

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

Spécialité: Chimie Organique Appliquée

Par M^{lle} MESSAOUDI Hassiba

Thème

***Propriétés et réactivités des matériaux de
structure spinelle***

Soutenu publiquement le 06 /07/ 2011, devant le jury composé de:

Mme A. BARAMA	Professeur	à l'U.S.T.H.B	Président
M^r A. DJAIDJA	Maitre de Conférences A	à l'U.M.M.T.O	Directeur de thèse
M^r M. TRARI	Professeur	à l'U.S.T.H.B	Examineur
M^{me} S. DELLAH	Maitre de Conférences A	à l'U.M.M.T.O	Examineur
M^r R. CHEBOUT	Maitre de Recherche B	C.R.A.P.C	Invité

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique (LMCCCO), à la faculté de chimie de l'USTHB, sous la direction de Monsieur A.Djaidja, Maître de conférences à l'UMMTO.

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

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Monsieur A. Djaidja, pour avoir bien voulu m'encadrer, pour avoir inspiré et suivi avec intérêt ce travail, pour son efficacité et ses conseils toujours très précieux. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie chaleureusement Madame A.Barama, Professeur à l'USTHB et directrice du laboratoire LMCCCO, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, pour ses conseils scientifiques, ses qualités humaines et pour l'honneur qu'elle me fait en président le jury de ce mémoire.

Je remercie également Madame S.Dellah, maître de conférences à l'UMMTO, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce mémoire.

Je remercie aussi Monsieur M.Trari, Professeur à l'USTHB, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur R.Chebout pour l'honneur qu'il me fait en acceptant mon invitation. Je le remercie aussi d'avoir contribué à la réalisation de ce travail et de m'avoir fait profiter de son expérience scientifique, pour son soutien moral, son humour et son caractère activant.

Mes chaleureux remerciements vont également à tous mes amis : Samira et Hafida et mes collègues du laboratoire.

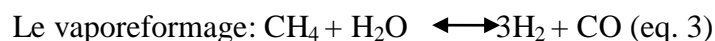
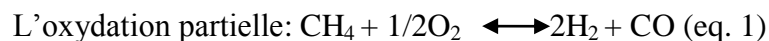
Introduction Générale

Les problèmes écologiques actuels sont très liés au réchauffement de la planète, principalement dû aux émissions des gaz à effet de serre notamment le méthane (CH₄) et le dioxyde de carbone (CO₂). Par conséquent, l'utilisation de sources énergétiques avec moins d'émission polluante est devenue indispensable. Le gaz naturel semble être la solution adéquate à ce problème du fait qu'il présente plusieurs avantages sur les plans économiques et écologiques.

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.

La valorisation directe du méthane se résume en sa transformation en éthane et en éthylène (couplage oxydant du méthane) et son oxydation en méthanol et en formaldéhyde. Cependant, ces procédés restent peu développés car les rendements obtenus sont encore insuffisants pour des applications industrielles. Par contre, la conversion indirecte du méthane, qui passe en premier lieu par sa transformation en gaz de synthèse (CO+H₂), est la voie la plus utilisée dans l'industrie pour la production de nombreux produits : méthanol, alcools supérieurs, les aldéhydes, acides carboxyliques, les hydrocarbures.....etc.

Les procédés généralement employés pour la transformation du méthane en gaz de synthèse utilisant respectivement l'oxygène (eq.1), le dioxyde de carbone (eq. 2) et la vapeur d'eau (eq. 3) comme agents oxydants sont :



La réaction d'oxydation partielle du méthane a attiré plus d'attention car elle est la plus simple à mettre en œuvre grâce à sa grande exothermicité et elle conduit à un rapport H₂/CO proche de 2 convenable pour la production du méthanol et à la réaction de Fischer Tropsch. Ceci n'est pas le cas, pour le reformage sec et le vaporeformage du

méthane. En effet, ces réactions sont très endothermiques et conduisent à des rapports H_2/CO , de 1 et 3 respectivement, moins utilisés dans les applications industrielles.

Plusieurs systèmes catalytiques ont été étudiés dans les réactions de reformage du méthane. Ils sont principalement à base de métaux nobles (Rh, Ru, Pd, Pt, Ir) et à base de métaux de transition (Ni, Fe, Co). Parmi ces métaux, le nickel est l'élément privilégié à cause de sa bonne activité et son coût relativement bas. Cependant, les catalyseurs à base de nickel présentent l'inconvénient de se désactiver au cours du temps par la formation de coke, ce dernier est favorisé par le frittage de l'espèce active. Afin d'y remédier à ce problème, le développement de nouveaux matériaux où le nickel est incorporé dans des structures bien définies, a été suggéré.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation, la caractérisation et à l'étude de la réactivité des catalyseurs de structure spinelle $MgAl_2O_4$, $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$ et 10%Ni/ $MgAl_2O_4$, dans la réaction d'oxydation partielle du méthane. L'influence de plusieurs paramètres sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques de ces matériaux a été également visualisée.

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous donnerons un aperçu bibliographique sur le gaz naturel, sa valorisation par différents procédés ainsi que les principaux catalyseurs utilisés dans les réactions de reformage du méthane.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des méthodes de préparation des différents catalyseurs et des techniques d'analyse utilisés au cours de ce travail.

Les résultats issus de l'étude de la réactivité des systèmes préparés et leurs discussions feront l'objet du chapitre III.

Enfin, le quatrième chapitre exposera les résultats des caractérisations effectuées à nos solides après tests catalytiques.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Sommaire

I.1. Introduction	3
I.2. Sources d'énergie	3
I.3. Gaz naturel	4
I.3.1. Réserves de gaz naturel	4
I.3.2. La consommation du gaz naturel	5
I.3.3. Production du gaz naturel	6
I.3.4. Utilisation du gaz naturel	7
I.4. Valorisation du gaz naturel	7
I.4.1. Valorisation directe du méthane	7
I.4.2. Valorisation indirecte du méthane	8
I.5. Différentes voies de transformation du méthane en gaz de synthèse	9
I.5.1. Vaporeformage du méthane	9
I.5.2. Reformage sec du méthane	11
I.5.3. Oxydation partielle du méthane	12
I.5.3.1. Catalyseurs d'oxydation partielle du méthane	13
I.5.3.1.1. Catalyseurs à base de nickel	13
I.5.3.1.2. Catalyseurs à base de métaux nobles	14
I.6. Désactivation des catalyseurs	15
I.6.1. Désactivation du catalyseur par frittage	15
I.6.2. Désactivation par le dépôt de coke	15

I.7. Catalyseurs de structures bien définies utilisés pour le reformage du méthane	17
I.7.1. Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)	17
I.7.2. Pérovskites (ABO₃)	19
I.7.3. Spinelle (AB₂O₄)	21
I.8. Objectif du travail	24
Références Bibliographiques	25

I.1. Introduction :

L'augmentation régulière de la consommation mondiale d'énergie nous pousse à prendre conscience des défis énergétiques et environnementaux. En effet, la population mondiale augmente ainsi que le développement des pays et si le comportement humain ne change pas, les réserves en énergie et surtout d'origine fossile s'épuisent de plus en plus vite. De plus, cette consommation excessive d'énergie d'origine fossile est la cause principale de la pollution atmosphérique, en particulier, le rejet des gaz à effet de serre comme le CH₄ et le CO₂. Ceci provoque une augmentation de la température atmosphérique et un dérèglement climatique. De ces faits, une nouvelle pensée de production d'énergie propre est plus qu'obligatoire pour concurrencer les anciennes voies de production d'énergie.

I.2. Sources d'énergie :

En 2004, la demande mondiale en énergie primaire reposait à 81% sur les trois grands combustibles fossiles : le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Pour cette année, la production de pétrole représente 35% contre 25% pour le charbon et 21% pour le gaz naturel. Si l'on ajoute l'énergie nucléaire à ces trois ressources (6%), on constate que la production d'énergie mondiale dépendrait à 87% de ressources non renouvelables. Le **tableau (I.1)** représente l'évolution de la production en énergie primaire entre 1971 et 2004 et un scénario de référence pour l'approvisionnement en énergie primaire dans le monde entre 2015 et 2030 [1,2].

Tableau I.1: Approvisionnement en énergie primaire [1].

Energie primaire	1971	1990	2004	2015	2030
	%	%	%	%	%
Charbon	25	25	25	26	26
Pétrole	43.9	36	35	34	33
Gaz	16	19	21	21	23
Nucléaire	1	6	6	6	5
Hydraulique	2	2	2	2	2
Biomasse et déchets	12	11	10	10	10
Autres renouvelables	0.1	0.6	0.5	1	1

D'après ces données, la consommation énergétique ne peut que croître, pour deux raisons :

- l'accroissement accéléré de la population.
- les pays en voie de développement ne peuvent élever leur niveau de vie qu'en augmentant notablement leur consommation énergétique.

I.3. Gaz naturel:

Le gaz naturel est considéré comme étant la troisième source d'énergie dans le monde après le pétrole et le charbon. Il est présent dans des gisements souterrains, il se compose majoritairement du méthane (jusqu'à 90%), d'éthane (C_2H_6), du propane (C_3H_8) et du butane (C_4H_{10}) ainsi que d'autres constituants non hydrocarbonés tels que : l'azote (N_2), le sulfure de dihydrogène (H_2S), le dioxyde de carbone (CO_2), l'hélium (He) et la vapeur d'eau.

I.3.1. Réserves de gaz naturel :

Les ressources de gaz naturel sont très abondantes à travers le monde. Leur répartition (en 2006) est illustrée sur la **figure (I.1)**.

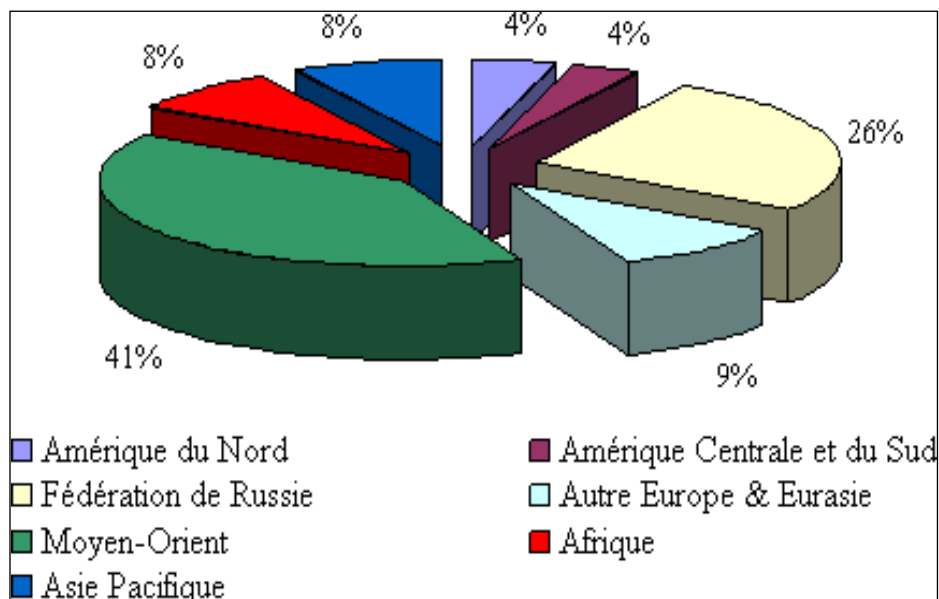


Figure I.1: Répartition des réserves de gaz naturel en 2006 [2].

Les pays de l'Ex Union soviétique et du Moyen-Orient se partagent plus de 65% des réserves mondiales de gaz naturel (respectivement 26% et 41% en 2006).

Les réserves mondiales de gaz naturel ont plus que doublé au cours des vingt dernières années et s'élevaient à 181.5 milliers de milliards de mètres cubes fin 2006. Il est important de signaler qu'une quantité significative du gaz naturel reste encore à découvrir.

I.3.2. La consommation du gaz naturel :

Le gaz naturel, comme source d'énergie, représente près du quart de la consommation énergétique mondiale. Cette consommation a considérablement augmenté au cours des 40 dernières années. La **figure (I.2)** montre l'évolution de la consommation en gaz naturel entre 1965 et 2006.

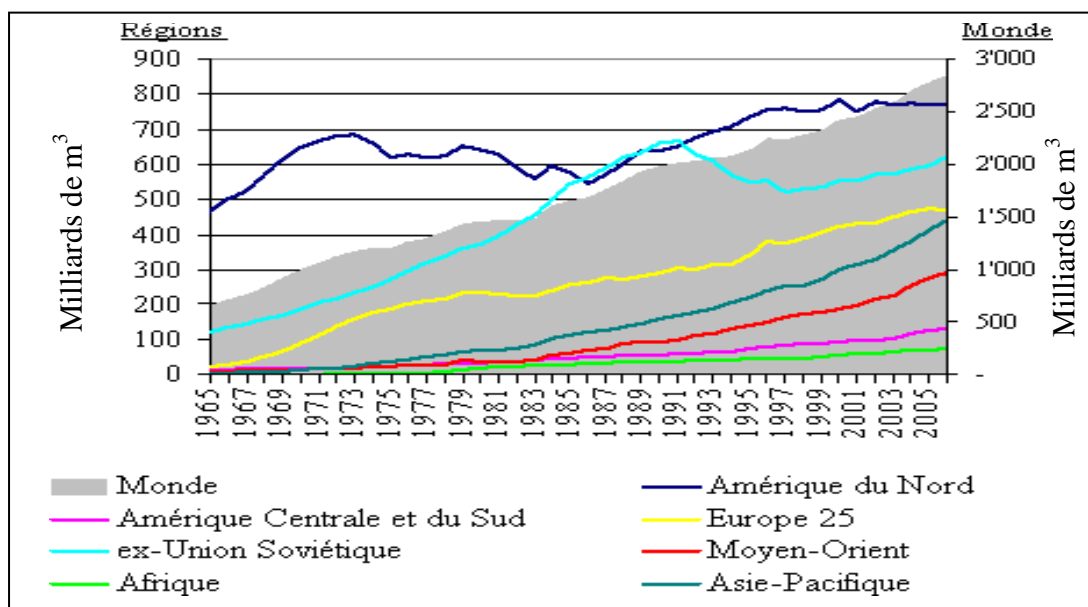


Figure I.2: Consommation du gaz naturel entre 1965 et 2006 [2].

La consommation mondiale en gaz naturel a atteint environ 2850 milliards de mètres cubes pendant l'année 2006. Pour cette année, l'Amérique du Nord et l'ex Union soviétique ont consommé ensemble environ 49% de la quantité globale du gaz naturel. Pour l'Europe, la consommation a été de 16.3%. Pour l'Afrique, la consommation en gaz naturel reste faible par rapport aux autres régions. Le taux de croissance était de 2.5% entre 2005 et 2006.

I.3.3. Production du gaz naturel :

En 2006, la production mondiale en gaz naturel était de 2865 milliards de mètres cubes avec un taux de croissance égal à 3%. Ce taux est un peu supérieur au taux moyen (2,3%) obtenu pour la période 1990-2005. Pour cette année (2006), les principaux pays producteurs de cette matière étaient la Fédération de Russie et les Etats-Unis avec respectivement 21.3% et 18.5% de la production mondiale. D'autres états ont affiché également une production remarquable, le cas du Canada (6.5%), de l'Iran (3.7%), de la Norvège (3%), de l'Algérie (2.9%), du Royaume-Uni (2.8%), de l'Indonésie (2.6%), de l'Arabie Saoudite (2.6%) et des Pays-Bas (2.2%) [2]. La production de ces dix pays représente pratiquement les deux tiers de la production mondiale de cette source d'énergie.

La figure (I.3) illustre la production du gaz naturel en milliards de mètres cube sur la période 1970-2006 pour différentes régions.

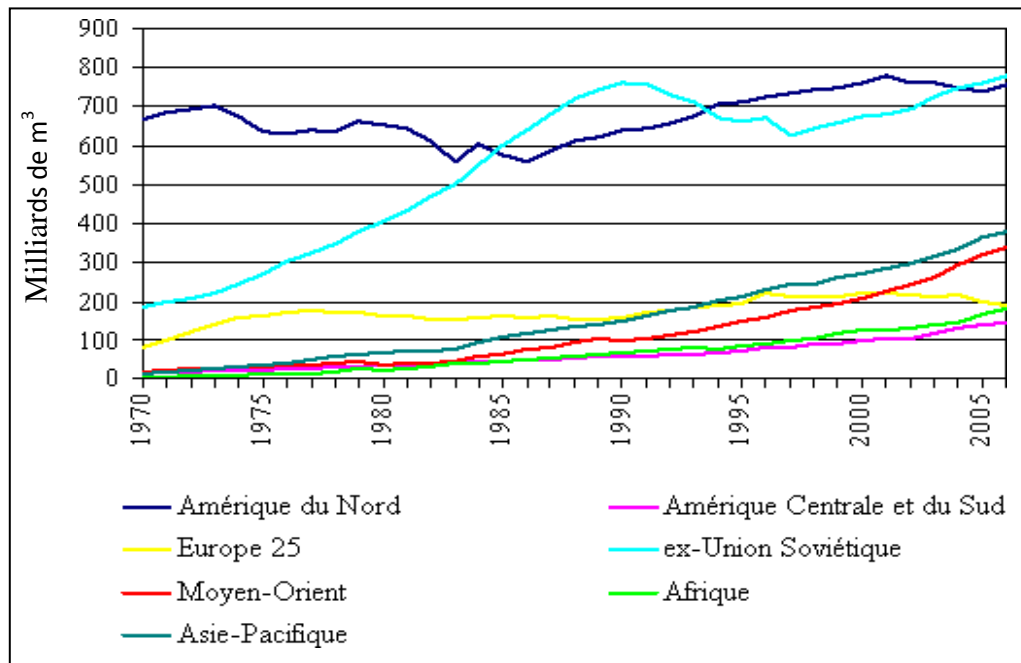


Figure I.3: Production mondiale du gaz naturel pour la période 1970-2006 [2].

I.3.4. Utilisation du gaz naturel :

L'utilisation du gaz naturel (composé essentiellement du méthane) dépend de son prix, de sa localisation et du besoin en produits dérivés obtenus à partir du méthane [3]. Il est généralement utilisé comme source de la chaleur et comme combustible pour les automobiles en tant que gaz naturel liquéfié (G.N.L) ou indirectement dans les piles à combustibles après sa transformation en hydrogène [4].

I.4. Valorisation du gaz naturel :

En plus des utilisations citées auparavant, le gaz naturel est considéré comme étant une matière première dans l'industrie chimique et pétrochimique. 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. Valorisation directe du méthane :

Plusieurs procédés de valorisation directe du méthane ont été étudiés mais restent, cependant, peu développés à cause de leurs faibles rendements. Parmi ces procédés, on cite la conversion du méthane en éthane et en éthylène (couplage oxydant du méthane) [5] et son oxydation en méthanol et en formaldéhyde [6]. Pour avoir de bons rendements, des températures de réaction très sévères ($>700^{\circ}\text{C}$) sont nécessaires. Mais, les produits de la réaction formés dans ce cas (C_2H_6 , C_2H_4 , méthanol, formaldéhyde) sont beaucoup plus réactifs que le méthane et l'utilisation des conditions assez sévères favorisent leur oxydation totale en CO_2 [7]. Les principaux produits de la conversion directe du méthane présentant un intérêt industriel sont représentés sur la **figure (I.4)**.

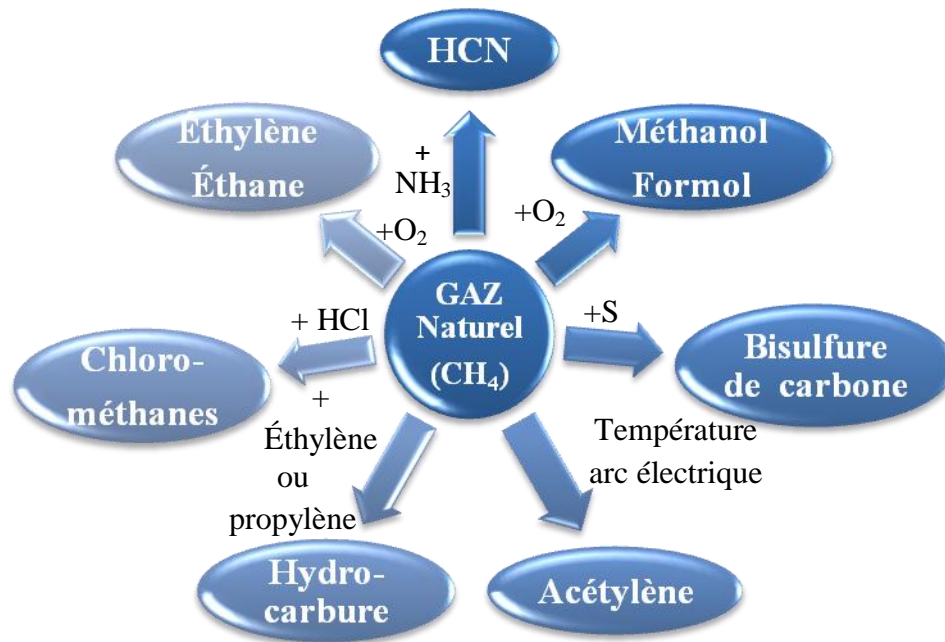


Figure I.4: Différentes voies de valorisation directe du méthane [8].

I.4.2. Valorisation indirecte du méthane :

La valorisation indirecte du gaz naturel passe par plusieurs étapes dont la première est sa transformation en gaz de synthèse (CO, H₂), en rapports H₂/CO convenables pour les applications désirées, suivie de la réaction de ce dernier pour former le méthanol (alcools) ou des hydrocarbures supérieurs. Le succès de ce procédé est lié d'une part, à la facilité de transformer le méthane en gaz de synthèse et d'autre part, à la multiplicité des produits synthétisables à partir de ce mélange.

Un autre intérêt du gaz de synthèse est que l'hydrogène peut être séparé du mélange ensuite utilisé comme matière de base dans l'industrie chimique (synthèse de l'ammoniac), dans l'industrie pétrochimique (raffinage) ou bien dans les piles à combustibles.

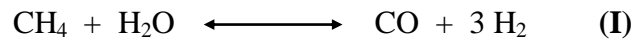
I.5. Différentes voies de transformation du méthane en gaz de synthèse :

Comme nous l'avons déjà cité, la valorisation indirecte du méthane passe d'abord par la formation du gaz de synthèse. Ce dernier est produit par les réactions suivantes : le vaporeformage, reformage sec et l'oxydation partielle du méthane. Avec ces procédés, le rendement en hydrogène atteint 95%, alors que seulement 2% en H₂ est obtenu par électrolyse.

I.5.1. Vaporeformage du méthane :

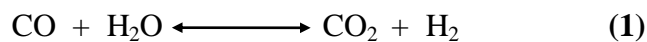
La réaction de vaporeformage du méthane (VRM), représentée par l'équation (I), n'est possible thermodynamiquement qu'à des températures supérieures à 889K.

($\Delta G^\circ_{298K} = +145 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta G_{1073K} = -25 \text{ kJ.mol}^{-1}$).



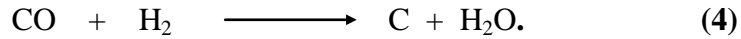
Bien qu'il soit fortement endothermique ($\Delta H^\circ_{298K} = +206 \text{ kJ.mol}^{-1}$), ce procédé reste très employé pour la production d'hydrogène. Le rapport H₂/CO obtenu est élevé (>2) et peut répondre à un besoin croissant d'hydrogène, notamment dans l'hydrotraitement des fractions diesel pour la diminution des composés aromatiques ou pour le fonctionnement des piles à combustibles [8].

Dans les conditions de vaporeformage du méthane et surtout en présence d'un excès d'eau, le monoxyde de carbone et l'eau réagissent pour former le dioxyde de carbone et l'hydrogène selon la réaction de conversion du gaz à l'eau (I) (Water Gas Shift):



Ce procédé est très intéressant sur le plan industriel, mais, il présente cependant, certains inconvénients qui sont principalement la production du gaz de synthèse avec un rapport supérieur à celui souhaité pour la réaction de Fischer Tropsch (H₂/CO = 2). Cette réaction consiste à la réduction catalytique des oxydes de carbone par l'hydrogène pour les convertir en hydrocarbures supérieurs. De plus, l'existence des réactions secondaires, pour ce procédé, défavorise la production du gaz de synthèse et conduit à

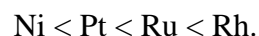
la formation du carbone. Ces réactions sont principalement : de Boudouard (2), de dissociation du méthane (3) ou de formation d'eau à partir du gaz de synthèse (4).



Les catalyseurs les plus utilisés pour cette réaction sont à base de nickel. Il a été observé que le catalyseur NiAl_2O_4 montre une grande activité et stabilité contre le frittage pour la réaction de reformage du méthane à la vapeur [9]. Le même résultat a été observé pour le catalyseur $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$, ce qui est certainement dû à la forte interaction entre le nickel et MgAl_2O_4 [10]. Malgré que cet élément favorise la formation du coke, principal poison des sites actifs du catalyseur, il présente l'avantage d'être actif et moins coûteux par rapport aux métaux nobles généralement utilisés.

D'autres travaux ont été réalisés dans le but de visualiser l'effet du support. Pour cela, plusieurs supports ont été testés. Par exemple, pour le rhodium, des études ont montré que le meilleur rendement en gaz de synthèse et la plus grande stabilité catalytique sont obtenus avec le support Al_2O_3 par rapport à TiO_2 et à SiO_2 [11].

Dans une autre étude réalisée par Kusakabe et coll [12], le système 10% $\text{Ni/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1$) a été testé dans ce procédé à des températures de réaction comprises entre 500 et 800°C. D'après les résultats de cette étude, le catalyseur 10% $\text{Ni/Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ présente la plus grande conversion en méthane entre 500 et 600°C. Il a été aussi montré à travers ce travail que le remplacement du nickel par les métaux nobles Pt, Ru et Rh conduit à des résultats satisfaisants. Les meilleures performances catalytiques ont été obtenues avec le catalyseur 10% $\text{Rh/Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$; la conversion de CH_4 atteint 28.1% à 500°C. L'ordre relatif croissant de l'activité catalytique selon le métal utilisé est comme suit :



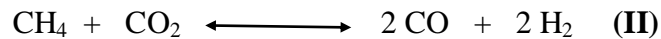
L'utilisation des métaux nobles comme promoteurs pour le catalyseur $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ a été aussi étudiée. De très bons rendements en hydrogène, obtenus par vaporeformage du méthane, ont été observés [13]. Le catalyseur $\text{Co-Pt/Al}_2\text{O}_3$ a présenté les meilleures

performances; une grande conversion du méthane et un rapport de gaz de synthèse (CO+H₂) riche en hydrogène ont été obtenus à Tr = 750°C.

Une étude très récente, menée par X.Zhai et coll [14], sur le catalyseur Ni_{0.5}Mg_{2.5}AlO₉, 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-Al₂O₃ et Ni/ZrO₂-Al₂O₃, 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.

I.5.2. Reformage sec du méthane :

La réaction de reformage du méthane par CO₂ (RMC), traduite par l'équation (II), est très endothermique ($\Delta H^{\circ}_{298K} = +247 \text{ K.J.mol}^{-1}$). Cette réaction est favorisée thermodynamiquement pour des températures supérieures à 915K ($\Delta G^{\circ}_{298K} = +173 \text{ K.J.mol}^{-1}$ et $\Delta G_{1073K} = -27 \text{ K.J.mol}^{-1}$)



La composition du gaz de synthèse obtenu lors de cette réaction correspond à un rapport H₂/CO égal à 1. Cette réaction réduit également la quantité de CO₂ dans l'atmosphère, gaz à effet de serre.

Plusieurs chercheurs ont étudié ce procédé sur différents catalyseurs, les plus utilisés sont à base de métaux de transition (groupe VIII). Des résultats très satisfaisants ont été obtenus à 780°C et à pression atmosphérique : une sélectivité en gaz de synthèse d'environ 90% avec de grandes conversions de CH₄ et CO₂ (plus de 85%) [15, 16]. L'inconvénient majeur de ces catalyseurs est leur désactivation au cours de la réaction due généralement à la déposition du carbone provenant de la réaction de Boudouard (2) ou de la décomposition du méthane (3). Les meilleures performances catalytiques (grandes activités et stabilités et faible déposition du carbone) ont été obtenues sur des catalyseurs à base de métaux nobles [17, 18]. De même, des études sur l'effet du support, réalisées sur différents catalyseurs supportés pour la même réaction [19- 21], ont donné le classement des supports par ordre d'activité suivante:

- Phase active platine (Pt): $\text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$ [19].
- Phase active rhodium (Rh): $\text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{MgO}$ [20].
- Phase active nickel (Ni): $\text{SiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{TiO}_2$ [21].

Guo et coll [22] ont étudié un catalyseur à base de nickel supporté sur le spinelle MgAl_2O_4 . Ce système a montré une grande stabilité, plus de 55 heures de réactivité sans aucune désactivation enregistrée. Ces performances catalytiques sont beaucoup plus satisfaisantes que celles obtenues avec les catalyseurs $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni}/10\%\text{MgO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Il a été aussi montré par certains chercheurs [23] que l'ajout de l'or (Au) au catalyseur $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ améliore l'activité catalytique et réduit la formation du carbone.

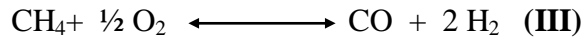
Dans un autre travail [24, 25] réalisé sur des supports de catalyseurs à base de nickel, les oxydes mixtes à base de zirconium ont montré de très grandes performances catalytiques avec une très bonne stabilité en reformage du méthane par CO_2 . Par exemple, le catalyseur $5\%\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ est stable pendant plus de 50 heures de réaction. L'ajout de promoteurs (Ce, La, K) à ces catalyseurs améliore nettement l'activité et la stabilité catalytiques.

L'utilisation des catalyseurs à base de nickel de structures bien définies, en particulier les pérovskites et les spinelles, a été aussi visualisée en reformage sec du méthane [26-28]. S.M. De Lima et coll [29] ont étudié les systèmes $\text{LaNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ préparés par la méthode sol-gel. Ils ont trouvé que le catalyseur le plus performant est celui possédant le rapport $\text{Ni}/\text{Al}=1$. Ils ont également constaté que la substitution du Lanthane (La) par le calcium (Ca) augmente l'activité catalytique et la résistance à la déposition du carbone. Des résultats similaires ont été observés avec des catalyseurs de structure pérovskite $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ [30].

