2 est regroupée dans la figure 2.

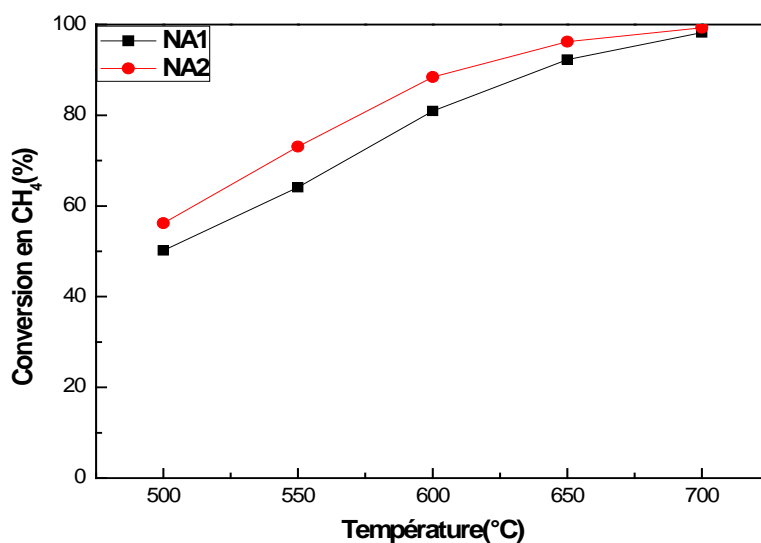


Figure 2 : Conversions en CH_4 en fonction de la température obtenues pour les catalyseurs NA1 et NA2.

Une augmentation linéaire de la conversion en méthane en fonction de la température est observée pour les catalyseurs NA1 et NA2 pour atteindre des conversions maximales à 700°C pour les deux systèmes. La consommation en CH_4 est appréciable à 500°C : 56% et 49% respectivement pour NA2 et NA1. Ce résultat montre que NA1 et NA2 sont suffisamment actifs à 500°C traduisant une meilleure adsorption dissociative des espèces CH_x et un meilleur recouvrement des sites actifs de Ni (générés par une réduction de $1\text{h}/\text{H}_2$) par les espèces CH_x .

Entre 650 et 700°C , la consommation en méthane augmente plus lentement pour atteindre 96 et 99% respectivement pour NA1 et NA2 pour atteindre à 700°C l'équilibre thermodynamique.

Par ailleurs, l'évolution de la conversion du méthane en gaz de synthèse est un peu plus importante pour le système catalytique NA2 comparé au catalyseur NA1 entre 500 et 650°C

où l'on note une différence de l'ordre de 10%. Au-delà de 650°C, cette différence devient quasi négligeable et l'équilibre thermodynamique est atteint à 700°C pour NA1 et NA2.

D'ailleurs, il nous a semblé judicieux d'examiner la stabilité à 700°C en fonction du temps pour les catalyseurs NA1 et NA2.

La différence de réactivité observée entre NA1 et NA2 serait probablement liée à la différence des surfaces spécifiques obtenues avec NA1 (78 m²/g_{cat}) et NA2 (93 m²/g_{cat}).

En effet, lors du processus d'évaporation par séchage conventionnel, la déposition des particules de NiO à la surface de support γ -Al₂O₃ n'étant pas uniforme, provoquerait un colmatage partiel des pores de ce dernier, expliquant ainsi une diminution de la surface spécifique et par conséquent celle de l'activité catalytique.

De plus, le séchage sous micro-ondes réduit l'agglomération des particules de NiO lors du processus d'évaporation. En réduisant l'agglomération de NiO et en diminuant la taille des grains [6-8], la dispersion de la phase active NiO sur le support devient très uniforme et se traduit par une meilleure exposition des groupements Ni-O à la surface du support aux réactifs (CH₄ et H₂O) menant à une activité catalytique élevée.

Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus par Reubrochaoen et al [9] qui ont étudié l'influence du mode de séchage sur un catalyseur à 10%Co/SiO₂ testé dans la synthèse de Fischer-Tropsch. Ils ont trouvé que le catalyseur évaporé sous un rayonnement micro-ondes présente une distribution homogène des particules de Co à la surface de la silice et par conséquent présente une meilleure activité catalytique. Alors que, le catalyseur évaporé via le mode conventionnel conduit à une diminution de l'activité catalytique et une agglomération des particules de cobalt; conséquence d'une dispersion non uniforme des sites actifs de cobalt à la surface du support SiO₂.

Rappelons que ce type de dispersion n'est généralement observé qu'avec des catalyseurs où l'élément actif est inséré dans une structure bien définie obtenus généralement aux hautes températures de calcination telles que: LaNiO₃ [10,11] et NiAl₂O₄ [4, 10,12].

III.3.1.1.2 Effet de la nature de séchage sur la sélectivité en CO

Les sélectivités en CO obtenues sont résumées dans la figure 3.

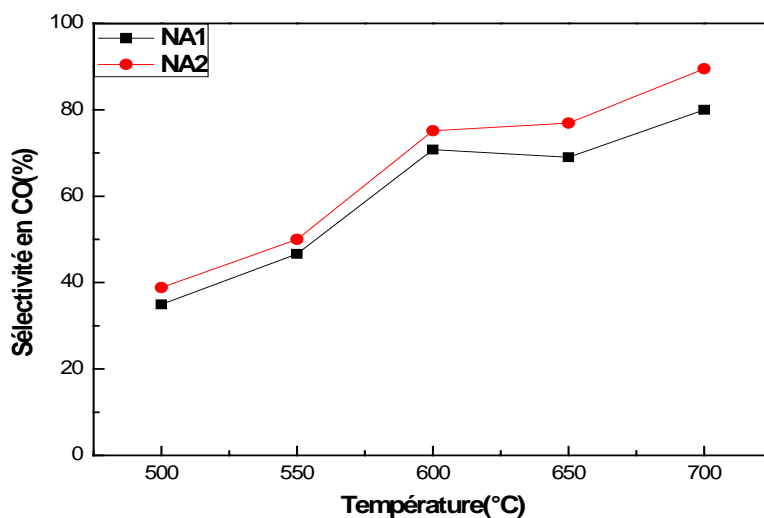


Figure 3 : Sélectivités en CO en fonction de la température obtenues pour les catalyseurs NA1 et NA2.

Comme attendue, la sélectivité relative en CO augmente avec la température pour les catalyseurs NA1 et NA2 conformément aux données de la thermodynamique (CO est un produit de haute température).

Entre 500°C à 600°C, une augmentation linéaire de la sélectivité en CO est observée pour les deux systèmes catalytiques. Une sélectivité de l'ordre de 40% est obtenue pour NA1 et NA2 à 500°C. Un palier est obtenu entre 600 et 650°C pour les deux systèmes. Au-delà de cet intervalle de température, les sélectivités augmentent à nouveau pour atteindre à 700°C 80 et 89% respectivement pour NA1 et NA2.

III.3.1.1.3 Effet de la nature de séchage sur la sélectivité en H₂

Les sélectivités en H₂ en fonction des températures obtenues pour les catalyseurs NA1 et NA2 sont illustrées par la figure 4.

