

REBUPLIQUE ALGERINNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENNE - ALGER

FACULTE DE CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du Diplôme de Doctorat d'Etat

en : Chimie

*Spécialité : Chimie Organique Appliquée*

Par

MENAD - DELLAH SALIHA

*Sujet*

**REFORMAGE DU METHANE PAR CO<sub>2</sub> EN PRESENCE DE  
CATALYSEURS A BASE DE Ru, Ni ET Mo. ACTIVITE CATALYTIQUE  
EN REACTEURS DYNAMIQUE DIFFERENTIEL ET MEMBRANAIRE.**

Soutenue publiquement le 02 Décembre 2007, devant le jury composé de :

Mr KERDJOUDJ Hacene	<i>Professeur</i>	USTHB.....	<i>Président</i>
Mme CHERIFI Ouiza	<i>Professeur</i>	USTHB.....	<i>Directeur de thèse</i>
Mme RODRIGUEZ-RAMOS Inmaculada	<i>Professeur</i>	CSIC.Madrid.....	<i>Examineur</i>
Mme GUERMOUCHE Saliha	<i>Professeur</i>	USTHB.....	<i>Examineur</i>
Mr CHOUKCHOU-BRAHAM Aberahim	<i>Professeur</i>	U.Tlemcen.....	<i>Examineur</i>
Mme RABIA Cherifa	<i>Professeur</i>	USTHB.....	<i>Examineur</i>
Mr AMARA Sifeddine	<i>Maître de Conférence</i>	USTHB.....	<i>Examineur</i>

## **Remerciements**

*Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté de Chimie, USTHB, en collaboration avec l'insituto de catálisis y petroleoquímica (ICP) du Consejo superior de investigación de Madrid.*

*Je remercie vivement Madame le Professeur Ouiza Cherifi pour la qualité de son encadrement, pour sa disponibilité, les longues discussions constructives et ses encouragements durant cette longue thèse.*

*Je tiens également à remercier Mme la Directrice de recherche Inmaculada Rodriguez-Ramos et Monsieur Antonio Guerrero-Ruiz de m'avoir accueilli dans leur laboratoire (ICP, Madrid), de la qualité de leur collaboration, leur aide et pour leurs nombreux conseils.*

*Je voudrais remercier chaleureusement Monsieur le Professeur Hacene Kerdjoudj, USTHB, pour l'honneur qu'il me fait en président ce travail.*

*Je souhaite également remercier Madame le Professeur Saliha Guermouche, USTHB, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Aberahim Choukchou-Braham, Université de Tlemcen, pour sa participation à mon jury de thèse.*

*Je tiens à remercier sincèrement Madame Cherifa Rabia, Professeur, USTHB, pour son soutien moral et pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur Sifeddine Amara, Maître de Conférences, USTHB, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je voudrais remercier également Madame Paloma Ferreira-Aparicio, Docteur à l'ICP, Madrid, pour son aide précieuse et ses encouragements durant cette thèse.*

*Je voudrais dire un grand merci à Tous les amis de L'ICP, Madrid, en particulier les membres du Laboratoire 003 (Paloma, Belen, Angel, Manolo, Myriam ) pour leur amitié, leur aide et leur soutien et pour tous les moments inoubliables passés ensemble.*

*Un grand merci à mes amis (es) et collègues du LCGN et de la Faculté de Chimie (USTHB) pour leur amitié, leur aide et leur soutien .*

## SOMMAIRE

	<i>Page</i>
INTRODUCTION GENERALE.....	7
<b>CHAPITRE :I</b> <b>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>11</b>
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>12</b>
<b>1.2. Utilisation des énergies renouvelables</b> .....	<b>12</b>
<b>1.3. L'hydrogène comme source d'énergie</b> .....	<b>13</b>
<b>1.3.1. Introduction</b> .....	<b>13</b>
<b>1.3.2. Pile à combustible</b> .....	<b>13</b>
<b>1.3.3. Production de l'hydrogène</b> .....	<b>16</b>
<b>1.3.3.1. Production d'hydrogène à partir de carburants fossiles</b> .....	<b>17</b>
a) Le vaporeformage.....	17
b) L'oxydation partielle.....	18
c) Le reformage autotherme.....	18
d) La gazéification du charbon.....	18
e) Procédés de purification de l'hydrogène.....	19
<b>1.4. LE GAZ NATUREL</b> .....	<b>20</b>
<b>1.4.1. Réserves et consommation</b> .....	<b>20</b>
<b>1.4.2. Les différentes voies de transformations du gaz naturel (méthane)</b> .....	<b>22</b>
<b>2. REFORMAGE SEC DU METHANE</b> .....	<b>24</b>
<b>2. 1. Nature du métal</b> .....	<b>25</b>
<b>2. 2. Influence du support</b> .....	<b>26</b>
<b>2. 3. Mécanismes réactionnels du reformage sec du méthane</b> .....	<b>28</b>
<b>3. LE DEPOT DE CARBONE DANS LE REFORMAGE DES</b> <b>HYDROCARBURES</b> .....	<b>31</b>
<b>3. 1. Les différentes formes de carbone</b> .....	<b>32</b>
<i>a/A partir du monoxyde de carbone</i> .....	<b>32</b>
<i>b/A partir des hydrocarbures</i> .....	<b>32</b>

3. 2. Origine du carbone en reformage du méthane.....	33
3. 3. Influence du métal sur la formation du carbone.....	34
3. 4. Influence du support sur la formation du carbone.....	35
Références Bibliographiques.....	36

## **CHAPITRE :II PREPARATION ET CARACTERISATION DES**

<b>CATALYSEURS.....</b>	<b>41</b>
<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>42</b>
<b>2. METHODES DE PREPARATION UTILISEES.....</b>	<b>42</b>
2.1. Méthode d'imprégnation.....	42
2.2. Méthode de microémulsion.....	42
<b>3. PREPARATION DES CATALYSEURS.....</b>	<b>43</b>
3.1 Préparation des supports.....	44
3.2. Préparation de la série 1.....	45
3.3. Préparation de la série 2.....	46
3.4. Préparation de la série 3.....	46
<b>4. CARACTERISATION DES CATALYSEURS.....</b>	<b>46</b>
4.1. Série 1.....	46
4. 1. 1. Analyse chimique.....	46
4.1.2. Mesure de la surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) des catalyseurs.....	47
4.1.3. Analyse structurale des catalyseurs par DRX.....	47
4.1.4. Chimisorption d'hydrogène.....	49
4.1.5. Echange isotopique avec <sup>18</sup> O <sub>2</sub> .....	50
4.2. Série 2.....	52
4. 2. 1. Analyse chimique.....	52
4.2.2 Mesure de la surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) des catalyseurs.....	52
4.2.3. Étude de la structure des catalyseurs par DRX.....	53
4.2.4. Chimisorption d'hydrogène.....	54
4.2.5. Echange isotopique avec <sup>18</sup> O <sub>2</sub> .....	55
4.3. SERIE 3.....	57

4. 3. 1. Analyse chimique.....	57
4.3. 2. Etude de la réductibilité des catalyseurs par TPR.....	57
4.3.3. Etude des catalyseurs par réaction de carburation à température programmée TPRC.....	59
 CONCLUSION.....	 61
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	 63
 <i>CHAPITRE :III</i> <b>REACTIVITE DES CATALYSEUR.....</b>	 64
 1. INTRODUCTION.....	 65
2. REFORMAGE DU METHANE PAR CO <sub>2</sub> . .....	65
2.1. Introduction. ....	65
2.2. Formation de carbone. ....	66
2.3. Données thermodynamiques.....	67
2.3. Procédure expérimentale et conditions opératoires. ....	68
2.4. Résultats et discussion. ....	69
2.4. 1. Etude de la série 1. ....	69
2.4. 1. a. Stabilité des catalyseurs Ru (1%).....	69
2.4. 1. b. stabilité des catalyseurs Ru (5%).....	72
2.4. 1. c. Etude comparative des catalyseurs de la série 1. ....	74
2.4. 2. Etude de la série 2. ....	76
2.4. 2. a. stabilité des catalyseurs. ....	76
2.4. 2. b. Etude comparative des catalyseurs de la série 2. ....	77
2.4. 3. Etude de la série 3. ....	80
 CONCLUSION.....	 81
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE. ....	 83

## CHAPITRE :IV

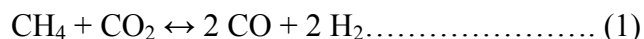
RESISTANCE DE CATALYSEURS AU DEPOT DE CARBONE.....	85
1. INTRODUCTION. ....	86
2. REACTEUR MEMBRANAIRE POUR LE REFORMAGE DU METHANE. ..	86
3. MECANISME DE DIFFUSION DE L'HYDROGENE A TRAVERS LES FILMS DE PALLADIUM. ....	87
4. RESISTANCE AU DEPOT DE CARBONE DES CATALYSEURS Ni/ZrO <sub>2</sub> , Ni/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> et Ni/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> . ....	88
4.1 Analyse par gravimétrie (AG). ....	90
4.2 Analyse par hydrogénation à température programmée (HTP). ....	92
4.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX). ....	96
4.4 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB). ....	99
5. CONCLUSION. ....	102
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES. ....	104
CONCLUSION GENERALE.....	107
•	
ANNEXE.....	114

# **INTRODUCTION GENERALE**

## ***INTRODUCTION GENERALE***

Les contraintes très évolutives en matière d'environnement et la nécessité de diversification des sources d'énergies fossiles, impliquent les réactions d'activation catalytique du gaz naturel (essentiellement le méthane) en gaz de synthèse (mélange hydrogène et monoxyde de carbone) qui sont aujourd'hui des objectifs industriels hautement stratégiques pour produire des carburants alternatifs.

La réaction du reformage sec du méthane par le dioxyde de carbone :



constitue une alternative intéressante au classique reformage "à l'eau" du méthane :



Parmi les sources d'énergie intéressantes de ce siècle, figure l'hydrogène qui continue à séduire la recherche. L'utilisation de l'hydrogène comme énergie est plus que jamais étudiée sous tous les angles. Il est intéressant dans le sens où il permet de produire de la chaleur par combustion directe mais aussi de l'électricité dans les piles à combustible (PAC), avec comme seul résidu de l'eau. Par ailleurs, l'hydrogène peut être produit à partir de combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon), à partir de l'eau par électrolyse, photo électrolyse ou dissociation thermo-chimique. Actuellement, les hydrocarbures avec la prédominance du gaz naturel assurent plus de 90% de la fabrication traditionnelle de l'hydrogène. De nombreuses recherches sont donc menées pour produire de l'hydrogène à partir du reformage du méthane en utilisant divers réacteurs membranaires [1,2].

Le reformage sec du méthane est généralement réalisé en présence de catalyseurs à base de nickel et de métaux nobles [3,4]. Les catalyseurs à base de nickel sont les plus actifs mais aussi les plus sensibles au dépôt de carbone. Leur stabilité semble dépendre remarquablement de la nature et de la composition du support [5,6]. En plus des propriétés oxydo-réductrices,  $\text{CeO}_2$  présente une bonne capacité de stockage et/ou dégazage de l'oxygène [7]. Actuellement, un intérêt particulier est accordé au développement de catalyseurs à base d'oxyde mixte comme  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  [8].

## ***OBJECTIF DU TRAVAIL.***

Nos objectifs dans ce travail sont principalement le développement d'un test catalytique dans deux types de réacteurs (dynamique différentiel (traditionnel) et membranaire) et la préparation de trois séries de catalyseurs efficaces pour la production du gaz de synthèse et d'hydrogène par reformage sec du méthane.

► Le chapitre I est consacré à l'étude bibliographique, où il sera question de rappels sur la production et l'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie dans un premier lieu, et dans un second lieu, il sera question du reformage sec du méthane.

► La première partie de notre travail, présentée au chapitre II, traite de la préparation des supports et des catalyseurs des trois séries (catalyseurs à base de Ru et Ni supportés par la zircone et l'oxyde de cérium et les catalyseurs à base de Ni et Mo supportés par l'alumine). Les systèmes obtenus ont été caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques.

► La deuxième partie, présentée aux chapitres III, est consacrée à l'étude de la réactivité des différents systèmes catalytiques en reformage sec du méthane dans un réacteur dynamique différentielle. L'influence des différents paramètres de préparations, de prétraitement et de réactions, sur l'activité, la sélectivité vers l'hydrogène et la stabilité des solides, a été examinée.

► La dernière partie, présentée au chapitre IV, traite de la résistance au dépôt de carbone lors du reformage sec du méthane dans deux types de réacteurs : dynamique différentiel (traditionnel) et membranaire. La quantification du carbone déposé ainsi que la régénération des catalyseurs sont examinées.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.**

- [1] D. G. Löffler, K. Taylor, D. Mason. *J. Power Sources*, 117 (2003) 84.
- [2] L. Paturzo, F. Gallucci, A. Basile, G. Vitulli and P. Pertici. *Catal. Today*, 82 (1-4) (2003) 57.
- [3] K. Bachari, R. Bouarab, O. Cherifi, *J. Soc. Alger. Chim.*, 11(1) (2001) 85.
- [4] D. Halliche, R. Bouarab, O. Cherifi, M. M. Bettahar, *Catal. Today*, 29 (1996) 373.
- [5] P. Gronchi , P. Centolo et R. Del Rosso, *Appl. Catal.*, 152 (1997) 83.
- [6] R.Bouarab, S.Menad, D.Halliche, O.Cherifi, M.M.Bettahar, *Stud. Surf ; Sci. Catal.* 119(1998)717.
- [7] H.C. Yao and Y.F.Y. Yao, *J. catal.* 86(1984)254.
- [8] A. Trovarelli, C.de Leitenburg, G.Docetti, *Chemtech.*, 27(1997) 32.

## Chapitre I

# **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## 1. INTRODUCTION.

La croissance de la consommation énergétique et les risques environnementaux associés ont pris une importance tout à fait particulière. L'évolution de la situation environnementale de notre Terre conduit la quasi-totalité des futurologues au même constat, à savoir l'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère et corrélativement une augmentation progressive et inéluctable de la température moyenne au sol avec ses conséquences prévisibles et dramatiques. La température moyenne de notre planète a augmenté de 0,45°C au cours de la dernière décennie par rapport aux années 1961-1990 selon l'Organisation Météorologique Mondiale et, au rythme actuel, l'augmentation pour le siècle en cours sera, selon les modèles utilisés, dans une fourchette 1,5 – 4,5°C.

Devant ces menaces, de nombreuses conventions et protocoles sur l'environnement ont été ratifiés par de nombreux pays. Tous ont pour objectifs de réduire et stabiliser les émissions de substances polluantes en particulier le dioxyde de carbone. Le protocole de Kyoto (adopté en 1997) prévoit une diminution des émissions de 8% en 2008-2012 par rapport au niveau atteint en 1990.

### 1.2. Utilisation des énergies renouvelables:

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

combustion de la [biomasse](#) génère certains gaz polluants, mais en bien moindre quantité que des carburants fossiles, tels que le charbon ou le fioul.

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

### **1.3. L'hydrogène comme source d'énergie :**

#### **1.3.1. Introduction:**

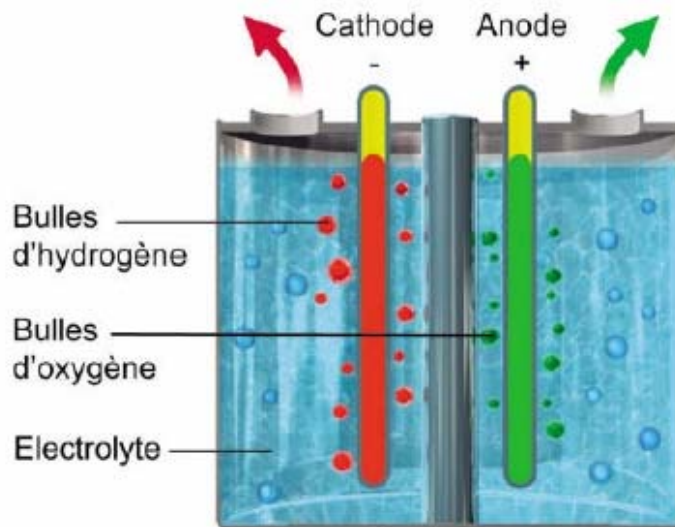
Dans la perspective d'un développement durable avec réduction des émissions nettes de gaz à effet de serre, l'hydrogène semble, de prime abord, paré de toutes les vertus car sa combustion ne produit que de l'eau. De plus, hydrogène et électricité font bon ménage puisque le passage de l'un à l'autre peut, à priori, reposer sur le couple réversible de la pile à combustible et de l'électrolyse de l'eau, dont la disponibilité est quasi universelle. On peut alors se prêter à rêver à une "économie hydrogène", voir une "civilisation hydrogène", fondée sur l'énergie de la liaison O-H.

#### **1.3.2. Pile à combustible:**

La pile à combustible (PAC) a été découverte en 1839 par William Robert Grove. Ce britannique a monté la première cellule hydrogène-oxygène avec des électrodes de platine et de l'acide sulfurique comme électrolyte. Cependant, le véritable point de départ de l'aventure industrielle de cette technologie date du début des années 1960, lorsque ce module électrique a été développé et installé dans les premiers véhicules spatiaux américains Gemini puis Apollo (en 1963 et 1968).

Le principe de la pile à combustible est extrêmement simple (figure 1). Il est décrit comme l'inverse de celui de l'électrolyse de l'eau. Il s'agit d'une réaction

électrochimique contrôlée entre l'hydrogène (qui fait office de combustible) et l'oxygène de l'air avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur. Cette réaction utilisant des catalyseurs, s'opère au sein d'une cellule élémentaire composée de deux électrodes (cathode et anode) séparées par un électrolyte. La molécule d'hydrogène s'ionise à l'anode en formant des protons  $H^+$  et des électrons ( $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ ). L'ion  $H^+$  migre à travers l'électrolyte vers la cathode où il se combine avec l'oxygène pour former de l'eau ( $2H^+ + 2e^- + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ ). Tandis que les électrons parcourent le circuit extérieur en donnant naissance à un courant électrique, l'unique sous-produit de la réaction étant l'eau, il n'y a pas d'émissions polluantes locales. La mise en application de la pile à combustible varie toutefois beaucoup selon la forme de l'hydrogène utilisé ( $H_2$  ou des éléments chimiques contenant de l'hydrogène) et la nature des électrolytes. Contrairement aux générateurs électriques (piles, batteries) dont l'énergie chimique est stockée, les PAC peuvent être alimentées de l'extérieur, ce qui leur permet de fonctionner indéfiniment, en théorie.



**Figure 1 : Fonctionnement d'une pile à combustible**

La pile à combustible possède de nombreux avantages :

\* émission de polluants ( $SO_x$ ,  $CO$  et  $NO_x$ ) est quasi nulle sur le lieu d'utilisation.

\* rendement électrique est élevé: de 40 à 70%.

\* applications sont diverses et multiples à titre d'exemple, la pile à combustible peut s'appliquer dans l'électronique portable, les transports (automobile, bateaux, avions) ou les bâtiments. Associée à l'électrolyse (fabrication d'hydrogène à partir d'eau et d'électricité), elle permet également d'envisager une forme de stockage de l'électricité en particulier celle issue des énergies renouvelables. Dans le secteur de l'électronique, les recherches ont considérablement avancé. En 2007, les premières PAC miniatures pour téléphones et ordinateurs portables vont être commercialisées. Alimentées en méthanol ou en hydrogène, ces piles de faible puissance, permettent d'augmenter l'autonomie des appareils. Dans le bâtiment, une démonstration a eu lieu en 2000 dans la ville de Chelles (France). La pile à combustible alimente 200 équivalents logements en électricité. L'hydrogène est produit sur place à partir du gaz naturel du réseau de la ville. La chaleur dégagée par la pile est récupérée et alimente le réseau de chauffage urbain de 100 logements. Dans le transport, plusieurs technologies sont en cours de développement et diffèrent selon si l'hydrogène est produit ou non à bord du véhicule. En 2005, plus de 600 piles à combustibles mobiles étaient en circulation dans le monde, tout type de transports confondus (deux roues, véhicules, sous-marin scientifiques, etc...).

Les piles à combustible possèdent plusieurs points faibles qui sont à régler :

\*le coût : c'est le plus gros problème actuellement: dans les applications automobiles, le prix des piles est 100 fois supérieur à celui assurant la compétitivité et de 20 à 50% trop élevé pour les applications stationnaires.

\*poids et volume : si ces deux aspects ne sont pas une contrainte pour les applications stationnaires, elles le sont pour les applications portables et surtout automobiles. D'une part, il faut que la pile et le module de stockage de carburant soient intégrables au véhicule sans que cela n'affecte l'habitabilité.

\*durée de vie : la plupart des piles sont encore des prototypes, on a donc peu de renseignements sur la durée de vie des piles. Les contraintes diffèrent selon l'application: automobile: quelques milliers d'heures, stationnaire: au moins 40 000 heures.

\* gestion thermique du module : le module pile à combustible doit encore être intégré au reste du système. Dans le cas des applications automobiles, il faut évacuer la chaleur générée par la pile. Cela impose donc un système de refroidissement efficace.

### **1.3.3. Production de l'hydrogène:**

La production de l'hydrogène représente aujourd'hui 500 Milliards de Nm<sup>3</sup>(6.5 EJ) (Exajoule =10<sup>18</sup>J) . Or la demande mondiale en énergie primaire était de 443 EJ en 2003, dominée majoritairement par le pétrole et le charbon suivis du gaz. Ce qui signifie que la production actuelle ne recouvrirait que 1,5% de la demande, il y a donc beaucoup à faire du côté de la production pour que l'hydrogène atteigne une part significative, surtout avec une demande énergétique mondiale en pleine croissance.

Si l'hydrogène joue un rôle important dans l'industrie, il n'est presque pas utilisé comme vecteur d'énergie (sauf pour les fusées). Classiquement, il est utilisé surtout dans l'industrie chimique et pétrochimique (synthèse d'ammoniac, de méthanol, production de colorants, d'eau oxygénée), l'industrie verrière, également dans les secteurs de la métallurgie, de la pharmacologie ainsi que dans le traitement de produits alimentaires. Pour produire de l'hydrogène, plusieurs possibilités sont étudiées, certaines sont déjà arrivées à maturité technologique et d'autres sont encore au stade du développement à partir de :

- \* carburants fossiles par vaporeformage, oxydation partielle, reformage autotherme ou gazéification du charbon. Le carburant privilégié serait le gaz naturel mais d'autres hydrocarbures sont aussi utilisés, ces méthodes existent déjà,

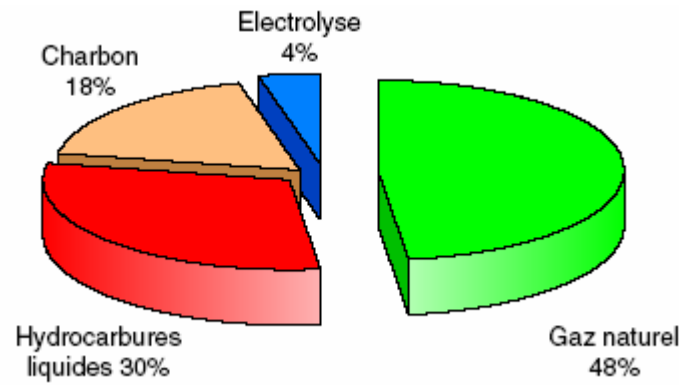
- \* de l'électrolyse de l'eau. Pour cela, l'électricité utilisée pourrait venir des énergies renouvelables (éoliennes, hydraulique),

- \* la biomasse,

- \* les algues vertes ou les bactéries,

- \* le nucléaire, notamment des réacteurs de 4ème génération sensés être prêts en 2030 - 2040.

De nos jours, l'hydrogène est produit pour près de 96 % à partir d'énergie fossile (figure 2) et le gaz naturel est, de loin, la matière première la plus utilisée. Le reformage du gaz naturel à la vapeur d'eau constitue le procédé le plus économique.



**Figure 2 : Principales origines de l'hydrogène produit aujourd'hui dans le monde.**

**Source : Institut Français du Pétrole ( IFP).**

### **1.3.3.1. Production d'hydrogène à partir de carburants fossiles:**

La production d'hydrogène à partir de carburants fossiles est actuellement la plus répandue. On distingue quatre procédés : le vaporeformage, l'oxydation partielle, le reformage autotherme et la Gazéification du charbon.

#### **a) Le vaporeformage:**

Le vaporeformage consiste à faire réagir un hydrocarbure avec la vapeur l'eau sous l'action d'un catalyseur. Il est surtout réalisé avec des hydrocarbures légers, le méthane en particulier, composante essentielle du gaz naturel. Le gaz naturel, est composé en majeure partie de méthane, mais contient aussi du CO<sub>2</sub> et du soufre. Le procédé de vaporeformage se scinde alors en deux réactions, la première est la réaction du méthane avec l'eau qui produit du CO et de l'hydrogène, la seconde est la réaction de Water Gas Shift entre l'eau et le CO. La première réaction du reformage a lieu à haute température, on obtient alors un gaz riche en CO et en H<sub>2</sub> contenant aussi du CO<sub>2</sub>. Cette réaction est

endothermique. La seconde réaction due à la nécessité d'éliminer le CO est en général réalisée en deux étapes, réaction de High Temperature Shift et réaction de Low Temperature Shift qui ont lieu vers 400 et 200°C respectivement. On obtient alors un gaz contenant essentiellement H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, des traces de CO et de CH<sub>4</sub>.

#### **b) L'oxydation partielle:**

L'oxydation partielle consiste en une réaction entre un carburant (gaz naturel, hydrocarbures légers, voir le charbon) et l'oxygène, suivie ici encore d'une purification du gaz en raison du monoxyde de carbone CO. Elle peut être réalisée avec des hydrocarbures plus lourds que ceux utilisés dans le vaporeformage. Le carburant doit être purifié: il doit d'abord être débarrassé de son soufre, ce qui peut être fait avant ou après la première réaction d'oxydation, puis du CO<sub>2</sub> et du CO. Ce procédé est arrivé à maturité. La première réaction - celle d'oxydation - a généralement lieu à plus haute température et pression; elle est exothermique. Elle est ensuite suivie des réactions de Water Gas Shift et des techniques d'ultime purification.

#### **c) Le reformage autotherme:**

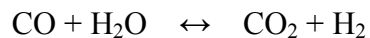
Le reformage autotherme est une combinaison des deux procédés précédents puisque le carburant est mélangé avec de l'air et de l'eau. L'oxydation partielle est exothermique et la chaleur dégagée permet de fournir de la chaleur au vaporeformage qui est une réaction endothermique. Au total on n'a donc pas besoin d'apport de chaleur. Le mélange produit doit être purifié du CO grâce aux réactions de Water Gas Shift et aux techniques d'ultime purification. Ce procédé permet d'atteindre une très bonne efficacité et peut être appliqué à plusieurs carburants: le gaz naturel, le méthanol ou les hydrocarbures. C'est ce procédé qui est envisagé dans les applications automobiles pour un reformage embarqué.

#### **d) La gazéification du charbon:**

Cette technique fut la source principale de H<sub>2</sub> avant le reformage, mais n'est plus utilisée actuellement, sauf en Afrique du Sud ou en Chine. Elle n'est compétitive que là où le pétrole et le gaz sont chers. Néanmoins, cette technique gagne de plus en plus d'importance: elle permet de produire de l'électricité et des sous produits comme l'hydrogène. Le principe est le suivant: on mélange le charbon à de l'eau et de l'air à 1000°C et sous haute pression, et on obtient un gaz contenant en majorité du CO et de l'hydrogène. On peut alors séparer H<sub>2</sub> et CO des autres impuretés. Le CO est éliminé par Water Gas Shift, le CO<sub>2</sub> est séparé du reste et pourra être stocké (séquestration).

#### **e) Procédés de purification de l'hydrogène:**

Tous les procédés de gazéification et reformage produisent un mélange composé d'hydrogène et de CO (gaz de synthèse) et du CO<sub>2</sub>. Le CO peut être valorisé en tant que tel en chimie, par exemple pour produire du polyuréthane, ou converti en CO<sub>2</sub> par une réaction supplémentaire de déplacement à l'eau :



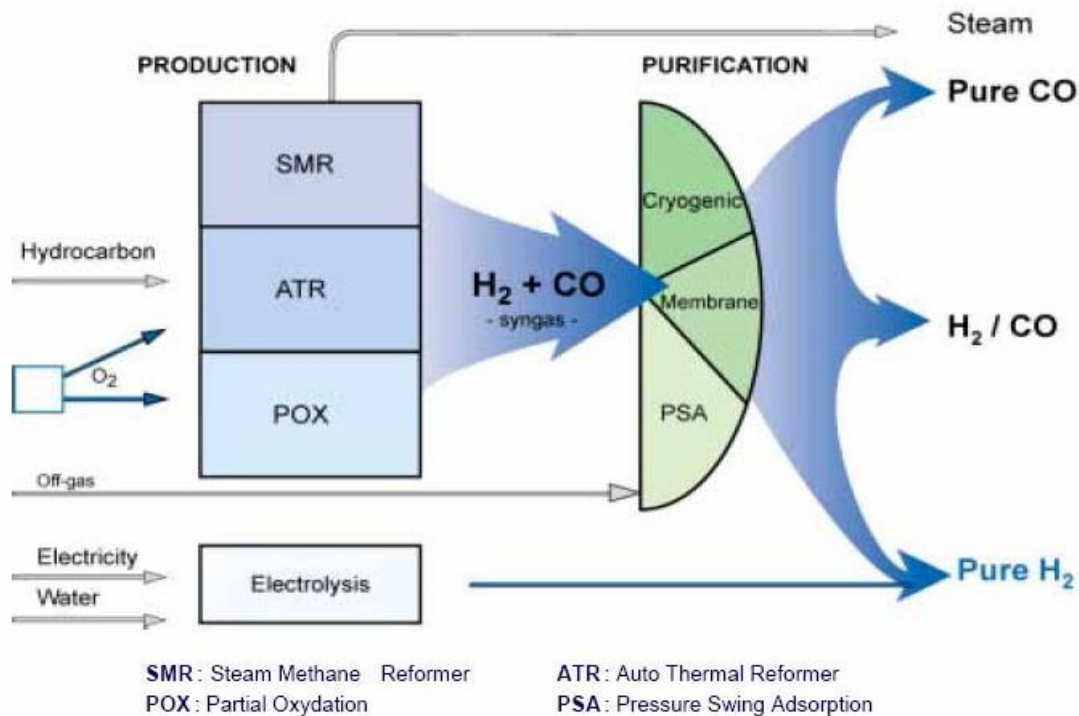
qui produit une molécule d'hydrogène supplémentaire. Pour une production "d'hydrogène propre" il serait donc nécessaire d'associer une séquestration du CO<sub>2</sub>, ce qui est plus aisément réalisable dans le cas d'une production centralisée que dans le cas de petits reformeurs utilisés dans les véhicules.