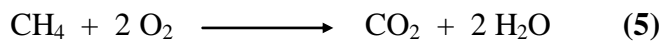
I.5.3. Oxydation partielle du méthane :

La réaction d'oxydation partielle du méthane (OPM), représentée par l'équation (III), est plus facile à réaliser que le vaporeformage et le reformage sec du méthane. Ce procédé présente l'avantage d'être très exothermique ($\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -44 \text{ K.J.mol}^{-1}$) et aussi thermodynamiquement possible à basses températures ($\Delta G^\circ_{298\text{K}} = -84 \text{ K.J.mol}^{-1}$). De plus, il conduit à un gaz de synthèse avec un rapport

H₂/CO compris entre 1.5 et 2 convenable à de nombreuses synthèses chimiques, en particulier la synthèse de Fischer-Tropsch.



Cependant, cette réaction se trouve généralement en compétition avec l'oxydation totale du méthane (5). Seule la stœchiométrie des réactifs permet de sélectionner entre l'OPM et son d'oxydation totale, cette dernière est plus exothermique ($\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -811 \text{ K.J.mol}^{-1}$) et plus favorisée thermodynamiquement ($\Delta G^\circ_{298\text{K}} = -341 \text{ K.J.mol}^{-1}$).



I.5.3.1. Catalyseurs d'oxydation partielle du méthane:

De nombreux catalyseurs ont été étudiés dans la réaction d'oxydation partielle du méthane, les plus retenus sont à base de nickel, cobalt, fer ou à base de métaux nobles.

I.5.3.1.1. Catalyseurs à base de nickel :

Les premiers travaux sur l'oxydation partielle catalytique du méthane ont été effectués par H.Linder [31] et M.Prettre [32]. Ces auteurs ont montré que la production du gaz de synthèse avec un rapport H₂/CO=2 et en utilisant des catalyseurs à base de nickel supportés, ne peut être réalisée que sous pression atmosphérique et dans le domaine de températures variant de 730 à 930°C. De cette étude, il a été retenu que le nickel métallique est une phase très active pour la production du gaz de synthèse à partir du méthane mais, par contre, favorise la formation de coke. Certains auteurs [33] ont étudié le catalyseur supporté Ni/γ-Al₂O₃, ils ont montré que ce dernier se désactive rapidement au cours de la réaction d'OPM par frittage de la phase active, déposition de coke ou transformation de phases conduisant à une courte durée de vie du catalyseur. Afin d'y remédier à ce problème, Maniecki et coll [34] ont proposé l'ajout de l'or à ce type de catalyseurs. En effet, la présence de cet élément dans le système catalytique Au-Ni/γ-Al₂O₃ mène à une augmentation de la conversion en méthane, de 20% pour Ni/γ-Al₂O₃ à 70% pour Au-Ni/γ-Al₂O₃.

Pour inhiber ou minimiser la formation de coke, plusieurs supports catalytiques ont été étudiés dans la réaction d'OPM. Choudhary et coll [35-37] ont utilisé les oxydes : MgO, CaO, TiO₂, ZrO₂, ThO₂ et UO₂ comme support du nickel. Il a été constaté que les catalyseurs NiO/MgO et NiO/CaO s'avèrent les plus actifs pour des faibles temps de contact. De même, le catalyseur Ni/MgO a été largement étudié dans cette réaction [38,39]. Malgré sa faible réductibilité [40], des résultats très satisfaisants d'activité, de sélectivité et de stabilité catalytique ont été obtenus avec ce catalyseur pour des températures de réaction supérieures à 800°C.

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ont été aussi utilisés comme précurseurs de supports pour les catalyseurs à base de nickel dans l'OPM. Ces matériaux présentent des propriétés intéressantes telles que : la grande surface spécifique, l'effet mémoire et le caractère basique. Takehira et coll [41,42] ont présenté le système Ni/Mg₃AlO comme un bon catalyseur pour la réaction d'OPM.

Dans une étude détaillée, menée par Özdemir et coll [43], sur différents supports contenant le magnésium dans la réaction d'OPM, un ordre décroissant de déposition de carbone a été donné selon la nature du support employé :



Ce résultat indique que l'augmentation de la teneur en magnésium dans le support fait diminuer le dépôt de coke lors de la réaction d'OPM. Les bonnes performances catalytiques de ces solides ont été attribuées à la bonne dispersion de la phase active sur le support.

I.5.3.1.2. Catalyseurs à base de métaux nobles :

Les études réalisées par Green et coll [33] sur des catalyseurs à base de métaux nobles ont montré de bonnes activités et rendements en gaz de synthèse en OPM. Par exemple, la réaction d'OPM sous la pression atmosphérique et à la température 780°C sur ces catalyseurs a conduit à une consommation totale d'oxygène avec une conversion du méthane d'environ 94%. Les sélectivités en monoxyde de carbone et en hydrogène varient entre 97% et 99% pour les métaux Ru, Rh, Ir, Pd, et Pt [17]. Récemment B. Nematollahi et coll [44] ont donné un ordre décroissant de l'activité en OPM selon le type du métal noble supporté sur Al₂O₃-MgO pour des températures de réaction comprises entre 500-700°C : Rh~Ru > Ir > Pt > Pd.

I.6. Désactivation des catalyseurs :

Les catalyseurs à base de nickel restent les plus intéressants pour le reformage du méthane vu leur prix bas et leur activité importante. Le problème majeur rencontré avec ce type de catalyseurs est leur désactivation rapide au cours de la réaction. Cette désactivation peut être liée soit au phénomène de frittage soit à la déposition du coke sur les sites actifs du catalyseur.

I.6.1. Désactivation du catalyseur par frittage :

Le phénomène de frittage est la migration des microcristallites en gros agrégats conduisant à une diminution de la dispersion de la phase active dans le catalyseur sous l'influence de plusieurs paramètres : le temps [45], la température [46] et la nature de la phase active [47]. Donc, c'est une augmentation de la taille des particules métalliques suite à l'accumulation d'atomes ou de molécules. Ce phénomène est accompagné d'une perte de l'activité catalytique. De plus, le frittage conduit à la formation du coke. Il a été cité dans la littérature qu'avec le catalyseur 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 [48].

I.6.2. Désactivation du catalyseur par dépôt de coke:

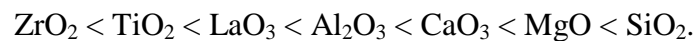
Le dépôt de coke au cours de la réaction de reformage du méthane désactive le catalyseur par recouvrement des sites actifs, ceci empêche le déroulement de la réaction [49]. C. Mirodatos et coll [21] ont montré que la formation du coke en reformage du méthane peut dépendre de nombreux facteurs, dont les principaux sont les suivants :

*** L'effet de la nature et de l'état du métal :**

Dans des travaux ultérieurs [17], il a été établi que Ni et Pd étaient des métaux relativement cokants, alors que les métaux nobles Ir, Pt, Rh et Ru ne présentaient aucun dépôt de carbone dans la réaction de reformage sec du méthane. A l'influence de la nature du métal sur la formation de carbone s'ajoute l'effet de la taille des particules métalliques; plus la taille des particules est importante plus le dépôt de carbone est favorisé. Claridge et coll [50] ont donné un ordre relatif de la formation de coke des éléments différents en OPM comme suit : Ni > Pd >>Rh, Ir, Pt.

***L'effet de la nature du support :**

Puisque les particules métalliques de grandes tailles favorisent le dépôt de carbone, la surface spécifique du support choisi doit être élevée pour que la dispersion initiale du métal soit maximale. Cependant, la surface spécifique du support diminue fortement à haute température car la plupart des oxydes ont tendance à fritter dans ces conditions. Des études menées sur l'iridium [51] et sur le platine [19] ont permis de classer les supports en fonction de leur pouvoir cokant en reformage du méthane par CO_2 (ordre croissant de formation de coke) :

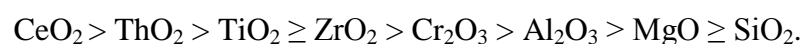


En vaporeformage du méthane, par contre, un autre classement de catalyseurs supportés à base de nickel selon un ordre décroissant de formation de carbone est donné:

***L'effet de l'interaction métal-support :**

L'interaction entre le métal (phase active) et le support est le facteur déterminant de la vitesse d'agglomération des particules métalliques (phénomène de frittage) donc, de l'évolution de la taille et de la dispersion des particules. Ceci se répercute sur la vitesse de déposition du coke, en effet, plus l'interaction entre le support et le métal est forte, moins les particules seront mobiles et moins elles formeront d'agréats cokants.

P. Turlier et coll [52] ont montré que la réductibilité de l'oxyde de nickel supporté est très liée à la nature du support et diminuait selon l'ordre :



Ces chercheurs ont observé une diminution de la dispersion du nickel au cours de la réduction liée à l'interaction métal-support qui influence fortement la taille des particules de l'espèce active. Ce résultat explique les bonnes performances du catalyseur Ni/MgO dans la réaction d'OPM malgré sa faible réductibilité, liées principalement à la bonne dispersion des particules métalliques Ni sur le support MgO due aux fortes interactions métal-support [43].

***L'effet des conditions de réaction :**

Afin de diminuer la formation de coke lors des réactions de reformage du méthane (provenant essentiellement des réactions de Boudouard et de dissociation du méthane), il est possible d'ajouter un excès d'oxydant au mélange réactionnel pour les trois processus de production du gaz de synthèse :

- dans le cas de vaporeformage, l'utilisation d'un mélange gazeux présentant un rapport H_2O/CH_4 supérieur ou égal à 3 réduit fortement le dépôt de carbone [53]; le carbone formé réagit avec l'eau pour donner CO et H_2 .

- de même, en reformage sec, un ajout de CO_2 favorise la réaction inverse de Boudouard : $C + CO_2 \longrightarrow 2 CO$.

- en oxydation partielle, un léger excès d'oxygène par rapport à la stœchiométrie de la réaction ($1 < CH_4/O_2 < 2$) permet d'éviter l'accumulation du carbone par son oxydation en CO ou CO_2 .

I.7. Catalyseurs de structures bien définies utilisés pour le reformage du méthane :

Il est possible d'augmenter la dispersion de l'espèce active ainsi que l'interaction métal-support par l'insertion du métal dans une structure bien définie, on cite par exemple: les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), spinelle (AB_2O_4) ou pérovskite (ABO_3) où A et B sont des éléments de la structure. La surface spécifique de ces catalyseurs est généralement inférieure à celle des systèmes supportés mais la forte interaction qui existe entre les différents éléments de la structure limite le phénomène de frittage et donc la formation de coke.

I.7.1. Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) :

Les hydroxydes doubles lamellaires sont caractérisés par un empilement de feuillets cationiques entre lesquels peuvent s'intercaler des espèces anioniques et des molécules d'eau. Leur structure est basée sur celle de la brucite, hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$, dans laquelle une partie des ions divalents (pouvant être de nature différente de Mg) a été aléatoirement substituée par des ions trivalents, conférant ainsi au plan d'octaèdres une charge positive. Les feuillets cationiques sont composés

d'octaèdre de types $M(OH)_6$, où M est un cation divalent ou trivalent. Ces octaèdres sont liés entre eux par des arrêtes de façon coplanaire, à l'origine de la structure en feuillets. La présence d'espèces anioniques dans l'interfeuillets permet de compenser la charge des feuillets où le nombre de molécules d'eau dépend de la température du milieu.

Dans le cas d'une composition à deux cations métalliques, on définit le composé par la formule suivante : $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x (OH)_2]^{x+} [A^{m-}]_{x/m}, nH_2O$ où M^{II} et M^{III} sont respectivement les cations di- et trivalents du feuillet et A est l'espèce anionique interlamellaire. La **figure (I.5)** représente la structure générale d'un hydroxyde double lamellaire.

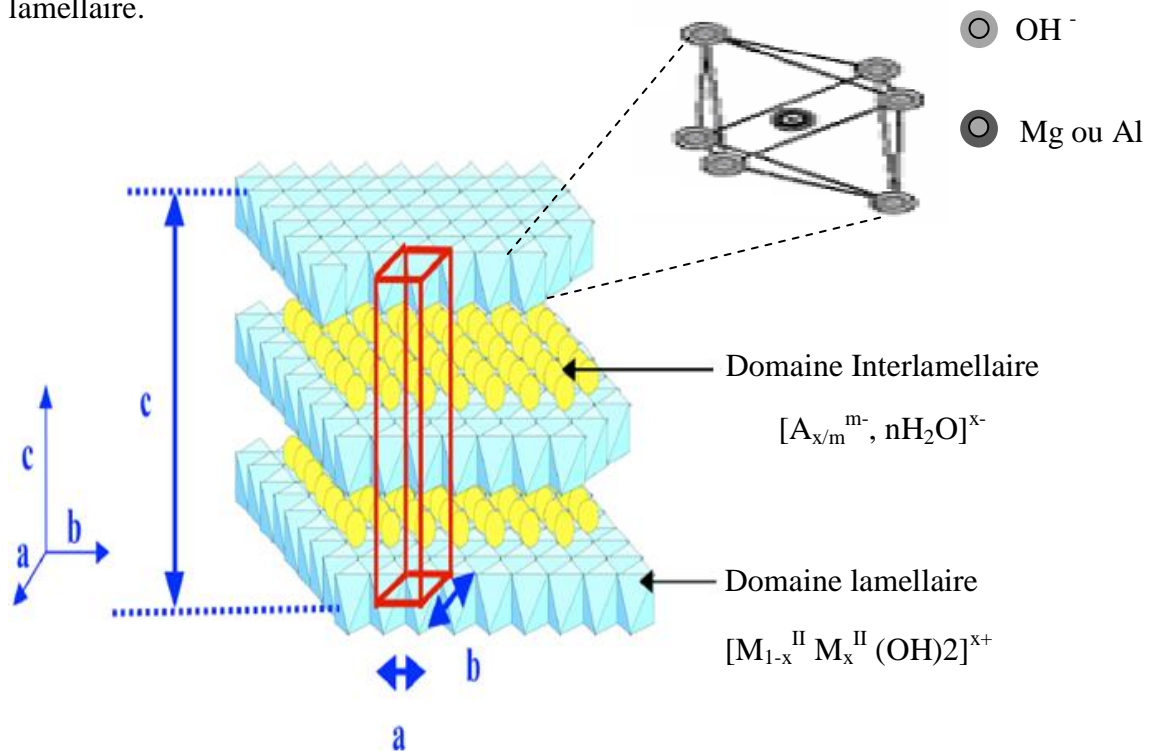


Figure I.5: Structure générale d'un hydroxyde double lamellaire.

Pour les composés naturels, le rapport M^{II}/M^{III} est généralement compris entre 1.5 et 4 et on trouve $x = M^{III} / (M^{III} + M^{II})$, charge cationique du feuillet, dont les valeurs optimales sont comprises entre 0.2 et 0.4. Dans les matériaux synthétiques, les proportions relatives des cations di- et trivalent peuvent varier et x prend généralement des valeurs comprises entre 0.2 et 0.33 [54]. D'autre part, les espèces anioniques présentes dans l'interfeuillets sont échangeables et contribuent également à la diversité des composés HDL.

Les hydroxydes doubles lamellaires font l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anionique, magnétiques et électrochimiques, leur utilisation en catalyse hétérogène et leurs applications pharmaceutiques [55]. Les oxydes issus des HDL calcinés à plus ou moins hautes températures possèdent les propriétés suivantes:

- Basicité de la phase obtenue, propriété très utilisée en catalyse.
- Non stœchiométrie des phases spinelles obtenues après traitement thermique de la phase HDL. Cette propriété est due à un excès de cations divalents par rapport à la stœchiométrie de la phase spinelle $M^{II}M_2^{III}O_4$.
- Formation d'oxydes de métaux mixtes homogènes (solution solide d'oxydes de métaux) avec une taille cristalline très petite mais une surface spécifique élevée. Ces solutions solides sont stables en traitement thermique.
- Effet mémoire qui permet la reconstruction de la structure lamellaire quand le produit calciné est mis en contact avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler ou par contact avec l'air. Cet effet mémoire a été étudié principalement sur des HDL de type Mg/Al, Ni/Al ou Zn/Al [56].

Les oxydes mixtes de composition Ni-Mg-Al ont été largement employés dans différentes réactions, citant : l'hydrogénation de l'acétonitrile [57], le vaporeformage du méthane [58, 59], le reformage du méthane par CO_2 [60, 61], l'oxydation partielle du méthane [41, 42, 62] et la déshydrogénation oxydante des hydrocarbures [63].

I.7.2. Pérovskites (ABO_3):

Les composés de structure pérovskite sont des oxydes de formule chimique ABO_3 . Ils suscitent un grand intérêt en raison de la variété de propriétés que présentent ces matériaux en fonction du choix des éléments A et B.

La structure pérovskite est idéalement décrite par une maille cubique, tel que le cation A est souvent un alcalino-terreux occupant une position dodécaédrique, c'est-à-dire qu'il est entouré de 12 atomes d'oxygène, le cation B est généralement un élément de transition 3d, 4d ou 5d [64] et occupe le centre d'un site octaédrique formé par 6 atomes d'oxygène. La structure pérovskite est représentée sur la **figure (I.6)**.

Le couple (A^{m+} , B^{n+}) doit satisfaire certains critères :

(i) : Les nombres d'oxydation des deux cations doivent permettre d'assurer l'électroneutralité de la structure ABO_3 .

(ii) : Le rayon ionique des deux cations doit être en accord avec la géométrie de la maille.

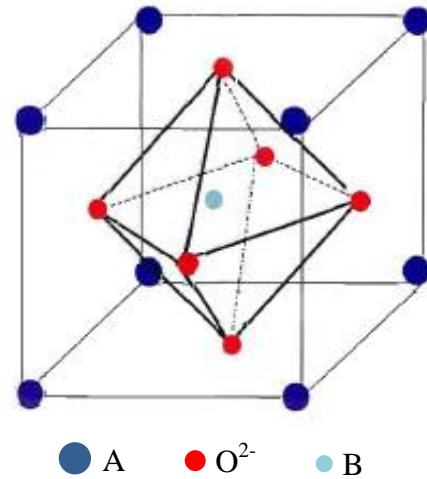


Figure I.6: Structure de l'oxyde ABO_3 de type pérovskite.

La distorsion des mailles pérovskites par rapport à la maille idéale est couramment liée au facteur de tolérance t [65] où :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad , r_A, r_B, r_O \text{ sont les rayons des ions A, B et O (ion oxygène)}$$

Lorsque le facteur t est égal à 1, la maille n'est pas déformée et correspond à la structure idéale (maille cubique). Lorsque t devient inférieur à 1, la maille cubique subit des déformations et la structure pérovskite peut ainsi prendre plusieurs symétries : cubique, orthorhombique, monoclinique, rhomboédrique ou encore quadratique. La structure pérovskite est préservée tant que ce facteur est compris entre 0,8 et 1.

Les pérovskites forment une grande classe de systèmes catalytiques pour le reformage et l'oxydation des hydrocarbures [66, 67]. Par exemple, le catalyseur $LaMO_3$ (M: Ni, Co, Cr) a été utilisé dans la réaction d'oxydation partielle du méthane [68, 69] ainsi que dans les réactions d'hydrogénation d'alcènes [70].

I.7.3. Spinnelle (AB_2O_4):

Les spinelles sont des oxydes de formule générale AB_2O_4 , où A est un cation divalent (Mg, Zn, Fe ou Mn) et B un cation trivalent (Al, Fe, Mn ou Cr). Les spinelles les plus connus sont $MgAl_2O_4$ (oxyde de magnésium et d'aluminium), le gahnite (spinnelle au zinc) $ZnAl_2O_4$, le franklinite (Fe, Mn, Zn) $(Fe, Mn)_2O_4$, le chromite (Fe, Mg) Cr_2O_4 et la magnétite Fe_3O_4 .

Dans les oxydes de structure spinnelle, les sites cationiques tétraédriques (notés A) et octaédriques (notés B) forment avec les oxygènes un réseau cubique à face centré. La maille unitaire est rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AB_2O_4 et la plus petite maille cubique contient 8 groupes formulaires de types AB_2O_4 . La maille primitive du réseau spinnelle possède 64 sites A dont 8 seulement sont occupés par des cations métalliques, et contient 32 sites B dont 16 sont occupés. Ce type de structure cubique compact est stable sur une large gamme de pressions et de températures.

Les spinelles contenant des ions di- et trivalents sont classés par rapport au spinnelle $MgAl_2O_4$ selon que le cation divalent occupe les sites A ou les sites B. Lorsque le cation divalent A occupe les sites tétraédriques, le spinnelle est dit de structure « directe », mais parfois la moitié des cations trivalents B occupent les sites tétraédriques, tandis que les cations divalents A iront partager les sites octaédriques avec la moitié des cations B, un tel spinnelle est dit « inverse » et possède une formule générale $B[AB]O_4$. Les cations se répartissent entre les sites en fonction de leur taille et de l'énergie de stabilisation du champ cristallin des différents ions, donc cette préférence dépend fortement des autres ions présents dans la structure [71]. Il a été aussi montré que l'activité catalytique des spinelles dépend essentiellement de deux paramètres : le degré de substitution du cation A par un autre cation A' et le degré d'inversion du spinnelle [72]. La **figure (I.7)** représente la structure spinnelle.

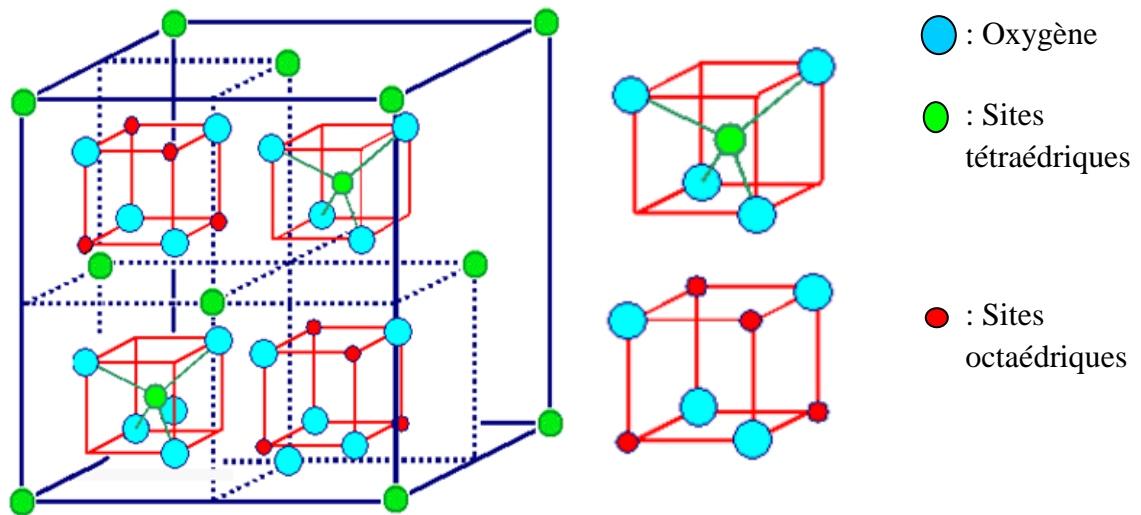


Figure I.7: Vues de la structure spinelle.

Il existe plusieurs spinelles qui sont utilisés en catalyse hétérogène, citant par exemples :

- Le spinelle $ZnCo_2O_4$ qui peut agir comme catalyseur dans certaines réactions : oxydation de CO [73], combustion des hydrocarbures [74] ou l'oxydation sélective et la réduction de plusieurs molécules organiques [75, 76].

- Le spinelle $ZnAl_2O_4$ est très actif pour la synthèse du méthanol et la réduction sélective des NOx avec l'addition de cuivre [77, 78].

- Le spinelle $MgAl_2O_4$ possède des propriétés très intéressantes: point de fusion très élevée (environ 2135°C), bonne résistance mécanique, basse constante diélectrique. De ces propriétés, il est utilisé dans plusieurs applications industrielles, par exemple, la préparation des céramiques [79]. En catalyse, ce spinelle est très utilisé à cause de sa faible acidité, sa grande résistance thermique et sa bonne interaction avec la phase métallique. Ce matériau est utilisé comme support en catalyse de déshydrogénation [80, 81] et dans les applications des procédés pétroliers [82, 83]. De même, il est très utilisé comme support ou catalyseur pour les réactions de reformage du méthane [9, 10, 22, 23, 43].

Les propriétés physiques et électriques du spinelle MgAl_2O_4 dépendent fortement de la taille et de volume des particules. Ces propriétés deviennent plus intéressantes dans le cas du dopage par un autre cation, ce qui conduit à de nouvelles interactions entre les particules [84].

Dans un travail réalisé par M. J. Iqbal et coll [85], l'effet de la substitution de Mg^{2+} (0.65\AA) par les cations divalents Ca^{2+} (0.99\AA), Ba^{2+} (1.30\AA) et Sr^{2+} (1.13\AA) sur les propriétés structurales du spinelle MgAl_2O_4 ($a=8.082\text{\AA}$) a été étudié, figure ci-contre (**Fig I.8**)

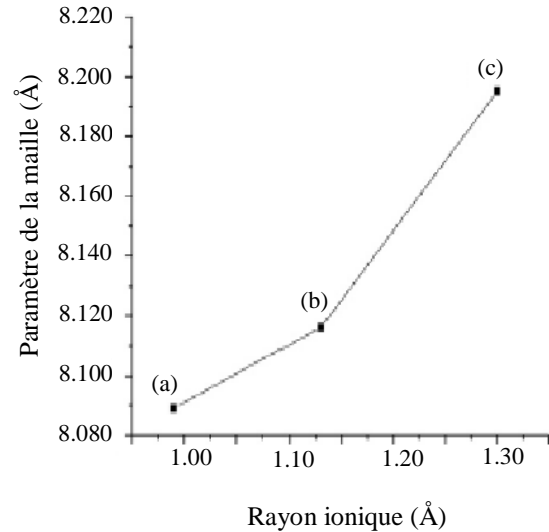


Figure (I.8): Variation du paramètre de la maille cubique « a » en fonction du rayon ionique des cations pour $x = 0.1$ de $\text{M}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$) :
(a) Ca^{2+} ; (b) Sr^{2+} ; (c) Ba^{2+} .

Ils ont montré par diffraction des rayons X et par calcul des paramètres de maille que la variation de la composition ($x=0.02-0.1$ et substitution de cations) ne change pas la structure spinelle cubique des catalyseurs $\text{M}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ préparés et que le paramètre de maille «a» croît en fonction du rayon (**figure (I.8)**)

I.8. Objectif du travail :

L'utilisation des catalyseurs de structures bien définies dans les réactions de reformage du méthane présente plusieurs avantages. En premier lieu, l'espèce active dans ces structures est répartie d'une manière assez homogène, ce qui conduit à une très bonne dispersion de cette phase après réduction. L'autre avantage des structures bien définies se résume dans la forte interaction entre l'espèce active et les autres éléments de la structure, ceci lui permet d'être moins mobile qu'à la surface d'un support classique. Ainsi, toutes ces propriétés intéressantes limitent la formation de gros agrégats de l'espèce active et par conséquent diminuent ou inhibent la formation de coke.

Dans le travail, nous avons étudié, dans la réaction d'oxydation partielle du méthane par l'oxygène de l'air, des matériaux à base de nickel du fait que cet élément est privilégié dans les réactions de reformage du méthane pour son activité et son coût moins élevé. Afin de réduire ou d'inhiber la formation de coke, le nickel est incorporé dans une structure bien définie de type spinelle $MgAl_2O_4$. L'objectif des chapitres suivants est donc la préparation des spinelles $MgAl_2O_4$ et $Ni_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$ par différentes méthodes, l'étude de leurs propriétés physico-chimiques avant et après tests catalytiques en OPM et de l'évolution des propriétés catalytiques de ces matériaux en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux, notamment la composition du solide, la température de calcination et de réaction, le temps de la réaction ... etc.

Références Bibliographiques

- [1]: A.Le Valant, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2008.
- [2]: Statistical review of world energy, <http://www.bpamoco.com/world> energy (2007).
- [3]: J. H.Lunsford, *Catalysis Today*, 63(2000)165.
- [4]: H.Launay, Thèse de Doctorat, U.C.B (Lyon1) France, 2005.
- [5]: J.Wang, L.Chou, B.Zhang, H.Song, J.Zhao, J.Yang, S.Li, *J of Molec. Catal A:Chemical.*, 245 (2006) 272-277.
- [6]: M.D.Khokhar, R.S.Shukla, R.V.Jasra, *J of Molec.Catal A:Chemical*, 299(2009) 108-116.
- [7]: T.Borowiecki, R.Dziembaj, M.Drozdek, G.Giecko et Z.Piwowarska, *Appl.Catal A.*, 17 (2003) 247.
- [8]: H. Provendier, Thèse de Doctorat, U.L.P (Strasbourg)-France, 1999.
- [9]: A.Al-Ubaid et E.E.Wolf, *Appl. Catal.*, 40 (1988) 73.
- [10]: J.Fuo, H.Lou, H.Zhao, D. Chai et X.Zheng, *Appl. Catal A: General.*, 75 (2004) 273.
- [11]: J.Nakamura, K.Aikawa, K. Sato et T.Uchijina, *Catal. Lett.*, 25 (1994) 265.
- [12]: K.Kusakabe, K-I Sotowa, T.Eda et Y.Iwamoto, *Fuel Proc Tech.*, 86 (2004) 319-326.
- [13]: L.P.R.Profeti, E.A.Ticianelli et E.M.Assaf, *Fuel.*, 87 (2008) 2076-2081.
- [14]: X.Zhai, S.Ding, Z.Liu, Y.Jin et Y.Cheng, *Int J of Hyd. Energy*, 36 (2011) 482-489.
- [15]: T.Sodesawa, A.Dobash et F.Nozak, *Catal. Lett.*, 12 (1979) 107-111.
- [16]: A.M.Gadalla et M.E.Sommer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989) 683-687.
- [17]: P.D.F.Vernon, M.L.H.Green, A.k.Cheetham et A.T.Ashcroft, *Catal. Today*,13 (1992) 417- 426.