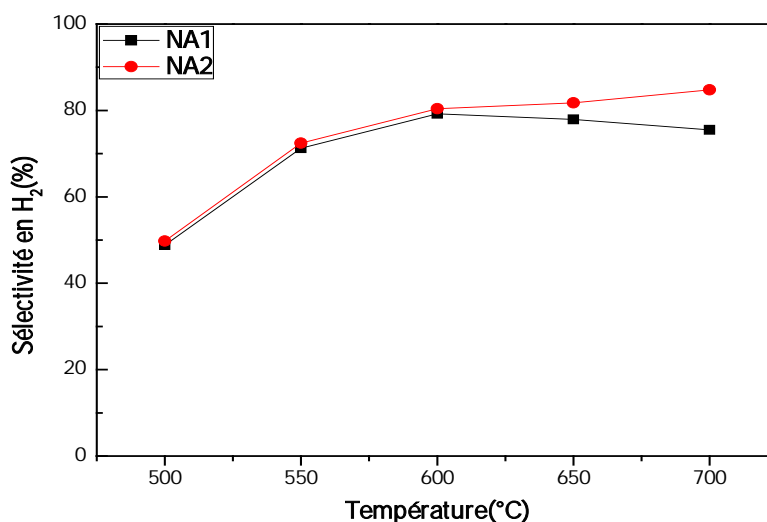


Figure 4 : Sélectivités en H₂ obtenues en fonction de la température pour les catalyseurs NA1 et NA2.

Dans l'intervalle de température 500-600°C, une augmentation linéaire de la sélectivité est observée pour les deux solides catalytiques. Les valeurs obtenues pour NA1 et NA2 sont identiques. Elles passent de 50% à 80% entre 500 et 600°C. Entre 600 et 700°C, l'évolution devient constante pour les deux systèmes catalytiques pour atteindre à 700°C, 75% et 85% respectivement pour NA1 et NA2.

III.3.1.1.4 Effet de la nature de séchage sur le rapport H₂/CO

La figure 5 présente les courbes des rapports H₂/CO obtenus au cours des tests catalytiques.

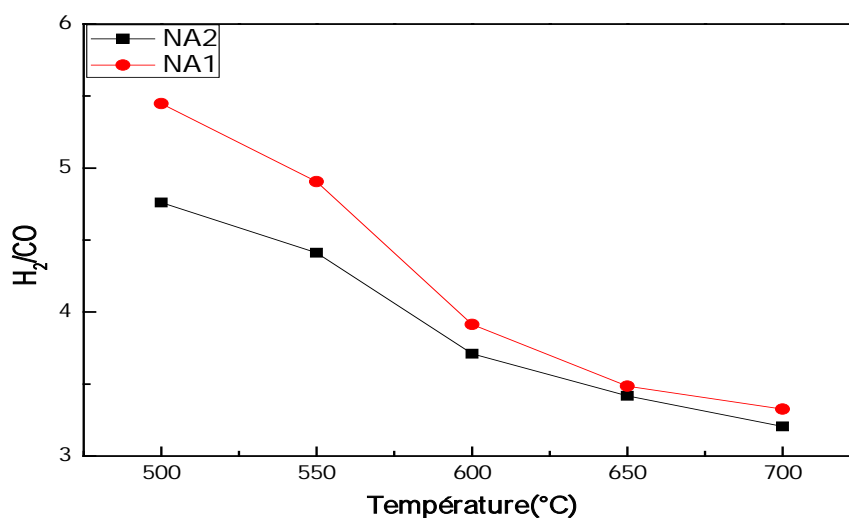


Figure 5 : Rapport H₂/CO en fonction de la température obtenue pour les catalyseurs NA1 et NA2.

Il est logique que le rapport H₂/CO soit élevé ou même non défini pour les basses températures de réaction car CO est un produit de haute température. C'est ainsi que les rapports les plus élevés sont obtenus à 500°C (Fig.5). Les rapports H₂/CO supérieurs à 3 indiquent qu'une fraction non négligeable de H₂ provient de la réaction de Water Gas Schift (réaction favorisée à basse température) [13-16].



A 700°C, les rapports H₂/CO obtenus pour NA1 et NA2 sont respectivement de 3.1 et 3.3 valeurs attendues à l'équilibre thermodynamique.

III.3.1.2 Etude de la stabilité des catalyseurs en fonction du temps

Etant donné qu'en conversion de méthane, le catalyseur NA2 s'est avéré encore très actifs à 700°C, nous avons jugé utile d'étudier sa stabilité en fonction du temps à cette même température. Les courbes illustrées sur la figure 6 présentent l'évolution de la réactivité du solide(NA2).