Il s'ensuit une étape de purification par l'un des trois grands procédés présentés dans la figure3, selon la pureté souhaitée du produit final :

\* distillation cryogénique : condensation, distillation, absorption.

\* séparation par membrane, qui permet d'obtenir de l'hydrogène pur à 98%,

\* adsorption (PSA Pressure Swing Adsorption), qui permet de produire de l'hydrogène très pur (99,999%).



## 1.4. Le gaz naturel:

### 1.4.1. Réserves et consommation:

Le gaz naturel (composé essentiellement de méthane) est incontestablement l'énergie fossile dont la combustion a l'impact le plus faible sur l'environnement. Dans un contexte de réduction des effets néfastes de la consommation d'énergie sur l'environnement (rejets de CO<sub>2</sub>, de particules,...), une utilisation accrue du gaz naturel ne peut que contribuer favorablement au respect des engagements de Kyoto.

Depuis 1975, les réserves prouvées de gaz naturel ont triplé, passant de 60 000 milliards de m<sup>3</sup> à 171 160 milliards de m<sup>3</sup> en 2004 (figure 4). Les travaux d'exploration ont permis d'apporter en moyenne, depuis 10 ans, quelque 3 600 milliards de m<sup>3</sup>

supplémentaires chaque année, soit par la découverte de nouvelles structures, soit par une évaluation plus précise des réserves sur les gisements existants.



**Figure 4 : Réserves mondiales de gaz naturel (milliards m<sup>3</sup>).**

**Source : Energy Information Administration du gouvernement américain.**

Depuis 1970, la demande gazière mondiale a progressé régulièrement à un rythme de 2,8% par an, pour se situer à 2 823 milliards de m<sup>3</sup> en 2004 (figure 5). Elle atteindrait 4600 milliards de m<sup>3</sup> en 2030. Sur cette base, sa part dans le bilan énergétique mondial passerait de 21 % en 2004 à 23 % en 2030.

Au 1er janvier 2006, les réserves prouvées de gaz naturel avaient atteint 180 000 milliard de m<sup>3</sup> (ou 160 Gtep), volume du même ordre de grandeur que celles de pétrole.

Au niveau mondial, le ratio réserves/production s'établissait au 1er janvier 2006 à 65 ans pour le gaz naturel contre 41 ans pour le pétrole brut. Les ressources en gaz Naturel de l'Algérie sont très importantes. Les réserves prouvées sont, à la fin 2003, de l'ordre de 4520 milliards de m<sup>3</sup>, soit 2,6 % des réserves mondiales. Les principaux gisements de l'Algérie sont situés à Hassi R'Mel, In Amenas, Gassi Touil, Tin Fouyé et In Salah.



**Figure 5: Consommation mondiale de gaz naturel (milliards m<sup>3</sup>).**

**Source : Energy Information Administration du gouvernement américain.**

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

#### **1.4.2. Les différentes voies de transformations du gaz naturel (méthane):**

La transformation directe du méthane en produits de base pour l'industrie pétrochimique a fait l'objet de nombreux travaux de recherche ces deux dernières décennies. Les résultats obtenus sont encore insuffisants pour concurrencer les produits issus du pétrole. Ainsi, pour le couplage oxydant du méthane en éthane et éthylène, le meilleur rendement obtenu ne dépasse pas 30% [2-4] et pour la transformation directe du méthane en méthanol [5,6] et en formaldéhyde [7], les résultats sont encore très insuffisants. Les procédés industriels pour la production des cyanures d'hydrogène [8] à partir du méthane et l'ammoniac (Degussa) ou l'ammoniac et l'oxygène (Andrusso) et par pyrolyse de l'éthylène [9] sont par contre valables mais nécessitent des conditions de travail très sévères (température supérieure à 1027°C).

Actuellement, la seule voie, économiquement intéressante pour la valorisation du méthane, passe par la formation du gaz de synthèse ( $H_2+CO$ ). Ce dernier trouve de nombreuses applications dans les industries chimiques : synthèse de méthanol, d'ammoniac et de fibres textiles. Il peut être également utilisé en l'état comme combustible dans une pile à combustible ou être traité pour séparer l'hydrogène. Sa transformation en carburant liquide est conduite par synthèse Fischer-Tropsch, du nom des deux chimistes allemands ayant obtenu du carburant à partir de charbon en 1923. Le gaz de synthèse peut être produit par les différents procédés, mettant en jeu le méthane décrit dans le tableau 1 [10]. Il peut être obtenu par vaporeformage, reformage à sec, oxy-reformage ou reformage autotherme du méthane.

**Tableau 1 : Procédés pour la production du gaz de synthèse à partir du méthane.**

Procédé	Réaction	$\Delta H_{25^\circ\text{C}}(\text{kJ/mol})$
CO <sub>2</sub> -reformage	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (1)	247
Voporeformage	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (2)	206
Oxy-reformage	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ (3)	-36
Reformage autotherme	(3) + (2)	

Les procédés utilisés dans l'industrie de production d'hydrogène via le gaz naturel (méthane) sont le vaporeformage et le reformage autotherme. Ces derniers sont bien maîtrisés et emploient des méthodes de purification telles que l'adsorption (PSA Pressure Swing Adsorption) ou la cryogénie. Cependant, la production de H<sub>2</sub> à partir du méthane à petite échelle (pour les PAC) nécessite davantage de recherche pour répondre aux exigences de la pureté et pour minimiser les coûts d'énergie et d'investissement. **L'utilisation des réacteurs membranaires offre l'opportunité de minimiser l'énergie utilisée en regroupant deux étapes du processus, la réaction et la purification** (séparation de H<sub>2</sub> du mélange réactionnel). Plusieurs types de membranes ont été testés pour le reformage du méthane : Les membranes céramiques [11,12], les membranes poreuses en verre de Vycor® [13-15] et les membranes à base de films de palladium [16-19].

## 2. REFORMAGE SEC DU METHANE

Le reformage sec du méthane (CO<sub>2</sub> reforming) est une réaction endothermique . Le domaine de température dans lequel elle est thermodynamiquement favorable, se situe au-dessus 640°C ( $\Delta G_{25^\circ\text{C}}=+173\text{kJ/mol}$  et  $\Delta G_{800^\circ\text{C}}=-44 \text{ kJ/mol}$ ). L'intérêt écologique de cette réaction est la consommation de deux gaz (CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) responsables de l'effet de serre. La composition du gaz de synthèse, obtenue via ce procédé, correspond à un

rapport  $H_2/CO$  égal à 1. Cette valeur est très recherchée pour la fabrication de l'ammoniac et d'autres applications industrielles. De plus le gaz de synthèse ( $CO + H_2$ ), est considéré comme le carburant du futur en termes de développement des piles à combustibles, de centrales électriques et de nouveaux véhicules non polluants.

Actuellement de nombreux travaux de recherche aboutissent à des résultats prometteurs pour l'avenir de cette réaction, mais jusqu'à présent, ils n'ont pas atteint le stade industriel. Un grand nombre de ces recherches focalisent sur l'utilisation de réacteurs membranaires permettant la production et la séparation de l'hydrogène en une seule étape [20, 21].

Les catalyseurs les plus couramment utilisés dans le reformage du méthane sont des catalyseurs supportés, généralement constitués d'un métal ou d'un oxyde métallique déposé sur un support réfractaire stable dans les conditions opératoires qui sont souvent très sévères avec des températures de réaction trop élevées (entre 650 et 1000°C). Dans les réactions de reformage du méthane, la phase active est constituée d'espèces métalliques réduites[22].

Par ailleurs, les carbures de métaux supportés par différents oxydes ont été testés pour le reformage sec du méthane [23,24]. Tous les métaux ne présentent pas la même activité catalytique vis à vis de la réaction de reformage. De même pour le support, l'activité du métal peut varier selon le support utilisé.

## **2. 1. Nature du métal:**

L'ensemble des éléments du groupe VIII (Rh, Pt, Ni, Co, Fe, Ir...) à l'exception de l'Osmium ) sont connus comme étant plus au moins actifs vis-à-vis de la réaction du reformage sec du méthane [25,26]. Parmi les catalyseurs à base d'éléments cités précédemment, celui à base de Rh est de loin celui qui présente des performances catalytiques intéressantes sans pour autant montrer une forte tendance à la désactivation par dépôt de coke [27-29]. Cependant, les contraintes économiques ont stimulé et amplifié les recherches sur des systèmes à faible coût comme Ni, Co et Fe supportés, qui représentent une assez bonne alternative au rhodium pour cette réaction [30].

Récemment, Darujati et coll. ont obtenus des résultats prometteurs en utilisant des catalyseurs carbures de molybdène pour le reformage sec du méthane [31,32].

## 2. 2. Influence du support:

De nombreux travaux ont montré que le choix d'un support est un facteur déterminant pouvant influencer l'activité d'un catalyseur mais aussi sa stabilité et sa résistance au cokage. Le support présente plusieurs avantages, ainsi, il facilite la formation de fines particules métalliques, permet une meilleure dispersion de la phase active et de ce fait offre une grande surface catalytique. Il n'est pas nécessairement inerte, il existe des interactions métal-support qui peuvent affecter positivement l'activité des catalyseurs [33].

L'importance du choix du support a été aussi mise en relief par les travaux de Ferreira- Aparicio et coll. qui ont constaté deux séquences différentes pour des supports différents [34] : sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $\text{Rh} > \text{Ni} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Ir} > \text{Co}$ . Sur  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Ni} > \text{Ru} > \text{Rh}, \text{Ir} > \text{Co}, \text{Pt}$ .

Les travaux de Uchijima et coll. [35], de Nakamura et coll. [36] vont dans le même sens et ont montré qu'à 893 K, Rh déposé sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  était 18 fois plus actif que quand il est déposé sur  $\text{SiO}_2$ . Ils ont abouti à la séquence suivante d'activités décroissantes :  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$ .

Tsipouriari [37], relie les performances catalytiques plutôt à la taille des cristallites de Rh. Il constate l'évolution catalytique suivante :  $\text{YSZ} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{MgO}$ .

De nombreux groupes de travail ont focalisé leur attention sur les supports  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ . Ils ont constaté que sur ces supports, le Pt atteint des activités beaucoup plus élevées que quand il est supporté par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  [38].

Bradford et coll. ont étudié de plus près le catalyseur Pt/ $\text{TiO}_2$  [39]. Ils ont constaté que ce dernier possède de bonnes performances qu'ils attribuent à la formation d'une interaction métal –support pouvant promouvoir la dissociation de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$ .

Lercher et coll. [40,41] ont étudié, un catalyseur à base de Pt déposé sur  $\text{TiO}_2$  ainsi que sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ . Ils ont trouvé que parmi ces trois supports,  $\text{ZrO}_2$  conduit à de meilleures performances d'un point de vue activité et stabilité.

Par ailleurs, il a été montré que les groupes hydroxyles existant à la surface du catalyseur  $ZrO_2$  interagissent très fortement avec  $CO_2$  et génèrent des bicarbonates et des formiates qui sont reconnus comme étant les intermédiaires réactionnels principaux dans la réaction de reformage sec du méthane [40].

Slagtern et coll. [42] et Bradford et coll. [39] ont recommandé suite à leur travaux, d'utiliser des supports à caractère basique afin d'inhiber le dépôt de carbone. Par ailleurs la littérature a reporté que  $CeO_2$  peut être un dopant ou un support adéquat pour le nickel [43]. Il a été montré ces dernières années que,  $CeO_2$  additionné à l'alumine rehausse de manière significative les performances catalytiques. C'est ainsi que Wang [43] a examiné de plus près une série de catalyseurs  $Ni / Al_2O_3$ ,  $Ni / CeO_2$  et  $Ni / Al_2O_3 - CeO_2$ . Il a trouvé que  $Ni / Al_2O_3 - CeO_2$  montre de meilleurs résultats d'un point de vue activité catalytique et stabilité par rapport à  $Ni / CeO_2$  seul (sans alumine), utilisé comme support du nickel. Schuurman et coll. [44] ont montré que l'addition de  $MgO$  à un système catalytique à base de  $Ru$  dispersé sur du carbone inerte améliore les performances du catalyseur de base. Erdöhelyi et coll. [45], notent aucune différence entre les catalyseurs à base de  $Rh$  déposé sur  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$  contrairement au  $Pd$ , pour lequel ils observent la séquence d'activité décroissante suivante :  $TiO_2 > Al_2O_3 > SiO_2 > MgO$ .

Dans de nombreux travaux, il a été question de l'utilisation de zéolithes comme éventuels supports pour la réaction du reformage sec. Ainsi, il a été montré que l'introduction de métaux de transition dans les zéolithes par échange ionique permet d'avoir d'excellentes prédispositions catalytiques [46,47]. L'introduction de particules de  $Rh$  dans la matrice d'une zéolithe par la méthode de l'échange ionique a largement été décrite dans la littérature [48]. Crisafulli et coll. [49] ont comparé un support zéolithique (ZSM-5) à un support classique ( $SiO_2$ ) et ont constaté que quand le nickel est déposé sur  $SiO_2$ , il donne de meilleurs résultats en terme d'activité et stabilité. Cependant,  $Ru$  déposé sur  $SiO_2$  présente une plus faible activité que lorsqu'il est supporté sur ZSM-5.

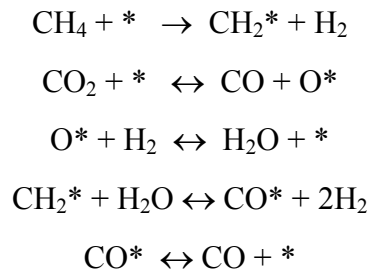
Les études, sur l'influence du support dans le reformage du méthane, sont très nombreuses, c'est pourquoi, il ne nous est pas possible de citer de manière exhaustive

tous les travaux de la littérature, nous nous sommes contentés donc de citer quelques résultats principaux.

Les problèmes majeurs rencontrés pour les catalyseurs supportés, et en particulier à base de Ni, sont les phénomènes de frittage de l'espèce active qui favorisent la formation de carbone inactif. Celui-ci empoisonne la surface du catalyseur et entraîne une perte d'activité. Le frittage est un phénomène qui résulte de la migration et de l'agglomération des particules métalliques (sous forme d'agrégats) entraînant une diminution de la dispersion de l'espèce active.

### 2.3. Mécanismes réactionnels du reformage sec du méthane:

Le mécanisme de la conversion du méthane en gaz de synthèse ( $H_2+CO$ ) et en carbone a été étudié par plusieurs chercheurs [50-58]. Différents schémas réactionnels ont été proposés. La première proposition d'un mécanisme réactionnel, pour le reformage de  $CH_4$  a été faite par Bodrov et Coll. en 1967 [59]. Le mécanisme proposé s'apparente à celui de la réaction du vaporeformage du méthane sur des catalyseurs à base de nickel [60], il comporte les étapes suivantes:



Où \* correspond à un site d'adsorption

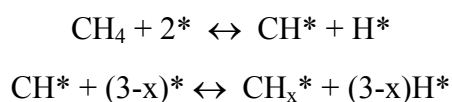
- La première étape correspond à l'adsorption déshydrogénante de  $CH_4$  sur des sites actifs avec formation d'espèces  $CH_2$  et de  $H_2$  gazeux. Cette étape constitue l'étape cinétiquement déterminante de la réaction, elle conditionne en partie l'activité du catalyseur.

- La deuxième et la troisième étape conduisent à la formation de  $H_2O$  suivant la réaction de conversion du gaz à l'eau inverse (WGS-inverse) où une espèce oxygène adsorbée, issue de l'adsorption dissociative de  $CO_2$ , se combine à  $H_2$  gazeux pour donner une molécule de  $H_2O$ .

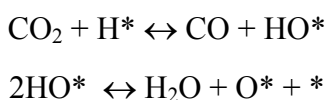
- Les deux dernières étapes correspondent à la réaction de surface des espèces CH<sub>2</sub> avec H<sub>2</sub>O et à la désorption des produits.

Plus tard, de nombreuses autres propositions de mécanisme réactionnel ont été suggérées dans la littérature. Celle de Nakamura et coll. [61] est tout à fait similaire à celle de Bodrov. Par contre, le schéma réactionnel décrit par Erdöhelyi et coll. [45,62] et Rostrup-Nielsen et coll.[63], bien qu'il présente des ressemblances avec celui de Bodrov, fait intervenir d'autres intermédiaires réactionnels. Ainsi:

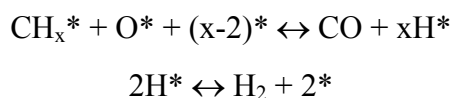
- la première étape, proposée par Bodrov et qui correspond à l'activation de l'hydrocarbure, est remplacée par la séquence suivante :



- la séquence conduisant à la formation de l'eau implique des espèces de surface différentes de celles suggérées par Bodrov: la dissociation de CO<sub>2</sub> est activée par des atomes d'hydrogène de surface, elle conduit à la formation de groupements hydroxyles adsorbés, précurseurs de H<sub>2</sub>O [64]:



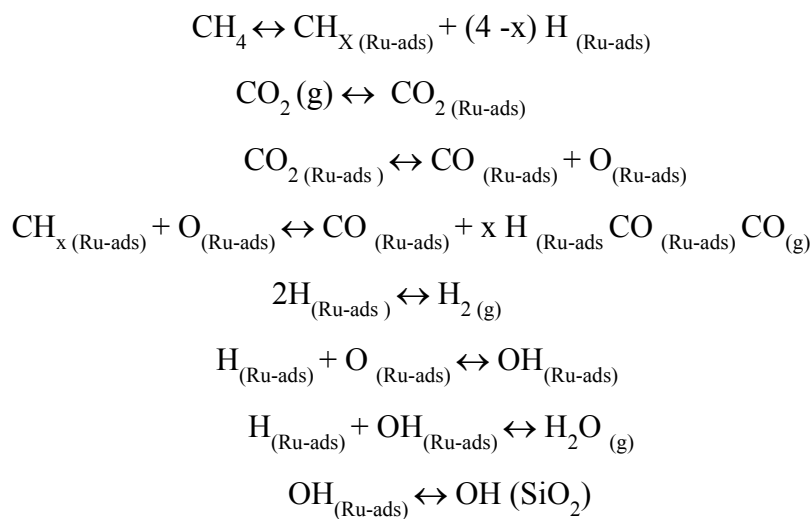
- la dernière séquence, correspondant à la formation du gaz de synthèse, fait également participer d'autres intermédiaires réactionnelles. En effet, dans la formation de CO les atomes d'oxygène adsorbés réagissent avec les espèces CH<sub>x</sub> de surface comme suit :



Ferreira –Aparicio et coll. ont proposé deux types de mécanisme pour deux catalyseurs distincts [65] : Ru /SiO<sub>2</sub> et Ru / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

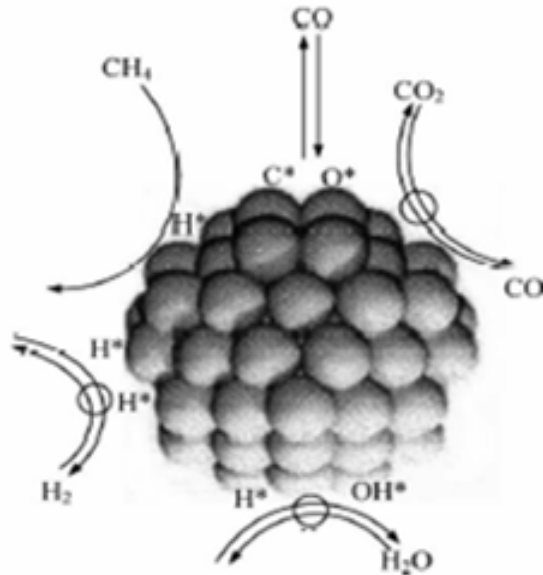
Bien que le CO<sub>2</sub> s'adsorbe et se dissocie sur les catalyseurs à base de Ru, comme l'ont montré de nombreuses études de spectroscopie infrarouge où des bandes de vibrations de CO linéairement liées et pontées respectivement vers 2029 cm<sup>-1</sup> et 1941 cm<sup>-1</sup> ont été observées. La présence du support peut cependant influencer la mécanistique de la réaction.

Ainsi, sur le catalyseur Ru /SiO<sub>2</sub>, le reformage sec du méthane a lieu selon le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood dont les étapes sont compilées sur le schéma suivant [66,67].



Un autre schéma réactionnel est proposé dans la même étude pour le catalyseur Ru / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dans lequel, le support participe à l'activation de CO<sub>2</sub> en formant des carbonates.

Récemment, Wei et coll.[68] ont résumé le mécanisme de la réaction de reformage du méthane (par CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O) par les séquences réactionnelles illustrées sur la figure 6.



**Figure 6: Etapes de reformage du méthane en gaz de synthèse sur des catalyseurs à base de Ni.**

Les radicaux  $\text{CH}_x^*$  ( $\text{CH}_3^*$ ,  $\text{CH}_2^*$ ..) et le carbone de surface actif  $\text{C}^*$  sont formés, à partir du méthane, par abstraction des atomes d'hydrogène un par un [69], la première abstraction nécessite une forte énergie de 142 kJ/mol, les autres abstractions sont par contre moins énergétiques et ne demandent environ qu'une énergie de 25 à 40kJ/mol. La faible énergie de dissociation des radicaux  $\text{CH}_x^*$  prévoit une formation importante de carbone actif  $\text{C}^*$ . La réaction entre le carbone adsorbé et les réactifs  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  conduit à la formation du gaz de synthèse  $\text{CO} + \text{H}_2$ .

### 3. Le dépôt de carbone dans le reformage des hydrocarbures:

Le principal problème des catalyseurs de reformage des hydrocarbures, par  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CO}_2$ , est leur désactivation par le coke. Ainsi pour le reformage du méthane, on note plusieurs réactions possibles conduisant à la formation de carbone de surface par décomposition du méthane ou du monoxyde de carbone.

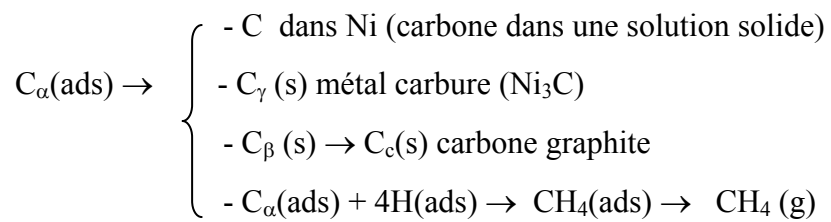
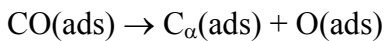


### 3. 1. Les différentes formes de carbone:

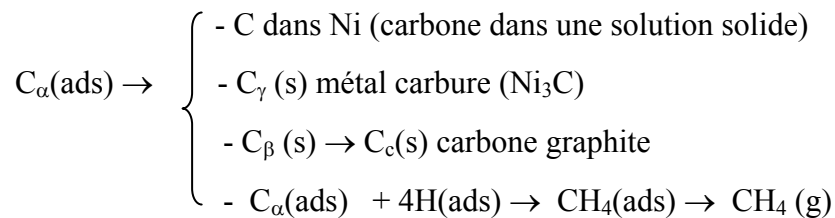
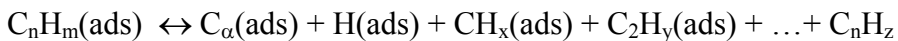
La définition du carbone de surface (carbone, coke), formé lors du reformage des hydrocarbures, est reliée à l'origine de celui-ci. Le carbone désigne le produit de la disproportionation du monoxyde de carbone ( $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ) alors que le coke (espèces carbonées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

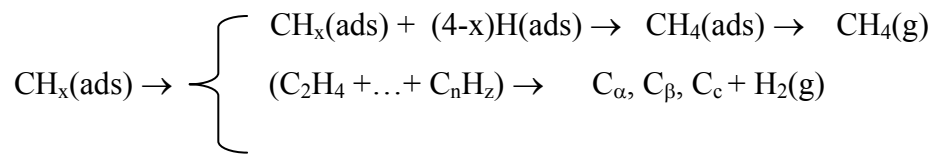
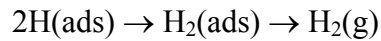
Les différentes formes de carbone, obtenues sur des catalyseurs métalliques (Ni en particulier) à partir du monoxyde de carbone et d'hydrocarbures [70-73], sont résumés ci-dessous (où (ads), (s) et (g) désignent respectivement adsorbé, solide et gaz):

#### *a/ A partir du monoxyde de carbone:*



#### *b/ A partir des hydrocarbures:*





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

Il faut préciser que les différentes formes de carbone peuvent être ou non à l'origine de la perte d'activité catalytique des solides. Par exemple, le carbone- $\beta$  (formé à des températures  $<300-375^\circ\text{C}$ ) et les films de carbone graphitique (favorisés à des température  $>650^\circ\text{C}$ ) recouvrent la surface métallique des catalyseurs de méthanation et de vaporeformage et peuvent causer une perte de l'activité de ces solides.

La désactivation des catalyseurs de reformage, contenant le nickel et travaillant à haute température ( $500-900^\circ\text{C}$ ), peut être provoquée par la précipitation de carbone atomique (sous forme de carbure métallique) dissous dans les couches superficielles du nickel à une profondeur d'au moins 50 à 70 nm [74,75]. Pour des températures intermédiaires ( $350-650^\circ\text{C}$ ), il se forme des filaments de carbone.

### 3. 2. Origine du carbone en reformage du méthane:

L'origine du carbone lors de reformage du méthane pourrait être, soit la disproportionnation du monoxyde de carbone ( $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ) soit la décomposition du méthane ( $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2$ )

La disproportionnation du CO est exothermique et la constante d'équilibre diminue quand la température augmente, inversement, la décomposition du méthane est endothermique et la constante d'équilibre augmente quand la température augmente. Les calculs de Bridgwater et coll. [76] illustrent, pour n'importe quelle réaction d'un mélange

de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  et  $CH_4$  à l'équilibre thermodynamique, que l'ampleur du dépôt de carbone graphitique, durant le reformage, diminue à plus haute température, en accord avec les observations expérimentales rapportées dans la littérature [77,78]. Ce résultat suggère que la principale contribution au dépôt de carbone, durant la réaction, est la disproportionnement du monoxyde de carbone.

La disproportionnement de  $CO$ , comme voie principale de la formation de coke durant le reformage du méthane, a été confirmée dans d'autres travaux de la littérature [79,80]. En effet, Neeft et coll. [80] ont montré que le carbone formé lors de cette réaction est souvent sous forme de filaments. Par ailleurs, Rodriguez et coll. [79], dans une vaste revue de la littérature sur la croissance des nanofibres de carbone, ont rapporté que l'étape déterminante de la vitesse de formation de ces filaments de carbone était la diffusion du carbone à travers une particule métallique. La force d'entraînement de ce procédé de diffusion était considérée comme étant la chaleur générée par un procédé exothermique de surface tel que la disproportionnement du monoxyde de carbone. Ce raisonnement reste également valable si on considère que l'étape limitante est la diffusion du carbone à la surface..

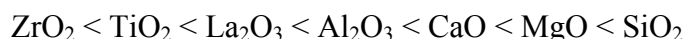
### **3. 3. Influence du métal sur la formation du carbone:**

L'étude de la réaction de reformage du méthane par  $CO_2$  sur des catalyseurs à base de métaux nobles [38,81] et à base de  $Ni$  [82] a montré que  $Ni$  et  $Pd$  étaient des métaux relativement cokants, alors que les métaux  $Ir$ ,  $Pt$ ,  $Rh$  et  $Ru$  ne présentaient, dans les conditions de test, aucun dépôt notable de carbone. Cependant, Rostrup-Nielsen et coll. [83] ont montré que la passivation du nickel par le soufre permettait de limiter la formation de carbone en vaporeformage du méthane. Le soufre semble se placer sélectivement sur les sites responsables de la formation de carbone car le catalyseur reste toujours performant pour la conversion du méthane en gaz de synthèse. 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. Il a été rapporté que la proximité de 12 atomes d'espèces actives favorise le reformage du méthane alors que 16 atomes voisins favorisent la formation de carbone [84]. Le frittage de l'espèce active est donc favorable au dépôt de carbone.

### 3. 4. Influence du support sur la formation du carbone:

Généralement, le dépôt de carbone est favorisé en présence de grosses particules métalliques, le rôle du support, dans ce cas, est d'assurer une bonne dispersion du métal, sa surface spécifique doit être suffisamment élevée pour que la dispersion initiale de la phase métallique soit maximale [85]. Cependant, à des températures élevées, beaucoup de supports ont tendance à fritter et leur surface spécifique diminue fortement. Par exemple, l'alumine- $\gamma$  ( $200\text{m}^2/\text{g}$ ) devient  $\alpha$  ( $5\text{m}^2/\text{g}$ ) à haute température.