- [18]: J.R.Rostrup-Nielsen et J-H.Bak Hansen, *J. Catal.*, 144 (1993) 38-49.
- [19]: J.H.Bitter, W.Hally, K.Seshan, J.G.Van Ommen et J.A.Lercher, *Catal.Today*, 29 (1996) 349-353.
- [20]: V.A.Tsipouriari, A.M.Estathiou, Z.L.Zhang et X.E.Verykios, *Catal. Today*, 21 (1994) 579.
- [21]: H.M.Swaan, V.C.H.Kroll, G.A.Martin et C.Mirodatos, *Catal. Today*, 21 (1994) 751.
- [22]: J.Guo, H.Lou, H.Zhao, D.Chai et X.Zheng, *Appl.Catal A: General*, 273 (2004) 75-82.
- [23]: L.Guczi, G.Stefler, O.Gesztzi, I.Sajó, Z.Pászti, A.Tompos et Z.Schay, *Appl.Catal A: General*, 375 (2010) 236-246.
- [24]: M.Rezaei, S.M.Alavi, S.Sahebdehfar, P.Bai, X.Liu et Z-F.Yan, *Appl.Catal, B.*, 77 (2008) 346-364.
- [25]: S.Therdthianwong, A.Therdthianwong, Ch.Siangchin et S.Yongprapat, *Int J of Hyd. Energy.*, 33 (2008) 991-999.
- [26]: M.Parvary, S.H.Jazayeri, A.Taeb, C.Petit et A.Kiennemann, *Catal. Commun.*, 2 (2001) 357-362.
- [27]: A.Djaidja, S.Libs, A.Kiennemann et A.Barama, *Catal. Today*, 113 (2006) 194-200.
- [28]: G.Valderrama, M.R.Goldwasser, C.U. de Navarro, J.M.Tatibouet, J.Barrault, C.Batiot-Dupeyrat et F.Martinez, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 785-791.
- [29]: S.M de Lima, C.M.A.Pena, C.J.L.G.Fierro et C.J.M.Assaf, *Catal. Lett.*, 124 (2008) 195-203.
- [30]: G.C. de Araujo, S.M de Lima, J.M.Assaf, M.A.Pena, J.LG.Fierro et M. do Carmo Rangel, *Catal. Today*, 133-135 (2008) 129-135.
- [31]: H.Linder. *Trans.Faraday.Soc.*, 25(1929) 462-472.
- [32]: M.Prettre, Ch.Eichner et M.Perrine. *Trans.Faraday.Soc.*, 42 (1946) 335-340.

- [33]: APE. York, T.Xiao et MLH.Green, Topics in Catalysis, 22 (2003) 345-358.
- [34]: T.P.Maniecki,K.Bawolak-Olczak et P.Mierczyński, Chem.Eng.J., 154 (2009) 142-148.
- [35]: V.R.Choudhary, S.R.Sansare et A.S.Mamman. Appl. Catal A: General, 90 (1992) 1-5.
- [36]: V.R.Choudhary, V.H.Rane et B.Prabhakar. Catal.Lett., 15 (1992) 363-370.
- [37]: V.R.Choudhary, A.M.Rajput et V.H.Rane. Catal. Lett., 16 (1992) 269-272.
- [38]: S.Tang, J.Lin, KL.Tan, Catal.Lett., 51 (1998) 169-175.
- [39]: H-A Nishimoto, K.Nakagawa, N-O Ikenaga, M.Nishitani-Gamo, T.Ando et T.Suzuki, Appl. Catal A: General, 264 (2004) 65-72.
- [40]: E.Ruckenstein et YH.Hu, Appl. Catal A: General., 183 (1999) 85-92.
- [41]: T.Shishido, M.Sukenobu, H.Morioka, M.Kondo, Y.Wang et K.Takaki, Appl. Catal A: General., 223 (2002) 35-42.
- [42]: K.Takehira, T.Shishido, P.Wang, T.Kosaka et K.Takaki, J of Catal., 221 (2004) 46-53.
- [43]: H.Özdemir, M.A.F.Öksüzömer et M.A.Gürkaynak, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 12147-12160.
- [44]: B.Nematollahi, M.Rezaei et M.Khajenoori, International Journal of Hydrogen Energy., 36 (2011) 2969-2978.
- [45]: T.Numaguchi, K.Shoji, et S.Yoshida, Appl.Catal A : General., 133 (1995) 241.
- [46]: P.H.Bolt, F.H.P.M.Habraken et J.W.Ges, J. Catal., 151 (1995) 300.
- [47]: P.Ferreira Aparicio, A.Guerrero-Ruiz et I.Rodriguez-Ramos, Appl. Catal A., 170(1998) 177.
- [48]: E.Ruckenstein et S.H.Lee, J. Catal., 86 (1984) 457.
- [49]: E.Riensche et H.Fedders, Stud. Surf.Sci. Catal., 61 (1991) 541.

- [50]: J.B.Claridge, M.L.H.Green, S.C.Tsang, A.P.E.York, A.T.Ashcroft et P.D.Battle, *Catal.Lett.*, 22 (1993) 299-305.
- [51]: A.Erdöhelyi, K.Fodor et F.Solymosi, *Nat. Gas Conv. IV.*, 107 (1997) 525.
- [52]: P.Turlier, H.Pralind, P.Moral, G.A.Martin et J.A.Dalmon, *Appl. Catal.*, 19 (1985) 287-300.
- [53]: D.Dissanayake, M.P.Roynek, K.C.C.Kharas et J.H.Lunsford, *J. Catal.*, 132 (1991) 117.
- [54]: W.Yang, Y.Kim, P.K.T.Liu, M.Sahimi, T.T.Tsotsis, *Chemical Engineering Science.*, 57 (2002) 2945-2953.
- [55]: F.Canavi, F.Trifiro et A.Vaccari, *Catal.Today*, 11 (1991) 173.
- [56]: F.Prinetto, D.Tichit, R.Teissier et B.Coq, *Catal.Today*, 55 (2000) 103-116.
- [57]: B.Coq, D.Tichit et S.Ribert, *J.Catal.*, 189 (2000) 117-128.
- [58]: A.Fonseca, E.M.Assaf, *J of Power Source*, 142 (2005) 154-159.
- [59]: Y.Zhan, D.Li, K.Nishida, T.Shishido, Y.Oumi, T.Sano, K.Takehira, *Appl Clay Science*, 45 (2009) 147-154.
- [60]: O.W.Perez-Lopez, A.Senger, N.R.Marcilio, M.A.Lansarin, *Appl.Catal A: General*, 303 (2006) 234-244.
- [61]: C.E.Daza, C.R.Cabrera, S.Moreno, R.Molina, *Appl.Catal A: General*, 378(2010)125-133.
- [62]: K.M.Lee, W.Y.Lee, *Catal. Lett.*, 83 (2002) 65-70.
- [63]: M.J.Holgado, V.Rives, M.S.San Román, *Appl. Catal. A.*, 214 (2001) 219-228.
- [64]: S-S.Lim, H-J.Lee, D-J.Moon, J-H.Kim, N-C.Park, J-S.Shin, Y-C.Kim, *Chem.Eng.J.*, 152 (2009) 220-226.
- [65]: C.Li, K.C.K.Soh et P.Wu, *Journal of Alloys and Compounds*, 372 (2004) 40-48.
- [66]: V.R.Choudhary, K.C.Mondal, *Appl. Energy.*, 83 (2006) 1024-1032.

- [67]: R.M.Navarro, M.C.Alvarez-Galvan, J.A.Villoria, I.D.González-Jiménez, F.Rosa, J.L.G.Fierro, *Appl.Catal.B: Environmental*, 73 (2007) 247-258.
- [68]: A.G.Andersen, T.Hayakawa, T.Tsunoda, H.Orita, M.Shimizu et K.Takeira, *Catal.Lett.*, 18 (1993) 37.
- [69]: V.R.Choudhary, B.S.Uphade et A.A.Belhekar, *J.Catal.*, 163 (1996) 312.
- [70]: J.O.Pentuchi, M.A.Ulla, J.A.Marcos et E.A.Lombardo, *J.Catal.*, 70 (1981) 536.
- [71]: A.Djaidja, Thèse de Doctorat d'Etat, (USTHB) Algérie, 2006.
- [72]: Mignel-Angel Gomez-Garcia, Thèse de Doctorat, ULP (Strasbourg)-France 2004.
- [73]: J.Ghose et K.S.R.C.Murthy, *J. Catal.*, 162 (1996) 359.
- [74]: N.Guilhaume et M.Primet, *J.Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90 (1994) 1541.
- [75]: J.P.Jacobs, A.Maltha, J.G.H.Reintjes, J.Drimal, V.Ponec et H.H.Brongersma, *J. Catal.*, 147 (1994) 294.
- [76]: J.Sloczynski, J.Zió Ikowski, B.Grzybowska, R.Grabowski, D.Jachewiz, K.Wcislo et L.Gengembrey, *J. Catal.*, 187 (1999) 410-418.
- [77]: F.Le Peltier, P.Chaumette, J.Saussey, M.M.Bettahar et J.C.Lavalley, *J. Mol. Catal.A. Chem.*, 122 (1997) 131.
- [78]: C.Kienle, C.Schinzer, J.Lentmaier, O.Schaal et S.Kemmler Sack, *Mater. Chem.Phys.*, 49 (1997) 211.
- [79]: L.Guang, L.Ikegami, L.Jong-Heum et T.Mori, *J.Am.Ceram.Soc.*, 83 (2000) 2866-2868.
- [80]: S.Bocanegra, A.Guerrero-Ruiz, S.de.Miguel et O.Scelza, *Appl.Catal.A.*, 277 (2004) 11.
- [81]: S.A.Bocanegra, A.D.Ballarini, O.A.Scelza et S.R.de Miguel, *Mat. Chem and Phy.*, 111 (2008) 534-541.
- [82]: J.Salmones, J.A.Galicia, J.A.Wang, M.A.Valenzuela et G.Aguilar-Rios, *J.Mater.Sci.Lett.*, 19 (2000) 1033.

- [83]: C.O.Areán, M.P.Mentruit, A.J.L.López et J.B.Parra, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 180 (2001) 253.
- [84]: S. Kurien, S. Sebastian, J. Mathew et K.C. George, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 42 (2004) 926-933.
- [85]: M. J. Iqbal, S. Farooq, *Materials Science and Engineering B.*, 136 (2007) 140-147.

Chapitre II

Préparation et

Caractérisations des

Catalyseurs

Sommaire

II.1. Introduction	31
II.2. Préparation des catalyseurs	31
II.2.1. Préparation des catalyseurs par co-précipitation	32
II.2.2. Préparation des catalyseurs par la méthode hydrothermale	33
II.2.3. Préparation des catalyseurs par co-précipitation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL)	34
II.2.4. Préparation des catalyseurs par la méthode Sol-gel	35
II.2.5. Préparation des catalyseurs supportés par la méthode d'imprégnation	36
II.3. Méthodes de calcul des masses des sels utilisés	37
II.4. Caractérisations des catalyseurs	38
II.4.1. Analyse structurale des catalyseurs par diffraction des rayons X (DRX)	38
II.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) des catalyseurs	44
II.4.3. Analyse des catalyseurs par Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	47
II.4.4. Mesure de la surface spécifique et du diamètre des pores des différents catalyseurs	49
II.4.5. Microscopie électronique à balayage couplée aux rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX)	52
II.5. Conclusion	55
Références Bibliographiques	56

II.1. Introduction:

La méthode de préparation d'un catalyseur influe fortement sur son comportement catalytique lors d'une réaction chimique; les propriétés texturales et structurales de ce solide dépendent largement de sa méthode de préparation. En effet, pour synthétiser des systèmes catalytiques avec une bonne dispersion de l'espèce active (phase métallique), la méthode de préparation doit conduire à :

- un solide de grande homogénéité.
- de grains catalytiques de taille adéquate pour l'application envisagée.
- un solide avec une surface spécifique élevée.

Pour cela, nous nous sommes intéressés, dans ce chapitre, à l'étude des catalyseurs de structure spinelle AB_2O_4 où les éléments A et B sont initialement bien dispersés dans le catalyseur. Nous avons synthétisé, dans un premier temps, les solides $MgAl_2O_4$ et $Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$ par quatre méthodes de préparation: la co-précipitation simple, l'hydrothermale, la co-précipitation des hydroxydes doubles lamellaires et la sol-gel. Dans la deuxième partie, le solide $MgAl_2O_4$, préparé par co-précipitation et sol gel, a été utilisé comme support catalytique pour la préparation du catalyseur $Ni/MgAl_2O_4$ (10% en mole de Ni) par la méthode d'imprégnation. Tous les catalyseurs préparés ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyse :

- la diffraction des rayons X (DRX).
- l'analyse thermique gravimétrique (ATG).
- la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
- la détermination des surfaces spécifiques par la méthode (BET).
- la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse des rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

II.2. Préparation des catalyseurs :

Nous avons préparé nos catalyseurs massiques (de structure AB_2O_4) par les quatre méthodes citées auparavant (la co-précipitation, l'hydrothermale, la co-précipitation des hydroxydes doubles lamellaires et la sol-gel). Pour chaque méthode de préparation, deux catalyseurs ont été synthétisés, $MgAl_2O_4$ et $Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$. Les étapes suivies

pour ces deux solides sont identiques. Le catalyseur Ni/MgAl₂O₄ a été, par contre, préparé par imprégnation.

II.2.1. Préparation des catalyseurs par co-précipitation :

Les catalyseurs MgAl₂O₄ et Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al₂O₄ ont été préparés selon la méthode décrite par S.A. Bocanegra et coll [1]. Pour ces chercheurs, le protocole de synthèse, représenté sur la **figure (II.1)**, comporte plusieurs étapes :

- les nitrates des éléments utilisés (M(NO₃)₂.6H₂O, M=Mg, Ni et Al(NO₃)₃.9H₂O) ont été dissous dans l'eau distillée avec une concentration de 0.5M. Le rapport molaire M/Al est fixé à 0.5.

- la solution aqueuse obtenue a été chauffée sous agitation jusqu'à 40°C. A cette température, l'agent précipitant NH₄OH (25%) a été ajouté jusqu'à un pH = 10. Le mélange a été maintenu dans ces conditions pendant 10 min afin de confirmer la valeur de pH. La solution finale a été ensuite laissée à la température ambiante pendant 1h, puis filtrée. Le gel obtenu séché à l'étuve pendant 24h à 80°C, a été calciné à 700 et 800°C pendant 4h (5°C/min).

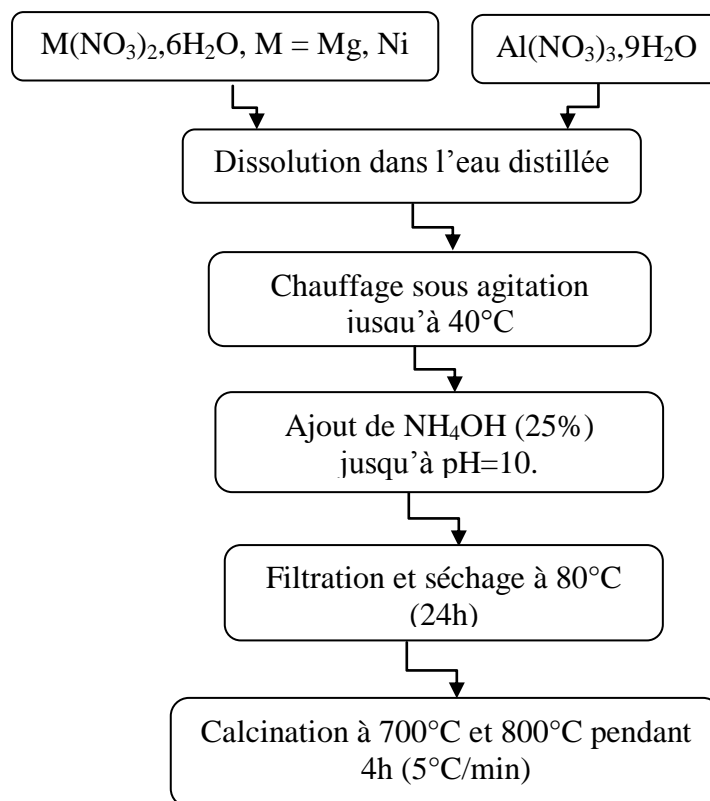


Figure II.1: Etapes de préparation des catalyseurs co-précipités.

II.2.2. Préparation des catalyseurs par la méthode hydrothermale:

Le principe de préparation est le même que celui suivi précédemment sauf que le mélange final obtenu après ajustement de pH par NH_4OH (25%) à 10 va être mis dans un autoclave. Ce dernier a été laissé à l'étuve pendant 12h à la température de 180°C . Le solide obtenu a été récupéré par filtration puis séché à 80°C pendant 12h. Les principales étapes de préparation sont représentées sur la **figure (II.2)**.

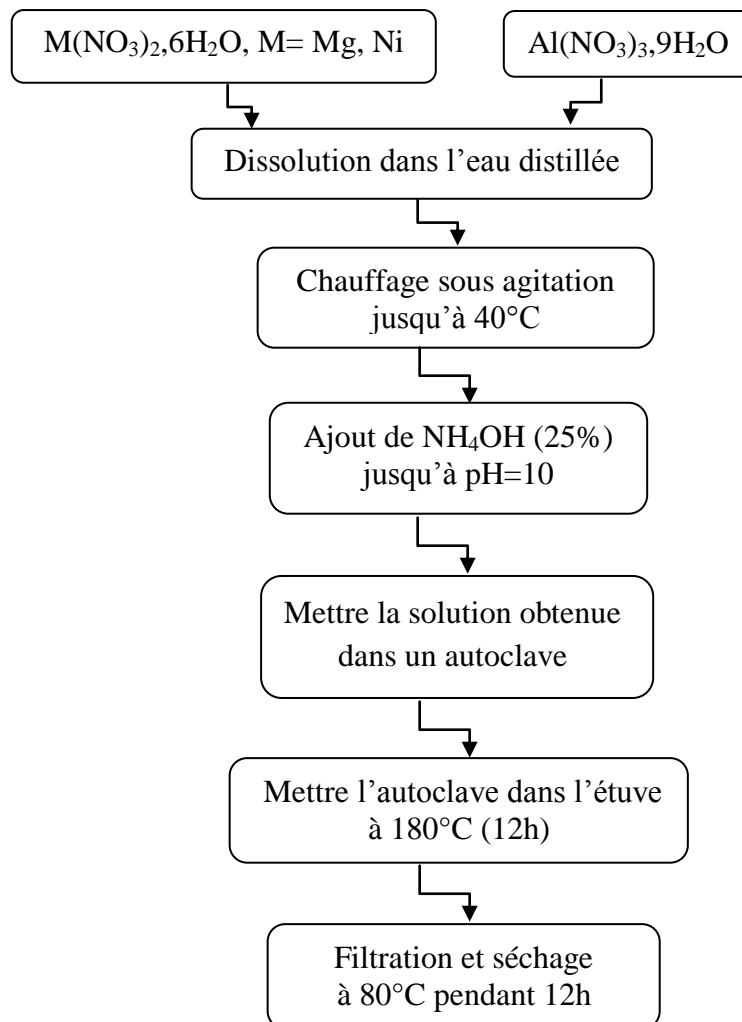


Figure II.2: Etapes suivies pour la préparation hydrothermale.

II.2.3. Préparation des catalyseurs par co-précipitation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL):

Cette méthode consiste premièrement à préparer des précurseurs catalytiques de structure HDL de formule générale $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x (OH)_2]^{x+} [A^{m-}]_{x/m}, nH_2O$ avec les rapports molaires suivants : $Mg/Al = 2$ et $(Ni+Mg)/Al = 2$ [2].

Le mode opératoire, représenté sur la **figure (II.3)**, comporte:

- les différents nitrates utilisés ont été dissous séparément dans l'eau distillée avec une concentration de 0.5M en métal. Les solutions obtenues ont été mélangées et la solution finale est dosée par la soude NaOH (2M) sous agitation jusqu'à atteindre un $pH = 10$.
- le mélange a été laissé ensuite, dans un bain d'huile pendant 20h à $80^\circ C$ sous agitation et reflux.
- le produit désiré a été récupéré par filtration et séchage à $80^\circ C$ pendant 12h. Le solide obtenu a été à la fin broyé et calciné à $700, 800^\circ C$ pendant 4h ($5^\circ C/min$).

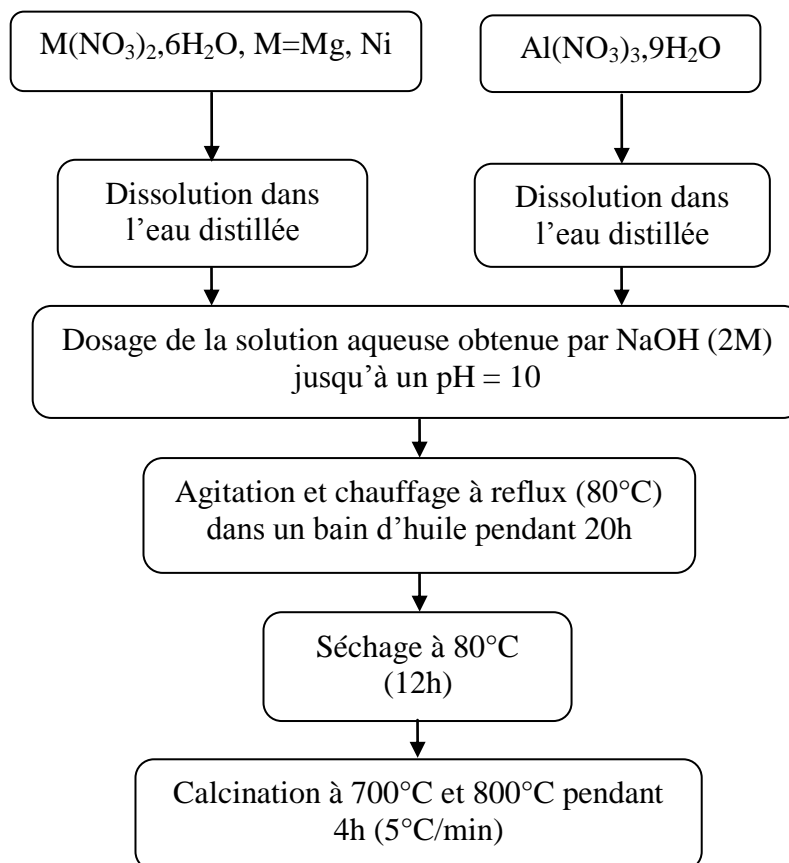


Figure II.3: Etapes de préparation des catalyseurs par co-précipitation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

II.2.4. Préparation des catalyseurs par la méthode sol-gel :

Le protocole expérimental utilisé, inspiré du travail réalisé par A. Saberi et coll [3] dont les principales étapes sont schématisées sur la **figure (II.4)**, consiste à:

-dissoudre les nitrates $M(NO_3)_2,6H_2O$ (0.021 mole de M, M = Mg, Ni) et $Al(NO_3)_3,9H_2O$ (0.042 mole de Al) dans 100 ml d'eau distillée.

-ajouter l'acide citrique (sous forme solide) avec un rapport acide citrique/(ions métalliques) = 0.5. Ce dernier joue le rôle d'agent complexant pour les différents cations métalliques et empêche la formation des précipités durant le changement de pH.

- mettre la solution obtenue sous agitation pendant 1h puis ajouter de l'ammoniaque NH_4OH (25%) jusqu'à un pH = 6.

- chauffer la solution obtenue jusqu'à $120^\circ C$. A cette température, on aura la formation d'un gel qui est séché à $180^\circ C$ pendant 3h puis broyé et calciné dans les mêmes conditions citées précédemment.

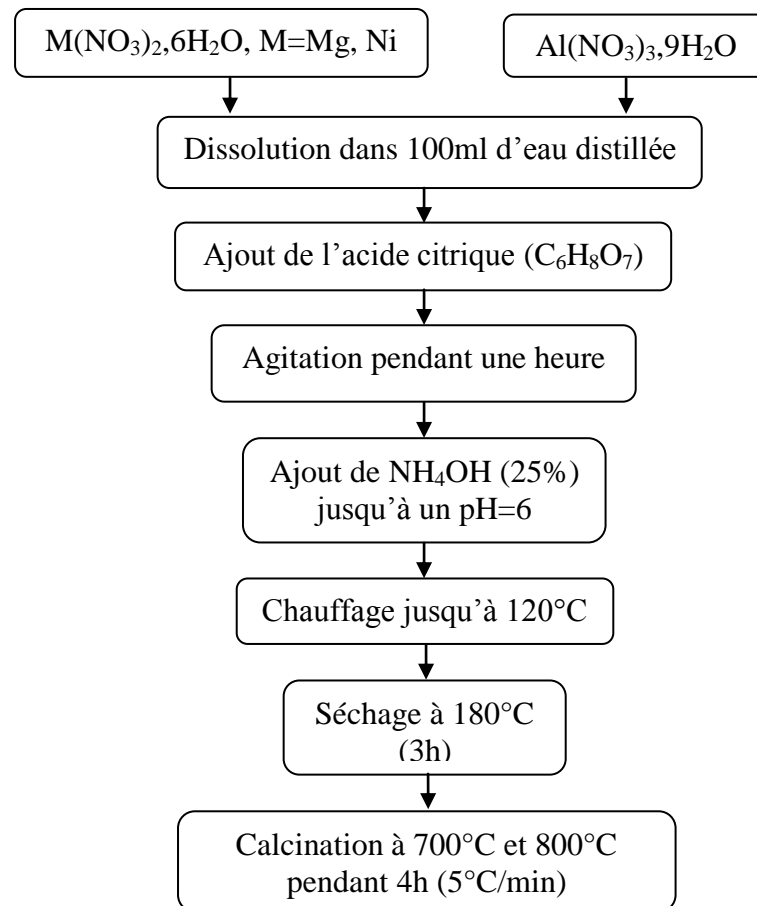


Figure II.4: Etapes de préparation des solides par la méthode sol-gel.

II.2.5. Préparation des catalyseurs supportés Ni/MgAl₂O₄ par la méthode d'imprégnation:

Nous avons utilisé le spinelle MgAl₂O₄, préparé par co-précipitation et sol-gel et calciné à 800°C, comme support catalytique pour imprégner 10% en mol de Ni. La température de calcination 800°C a conduit à la formation d'une phase spinelle MgAl₂O₄ pures bien cristallisée par rapport à la température 700°C.

Le principe de la méthode d'imprégnation consiste à mouiller le support solide (MgAl₂O₄) par la solution aqueuse des nitrates de nickel. Le mélange a été maintenu sous agitation pendant 1h à la température ambiante ensuite chauffé jusqu'à 80°C. Le produit obtenu a été séché à l'étuve pendant une nuit à 80°C puis calciné à 700°C (4h) avec une montée en température de 5°C/min. La **figure (II.5)** illustre les étapes suivies lors de la préparation de ce catalyseur.

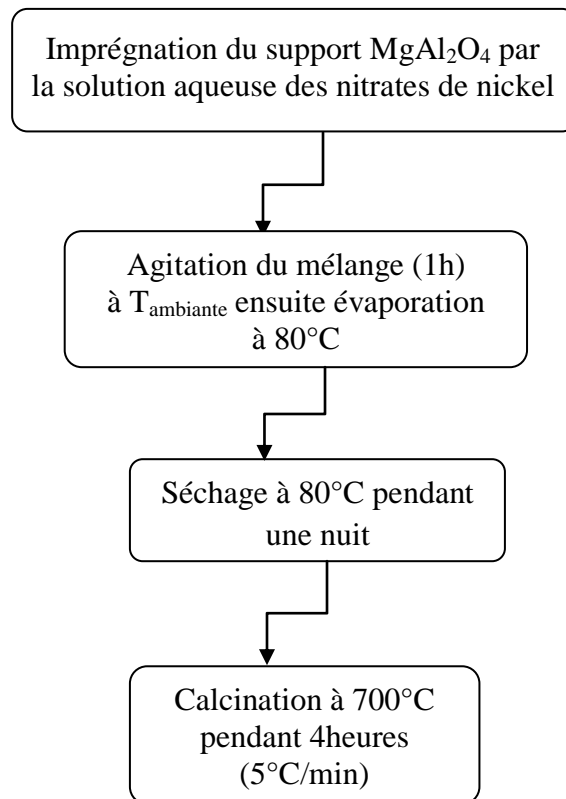


Figure II.5: Etapes de préparation des catalyseurs imprégnés.

II.3. Méthodes de calcul des masses des sels utilisés :

➤ Pour les catalyseurs massiques MgAl_2O_4 et $\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$:

$$M_{\text{metal}} = (m_{\text{cat}} * M_{\text{metal}} * n_{\text{metal}}) / M_{\text{cat}}$$

$$m_{\text{sel}} = (m_{\text{metal}} * M_{\text{sel}}) / M_{\text{metal}}$$

m_{metal} : masse de l'élément introduit (Mg, Ni, Al).

M_{metal} : masse molaire de l'élément introduit (Mg, Ni, Al).

N_{metal} : nombre de mole de l'élément introduit (Mg, Ni, Al).

m_{cat} : masse du catalyseur à préparer.

M_{cat} : masse molaire du catalyseur.

m_{sel} : masse du sel $\text{M}(\text{NO}_3)_n, \text{mH}_2\text{O}$.

M_{sel} : masse molaire du sel $\text{M}(\text{NO}_3)_n, \text{mH}_2\text{O}$.

Exemples de calcul pour 5g de catalyseur :

On a:

$m_{\text{cat}} = 5\text{g}$, $M_{\text{Mg}} = 24.305 \text{ g/mole}$, $M_{\text{Ni}} = 58.693 \text{ g/mole}$, $M_{\text{Al}} = 26.981 \text{ g/mole}$.

Les masses des différents nitrates utilisés (sels) sont regroupés dans le tableau ci-après :

Tableau (II.1): Masses des nitrates utilisées.

Catalyseurs	Masses (g)		
	$m_{\text{sel(Mg)}}$	$m_{\text{sel(Ni)}}$	$m_{\text{sel(Al)}}$
MgAl_2O_4	9.009	-	26.361
$\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$	7.912	0.996	25.749

➤ **Pour le catalyseur imprégné 10%Ni/MgAl₂O₄ :**

100g de catalyseur Ni/MgAl₂O₄ \longrightarrow 90g de MgAl₂O₄ + 10g de Ni

$$m_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} = (90 * m_{\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4}) / 100$$

$$m_{\text{Ni}} = (10 * m_{\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4}) / 100$$

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}} = (m_{\text{Ni}} * M_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}}) / M_{\text{Ni}}$$

$m_{\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4}$: masse du catalyseur à préparer.

m_{Ni} : masse de Ni.

M_{Ni} : masse molaire de Ni.

$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}}$: masse des nitrates utilisée.