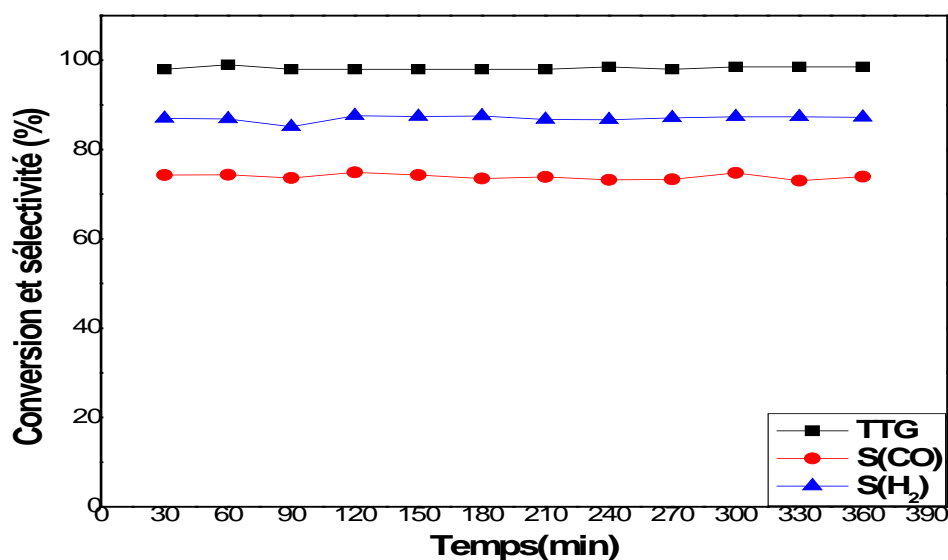


Figure 7 : Etude de la stabilité du catalyseur NA2 à 700°C en fonction du temps.

Comme nous le pouvons constater, le catalyseur NA2 offre des performances catalytiques remarquables à 700°C même après une durée de travail de 4h30.

Ce résultat dénote une grande stabilité de cet échantillon et par conséquent une grande résistance au phénomène de frittage dans des conditions sévères de travail ($T=700^{\circ}\text{C}$). La stabilité élevée observée pour le catalyseur NA2 serait probablement liée à la dispersion élevée des sites actifs de Ni° générés par un séchage uniforme lors du processus d'évaporation sous un rayonnement micro-ondes.

En conclusion, le séchage sous micro-onde confère une dispersion élevée et une grande stabilité au catalyseur NA2.

Conclusion

L'étude de la réactivité en VRM réalisée sur les catalyseurs à 10%NiO/ Al_2O_3 nous a conduits à la conclusion que la méthode de préparation influence fortement les performances catalytiques. Le séchage sous rayonnement micro-ondes permet de stabiliser les particules métalliques actives Ni° dans des conditions sévères de réaction. De plus, ce mode de séchage induit lors de l'étape d'évaporation, des particules de nickel uniformément réparties existant sous forme de petits grains homogènes fortement dispersés.