Des études sur le reformage du méthane par  $\text{CO}_2$ , menées sur l'iridium [86], ont permis de classer les supports les plus couramment utilisés en fonction de leur pouvoir cokant comme suit:



Dans des travaux antérieurs effectués sur le nickel, Tang et coll. [87] ont rapporté une partie de ce classement:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{CaO} < \text{MgO} < \text{SiO}_2$ . Cependant, à cause des interactions métal-support qui dépendent de la nature du métal supporté, les classements établis peuvent varier selon que l'interaction est forte ou faible. Par ailleurs, il a été constaté que les propriétés acido-basiques du support jouaient également un rôle important dans la formation de coke. C'est ainsi que les supports basiques (par exemple  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), ayant une forte affinité pour  $\text{CO}_2$ , prévenaient l'accumulation de carbone en réagissant avec les précurseurs de coke [88]. Davydov et coll. [89] ont montré que l'activité catalytique des oxydes en reformage du méthane dépendait de la basicité des sites oxygénés de surface et que certains supports pouvaient être classés par ordre de basicité croissante:  $\text{MgO} < \text{Sn}_2\text{O}_3 < \text{La}_2\text{O}_3 < \text{CaO}$ . L'ajout de métaux ou d'oxydes de métaux réduit considérablement le dépôt de carbone et améliore l'activité catalytique. D'ailleurs l'ajout de  $\text{MgO}$  au catalyseur  $\text{Co}/\text{C}$  change considérablement les performances catalytiques en empêchant le dépôt de coke produit par la réaction de Boudouard [90]. Il est connu que l'ajout à caractère basique aide à inhiber l'accumulation du coke à la surface du catalyseur [91]. D'autres travaux révèlent que la présence de cérium à l'état oxyde  $\text{CeO}_2$  augmente la basicité du catalyseur  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  et diminue le dépôt de carbone,

ce qui rend le catalyseur plus actif [92,93]. En plus des propriétés oxydo-réductrices, CeO<sub>2</sub> présente une bonne capacité de stockage et/ou dégazage de l'oxygène [94]. S. M. Stagg et coll. ont rapporté que l'utilisation des promoteurs tels que l'oxyde de cérium améliore l'activité et la stabilité des catalyseurs de Pt/ZrO<sub>2</sub> dans des conditions sévères de réaction [95, 96]. Ils ont interprété l'effet promoteur du cérium par le mécanisme du reformage du méthane par le dioxyde de carbone en présence du catalyseur Pt/ZrO<sub>2</sub> en citant deux étapes indépendantes. L'une des étapes est la décomposition du méthane qui se produit sur le métal, ayant pour résultat la formation de l'hydrogène et du carbone, et l'autre est la réaction de ce carbone avec l'oxygène pour produire du monoxyde de carbone. Cet oxygène peut provenir du support ZrO<sub>2</sub> près de la particule de métal, ou de la décomposition du CO<sub>2</sub>. Actuellement, un intérêt particulier est accordé au développement de catalyseurs supportés par les oxydes mixtes comme Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> [97-99].

#### **Références Bibliographiques:**

- [1] International Energy Agency, World energy outlook, Paris (France) (2000).
- [2] J. A. Labinger et K. C. Ott, *J. Phys. Chem.*, 91(1987)2682.
- [3] G. J. Hutchings, M. S. Scurrill et J. R. Woodhouse, *Chem. Soc. Rev.*, 18(1989)251.
- [4] J. H. Lunsford, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 34(1995)970.
- [5] H. D. Gesser, N. R. Hunter et C. B. Prakash, *Chem. Rev.*, 85(1985)235.
- [6] V. A. Durante, D. W. Walker, S. M. Gussow et J. E. Lyons, U. S. Patent No. 4,918,249, to Sun Refining and Marketing Company, (1990).
- [7] K. Otsuka, T. Komatsu, K. Jinno, Y. Uragami et A. Morikawa, in: *Proc. 9<sup>th</sup> Int. Congr. Catal*, eds. M. J. Philips and M. Ternan (Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988), II, p. 915.
- [8] J. K. Dixon et J. E. Longfield, in: *Catalysis, Vol. VII*, ed. P. H. Emmett (Reinhold, New York, 1960), ch. 4, p. 281.
- [9] P. J. Leroux et P. M. Mathieu, *Chem. Eng. Prog.*, 57(1961)54.
- [10] A. P. E. York, T. Xiao et M. L. H. Green, *Topics in Catalysis*, 22(2003)345.
- [11] L. Paturzo, F. Gallucci, A. Basile, G. Vitulli and P. Pertici. *Catal. Today*, 82 (1-4) (2003) 57.

- [12] B. S. Liu, L. Z. Gao, C. T. Au. *Appl. Catal. A: Gen.*, 235 (2002) 193.
- [13] A. K. Prabhu, S. T. Oyama. *J. Membr. Sci.*, 176 (2000) 233.
- [14] S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, T. Matsuda and E. Kikuchi. *Appl. Catal.*, 67 (1) (1990) 223.
- [15] T. Ioannides, X. E. Verykios. *Catal. Lett.* 36 (1996) 165.
- [16] A. Basile and L. Paturzo. *Catal. Today*, 67 (1-3) (2001) 55.
- [17] J. Múnera, S. Irusta, L. Cornaglia, E. Lombardo. *Appl. Catal. A. Gen.*, 245 (2003) 383.
- [18] E. Kikuchi. *Catal. Today*, 56 (2000) 97.
- [19] Y-M. Lin, S.-L. Liu, C.-H. Chiang, Y.T. Chu. *Catal. Today*, 82 (1-4) (2003) 127.
- [20] Marisa N. Pedernera, Juliana Piña and Daniel O. Borio, *Chem. Eng. J.*, 134( 1-3) (2007) 138.
- [21] B. Faroldi, C. Carrara, E.A. Lombardo and L.M. Cornaglia, *Appl. Catal. A. Gen.* 319(2007)38.
- [22] V.R. Choudhary, V.H. Rane et A. M. Rajput, *Catal. Lett.*, 22(1993)289.
- [23] A.P.E. York, J.B. Claridge, A.J.Brungs, S.C.Tsang and M.L.H Green, *Chem.Commun.*(1997)39.
- [24] J.B. Claridge, A.P.E. York, A.J.Brungs, C.Marquez-Alvarez, J.Sloan, S.C.Tsang and M.L.H Green, *J. Catal.* 180 (1998) 85.
- [25] N. R. Udengaard, J.H. B. Hansen, D.C. Hanson , J.A. Stal , *Oil & Gas* , 90 (1992) 62.
- [26] A. Erdöhely, J. Cserényi , E.Papp , F. Solymosi, *Appl. Catal. A Gen.*, 108 (1994) 205.
- [27] C.Tsang, J.B. Claridge , M.L.H. Green , *Catal. Today*, 23 (1995) 3.
- [28] J.R. Rostrup –Nielsen , J.H. Bak-Hansen, *J. Catal.*, 144 (1993) 38.
- [29] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A. K. Cheetam , A.T. Ashcroft, *Catal. Today*, 13 (1992) 417.
- [30] A.T. Ashcroft, A. K. Cheetam, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, *Nature*, 352 (1991) 225.
- [31] Anna R.S. Darujati and William J. Thomson, *Chem. Eng. Sci*, 61( 13)(2006)4309.

- [32] Anna R.S. Darujati and William J. Thomson, *Appl. Catal. A Gen.*, 296(2)(2005) 139.
- [33] C. K. Vanice et C. H. Bartholomew, *Appl. Catal.*, 7(1983)169.
- [34] P. Ferreira–Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *Appl. Catal. A : Gen.* 170 (1998) 177.
- [35] T. Uchijima, J. Nakamura, K. Saito, K. Aikawa, K. Kubushiro, K. Kunimori, Elsevier Sci. , B.V. *Natural Gaz Conversion*, II (1994) 81.
- [36] J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato , T. Uchijima, *Catal. Lett.*, 25 (1994) 265.
- [37] V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, Z.L. Zhang, X.E. Verykios, *Catal.Today*, 21(1994) 579.
- [38] S.M. Stagg, E.Romeo, C.Padro , D.E. Resasco, *J. Catal.*, 178 (1998) 137.
- [39] M.C.J. Bradford, M. A. Vannice, *J.Catal.*, 173 (1989) 17.
- [40] J.H. Better, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal.*,171 (1997) 279.
- [41] J.A. Lercher, J.H. Better, W Hally, W. Niessen , K. Seshan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101 (1996) 463.
- [42] A. Slagtern, Y. Schuurman, C. Leclerq, X.E. Verykios, C. Mirodatos, *J.Catal.*,172 (1997) 118
- [43] S.Wang, G.Q. Lu, *Appl. Catal. B*, 19 (1998) 267
- [44] Y.Schuurman, C.Mirodatos, P. Ferreira –Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero- Ruiz, *Catal. Lett.*, 66 (2000)33.
- [45] A. Erdohelyi, J. Cserényi , F. Solymosi, *J. Catal.*, 141 (1993) 287.
- [46] D. Halliche, O. Cherifi, A. Auroux, *J.Thermal Analys. Cal.*, 68(2002)997.
- [47] D. Halliche, A. Auroux, O. Cherifi, *J. Soc. Alger. Chim.*, 14(2) (2004) 281.
- [48] D.C.Tomezak, G.D. Lei, V. Schünemann, H.Treviño , W.M.H. Sachtler, *Microporous Mater.*,5 (1994) 263.
- [49] C. Crisafulli, S. Scirè, S. Minicò , L. Solarino, , *Appl. Catal. A Gen.*, 225 (2002) 1.
- [50] S. Wang et G. Q. Lu, *React. Eng. Pollut. Prev.*, (2000)75.
- [51] S. Bebelis, A. Zeritis, C. Tiropani et S. G. Neophytides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39(2000)4920.
- [52] K. Hou et R. Hughes, *J. Chem. Eng.*, 82(2001)311.
- [53] V. A. Tsipouriari et X. E. Verykios, *Catal. Today*, 64(2001)83.

- [54] A. Becerra, M. E. Iriarte et A. E. Castro-Luna, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 79(2003)119.
- [55] R. W. Stevens et S. S. C. Chuang, *J. Phys. Chem. B.*, 108(2004)696.
- [56] K. Takehira, T. Shishido et P. Wang, *J. Catal.*, 221(2004)43.
- [57] X. E. Verykios, *Appl. Catal. A.*, 255(2003)101.
- [58] A. Shamsi et C. D. Johnson, *Catal. Today*, 84(2003)17.
- [59] I. M. Bodrov et L. O. Apelbaum, *Kinet. Catal.*, 8(1967)326.
- [60] I. M. Bodrov, L. O. Apelbaum et M. I. Temkin, *Kinet. Catal.*, 5(1964)614.
- [61] J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato et T. Uchijima, *Catal. Lett.*, 25(1994)265.
- [62] A. Erdöhelyi, J. Cserenyi, E. Papp et F. Solymosi, *Appl. Catal. A.*, 108(1994)205.
- [63] J. R. Rostrup-Nielsen et J. H. Bak Hansen, *J. Catal.*, 144(1993)38.
- [64] R. A. Van Santen et M. Neurock, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 37(1995)557.
- [65] P. Ferreira–Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, J., A. Anderson, *Appl. Catal. A Gen.*, 202 (2000) 183.
- [66] Z.L. Zhang, X.E. Verykios, S.M. McDonald, S. Affrossman, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 744.
- [67] R.E. Reitmeier, K. Atwood, H.A. Bennet, J.r. et H.M. Baugh, *Ind. Eng. Chem.*, 40 (1948) 620.
- [68] J. Wei et E. Iglesia, *J. Catal.*, 224(2004)370.
- [69] H. Burghgraef, A. P. J. Jansen et R. A. Van Santen, *Stud. Surf. Sci.*, 324(1995)345.
- [70] IEA Bioenergy, *The Role of Bioenergy in Greenhouse Gas Mitigation, Position Paper*, New Zealand, (1998).
- [71] IEA Energy Balances of non-OECD Countries, 2001a. International Energy Agency, (2002).
- [72] IEA Energy Balances of OECD Countries, 2001b. International Energy Agency, (2002).
- [73] A. Bauen et M. Kaltschmitt, *Proceedings of 1<sup>st</sup> World Biomass Conference*, Eds. James, London (2001).
- [74] A.V. Bridgwater, *J. Chem. Eng.*, 91 (2003) 87.
- [75] A.V. Bridgwater et G.V.C. Peacocke, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(1999)1.

- [76] A. V. Bridgwater, *Fuel*, 74(1995)631.
- [77] H. Hofbauer, 12<sup>th</sup> European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Amsterdam, June (2002).
- [78] H. Hofbauer et R. Rauch, Progress in Thermochemical Biomass Conversion Conference, Innsbruck, Sept. (2000).
- [79] N. M. Rodriguez, M. S. Kim et R.T.K. Baker, *J. Phys. Chem.*, 98(1994)131.
- [80] J. P.A. Neeft, H.A.M. Knoef et P. Onaji, Novem Report No. 9919. Energy from Waste and Biomass (EWAB), Netherlands (1999).
- [81] F. Solymosi, G. Kutsan et A. Erdohelyi, *Catal. Lett.*, 11(1991)149.
- [82] L. M. Aparicio, *J. Catal.*, 165(1997)262.
- [83] J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, 85(1984)31.
- [84] J. R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Sci. Tech.*, 5(1994)1.
- [85] C. H. Bartholomew, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 24(1982)67.
- [86] A. Erdöhelyi, K. Fodor et F. Solymosi, *Nat. Gas Conv. IV.*, 107(1997)525.
- [87] S. B. Tang, F. L. Qui et S. J. Lu, *Catal. Today*, 24(1995)253.
- [88] V. A. Tsipouriari et X. E. Verykios, *Catal. Today*, 64(2001)83.
- [89] A. A. Davydov, M. L. Shepotko et A. A. Budneva, *Catal. Today.*, 24(1995)225.
- [90] R. Bouarab, O. Akdim, A. Auroux, O. Cherifi, C. Mirodatos, *Appl. Catal. A*, 264(2004)161.
- [91] D.E. Ridler, M.V. Twing, in M.V. Twing (Editor), *Catalyst Handbook*, Wolfe Pub, London (1989) 125.
- [92] O. Cherifi, A. Auroux, M.M. Bettahar, *Thermochimica acta.*, 3490(1997) 1.
- [93] K. Kouachi, S. Menad, S. Tazkrit, O. Cherifi, *J. Soc. Alger. Chim.*, 12(1)( 2002) 79.
- [94] H.C. Yao, Y.F.Y. Yao, *J. Catal.*, 86(1984) 254.
- [95] S. M. Stagg, D. E. Resasco, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 199(1998) 813.
- [96] S. M. Stagg-Williams, R. Soares, E. Romero, W. E. Alvarez, D. E. Resasco, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130(2000) 3663.
- [97] A. Trovarelli, C.de Leitenburg, G.Docetti, *Chemtech.*, 1997, 27, 32.
- [98] S. Menad, P. Ferreira-Aparicio, O. Cherifi, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *Catal. Lett.*, 89 (1-2)(2003)63.
- [99] Kartick C. Mondal, Vasant R. Choudhary and Upendra A. Joshi, *Appl. Catal. A Gen.*, 316(1) (2007)47.

## Chapitre II

# **PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS**

## **1. INTRODUCTION**

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

Dans ce chapitre, nous présenterons, dans une première partie, les méthodes de préparation utilisées pour la synthèse de nos catalyseurs et de nos supports. Dans une seconde partie, nous exposerons les résultats des caractérisations physico-chimiques obtenus par analyse chimique (ICP), mesures BET, diffraction des rayons X (DRX), chimisorption d'hydrogène, échange isotopique de l'oxygène, réduction à température programmée (TPR) et par réaction de carburation à température programmée (TPRC).

## **2. METHODES DE PREPARATION UTILISEES.**

### **2.1. Méthode d'imprégnation :**

Nous avons préparé nos catalyseurs et la majorité de nos supports par la méthode d'imprégnation puisque c'est la technique la moins onéreuse et à priori la plus facile à développer à l'échelle industrielle. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active. L'opération principale de cette préparation est le mouillage du support solide, en suspension dans l'eau, par les solutions des sels précurseurs de la phase active, suivie d'un séchage et d'une calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la texture du catalyseur.

### **2.2. Méthode de microémulsion:**

Une microémulsion est un système composé d'eau, d'huile et d'un tensioactif. Ce système est une solution stable thermodynamiquement et optiquement isotrope. A l'échelle macroscopique, la microémulsion ressemble à une solution homogène mais à l'échelle moléculaire, elle semble hétérogène. Le terme microémulsion a été défini pour la première fois par J. H. Schulman et coll. [1], dans les années 1940. Depuis cette

époque, la microémulsion a trouvé un large domaine d'applications, de la récupération des huiles à la synthèse des nanoparticules [2]. L'idée d'utiliser des systèmes de microémulsion pour la préparation de catalyseurs a été suggérée par C. Corolleur et coll. [3]. La méthode généralement employée à cette époque, et encore maintenant, pour la préparation des catalyseurs métalliques était la technique d'imprégnation. Avec cette dernière, il est possible de préparer de petites particules métalliques, mais il est très difficile d'obtenir une très bonne dispersion. La structure de la microémulsion permet d'obtenir des nanoparticules bien dispersées et des systèmes bimétalliques avec une composition bien définie.

Il existe deux méthodes de préparation en vue d'obtenir des nanoparticules à partir de microémulsions: la première est le mélange de deux microémulsions, l'une contenant le précurseur et l'autre l'agent de précipitation. La deuxième est le mélange de l'agent précipitant directement à la microémulsion contenant le précurseur métallique.

Nous avons utilisé la technique de microémulsion pour préparer notre support  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  avec une composition équimolaire afin de le comparer aux supports modifiés par imprégnation.

### 3. PREPARATION DES CATALYSEURS

Les systèmes préparés sont destinés à catalyser la réaction du reformage sec du méthane en gaz de synthèse et en particulier en hydrogène. Nous avons synthétisé trois séries de catalyseurs différentes, en vue de choisir le système catalytique adéquat pour l'utilisation dans un réacteur membranaire.

Nous avons préparés les trois séries de catalyseurs suivantes :

► **La série 1** : cette série est composée de catalyseurs à base de ruthénium supporté par différents oxydes. La charge massique de Ru est de 1% et 5%. Les catalyseurs à 1% en Ru sont : **Ru1%/ZrO<sub>2</sub>** ; **Ru1%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (1.5%)** ; **Ru1%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (3.5%)** et **Ru1%/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>**.

Les catalyseurs à 5% en Ru sont : **Ru5%/ZrO<sub>2</sub>** ; **Ru5%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (1.5%)** ; **Ru5%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (3.5%)** et **Ru5%/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>**.

► **La série 2** : comporte des catalyseurs à base de nickel (5% en masse) supportés par différents oxydes. Les catalyseurs de cette série sont : **Ni5%/ZrO<sub>2</sub>**; **Ni5%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (5%)** ; **Ni5%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (10%)** et **Ni5%/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>**.

► **La série 3** : comporte les trois catalyseurs à base de nickel et/ou de molybdène supportés par l'alumine ainsi qu'un catalyseur massique d'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub>. Les catalyseurs de cette série sont : **Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** ; **Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** ; **Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** et **MoO<sub>3</sub>**.

### 3.1 Préparation des supports:

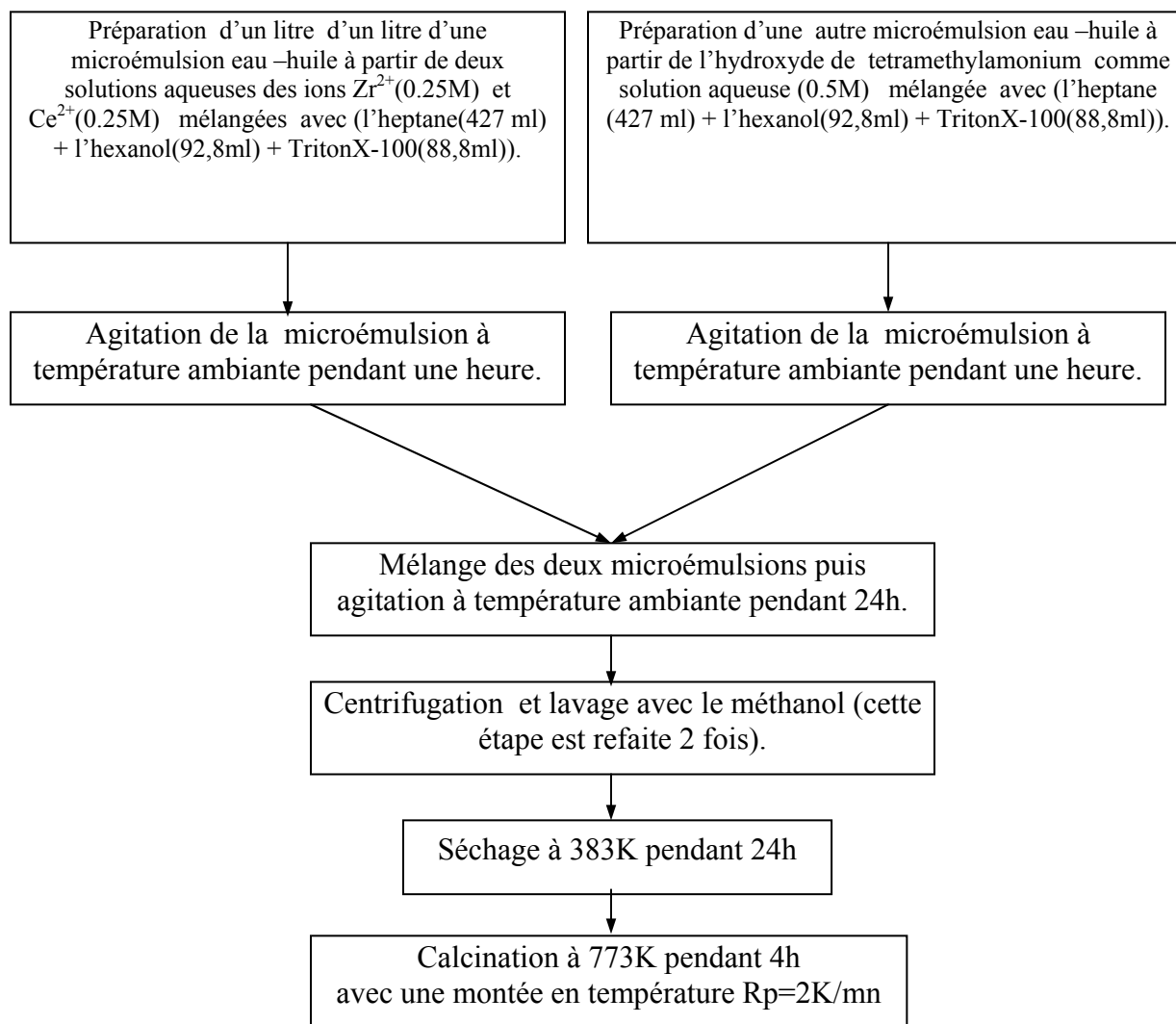
Les propriétés physico-chimiques d'un catalyseur composé d'un oxyde métallique dispersé sur un support de grande surface spécifique, ne dépendent pas seulement de la nature du métal, communément appelée phase active, mais ils sont également fonction des caractéristiques du matériau choisi comme support.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

► **ZrO<sub>2</sub>**: est une zircone stabilisée par 3.5% de silice qui a été obtenu par calcination de l'hydroxyde de zirconium à 973 K pendant quatre heures. Sa surface spécifique est égale à 74.2 m<sup>2</sup>/g.

► **ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (x%)** : Ce support a été préparé par imprégnation de nitrates de cérium hexahydratés sur la zircone. Le pourcentage massique de cérium varie entre 1,5% et 10%. Après imprégnation, les oxydes ont été séchés à 383 K pendant une nuit puis calcinés à 973 K pendant quatre heures.

► **Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>** : a été préparé par microémulsion eau –huile en utilisant les sels précurseurs nitrates de Zirconyl **ZrO (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O**, et les nitrates de cérium hexahydratés **Ce (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> .6 H<sub>2</sub>O**. Deux solutions aqueuses de la même concentration (0.25M) en ions Zr<sup>2+</sup> et Ce<sup>2+</sup> ont été mélangées à (l'heptane + l'hexanol + TritonX-100). Une autre eau-huile microémulsion contenant l'hydroxyde de tetramethylamonium comme solution aqueuse a été préparée. Les deux microémulsions ont été mélangées, centrifugées ensuite nettoyées avec le méthanol. Le résidu formé a été séché à 383 K pendant une nuit puis calciné sous air à 773 K.

Les étapes de préparation de ce support sont résumées sur la figure 1.



**Figure 1 : Différentes étapes de préparation du support  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ .**

►  $\gamma Al_2O_3$  : l'alumine  $\gamma$  utilisée possède une surface spécifique égale à 175 m<sup>2</sup>/g.

### 3.2. Préparation de la série 1 :

Les catalyseurs à base de ruthénium ont été préparés par imprégnation, en utilisant le précurseur métallique ruthénium nitrosylnitrate  $Ru(NO)(NO_3)_3$ . Ces catalyseurs ont été ensuite séchés à 383 K pendant une nuit puis calcinés sous air à 973 K pendant quatre heures.

### 3.3. Préparation de la série 2 :

Les catalyseurs à base de nickel ont été préparés par imprégnation, en utilisant les nitrates de nickel hexahydratés  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , ensuite séchés à 383 K pendant une nuit puis calcinés sous air à 973 K pendant quatre heures.

### 3.4. Préparation de la série 3 :

Les catalyseurs de la série 3 ont été préparés par imprégnation de l'alumine  $\gamma$  avec la solution des sels précurseurs  $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . La concentration de l'heptamolybdate d'ammonium a été calculée pour obtenir une charge de 10 % en poids de molybdène. La quantité de nickel est la même dans tous les catalyseurs à base de ce métal, elle a été calculée pour avoir un rapport  $\text{Mo}/\text{Ni} = 10$  pour le catalyseur bimétallique, cette charge est égale approximativement à 0,5 % en poids de nickel. Ces solides catalytiques ont été séchés à 383 K pendant une nuit puis calcinés sous air à 873 K pendant 3 heures.

## 4. CARACTERISATION DES CATALYSEURS

### 4.1. Série 1 :

#### 4. 1. 1. Analyse chimique:

La composition des oxydes synthétisés a été évaluée par ICP (*inductively coupled plasma emission spectroscopy*). Leur composition est reportée dans le tableau 1.

**Tableau 1: Composition massique des catalyseurs de la serie 1.**

Composition théorique	Pourcentage réel (Ru)	Pourcentage réel de (Ce)
Ru1%/ZrO <sub>2</sub>	0.71	-
Ru1%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (1.5%)	0.68	1.06
Ru1%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (3.5%)	0.64	3.14
Ru1%/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	0.74	*
Ru5%/ZrO <sub>2</sub>	4.68	-
Ru5%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (1.5%)	4.45	0.98
Ru5%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (3.5%)	4.20	2.87
Ru5%/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	4.34	*

\* : le rapport atomique Ce/Zr déterminé par ICP-AES est égal à 0.52/0.48.

On remarque que la composition réelle, obtenue par analyse chimique, est proche de la composition théorique. Ceci montre les bonnes conditions de préparation des catalyseurs.

#### 4.1.2 Mesure de la surface spécifique (m<sup>2</sup>/g) des catalyseurs:

Les surfaces spécifiques (m<sup>2</sup>/g) de nos catalyseurs, ont été déterminées par la méthode développée par Brunauer, Emmet et Teller (BET). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2.

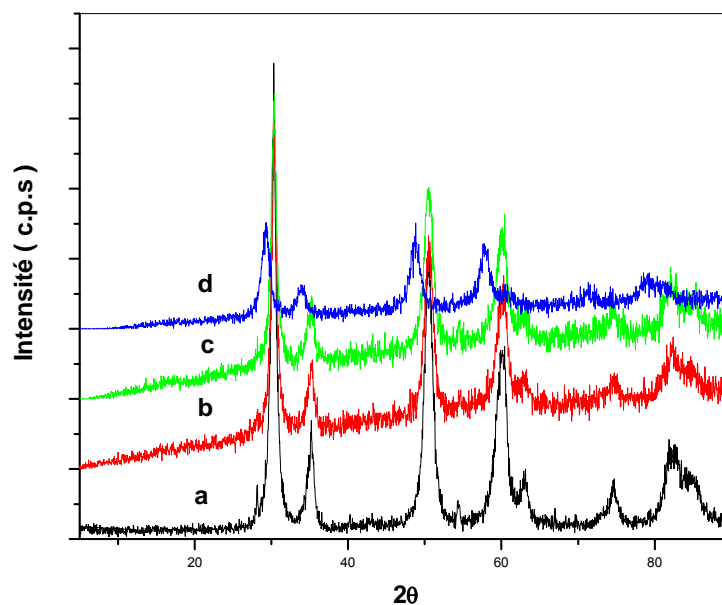
**Tableau 2: Surfaces spécifiques des catalyseurs de la série 1.**

<i>Catalyseurs</i>	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)
Ru1%/ZrO <sub>2</sub>	80.5
Ru1%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (1.5%)	72.3
Ru1%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (3.5%)	70.2
Ru1%/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	60.5
Ru5%/ZrO <sub>2</sub>	76.4
Ru5%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (1.5%)	71.1
Ru5%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (3.5%)	67.7
Ru5%/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	58.9

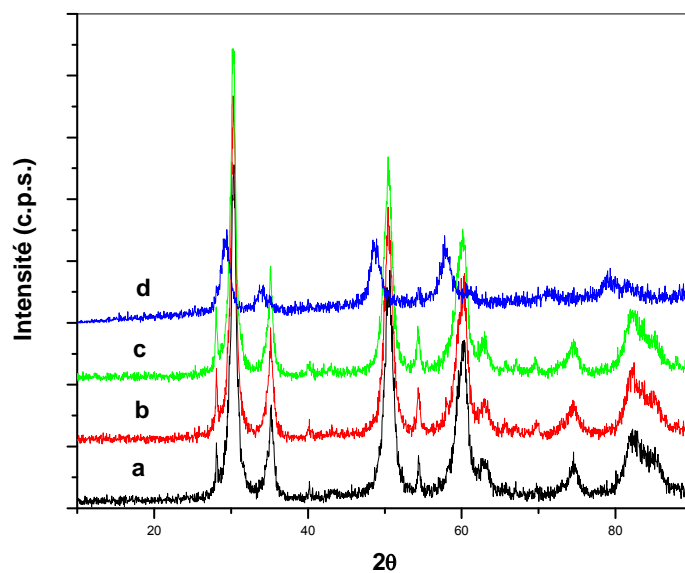
Pour ces catalyseurs, la surface spécifique diminue légèrement avec l'augmentation du pourcentage de cérium elle passe de 72.3 m<sup>2</sup>/g pour le catalyseur Ru1%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (1.5%) à 70.2 m<sup>2</sup>/g pour le catalyseur Ru1%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (3.5%). Une grande diminution est observée quand le support est préparé par microémulsion. Ceci est dû certainement à une augmentation de la cristallinité. Le catalyseur supporté par la zircone non modifié présente la plus grande surface spécifique. L'augmentation de la charge de ruthénium favorise une légère baisse de la surface spécifique pour tous les catalyseurs.