Exemple de calcul pour 3g de catalyseur ($m_{\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4}=3\text{g}$) :

En appliquant les formules précédentes, on obtient :

$$m_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}=2.7\text{g}.$$

$$m_{\text{Ni}}=0.3\text{g}.$$

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}}=1.486\text{g}.$$

II.4. Caractérisations des catalyseurs:

II.4.1. Analyse structurale des catalyseurs par diffraction des rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X permet d'avoir une idée sur l'organisation des différents éléments dans la structure d'un solide. Elle permet l'identification des différentes phases cristallines présentes dans ce solide. Cette identification se fait par comparaison du diffractogramme du solide analysé au fichier PDF-ICDD (Powder Diffraction File International Center for diffraction Data) de référence de même solide.

Pour ce travail, nous avons analysé, par DRX, en premier le solide Mg-Al préparé par la voie hydrothermale, puis ceux préparés par les méthodes de co-précipitation, co-précipitation des HDL, sol-gel et par imprégnation.

➤ **Analyse par DRX du catalyseur préparé par la méthode hydrothermale :**

Le diffractogramme du solide de composition Mg-Al, préparé par la méthode hydrothermale, est représenté sur la **figure (II.6)**. Le spectre de cette figure indique la formation de la phase γ -AlO(OH) (PDF-ICDD 17-0940) caractérisée par les angles de diffraction $2\theta=14,34^\circ$, $28,17^\circ$ et $38,44^\circ$, ainsi que la phase $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}, 4\text{H}_2\text{O}$ (PDF-ICDD 38-0478) caractérisé par les pics localisés à $2\theta= 11,44^\circ$, $34,58^\circ$, $61,86^\circ$. Le pic intense situé à $2\theta= 19,91^\circ$ indique la présence de la phase β -Al(OH)₃ (PDF-ICDD 12-0457). La phase spinelle MgAl_2O_4 n'est pas détectée dans ces conditions. Ceci est peut être dû au mauvais choix de la température de préparation (180°C). Dans un travail similaire réalisé par Z-Z. Chen et coll [4], le spinelle CoAl_2O_4 a été formé à 245°C en utilisant la même méthode de préparation (l'hydrothermale), ceci exige, peut être, une augmentation de la température de préparation (un peu supérieure à 180°C) pour former le spinelle MgAl_2O_4 . Pour cela (l'absence de la phase spinelle), ce catalyseur n'a pas été pris en considération pour le reste de ce travail.

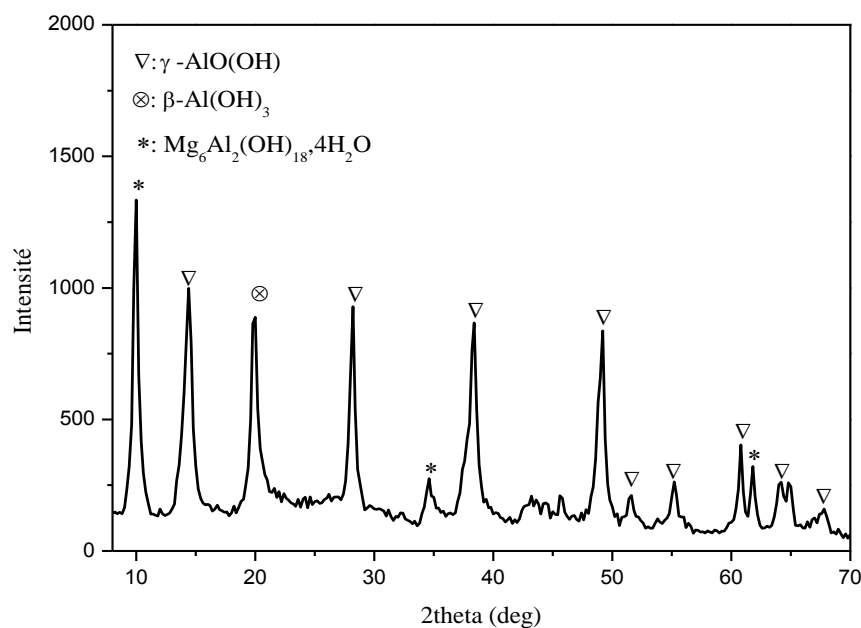


Figure II.6: Diffractogramme DRX du solide de composition Mg-Al préparé par la méthode hydrothermale à 180°C .

➤ **Analyse par DRX des catalyseurs préparés par les méthodes de co-précipitation, co-précipitation des HDL et par sol-gel :**

Les figures (II.7a), (II.7b) représentent respectivement les diffractogrammes du catalyseur MgAl_2O_4 préparé par les méthodes de co-précipitation, de co-précipitation des HDL et par sol-gel et calciné à 700 et 800°C.

De ces diffractogrammes, on constate que pour le solide préparé par co-précipitation et sol-gel, la DRX a montré la présence d'une seule phase spinelle MgAl_2O_4 (PDF-ICDD 21-1152) pour un prétraitement à 700°C. Cette phase est caractérisée par les raies situées à $2\theta = 36,83^\circ$, $44,85^\circ$ et $65,26^\circ$. D'après ces résultats, il est également a noté que le degré de cristallinité augmente quand la température de calcination passe de 700 à 800°C.

Pour le catalyseur préparé par co-précipitation des HDL et calciné à 700°C, l'analyse DRX a mis en évidence la présence de deux phases cristallines. La première correspond à la phase $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}, 4\text{H}_2\text{O}$ (PDF-ICDD 38-0478) avec des pics situés à $2\theta = 11,74^\circ$, $23,47^\circ$, $35,04^\circ$. La deuxième, par contre, est la phase MgO (PDF-ICDD 43-1022) caractérisées par les raies situées à $2\theta=43,14^\circ$, $62,64^\circ$. L'augmentation de la température de calcination à 800°C conduit, en plus de la phase MgO déjà détectée à 700°C, à l'apparition d'un pic caractéristique de la phase spinelle MgAl_2O_4 indiquant ainsi un début de formation de cette phase à cette température de calcination (800°C). L'existence de la phase $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}, 4\text{H}_2\text{O}$ même après calcination du solide à 700°C peut être expliquée par la principale caractéristique des composés de type HDL calcinés. En effet, ces matériaux possèdent la possibilité de reconstruire la structure lamellaire grâce à leur effet mémoire par une simple réhydratation des oxydes mixtes en présence d'une solution aqueuse contenant des anions ou bien par contact avec l'air.

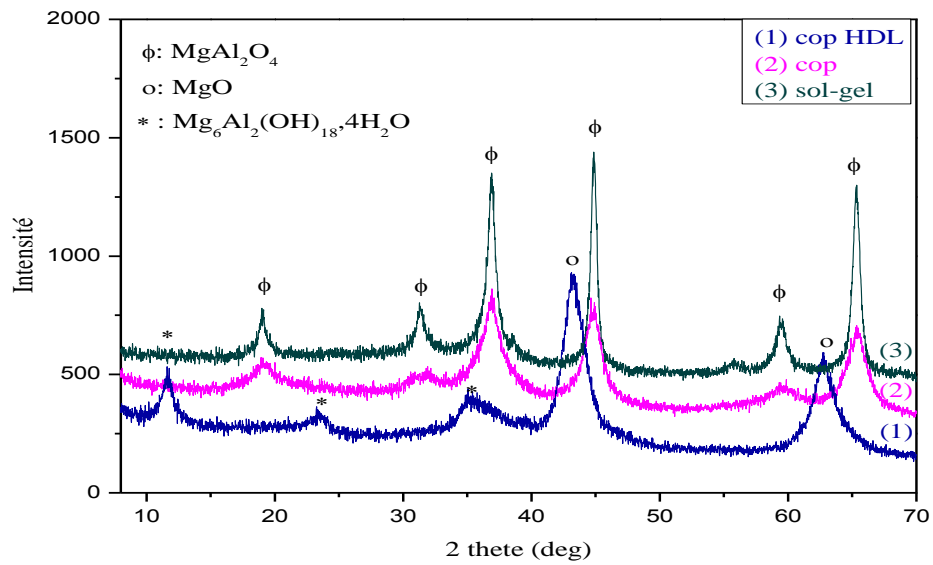


Figure II.7a: Diffractogrammes DRX du solide de composition Mg-Al préparé par différentes méthodes et calciné à 700°C.

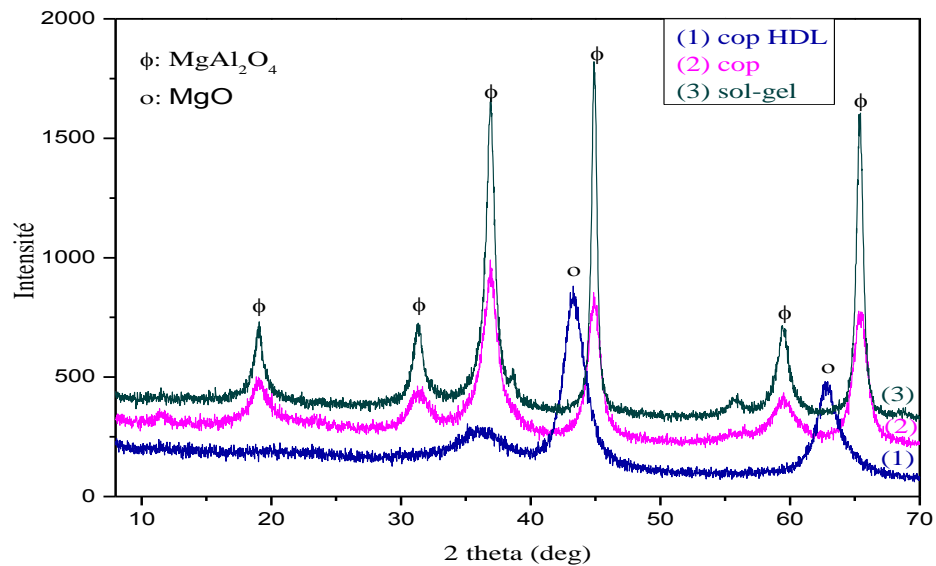


Figure II.7b: Diffractogrammes DRX du solide de composition Mg-Al préparé par différentes méthodes et calciné à 800°C.

Les spectres DRX du catalyseur $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$ préparé par différentes méthodes (co-précipitation, co-précipitation des HDL et sol-gel) et calciné à 700 et 800°C sont représentés sur les **figures (II.8a)** et **(II.8b)**.

L'examen des spectres DRX de ce catalyseur, préparé par co-précipitation et sol-gel et calciné à 700°C, montre un solide bien cristallisé dont le degré de cristallinité augmente légèrement quand la température de calcination passe à 800°C. Les phases cristallines détectées sont : $NiAl_2O_4$ (PDF-ICDD 10-0339) et/ou $MgAl_2O_4$ (PDF-ICDD 21-1152). Il est très difficile de différencier entre les deux spinelles car :

- les raies principales peuvent être attribuées aussi bien à l'aluminate de magnésium ($MgAl_2O_4$) qu'à l'aluminate de nickel ($NiAl_2O_4$).
- ces deux structures sont semblables et leurs paramètres de mailles sont très proches : pour le spinelle $NiAl_2O_4$, la maille est cubique et son paramètre a est égal à 8.048Å (PDF-ICDD 10-0339). Pour $MgAl_2O_4$, la structure est également cubique et son paramètre de maille a est égal à 8.083Å (PDF-ICDD 21-1152). Ceci a été déjà signalé par M.J Iqbal et coll [5] (voir chapitre I) : la substitution partielle de Mg dans le spinelle $MgAl_2O_4$ par un cation divalent ne change pas la structure du solide.

Pour le solide préparé par co-précipitation des HDL et calciné à 700°C, la DRX a montré un mélange de phases cristallines : $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$ (PDF-ICDD 38-0478), NiO (PDF-ICDD 47-1049) et/ou MgO (PDF-ICDD 43-1022). En effet, les raies situées à $2\theta = 43.22^\circ$, 62.53° peuvent être attribuées à NiO ou à MgO , par conséquent, la distinction entre ces deux oxydes est très difficile pour les mêmes raisons citées pour les spinelles $MgAl_2O_4$ et $NiAl_2O_4$. A la température de calcination 800°C, les pics caractéristiques de la phase $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$ disparaissent et on observe l'apparition des pics correspondant à $MgAl_2O_4$ et/ou $NiAl_2O_4$.

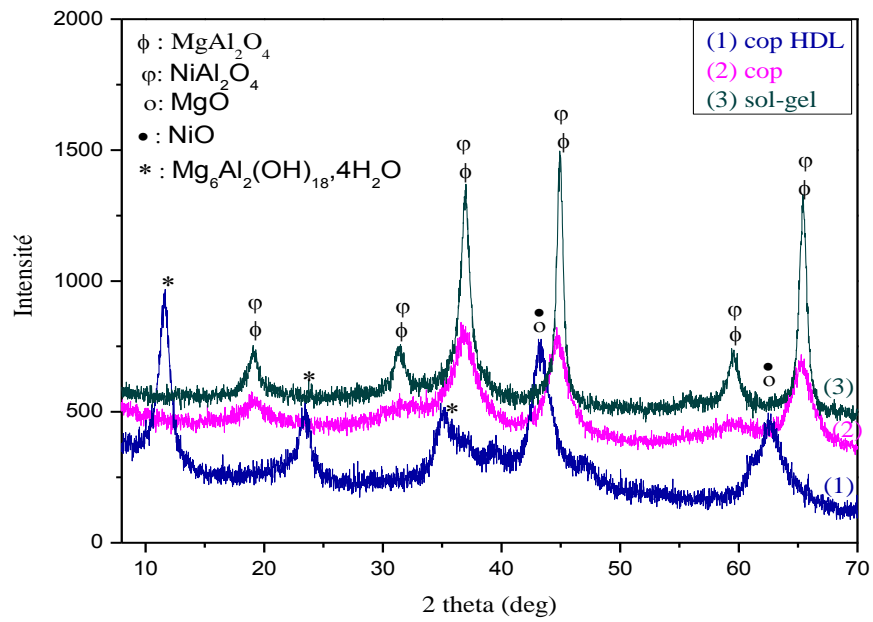


Figure II.8a: Diffractogrammes DRX du solide de composition Ni-Mg-Al préparé par différentes méthodes et calciné à 700°C.

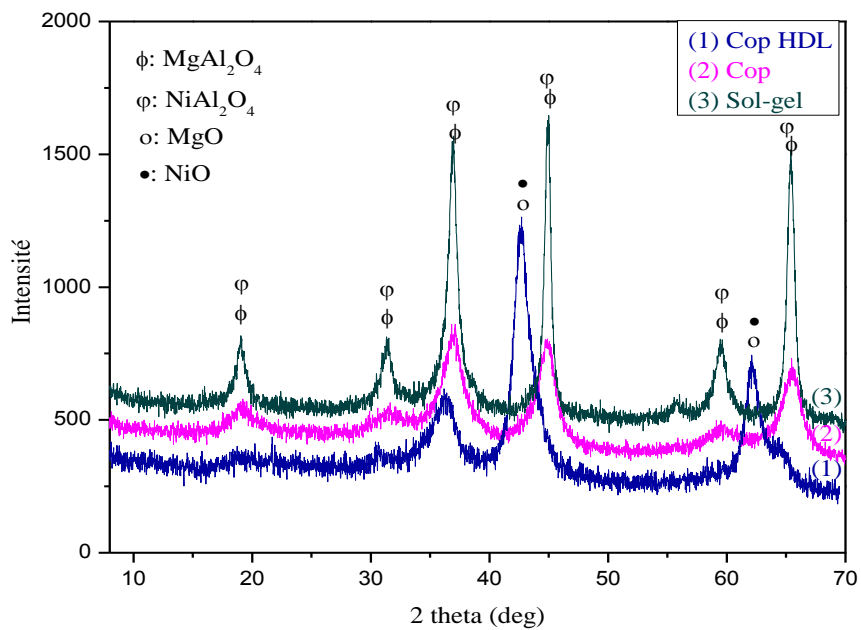


Figure II.8b: Diffractogrammes DRX du solide de composition Ni-Mg-Al préparé par différentes méthodes et calciné à 800°C.

➤ **Analyse par DRX du catalyseur imprégné :**

L'étude de nos catalyseurs massiques par DRX a montré que les méthodes de préparation : co-précipitation et sol-gel conduisent à des solides bien cristallisés de structure spinelle $MgAl_2O_4$ pour une calcination à $800^\circ C$. De cette étude, nous avons utilisé le spinelle $MgAl_2O_4$, obtenu par les deux méthodes citées, comme support catalytique pour la synthèse du catalyseur imprégné 10% (en poids) $Ni/MgAl_2O_4$, ce catalyseur a été également analysé par DRX. Les diffractogrammes obtenus (**figure II.9**) montrent seulement la formation des phases spinelles $MgAl_2O_4$ et/ou $NiAl_2O_4$.

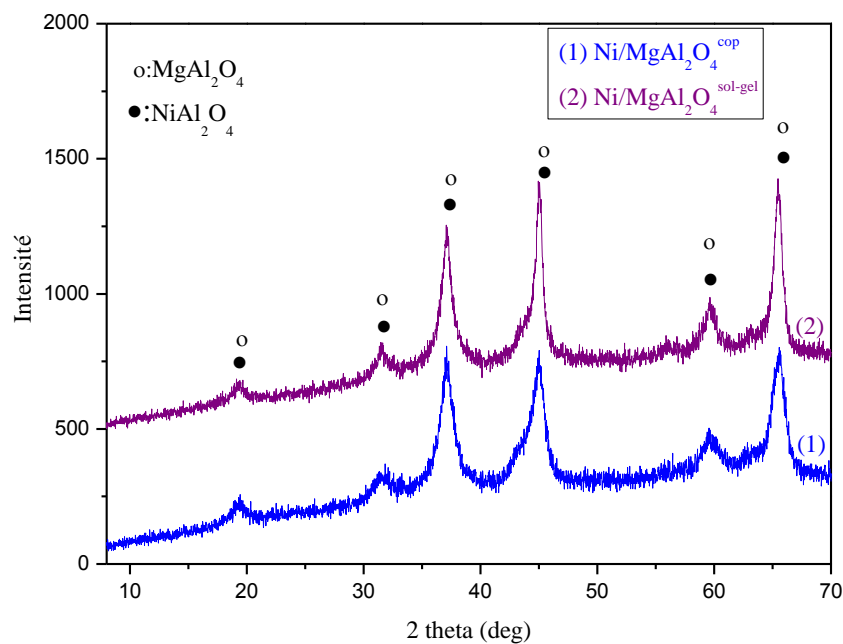


Figure II.9: Spectres DRX du catalyseur $Ni/MgAl_2O_4$ imprégné et calciné à $700^\circ C$.

II.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) des catalyseurs:

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer en fonction de la température, la variation de la masse pour un échantillon soumis à un traitement thermique. Pour ce travail, l'analyse des précurseurs de nos catalyseurs de compositions Mg-Al et Ni-Mg-Al a été effectuée par ATG couplée à une analyse thermique différentielle (DTG). Cette technique (ATG-DTG) permet de suivre l'évolution de la masse ainsi que les effets thermiques (réactions exothermiques ou endothermiques) de

l'échantillon au cours de la montée en température contrôlée. Nos mesures ont été réalisées dans le domaine de température 25-900°C (10°C/min).

Les thermogrammes obtenus pour les catalyseurs co-précipités sont représentés sur la **figure (II.10)**. Ils mettent en évidence trois pertes de masse pour chacun des précurseurs Mg-Al et Ni-Mg-Al. La première décomposition, commune aux deux solides, est observée à la température de 140°C avec des pertes de masses de 5.89% et 7.40%, attribué à la perte d'eau libre. La seconde perte, également commune aux deux solides, est observée à la température 250°C, elle correspond à la décomposition de $MAl_2(OH)_8$ ($M = Mg$ ou Ni) [6] avec des pertes de masses de 18.84% et 20.62% respectivement pour Mg-Al et Ni-Mg-Al. La troisième décomposition du précurseur Mg-Al est observée à 480°C (une perte de masse de 8.09%), elle correspond à la déshydroxylation de $MgAl_2(OH)_{18}, 4H_2O$ [7]. Pour le précurseur Ni-Mg-Al, la troisième perte (de 8.41%) est observée à la température de 310°C, attribuée à la transformation de la phase $\beta-Al(OH)_3$ (bohemite) en $\gamma-Al_2O_3$ [8,9]. En plus, un pic exothermique est observé à la température 850°C qui peut être liée à la formation du spinelle $MgAl_2O_4$ ou $NiAl_2O_4$ [10].

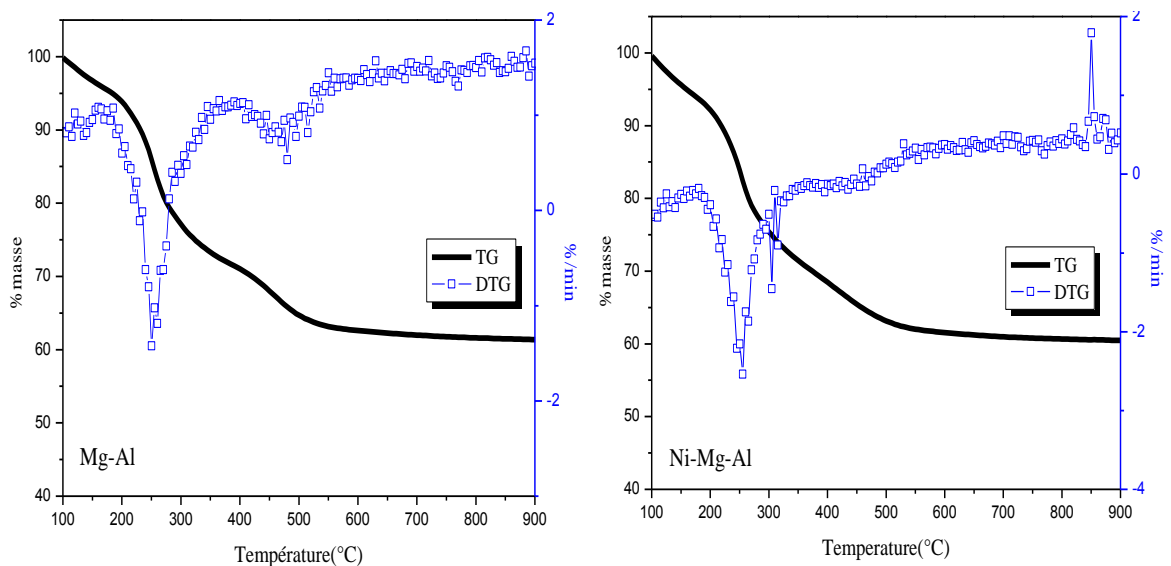


Figure II.10: Thermogrammes des précurseurs Mg-Al et Ni-Mg-Al préparés par co-précipitation.

Les thermogrammes des solides Mg-Al et Ni-Mg-Al synthétisés par co-précipitation des HDL, illustrés sur la **figure (II.11)**, présentent à peu près les mêmes variations que celles observées pour ceux préparés par co-précipitation simple. Les décompositions thermiques observées pour ces précurseurs ont été identifiées par référence aux travaux réalisés par A.Tsyganok et coll [11].

Pour ces solides, la première perte de masse, observée entre la température ambiante et 210°C, de l'ordre de 10%, est attribuée au départ de l'eau faiblement liée, absorbée à la surface externe des cristaux et à la perte d'eau interlamellaire. La deuxième perte de masse, entre 210 et 900°C, de l'ordre de 30 à 35%, correspond à la décomposition des anions nitrates de compensation et à la déshydroxylation des feuilletts. Généralement, la décomposition des ions NO_3^- s'effectue à une température supérieure à celle de la déshydroxylation. Ceci nous amène à attribuer le pic à environ 400°C à la déshydroxylation des HDL et celui à environ 460°C au départ de NO_3^- .

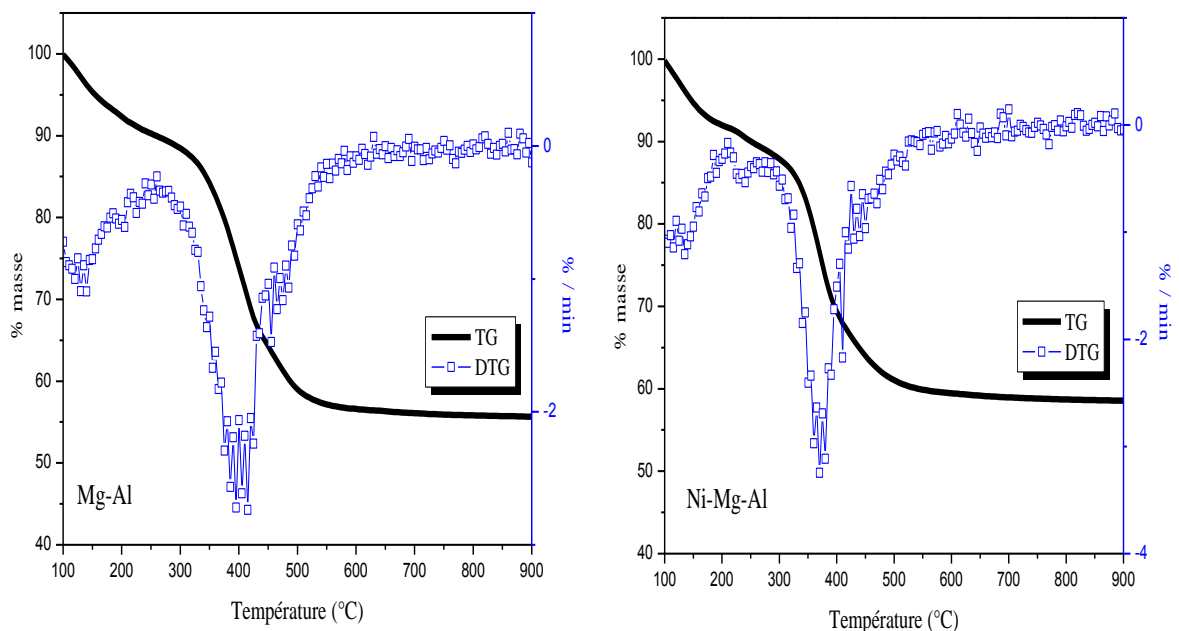


Figure II.11: Thermogrammes des précurseurs Mg-Al et Ni-Mg-Al préparés par co-précipitation des HDL(s).

La **figure (II.12)** représente les thermogrammes des précurseurs Mg-Al et Ni-Mg-Al préparés par la méthode sol-gel. Ces deux solides présentent respectivement des pertes de masse de 67% et 71%. D'après Z.Haijun et coll [12], la première décomposition entre 270°C et 290°C est attribuée au nitrate d'ammonium NH_4NO_3 [3, 12]. La deuxième décomposition qui se produit à 450°C correspond aux complexes des citrates $\text{Mg}(\text{HCit})$ et $[\text{Al}(\text{OH})\text{Cit}]^-$.

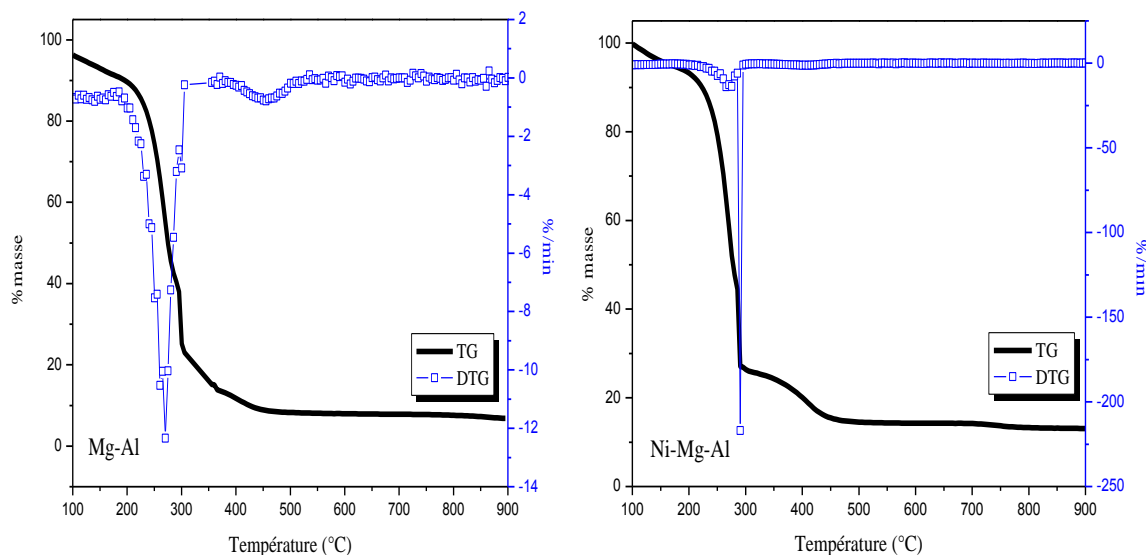


Figure II.12: Thermogrammes des précurseurs de compositions Mg-Al et Ni-Mg-Al préparés par Sol-gel.

II.4.3. Analyse des catalyseurs par Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF):

Nous avons étudié, par infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), nos solides calcinés à 700 et 800°C. Les spectres obtenus sont illustrés sur les **figures (II.13), (II.14)** et **(II.15)**.

Nous remarquons, d'après ces spectres, pour les deux catalyseurs MgAl_2O_4 et $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$, la présence pratiquement de mêmes bandes de vibrations. Dans le domaine spectral 3400-3600 cm^{-1} , une bande très large est observée caractérisant la présence des groupements hydroxyles $-\text{OH}$. De même, la bande située entre 1600-1630 cm^{-1} est liée à la présence de H_2O libre. Les vibrations caractéristiques des nitrates

apparaissent à 1394 et 851 cm^{-1} , indiquant l'existence des nitrates résiduels même après calcination [3]. Il est aussi important de signaler que l'intensité de ces bandes diminue quand la température de calcination passe de 700°C à 800°C .

De plus des bandes citées précédemment, les spinelles sont caractérisés par les bandes situées entre 700 et 517 cm^{-1} , attribuées aux vibrations des liaisons dans les oxydes de type Al-O-M (M = Mg, Ni) [13] ou dans l'oxyde AlO_6 [14].