Références bibliographiques

- [1] L.H.Bartholomew, R.B.Pannel,R.W.Fowler. *J.Catal.* **79** (1983) 79.
- [2] J.G.Mc Carty, H.Wise. *J.Catal.* **57** (1979) 406.
- [3] A.Fonseca, E.M..Assaf. *J.Powder. Sources* **142** (2005) 154.
- [4] N. Salhi, Etude de catalyseurs à structure déifée à base de nickel et d'aluminium actifs dans les réactions $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ et CH_4/CO_2 , Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, Alger (2006).
- [5] M. Belacel, Préparation de catalyseurs à base de nickel actifs dans la réaction de reformage du méthane : nouvelles méthodes de préparation, Thèse de Magister, USTHB, Alger(2011).
- [6] H.Zabovà, J.Sobek, V.Cirkva, O.Solcova, S.Kment, M .Hàjek, *Journal of State Chemistry* **182**(2009)3387.
- [7] O.Bergadà , E.Boix,P.Salarge, Y.Cesteros , F. Medina,J.Sueiras. *Appl Catal A: Gen* **368**(2009) 163.
- [8] C.Laporte , A.Oussaid, B.Garrigues , C.R.Acad.Sci. Paris, Serie Ilc, Chimie/Chemistry **3**(2000)321
- [9] P.Reubroycharoen, T.Vitidsant, Y.Liu, G.Yang, N.Tsubaki, *J. Catal Communication* **8** (2007)375.
- [10] B.S.Barros, D.M.A.Melo, S.Libs,A.Kiennemann, *Appl Catal A:General* **378**(2010) 69.
- [11] P.Ganguly, G-Demazeau, J.M.Dance, P.Hagenuller. *Sol. State Commun.* **73** (1990) 617.
- [12] C. Petit, A.Kiennemann, P.Chaumette, O.Clause. Brevet U.S.**5447705** (1995) IFP.
- [13] S. Ayab, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, K. Eguchi. *Appl. Catal A: General* **241** (2003) 261.
- [14] E. Kikuchi, Y. Nemoto, M. Kajiwara, S. Uemiya, T. Kojima. *Catal. Today* **56** (2000) 75.
- [15] S. Freni, G. Calogero, S. Cavallaro. *J. Power Sources* **87** (2000) 28.
- [16] J.N.Hart, Y.B.Cheng, G.P.Simon, L.Spiccia, *Sol.Energy.Mter.Sol.Cells* **91**(2007)6.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de notre travail était la recherche et la mise au point de catalyseurs suffisamment actifs et sélectifs pour la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau. Notre choix s'est porté sur des catalyseurs supportés à base de nickel NiO/ γ -Al₂O₃ qui continuent à susciter une attention assez particulière dans la réaction de vaporeformage du méthane. Notre but était donc de préparer des catalyseurs avec une meilleure dispersion de l'élément Ni^o considéré comme étant responsable de l'activation du méthane et de la grande sélectivité en produits de réaction. Cette dispersion a pour but de contrôler la taille des particules et de limiter leur agglomération vers un dépôt carboné.

Nous avons synthétisé deux catalyseurs NiO/ γ -Al₂O₃ à 10% en nickel par imprégnation humide en utilisant des sels de nitrates de nickel dans une solution aqueuse puis combinée respectivement à un séchage conventionnel (sur plaque chauffante) (NA1) ou à un séchage sous rayonnements micro-ondes (NA2). Les solides obtenus ont été calcinés à 700°C puis caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyse telles que : la spectroscopie infrarouge (FTIR), l'analyse thermogravimétrique (ATG-DTG), la diffraction des rayons X (DRX), la mesure des aires spécifiques (BET) et la microscopie électronique à balayage (MEB). L'activité catalytique de nos matériaux a été évaluée dans la réaction de vaporeformage de méthane entre 500 et 700°C après un traitement réducteur sous atmosphère d'hydrogène à 500°C/1h.

Au terme de cette étude, certaines conclusions ont été tirées :

- Les analyses ATG-ATD effectuées sur un gel de l'ambiante à 500°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/ min a montré les nitrates sont complètement décomposés à la température de calcination retenue dans nos conditions de préparation (700°C).
- La spectroscopie infra-rouge a mis clairement en évidence des bandes de vibration caractéristiques des différentes phases présentes dans les systèmes et identiques pour NA1 et NA2.
- La diffraction des rayons X, effectuée sur nos catalyseurs, a montré que le séchage sous irradiation micro-onde améliore nettement la cristallinité du solide catalytique.