#### 4.1.3. Analyse des catalyseurs par DRX :

Les catalyseurs bruts ont été caractérisés par DRX. Les diffractogrammes obtenus sont donnés sur les figures 2 et 3.



**Figure 2** : Spectres DRX des catalyseurs à 1% de Ru. (a) Ru/ZrO<sub>2</sub>; (b) Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (1.5%); (c) Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (3.5%) et (d) Ru/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>.



**Figure 3** : Spectres DRX des catalyseurs à 5% de Ru. (a) Ru/ZrO<sub>2</sub>; (b) Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (1.5%); (c) Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (3.5%) et (d) Ru/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>.

Les diffractogrammes correspondant aux catalyseurs Ru/ZrO<sub>2</sub>- CeO<sub>2</sub> montrent surtout les pics attribués à la phase ZrO<sub>2</sub> tétragonale. On précise généralement que cette phase est majoritaire car les structures cubique et tétragonale de l'oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub> sont difficiles à différencier [4]. La présence d'une faible proportion de la phase monoclinique est révélée par le pic de diffraction correspondant à 2θ égale à 28.3°. Aucun pic de diffraction correspondant à l'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub> n'a été détecté. Ceci indique que l'oxyde promoteur est bien dispersé sur la surface de ZrO<sub>2</sub>. Le spectre DRX des catalyseurs Ru/ZrO<sub>2</sub> indique la présence de la zircone tétragonale avec une infime partie de la zircone monoclinique. Par ailleurs, le diffractogramme des catalyseurs à base de Ru supporté par l'oxyde mixte préparé par microémulsion Ru/ Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> révèle la présence de la structure cubique correspondant à l'oxyde mixte Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. Certains auteurs ont abouti à la même conclusion en étudiant ce solide mixte contenant la même composition molaire [5,6]. Pour ce dernier aucune autre phase simple de zircone ou de cérium libre n'a été détectée. Les deux importants pics de diffraction correspondant à l'oxyde de ruthénium RuO sont observés à 2θ égale à 40.6° et 54.3°. Ces pics sont plus intenses pour les catalyseurs chargés à 5% en ruthénium.

#### 4.1.4. Chimisorption d'hydrogène:

Pour chacun des échantillons de la série1, nous avons déterminé la dispersion de la phase métallique ainsi que la taille des particules par chimisorption d'hydrogène. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.

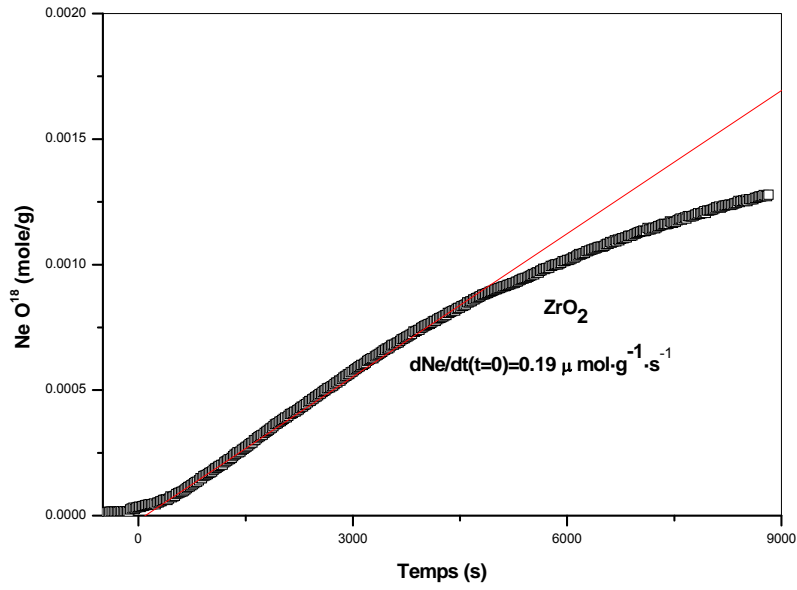
**Tableau 3. Quantité de H<sub>2</sub> adsorbée, dispersion (%) et taille des particules (nm) pour les catalyseurs de la serie1.**

Catalyseur	H <sub>2</sub> adsorbée (μmol.g <sup>-1</sup> )	Dispersion (%)	Taille des particules (nm)
Ru1%/ZrO <sub>2</sub>	4.7	13.4	9.9
Ru1%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (1.5%)	3.4	10.1	13.0
Ru1%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (3.5%)	3.8	12.0	11.0
Ru1%/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	6.9	18.9	7.0
Ru5%/ZrO <sub>2</sub>	13.0	5.6	23.4
Ru5%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (1.5%)	12.8	5.8	22.6
Ru5%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (3.5%)	15.2	7.3	18.0
Ru5%/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	29.5	13.7	9.6

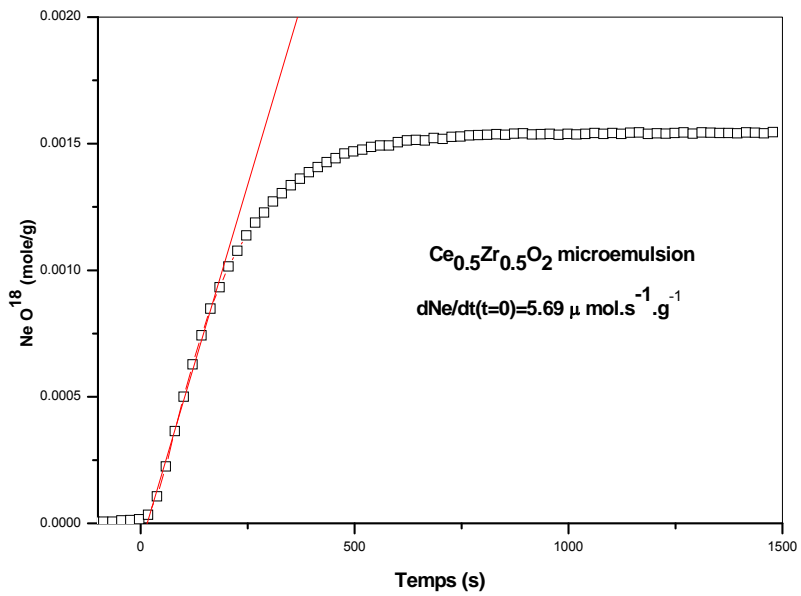
Excepté pour le catalyseur Ru/Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, la quantité d'hydrogène adsorbée est similaire pour le reste des catalyseurs possédant la même charge de ruthénium. L'ajout de cérium par imprégnation ne masque pas les sites actifs lorsque le métal est déposé après l'additif. La dispersion métallique ( $M_{\text{surf}}/M_{\text{tot}}$ ) déterminée à partir de la quantité d'hydrogène adsorbée varie très peu pour le catalyseur supporté par la zircone et les catalyseurs promus par le cérium. Elle varie entre 10.1 et 13.4% pour les catalyseurs à 1% de ruthénium et entre 5.6 et 7.3% pour les catalyseurs chargés à 5%. Une meilleure dispersion des particules de ruthénium est favorisée sur l'oxyde mixte Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> préparé par microémulsion. La taille des particules métalliques déterminée par chimisorption d'hydrogène est beaucoup plus petite lorsque la charge de ruthénium est égale à 1. L'augmentation du pourcentage massique du métal favorise le grossissement des particules. Le plus faible diamètre des particules est observé pour les catalyseurs supportés par l'oxyde mixte préparé par microémulsion.

#### **4.1.5. Echange isotopique avec <sup>18</sup>O<sub>2</sub> :**

L'échange isotopique déterminé à 923 K entre l'oxygène <sup>18</sup>O<sub>2</sub> dans la phase gazeuse et l'oxygène <sup>16</sup>O<sub>2</sub> de la structure des solides préparés, permet d'étudier les supports utilisés plus en détail. En particulier, il renseigne sur la mobilité de l'oxygène dans l'oxyde et sa capacité à oxyder les espèces carbonées formées lors du reformage du méthane. Par cette technique, nous avons analysé les supports ZrO<sub>2</sub> et Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (figures 4 et 5).



**Figure 4 :** Vitesse d'échange isotopique du support  $ZrO_2$ . Echange isotopique réalisé à 923 K avec  $^{18}O_2$ .



**Figure 5 :** Vitesse d'échange isotopique du support  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ . Echange isotopique réalisé à 923 K avec  $^{18}O_2$ .

Les résultats obtenus lors de l'échange isotopique ont révélé que la mobilité de l'oxygène est plus élevée pour le support  $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$  préparé par microémulsion en comparaison avec celle du support  $ZrO_2$ . La valeur de la vitesse d'échange isotopique passe de  $0.19 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour le solide  $ZrO_2$  à  $5.69 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour le solide  $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ . Une étude théorique de simulation sur un modèle atomique d'une solution solide  $CeO_2-ZrO_2$  a révélé que l'augmentation de la capacité de stockage d'oxygène de  $CeO_2-ZrO_2$ , comparé à l'oxyde de cérium pur peut être attribuée à l'insertion des ions de zirconium dans la structure du cérium [7].

## 4.2. Série 2:

### 4. 2. 1. Analyse chimique :

L'analyse chimique des teneurs de nickel et de cérium des catalyseurs de la série 2 a été réalisée par ICP. Les résultats sont donnés dans le tableau 5.

**Tableau 5: Composition massique des catalyseurs de la serie 2.**

Composition théorique	Pourcentage réel (Ni)	Pourcentage réel (Ce)
Ni5%/ZrO <sub>2</sub>	4.2	-
Ni5%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (5%)	4.3	4.1
Ni5%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (10%)	4.2	8.9
Ni5%/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	4.4	*

\* : le rapport atomique Ce/Zr déterminé par ICP-AES est égal à 0.52/0.48

D'après ces résultats, nous constatons, pour l'ensemble des solides, une légère perte de la phase active puisque la composition réelle est un peu plus faible que la composition théorique fixée lors de la préparation des catalyseurs.

### 4.2.2 Mesure de la surface spécifique (m<sup>2</sup>/g) des catalyseurs:

Nous avons déterminé la surface spécifique des catalyseurs à base de nickel, par la méthode BET. Les surfaces spécifiques des différentes compositions sont regroupées dans le tableau 6.

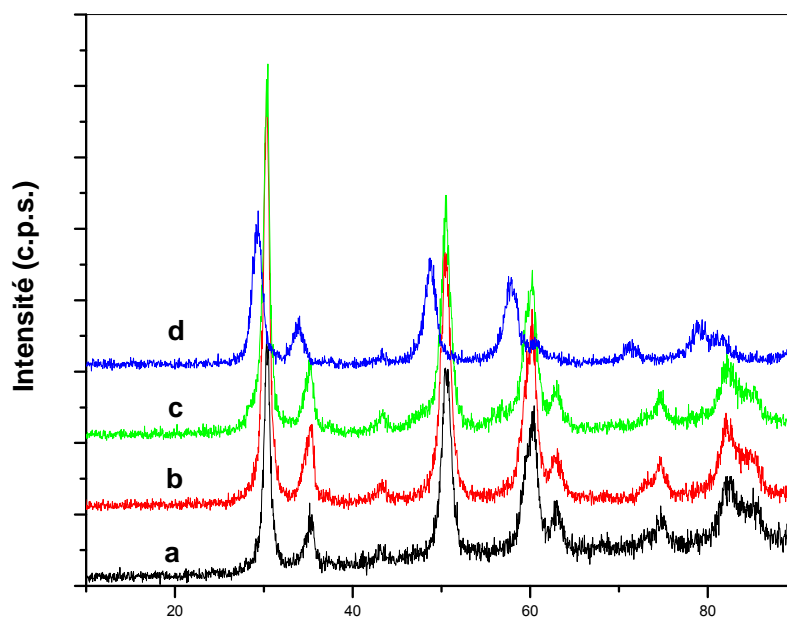
**Tableau 6 : Surfaces spécifiques des catalyseurs de la série 2.**

<i>Catalyseurs</i>	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)
Ni5%/ZrO <sub>2</sub>	71.3
Ni5%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (5%)	73.7
Ni5%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (10%)	68.9
Ni5%/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	61.5

La surface spécifique diminue légèrement avec l'augmentation du pourcentage de cérium, elle passe de 73.7 m<sup>2</sup>/g pour le catalyseur Ni5%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (5%) à 68.9 m<sup>2</sup>/g pour le catalyseur Ni5%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (10%). Une légère diminution est observée quand le support est préparé par microémulsion. Ceci est dû certainement à une augmentation de la cristallinité.

#### 4.2.3. Étude des catalyseurs par DRX:

Les spectres DRX obtenus pour les quatre catalyseurs de la serie 2 sont regroupés dans la figure 6.



**Figure 6 : Spectres DRX des catalyseurs à 5% de Ni. (a) Ni5%/ZrO<sub>2</sub>; (b) Ni5%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (5%); (c) Ni5%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (10%) et (d) Ni5%/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>.**

Ni5%/ZrO<sub>2</sub>- CeO<sub>2</sub>, la présence de la phase tétragonale de la zircon. Cependant, pour les deux catalyseurs modifiés par l'ajout de cérium par imprégnation Ni5%%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (5%) et Ni5%%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (10%), aucun pic de diffraction correspondant à l'oxyde de cérium n'a été détecté. Ceci indique que le promoteur est bien dispersé sur la surface de ZrO<sub>2</sub>. Par ailleurs, le diffractogramme des catalyseurs à base de nickel supporté par l'oxyde mixte préparé par microémulsion Ni5%/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> révèle la présence de la structure cubique correspondant à l'oxyde mixte Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. Pour ce dernier, aucune autre phase simple de zircon ou de cérium libre n'a été détectée. Le plus important pic de diffraction attribué, à l'oxyde de Nickel NiO est observé à 2θ égale à 43°.

#### 4.2.4. Chimisorption d'hydrogène.

La quantité d'hydrogène adsorbée, la dispersion de la phase métallique ainsi que la taille des particules sont consignées dans le tableau 7.

**Tableau 7. Quantité de H<sub>2</sub> adsorbée, dispersion (%) et taille des particules (nm) pour les catalyseurs de la série2.**

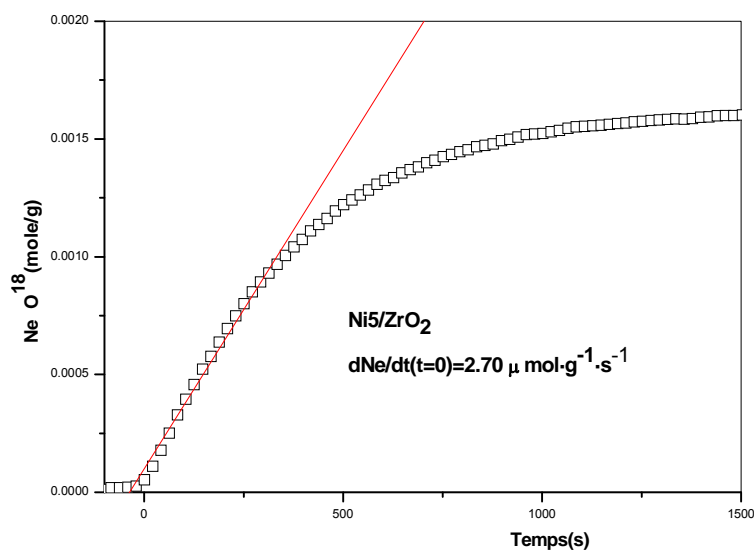
Catalyseur	H <sub>2</sub> adsorbée (μmol.g <sup>-1</sup> )	Dispersion (%)	Taille des particules (nm)
Ni5%/ZrO <sub>2</sub>	7.6	2.1	47.5
Ni5%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (5%)	7.3	2.0	51.1
Ni5%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (10%)	6.9	1.9	52.0
Ni5%/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	10.4	2.8	36.6

D'après les résultats de chimisorption d'hydrogène, Nous constatons que la quantité d'hydrogène adsorbée est légèrement plus élevée pour le catalyseur Ni5%/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, par rapport aux autres solides de la série 2. L'ajout de cérium par imprégnation ne masque pas les sites actifs lorsque le métal est déposé après l'additif. La dispersion métallique varie très peu pour le catalyseur supporté par la zircon et les catalyseurs promus par le cérium par imprégnation. Une meilleure dispersion des particules de nickel est favorisée sur l'oxyde mixte Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> préparé par

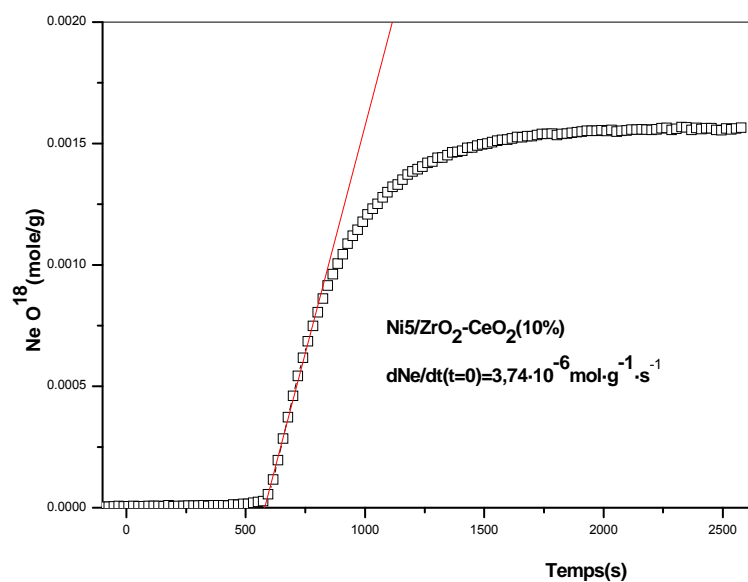
microémulsion. Le diamètre des particules métalliques déterminé par chimisorption d'hydrogène varie entre 36,6 et 52,0 nm.

#### 4.2.5. Echange isotopique avec $^{18}\text{O}_2$ :

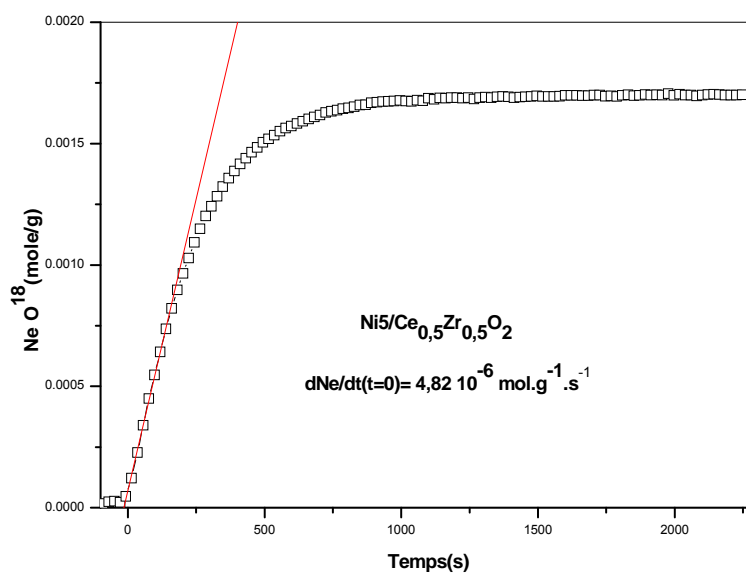
La conception de supports possédant une mobilité élevée de l'oxygène ainsi qu'une stabilité chimique sous les conditions opératoires, a été proposée comme clé pour l'obtention de systèmes catalytiques très actifs et stables pour le reformage sec du méthane [8, 9]. Par la technique d'échange isotopique avec  $^{18}\text{O}_2$ , Nous avons analysé trois catalyseurs de cette série :  $\text{Ni}5\%/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ni}5\%/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2(10\%)$  et  $\text{Ni}5\%/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2(\text{me})$  (figures 7,8 et 9).



**Figure 7 : Vitesse d'échange isotopique du catalyseur  $\text{Ni}5\%/\text{ZrO}_2$ . Echange isotopique réalisé à 923 K avec  $^{18}\text{O}_2$  .**



**Figure 8 :** Vitesse d'échange isotopique du catalyseur Ni5%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(10%). Echange isotopique réalisé à 923 K avec <sup>18</sup>O<sub>2</sub>.



**Figure 9 :** Vitesse d'échange isotopique du catalyseur Ni5%/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. Echange isotopique réalisé à 923 K avec <sup>18</sup>O<sub>2</sub>.

Les résultats obtenus lors de l'échange isotopique entre les oxydes préparés et l'oxygène  $^{18}\text{O}_2$  dans la phase gazeuse ont révélé que la mobilité de l'oxygène est plus élevée pour le solide  $\text{Ni/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2(\text{me})$  en comparaison avec celle des catalyseurs  $\text{Ni/ZrO}_2$  et  $\text{Ni/ZrO}_2\text{-CeO}_2(10\%)$ . La valeur de la vitesse d'échange isotopique passe de  $2,7 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour le catalyseur  $\text{Ni/ZrO}_2$  à  $4,82 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour le catalyseur  $\text{Ni/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2(\text{me})$ . Ce ci est en parfait accord avec les résultats de certains auteurs qui ont étudié la capacité de stockage de même oxyde mixte de structure cubique.

### 4.3. Série 3:

Les catalyseurs de cette série :  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{MoNi/Al}_2\text{O}_3$  ont été caractérisé par analyse chimique (ICP), réduction à température programmée (TPR) et par réaction de carburation à température programmée (TPRC).

#### 4. 3. 1. Analyse chimique:

La composition des catalyseurs de la série 3 est consignée dans le tableau 8

**Tableau 8: Composition massique des catalyseurs de la série 3.**

Composition théorique	Pourcentage réel (Mo)	Pourcentage réel (Ni)
Mo	100	-
10%Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	9.2	-
10%Mo-0.5%Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	9.3	0.5
0.5%Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	-	0.5

La composition réelle, obtenue par analyse chimique, est très proche de la composition théorique.

#### 4.3. 2. Etude de la réductibilité des catalyseurs par TPR :

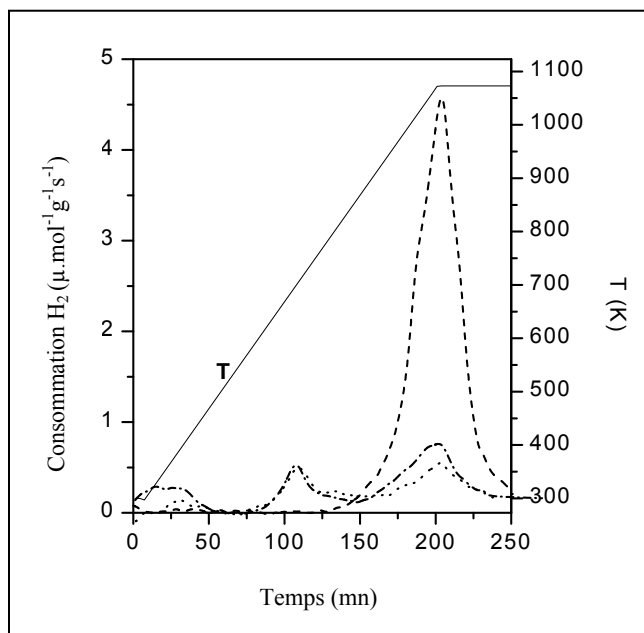
Afin de savoir à quelle température la réduction des solides catalytique est possible et si une phase métallique peut être obtenue, nous avons étudié la réductibilité de ces oxydes par réduction en température programmée (TPR). Les expériences ont été

effectuées sur 0.5 g d'échantillon, dans le domaine de températures 298 K-1073 K (4K/min), sous mélange H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> en proportion 10 :90 pour un débit total de 3l h<sup>-1</sup>. Les degrés de réduction des catalyseurs à 1073 K, calculés à partir de l'hydrogène consommé lors des TPR sont regroupés dans le tableau 9. Les profils de TPR obtenus sont donnés sur la figure 10.

**Tableau 9: Degré de réduction des catalyseurs de la série 3.**

Catalyseur	Consommation H <sub>2</sub> par TPR (mmol/g)		Consommation Stœchiométrique de H <sub>2</sub> (mmol/g)		Degré de réduction
	Pic 700 K	Pic 1073 K	Mo <sup>6+</sup> :Mo <sup>+</sup>	Mo <sup>4+</sup> :Mo <sup>0</sup>	
	Mo	--	10.45	6.95	
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.96	1.84	0.96	1.93	0.97
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.97	2.16	0.97	1.94(+0.17)*	1.00
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--		0.18	--

- : Consommation stœchiométrique de H<sub>2</sub> pour Ni<sup>2+</sup> : Ni<sup>0</sup> ( mmol g<sup>-1</sup>).



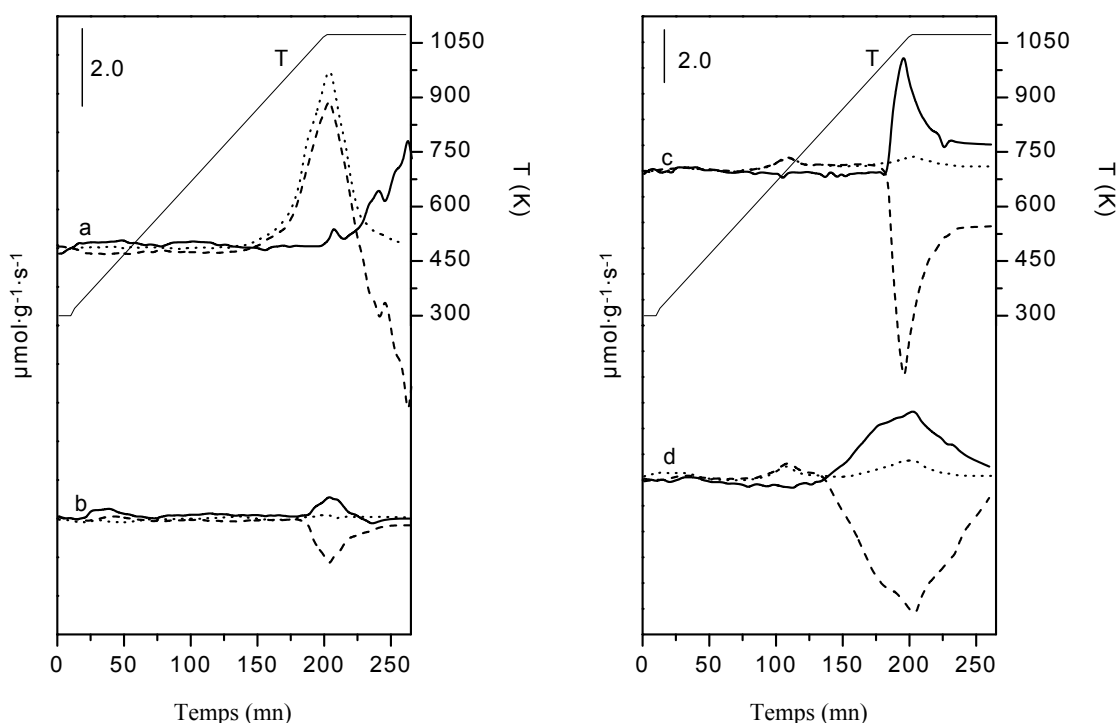
**Figure 10 : Profils TPR des catalyseurs de la série 3. (---) MoO<sub>3</sub>, (...) Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (-.-.-) Mo-Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. ( ) Température.**

Le profil de température du catalyseur Ni/AlO<sub>3</sub> n'est pas incluse dans La figure 10 car il ne montre aucun pic de réduction.

D'après Les résultats obtenus, nous constatons que la réduction de MoO<sub>3</sub> en espèce Mo sous hydrogène passe par deux étapes : La première de MoO<sub>3</sub> vers MoO<sub>2</sub>, la seconde étape consiste à la réduction de MoO<sub>2</sub> vers Mo. Dans le cas du catalyseur massique, un seul pic de réduction a été observé à 1073 K. Le pourcentage de réduction calculé à partir de la consommation de H<sub>2</sub> durant la réduction à température programmée (Tableau 9) indique que le molybdène a été complètement réduit à MoO<sub>2</sub> mais la seconde réduction n'était pas complète. Pour les catalyseurs supportés par l'alumine le molybdène est totalement réduit à 1073 (tableau 9) en passant par les deux étapes citées précédemment. Pour le catalyseur Mo-Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> l'augmentation de la consommation de H<sub>2</sub> dans le second pic correspond à la quantité nécessaire pour réduire Ni<sup>2+</sup> présent dans le catalyseur.

#### **4.3.3. Etude des catalyseurs par réaction de carburation à température programmée (TPRC) :**

Cette technique permet de suivre l'évolution de la formation des carbures métalliques et de déterminer la température de réduction/carburation des solides catalytiques. Les réactions de carburation à température programmée (TPRC) ont été effectuées sur 0.5 g d'échantillon, dans le domaine de températures 298 K-1073 K (4K/min), sous mélange CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> en proportion 10:10:80, pour un débit total de 3l h<sup>-1</sup>. Les profils TPRC obtenus à partir de la consommation de méthane et de la consommation/production d'hydrogène sont regroupés dans la figure 11.