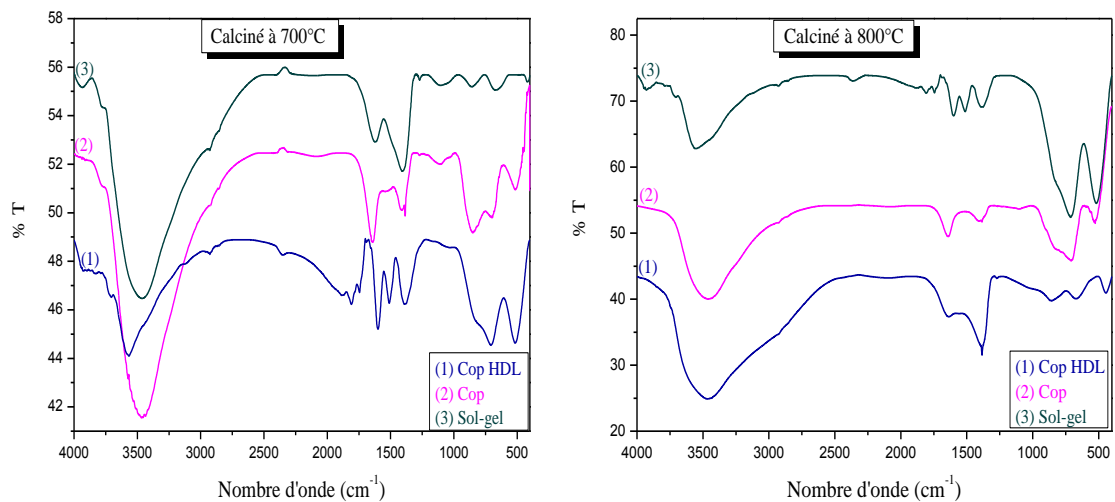


Figure II.13: Analyse IR-TF du solide MgAl_2O_4 préparé par différentes méthodes.

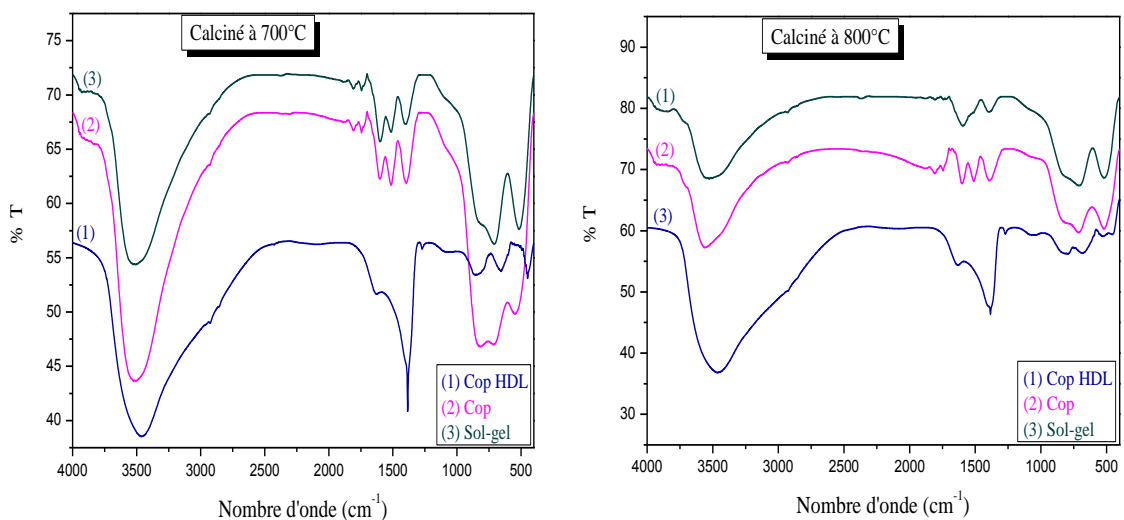


Figure II.14: Analyse IR-TF du catalyseur $\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ préparé par différentes méthodes.

La **figure (II.15)** illustre les spectres IR-TF du solide 10% Ni/MgAl₂O₄ préparé par imprégnation. Cette analyse montre, pour ce système, des bandes caractéristiques des groupements -OH liés et de H₂O libre respectivement à 3450 cm⁻¹ et 1630 cm⁻¹ ainsi que des bandes situées à 1390 cm⁻¹ et 820 cm⁻¹ attribuées aux nitrates NO₃⁻ non décomposés au cours de la calcination. De même que pour les solides massiques, les spectres infrarouge de ce solide mettent en évidence des bandes attribuées aux vibrations des liaisons dans les oxydes M-O-Al (M: Mg, Al) ou AlO₆ situées entre 700 et 518 cm⁻¹.

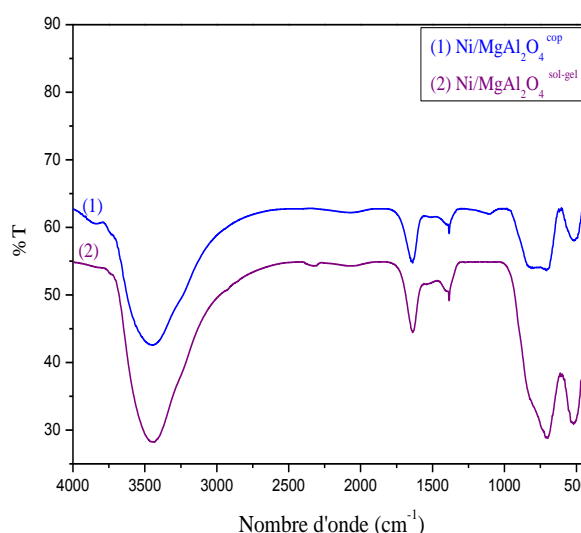


Figure II.15: Spectres IR-TF du catalyseur imprégné Ni/MgAl₂O₄ calciné à 700°C.

II.4.4. Mesure de la surface spécifique et du diamètre des pores des différents catalyseurs par la méthode BET:

La surface spécifique ainsi que le diamètre des pores d'un catalyseur sont des paramètres très importants en catalyse; leur détermination donne une idée sur la texture de ce solide. Donc, pour une meilleure compréhension du comportement catalytique à la surface de nos solides, nous avons déterminé les isothermes d'adsorption - désorption de l'azote sur ces derniers (MgAl₂O₄ et Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al₂O₄). Ces isothermes sont représentées sur les **figures (II.16)** et **(II.17)**.

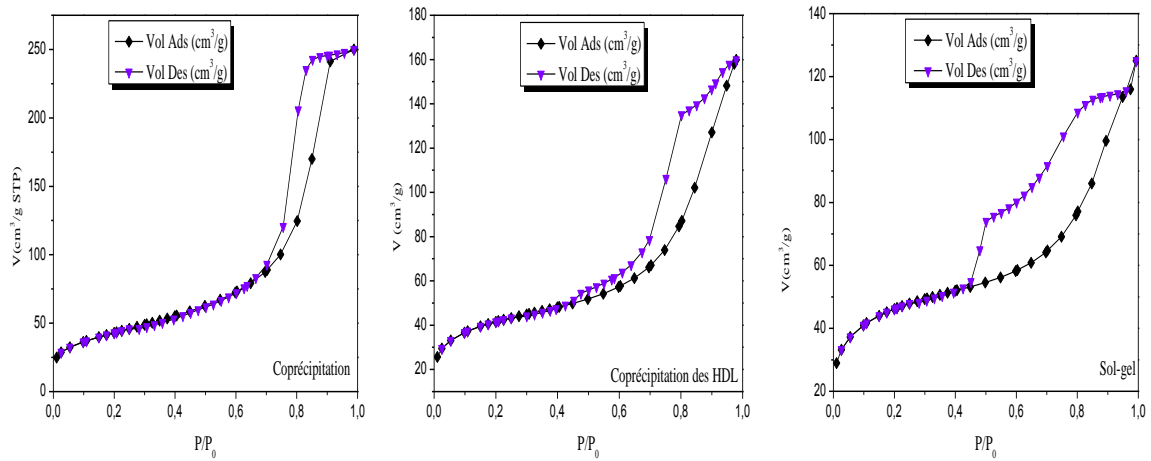


Figure II.16: Isothermes d'adsorption - désorption obtenues pour le catalyseur MgAl_2O_4 calciné à 700°C .

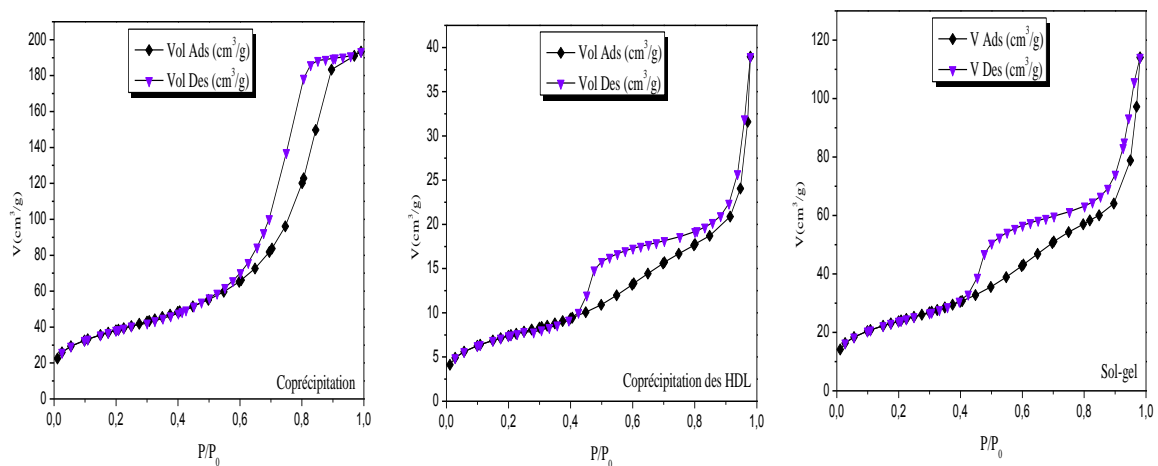


Figure II.17: Isothermes d'adsorption - désorption obtenues pour le catalyseur $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$ calciné à 700°C .

L'allure de ces isothermes (**figures II.16, II.17**) se rapproche de celle des isothermes type IV (classement de l'IUPAC) indiquant la présence de matériaux mesoporeux ($2 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$) [15]. Les phénomènes d'hystérésis observés sont de type H1 pour le solide préparé par co-précipitation et H3 pour ceux synthétisés par co-précipitation des HDL et sol-gel. La forme de l'hystérésis est directement liée à la forme et à la dimension des pores présents dans ces solides [15], où :

- le type H1 indique la présence des agglomérats de formes et tailles uniformes avec des pores cylindriques.

- le type H3 est, par contre, caractéristique des pores plans avec des formes et tailles non uniformes.

Le **tableau (II.2)** regroupe les valeurs des surfaces BET et des diamètres des pores des solides MgAl_2O_4 et $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ synthétisés par les méthodes citées auparavant et calcinés à 700 et 800°C.

Tableau II.2: Surfaces BET et diamètres des pores des catalyseurs de compositions Mg-Al et Ni-Mg-Al.

Méthode de préparation	Catalyseurs	Surface BET (m^2/g)		Diamètre des pores (nm)	
		700°C	800°C	700°C	800°C
Co-précipitation	MgAl_2O_4	154	-	8.3	-
	$\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$	136	158	7	7.1
Co-précipitation des HDL	MgAl_2O_4	144	-	7.8	-
	$\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$	26	-	6.1	-
Sol-gel	MgAl_2O_4	160	-	5.3	-
	$\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$	85	87	6.3	7.1

A partir des résultats de ce tableau, on remarque que :

- la substitution partielle du magnésium (10% mol) par le nickel dans le spinelle MgAl_2O_4 , pour les trois méthodes de préparation, diminue l'aire spécifique, ce qui peut être expliqué par l'augmentation de la taille des grains catalytiques du solide. La plus grande diminution est observée pour le catalyseur préparé par co-précipitation des HDL. Ceci est probablement lié à un grand changement de morphologie de ce catalyseur (forme et dimension du grain) en présence du nickel.

- la plus grande surface spécifique du catalyseur MgAl_2O_4 (sans nickel) est obtenue pour une préparation de celui-ci par sol-gel. Par ailleurs, la co-précipitation donne la

plus grande surface pour le catalyseur contenant le nickel $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$. Par conséquent, on peut conclure que la méthode de préparation influe fortement sur les propriétés texturales du catalyseur.

- quand la température de calcination augmente de 700 à 800°C, la surface BET et le diamètre des pores augmentent légèrement. Ceci peut être expliqué par une diminution de la taille des particules avec l'augmentation de la température de calcination.

II.4.5. Microscopie électronique à balayage couplée aux rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX) :

L'analyse par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB) des catalyseurs fournit des informations diverses sur la morphologie et la texture de ces solides. En effet, la microscopie électronique à balayage permet d'avoir une image de la surface de l'échantillon à quelques angströms; elle donne une idée sur la granulométrie par mesure des tailles des particules et sur la dispersion de la phase active à la surface du catalyseur. La spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie, de son côté, permet de connaître la nature et l'abondance des éléments chimiques présents dans la zone étudiée.

Les résultats de l'analyse par cette méthode de nos systèmes catalytiques sont illustrés sur la **figure (II.18)**. Sur cette figure, on trouve respectivement les clichés MEB (**a**) ainsi que les pourcentages atomiques en fonction du nombre d'analyse donnés par EDX (**b**) pour les catalyseurs $MgAl_2O_4$ et $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$ préparés par différentes méthodes et calcinés à 700°C.

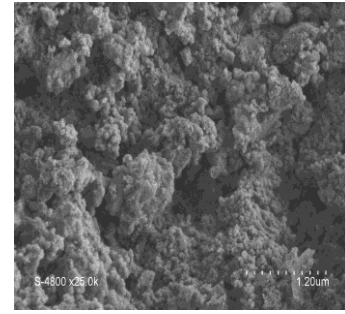
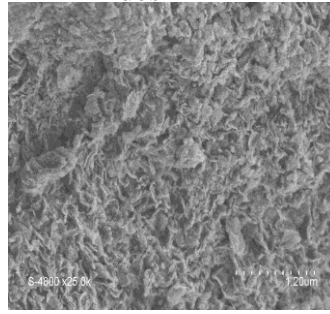
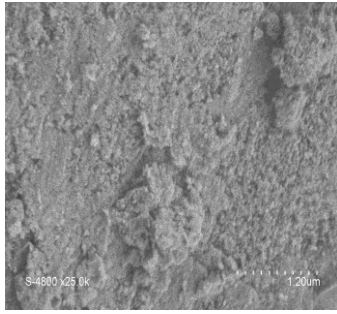
Mg-Al

Co-précipitation

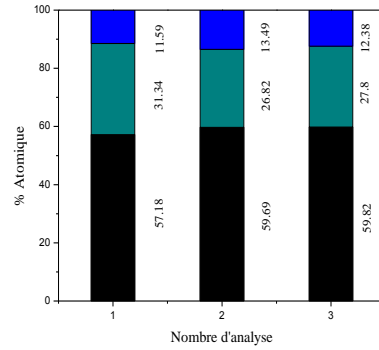
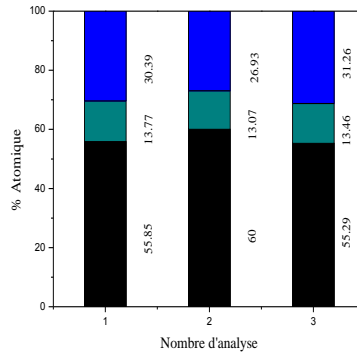
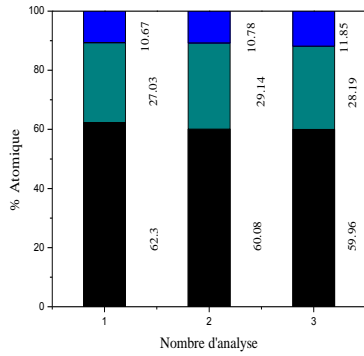
Co-précipitation
des HDL

Sol-gel

(a)



(b)



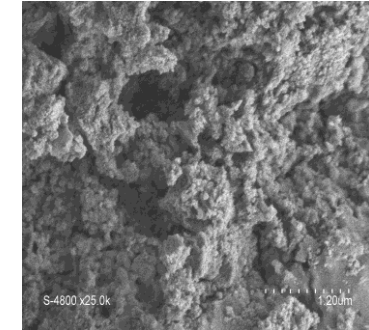
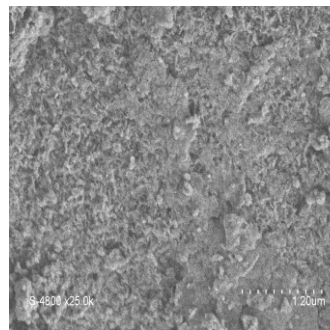
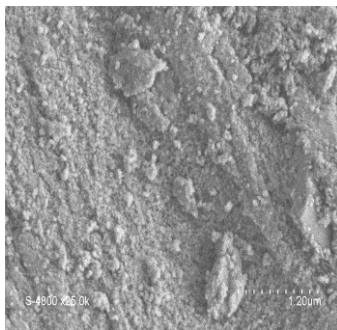
Ni-Mg-Al

Co-précipitation

Co-précipitation
des HDL

Sol-gel

(a)



(b)

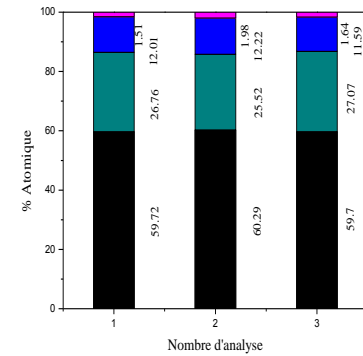
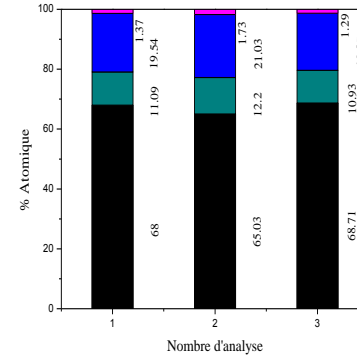
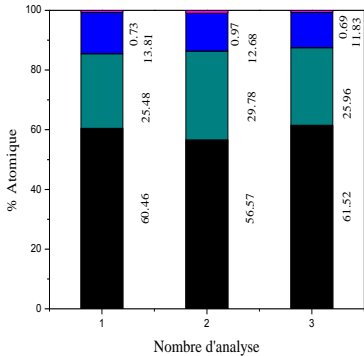


Figure.II.18: Analyse MEB-EDX des solides Mg-Al et Ni-Mg-Al préparé par différentes méthodes et calciné à 700°C.

L'analyse par MEB-EDX de nos systèmes catalytiques (**figure II.18, tableau II.3**) montre en général une distribution uniforme des éléments à la surface du catalyseur, ceci est en faveur de la formation de la phase spinelle. Pour les catalyseurs préparés par sol-gel, les pourcentages des éléments Ni, Mg et Al obtenus par EDX sont égaux à ceux théoriques fixés lors de la préparation (**tableau II.3**). Cependant, pour ceux préparés par co-précipitation et co-précipitation des HDL, on constate un écart entre le rapport Mg/Al théorique et réel obtenu par EDX. Ceci n'est pas le cas du rapport (Mg+Ni)/Al, en effet, une corrélation acceptable est observée entre le rapport théorique et réel (**tableau II.3**). L'écart entre ces deux rapports dans notre cas est attribué à l'erreur expérimentale lors de la préparation de ces solides (filtration, pH, pesée).

Tableau II.3: Comparaison entre les rapports atomiques théoriques (fixés lors de la préparation) et réels (déterminés par EDX) pour les solides $MgAl_2O_4$ et $Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$ calcinés à $700^\circ C$ et préparés par différentes méthodes.

Méthode de préparation	Rapport M^{II}/Al	Rapport théorique	Rapport réel
Co-précipitation	Mg/Al	0.5	0.34
	(Mg+Ni)/Al	0.5	0.49
Co-précipitation des HDL	Mg/Al	2	2.18
	(Mg+Ni)/Al	2	1.94
Sol-gel	Mg/Al	0.5	0.48
	(Mg+Ni)/Al	0.5	0.50

II.5. Conclusion:

L'analyse de nos catalyseurs par différentes techniques physico-chimiques montre que le choix de la méthode de préparation est un facteur primordial pour l'obtention de solides de structure spinelle et possédant des propriétés texturales intéressantes pour des applications industrielles, en particulier l'oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse. Les principaux résultats tirés de cette étude sont :

1/- L'étude structurale des catalyseurs par diffraction des rayons X a montré que les méthodes de préparation co-précipitation et sol-gel conduisent à la formation d'une phase spinelle pure MgAl_2O_4 pour une calcination du solide à 700°C , alors que pour les autres méthodes employées, un mélange de phases est obtenu. De plus, le dopage de MgAl_2O_4 par 10% (en mole) de nickel ne modifie pas la structure cubique du spinelle.

2/- L'analyse par IR-TF de nos solides confirme les résultats trouvés par DRX, en effet, la formation du spinelle est vérifiée par la présence des bandes caractéristiques situées à 700 et 510 cm^{-1} attribuées à la vibration des liaisons Al-O-M (M = Mg, Ni) ou à AlO_6 .

3/- Les thermogrammes, obtenus entre 25 et 900°C , des précurseurs catalytiques de compositions Mg-Al et Ni-Mg-Al montrent des décompositions et des pertes de masses différentes. Les composés les plus stables thermiquement sont ceux issus de la préparation sol gel.

4/- Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote obtenues pour ces solides sont de type IV, indiquant ainsi la présence de mesopores avec différentes formes. Par ailleurs, la mesure des aires spécifiques par la méthode BET a montré que les plus grandes surfaces des catalyseurs MgAl_2O_4 et $\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ sont obtenues respectivement pour les méthodes sol-gel et co-précipitation. Le dopage du spinelle MgAl_2O_4 par 10% (en mole) de nickel diminue sa surface spécifique.

5/- L'analyse par MEB-EDX de nos solides montre une dispersion homogène des éléments à la surface du catalyseur préparé par sol-gel ; cette méthode de préparation conduit à un très faible écart pour le rapport atomique $\text{M}^{\text{II}}/\text{Al}$ fixé lors de la préparation (rapport théorique) et réel obtenu par EDX.

Références Bibliographiques

- [1]: S A.Bocanegra, A D.Ballarini, O A.Scelza, S R.de Miguel, *Mat. Ch. and Phy.*, 111(2008)534-541.
- [2]: R.Chebout, thèse de Doctorat, U.S.T.H.B (Alger), Février 2011.
- [3]: A.Saberi, F.Golestani-Fard, H.Sarpoolaky, M.Willert-Porada, *J. of Alloys and Compounds.*, 462 (2008) 142-146.
- [4]: Zhi-Zhan.Chen, Er-Wei.Shi, Wen-Jun Li, Yan-Qing Zheng, *Mat. Sci. and Eng. B.*, 107 (2004) 217-223.
- [5]: M. J. Iqbal, S. Farooq, *Materials Science and Engineering B.*, 136 (2007) 140-147.
- [6]: P.Kuśtrowski, A.Rafalska-Lasocha, D.Madja, D.Tomaszewska, *Solid State Ionics.*, 237 (2001) 141-142.
- [7]: A.Tsyganok, M.Inaba, T.Tsunoda, K.Uchida, K.Susuki, K.Takehira, T.Hayakawa, *Appl.Catal.A.*, 292 (2005) 328.
- [8]: K.Wefers, C.Misra, ALCOA Laboratories Technical Report N° 19, Pensilvania., 76 (1987).
- [9]: Y.Kim, C.Kim, P.Kim, J.Yi, *J. Non-Crystalline Solids.*, 351 (2005) 550.
- [10]: J.Li, T.Ikegami, J.Lee, T.Mori, Y.Yajima, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 139.
- [11]: A.Tsyganok, A.Sayari, *J. Solid State Chemistry*, 179 (2006) 1830-1841.
- [12]: Z.Haijun, J.Xiaolin, Y.Yongjie, L.Zhanjie, *Mat. Research Bulletin*, 39 (2004) 839-850.
- [13]: A.Banerjee, S.Das, S.Mirsa, S.Mukhopadhyay, *Ceramics International*, 35 (2009) 381-390.
- [14]: Jianjun Guo, Hui Lou, Hong Zhao, Xiaoge Wang, *Mat. Let.*, 58 (2004) 1920-1923.

- [15]: G.Leofanti, M.Padovan, G.Tozzola, B.Venturelli, Catal Today, 41 (1998)
207-219.

Chapitre III

Réactivité des Catalyseurs

Sommaire

III.1. Introduction	58
III.2. Conditions opératoires et méthodes de calculs	58
III.2.1. Conditions opératoires	58
III.2.2. Méthodes de calculs	59
III.3. Résultats et discussions	60
III.3.1. Etude du catalyseur MgAl₂O₄ (sans nickel)	60
III.3.2. Etude des catalyseurs contenant le nickel	61
III.3.2.1. Influence de la température de calcination et de la méthode de préparation	61
III.3.2.2. Influence de la température de réaction	63
III.3.2.3. Stabilité des catalyseurs en fonction du temps	65
III.3.2.4. Etude de vieillissement des catalyseurs	66
III.3.3. Etude du catalyseur Ni/MgAl₂O₄ supporté	68
III.3.4. Comparaison des performances catalytiques des solides massiques et supportés	70
III.4. Conclusion	72
Références Bibliographiques	73

III.1. Introduction :

La conversion du méthane en gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) sans formation de coke nécessite la présence d'une phase active (phase métallique) en bonne dispersion dans le catalyseur. Ceci conduit à une bonne stabilité des performances catalytiques dans les conditions opératoires utilisées généralement un peu sévères. Dans ce but, les systèmes catalytiques MgAl_2O_4 , $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ et 10% (en mol) $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ont été préparés par différentes méthodes et caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyse. Pour ces solides, la DRX a montré la formation d'une structure de type spinelle où le nickel (phase active) est initialement bien dispersé.

Ce chapitre sera consacré à l'étude de la réactivité catalytique des systèmes massiques (spinelles) et supportés préparés dans la réaction d'oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse. Nous donnerons au début les conditions opératoires employées pour la réalisation de cette réaction ainsi que la méthode de calcul utilisée pour l'évaluation de l'activité catalytique et la sélectivité en produits. Nous comparerons, par la suite, les performances catalytiques de ces solides pour les différents paramètres étudiés (méthode de préparation, présence de Ni, température de calcination et de réaction...etc). A la fin, quelques tests de vieillissements ont été réalisés sur les solides les plus performants.

III.2. Conditions opératoires et méthodes de calculs:

III.2.1. Conditions opératoires:

La réaction d'oxydation partielle du méthane, utilisant l'oxygène de l'air comme agent oxydant, a été réalisée dans un réacteur en forme U dans les conditions opératoires regroupées dans le tableau (III.1). Le domaine de températures étudié est 500-800°C. Pour chaque température, une étude en fonction du temps a été réalisée. La température maximale étudiée (800°C) a été utilisée dans plusieurs travaux de la littérature [1-3]. Le prétraitement des catalyseurs de la température ambiante à la température de réaction a été fait sous un flux d'azote (10ml/min) avec une montée en température de 8°C/min. La présence d'azote pendant le chauffage permet d'homogénéiser la granulométrie du catalyseur et de chasser les impuretés. A la fin du prétraitement, l'azote est remplacé par le mélange réactionnel CH_4+O_2 avec un rapport CH_4/O_2 égal à 2.

Tableau III.1: Conditions opératoires et symboles utilisés.

Température de calcination (°C)	T _c (°C)	700, 800
Température de réaction (°C)	T _r (°C)	500-800
Rapport CH ₄ /O ₂	Rapport CH ₄ /O ₂	2
Débit volumique total (ml/min)	D _T (ml/min)	50
Masse du catalyseur (mg)	m (mg)	200
Pression (atm)	P (atm)	1

III.2.2. Méthodes de calculs:

L'analyse quantitative des réactifs (CH₄ et oxygène de l'air) et des produits de la réaction (H₂, CO et CO₂) est faite par chromatographie en phase gazeuse pilotée par un micro-ordinateur permettant l'enregistrement des chromatogrammes.

L'activité catalytique des solides (estimée par rapport à la conversion du méthane) et les sélectivités en produits H₂, CO et CO₂ sont calculées par les formules suivantes :

$$\begin{aligned}
 \text{Conv CH}_4(\%) &= \frac{n(\text{CH}_4)_{\text{entrant}} - n(\text{CH}_4)_{\text{sortant}}}{n(\text{CH}_4)_{\text{entrant}}} \times 100 \\
 &= \frac{S(\text{CH}_4)_{\text{entrant}} - S(\text{CH}_4)_{\text{sortant}}}{S(\text{CH}_4)_{\text{entrant}}} \times 100
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Sel } (i)(\%) &= \frac{\text{Nombre de moles du produit } (i)}{\sum_i \text{Nombre de moles des produits } (i)} \times 100 \\
 &= \frac{S_i \times f_i \times a_i}{\sum_i S_i \times f_i \times a_i} \times 100
 \end{aligned}$$

La sélectivité d'un catalyseur en un produit i , notée $Sel(i)$ (%), correspond au pourcentage de ce dernier par rapport à l'ensemble des produits formés « $i = CO, CO_2, H_2$ » en respectant la stœchiométrie de la réaction, où :

$n(CH_4)_{entrant}$, $n(CH_4)_{sortant}$: nombres de moles respectivement pour CH_4 entrant et CH_4 sortant (n 'ayant pas réagi).

$S(CH_4)_{entrant}$, $S(CH_4)_{sortant}$: aires analysées par CPG pour CH_4 entrant et CH_4 sortant.

S_i : aires analysées par CPG pour le gaz i « $i = H_2, CO, CO_2$ ».

f_i : facteurs de réponse en chromatographie du gaz i « $i = H_2, CO, CO_2$ ».

a_i : coefficients stœchiométriques du gaz i « $i = H_2, CO, CO_2$ » dans l'équation de réaction.

III.3. Résultats et discussions :

III.3.1. Etude du catalyseur $MgAl_2O_4$ (sans nickel) :

Pour mieux définir la phase active pour nos catalyseurs, nous avons commencé par l'étude de la réactivité du catalyseur $MgAl_2O_4$, préparé par co-précipitation et calciné à $700^\circ C$, dans l'oxydation partielle du méthane (OPM) dans un intervalle de températures allant de 500 à $800^\circ C$ avec un rapport $CH_4/O_2 = 2$. En effet, ce système a présenté une très faible activité catalytique (conversion en méthane pratiquement négligeable) pour les températures de réaction inférieures ou égales à $600^\circ C$. Cette activité atteint $2,4\%$ à $700^\circ C$ et $18,49\%$ à $800^\circ C$. La conversion en oxygène est, dans ces conditions, totale. La faible activité de ce catalyseur en OPM peut être liée à son caractère irréductible et également à l'absence de la phase métallique Ni^0 responsable de l'activation du méthane [4].