- L'analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a mis clairement une meilleure distribution des particules de NiO à la surface de l'alumine lorsque le séchage est effectué sous un rayonnement micro-ondes. Le séchage conventionnel induit quant à lui une agglomération de particules.
- La surface BET obtenue pour le catalyseur ayant subi un séchage sous irradiations micro ondes est plus élevée que celle obtenue avec le catalyseur séché sur une plaque chauffante.
- Les catalyseurs libèrent suffisamment de sites actifs de Ni⁰ pour une température de réduction de 500°C/1h.
- Les catalyseurs sont actifs dès les basses températures (500°C).
- Les performances catalytiques les plus élevées ont été obtenues avec le catalyseur NA2 séché sous micro-ondes entre 500°C et 650°C.
- A 700°C, le rapport H₂/CO proche de la valeur 3 a été obtenu avec les deux catalyseurs NA1 et NA2.
- Le séchage sous micro-onde générerait après réduction, des particules métalliques Ni⁰ fortement dispersées sur le support gamma alumine. Cette forte dispersion confère aux particules de nickel une forte stabilité ainsi qu'une grande activité.

Cette étude a montré l'intérêt de l'utilisation du séchage des systèmes catalytiques NiO/ γ -Al₂O₃ sous irradiations micro-ondes dans la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau en gaz de synthèse (CO + H₂). Une conclusion forte intéressante ressort de ce travail, à savoir les propriétés catalytiques obtenues avec le catalyseur séché sous micro-ondes. Cette piste est particulièrement intéressante et mérite d'être exploitée pour une application industrielle qui aura certainement un impact positif sur la diminution voir la suppression du dépôt de coke.

Annexe :
Techniques
expérimentales et
procédures

I. Introduction

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

Nous allons décrire dans ce chapitre les produits utilisés pour la préparation des différents catalyseurs ainsi que les techniques d'analyse physico-chimiques utilisés pour la caractérisation de ces solides comme l'analyse gravimétrique (ATG), la diffraction des Rayons X (DRX), la microscopie à balayage (MEB), la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse texturale (BET).

II. Produits utilisés

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

Tableau 1: Produits utilisés

Produits	Formule	Pureté (%)	Marque
Nitrates de nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98	Merck
Oxyde d'Alumine	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	Panreac

III. Techniques de caractérisations

III.1 Analyse thermique

L'analyse thermique a pour objet la caractérisation des produits et matériaux par l'étude de leurs propriétés ou changement d'état en fonction de la température et du temps.

III.1.1 Analyse thermogravimétrique

La plupart des phénomènes physiques, chimique ou physico-chimiques se caractérisent par des variations des masses des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à un changement de la température. La thermogravimétrie est donc basée sur la mesure et l'enregistrement de la variation de masse de l'échantillon au cours de son chauffage suivant une loi de chauffe précise entre la température ambiante et 900°C.

III.1.2 Thermogravimétrie différentielle (DTG)

La thermogravimétrie différentielle permet d'étudier les transformations internes des échantillons ou les réactions de l'échantillon avec l'extérieur, le transfert de masse étant associé à une libération ou une absorption d'énergie.

La méthode DTG est une technique dans laquelle la différence de température entre une substance et un matériau de référence est mesurée comme une fonction de la température. La substance et le matériau de référence sont soumis à un même programme de température contrôlée. Comme résultat on reçoit une information énergétique sur l'échantillon qui renseigne sur les réactions de l'échantillon avec le milieu extérieur mais aussi sur ses transformations structurales internes.

Le principe de la méthode DTG consiste à chauffer dans une enceinte de température programmée un échantillon actif et un échantillon témoin, en générale inerte, disposé symétriquement. Un dispositif à thermocouple mesure la différence de la température entre les deux échantillons. En l'absence de réactions ou de transformations, l'écart de température est faible et régulier : c'est la ligne de base. Lorsqu'une transformation de l'échantillon actif intervient, elle met en jeu une quantité d'énergie et sa température s'écarte alors de celle du témoin. La température différentielle ΔT est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps t .

L'analyse thermogravimétrique de notre échantillon a été réalisée dans les conditions suivantes :

- $m = 31.1362\text{mg}$.
- montée = 5°C/min (de l'ambiante à 1000°C sous air).

III.2 Spectroscopie Infra- Rouge a Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infra-rouge est une méthode spectrale couramment utilisée en

catalyse. En effet, elle permet de caractériser ou d'identifier les fonctions d'un produit catalytique, de vérifier sa pureté par absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger.