**Figure 11 : Profils TPRC des catalyseurs de la série 3. H<sub>2</sub>(----), CH<sub>4</sub>(-.-) .  
 (a) MoO<sub>3</sub>, (b) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (d) Mo-Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

A partir des profils TPRC, nous constatons que la première étape de réduction de l'oxyde MoO<sub>3</sub> à MoO<sub>2</sub> donne lieu à des courbes de consommation de H<sub>2</sub> similaires à celle obtenus lors des TPR. Dans la seconde étape l'hydrogène est produit et non pas consommé, ce qui correspond à la décomposition du méthane. Les courbes (figure 11) montrent que la carburation de MoO<sub>2</sub> a lieu simultanément avec la réduction de Mo<sup>4+</sup> en Mo<sup>0</sup>. Ceci est en parfait accord avec les résultats de Oyama [11]. La décomposition du méthane a été observée à 975 K pour les catalyseurs monométalliques Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Une diminution de la température de réduction- carburation (décomposition de méthane) pour le catalyseur bimétallique Mo-Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indique l'existence d'un effet de synergie entre les deux métaux Mo et Ni. La quantité de méthane consommée durant les réactions de carburation à température programmée dépasse de 10 fois la quantité nécessaire pour former les carbures Ni<sub>3</sub>C et Mo<sub>2</sub>C. Ceci laisse supposer qu'une partie du carbone soit déposée sur le support.

## CONCLUSION

Nous avons préparés les trois séries de catalyseurs suivantes : La série 1 (Ru1%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(%) et Ru5%/ ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(%)) , la série 2 (Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (%)) et la série 3 (Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MoO<sub>3</sub>).

Les séries 1 et 2 ont été caractérisées par analyse chimique (ICP), mesures BET, diffraction des rayons X (DRX), chimisorption d'hydrogène, échange isotopique de l'oxygène. Les résultats d'analyses, effectuées sur ces deux séries ont conduit aux principales observations suivantes :

- ◆ La composition réelle, obtenue par analyse chimique, est très proche de la composition théorique. Ceci montre les bonnes conditions de préparation des catalyseurs.
- ◆ Pour ces catalyseurs, la surface spécifique diminue légèrement avec l'augmentation du pourcentage de cérium. Une grande diminution est observée quand le support est préparé par microémulsion. Ceci est dû certainement à une augmentation de la cristallinité. L'augmentation de la charge de ruthénium favorise une légère baisse de la surface spécifique pour tous les catalyseurs à base de Ru.
- ◆ Les spectre DRX montrent surtout les pics de la phase ZrO<sub>2</sub> tétragonale. Aucun pic de diffraction correspondant à l'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub> n'a été détecté. Ceci indique que l'oxyde promoteur est bien dispersé sur la surface de ZrO<sub>2</sub>. Les spectres DRX des catalyseurs Ru/ZrO<sub>2</sub> et Ni/ZrO<sub>2</sub> indique la présence de la zircone tétragonale. Par ailleurs, les diffractogrammes des catalyseurs supportés par l'oxyde mixte préparé par microémulsion Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> révèlent la présence de la structure cubique correspondant à l'oxyde mixte Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. Les deux importants pics de diffraction correspondant à l'oxyde de ruthénium RuO sont observés à 2θ égale à 40.6° et 54.3°. Ces pics sont plus intenses pour les catalyseurs chargés à 5% en ruthénium. Le plus important pic de diffraction attribuée à l'oxyde de Nickel NiO est observé à 2θ égale à 43°.
- ◆ Excepté pour le catalyseur supporté par l'oxyde Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, la quantité d'hydrogène adsorbée est similaire pour le reste des catalyseurs possédant la même charge de métal. L'ajout de cérium par imprégnation ne masque pas les sites actifs lorsque le métal est

déposé après l'additif. La dispersion métallique ( $M_{\text{surf}}/M_{\text{tot}}$ ) déterminée à partir de la quantité d'hydrogène adsorbée varie très peu pour le catalyseur supporté par la zircone et les catalyseurs promus par le cérium. Une meilleure dispersion des particules du métal est favorisée sur l'oxyde mixte  $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$  préparé par microémulsion. Le plus faible diamètre des particules est observé pour les catalyseurs supportés par l'oxyde mixte préparé par microémulsion.

◆ Les résultats obtenus lors de l'échange isotopique entre les oxydes préparés et l'oxygène  $^{18}O_2$  dans la phase gazeuse ont révélé que la mobilité de l'oxygène est plus élevée pour le solide  $Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2(\text{me})$  en comparaison avec celle des catalyseurs  $Ni/ZrO_2$  et  $Ni/ZrO_2-CeO_2(10\%)$ . La mobilité de l'oxygène est plus élevée pour le support  $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$  préparé par microémulsion en comparaison avec celle du support  $ZrO_2$ .

Les catalyseurs de la série 3 ont été caractérisés par analyse chimique (ICP), réduction à température programmée (TPR) et par réaction de carburation à température programmée (TPRC). Les conclusions sont les suivantes :

◆ La réduction de  $MoO_3$  en espèce  $Mo$  sous hydrogène passe par deux étapes : La première de  $MoO_3$  vers  $MoO_2$ , la seconde étape consiste à la réduction de  $MoO_2$  vers  $Mo$ . Dans le cas du catalyseur massif un seul pic de réduction a été observé à 1073K. Pour les catalyseurs supportés par l'alumine le molybdène est totalement réduit à 1073 en passant par les deux étapes citées précédemment. Pour le catalyseur  $Mo-Ni / Al_2O_3$  l'augmentation de la consommation de  $H_2$  dans le second pic correspond à la quantité nécessaire pour réduire  $Ni^{2+}$  présent dans le catalyseur.

◆ La réaction de carburation à température programmée montre que la carburation de  $MoO_2$  a lieu simultanément avec la réduction de  $Mo^{4+}$  en  $Mo^0$ . La décomposition du méthane a été observée à 975 K pour les catalyseurs monométallique  $Ni/Al_2O_3$  et  $Mo/Al_2O_3$ . Une diminution de la température de réduction- carburation (décomposition de méthane) pour le catalyseur bimétallique  $Mo-Ni / Al_2O_3$  indique l'existence d'un effet de synergie entre les deux métaux  $Mo$  et  $Ni$

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.H. Schulman, J.A. Friend, *J. Colloid Interface Sci.* 4 (1949) 497.
- [2] V. Chhabra, M.L. Free, P.K. Kang, S.E. Truesdail, D.O. Shah, *Tensile Surfact. Det.* 34 (1997) 156.
- [3] C. Corolleur, D. Tomanova, F.G. Gault, *J. Catal.* 24 (1972) 401.
- [4] U. Martin, H. Boysen and F. Frey, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 49 (1993) 403.
- [5] M. H. Yao, R.J. Baird, F.W. Kunz, T.E. Hoost, *J. Catal.* 166(1997) 67.
- [6] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1745.
- [7] G. Balducci, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, M. S. Islam, *J. Phys.Chem. B.* 102 (3) (1998) 557.
- [8] S. Menad, P. Ferreira-Aparicio, O. Cherifi, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *Catal. Lett.* 89 (1-2)(2003)63.
- [9] F.B. Noronha, E.C. Fendley, R.R. Soares, W.E. Alvarez, D.E. Resasco, *Chem. Eng. J.* 82 (2001)21.
- [10] F. Dong, A. Suda, T. Tanabe, Y. Nagai, H. Sobukawa, H. Shinjoh, M. Sugiura, C. descorme, D. Duprez *Today* 90(2004)223.
- [11] S.T.Oyama. *Catal. Today* 15(1992)179.

## Chapitre III

# **REACTIVITE DES CATALYSEURS**

## 1. INTRODUCTION

L'un des grands challenges de la commercialisation du procédé  $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$  est le développement des catalyseurs qui permettent le déroulement de la réaction sans désactivation notoire par dépôt de carbone. L'ensemble des éléments du groupe VIII (Ru, Rh, Pt, Ni, Co, Fe, Ir...) à l'exception de l'Osmium) sont connus comme étant plus au moins actifs vis-à-vis de la réaction du reformage sec du méthane [1,2]. C'est pour cette raison que les travaux de recherche se sont focalisés essentiellement sur le développement de catalyseurs actifs mais aussi résistants à la désactivation par dépôt de carbone. Leur stabilité semble dépendre remarquablement de la nature et de la composition du support [3,4]. Plusieurs auteurs ont axé leurs travaux sur l'étude de la participation du support dans le mécanisme réactionnel, en particulier l'activation du dioxyde de carbone [5,6]. Cependant, peu d'attention a été accordée aux caractéristiques et à la structure du support. Plusieurs auteurs ont montré que certains supports sont en mesure de fournir de l'oxygène à la phase métallique, de cette façon ils réduisent le dépôt de carbone [7,8]. Ainsi, les oxydes possédant une mobilité de l'oxygène élevée ainsi qu'une bonne capacité d'échange devraient être de bons candidats pour supporter la phase active des catalyseurs du reformage sec du méthane.

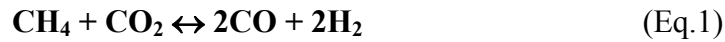
Certains travaux, proposent l'utilisation des carbures de molybdène et de tungstène comme catalyseurs pour remplacer les métaux du groupe VIII [9].

Ce chapitre débutera par des généralités et des données thermodynamiques sur le reformage sec du méthane. Les conditions opératoires et la procédure expérimentale seront également précisées. Nous comparons les performances catalytiques des solides composant les trois séries. Nous étudierons également l'influence de certains paramètres (la charge de ruthénium, la charge de cérium ; effet du support, conditions de prétraitement pour les catalyseurs de la série 3) sur les performances des catalyseurs.

## 2. REFORMAGE DU METHANE PAR $\text{CO}_2$

### 2.1. Introduction:

Le reformage sec du méthane (Eq.1) utilise deux gaz à effet de serre par excellence. C'est une réaction endothermique. Le domaine de température, dans lequel cette réaction est thermodynamiquement favorisée, se situe au-dessus de  $640^\circ\text{C}$  ( $\Delta G^\circ_{25^\circ\text{C}} = +173 \text{ kJ/mol}$  et  $\Delta G_{800^\circ\text{C}} = -44 \text{ kJ/mol}$ ). Le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$ , obtenu est égal à 1.



En général, la réaction de reformage sec du méthane est suivie de la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau (Eq.2) qui conduit à une conversion globale de  $\text{CO}_2$  supérieure à celle de  $\text{CH}_4$  et à une production de  $\text{CO}$  supérieure à celle de  $\text{H}_2$ , impliquant un rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  inférieur à 1.



L'intérêt majeur du reformage du méthane par  $\text{CO}_2$  réside dans les valeurs du rapport  $\text{H}_2 / \text{CO}$  proches de l'unité quand le mélange réactionnel de  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  est stoechiométrique. Cette valeur est très recherchée pour la fabrication de l'ammoniac et d'autres applications industrielles. De plus, le gaz de synthèse ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), l'une des énergies nouvelles et renouvelables, est considéré comme le carburant du futur en termes de développement des piles à combustibles, de centrales électriques et de nouveaux véhicules non polluant.

## 2.2. Formation de carbone:

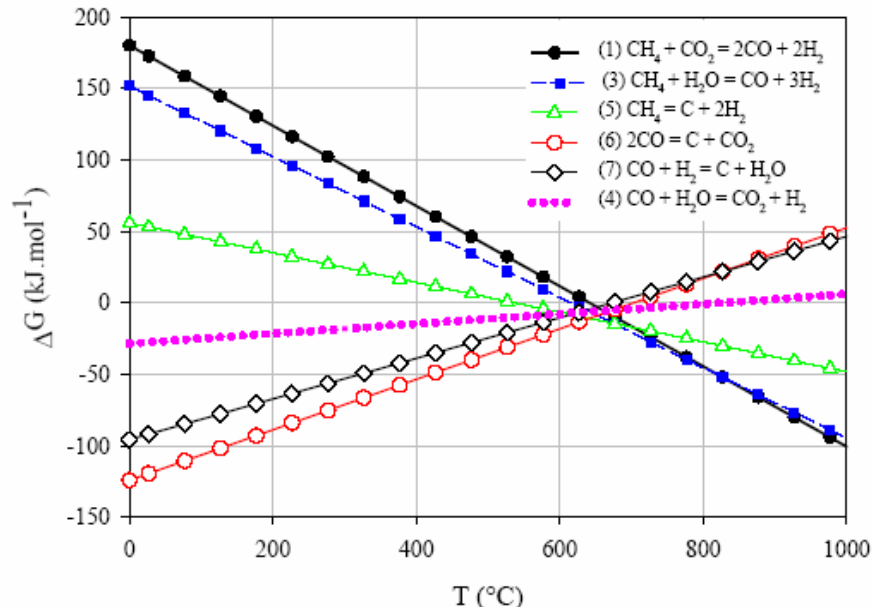
Le principal inconvénient du reformage du méthane est le risque d'une formation importante de carbone, principalement par les réactions de dissociation du méthane (Eq. 3), de Boudouard (Eq.4) ou de formation d'eau à partir du gaz de synthèse (Eq.5) ou à partir de  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}_2$  (Eq.6).



Le problème de formation de carbone peut être considéré comme un problème de sélectivité. Il doit être résolu en développant un catalyseur dont la sélectivité en produits désirés est suffisante pour défavoriser la formation de carbone.

### 2.3. Données thermodynamiques:

Les enthalpies libres ( $\Delta G$ ) des réactions les plus significatives ayant lieu durant le reformage sec et à la vapeur d'eau du méthane sont données en fonction de la température sur la figure 1 [10].



**Figure 1** : Enthalpies libres en fonction de la température pour les réactions les plus significatives ayant lieu durant les réactions de reformage du méthane. Les courbes indiquées en symboles ouverts sont relatives aux réactions de formation du carbone.

Bien que l'activation du méthane en gaz de synthèse (Eq. (1)) soit fortement endothermique, les réactions sont favorables à relativement haute température (627-1000 $^{\circ}\text{C}$ ) (900 K-1273 K).

### 2.3. Procédure expérimentale et conditions opératoires:

La réaction du reformage sec du méthane a été réalisée à l'aide du dispositif expérimental décrit en annexe. Le catalyseur a été placé dans un réacteur en forme de U, à la pression atmosphérique. Le débit volumique total des réactifs et diluant introduits, est gardé constant pour l'ensemble des tests catalytiques et a été fixé respectivement à  $6.0 \text{ l.h}^{-1}$  pour 40-60mg de catalyseur sous forme de poudre. Le rapport gazeux des réactifs et diluant ( $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{He}$ ) égal à (10 :10 :80).

Excepté pour les catalyseurs de la série 3, où les tests catalytiques sont précédés de deux prétraitements à température programmée TPR et TPRC (chapitre 2), les catalyseurs subissent préalablement une phase de réduction sous hydrogène, le catalyseur est chauffé ( $5 \text{ K.min}^{-1}$ ) sous un flux d'hydrogène ( $1.2 \text{ l.h}^{-1}$ ) entre la température ambiante et la température de réduction (823 K) avec un palier de deux heures 823 K. Après une purge sous hélium ( $6 \text{ l.h}^{-1}$ ) pendant 1h et un chauffage ( $10 \text{ K.min}^{-1}$ ) jusqu'à la température de réaction, le catalyseur activé est soumis au flux du mélange réactionnel pendant environ 19 heures.

Pour déterminer les paramètres responsables de l'activité et de la sélectivité des solides catalytiques des séries 1 et 2, nous avons étudié leur réactivité en fonction:

♦ **du support:** influence du pourcentage de l'ajout de cérium ainsi que la méthode d'incorporation de cet additif ( imprégnation ou microémulsion).

♦ **de la composition du système catalytique:** nous avons étudié l'effet du pourcentage de ruthénium.

Pour la série 3 nous avons étudié l'effet :

♦ **des conditions de prétraitement:** l'influence de la formation de particules métalliques ou des carbures métalliques de la phase active du catalyseur ont été considérés.

Les conditions opératoires des deux séries 1 et 2 sont résumées dans le tableau 1.

*Tableau 1: conditions opératoires des séries 1 et 2*

Paramètre	Abréviation	valeur
Température de réduction (K)	Tréd	823
Température de réaction (K)	Tr	923
Débit volumique total (l.h <sup>-1</sup> )	D	6
Pression (atm)	P	1
Rapport réactifs et diluant	(CH <sub>4</sub> : CO <sub>2</sub> : He)	(10 :10 :80)

Les conditions opératoires de la série 3 sont résumées dans le tableau 2.

*Tableau 2 : conditions opératoires de la série3*

Paramètre	Abréviation	valeur
Température de réduction (K)	Tréd	298-1073
Température de réaction (K)	Tr	1073
Débit volumique total (l.h <sup>-1</sup> )	D	6
Pression (atm)	P	1
Rapport réactifs et diluant	(CH <sub>4</sub> : CO <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> )	(10 :10 :80)

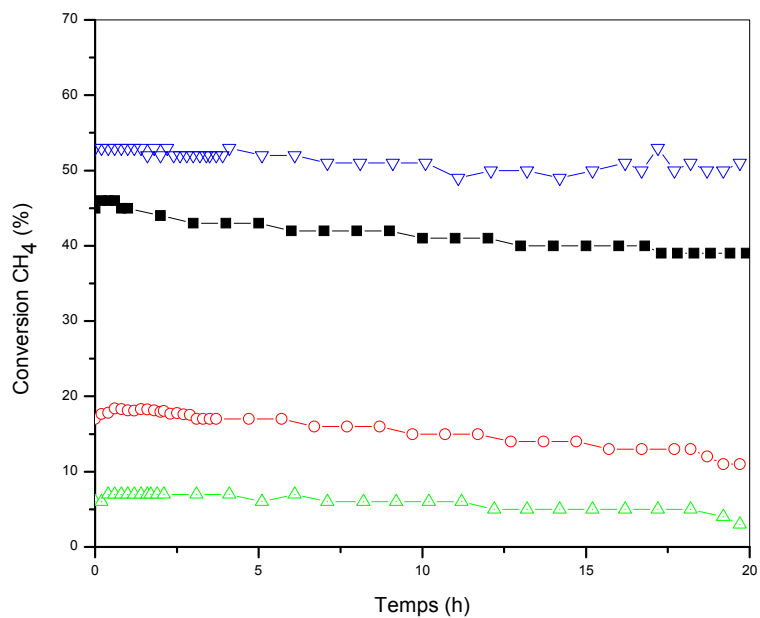
## **2.4. Résultats et discussion.**

### **2.4. 1. Etude de la série 1.**

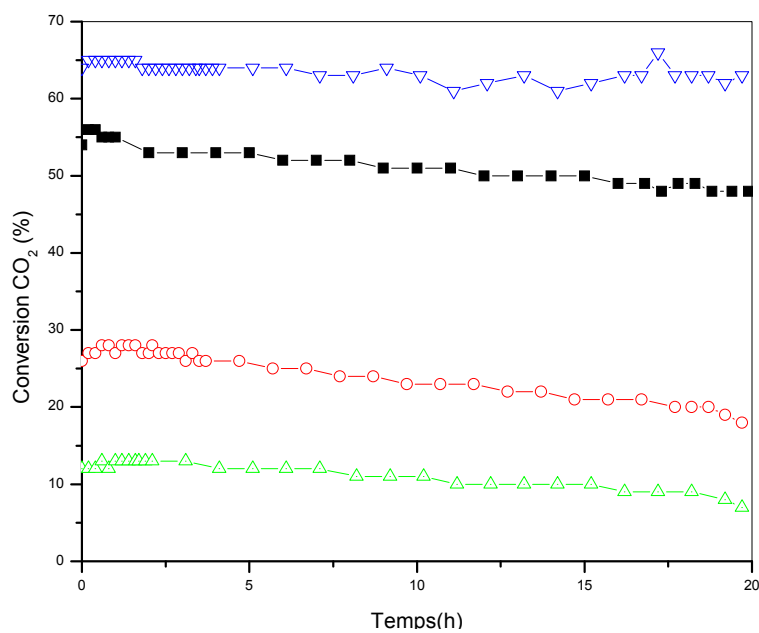
La série 1 est composée de quatre catalyseurs chargés à 1% en Ru et quatre autres possédant un pourcentage massique de 5% en ruthénium. Nous étudierons la stabilité de chaque catégorie à part puis nous comparerons leur réactivité et leur résistance au dépôt de carbone.

#### **2.4. 1. a. Stabilité des catalyseurs Ru (1%).**

Les Figures 1 et 2 illustrent l'évolution des conversions du méthane et du dioxyde de carbone en fonction du temps de réaction.



**Figure 2 : Evolution des conversions de CH<sub>4</sub> en fonction du temps :**  
 (Δ)Ru1/ZrO<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>(3,5%), (○) Ru1/ZrO<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>(1,5%), (■)Ru1/ZrO<sub>2</sub>, (▽)Ru1//Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>(me). Tr =923 K, (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:He)=(10:10:80), D =6 l.h<sup>-1</sup>.



**Figure 3 : Evolution des conversions de CO<sub>2</sub> en fonction du temps :**  
 (Δ)Ru1/ZrO<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>(3,5%), (○) Ru1/ZrO<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>(1,5%), (■)Ru1/ZrO<sub>2</sub>, (▽)Ru1//Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>(me). Tr =923 K, (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:He)=(10:10:80), D =6 l.h<sup>-1</sup>.

Les catalyseurs Ru1%/ZrO<sub>2</sub> et Ru1%/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> sont relativement stables dans le temps. Le catalyseur Ru1%/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> a montré une excellente activité tout au long du test catalytique du reformage sec du méthane. La conversion du méthane subit une légère diminution avant de se stabiliser à 51%. La conversion du dioxyde de carbone est égale à environ 63%, elle a diminué que de 2% par rapport à la conversion initiale. Le catalyseur Ru1%/ZrO<sub>2</sub> affiche également une bonne activité tout le long de la durée du test. Les conversions de méthane et du dioxyde de carbone subissent une diminution avoisinant les 7%. Ces deux catalyseurs possèdent une bonne dispersion de la phase active. D'ailleurs la phase métallique supportée par l'oxyde mixte Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> est bien dispersée (18.9 %) et la taille de ses particules déterminée par chimisorption n'est que de 7 nm.

Pour les catalyseurs Ru1%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(1.5%) et Ru1%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(3.5%) (figures 2,3), une désactivation est clairement observée à partir de la quatrième heure de travail. Les performances catalytiques du solide Ru1%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(3.5%) diminuent lentement en fonction du temps jusqu'à 11% et 19% respectivement pour la conversion de CH<sub>4</sub> et la conversion de CO<sub>2</sub>, après 19 heures de réaction. Ces catalyseurs, affichent une légère hausse de l'activité initiale accentuée par le pourcentage de CeO<sub>2</sub>. Ce comportement est généralement observé pour les catalyseurs supportés par l'oxyde de cérium, pour lequel une chute de l'activité initiale est observée [11,12]. Les propriétés oxydo-réductrices ainsi que la mobilité de l'oxygène dans la structure de l'oxyde de cérium sont, probablement les facteurs qui initialement promouvaient l'activité catalytique dans la réaction du reformage sec du méthane, mais sa réductibilité, sous les conditions opératoires, conduit probablement à une diminution de l'adsorption de CO<sub>2</sub> sur la surface du support.

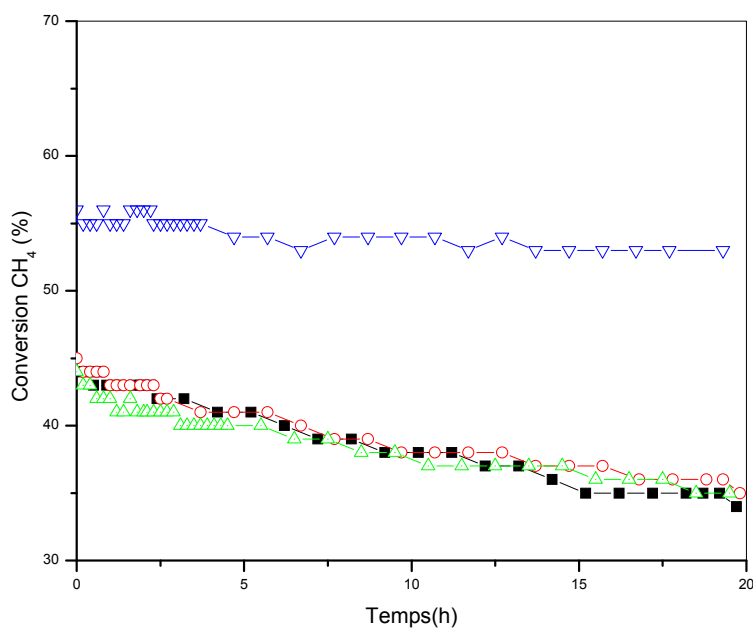
Cette différence, entre les propriétés catalytiques des solides, serait due aussi à la bonne dispersion de la phase métallique Ru<sup>0</sup> observée sur la phase cubique Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, par rapport aux autres supports, ce qui a donné un faible diamètre des particules métalliques (9.9 nm) et donc une forte interaction.

La conception de supports possédant une mobilité élevée de l'oxygène ainsi qu'une stabilité chimique sous les conditions opératoires a été proposée comme clé pour l'obtention de systèmes catalytiques très actifs et stables pour le reformage sec du

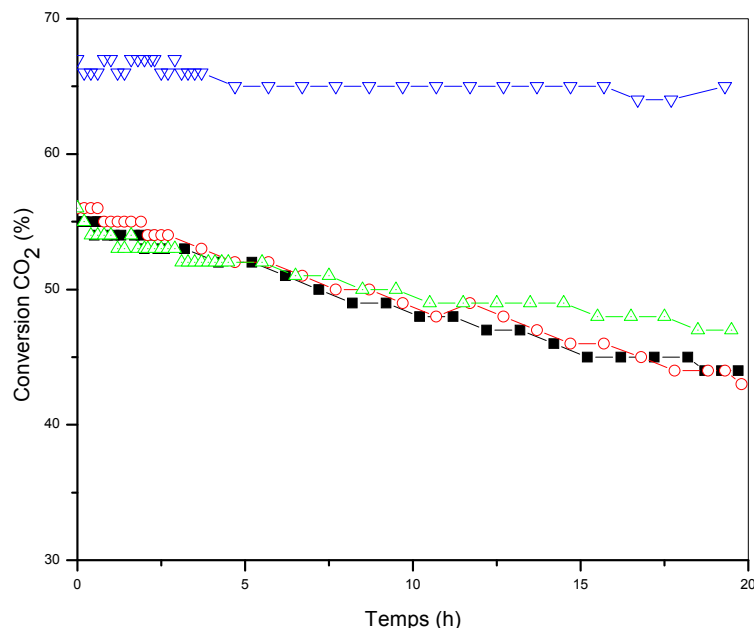
méthane [13,14]. Les expériences d'échange isotopique entre l'oxyde et l'oxygène  $^{18}\text{O}_2$  en phase gazeuse, ont révélé que le support  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  possède la plus élevée mobilité d'oxygène comparé à l'oxyde pur,  $\text{ZrO}_2$  et au support  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ .

#### 2.4. 1. b. stabilité des catalyseurs Ru (5%) :

Pour vérifier la stabilité des catalyseurs chargés à 5% en ruthénium, nous avons suivi l'évolution de leurs performances au cours d'un test catalytique portant sur une durée de 19 heures (figure 4 et 5).



**Figure 4 :** Evolution des conversions de  $\text{CH}_4$  en fonction du temps :  
 (Δ)Ru5//ZrO<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>(3,5%), (○) Ru5//ZrO<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub> (1,5%), (■)Ru5//ZrO<sub>2</sub>, (∇)Ru5//Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>(me). Tr =923 K, (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:He)=(10:10:80), D =6 l.h<sup>-1</sup>.



**Figure 5 : Evolution des conversions de CO<sub>2</sub> en fonction du temps :**  
 (Δ)Ru5/ZrO<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>(3,5%), (○) Ru5/ZrO<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>(1,5%), (■)Ru5/ZrO<sub>2</sub>, (▽)Ru5//Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>(me). Tr =923 K, (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:He)=(10:10:80), D =6 l.h<sup>-1</sup>.

Pour les catalyseurs chargés à 5%, le seul solide relativement stable dans le temps est le catalyseur Ru5%/ Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. Il affiche des conversions élevées tout au long du test catalytique du reformage sec du méthane. La conversion du méthane subit une légère diminution avant de se stabiliser à 53%. La conversion du dioxyde de carbone est égale à environ 65%, elle a diminué que de 2% par rapport à la conversion initiale. Le même comportement catalytique est observé pour le catalyseur non promu Ru5%/ZrO<sub>2</sub> et les catalyseurs promus par l'ajout de cérium par imprégnation. Les conversions de méthane et du dioxyde de carbone pour ces trois catalyseurs subissent une diminution avoisinant les 10%. Apparemment, le cérium imprégné n'améliore guère les performances du solide de base Ru5%/ZrO<sub>2</sub>.

Cette différence, entre les propriétés catalytiques des solides, serait due aussi à la bonne dispersion de la phase métallique Ru<sup>0</sup> observée sur la phase cubique Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, par rapport aux autres supports, ce qui a donné un faible diamètre des particules

métalliques (9.6 nm) et donc une forte interaction. La capacité de stockage / libération de l'oxygène du support contribue à l'amélioration de la stabilité.

En effet, Balducci et coll. ont réalisé une étude théorique de simulation sur un modèle atomique d'une solution solide  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . Cette étude a révélé que l'augmentation de la capacité de stockage d'oxygène de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , comparé à l'oxyde de cérium pur peut être attribuée à l'insertion des ions de zirconium dans la structure du cérium

Cette insertion abaisse l'énergie de réduction  $\text{Ce}^{+4} / \text{Ce}^{+3}$  à la surface et accroît la tendance de l'oxygène vacants à se libérer [15].

#### 2.4. 1. c. Etude comparative des catalyseurs de la série 1:

Les tableaux 3 et 4 résument les propriétés catalytiques des catalyseurs de la série 1.