Pour la suite de ce travail, nous allons étudier les catalyseurs contenant le nickel, de composition $Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$, obtenus par substitution partielle de Mg dans le spinelle $MgAl_2O_4$ par 10% en mole de nickel. Cet élément s'est avéré le plus actif dans cette réaction après les métaux nobles. Son emploi pour la production de gaz de synthèse, comme nous l'avons déjà cité, est primordial dû à sa grande activité et son prix bas [1].

III.3.2. Etude des catalyseurs contenant le nickel :

Les performances catalytiques du système $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$, préparé par co-précipitation, co-précipitation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et sol-gel, ont été étudiées dans la réaction d'oxydation partielle du méthane (OPM) en faisant varier différents paramètres.

III.3.2.1. Influence de la température de calcination et de la méthode de préparation du catalyseur:

Les résultats de réactivité en OPM obtenus pour le solide $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$ calciné à différentes températures (700, 800°C) et testé à 700°C (rapport $CH_4/O_2=2$) sont regroupés dans le **tableau (III.2)**.

Tableau III.2 : Influence de la température de calcination et de la méthode de préparation sur le comportement catalytique du système $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$:
Tr=700°C, rapport $CH_4/O_2=2$.

Méthode de préparation	Tc (°C)	% Conv CH ₄	% Sel H ₂	% Sel CO	% Sel CO ₂	Rapport H ₂ /CO
Co-précipitation	700	29.1	52.6	23.1	24.3	2.3
	800	63.7	72.2	22.3	5.5	3.2
Co-précipitation des HDL	700	-	-	-	-	-
	800	97.6	25.9	8.9	65.2	2.9
Sol-gel	700	96.7	55.7	44.3	0	1.2
	800	94.2	74.2	25.6	0.2	2.9

D'après les résultats du **tableau (III.2)**, on constate que le comportement catalytique de notre solide est très influencé par la variation de la température de calcination. En effet, l'échantillon calciné à 800°C conduit à de meilleures performances catalytiques par rapport à celui calciné à 700°C quelque soit sa méthode de préparation.

Pour le solide $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$ co-précipité, l'activité catalytique croît avec l'augmentation de la température de calcination. La conversion du méthane passe de 29% à ($T_c=700^\circ C$) à 63% à ($T_c=800^\circ C$). Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface spécifique de cet échantillon quand la température de calcination passe de 700 à $800^\circ C$. Contrairement à ce solide, le catalyseur préparé par la méthode sol-gel présente une faible variation de la conversion du méthane ; elle est de l'ordre de 95% pour les deux températures de calcination. Cette grande conversion du méthane est probablement liée à la bonne dispersion des sites métalliques actifs à la surface du catalyseur préparé par cette méthode [4, 5]. En revanche, le même catalyseur mais synthétisé par co-précipitation des HDL et calciné à $700^\circ C$ a montré une activité négligeable dans les mêmes conditions opératoires. Ce résultat semble ne pas être surprenant puisque, d'après les résultats DRX, ce solide était mal cristallisé et n'a montré aucun pic caractérisant la phase spinelle $MgAl_2O_4$ et/ou $NiAl_2O_4$ à $700^\circ C$. A l'inverse, la calcination à $800^\circ C$ du solide a conduit à une très grande conversion du méthane (97%). A cette température de calcination, le solide était bien cristallisé avec l'apparition de la phase spinelle $MgAl_2O_4$ et/ou $NiAl_2O_4$.

A l'exception du solide préparé par co-précipitation des HDL, tous les catalyseurs testés étaient très sélectifs en gaz de synthèse ($CO+H_2$). Quand la température de calcination passe de 700 à $800^\circ C$, la sélectivité en hydrogène augmente au détriment de celle en monoxyde de carbone. Le catalyseur préparé par co-précipitation des HDL, par contre, a montré plutôt une grande sélectivité en dioxyde de carbone, expliquée par la participation de la réaction d'oxydation totale du méthane ($CH_4 + 2O_2 \longleftrightarrow 2H_2O + CO_2$). Cette réaction est favorisée, selon les données de la littérature, par la présence des sites de type oxyde (NiO de surface) [6]. Le rapport H_2/CO obtenu est un peu différent du rapport stœchiométrique ($H_2/CO=2$). Cet écart, qui augmente avec la température de calcination, peut être expliqué par la participation des réactions secondaires : la réaction de décomposition du méthane ($CH_4 \longleftrightarrow C + 2H_2$) quand le rapport H_2/CO est supérieur à 2 et la réaction inverse du gaz à l'eau ($CO_2 + H_2 \longleftrightarrow CO + H_2O$) quand ce rapport est inférieur à la valeur stœchiométrique.

III.3.2.2. Influence de la température de réaction :

Nous avons opté pour la suite, de continuer les tests catalytiques avec le catalyseur préparé par co-précipitation et sol gel et calciné à 700°C pour lequel la DRX a montré un solide bien cristallisé avec formation de la structure spinelle $MgAl_2O_4$ et/ou $NiAl_2O_4$. Dans ces conditions, le catalyseur était très actif et très sélectif en gaz de synthèse, la **figure (III.1)** illustre l'influence de la température de réaction sur la réactivité du catalyseur $Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$ préparé par ces deux méthodes.

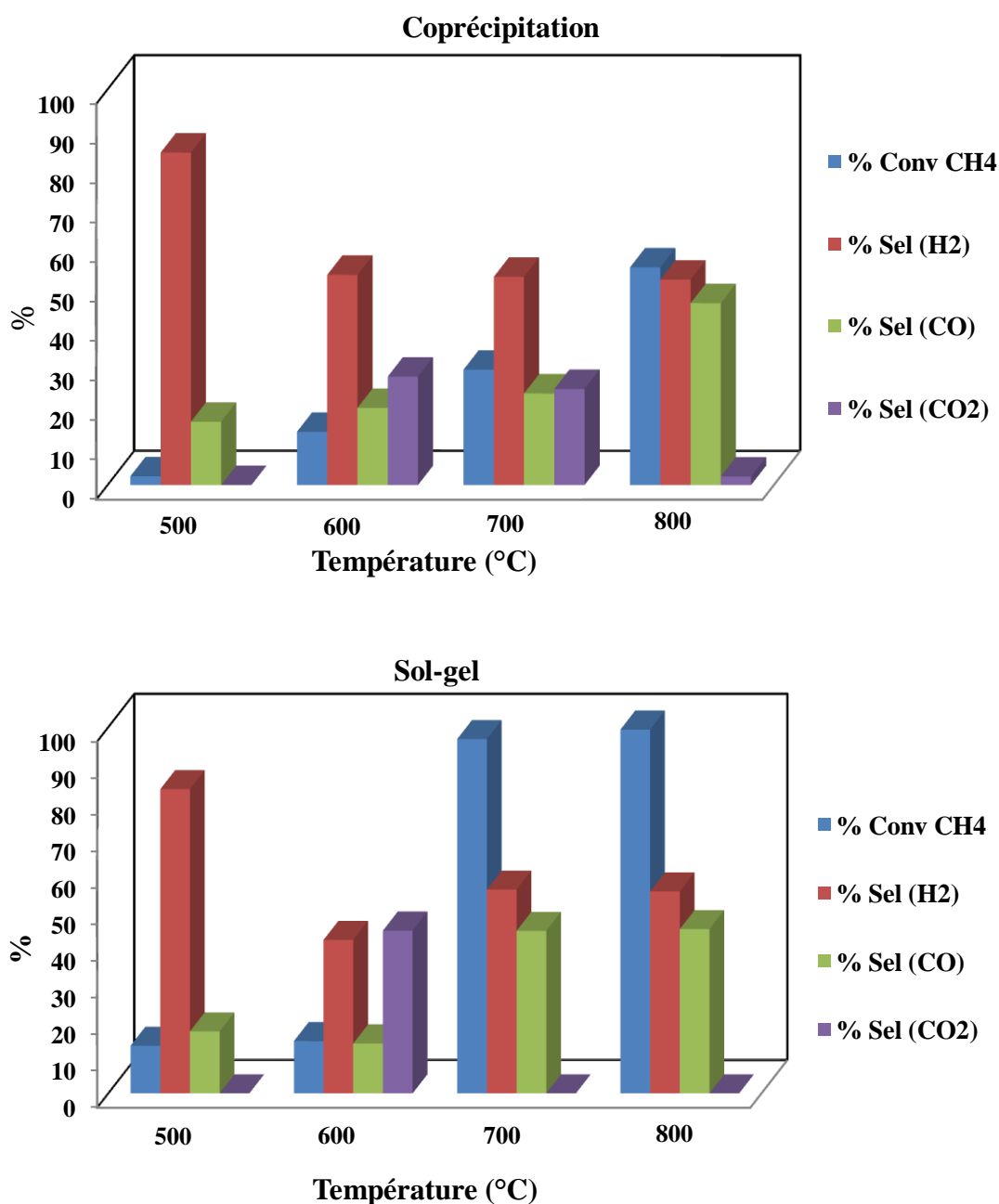


Figure III.1: Evolution des performances catalytiques du solide $Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$ en fonction de la température de réaction : $T_c = 700^\circ C$, $T_r = 500-800^\circ C$ et rapport $CH_4/O_2=2$.

D'après la **figure (III.1)**, l'activité catalytique croît avec la température de réaction quelque soit la méthode de préparation du catalyseur. Pour le catalyseur co-précipité, la conversion du méthane connaît une légère amélioration (de 13 à 29 %) quand la température de réaction passe de 600 à 700°C. Par contre, pour le solide préparé par sol-gel, la conversion du méthane augmente significativement, de 14 à 96%, quand la température de réaction augmente. Cette différence de conversion peut être interprétée par la réduction partielle et progressive in situ de la phase spinelle NiAl_2O_4 en présence du méthane lors de l'augmentation de la température de réaction conduisant à des sites métalliques Ni° en fortes interactions avec les autres éléments de la structure. La conversion de CH_4 augmente également quand la température de réaction passe de 700 à 800°C. Elle augmente de 29 à 52% pour le catalyseur co-précipité et de 96 à 100% pour celui préparé par sol gel.

La sélectivité en hydrogène diminue quand la température de réaction augmente puis stabilise à 600 et 700°C pour le solide préparé respectivement par co-précipitation et sol-gel. En revanche, la sélectivité en monoxyde de carbone augmente. Contrairement à celle de CO, la sélectivité en CO_2 passe par un maximum à 600°C pour les deux méthodes de préparation puis diminue jusqu'elle devient négligeable à 700°C pour le catalyseur préparé par sol-gel. Les valeurs maximales de la sélectivité en CO_2 obtenues à 600°C (27% et 44%) sont expliquées par la contribution des réactions secondaires, telles que : la réaction de Boudouard ($2\text{CO} \longleftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) et la réaction d'oxydation totale du méthane ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longleftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). Au delà de cette température (600°C), on note une baisse de la sélectivité en CO_2 et une augmentation de celle de CO. Ce résultat confirme bien que le dioxyde de carbone (CO_2) est un produit de basses températures alors que le monoxyde de carbone (CO) est favorisé à hautes températures [7, 8].

III.3.2.3. Stabilité des catalyseurs en fonction du temps :

L'évolution en fonction du temps des performances catalytiques du solide contenant le nickel préparé par co-précipitation et sol gel, calciné et testé à 700°C (rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$), est représentée sur la **figure (III.2)**.

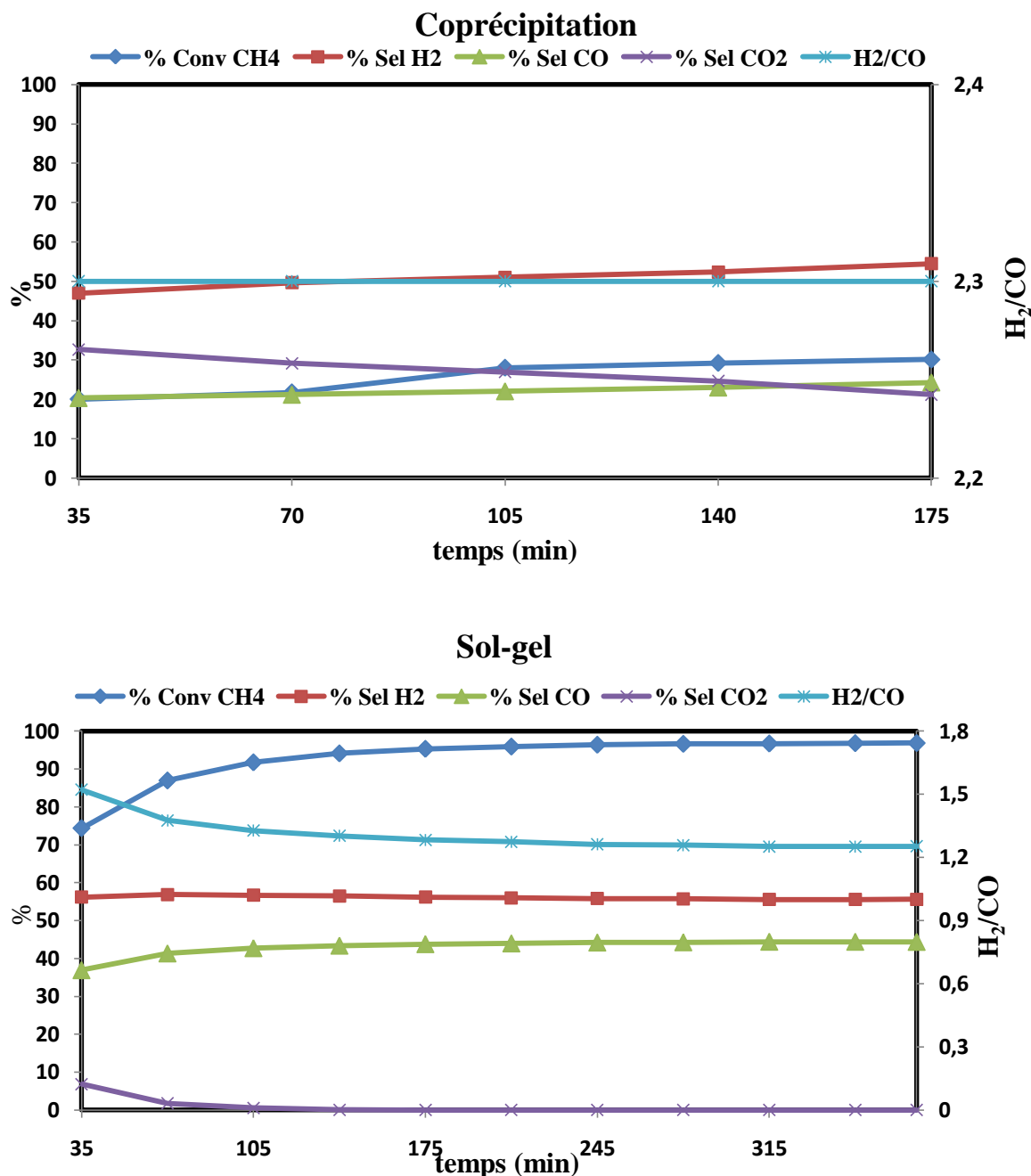


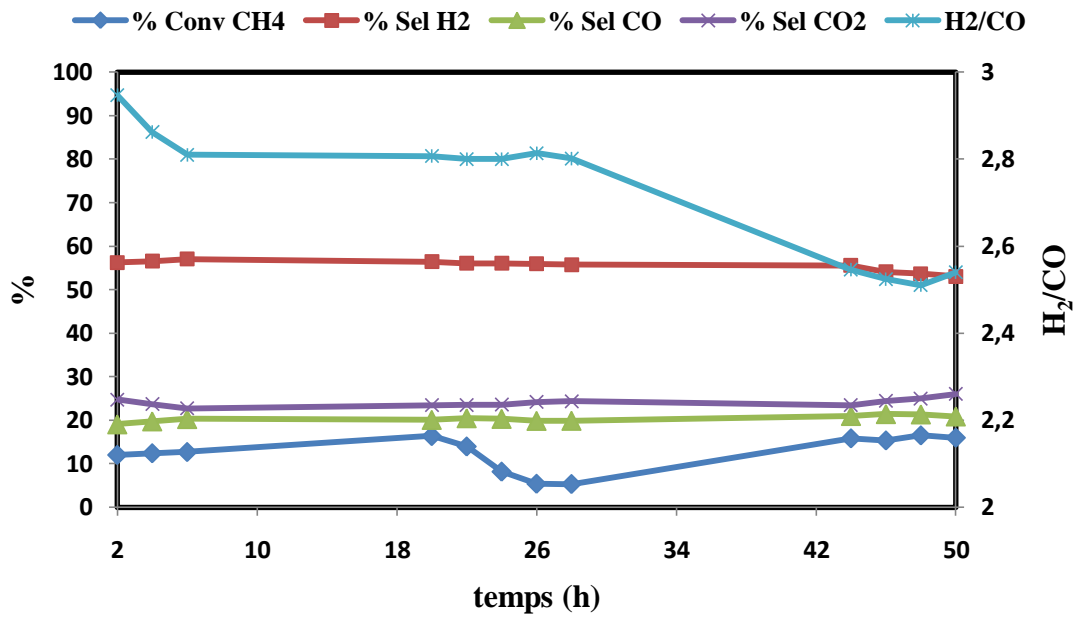
Figure III.2: Evolution des performances catalytiques du système $\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$, préparé par co-précipitation et sol gel, en fonction du temps : $T_c=700^\circ\text{C}$, $T_r=700^\circ\text{C}$ et rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

Pour les deux méthodes de préparation citées, les résultats de réactivité du catalyseur $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$ en OPM (**figure III.2**) montrent des performances catalytiques assez stables pendant la durée du test catalytique. Pour le solide co-précipité, la conversion du méthane se stabilise à 29.13% après deux heures de réaction. Les sélectivités en hydrogène et en monoxyde de carbone sont stables pendant toute la durée du test catalytique (respectivement égales à 52.61% et à 23.12%), celle en CO_2 , par contre, subit une diminution en fonction du temps, de 32.67 à 21.23%. Le rapport H_2/CO est à peu près égal à 2.3, indiquant une faible contribution des réactions secondaires (rapport stœchiométrique égal à 2). De même, pour le solide obtenu par la méthode sol-gel, la conversion du méthane devient stable après trois heures de réactivité ; elle se stabilise à 96.74%. La formation de H_2 et CO , pour ce solide, reste constante pendant toute la durée de la réaction (à peu près égales à 55.63% et 44.36%). Le comportement contraire est observé pour la sélectivité en CO_2 ; elle diminue en fonction du temps et devient nulle après 120 min de réaction. Le rapport H_2/CO enregistré est de 1.25, ceci suggère un défaut en H_2 ou une surproduction en CO .

III.3.2.4. Etude de vieillissement des catalyseurs :

La désactivation d'un catalyseur au cours du temps lors d'une réaction de reformage des hydrocarbures est principalement due au phénomène de frittage de la phase active, à la déposition de coke à la surface de ce solide et l'empoisonnement de ce dernier par le soufre (impureté dans le mélange réactionnel). Le frittage de la phase active, phénomène physique irréversible, est l'agglomération des microcristallites en agrégats traduisant des changements de la structure et de la morphologie sous l'influence de plusieurs paramètres, tels que le temps et les conditions opératoires. Par ailleurs, le dépôt de coke à la surface du solide à partir des réactifs hydrocarbonés conduit à un colmatage ou à un blocage des pores de ce catalyseur provoquant ainsi une perte partielle ou totale de l'activité. Dans le but de connaître la durée de vie de notre catalyseur $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$ (préparé par co-précipitation et sol-gel) et les causes de sa désactivation en OPM, nous l'avons testé à $700^\circ C$ (rapport $CH_4/O_2=2$) pendant à peu près 50 heures (**figure III.3**).

Coprécipitation



Sol-gel

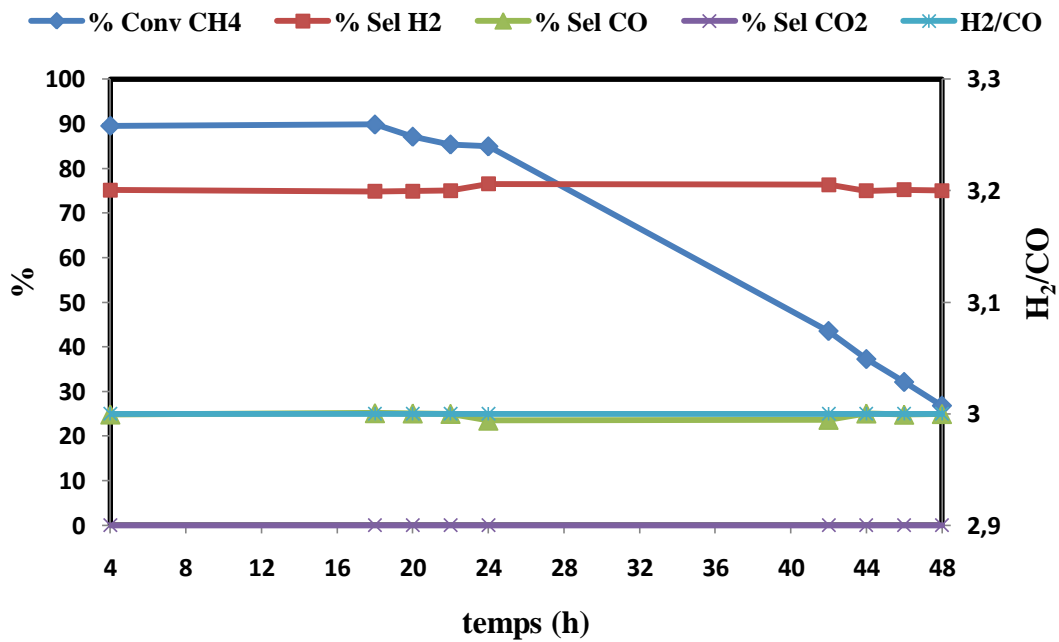


Figure III.3: Etude du vieillissement de solide $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$, préparé par co-précipitation et sol-gel, $T_c=700^\circ C$, $T_r = 700^\circ C$, rapport $CH_4/O_2 = 2$.

Pour le catalyseur préparé par co-précipitation (figure **III.3**), une baisse de la conversion du méthane est observée après 20 heures de réaction suivie par une légère réactivation de ce système conduisant toujours à une faible activité catalytique (environ 15%). Les sélectivités en H₂, CO et CO₂ sont assez stables pendant le temps de vieillissement. Par contre, le rapport H₂/CO a subi une diminution en fonction du temps, de 2.9 à 2.5. La désactivation de ce catalyseur et sa faible activité catalytique initiale observée peuvent être liées au dépôt de coke qui recouvre les sites métalliques Ni⁰ responsables de l'activité en OPM. La formation de carbone implique certainement la contribution des réactions secondaires, surtout celles de Boudouard et de craquage du méthane.

Pour le catalyseur préparé par sol gel, le test de vieillissement en OPM (figure **III.3**) montre une faible désactivation de ce solide pendant les premières 24 heures du test catalytique. Ensuite, une chute rapide de l'activité est observée pour le reste du temps de vieillissement étudié ; la conversion du méthane diminue de 90 à 30%. Cet empoisonnement du catalyseur peut être lié soit à la formation de coke soit au phénomène de frittage. La production de gaz de synthèse (CO + H₂) est stable le long du test de vieillissement. En revanche, aucune détection de dioxyde de carbone n'a été enregistrée pendant l'analyse par CPG.

III.3.3. Etude du catalyseur Ni/MgAl₂O₄ supporté :

Dans le but de voir l'effet de l'utilisation du spinelle MgAl₂O₄, préparé par co-précipitation et sol gel, comme support catalytique sur la réactivité des catalyseurs à base de nickel en OPM, nous avons préparé le solide Ni/MgAl₂O₄ (10% en mol. de Ni) par la méthode d'imprégnation. Les résultats de réactivité obtenus ont été comparés à ceux des catalyseurs massiques co-précipités et préparés par sol gel déjà étudiés. Ces catalyseurs notés Ni/MgAl₂O₄^{cop} (support co-précipité) et Ni/MgAl₂O₄^{sol-gel} (support préparé par sol gel), ont été testés dans la réaction d'OPM à 700°C (rapport CH₄/O₂=2) pendant plus de 50 heures de réaction. Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure (III.4)**.

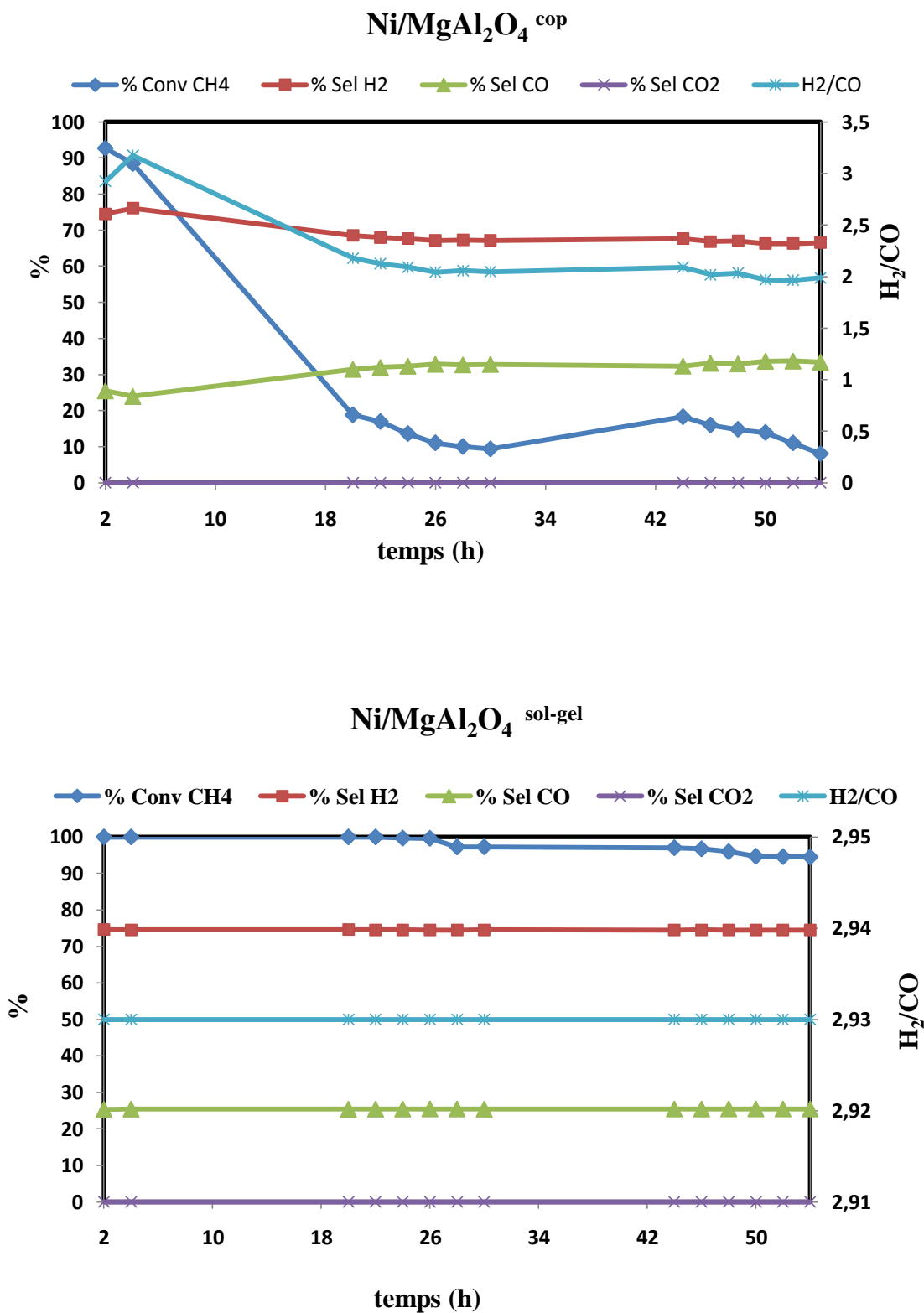


Figure III.4: Etude du vieillissement des catalyseurs imprégnés et calcinés à 700°C, Tr = 700°C et rapport CH₄/O₂ = 2.

La conversion du méthane ainsi que le rapport H₂/CO diminuent en fonction du temps pour le catalyseur Ni/MgAl₂O₄^{cop} pendant les premières 18 heures de test catalytique, de 90 à 20% environ et de 3 à 2 respectivement (figure III.4). Ensuite, une stabilité relative est observée pour le reste du temps de test catalytique étudié. L'une des causes possibles de cette désactivation peut être la mauvaise dispersion des particules métalliques Ni⁰ sur le support MgAl₂O₄^{cop}. La sélectivité en monoxyde de carbone augmente légèrement pendant les premières 18 heures du test de vieillissement puis tend à se stabiliser vers 32% pour le reste du test catalytique. De même, pour la sélectivité en hydrogène, elle diminue légèrement au début de la réaction puis stabilise à environ 70% pendant pratiquement toute la durée de travail (figure III.4).

Contrairement du solide où le support était préparé par co-précipitation, le catalyseur Ni/MgAl₂O₄^{sol-gel} (support préparé par sol gel) a montré des performances assez stables lors du vieillissement. La conversion de CH₄, pour cet échantillon, est totale pendant les premières 26 heures puis diminue légèrement à 97% pour le reste du temps de la réaction. Les sélectivités en H₂ et CO sont stables tout au long du test aux environ 75% et 25% respectivement. La formation de CO₂ n'est pas favorisée sur ce catalyseur dans ces conditions (figure III.4).

III.3.4. Comparaison des performances catalytiques des solides massiques et supportés :

La figure (III.5) montre l'évolution de la conversion du méthane des catalyseurs massiques Mg_{0.9}Ni_{0.1}Al₂O₄ (préparés par co-précipitation et sol-gel) et supportés Ni/MgAl₂O₄^{cop} et Ni/MgAl₂O₄^{sol-gel} en fonction du temps. Cette étude a été réalisée à une température de calcination et de réaction égale à 700°C pendant 48 heures du test catalytique.