Pour préparé l'échantillon, une quantité de 1mg de catalyseur est mélangée avec 100mg d'un liant KBr, puis le mélange est comprimé sous forme de pastille. Le liant utilisé pour la spectroscopie (F.T.I.R) doit être pur et transparent.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur un spectromètre de type Perkin- Elmer, couplé à un ordinateur permettant l'enregistrement et le stockage des spectres ainsi que leur traitement. La figure (figure III.2) décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de fourrier.

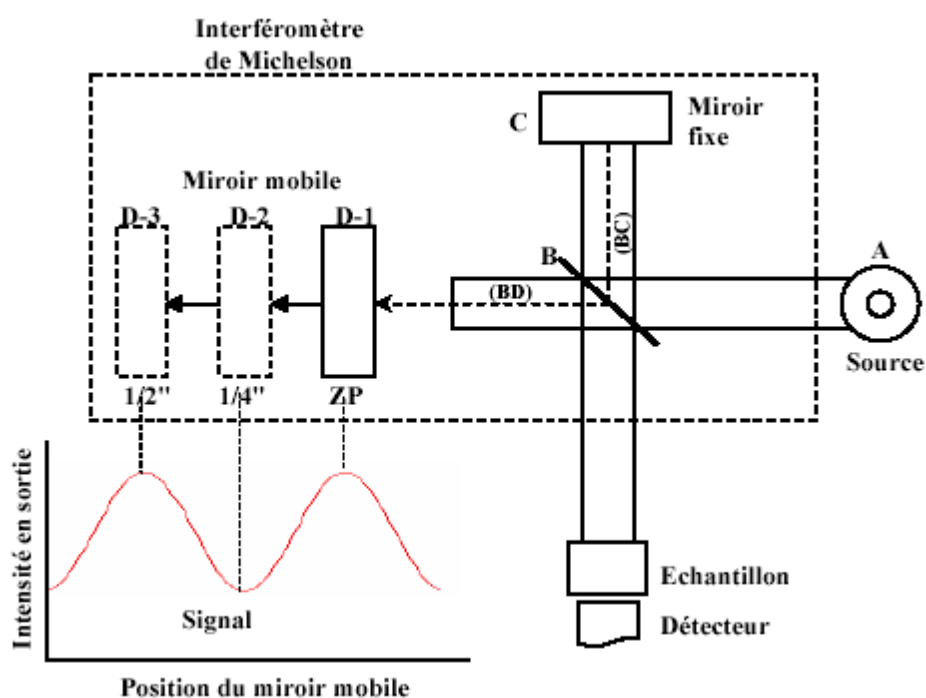


Figure III.2 : Schéma d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier.

III.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

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

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

Avec :

θ : Angle de Bragg.

λ : Longueur d'onde (Å).

d_{hkl} : Distance inter réticulaire.

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

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

III.4 Microscopie électronique à balayage (MEB).

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

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

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

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

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

La surface spécifique d'un absorbant est l'un des paramètres les plus importants pour un catalyseur. Cette dernière est déterminée à l'aide de la théorie de B.E.T (Brunaire, Emmet et Teller) d'après l'isotherme d'absorption d'un solide. Le principe de cette méthode est basé sur le phénomène d'absorption physique d'un gaz (N_2) par un échantillon solide à une température voisine du point d'ébullition de ce gaz. La détermination de la quantité de gaz adsorbé nécessaire pour la surface de l'échantillon à analyser d'une couche monomoléculaire, permet de calculer la surface du solide :

Avec :

$$S = \sigma N v_0 / A$$

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

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

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

- A : masse atomique de l'azote.

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

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

Où :

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

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

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

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

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

La représentation graphique de $P/v (P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 est une droite pour des valeurs comprises entre 0.05 et 0.35. A partir de la droite, de pente $(C-1)/v_0C$ et d'ordonnée à l'origine $1/v_0C$, on peut calculer v_0 , la constante C et donc la surface S_{BET} .