**Tableau 3 : Activités de  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  et sélectivité de  $\text{H}_2$  pour la série 1.  $\text{Tr} = 923 \text{ K}$ ,  $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{He})=(10:10:80)$ ,  $\text{D} = 6 \text{ l.h}^{-1}$ .**

Catalyseur	Activités ( $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )		$\text{S}_{\text{H}_2}$ (%)
	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	
Ru1%/ZrO <sub>2</sub>	43.2	52.3	88
Ru1%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (1.5%)	11.3	18.0	76
Ru1%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (3.5%)	4.4	9.1	48
Ru1%/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	57.0	69.1	85
Ru5%/ZrO <sub>2</sub>	60.7	75.1	87
Ru5%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (1.5%)	64.8	77.7	85
Ru5%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (3.5%)	59.9	77.6	84
Ru5%/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	71.7	84.1	87

**Tableau 4 : Le rapport  $\text{CO}/\text{H}_2$ , désactivation et bilan carbone ( $\text{X}_\text{C}$ ) pour pour la série 1.  $\text{Tr} = 923 \text{ K}$ ,  $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{He})=(10:10:80)$ ,  $\text{D} = 6 \text{ l.h}^{-1}$ .**

Catalyseur	$\text{CO}/\text{H}_2$	Désactivation (%)	$\text{X}_\text{C}$ (%)
Ru1%/ZrO <sub>2</sub>	1.1	12.0	87.8
Ru1%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (1.5%)	1.5	32.8	70.6
Ru1%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (3.5%)	2.9	41.4	61.4
Ru1%/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	1.1	3.3	97.3
Ru5%/ZrO <sub>2</sub>	1.1	21.6	79.7
Ru5%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (1.5%)	1.1	19.5	79.7
Ru5%/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (3.5%)	1.1	20.8	82.9
Ru5%/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	1.1	5.6	96.2

D'après les résultats obtenus lors du reformage sec du méthane, nous constatons clairement que le support joue un rôle important surtout pour les catalyseurs chargés à 1% en ruthénium. En effet, les catalyseurs Ru1%/ZrO<sub>2</sub> et Ru1%/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> affichent une activité assez élevée du méthane et de dioxyde de carbone. Les performances catalytiques du solide supporté par l'oxyde mixte Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> sont de l'ordre de 57.0 μmol.g<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> et 69.1 μmol.g<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> respectivement pour l'activité de CH<sub>4</sub> et l'activité de CO<sub>2</sub>, après 19 heures de réaction. Ce même catalyseur présente une sélectivité élevée de l'hydrogène (85%) et une très faible désactivation. En effet seulement 3% de l'activité a été perdu après 8 heures sous mélange réactionnel. Cette activité est ensuite maintenue pour le reste de la durée du test catalytique.

Par ailleurs l'ajout de cérium par imprégnation n'améliore ni l'activité, ni la sélectivité de l'hydrogène du catalyseur de base Ru1%/ZrO<sub>2</sub>. En effet, la désactivation des catalyseurs promus est plus élevée que celle de l'échantillon non modifié. Elle passe de 12% pour le catalyseur Ru1%/ZrO<sub>2</sub> à 41.4 % pour le catalyseur Ru1%/ZrO<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>(3.5%). Le bilan carbone passe de 87,8% pour l'échantillon Ru1%/ZrO<sub>2</sub> à 61.4% pour le solide promu à 3.5% en cérium.

Nous constatons aussi que la désactivation semble augmenter avec le pourcentage de cérium. L'utilisation de supports en mesure de fournir une source d'oxygène (en favorisant l'activation de CO<sub>2</sub> par les intermédiaires carbonate-, Bicarbonate-, et / ou formiate ou par stockage / libération d'oxygène par le biais d'un processus d'oxydoréduction) ouvre des chemins de substitution pour la réaction, en permettant un mécanisme bifonctionnel [16-18]. Toutefois, les catalyseurs supportés par CeO<sub>2</sub>, ainsi que les catalyseurs modifiés par cet oxyde par imprégnation présente un comportement typique: après une période initiale d'activité élevée, une forte dégradation des performances catalytique est observée pour le reformage sec du méthane [14, 19]. Les Propriétés oxydo-réductrice de l'oxyde de cérium et la forte mobilité de l'oxygène de la structure sont probablement les facteurs qui permettent d'obtenir une activité catalytique initiale élevée. Les conditions opératoires de la réaction entraînent probablement une perte de la capacité de stockage et de libération d'oxygène du support.

Pour les échantillons chargés à 5% de ruthénium, possédants des taille de particules plus grandes que celle des catalyseurs à 1% en Ru, l'effet du support et

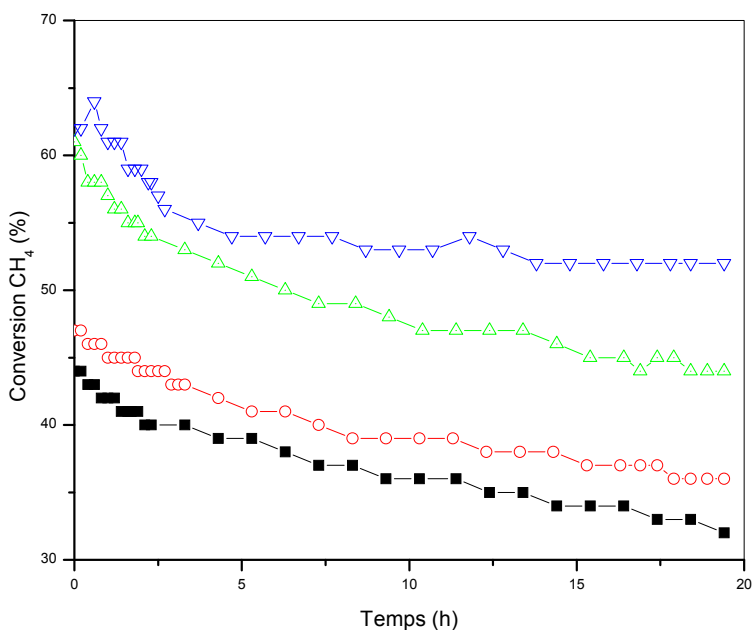
beaucoup moins prononcé. L'ajout de cérium par imprégnation n'altère pas les propriétés catalytiques. L'activité de méthane et celle du dioxyde de carbone sont du même ordre de grandeur. Néanmoins une légère amélioration des performances est observée pour le catalyseur Ru5%/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> et une baisse de la désactivation est aussi appréciée.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le rôle du support devient de plus en plus important dans le cas des faibles teneurs en métal. L'utilisation de support en mesure d'activer les molécules de CO<sub>2</sub> est favorisée lorsque la surface de contact entre le métal et le support est plus élevée. Ceci est favorisé par les petites particules métalliques. L'analyse par chimisorption de nos solides catalytiques nous a permis de déduire que la taille des particules de la phase active est plus petite pour les échantillons chargés à 1% en ruthénium.

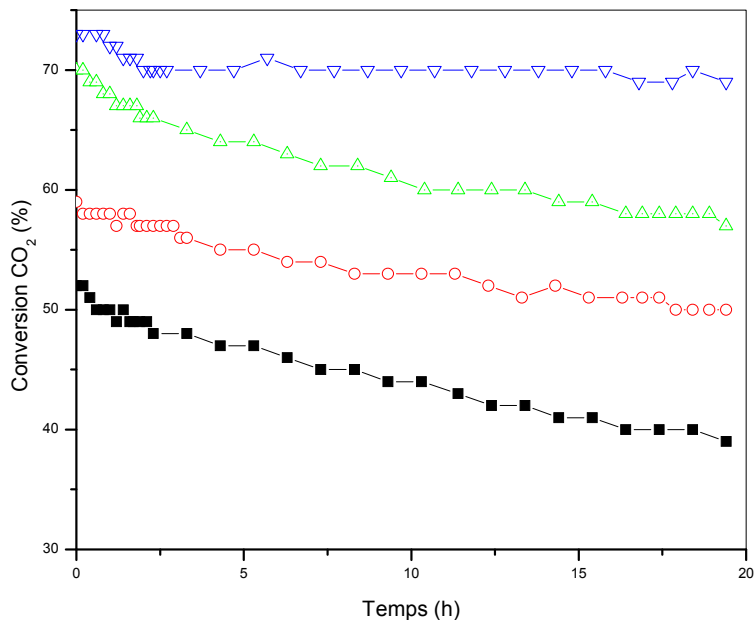
## 2.4. 2. Etude de la série 2.

### 2.4. 2. a. stabilité des catalyseurs.

Pour vérifier la stabilité des catalyseurs à base de nickel (5%) supportés, nous avons suivi l'évolution de leurs performances au cours d'un test catalytique portant sur une durée de 19 heures (figure 6 et 7).



**Figure 6 :** Evolution des conversions de CH<sub>4</sub> en fonction du temps : (Δ)Ni5/ZrO<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>(10%), (○) Ni5/ZrO<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>(5%), (■)Ni5/ZrO<sub>2</sub>, (▽)Ni5//Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>(me). Tr =923 K, (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:He)=(10:10:80), D =6 l.h<sup>-1</sup>.



**Figure 7 :** Evolution des conversions de CO<sub>2</sub> en fonction du temps : (Δ)Ni5/ZrO<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>(10%), (○) Ni5/ZrO<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>(5%), (■)Ni5/ZrO<sub>2</sub>, (▽)Ni5//Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>(me). Tr =923 K, (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:He)=(10:10:80), D =6 l.h<sup>-1</sup>.

D’après l’évolution des conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> en fonction du temps, nous constatons que excepté pour le catalyseur Ni/Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>(me), une nette baisse des conversions de méthane et de dioxyde de carbone est observée après 19 h de réaction . Le catalyseur non promu affiche les plus faibles conversions initiales. Pour le catalyseur Ni/Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>(me), une diminution des conversions est observée durant les cinq premières heures de réaction suivit d’une bonne stabilité pendant le reste de la durée du test. La même stabilité catalytique est observée pour le catalyseur non promu Ni5%/ZrO<sub>2</sub> et les catalyseurs promus par l’ajout de cérium par imprégnation. Mais les conversions de méthane et du dioxyde de carbone pour les deux catalyseurs promu sont plus élevées que celles du catalyseur de base Ni5%/ZrO<sub>2</sub>.

#### 2.4. 2. b. Etude comparative des catalyseurs de la série 2 :

L’influence de la méthode de préparation, sur le comportement catalytique des matériaux en reformage sec du méthane, a fait l’objet de nombreux travaux [19,20]. H. S.

Potdar et al. [19] ont montré que le catalyseur NiO-Ce-ZrO<sub>2</sub>, préparé par la méthode de coprécipitation, est très actif et moins cokant que celui préparé par imprégnation.

Pour ce qui nous concerne, nous avons étudié l'influence de la méthode de préparation du support et du pourcentage de l'ajout CeO<sub>2</sub> sur les performances catalytiques des solides Ni/ ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> dans les conditions de prétraitement et de réaction fixées auparavant. Les tests catalytiques ont été réalisés à 923K pendant 19 h. Les résultats sont donnés dans les tableaux 5 et 6.

**Tableau 5 : Activités de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> et sélectivité de H<sub>2</sub> pour la série 2. Tr =923 K, (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:He)=(10:10:80), D =6 l.h<sup>-1</sup>.**

Catalyseur	Activité (μmol ·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )		S <sub>H2</sub> (%)
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	
Ni/ZrO <sub>2</sub>	110.7	130.9	90.1
Ni/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (5%)	117.2	156.4	82.7
Ni/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (10%)	150.2	194.7	82.3
Ni/Zr <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	161.2	250.4	71.1

**Tableau 6 : Le rapport CO/H<sub>2</sub>, désactivation et bilan carbone (X<sub>C</sub>) pour pour la série 1. Tr =923 K,(CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:He)=(10:10:80), D =6 l.h<sup>-1</sup>.**

Catalyseur	CO/H <sub>2</sub>	Désactivation (%)	X <sub>C</sub> (%)
Ni/ZrO <sub>2</sub>	1.0	27.1	73.3
Ni/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (5%)	1.2	24.0	81.2
Ni/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (10%)	1.2	27.9	77.6
Ni/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> (me)	1.5	16.9	87.0

Excepté pour le catalyseur promu à 5% en cérium, l'activité catalytique (évaluée pour CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) augmente avec le pourcentage de cérium, elle est influencée par la méthode de préparation du support. Les valeurs maximales ont été obtenues pour le catalyseur supporté par l'oxyde mixte Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. Au niveau de la sélectivité en H<sub>2</sub>, le catalyseur Ni/ZrO<sub>2</sub> est plus performant (90,1%). En matière de formation de coke, le catalyseur non promu Ni/ZrO<sub>2</sub> présente le plus faible bilan carboné (73,3%). Le faible

dépôt de carbone observé sur nos matériaux est dû, selon les données de la littérature, aux propriétés basiques de  $ZrO_2$  et au caractère oxydo-réducteur de l'oxyde de cérium.

Le rapport  $CO/H_2$  varie en fonction du support utilisé, la valeur la plus éloignée de la valeur théorique ( $CO/H_2=1$ ) est observé pour le catalyseur  $Ni/Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$  (1,5). Cet écart par rapport à la stoechiométrie de la réaction, peut impliquer soit la participation importante de la réaction inverse de la conversion du gaz à l'eau ( $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \equiv$  WGSR-inverse) et/ou une surproduction du monoxyde de carbone grâce à l'élimination du carbone par l'oxygène mobile du support. Par ailleurs, ce solide possède la plus grande vitesse d'échange d'oxygène déterminée par l'échange isotopique ( $4,82 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$ ).

La désactivation est déterminée comme étant l'écart entre la conversion du méthane à l'instant  $t$  et sa conversion initiale à  $t=0$ . Après 19h sous mélange réactionnel, une désactivation (diminution de la conversion de  $CH_4$ ) avoisinant les 16% est observée pour le catalyseur  $Ni/Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ . Cependant le catalyseur non promu  $Ni/ZrO_2$  affiche une désactivation élevée (27,1%). Une légère baisse de désactivation est observée lors de l'ajout de cérium à 5%. Elle passe de 27,1% pour le catalyseur non promu  $Ni/ZrO_2$  à 24% pour le catalyseur  $Ni/ZrO_2-CeO_2(5\%)$ . Au delà de 5% de cérium la désactivation augmente pour atteindre 27,9% pour le catalyseur promu à 10% en cérium.

Cette différence, entre les propriétés catalytiques des solides, serait due aussi à la bonne dispersion de la phase métallique  $Ni^0$  observée sur la phase cubique  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ , par rapport aux autres supports, ce qui a donné un faible diamètre des particules métalliques (36,6 nm) et donc une forte interaction. H.S.Roh et coll.[19,20] ont abouti aux mêmes conclusions pour le catalyseur  $Ni-Ce-ZrO_2$  préparé par précipitation.

Le comportement des catalyseurs supportés modifiés par  $CeO_2$  dépend de la structure du support. Le catalyseur  $Ni/ZrO_2-CeO_2$  (10%) donne lieu à une quantité assez importante de carbone déposé (Bilan carbone  $X_c = 77.6\%$ ). Par contre le catalyseur  $Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  (me) affiche un comportement exemplaire : faible dépôt de carbone (Bilan carbone  $X_c = 87\%$ ). Il est mentionné dans de nombreux travaux, que l'origine du carbone inactif, formé durant le reformage sec du méthane, est, soit la réaction de décomposition du méthane qui est endothermique, soit la réaction de dismutation du CO qui est exothermique. La formation de carbone peut être considérée comme un problème de sélectivité. Ce problème peut être résolu en développant un catalyseur dont la

sélectivité en produits désirés est suffisante pour défavoriser la formation de carbone. Dans notre cas, le choix d'un support doté d'une capacité d'échange d'oxygène élevée a permis de diminuer considérablement le carbone déposé.

### 2.4. 3. Etude de la série 3:

Les résultats des performances catalytiques obtenues dans la réaction du reformage sec du méthane à 1073 K pour les catalyseurs après TPR et après TPRC sont compilés respectivement dans les tableaux 7 et 8.

**Tableau 7 : Activités de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>, Rapport CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (converti) et sélectivité de H<sub>2</sub> pour la série 3 après réduction en température programmée (TPRC).  
Tr =1073 K, (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>)=(10:10:80), D =6 l.h<sup>-1</sup>.**

Catalyseur	Activité CH <sub>4</sub> (μmol ·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (converti)	S <sub>H<sub>2</sub></sub> (%)
Mo	0.01	17.3	4.4
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.20	2.5	26.2
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.28	2.4	30.0
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	182.93	1.1	88.5

**Tableau 8 : Activités de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>, Rapport CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (converti) et sélectivité de H<sub>2</sub> pour la série 3 après carburation en température programmée (TPRC).  
Tr =1073 K, (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>)=(10:10:80), D =6 l.h<sup>-1</sup>.**

Catalyseur	Activité CH <sub>4</sub> (μmol ·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (converti)	S <sub>H<sub>2</sub></sub> (%)
Mo	0.48	4.9	22.9
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.41	1.4	63.7
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.55	1.3	66.3
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	222.75	1.1	88.7

D'après les résultats, nous constatons que la formation de carbures de molybdène semble améliorer l'activité catalytique. L'activité du méthane augmente pour les catalyseurs de molybdène ayant subi un traitement de carburation. Pour le catalyseur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> l'activité passe de 1.2 à 1.41 (μmol ·g<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>). Par ailleurs ces mêmes catalyseurs affichent une meilleure sélectivité de l'hydrogène. La sélectivité en hydrogène dans cette réaction est un indicateur de la présence de la réaction inverse du gaz à l'eau. L'apparition de cette réaction secondaire se manifeste également par l'excès de dioxyde de carbone à

l'égard de la consommation de méthane, par rapport à la stoechiométrie de la réaction du reformage sec du méthane. Le rapport élevé de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (converti) observée pour les catalyseurs ayant subi une TPR par rapport aux échantillons après carburations est probablement une conséquence de la facilité d'oxydation métallique Mo à l'oxyde  $\text{MO}_3$  par rapport aux carbures de molybdène. Les données des tableaux 7 et 8 révèlent également l'énorme différence des performances entre les catalyseurs à base de molybdène et les catalyseurs à base de nickel. La modification des échantillons de molybdène avec une petite quantité de nickel n'améliore pas beaucoup leurs propriétés catalytiques. Après réduction en température programmée, le catalyseur  $\text{Mo-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  n'affiche aucun changement significatif dans l'activité après l'ajout de nickel. Pour le même catalyseur après carburation, l'activité a augmenté légèrement, même si son niveau de performance est encore loin de celui des catalyseurs  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ceci est en accord avec les résultats de TPR et de TPRC. L'effet de synergie entre les deux métaux Mo-Ni observée lors des profils de TPRC favorise l'augmentation de l'activité catalytique pour la réaction du reformage du méthane. La formation de carbures ne désactive pas le catalyseur  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  même si une grande quantité de carbone s'est certainement déposée dans le catalyseur pendant le traitement de carburation avec le méthane. Ces espèces carbonées générées à la surface du nickel par décomposition de méthane sont probablement accumulées dans le support.

## CONCLUSION

Nous avons testé les trois séries de catalyseurs préparées pour le reformage sec du méthane. Les conclusions sont les suivantes :

- ◆ Pour les catalyseurs de la série 1 chargés à 1% en ruthénium, nous avons constaté que les catalyseurs  $\text{Ru}1\%/\text{ZrO}_2$  et  $\text{Ru}1\%/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  sont relativement stables dans le temps. Par ailleurs, le catalyseur  $\text{Ru}1\%/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  a montré une excellente activité tout au long du test catalytique du reformage sec du méthane.

Les catalyseurs  $\text{Ru}1\%/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2(1.5\%)$  et  $\text{Ru}1\%/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2(3.5\%)$  affichent une légère hausse de l'activité initiale accentuée par le pourcentage de  $\text{CeO}_2$ . Ce comportement est généralement observé pour les catalyseurs supportés par l'oxyde de cérium, pour lequel une chute de l'activité initiale est observée. Les propriétés oxydo-

réductrices ainsi que la mobilité de l'oxygène dans la structure de l'oxyde de cérium sont, probablement les facteurs qui initialement promouvaient l'activité catalytique dans la réaction du reformage sec du méthane, mais sa réductibilité, sous les conditions opératoires, conduit probablement à une diminution de l'adsorption de CO<sub>2</sub> sur la surface du support.

◆ Pour les catalyseurs chargés à 5 %, le seul solide relativement stable dans le temps est le catalyseur Ru5%/ Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. Le même comportement catalytique est observé pour le catalyseur non promu Ru5%/ZrO<sub>2</sub> et les catalyseurs promus par l'ajout de cérium par imprégnation. Apparemment, le cérium imprégné n'améliore guère les performances du solide de base Ru5%/ZrO<sub>2</sub>. Cette différence, entre les propriétés catalytiques des solides, serait due aussi à la bonne dispersion de la phase métallique Ru<sup>0</sup> observée sur la phase cubique Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, par rapport aux autres supports, ce qui a donné un faible diamètre des particules métalliques (9.6 nm) et donc une forte interaction.

◆ L'étude comparative des catalyseurs de la série 1 a permis de constater que d'après les résultats obtenus lors du reformage sec du méthane, le support joue un rôle important surtout pour les catalyseurs chargés à 1% en ruthénium.

Pour les échantillons chargés à 5% de ruthénium, possédant des tailles de particules plus grandes que celle des catalyseurs à 1% en Ru, l'effet du support est beaucoup moins prononcé. L'ajout de cérium par imprégnation n'altère pas les propriétés catalytiques. L'utilisation de supports en vue d'activer les molécules de CO<sub>2</sub> est favorisée lorsque la surface de contact entre le métal et le support est plus élevée. Ceci est favorisé par les petites particules métalliques. L'analyse par chimisorption de nos solides catalytiques nous a permis de déduire que la taille de particule de la phase active est plus petite pour les échantillons chargés à 1% en ruthénium.

L'étude de la série 2 a mené aux conclusions suivantes :

◆ Excepté pour le catalyseur promu à 5% en cérium, l'activité catalytique (évaluée pour CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) augmente avec le pourcentage de cérium, elle est influencée par la méthode de préparation du support. Cette différence, entre les propriétés catalytiques des solides, serait due aussi à la bonne dispersion de la phase métallique Ni<sup>0</sup> observée sur la phase cubique Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, par rapport aux autres supports, ce qui a

donné un faible diamètre des particules métalliques (36,6 nm) et donc une forte interaction..

Le comportement des catalyseurs supportés modifiés par CeO<sub>2</sub> dépend de la structure du support. Le choix d'un support doté d'une capacité d'échange d'oxygène élevée a permis de diminuer considérablement le carbone déposé.

L'étude de la série 3 a permis de conclure que :

♦ La formation de carbures de molybdène semble améliorer l'activité catalytique. L'activité du méthane augmente pour les catalyseurs de molybdène ayant subi un traitement de carburation. Le rapport élevé de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (converti) observée pour les catalyseurs ayant subi une TPR par rapport aux échantillons après carburations est probablement une conséquence de la facilité d'oxydation métallique Mo à l'oxyde MO<sub>3</sub> par rapport au carbures de molybdène. Après réduction en température programmée, le catalyseur Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'affiche aucun changement significatif dans l'activité après l'ajout de nickel. Pour le même catalyseur après carburation, l'activité a augmenté légèrement, même si son niveau de performance est encore loin de celui du catalyseurs Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La formation de carbures ne désactive pas le catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> même si une grande quantité de carbone soit certainement déposés dans le catalyseur pendant le traitement de carburation avec le méthane. Ces espèces carbonées générées à la surface du nickel par décomposition de méthane sont probablement accumulées dans le support.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.

- [1] J.R. Rostrup - Nielsen et J.H. Bak- Hansen, J. Catal. , 38 (1993) 144.
- [2] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz , I. Rodriguez-Ramos, Appl. Catal. 170 (1998) 177.
- [3] J.H. Bitter, W. Hally, K. Seshan, J.G. van Ommen, J.A.Lercher, Catal. Today 29 (1996) 349.
- [4] N. Matsui, K. Anzai, N. Akamatsu, K. Nakagawa, N. Ikenaga , T. Suzuki, Appl. Catal. A: Gen. 179 (1999) 247.
- [5] P. Ferreira-Aparicio, M. Fernandez-Garcia, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, J. Catal. 190 (2000) 296.
- [6] J.H. Bitter, K. Seshan , J.A. Lercher, J. Catal. 171 (1997) 279.

- [7] P. Ferreira-Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, J.A. Anderson, A. Guerrero-Ruiz. *Appl. Catal., A: Gen.* 202 (2000) 183.
- [8] A. Slagtern, Y. Schuurman, C. Leclercq, X. Verykios, C. Mirodatos, *J. Catal.* 172 (1997) 118.
- [9] J.B. Claridge, A.P.E. York, A.J. Brungs, C. Marquez-Alvarez, J. Sloan, S.C. Tsang, M.L.H. Green. *J. Catal.* 180 (1998) 85.
- [10] M. W. Chase et al. *JANAF Thermochemical Tables*, 3rd ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14 (Suppl. 1) (1985).
- [11] S. Wang and G.Q. Lu, *Appl. Catal., B: Environ.* 19 (1998) 267.
- [12] J.A. Montoya, E. Romero-Pascual, C. Gimón, P. del Angel, A. Monzon, *Catal. Today* 63 (2000) 71.
- [13] F.B. Noronha, E.C. Fendley, R.R. Soares, W.E. Alvarez, D.E. Resasco, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 21.
- [14] S. Menad, P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *Catal. Lett.* 89 (1–2) (2003) 63.
- [15] G. Balducci, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, M.S. Islam, *J. Phys. Chem. B* 102 (3) (1998) 557.
- [16] Z. Zhang, X.E. Verykios, S.M. MacDonald, S. Affrossman, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 744.
- [17] J.H. Bitter, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal.* 176 (1998) 93.
- [18] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Appl. Catal. A: Gen.* 151 (1997) 223.
- [19] Hyun-Seog Roh, H.S. Potdar, Ki-Won Jun, *Catal. Today*, 93-95 (2004) 39.
- [20] H.S. Potdar, Hyun-Seog Roh, Ki-Won Jun, Min Ji, Zhong-Wen Liu, *Catal. Lett.*, 84(1-2) (2002) 95.

## Chapitre IV

# **RESISTANCE DES CATALYSEURS AU DEPOT DE CARBONE**

## 1. INTRODUCTION.

Depuis l'essor du moteur de fusée à hydrogène durant la seconde moitié du XXème siècle, l'hydrogène continue à séduire la recherche, et dans un contexte actuel de réchauffement climatique et énergies fossiles chères et limitées, ses propriétés sont appréciées. L'hydrogène comme source d'énergie est plus que jamais étudié sous tous les angles. Gaz non toxique dont la combustion est très énergétique, l'hydrogène n'existe pas à l'état libre dans la nature, mais seulement à l'état combiné dans l'eau et les hydrocarbures par exemple. Il est intéressant dans le sens où il permet de produire de la chaleur par combustion directe mais aussi de produire de l'électricité dans les piles à combustible (PAC), avec comme seul résidu de l'eau. L'hydrogène est produit à partir de combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon), à partir de l'eau par électrolyse, photoélectrolyse ou dissociation thermochimique. Actuellement, la principale méthode de production d'hydrogène est le vaporeformage du méthane ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ). Dans l'industrie, la réaction est réalisée à des températures élevées (1073 - 1103 K) et à haute pression (de 20 à 40 bars) pour obtenir des rendements élevés des produits [1].

## 2. REACTEUR MEMBRANAIRE POUR LE REFORMAGE DU METHANE.

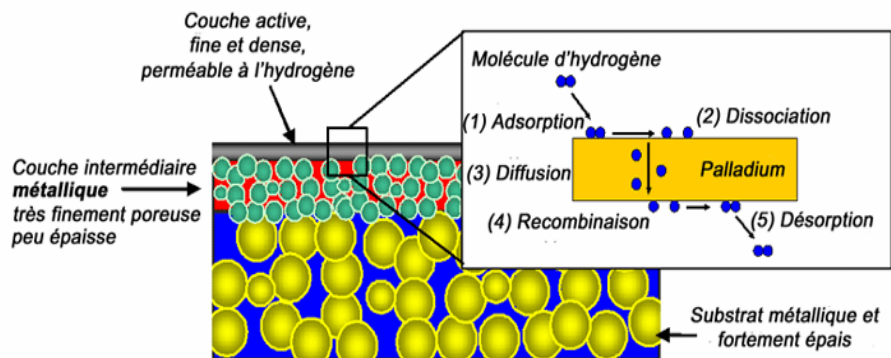
La réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone utilise deux gaz à effet de serre par excellence [2]. D'un point de vue thermodynamique la molécule de  $\text{CO}_2$  est stable et nécessiterait donc des agents réducteurs comme l'hydrogène ou un hydrocarbure comme le méthane. Cependant, la production de  $\text{H}_2$  à partir du méthane à petite échelle (pour les PAC) nécessite davantage de recherche pour répondre aux exigences de la pureté et pour minimiser les coûts d'énergie et d'investissement. L'utilisation des réacteurs membranaires offre l'opportunité de minimiser l'énergie utilisée en regroupant deux étapes du processus, la réaction et la purification (séparation de  $\text{H}_2$  du mélange réactionnel). Plusieurs types de membranes ont été testés pour le reformage du méthane : Les membranes céramiques [3,4], les membranes poreuses en verre de Vycor® [5-7] et les membranes à base de films de palladium [8-11].

Au cours de la dernière décennie, un grand intérêt a été accordé à la recherche et au développement de membranes séparatrices d'hydrogène. Les travaux de recherche se sont focalisés essentiellement sur le développement des membranes inorganiques de silice [12-26] et des membranes métalliques de palladium [27-31]. Ces membranes peuvent être utilisées pour le reformage sec du méthane puisque la diffusion de l'hydrogène dans ces matériaux est très sélective et devient importante lorsque la température dépasse 573 K. La perméabilité de l'hydrogène dans la membrane de silice et de palladium dépend de leur épaisseur. En effet, la couche active de ces matériaux doit être minces et sans défaut (trou ou microfissure). Pour leurs applications industrielles, ces couches minces doivent être supportées par des matériaux poreux possédant une stabilité mécanique et thermique (alumine, oxyde de zirconium, acier inoxydable). Le dépôt de film de membrane se fait par les techniques suivantes : dépôt chimique en phase vapeur, sol-gel ou par dépôt électrolytique.