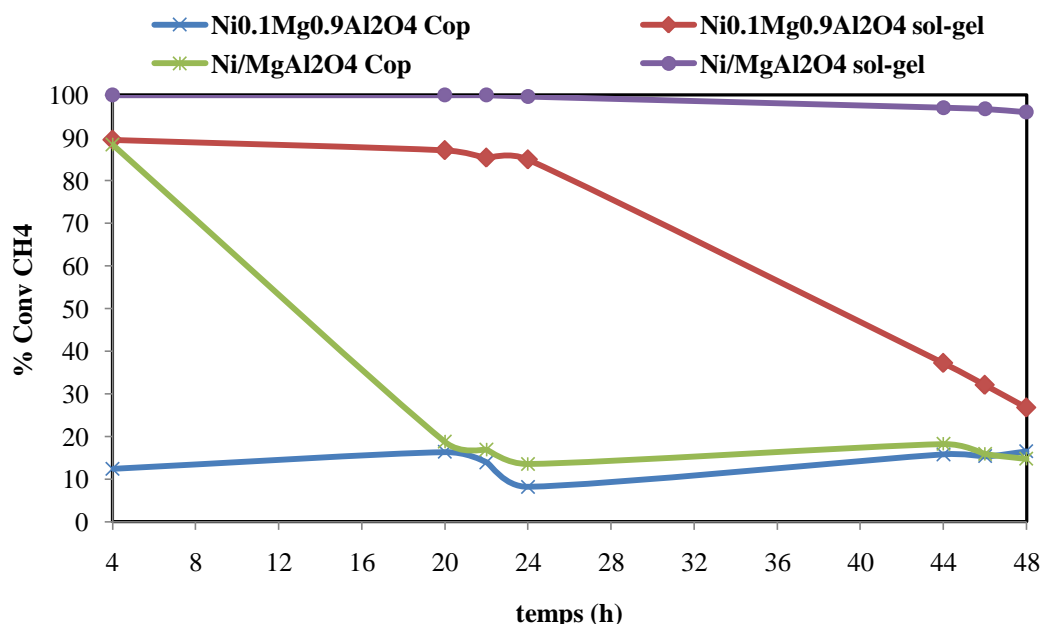
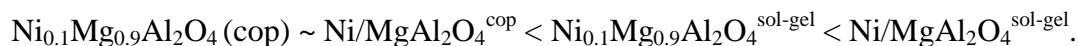


Figure III.5: Variation de la conversion du méthane au cours des tests de vieillissement des catalyseurs au nickel massiques et supportés ($T_c=700^\circ\text{C}$, $T_r = 700^\circ\text{C}$ et $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$).

De cette étude (figure III.5), nous constatons que les meilleures activités catalytiques sont obtenues avec les catalyseurs $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{sol-gel}}$ et $\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ (préparé par sol-gel) avec, cependant, une meilleure stabilité catalytique pour le solide supporté $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{sol-gel}}$ (environ 100% de conversion pendant 48 heures de réaction). Quand aux solides massique $\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ (co-précipité) et supporté $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, ils ont pratiquement le même comportement catalytique, ils subissent tous les deux une désactivation au cours du temps de vieillissement.

A l'issue de cette étude, nous avons établi le classement suivant des matériaux étudiés selon leur activité et stabilité relative :



III.4. Conclusion :

Les principales conclusions tirées de cette étude sont :

- ✓ Le système catalytique de structure spinelle MgAl_2O_4 montre une faible activité dans l'OPM, due à son caractère irréductible et à l'absence du nickel, phase responsable de l'activation du méthane.
- ✓ Le catalyseur $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$, contenant le nickel et préparé par différentes méthodes, présente, cependant, une activité satisfaisante en OPM. Cette activité croît quand la température de calcination passe de 700 à 800°C. La meilleure activité a été obtenue avec le catalyseur préparé par sol-gel. La sélectivité en gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) augmente aussi avec la température de calcination au détriment de celle en dioxyde de carbone sauf dans le cas du catalyseur préparé par co-précipitation des HDL, qui est sélectif en CO_2 .
- ✓ Les performances catalytiques du solide massique $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$, calciné à 700°C, s'améliorent avec l'augmentation de la température de réaction, de 500 à 800°C. Ceci est attribué à l'augmentation du nombre des sites métalliques actifs Ni^0 à la surface du catalyseur suite à sa réduction in situ sous mélange réactionnel.
- ✓ La meilleure activité catalytique et la meilleure stabilité des performances catalytiques en fonction du temps, pour les catalyseurs massiques, sont obtenues avec le catalyseur $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ préparé par sol-gel (calciné et testé à 700°C) : la conversion du méthane est de 96%, les sélectivités en H_2 et en CO sont respectivement de 55% et 44%. La production du dioxyde de carbone est pratiquement nulle dans ces conditions.
- ✓ Le catalyseur supporté $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{sol-gel}}$ présente des performances catalytiques meilleures que celles obtenues avec $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$. La conversion du méthane par celui-ci est assez stable (environ 92%) pendant toute la durée du test catalytique. Ceci, nous l'avons interprété, selon les données de la littérature, par la bonne dispersion des espèces métalliques Ni^0 sur le support $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{sol-gel}}$.

Références Bibliographiques

- [1]: S. C. Tsang, J. B. Claridge et M. L. H. Green. *Catal. Today*, 23 (1995)3.
- [2]: V. R. Choudhary, V. Hh. Rane et A. M. Rajput. *Catal. Lett.*, 22 (1993) 289.
- [3]: P. Kim, Y. Kim, H. Kim, IK. Song, J. Yi. *Appl. Catal A: General*, 272 (2004) 157-166.
- [4]: A. Djaidja, Thèse de Doctorat d'Etat, (USTHB) Algérie, 2006.
- [5]: D. Swierczynski, Thèse de Doctorat, ULP (Strasbourg) France, 2004.
- [6]: J. Deken, G. Haemers, P. G. Menon, F. Froment. *J. Catal.*, 70 (1981) 225.
- [7]: K. M. Lee, W. Y. Lee. *Catal. Lett.*, 83 (2002) 65.
- [8]: D. Dissanayake, M. P. Rosynek, K. C. C. Kharas, J. H. Lunsford. *J. Catal.*, 132 (1991) 117-127.

Chapitre IV

Etude des Catalyseurs

Après Tests Catalytiques

Sommaire

IV.1. Introduction:	74
IV.2. Etude par diffraction des rayons X (DRX)	74
IV.2.1. Effet de la température de réaction	74
IV.2.2. Effet du temps de la réaction	76
IV.3. Mesure des surfaces spécifiques et des diamètres des pores des catalyseurs par la méthode BET	80
IV.4. Conclusion	82
Références Bibliographiques	83

IV.1.Introduction:

Dans ce chapitre, les catalyseurs utilisés dans les différentes réactions en OPM ont été analysés par DRX et BET. Le but de cette étude est de voir l'évolution de la structure ainsi que de la texture de ces systèmes catalytiques au cours de la réaction d'oxydation partielle du méthane (OPM).

IV.2. Etude par diffraction des rayons X (DRX):

Dans le but de vérifier la stabilité de la structure spinelle de nos catalyseurs dans les conditions opératoires utilisées, nous avons analysé par DRX le solide $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$ préparé par co-précipitation et sol-gel et calciné à 700°C. Deux paramètres ont été étudiés:

- * l'effet de la température de réaction
- * l'effet du temps de la réaction

IV.2.1. Effet de la température de réaction:

Les diffractogrammes du catalyseur $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$ préparé par co-précipitation et sol-gel et calciné à 700°C sont représentés sur la figure (IV.1). Ces spectres DRX ont été obtenus après tests catalytiques (à peu près 6 heures) effectués aux températures de réaction 700 et 800°C.

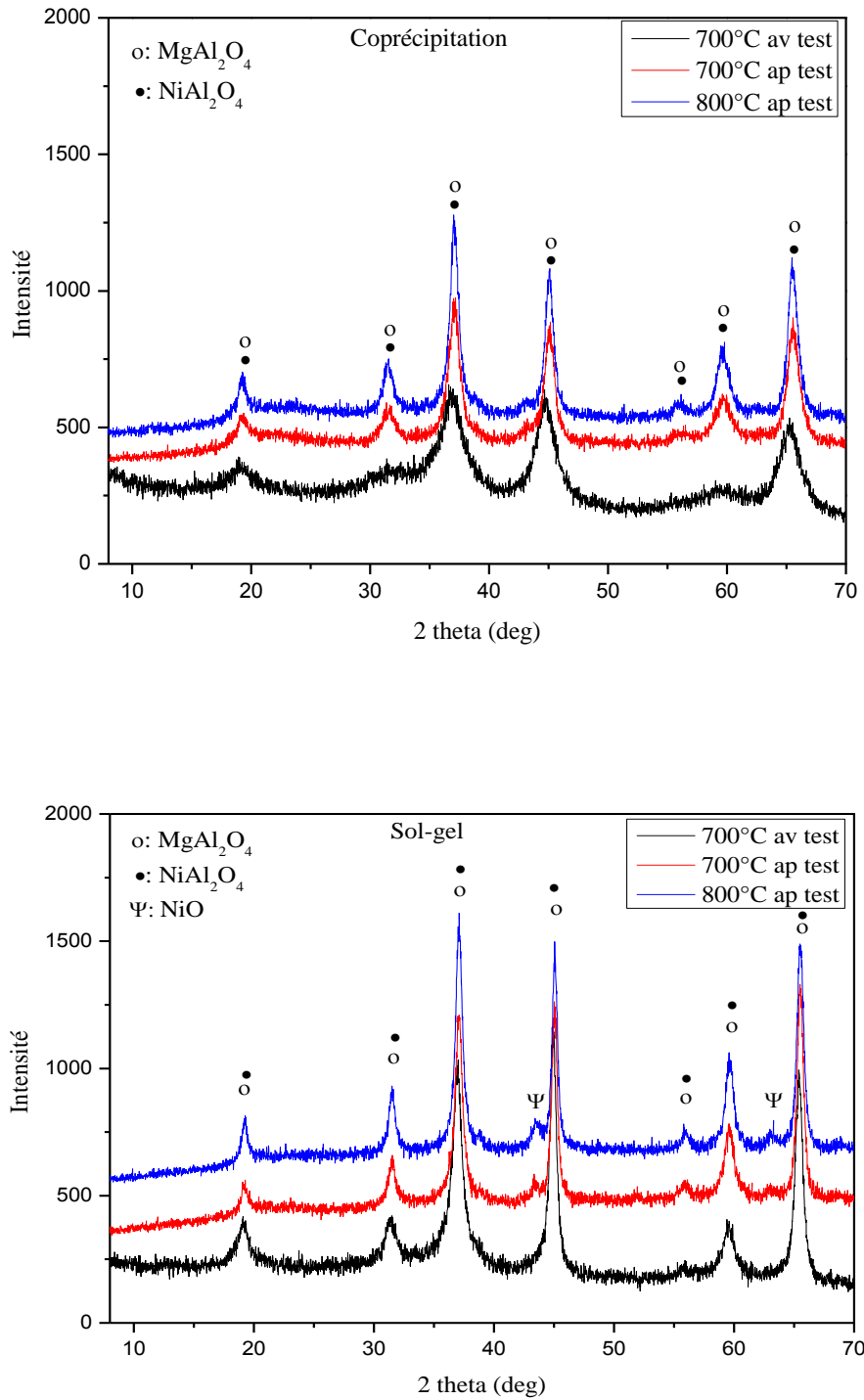


Figure IV.1: Spectres DRX du catalyseur $\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ préparé par co-précipitation et sol-gel, $T_c=700^\circ\text{C}$, $T_r=700, 800^\circ\text{C}$, rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

En général, les diffractogrammes obtenus (figure **IV.1**) après tests catalytiques en OPM de nos solides sont similaires à ceux trouvés avant réactions catalytiques. Ceci confirme la conservation de la structure spinelle de ces catalyseurs au cours de la réaction en OPM montrant ainsi une bonne stabilité thermique de ces systèmes dans les conditions opératoires utilisées. Cependant, on note une augmentation de degré de cristallinité de la phase spinelle après tests de réactivité et quand la température de réaction passe de 700 à 800°C. L'augmentation de la cristallinité des solides avec l'augmentation de la température de réaction est très liée à la méthode de préparation du catalyseur. En effet, pour celui synthétisé par co-précipitation, on constate une grande élévation du degré de cristallinité du solide quand la température de réaction augmente de 700 à 800°C traduite par une augmentation remarquable de son activité catalytique ; la conversion du méthane augmente de 29 (Tr=700°C) à 62% (Tr=800°C). Pour celui préparé par sol gel, une faible variation de la cristallinité est observée, en corrélation avec les résultats de réactivité de ce catalyseur où la conversion du méthane ne varie pas significativement quand la température de réaction augmente (97% à 700°C contre 100% à 800°C). Ces variations ne peuvent être expliquées que par la formation du nickel métallique Ni° (phase active pour la réaction d'OPM) par réduction partielle, in situ, du spinelle NiAl₂O₄ en présence du mélange réactionnel. L'absence des raies caractéristiques de Ni° ou de l'oxyde NiO, pour le catalyseur co-précipité (résultats DRX), peut être expliquée soit par sa bonne dispersion à la surface du catalyseur, soit par sa faible quantité difficile à détecter par DRX.

IV.2.2. Effet du temps de la réaction:

Les diffractogrammes du catalyseur Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al₂O₄ préparé par co-précipitation et sol-gel, calciné à 700°C et soumis à un test de vieillissement en OPM (Tr=700°C, rapport CH₄/O₂=2) pendant plus de 48 heures, sont illustrés sur la figure (**IV.2**).

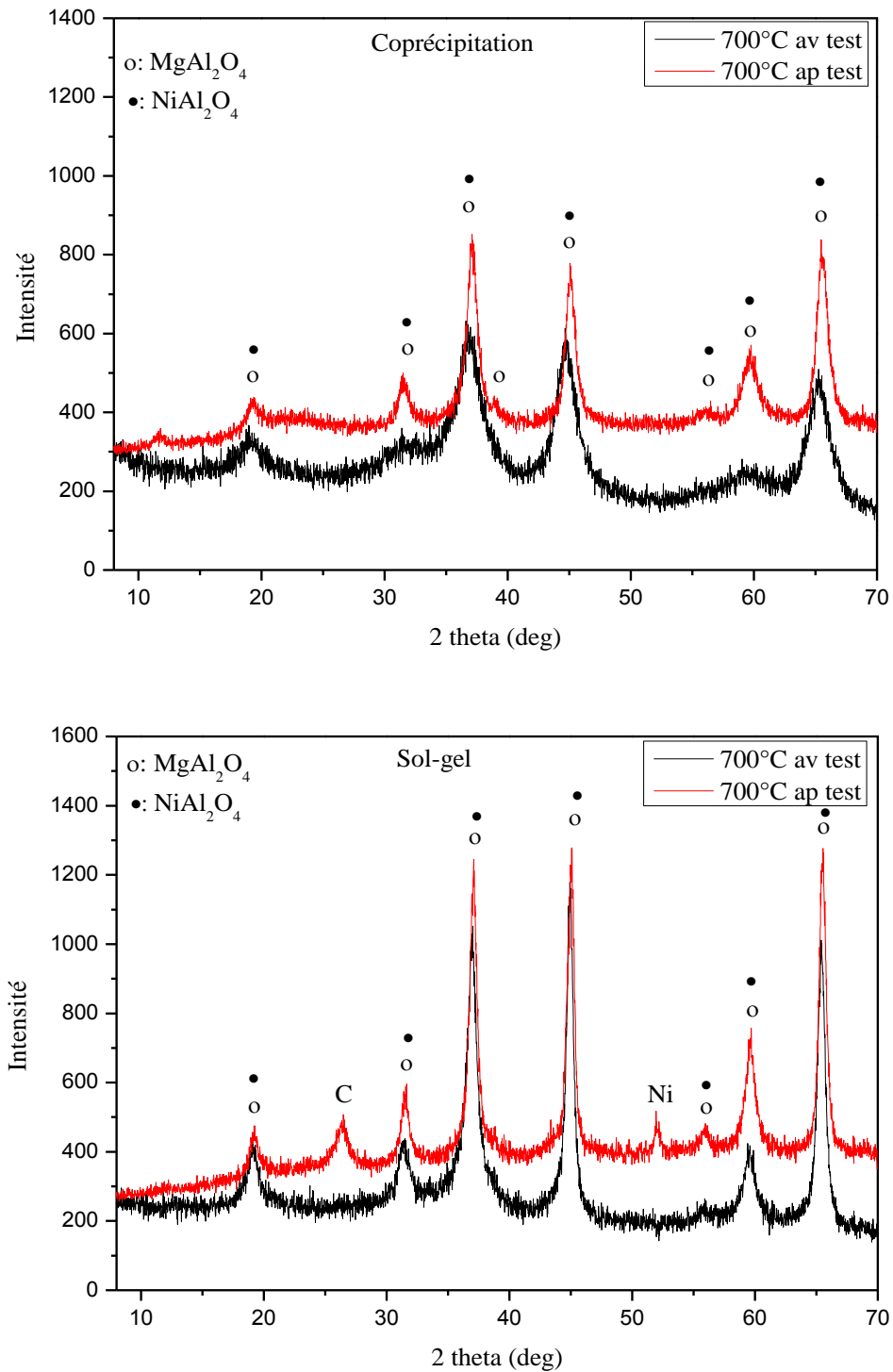


Figure IV.2: Spectres DRX du catalyseur $\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$, préparé par co-précipitation et sol-gel, après test de vieillissement en OPM : $T_c=700^\circ\text{C}$, $T_r=700^\circ\text{C}$, rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$, $t_r=48$ heures.

De même, les diffractogrammes de la figure (IV.2) montrent que la structure spinelle du catalyseur $\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ est conservée après test de vieillissement avec toujours une augmentation de la cristallinité des solides vieillis. Cependant, pour le solide préparé par sol-gel, le diffractogramme obtenu (figure IV.2) présente en plus des phases spinelles MgAl_2O_4 et/ou NiAl_2O_4 , l'apparition de deux nouveaux pics : le premier, situé à $2\theta = 26.34^\circ$, est caractéristique du carbone (PDF-ICDD41-1487). Le deuxième, à $2\theta = 52^\circ$, correspond au nickel métallique (PDF-ICDD 04-0850). La formation du carbone pour ce catalyseur explique sa désactivation après environ 24 heures de test catalytique. L'apparition du Ni métallique après test de vieillissement confirme la réduction partielle du spinelle NiAl_2O_4 au cours de la réaction.

Les catalyseurs à base de nickel supporté par $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ et $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{sol-gel}}$, testés en OPM pendant plus de 50 heures ($T_c=700^\circ\text{C}$, $T_r=700^\circ\text{C}$, rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$), ont été aussi analysés par DRX. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure (IV.3).

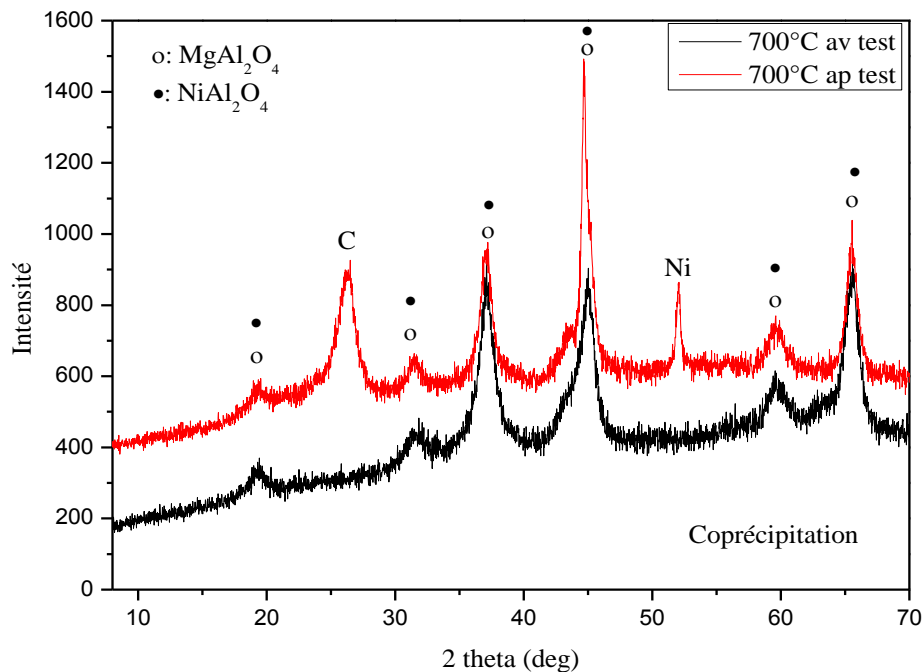


Figure IV.3.a: Spectres DRX du catalyseur $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ après test de vieillissement en OPM : $T_c=700^\circ\text{C}$, $T_r=700^\circ\text{C}$, rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$, $t_r=50$ heures.

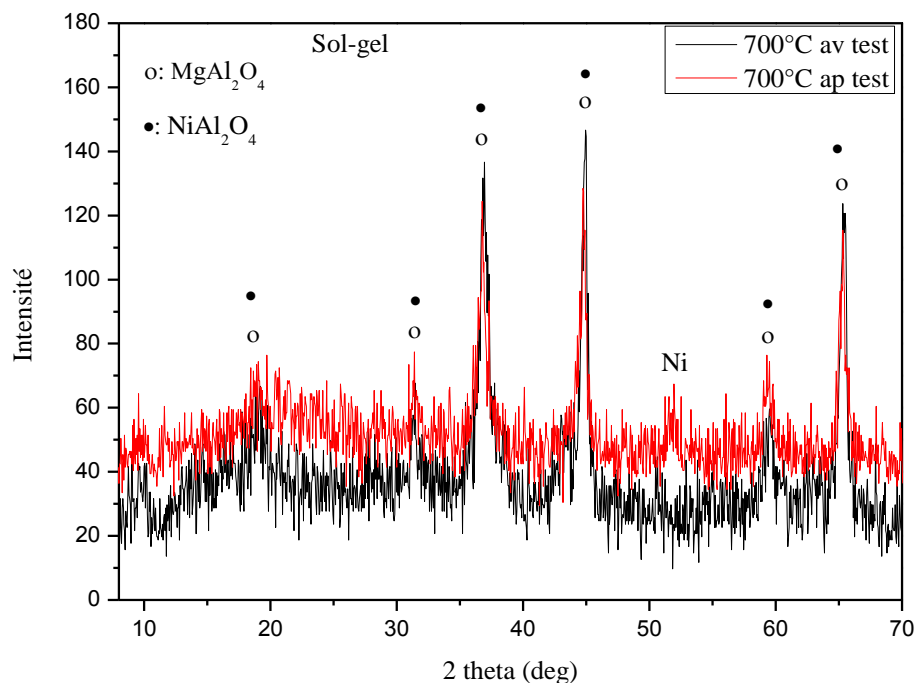


Figure IV.3.b: Spectres DRX du catalyseur $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{sol-gel}}$ après test de vieillissement en OPM : $T_c=700^\circ\text{C}$, $T_r=700^\circ\text{C}$, rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$, $t_r=50$ heures.

Les diffractogrammes des deux catalyseurs supportés après test de vieillissement (figure IV.3.a et b) montrent pour le catalyseur $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, la conservation de la phase spinelle MgAl_2O_4 et/ou NiAl_2O_4 , et la formation du nickel métallique Ni^0 (indiquant une réduction partielle du spinelle NiAl_2O_4) ainsi qu'un pic de grande intensité attribué au carbone (C) (figure IV.3.a). La formation du carbone sur ce catalyseur (résultats DRX) explique sa désactivation rapide au cours de la réaction d'OPM. Pour le solide $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{sol-gel}}$ (figure IV.3.b), on note également la conservation de la structure spinelle, (observée avant réaction), et l'apparition de la phase métallique Ni^0 (phase active en OPM) en faible intensité. Il est aussi important de signaler, à partir de cette analyse, l'absence du carbone (C) pour ce catalyseur après plus de 50 heures de test de réactivité; ce qui explique bien sa bonne stabilité catalytique.

IV.3. Mesure des surfaces spécifiques et des diamètres des pores des catalyseurs par la méthode BET :

Les surfaces spécifiques et les diamètres des pores des catalyseurs préparés par co-précipitation et sol-gel, calcinés à 700°C, après tests de vieillissements à 700°C (rapport CH₄/O₂ = 2) sont regroupés dans le tableau (IV.1).

Tableau IV.1: Surfaces BET et diamètres des pores du catalyseur Mg_{0.9}Ni_{0.1}Al₂O₄ après test de vieillissement : T_c= 700°C, T_r=700°C (tr=48 heures), rapport CH₄/O₂=2.

Méthode de préparation	Surface BET (m ² /g)		Diamètre des pores (nm)	
	Avant réaction	Après réaction	Avant réaction	Après réaction
Co-précipitation	136	71	8	17.7
Sol-gel	85	49	7.2	12.8

D'après ces résultats (tableau IV.1), on constate une grande diminution de la surface BET du catalyseur, pour les deux méthodes de préparation, accompagnée d'une augmentation du diamètre des pores après le test de vieillissement. Ainsi, la désactivation du catalyseur co-précipité pendant le test de vieillissement peut être interprété par un changement de sa texture pendant la réaction, lié probablement au phénomène de frittage de la phase métallique (absence du carbone de surface pour ce catalyseur) [1, 2]. Par ailleurs, la perte d'activité du catalyseur préparé par sol-gel après 24 heures du test catalytique est attribuée à la fois au phénomène de frittage (diminution de la surface spécifique) et à la formation du carbone (C) (voir figure IV.2).

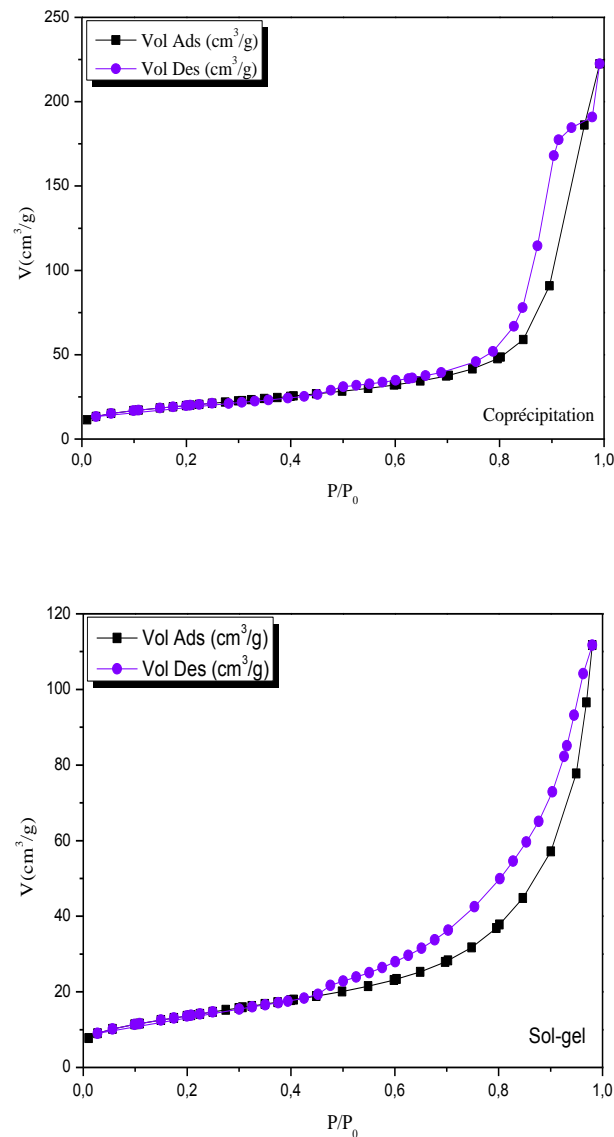


Figure IV.3: Isothermes d'adsorption-désorption du catalyseur $\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$, calciné à 700°C , après test de vieillissement à 700°C (rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$).

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à 77 K obtenues pour le catalyseur $\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$, préparé par les deux méthodes déjà citées, après vieillissement en OPM pendant à peu près 50 heures conservent la forme de l'isotherme type IV (classement de l'IUPAC) caractéristique de la présence des mésopores [3]. Les boucles d'hystérésis obtenues sont de types H1 (solides de formes et tailles uniformes [3]) et H3 (solides de formes et/ou tailles non uniformes [3]) pour ce catalyseur préparé respectivement par co-précipitation et sol-gel.

IV.4. Conclusion:

L'analyse structurale (par DRX) et texturale (par BET) des catalyseurs $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$ (co-précipité ou préparé par sol gel) et $Ni/MgAl_2O_4$ imprégné après test de vieillissement en OPM pendant à peu près 50 heures a conduit aux conclusions suivantes :

-L'analyse DRX de ces solides a confirmé la réduction partielle du spinelle $NiAl_2O_4$ après réaction avec formation du nickel métallique Ni^0 responsable de l'activité en OPM. Cette technique a montré également que la désactivation de ces catalyseurs peut être liée à la formation du carbone de surface. En effet, pour le catalyseur $Ni/MgAl_2O_4^{sol-gel}$, montrant la meilleure activité et stabilité en OPM, le carbone de surface n'a pas été détecté par DRX. En revanche, pour ceux montrant une désactivation, cette technique a confirmé la présence de cette phase.

-Les résultats BET obtenus, par contre, ont indiqué une migration des microcristallites en gros agrégats pendant la réaction en OPM pour tous les catalyseurs analysés, ce qui explique la diminution des surfaces B.E.T et l'augmentation des diamètres des pores de ces solides après tests de réactivité.

Références Bibliographiques

[1]: C.H.Bartholomow, R.B.Pannel et R.W.Fowler, J.Catal., 79 (1983) 79.

[2]: X.Zhai, S.Ding, Z.Liu, Y.Jin et Y.Cheng, Int J. of Hyd.Ene., 36 (2011) 482-489.

[3]: G.Leofanti, M.Padovan, G.Tozzola, B.Venturelli, Catal.Today., 41 (1998) 207-219.

Conclusion Générale

L'étude des catalyseurs massiques de structure spinelle $MgAl_2O_4$ et $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$ et supportés 10%(en mol) $Ni/MgAl_2O_4$, dans la réaction d'oxydation partielle du méthane par l'oxygène de l'air, a fait l'objet de ce présent travail.

Les catalyseurs étudiés ont été préparés par différentes méthodes : la co-précipitation, la co-précipitation des hydroxydes doubles lamellaires, sol-gel et l'imprégnation. Les solides obtenus ont été calcinés à 700 et 800°C puis caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyse telles que: la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermique gravimétrique (ATG-DTG), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), la microscopie électronique à balayage couplée à une analyse par rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX) et l'analyse de surfaces par la méthode BET.

La réactivité catalytique de ces matériaux, évaluée dans la réaction d'oxydation partielle du méthane (OPM) à pression atmosphérique utilisant l'oxygène de l'air comme agent oxydant, a été étudiée dans un domaine de température de 500-800°C avec un rapport $CH_4/O_2=2$.