### **3. MECANISME DE DIFFUSION DE L'HYDROGENE A TRAVERS LES FILMS DE PALLADIUM.**

La diffusion sélective de l'hydrogène dans le palladium est réalisée en plusieurs étapes (figure 1) :

- ◆ Adsorption : la molécule d'hydrogène  $H_2$  entre en contact avec le palladium et s'adsorbe en surface.
- ◆ Dissociation : le palladium catalyse la dissociation de la molécule adsorbée en rompant la liaison H-H, pour former de l'hydrogène monoatomique (H).
- ◆ Diffusion : l'hydrogène monoatomique, seul capable de traverser une couche dense de palladium, diffuse ensuite dans la maille cristalline en direction de la surface opposée.
- ◆ Recombinaison : une fois en surface, le palladium recombine l'hydrogène monoatomique en hydrogène moléculaire.



**Figure 1** : Etapes de diffusion sélective de l'hydrogène dans le palladium.

#### 4. RESISTANCE AU DEPOT DE CARBONE DES CATALYSEURS Ni/ZrO<sub>2</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> et Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de la résistance au dépôt de carbone des catalyseurs Ni5%/ZrO<sub>2</sub>, Ni5%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (17,5%) et Ni5%/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> testés pour le reformage sec du méthane (Eq.1) :

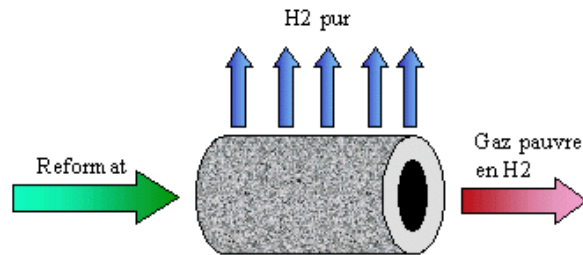


Les deux catalyseurs Ni5%/ZrO<sub>2</sub> et Ni5%/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> ont été étudiés dans le chapitre III dans d'autres conditions opératoires. Le catalyseur Ni5%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (17,5%) a été synthétisé à partir d'un support industriel, nous le comparerons dans ce chapitre aux deux supports préparés au laboratoire.

Deux types de réacteurs ont été utilisés : un réacteur membranaire et un réacteur traditionnel (dynamique différentiel). Dans le présent travail, nous avons utilisé une membrane de palladium préparée par dépôt électrolytique sur la surface externe d'un tube en acier inoxydable (support poreux type 316L (Mott Corp)) (figure 2 et 3).

Des tests catalytiques ont été réalisés pour les catalyseurs Ni/ZrO<sub>2</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (17,5%) et Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> dans le réacteur membranaire afin de déterminer leur résistance au dépôt de carbone ainsi que le type d'espèces carbonées déposées. Afin de clarifier l'effet de la suppression d'hydrogène au cours de la réaction, ces tests

catalytiques ont également été réalisés pour ces trois catalyseurs dans un réacteur traditionnel (dynamique différentiel). Ils ont été testés dans des conditions comparables. Le réacteur membranaire a été remplacé par un tube en acier inoxydable non poreux de dimensions identiques afin d'éviter les différences dues à la conductivité thermique du matériau et à sa géométrie.



**Figure 2** : Représentation schématique d'une Membrane



**Figure 3** : Membrane de palladium

Après 24h sous mélange réactionnel, les trois catalyseurs ont été examinés par microscopie électronique à balayage, et par diffraction des rayons X. Le carbone déposé a été quantifié par gravimétrie. Nous avons suivi la réactivité des espèces carbonées formées par hydrogénation à température programmée (HTP). Enfin, le carbone restant, après hydrogénation à 1073 K, a également été quantifié par gravimétrie. Les conditions opératoires optimales des tests catalytiques réalisés dans le réacteur membranaire sont les suivantes :

**Débit total du mélange réactionnel :**  $5,97.10^{-6}$  mol.s<sup>-1</sup>.

**Rapport gazeux CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> :** 1,9

**Débit d'extraction de l'hydrogène :** 0,223 mmol.s<sup>-1</sup>.

**Température de réaction :** 783 K.

**Temps de réaction :** 24 heures

#### 4.1 Analyse par gravimétrie (AG) :

Le dépôt de carbone, formé pendant le reformage du méthane par CO<sub>2</sub> dans les deux types de réacteurs, a été analysé par gravimétrie. La quantité de carbone formé est estimée grâce à l'augmentation de la masse du catalyseur après sa calcination sous air à 1173 K.

Le tableau 1, regroupe les résultats d'analyse par gravimétrie obtenus pour les solides catalytiques après 24 heures de fonctionnement dans le réacteur membranaire et après 24 heures de fonctionnement dans le réacteur traditionnel. Les conditions opératoires du réacteur traditionnel sont identiques à celles du réacteur membranaire, mais sans extraction d'hydrogène.

**Tableau 1 : Quantité de carbone déposé pour les catalyseurs après 24h sous mélange réactionnel dans le réacteur membranaire (RM) et dans le réacteur traditionnel (RT).**

Catalyseur	<b>RM</b>		<b>RT</b>	
	$\Delta m_{RM}$ (mg/g <sub>cat</sub> )	C <sub>h</sub> (%)(*)	$\Delta m_{RT}$ (mg/g <sub>cat</sub> )	C <sub>h</sub> (%)(*)
Ni/ZrO <sub>2</sub>	464	21	81	45
Ni/ZrO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub> (17,5%)	615	2	580	2
Ni/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	33	100	45	100

(\*) *Pourcentage de carbone hydrogéné à 1073 K déterminé par gravimétrie.*  
 $\Delta m$  ( mg/g<sub>cat</sub> ) : *Augmentation de masse du catalyseur.*

Il ressort des résultats que, dans le cas de catalyseurs Ni/ZrO<sub>2</sub>, l'extraction de l'hydrogène du milieu réactionnel accélère le dépôt de carbone sur la surface du catalyseur. Toutefois, aucune désactivation n'a été observée dans les deux réacteurs, malgré l'apparition progressive d'une importante chute de pression, lors du test du catalyseur Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>( 17% ) . Il faut noter que ce dernier présente un énorme dépôt de

carbone, d'ailleurs l'augmentation de la masse du catalyseur dans le réacteur membranaire et dans le réacteur traditionnel est égale respectivement à 615 et 580 mg/g<sub>cat</sub>. Ces résultats indiquent que, malgré le taux élevé de coke déposé, certains sites de nickel de surface sont restés libres. En outre, il est important de signaler que l'atmosphère réactionnel diffère pour les fractions de catalyseurs réparties le long du réacteur à lit fixe de longueur 5cm. Cette différence s'accroît lors de l'extraction de l'hydrogène (réacteur membranaire). Ainsi, dans les conditions utilisées, une plus grande quantité de carbone est déposée à la fin du lit catalytique. Cela est dû à la réaction de dismutation de CO (Eq. 2) qui a lieu dans cette zone.



Une récente étude du reformage sec du méthane, en présence du catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> dans un réacteur à lit catalytique fixe et dans un réacteur à lit fluidisé, a révélé que les performances catalytiques sont meilleures dans le lit fluidisé. En effet, le catalyseur testé dans le lit fixe présente un dépôt de carbone non uniforme, du au déroulement de la réaction de Boudouard (Eq.2) à la fin du lit catalytique [32]. Ces auteurs ont attribué la désactivation de ce catalyseur à la formation d'espèces de carbone moins réactives, due à l'appauvrissement de cette zone en CO<sub>2</sub> (rapport CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> inférieur à 1). Cette étude a été réalisée en utilisant un modèle de biogaz avec un rapport CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> égal à 1. Dans notre étude, l'excès de CO<sub>2</sub> dans le mélange réactionnel agit comme un "modérateur" de la réaction de Boudouard.

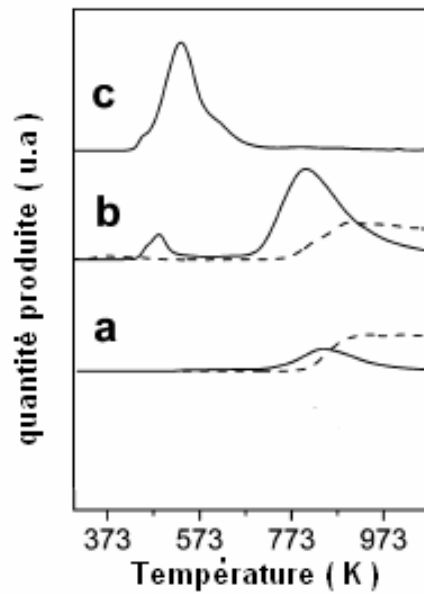
L'importance de la modélisation du comportement de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone lors du reformage a été mise en relief par les travaux de simulation du taux de carbone déposée sur les catalyseurs de nickel [33]. Ce type d'étude permet de mieux comprendre le rôle des paramètres influençant le dépôt de carbone. Dans ce cas, le taux de carbone déposé dépend fortement de la longueur du lit catalytique ainsi que de l'élévation de la pression partielle du méthane dans le flux du mélange réactionnel. Par ailleurs, Wurzel et coll.[34] ont également souligné dans leur étude l'amélioration des performances catalytiques lors du reformage du méthane par CO<sub>2</sub> dans un réacteur à lit fluidisé. Ils ont attribué cette meilleure performance à la baisse du taux de désactivation. Comme on peut le déduire des résultats du tableau 1, à l'exception des conditions

imposées par le fonctionnement du réacteur, le support utilisé pour disperser la phase métallique est un élément clé dans la prévention du dépôt de carbone. Dans le réacteur traditionnel, le catalyseur Ni/ZrO<sub>2</sub> présente un bon comportement catalytique : faible dépôt de carbone (l'augmentation de la masse 81 mg/g<sub>cat</sub>) correspondant à la formation d'espèces de carbone réactives, qui peuvent être complètement éliminées par hydrogénation. Cependant, l'extraction de l'hydrogène (réacteur membranaire), favorise le dépôt d'énormes quantités de carbone de faible réactivité, d'ailleurs l'augmentation de la masse déterminée par gravimétrie est de l'ordre de 464 mg/g<sub>cat</sub> . L'ajout de cérium au support ZrO<sub>2</sub> modifie le comportement catalytique des catalyseurs de nickel. Le solide Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>( 17%) favorise la formation de grandes quantités de coke dans les deux types de réacteurs (environ 60% en poids). Cependant, de faibles quantités d'espèces de carbone réactives (environ 4% en poids de l'échantillon), qui peuvent être facilement enlevées par hydrogénation, sont formées pour le catalyseur Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>.

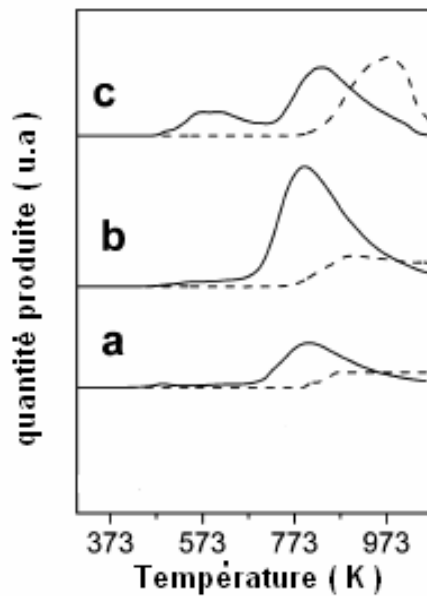
#### **4.2 Analyse par hydrogénation à température programmée (HTP) :**

Afin de savoir à quelle température l'hydrogénation du carbone déposé est possible et quel sont les espèces carbonées existantes à la surface du catalyseur , nous avons procédé à l'hydrogénation à température programmée (HTP) des catalyseurs usés, testés pendant 24 heures dans les deux types de réacteurs (membranaire et traditionnel). Les expériences ont été effectuées dans le domaine de températures 298-1073K (4K/min), sous une atmosphère de 10% d'hydrogène dilué dans de l'hélium pour un débit total de 50ml /min. Les profils de HTP obtenus sont consignés sur les figures 4 et 5.

En général, le principal produit d'hydrogénation est le méthane, bien que pour certains catalyseurs, du monoxyde de carbone a également été détecté. D'après leur réactivité avec l'hydrogène, deux types d'espèces carbonées hydrogénables ont été observés. L'espèce hautement réactive, hydrogène à une température inférieur à 623K, et qui donne lieu à la formation du méthane a été attribuée d'après la littérature au carbone amorphe nommé C<sup>β</sup>. Les interactions carbone-carbone, carbone - métal, et hydrogène – carbone sont présentes dans La structure amorphe de cette espèce. Ce type de carbone peut comprendre plusieurs sous-espèces, qui diffèrent dans leur mobilité [35]. Au-dessus de 673 K, le carbone graphitiques (C γ), de faible réactivité réagit avec l'hydrogène pour produire du méthane, mais en fonction des caractéristiques du support utilisé, il peut également produire du monoxyde de carbone.



**Figure 4** : Profils HTP pour les catalyseurs après 24 heures travail dans le réacteur traditionnel : (a) Ni/ZrO<sub>2</sub> (b) Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (17,5%) (c) Ni/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>.



**Figure 5** : Profils HTP pour les catalyseurs après 24 heures travail dans le réacteur membranaire: (a) Ni/ZrO<sub>2</sub> (b) Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (17,5%) (c) Ni/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>

Les profils HTP obtenus pour les catalyseurs testés dans le réacteur traditionnel, révèlent une importante différence de comportement entre les échantillons de nickel étudiés. Cela est dû aux différentes propriétés des oxydes utilisés comme support. Les catalyseurs Ni/ZrO<sub>2</sub> et Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>( 17%) donnent lieu principalement à la formation de l'espèce de carbone C<sup>γ</sup>, qui, à haute température (au-dessus de 773 K) forme du monoxyde de carbone. La production de CO continue à des températures supérieures à 1073 K. Contrairement au catalyseur non promu, la présence de l'ajout CeO<sub>2</sub> stabilise certains atomes de carbone C<sup>β</sup> dans le catalyseur Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>( 17%). La production d'une certaine quantité de monoxyde de carbone durant l'hydrogénation à haute température est due à la réduction du support, à un certain degré. La réductibilité de ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, et de l'oxyde mixte Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> est liée à l'abondance de l'oxygène mobile dans leur structure et leur capacité à le libérer [36,37]. Un comportement complètement différent est observé pour le catalyseur Ni/ Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, pour lequel l'unique espèce de carbone formée est l'espèce hautement réactive C<sup>β</sup>. Ce résultat est en parfait accord avec l'analyse gravimétrique après HTP (taux de carbone hydrogéné C<sub>h</sub> égal à 100%) (tableau 1).

La répartition des espèces de carbone hydrogénées est différente pour les échantillons testés dans le réacteur membranaire. La tendance générale, est la transformation de l'espèce C<sup>β</sup> en C<sup>γ</sup>. Le carbone de type C<sup>β</sup> apparaît uniquement pour le catalyseur Ni/ Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, pour lequel une quantité de monoxyde de carbone CO est également observé à haute température (au-dessus de 873K). Le monoxyde de carbone formé résulte de la réaction du carbone C<sup>γ</sup> avec de l'oxygène libéré par le support. Pour le reste des catalyseurs, la quantité d'espèces C<sup>γ</sup> augmente considérablement, dans certains cas, au détriment de l'espèce de carbone plus réactive C<sup>β</sup>. En effet les taux de carbone hydrogéné après HTP pour les catalyseurs Ni/ZrO<sub>2</sub> et Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>( 17%) sont respectivement 21% et 2% (tableau 1).

Contrairement au catalyseur Ni/ZrO<sub>2</sub>, une forte tendance au dépôt de carbone est observée pour le catalyseur Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>( 17%) testé dans le réacteur traditionnel. L'ajout de CeO<sub>2</sub> comme promoteur des catalyseurs de reformage, améliore l'activité catalytique. Cependant les catalyseurs supportés par l'oxyde de cérium, présentent généralement, de très faible activités pour cette réaction [37-39]. L'utilisation de

supports en mesure de fournir une source d'oxygène (en favorisant l'activation de CO<sub>2</sub> par les intermédiaires carbonate-, Bicarbonate-, et / ou formiate ou par stockage / libération d'oxygène par le biais d'un processus d'oxydo-réduction) ouvre des chemins de substitution pour la réaction, en permettant un mécanisme bifonctionnel [40-44]. Toutefois, les catalyseurs supportés par CeO<sub>2</sub>, ainsi que les catalyseurs modifiés par cet oxyde par imprégnation présentent un comportement typique: après une période initiale d'activité élevée, une forte dégradation des performances catalytiques est observée pour le reformage sec du méthane [38,45, 46]. Les Propriétés oxydo-réductrices de l'oxyde de cérium et la forte mobilité de l'oxygène de la structure sont probablement les facteurs qui permettent d'obtenir une activité catalytique initiale élevée. Les conditions opératoires de la réaction entraînent probablement une perte de la capacité de stockage et de libération d'oxygène du support.

La conception de supports possédant une mobilité élevée de l'oxygène ainsi qu'une stabilité chimique sous les conditions opératoires a été proposée comme clé pour l'obtention de systèmes catalytiques très actifs et stables pour le reformage sec du méthane [39,45]. Les expériences d'échange isotopique entre l'oxyde et l'oxygène <sup>18</sup>O<sub>2</sub>

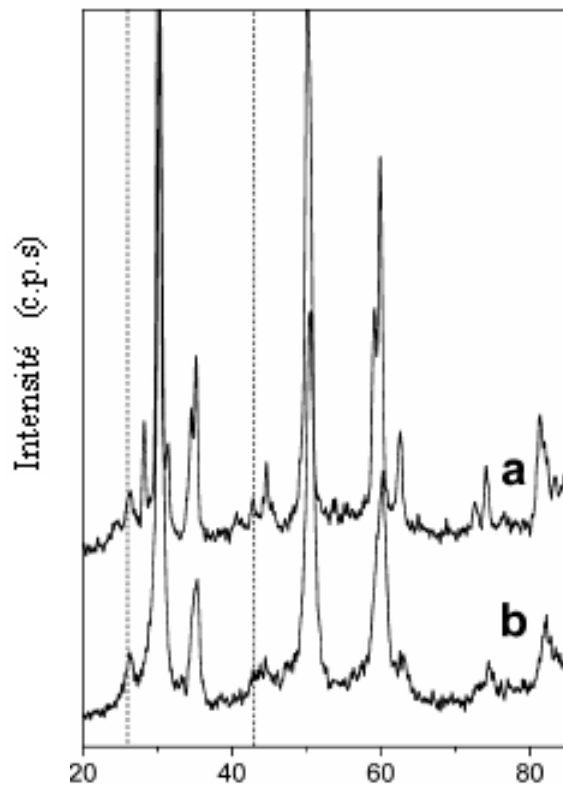
en phase gazeuse, ont révélé que le support Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> possède la plus élevée mobilité d'oxygène comparé au oxydes pur, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> et au support ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>.

Balducci et coll.[47] ont réalisé une étude théorique de simulation sur un modèle atomique d'une solution solide CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Cette étude a révélé que l'augmentation de la capacité de stockage d'oxygène de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, comparé à l'oxyde de cérium pur peut être attribuée à l'insertion des ions de zirconium dans la structure du cérium. Cette insertion abaisse l'énergie de réduction Ce<sup>+4</sup> / Ce<sup>+3</sup> à la surface et accroît la tendance de l'oxygène vacants à se libérer. Par ailleurs, le comportement des catalyseurs vis a vis du dépôts de carbone, dépend de la structure cristalline du support. L'analyse par Diffraction des rayons X (DRX) de l'échantillon supporté par l'oxyde mixte préparé par microémulsion (chapitre 2), montre la présence d'une seule phase Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> cubique. Nagai et coll.[48] ont récemment étudié la structure d'un oxyde mixte CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> possédant le même rapport atomique. Ces auteurs ont conclu que l'arrangement dans cet oxyde à l'échelle atomique est le principal facteur déterminant la capacité de stockage

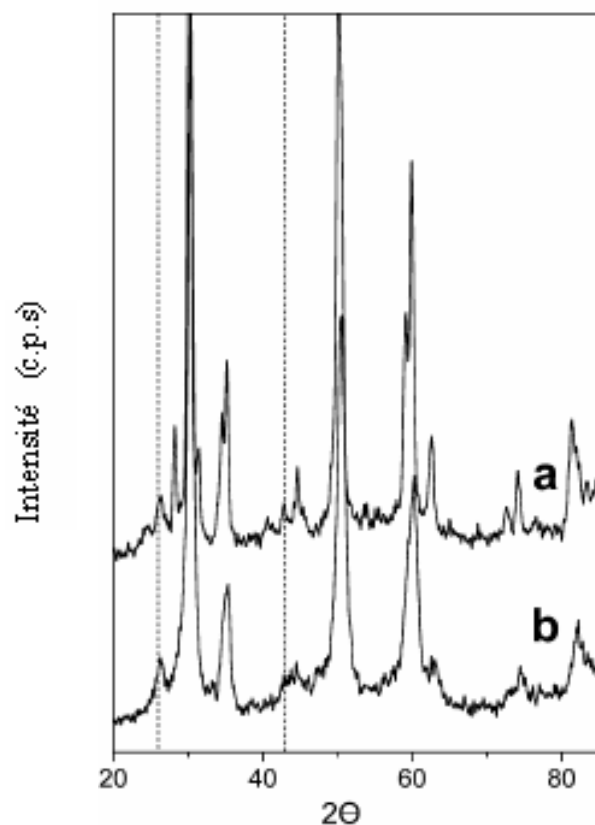
d'oxygène (OSC) dans ce type de matériau. L'oxyde mixte présente une capacité de stockage d'oxygène (OSC) beaucoup plus élevée que celles des phases  $\text{CeO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  séparées.

### 4.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).

Après 24 h sous mélange réactionnel dans les deux types de réacteurs (membranaire et traditionnel), les catalyseurs usés, ont également été examinés par DRX. Les diffractogrammes obtenus pour tous les échantillons sont consignés dans les figures (6, 7 et 8).



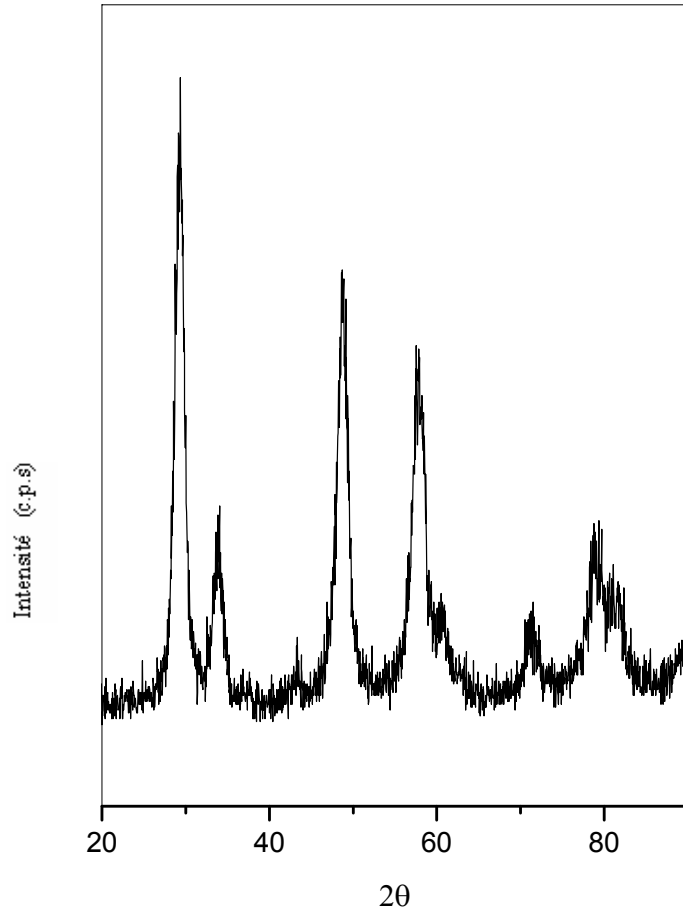
**Figure 6** : Spectre DRX du catalyseur  $\text{Ni/ZrO}_2$  après 24 heures sous mélange réactionnel : (a) réacteur membranaire (b) réacteur traditionnel. (Lignes pointillées) diffraction des fibres de carbone.



**Figure 7** : Spectre DRX du catalyseur Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(17%) après 24 heures sous mélange réactionnel : (a) réacteur membranaire (b) réacteur traditionnel. (Lignes pointillées) diffraction des fibres de carbone.

Les catalyseurs Ni/ZrO<sub>2</sub> et Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(17%) (figures 6 et 7) présentent des pics correspondant aux angles de diffraction  $2\theta$  (26 ° et 46 °), attribués aux nanofibres de carbone. Ce résultat est en parfait accord avec les mesures de gravimétrie consignées dans le tableau 1. Ces pics sont observés pour les échantillons présentant une augmentation de poids élevée, après réaction [49,50]. Dans le cas de l'échantillon Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(17%), les signaux correspondant à ces fibres de carbone sont présents après utilisation dans la membrane et dans le réacteur traditionnel. Par ailleurs, nous constatons une modification de certaines structures de support après réaction. La phase

monoclinique du support  $ZrO_2$  se transforme en phase tétragonale après le test catalytique réalisé dans le réacteur traditionnel.



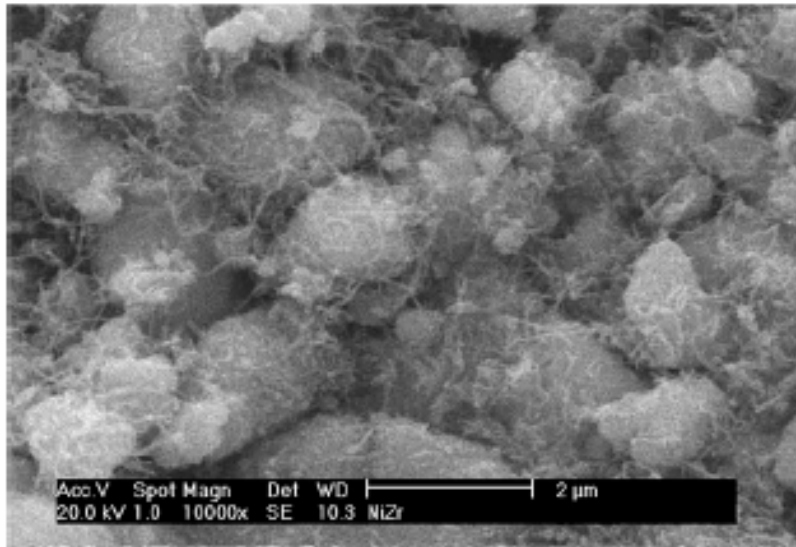
**Figure 8** : Spectre DRX du catalyseur  $Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  après 24 heures sous mélange réactionnel.

Par ailleurs, nous constatons une modification de certaines structures de support après réaction. La phase monoclinique du support  $ZrO_2$  se transforme en phase tétragonale après le test catalytique réalisé dans le réacteur traditionnel. Le catalyseur  $Ni/ZrO_2$  donne lieu à la formation de fibres de carbone que dans le cas du réacteur membranaire. Cependant, le diffractogramme du catalyseur  $Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  (figure 8) ne présente aucun pic de nanofibres de carbone. La structure du support  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  est

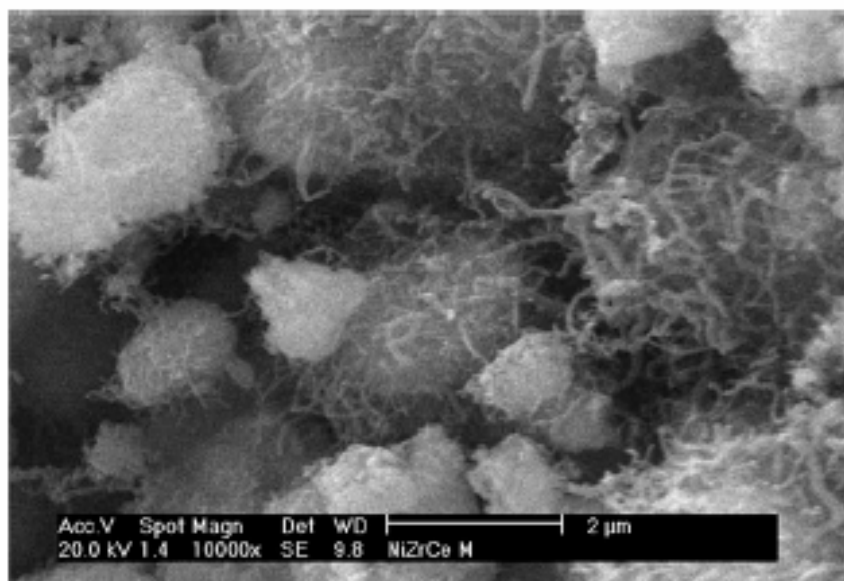
restée intact, puisque le diffractogramme obtenu après réaction (figure 6) est identique au diffractogramme du catalyseur frais (chapitre II).

#### **4.4 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB):**

Les résultats concernant la présence de fibres de carbone ont été confirmés par l'analyse des échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies MEB ont donné des preuves directes de la nature des structures de filaments de carbone formées sur la surface des différents catalyseurs. Les figures 9 et 10 illustrent les micrographies obtenues respectivement pour les catalyseurs Ni/ZrO<sub>2</sub> et Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(17%) après 24 h de fonctionnement dans le réacteur membranaire. Pour ces échantillons, la surface est couverte de filaments de carbone déposés d'une façon homogène, probablement parce que ces catalyseurs possèdent une forte tendance à la formation de coke.