Les principales conclusions tirées de cette étude sont:

- ❖ L'analyse DRX de tous nos catalyseurs calcinés à 700°C, a montré la formation de la phase spinelle $MgAl_2O_4$ et/ou $NiAl_2O_4$ pour les solides massiques préparés par co-précipitation et sol-gel, ainsi que pour les solides supportés $Ni/MgAl_2O_4^{cop}$ et $Ni/MgAl_2O_4^{sol-gel}$. Une augmentation de la cristallinité est observée pour ces solides quand la température de calcination passe de 700 à 800°C. A l'exception de ces catalyseurs, la DRX a montré pour celui préparé par co-précipitation des HDL, un solide dont la formation de la phase spinelle $MgAl_2O_4$ et/ou $NiAl_2O_4$ débute à partir de 800°C.
- ❖ L'analyse thermogravimétrique (ATG-DTG), effectuée dans le domaine de températures 25-900°C, a montré une meilleure stabilité thermique pour les solides Mg-Al et Ni-Mg-Al préparés par sol-gel par rapport à ceux préparés par les deux autres méthodes (co-précipitation et co-précipitation des HDL).
- ❖ L'analyse par IR-TF de ces solides a confirmé la présence des bandes caractéristiques du spinelle situées entre 500 et 700 cm^{-1} correspondant aux oxydes AlO_6 ou bien M-O-Al (M=Mg, Ni).

- ❖ La technique BET a montré que les matériaux préparés sont des solides mésoporeux de surface spécifique appréciable. La substitution partielle de Mg par Ni dans le catalyseur MgAl_2O_4 diminue l'aire spécifique de ce solide.
- ❖ L'analyse MEB-EDX, de son côté, a indiqué une homogénéité acceptable de la surface des solides préparés avec un très faible écart entre le rapport ($\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$) théorique et expérimental surtout pour celui préparé par sol-gel.

Le comportement catalytique de nos solides dans la réaction d'oxydation partielle du méthane a été également étudié en fonction de plusieurs paramètres : la composition de l'échantillon, la méthode de préparation, la température de calcination et les conditions de la réaction. Les principaux résultats sont :

- ❖ Une faible réactivité catalytique a été observée pour le système MgAl_2O_4 , due probablement à son caractère irréductible et à l'absence de l'élément actif Ni^0 .
- ❖ Les catalyseurs contenant le nickel, de composition $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$, ont présenté une activité satisfaisante dans la réaction d'OPM qui dépend fortement de la méthode de préparation du solide. En effet, le catalyseur préparé par sol gel (calciné et testé à 700°C) a conduit à la meilleure activité catalytique (la conversion du méthane est proche de 97%) par rapport aux autres catalyseurs massiques. Les sélectivités en H_2 et CO sont respectivement de 56% et 44%. La production du dioxyde de carbone est pratiquement nulle dans ces conditions. Le solide préparé par co-précipitation des HDL a montré, par contre, les plus faibles performances catalytiques.
- ❖ La conversion du méthane des catalyseurs $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ préparés par différentes méthodes et calcinés à 700°C croit avec l'augmentation de la température de réaction en OPM, ce qui peut être attribué à une augmentation des sites métalliques actifs Ni^0 suite à une réduction in situ du catalyseur sous mélange réactionnel.
- ❖ La sélectivité en gaz de synthèse (H_2+CO) des catalyseurs $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$, testés à 700°C , augmente quand la température de calcination passe de 700 à 800°C au détriment de celle en dioxyde de carbone sauf dans le cas du catalyseur préparé par co-précipitation des HDL, qui est sélectif en CO_2 .
- ❖ Les meilleures performances catalytiques sont obtenues avec le catalyseur supporté $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{sol-gel}}$ ($T_c=T_r=700^\circ\text{C}$) (la conversion du méthane est stable à environ 100% pendant plus de 48 heures de test) en les comparants à celles

obtenues avec le catalyseur massique $\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ préparé par sol-gel. Ces bons résultats, nous les avons attribué à la bonne dispersion de Ni sur le support $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{sol-gel}}$ suite aux fortes interactions entre cette espèce et ce support.

- ❖ Les tests de vieillissements ont mis en évidence pour les catalyseurs massiques $\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$, préparés par co-précipitation et sol-gel (calcinés et testés à 700°C), une instabilité de l'activité catalytique tout au long du test de réactivité. A l'inverse, une très bonne stabilité de l'activité a été observée pour le catalyseur supporté $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{sol-gel}}$ pendant plus de 48 heures de réaction en OPM dans les mêmes conditions opératoires utilisées avec le catalyseur massique.
- ❖ L'analyse DRX effectuée après test catalytique en OPM, a montré pour les deux types de catalyseurs, massiques et supportés, une réduction partielle de la structure spinelle NiAl_2O_4 avec formation du nickel métallique Ni^0 responsable de l'activation du méthane. En plus, cette technique a mis en évidence la formation du carbone qui peut être responsable de la désactivation observée au cours de la réaction pour certains catalyseurs.
- ❖ L'analyse après tests catalytiques en OPM de la surface des différents catalyseurs a confirmé l'agglomération des microparticules en gros agrégats : diminution des surfaces BET et augmentation des diamètres des pores des différents solides après tests catalytiques, Ce qui peut aussi expliquer la désactivation de certains catalyseurs.

Annexes

Sommaire

I. Introduction	87
II. Produits utilisés	87
III. Techniques de caractérisations utilisées	87
III.1. Diffraction des rayons X (DRX)	87
III.2. Analyse thermique (ATG-DTG)	88
III.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) ..	89
III.5. Mesure des surfaces spécifiques des catalyseurs par la méthode B.E.T	91
III.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)	92
III.7. Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (E.D.X)	93
IV. Description du montage pour l'oxydation partielle du méthane ..	94
Références Bibliographiques	100

I. Introduction:

Nous allons décrire dans ce chapitre les produits utilisés pour la préparation des différents catalyseurs ainsi que les techniques d'analyse physico-chimiques utilisées pour la caractérisation de ces solides. Nous terminerons par un descriptif de l'appareillage employé pour la réalisation de la réaction d'oxydation partielle du méthane et les conditions opératoires suivies pour les mesures d'activité.

II. Produits utilisés:

Produits	Formule	Marque	Pureté(%)	Masse molaire (g/mol)
Ammoniaque	NH ₄ OH	Aldrich	25	17.03
Hydroxyde de sodium	NaOH	Cheminova	98	40.0
Acide citrique	C ₇ H ₁₂ O ₈	Sigma	99.5	192.12
Nitrate de nickel	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Alfa Aesar	98	290.81
Nitrate de magnésium	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Fluka	99	256.41
Nitrate d'aluminium	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Fluka	98	375.13

III. Techniques de caractérisations utilisées:

III.1. Diffraction des rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X est une technique qui sert à déterminer la composition d'un matériau et sa structure moléculaire et cristalline. Dans notre cas, des informations sur la nature des différentes phases ainsi que leurs degrés de cristallinité sont données à l'aide de cette technique.

III.1.1. Principe d'analyse:

Les échantillons solides sont finement broyés et placés sur un porte échantillon adéquat, ce dernier est soumis à un faisceau de rayons X pour être diffracté par les plans réticulaires des phases cristallines. Il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance interréticulaire (distance séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin), cette relation est régie par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta.$$

Des diffractogrammes sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre à rayon X. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de références PDF-ICDD (Powder Diffraction File International Center for diffraction Data).

➤ **Condition d'analyse:**

- Diffractomètre système : Bruker AXS D-8
- Anti cathode de cuivre : $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$
- Angle de balayage : $2^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$
- Taille du pas 2θ : 0.0197°
- Temps du pas t : 38s

III.2. 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.2.1. Analyse thermogravimétrique (TG):

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de 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 la masse de l'échantillon au cours de son chauffage suivant une loi de chauffe précise entre la température ambiante et 900°C .

III.2.2. 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 général inerte, disposés 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 températures 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 .

III.2.3. Appareillage et mode opératoire:

Les mesures ont été réalisées sur un thermogravimètre de marque SETARAM TG 85-1000 °C. L'échantillon de masse 25mg a été analysé dans la gamme de température entre 25 et 900 °C.

III.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF):

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Pour un composé chimique analysé par IRTF, correspond un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

III.3.1. Principe d'analyse:

L'analyse effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier consiste à envoyer sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde absorbées par le matériau. La **Figure (A.II.3)** décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.

Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice, la moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi par les miroirs vers l'échantillon, ou des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

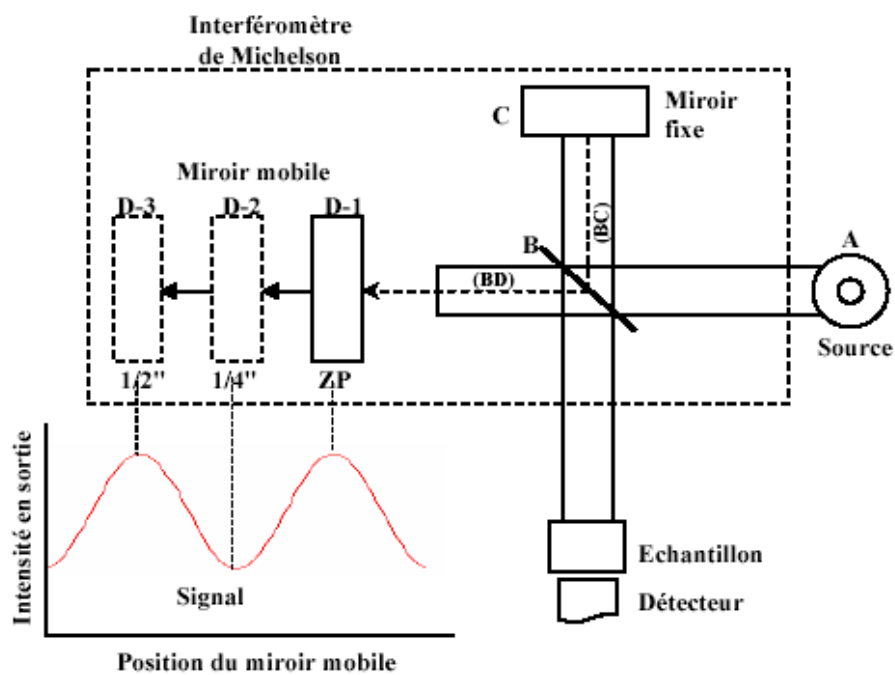


Figure A.II.3: Schéma d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

III.3.2. Appareillage et mode opératoire:

L'analyse par FTIR de nos solides préparés a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre à transformée de Fourier type *NICOLET 560-FTIR*, avec un nombre de balayage égal à 64 et une résolution de 2cm^{-1} . La gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons sont broyés et pressés sous forme de pastilles contenant 2 mg de produit et 150 mg de KBr.

III.4. Mesure des surfaces spécifiques des catalyseurs par la méthode B.E.T:

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

La mesure de la surface spécifique est réalisée par adsorption-désorption d'azote à (-196°C) selon la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) [1].

Le principe de cette technique repose sur l'adsorption de l'azote en isotherme en augmentant progressivement la pression de l'adsorbat jusqu'à ce que la pression de vapeur saturante soit atteinte, suivie par une désorption. Cette isotherme d'adsorption en fonction de la pression d'azote permet d'accéder à la valeur du volume de la monocouche d'azote adsorbé qui est proportionnel à la surface spécifique recherchée ramenée à 1g de catalyseur. Le volume V et la pression P sont liés par la relation suivante:

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{vmC} + \frac{(C - 1)P}{vmCP_0}$$

P : Pression d'adsorption à l'équilibre.

P_0 : Pression de vapeur du gaz dans les conditions de l'adsorption.

V : Volume de gaz adsorbé à la pression d'équilibre.

V_m : Volume du gaz adsorbé pour former une couche mono moléculaire.

C : Constante reliée au gaz adsorbé.

En traçant $P/V(P_0-P)$ en fonction de P/P_0 , on obtient une droite pour un rapport de pression P/P_0 compris entre 0.05 et 0.35.

La pente de la droite $1/V_m$ permet de déterminer la valeur de V_m . Connaissant V_m et l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote (σ), la surface spécifique est donnée par la relation :

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = V_m \cdot N \cdot \sigma / 22414$$

σ : Surface de la section moyenne d'une molécule d'azote ($\sigma = 16.2 \text{ \AA}^2$ pour N_2 à -196°C).

22414 cm^3 : Volume molaire dans les conditions normales de température et de pression (0°C et 1 atm).

N : Nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$).

III.4.1. Appareillage et conditions opératoires:

Les mesures des surfaces spécifiques et de la porosité ont été réalisées dans un appareil de type ASAP2010. Les mesures ont été effectuées avec l'azote à la température d'adsorption de -196°C (77K). Avant chaque mesure, l'échantillon est dégazé à 250°C pendant 5 heures.

III.5. Microscopie électronique à balayage (MEB):

La microscopie électronique à balayage nous permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides, les vides laissés par ces phases, etc. Dans l'étude de catalyseurs monophasique, cette technique permet de contrôler l'homogénéité des préparations étudiées et d'évaluer la fréquence et la répartition des différents facteurs morphologique. Il est également possible d'étudier l'état des systèmes après les tests catalytiques et de mettre en évidence les modifications de texture ainsi que d'éventuels dépôts formés lors de la réaction, tels que des espèces carbonées (filaments de carbone, etc).

III.5.1. Principe:

Il consiste à balayer un échantillon par une sonde électronique dont les électrons sont accélérés par une différence de potentiel de quelques dizaines de kilovolts (20-30 kV). L'interaction entre les faisceaux d'électrons et la surface du solide provoque de nombreuses émissions. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible, inférieure à 50 eV proviennent de l'ionisation des atomes de surface. Ils sont du domaine de la microscopie électronique à balayage. L'analyse de ces électrons arrachés à la surface par un détecteur, permet d'avoir des informations sur leur origine.

III.5.2. Appareillage et mode opératoire:

Un appareillage de marque FEI Quanta FEG 200 a été utilisé pour l'analyse de nos catalyseurs. Ces solides sous forme de poudre ont été broyés puis déposés sur un porte échantillon en aluminium. Avant de déposer l'échantillon, on ajoute une goutte de laque d'argent dont le but est de fixer la poudre sur le porte échantillon. En fin, on introduit l'ensemble dans une chambre d'analyse placée sous vide de l'ordre de 10^{-5} Pa.

III.6. Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie: (E.D.X)

L'analyse E.D.X est un moyen privilégié pour étudier l'homogénéité d'un échantillon ainsi que la formation et la composition d'alliage dans les catalyseurs bimétalliques [2]. Cette technique permet donc de connaître la nature des éléments présents dans l'échantillon et de les quantifier de manière relative.

III.6.1. Principe d'analyse:

Le M.E.B est couplé à un système d'analyse par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie. Une diode formée d'un semi-conducteur Si(Li) de 30 mm de diamètre est placée à proximité immédiate de l'échantillon permet de recueillir les photons X émis lors de l'impact du faisceau d'électrons avec la matière. D'après la loi de Moseley, l'énergie des photons X générés par la matière bombardée est caractéristique des atomes qui la constituent et correspond aux transitions K, L et M des différents éléments indépendamment de la nature des liaisons chimiques qui relient les atomes entre eux [3]. Un amplificateur associé à un analyseur multicanal trie les énergies des photons enregistrés par le détecteur pendant un temps de couplage défini. Le spectre d'énergie, apparaissant alors sous forme d'un histogramme, est traité par un

logiciel informatique qui identifie les éléments présents et calcule les pourcentages atomiques de chacun, après déconvolution du signal.

III.6.2. Appareillage:

L'appareil utilisé est un spectromètre de type OXFORD. Pour la quantification, il n'existe pas de témoin de composition connue et fiable à l'échelle des zones habituellement analysées (quelques nm). Cependant un programme de traitement des données qui calcule directement les pourcentages atomiques des différents éléments.

IV. Description du montage pour l'oxydation partielle du méthane:

L'appareillage du test catalytique, représenté sur **la figure (A.III.1)** se compose de trois parties principales :

- Un système d'introduction et de régulation des réactifs.
- Le réacteur catalytique.
- Un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés.

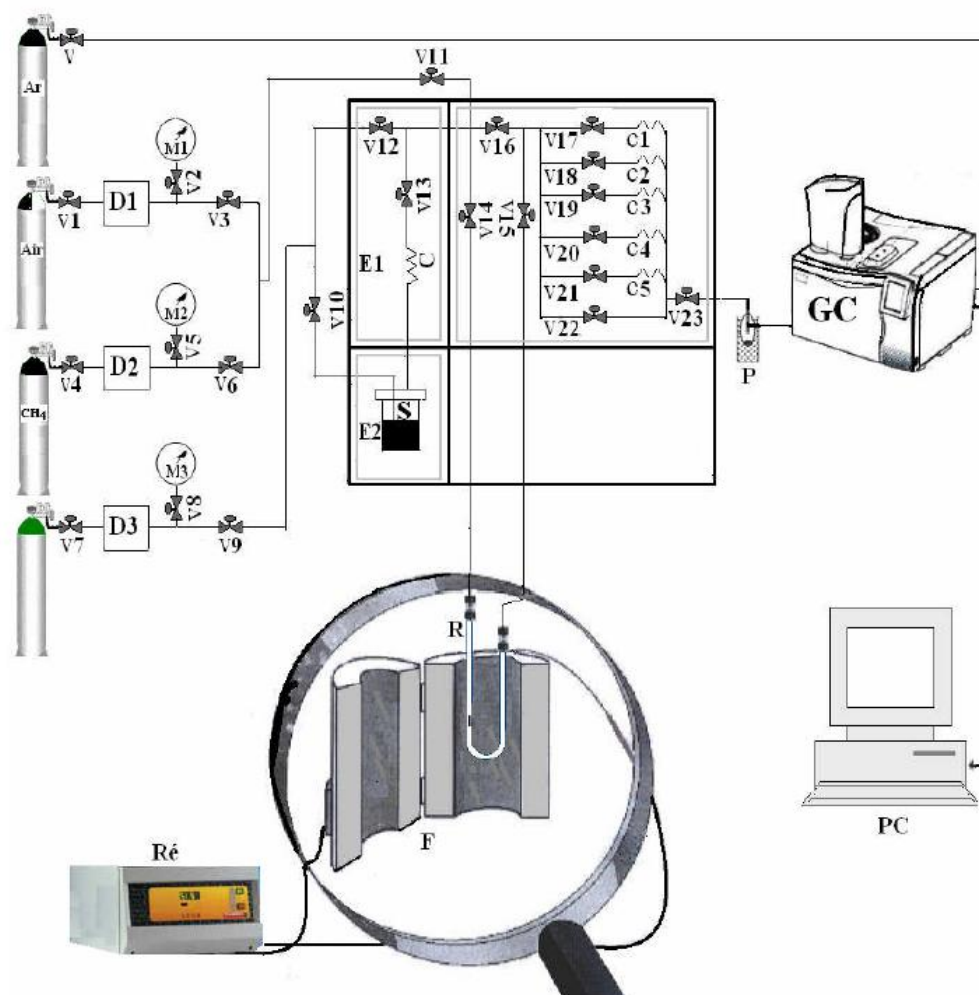


Figure A.III.1 : Appareillage du test catalytique.

R : Réacteur contenant le catalyseur

D : Débitmètre

GC : Chromatographe en phase gazeuse

S : Saturateur

Ré : Régulateur de la température du four

C : Condenseur

C1, C2, : Capillaire

V : Vanne

E : Enceintes thermostatées

F : Four

P : Piège à eau

M : Manomètre

Les tests catalytiques ont été réalisés à pression atmosphérique sur un appareil de type « SOTELEM » RDP 830, les flux des gaz introduits (CH_4 , O_2 et N_2) sont contrôlés par des manomètres (2 bar) fixés sur les bouteilles de gaz. La régulation précise des débits se fait par un débitmètre massique de type BROOKS 5878. Le débit volumique total des gaz introduit est gardé constant et fixé à 50ml/min pour l'ensemble des tests catalytiques. La masse utilisée du catalyseur est de 200mg. Le chauffage de l'ensemble des accessoires de l'appareillage (four, capillaires, canalisation) est assuré par quatre enceintes thermostatées.

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

- Quand V14, V15 fermées et V11, V16, V22, V23 ouvertes, les réactifs sont analysés sans passer par le réacteur (à blanc).
- Quand V16 fermée et V11, V14, V15, V22, V23 ouvertes, le mélange réactionnel passe par le réacteur avant d'être analysé.

Le mélange gazeux des réactifs est envoyé dans un réacteur en quartz sous forme U (0,6cm de diamètre interne) dans lequel est placé l'échantillon entre deux morceaux de laine de quartz. Ensuite, le réacteur est placé verticalement le long d'un four tubulaire.

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

Le chromatographe utilisé est équipé d'une colonne carboxène-1000 (longueur 15m, diamètre 1/8 pouce (inch)) contenant un tamis moléculaire de 60/80 mesh. Le système de détection est constitué d'un catharomètre (détecteur à conductibilité thermique) dont le principe consiste à mesurer la tension de déséquilibre d'un pont de Wheastone. La réponse obtenue est proportionnelle à la différence de la conductibilité

thermique entre le flux entrant et le flux sortant du réacteur. L'argon (15 ml/min) est utilisé comme gaz vecteur car sa conductibilité thermique est très différente de celle de l'hydrogène, ceci permet d'avoir une meilleure quantification de l'hydrogène produit.

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

- Température du détecteur : 200°C
- Température de l'injection : 230°C
- Température d'analyse : 100°C
- Le temps total d'analyse : 35min

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

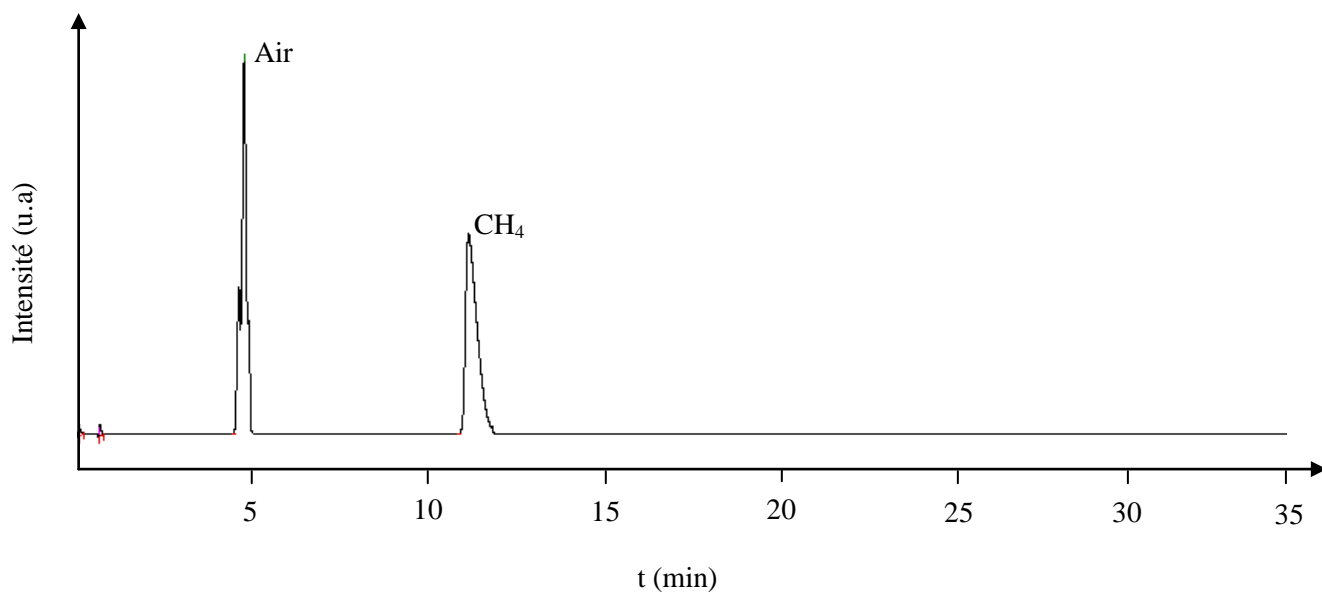
$$f_i = (S_{\text{étalon}} / S_i) * (V_i / V_{\text{étalon}})$$

ou $S_{\text{étalon}}$ et S_i sont les surfaces des pics chromatographiques de l'étalon et du gaz i , et $V_{\text{étalon}}$ et V_i sont les volumes ou débits volumiques de l'étalon et du gaz i , assimilés parfaits.

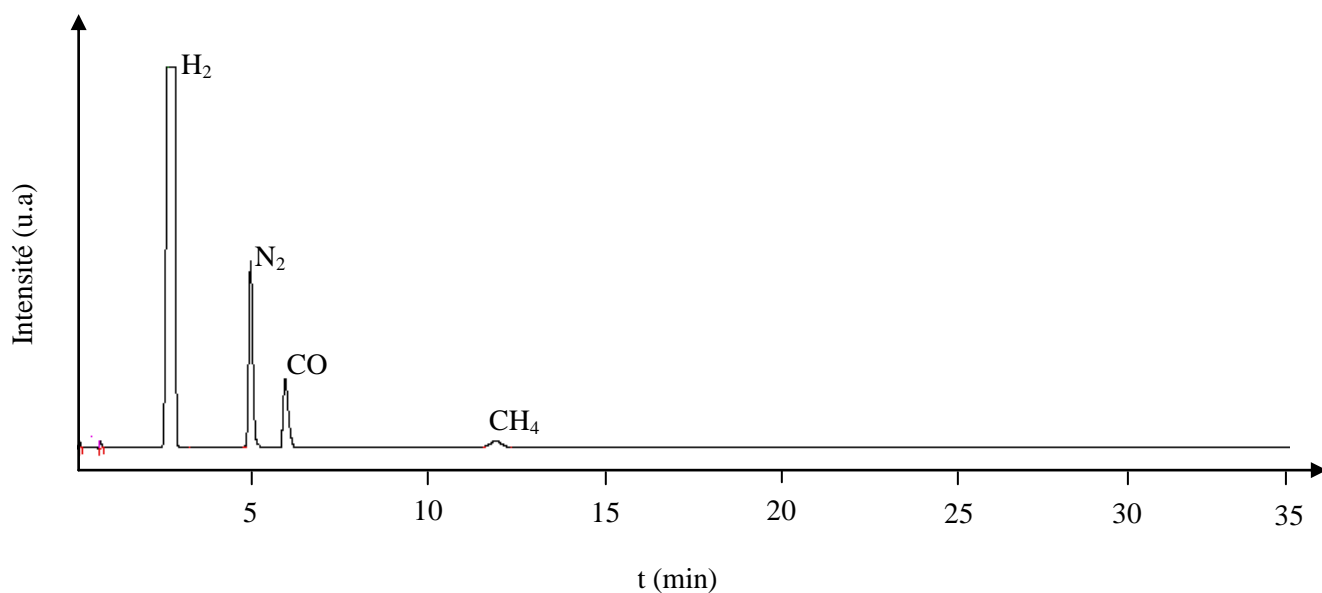
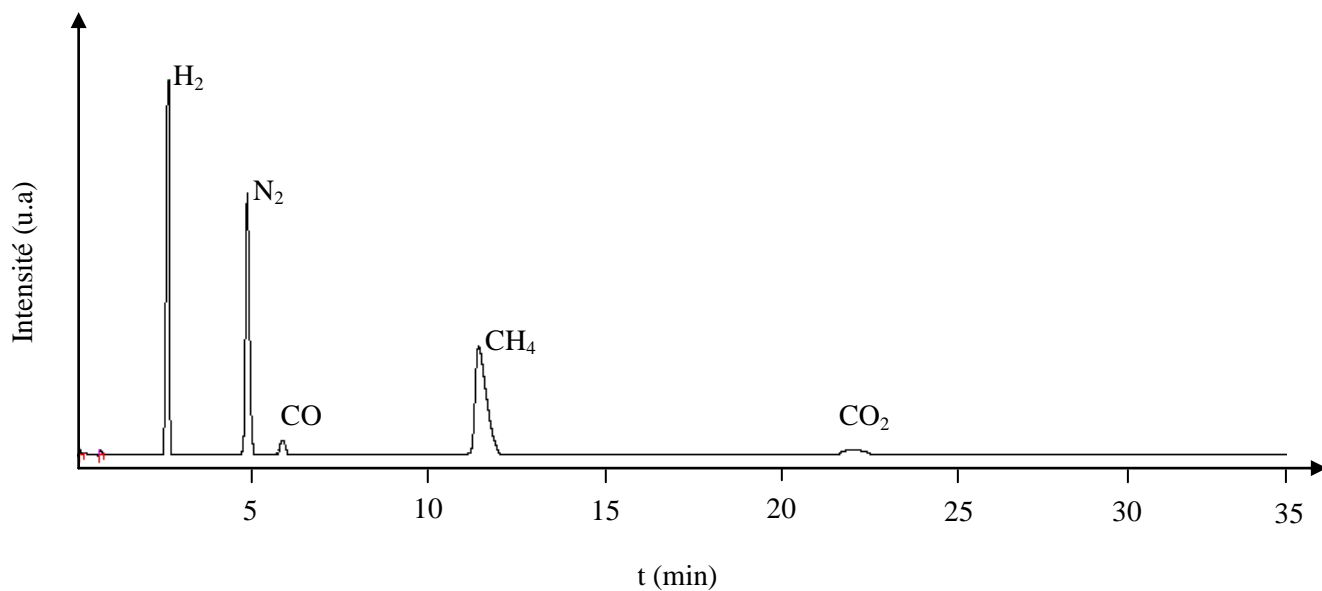
Pour nos analyses, les facteurs de réponse molaires (f_i) du détecteur en fonction des gaz analysés ont été déterminés par rapport au méthane. Les valeurs calculées, ainsi que les temps de rétention observés, sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Facteurs de réponse molaires et temps de rétention des gaz analysés.

Gaz analysé	Temps de rétention (min)	Facteurs de réponse molaires (f_i)
H ₂	2,68	0.76
CO	6,3	3.03
CH ₄	11,41	1
CO ₂	21,74	4.19



Chromatogramme 1: Exemple du test à blanc des réactifs.



Chromatogramme 3: Exemple du catalyseur $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$ synthétisé par la méthode sol-gel (calciné à $700^\circ C$), $Tr=700^\circ C$.

Référence bibliographie

[1] : S.Brunauer, P.H.Emmet and Teller, J.Amer.Chem.Soc, 60 (1938) 309.

[2] : B.Imelik and J.C.Védrine, « Les techniques physiques d'étude des catalyseurs »,
(Ed. Technip), (Paris) France, 1988.

[3] : J.C.Doukan, Bull.Soc.Franç. Miner. Cristal, 9 (1997) 47.