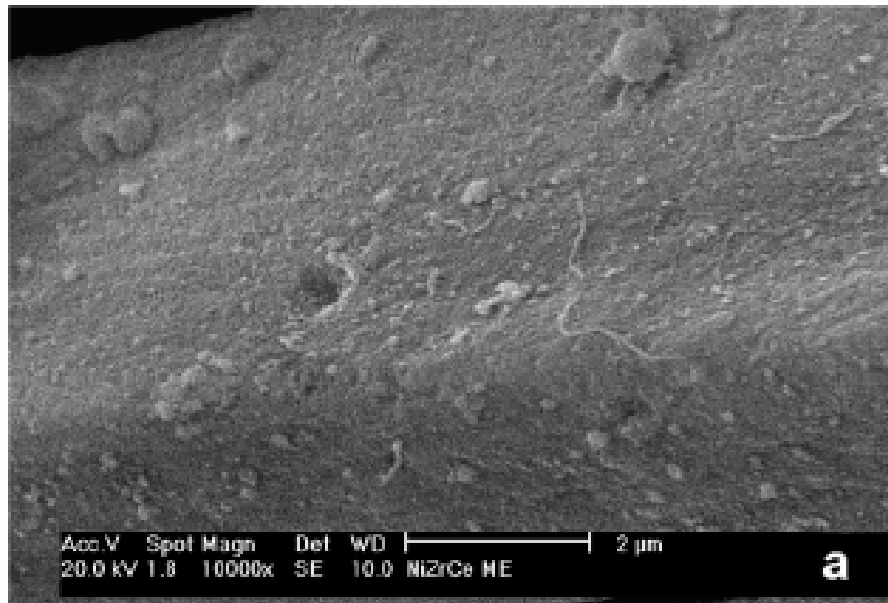


***Figure 9*** : Image MEB du catalyseur Ni/ZrO<sub>2</sub> après 24 heures sous mélange réactionnel dans le réacteur membranaire.



***Figure 10*** : Image MEB du catalyseur Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(17%) après 24 heures sous mélange réactionnel dans le réacteur membranaire.

Par ailleurs, un aspect complètement différent a été observé dans le cas du catalyseur Ni/ Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. En effet nous avons constaté que la majorité de la surface de cet échantillon ne contenait pas de carbone (figure 11a). Toutefois, nous signalons la présence de petites quantités de ZrO<sub>2</sub> séparées qui ne font pas partie de la structure de l'oxyde mixte Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (Agrégat). Ces petites particules, sur lesquels certaines fibres de carbone se sont formées, ne constituent probablement qu'une très petite portion de l'ensemble du catalyseur. En effet, elles n'ont pas été détectées par diffraction des rayons (DRX), et l'augmentation de la masse correspondant à ces structures de carbone est négligeable (figure 11b).



***Figure 11*** : Image MEB du catalyseur Ni/  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  après 24 heures sous mélange réactionnel dans le réacteur membranaire. (a) surface des particules catalytiques ; (b) détail d'une particule couverte de  $ZrO_2$  contenant des nanofibres de carbone.

La ségrégation de surface de  $ZrO_2$  dans ce type d'oxydes mixtes a été décrite précédemment par Hori et coll. [51]. Les fibres de carbone formés à la surface des catalyseurs de nickel supportés, réagissent faiblement avec l'hydrogène mais ils peuvent être gazéifiées et éliminées par oxydation avec  $CO_2$  [50]. Des études cinétique sur le catalyseur de nickel ont révélé que l'adsorption et la décomposition de  $CH_4$  sur les particules de Ni est une étape réactionnelle rapide et réversible [52]. La dissociation de  $CO_2$  est également rapide, mais La recombinaison du carbone adsorbé et des espèces d'oxygène a été proposé comme l'étape limitant la vitesse de réaction. En dépit de l'excès de  $CO_2$  utilisé dans le mélange réactionnel, la vitesse de dépôt de carbone dans certains catalyseurs testés en réacteur membranaire est plus rapide que son élimination par oxydation avec le dioxyde de carbone. Cette situation conduit finalement à l'accumulation d'énormes quantités de fibres de carbone. D'autre part, le catalyseur de nickel supporté par l'oxyde mixte  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  affiche un comportement exemplaire, même dans les conditions sévères de la réaction. Son pouvoir à garder sa surface libre de fibres de carbone semble être due à sa capacité à libérer continuellement de l'oxygène supplémentaire de son réseau.

## 5. CONCLUSION.

Les catalyseurs  $Ni/ZrO_2$ ,  $Ni/ZrO_2-CeO_2$  (17,5%) et  $Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  ont été testés pour le reformage sec du méthane dans deux types de réacteurs: un réacteur membranaire et un réacteur traditionnel (dynamique différentiel), afin de déterminer leur résistance au dépôts de carbone ainsi que le types d'espèces carbonées déposées. ces catalyseurs usés (après 24h sous mélange réactionnel), ont été examinés par AG, HTP, DRX et MEB.

♦ L'analyse de carbone par gravimétrie, a révélé que dans le cas du catalyseurs  $Ni/ZrO_2$ , l'extraction de l'hydrogène du milieu réactionnel (réacteur membranaire) favorise le dépôt d'énormes quantités de carbone de faible réactivité, d'ailleurs l'augmentation de la masse est de l'ordre de 464 mg/g<sub>cat</sub>. Cependant dans le réacteur traditionnel (dynamique différentiel), ce même catalyseur présente un bon comportement catalytique : faible dépôt de carbone correspondant à la formation d'espèces de carbone réactives. Le solide  $Ni/ZrO_2-CeO_2$  (17%) favorise la formation de grandes quantités de

coke dans les deux types de réacteurs (environ 60% en poids). Une faibles quantités d'espèces de carbone réactives (environ 4% en poids de l'échantillon), qui peut être facilement enlevée par hydrogénation, est formée pour le catalyseur Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>.

◆ Les profils HTP obtenus pour les catalyseurs testés dans le réacteur traditionnel, révèlent une importante différence de comportement entre les échantillons de nickel étudiés. Cela est dû aux différentes propriétés des oxydes utilisés comme support. Les catalyseurs Ni/ZrO<sub>2</sub> et Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(17%) donnent lieu principalement à la formation de l'espèce de carbone C<sup>γ</sup>, qui, à haute température (au-dessus de 773 K) forme du monoxyde de carbone. Un comportement complètement différent est observé pour le catalyseur Ni/ Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, pour lequel l'unique espèce de carbone formée est l'espèce hautement réactive C<sup>β</sup>. La répartition des espèces de carbone hydrogénées est différente pour les échantillons testés dans le réacteur membranaire. La tendance générale, est la transformation de l'espèce C<sup>β</sup> en C<sup>γ</sup>. Le carbone de type C<sup>β</sup> apparaît uniquement pour le catalyseur Ni/ Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, pour lequel une quantité de monoxyde de carbone CO est également observé à haute température (au-dessus de 873K). Pour le reste des catalyseurs, la quantité d'espèces C<sup>γ</sup> augmente considérablement, dans certains cas, au détriment de l'espèce de carbone plus réactive C<sup>β</sup>.

◆ Les diffractogrammes obtenus par DRX pour les échantillons Ni/ZrO<sub>2</sub> et Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(17%) montre la présence des pics attribués aux nanofibres de carbone. Dans le cas de l'échantillon Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(17%), les signaux correspondant à ces fibres de carbone sont présents après sont utilisation dans la membrane et dans le réacteur traditionnel. La phase monoclinique du support ZrO<sub>2</sub> se transforme en phase tétragonale après le test catalytique réalisé dans le réacteur traditionnel. Le catalyseur Ni/ZrO<sub>2</sub> donne lieu à la formation de fibres de carbone que dans le cas du réacteur membranaire. Cependant, le diffractogramme du catalyseur Ni /Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> ne présente aucun pic de nanofibres de carbone. La structure du support Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> est restée intact, puisque le diffractoramme obtenu après réaction est identique au diffractogramme du catalyseur frais.

◆ Les micrographies MEB ont donné des preuves directes de la nature des structures de filaments de carbone formés sur la surface des différents catalyseurs. Pour les catalyseurs Ni/ZrO<sub>2</sub> et Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(17%) après 24 h de fonctionnement dans le réacteur membranaire, la surface est couverte de filaments de carbone déposés d'une

façon homogène. Par ailleurs, un aspect complètement différent a été observé dans le cas du catalyseur Ni/  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ . En effet nous avons constaté que la majorité de la surface de cet échantillon ne contenait pas de carbone. Toutefois, nous signalons la présence de petites quantités de  $ZrO_2$  séparés qui ne font pas partie de la structure de l'oxyde mixte  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ . Ces petites particules, sur lesquels certaines fibres de carbone se sont formées, ne constituent probablement qu'une très petite portion de l'ensemble du catalyseur. En effet, elles n'ont pas été détectées par diffraction des rayons (DRX).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- [1] S. P. Goff, S. I. Wang, *Chem. Eng. Prog.*, (1987) 46.
- [2] M. C. Bradford, M. A. Vannice, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 41(1999)1.
- [3] L. Paturzo, F. Gallucci, A. Basile, G. Vitulli and P. Pertici. *Catal. Today*, 82 (1-4) (2003) 57.
- [4] B. S. Liu, L. Z. Gao, C. T. Au. *Appl. Catal. A: Gen.*, 235 (2002) 193.
- [5] A. K. Prahbu, S. T. Oyama. *J. Membr. Sci.*, 176 (2000) 233.
- [6] S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, T. Matsuda and E. Kikuchi. *Appl. Catal.*, 67 (1) (1990) 223.
- [7] T. Ioannides, X. E. Verykios. *Catal. Lett.* 36 (1996) 165.
- [8] A. Basile and L. Paturzo. *Catal. Today*, 67 (1-3) (2001) 55.
- [9] J. Múnera, S. Irusta, L. Cornaglia, E. Lombardo. *Appl. Catal. A. Gen.*, 245 (2003) 383.
- [10] E. Kikuchi. *Catal. Today*, 56 (2000) 97.
- [11] Y-M. Lin, S.-L. Liu, C.-H. Chiang, Y.T. Chu. *Catal. Today*, 82 (1-4) (2003) 127.
- [12] S. Kim, G. R. Gavalas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34(1995)168.
- [13] T. Ioannides, X. E. Verykios, *Catal. Lett.*, 36(1996)165.
- [14] M. Tsapatsis, G. R. Gavalas, *J. Membr. Sci.*, 87(1994)281.
- [15] S. Jiang, Y. Yan, G. R. Gavalas, *J. Membr. Sci.*, 103(1995)211.
- [16] G. R. Gavalas, C. E. Megriss, S. W. Nam, *Chem. Eng. Sci.*, 44(1989)1829.
- [17] T. Okubo, H. Inoue, *J. Membr. Sci.*, 42(1989)109.
- [18] T. Okubo, H. Inoue, *AIChE J.*, 35(1989)845.
- [19] H. Y. Ha, S. W. Nam, S-A. Hong, W. K. Lee, *J. Membr. Sci.*, 85(1993)279.
- [20] B-K. Sea, M. Watanabe, K. Kusakabe, S. Morooka, S-S. Kim, *Gas Sep. Purif.*,

10(1996)187.

- [21] S. Morooka, S. S. Kim, S. Yan, K. Kusakabe, M. Watanabe, *Int. J. Hydrogen Energy*, 21(1996)183.
- [22] S. Yan, H. Maseda, K. Kusakabe, S. Morooka, *Ind. Eng. Chem.Res.*, 33(1994)2096.
- [23] S. Kitao, M. Asaeda, *Key Eng. Mater.*, 61(1991)267.
- [24] R. S. A. de Lange, J. H. A. Hekkink, K. Kiezer, A. J. Burggraaf, *Key Eng. Mater.*, 61(1991)77.
- [25] R. M. de Vos, H. Verweij, *Science*, 279(1998)1710.
- [26] A.K. Prabhu, S.T. Oyama, *Chem. Lett.*, (1999)213.
- [27] S-E. Nam, K-H, Lee, *J. Membr. Sci.*, 170(2000)91.
- [28] B. McCool, G. Xomeritakis, Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.*, 161(1999)67.
- [29] S. Morooka, S. Yan, S. Yokoyama, K. Kusakabe, *Sep. Sci. Techno.*, 30(1995)2877.
- [30] S. Uemiya, T. Matsuda, E. Kikuchi, *J. Membr. Sci.*, 56(1991)315.
- [31] P. P. Mardilovich, Y. She, Y. H. Ma, M-H, Rei, *AIChE J.*, 44(1998)310.
- [32] A. Effendi, K. Hellgardt, Z.-G. Zhang, T. Yoshida, *Catal. Commun.* 4(2003) 203.
- [33] G.F. Froment, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 163 (2000) 147.
- [34] T. Wurzel, S. Malcus, L. Mleczko, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 3955.
- [35] T. Koerts, M.J.A.G. Deelen, R.A. van Santen, *J. Catal.* 138 (1992) 101.
- [36] H. Vidal, J. Kaspar, M. Pijolat, G. Colon, S. Bernal, A. Cordón, V. Perrichon, F. Fally, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 75.
- [37] H.S. Roh, K.-W. Jun, W.-S. Dong, J.-S. Chang, S.-E. Park, Y.-I. Joe, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 181 (2002) 137.
- [38] J.A. Montoya, E. Romero-Pascual, C. Gimón, P. del Angel, A. Monzón, *Catal. Today* 62 (2000) 71.
- [39] F.B. Noronha, E.C. Fendley, R.R. Soares, W.E. Alvarez, D.E. Resasco, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 21.
- [40] J.H. Bitter, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal.* 171 (1997) 279.
- [41] P. Ferreira-Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, J.A. Anderson, A. Guerrero-Ruiz, *Appl. Catal. A: Gen.* 202 (2000) 183.
- [42] Z. Zhang, X.E. Verykios, S.M. MacDonald, S. Affrossman, *J. Phys.Chem.* 100 (1996) 744.
- [43] J.H. Bitter, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal.* 176 (1998) 93.

- [44] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Appl. Catal. A: Gen.* 151 (1997) 223.
- [45] S. Menad, P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *Catal. Lett.* 89 (1–2) (2003) 63.
- [46] S. Wang, G.Q. Lu, *Appl. Catal. B: Environ.* 19 (1998) 267.
- [47] G. Balducci, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, M.S. Islam, *J. Phys. Chem. B* 102 (3) (1998) 557.
- [48] Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda, M. Sugiera, *Catal. Today* 74 (2002) 225.
- [49] S. Wang, *Energy Fuels* 12 (1998) 248.
- [50] S. Takenaka, E. Kato, Y. Tomikubo, K. Otsuka, *J. Catal.* 219 (2003) 176.
- [51] C.E. Hori, H. Permana, K.Y. Simon Ng, A. Brenner, K. More, K.M. Rahmoeller, D. Belton, *Appl. Catal. B: Environ.* 18 (1998) 105.
- [52] Y. Schuurman, V.C.H. Kroll, P. Ferreira-Aparicio, C. Mirodatos, *Catal. Today* 38 (1997) 129.

# **CONCLUSION GENERALE**

## ***CONCLUSION GENARALE***

Nous avons préparé les trois séries de catalyseurs suivantes : La série 1 ( $\text{Ru}1\%/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2(x\%)$ ) et  $\text{Ru}5\%/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2(x\%)$  ;  $x=0, 1.5$  et  $3.5$ ), la série 2 ( $\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2(x\%)$  ;  $x=0, 5$  et  $10$ ) et la série 3 ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ;  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ;  $\text{Mo-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{MoO}_3$ ).

**1-a.** Les séries 1 et 2 ont été caractérisées par analyse chimique (ICP), mesures BET, diffraction des rayons X (DRX), chimisorption d'hydrogène et échange isotopique de l'oxygène. Les résultats d'analyses, effectuées sur ces deux séries ont conduit aux principales observations suivantes :

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

◆ Pour ces catalyseurs, la surface spécifique diminue légèrement avec l'augmentation du pourcentage de cérium. Une grande diminution est observée quand le support est préparé par microémulsion. Ceci est dû certainement à une augmentation de la cristallinité. L'augmentation de la charge de ruthénium favorise une légère baisse de la surface spécifique pour tous les catalyseurs à base de Ru.

◆ Les spectre DRX montrent surtout les pics de la phase  $\text{ZrO}_2$  tétragonale. Aucun pic de diffraction correspondant à l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  n'a été détecté. Ceci indique que l'oxyde promoteur est bien dispersé sur la surface de  $\text{ZrO}_2$ . Les diffractogrammes des catalyseurs supportés par l'oxyde préparé par microémulsion  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  révèlent la présence de la structure cubique correspondant à l'oxyde mixte  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ . Les deux importants pics de diffraction correspondant à l'oxyde de ruthénium  $\text{RuO}$  sont observés à  $2\theta$  égale à  $40.6^\circ$  et  $54.3^\circ$ . Ces pics sont plus intenses pour les catalyseurs chargés à 5% en ruthénium. Le plus important pic de diffraction attribué à l'oxyde de Nickel  $\text{NiO}$  est observé à  $2\theta$  égale à  $43^\circ$ .

◆ Excepté pour le catalyseur supporté par l'oxyde  $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ , la quantité d'hydrogène adsorbée est similaire pour le reste des catalyseurs possédant la même charge de métal. La dispersion métallique varie très peu pour le catalyseur supporté par la zircone et les catalyseurs promus par le cérium. Une meilleure dispersion des particules du métal est favorisée sur l'oxyde mixte  $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$  préparé par microémulsion. Le plus faible diamètre des particules est observé pour les catalyseurs supportés par ce même oxyde mixte.

◆ Les résultats obtenus lors de l'échange isotopique entre les oxydes préparés et l'oxygène  $^{18}O_2$  dans la phase gazeuse ont révélé que la mobilité de l'oxygène est plus élevée pour le catalyseur  $Ni5\%/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  en comparaison avec celle des catalyseurs  $Ni5\%/ZrO_2$  et  $Ni5\%/ZrO_2-CeO_2(10\%)$ . La mobilité de l'oxygène est plus élevée pour le support  $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$  préparé par microémulsion en comparaison avec celle du support  $ZrO_2$ .

**1.b.** Les catalyseurs de la série 3 ont été caractérisés par analyse chimique (ICP), réduction à température programmée (TPR) et par réaction de carburation à température programmée (TPRC). Les conclusions sont les suivantes :

◆ La réduction de  $MoO_3$  en espèce  $Mo$  sous hydrogène passe par deux étapes : La première de  $MoO_3$  vers  $MoO_2$ , la seconde étape consiste à la réduction de  $MoO_2$  vers  $Mo$ . Dans le cas du catalyseur massif un seul pic de réduction a été observé à 1073 K. Pour les catalyseurs supportés par l'alumine le molybdène est totalement réduit à 1073 K en passant par les deux étapes citées précédemment. Pour le catalyseur  $Mo-Ni / Al_2O_3$  l'augmentation de la consommation de  $H_2$  dans le second pic correspond à la quantité nécessaire pour réduire  $Ni^{2+}$  présent dans le catalyseur.

◆ La réaction de carburation à température programmée montre que la carburation de  $MoO_2$  a lieu simultanément avec la réduction de  $Mo^{4+}$  en  $Mo^0$ . La décomposition du méthane a été observée à 975 K pour les catalyseurs monométallique  $Ni/Al_2O_3$  et  $Mo/Al_2O_3$ . Une diminution de la température de réduction- carburation (décomposition de

méthane) pour le catalyseur bimétallique Mo-Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indique l'existence d'un effet de synergie entre les deux métaux Mo et Ni.

2. Nous avons testé les trois séries de catalyseurs préparées pour le reformage sec du méthane.

2-a. Pour la série 1, les conclusions sont les suivantes :

◆ Pour les catalyseurs de la série 1 chargés à 1% en ruthénium nous avons constaté que les catalyseurs Ru1%/ZrO<sub>2</sub> et Ru1%/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> sont relativement stables dans le temps. Pour les catalyseurs Ru1%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(1.5%) et Ru1%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(3.5%) une désactivation est clairement observée à partir de la quatrième heure de travail. Les performances catalytiques de ce solide modifié par l'ajout de cérium par imprégnation diminuent lentement en fonction du temps. Ces catalyseurs, affichent une légère hausse de l'activité initiale accentuée par le pourcentage de CeO<sub>2</sub>. Ce comportement est généralement observé pour les catalyseurs supportés par l'oxyde de cérium, pour lequel une chute de l'activité initiale est observée. Cette différence, entre les propriétés catalytiques des solides, serait due aussi à la bonne dispersion de la phase métallique Ru<sup>0</sup> observée sur la phase cubique Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, par rapport aux autres supports.

◆ Pour les catalyseurs chargés à 5%, le seul solide relativement stable dans le temps est le catalyseur Ru5%/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. Le cérium imprégné n'améliore guère les performances du solide de base Ru5%/ZrO<sub>2</sub>. La conception de supports possédant une mobilité élevée de l'oxygène ainsi qu'une stabilité chimique sous les conditions opératoires a été proposée comme clé pour l'obtention de systèmes catalytiques très actifs et stables pour le reformage sec du méthane.

◆ L'étude comparative des catalyseurs de la série 1 a permis de constater que d'après les résultats obtenus lors du reformage sec du méthane, le support joue un rôle important surtout pour les catalyseurs chargés à 1% en ruthénium. Pour les échantillons chargés à 5% de ruthénium, possédant des tailles de particules plus grandes que celle des catalyseurs à 1% en Ru, l'effet du support est beaucoup moins prononcé. L'utilisation de supports en mesure d'activer les molécules de CO<sub>2</sub> est favorisée lorsque la surface de contact entre le métal et le support est plus élevée. Ceci est favorisé par les petites

particules métalliques. L'analyse par chimisorption de nos solides catalytiques nous a permis de déduire que la taille de particule de la phase active est plus petite pour les échantillons chargés à 1% en ruthénium.

**2-b.** L'étude de la série 2 a mené aux conclusions suivantes :

◆ Excepté pour le catalyseur promu à 5% en cérium, l'activité catalytique (évaluée pour CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) augmente avec le pourcentage de cérium, elle est influencée par la méthode de préparation du support. Le comportement des catalyseurs supportés modifiés par CeO<sub>2</sub> dépend de la structure du support. Le catalyseur Ni5%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (10%) donne lieu à une quantité assez importante de carbone déposé. Par contre le catalyseur Ni5%/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> affiche un comportement exemplaire : faible dépôt de carbone . Le choix d'un support doté d'une capacité d'échange d'oxygène élevée a permis de diminuer considérablement le carbone déposé.

**2-c.** L'étude de la série 3 a permis de conclure que :

La formation de carbures de molybdène semble améliorer l'activité catalytique. L'activité du méthane augmente pour les catalyseurs de molybdène ayant subi un traitement de carburation. Le rapport élevé de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (converti) observé pour les catalyseurs ayant subi une TPR par rapport aux échantillons après carburation est probablement une conséquence de la facilité d'oxydation métallique Mo à l'oxyde MO<sub>3</sub> par rapport au carbures de molybdène. La formation de carbures ne désactive pas le catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> même si une grande quantité de carbone s'est certainement déposée dans le catalyseur pendant le traitement de carburation avec le méthane. Ces espèces carbonées générées à la surface du nickel par décomposition du méthane sont probablement accumulées dans le support.

**3.** Les catalyseurs Ni/ZrO<sub>2</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (17,5%) et Ni/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> ont été testés pour le reformage sec du méthane dans deux types de réacteurs: un réacteur membranaire et un réacteur traditionnel (dynamique différentiel). afin de déterminer leur

résistance au dépôts de carbone ainsi que le types d'espèces carbonés déposées, ces catalyseurs usés (après 24h sous mélange réactionnel), ont été examinés par AG, HTP, DRX et MEB. Les principales observations sont :

♦ L'analyse de carbone par gravimétrie, a révélé que dans le cas du catalyseurs Ni/ZrO<sub>2</sub>, l'extraction de l'hydrogène du milieu réactionnel (réacteur membranaire) favorise le dépôt d'énormes quantités de carbone de faible réactivité. Cependant dans le réacteur traditionnel (dynamique différentiel), ce même catalyseur présente un bon comportement catalytique : faible dépôt de carbone correspondant à la formation d'espèces de carbone réactives. Le solide Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>( 17%) favorise la formation de grandes quantités de coke dans les deux types de réacteurs (environ 60% en poids). Une faible quantité d'espèces de carbone réactives (environ 4% en poids de l'échantillon), qui peut être facilement enlevée par hydrogénation, est formée pour le catalyseur Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>.

♦ Les profils HTP obtenus pour les catalyseurs testés dans le réacteur traditionnel, révèlent une importante différence de comportement entre les échantillons de nickel étudiés. Les catalyseurs Ni5%/ZrO<sub>2</sub> et Ni5%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>( 17%) donnent lieu principalement à la formation de l'espèce de carbone C<sup>γ</sup>, qui, à haute température (au-dessus de 773 K) forme du monoxyde de carbone. Un comportement complètement différent est observé pour le catalyseur Ni5%/ Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, pour lequel l'unique espèce de carbone formée est l'espèce hautement réactive C<sup>β</sup>. La répartition des espèces de carbone hydrogénées est différente pour les échantillons testés dans le réacteur membranaire. La tendance générale, est la transformation de l'espèce C<sup>β</sup> en C<sup>γ</sup>. Le carbone de type C<sup>β</sup> apparaît uniquement pour le catalyseur Ni/ Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, pour lequel une quantité de monoxyde de carbone CO est également observée à haute température (au-dessus de 873K).

♦ Les diffractogrammes obtenus par DRX pour les échantillons Ni5%/ZrO<sub>2</sub> et Ni5%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(17%) montrent la présence des pics attribués aux nanofibres de carbone. Dans le cas de l'échantillon Ni5%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(17%), les signaux correspondant à ces fibres de carbone sont présents après son utilisation dans la membrane et dans le réacteur traditionnel. La phase monoclinique du support ZrO<sub>2</sub> se transforme en phase

tétraгонаle après le test catalytique réalisé dans le réacteur traditionnel. Le diffractogramme du catalyseur Ni5% /Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> ne présente aucun pic de nanofibres de carbone. La structure du support Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> est restée intacte.

◆ Les micrographies MEB ont donné des preuves directes de la nature des structures de filaments de carbone formés sur la surface des différents catalyseurs. Pour les catalyseurs Ni5%/ZrO<sub>2</sub> et Ni5%/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>(17%) après 24 h de fonctionnement dans le réacteur membranaire, la surface est couverte de filaments de carbone déposés d'une façon homogène. Par ailleurs, un aspect complètement différent a été observé dans le cas du catalyseur Ni5%/ Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. En effet nous avons constaté que la majorité de la surface de cet échantillon ne contenait pas de carbone.

# **ANNEXE**

## 1. INTRODUCTION

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

Dans ce chapitre, nous avons donné un catalogue de tous les produits utilisés, ainsi qu'un descriptif des techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos systèmes catalytiques et un descriptif de l'appareillage des tests catalytiques. Nous présenterons les spécificités de chaque technique et les conditions utilisées.

## 2. PRODUITS UTILISES.

### 2. 1. Produits liquides :

*Tableau 1: Produits liquides utilisés*

Produits	Formule	Marque
Heptane	n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Aldrich
Hexanol	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	Aldrich
Surfactant	TritonX-100	Aldrich
Méthanol	CH <sub>3</sub> OH	Aldrich

### 2. 2. Produits solides :

*Tableau 1: Produits solides utilisés*

Produits	Formule	Marque
Nitrate de nickel	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -6H <sub>2</sub> O	Alfa
Nitrate de Cérium	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -6H <sub>2</sub> O	Aldrich
Nitrate de zirconyl	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	Aldrich
NitrosylNitrate de Ru	Ru(NO)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Alfa
Oxyde de molybdène	MoO <sub>3</sub>	Aldrich
Heptamolybdate d'ammonium	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ,Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ,4 H <sub>2</sub> O	Puralox condea
Alumine	γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich

### **3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES :**

#### **3. 1. Analyse Chimique par Plasma à couplage inductif ( ICP ) :**

Le plasma à couplage inductif ( ICP ) est une décharge électrique entretenue par un champ magnétique créé dans un courant de gaz. L'échantillon nébulisé, aérosol, est injecté au centre du plasma. La haute température du plasma (11000 K) dissocie l'échantillon en atomes et en ions, ces particules excitées émettent un signal caractéristique des éléments présents. Le système optique permet de diffracter en longueur d'onde monochromatique le signal lumineux émis par le plasma. Il est ainsi possible de mesurer pour chaque longueur son intensité qui est proportionnelle à la concentration de l'élément contenu dans chaque échantillon. La précision de l'analyse est de 2 % environ. En effet, ce type d'appareil permet le dosage d'environ de 70 éléments ainsi la possibilité de réaliser une analyse qualitative sur solution.

En revanche, cette technique ne s'applique pas aux halogènes ni au carbone et elle ne renseigne pas sur les degrés d'oxydation. On note qu'il faut fournir de 20 à 200 mg d'échantillon solide : par exemple, pour un catalyseur à 1% de métal il faut 10 à 20 mg de solide, pour un élément sensible, et 100 mg pour un élément peu sensible (si perte à 1000°C est souhaitée, rajouter 100 mg).

#### **3. 2. La technique B.E.T. (Brunauer- Emmet- Teller) :**

La surface spécifique d'un catalyseur est la surface des pores du solide estimée par gramme de catalyseur. Sa détermination est réalisée par la méthode BET qui consiste à déterminer l'isotherme d'absorption physique de l'azote par le solide à une température voisine du point d'ébullition de ce gaz. L'isotherme du point correspondant à la formation d'une monocouche permet de calculer l'aire spécifique de ce solide.

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

L'échantillon, placé dans une cellule, est préalablement dégazé sous vide à 350°C, pendant 3h. Le précurseur est ensuite refroidi avant d'être placé dans l'enceinte de l'analyseur de surface. Cette adsorption est régie par la loi :

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

$P$  : pression d'équilibre d'adsorption.

$P_0$  : pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de l'expérience.

$C$  : constante qui dépend des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

$V_a$  : volume de gaz adsorbé à la pression  $P$ .

$V_m$ : volume de gaz nécessaire pour l'établissement d'une couche monomoléculaire complète.

On procède au tracé de la transformée linéaire BET en portant  $(P/P_0) / V_a (1-P/P_0)$  en fonction de  $P/P_0$ . avec :  $0.05 < P/P_0 < 0.35$

On obtient une droite de pente  $C - 1 / V_m C$  (avec  $C - 1 / C$  voisin de 1) et l'ordonnée à l'origine est  $1 / V_m C$ .

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

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

Connaissant  $V_m$ , on peut déterminer  $S$ . avec :

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

$N$  : nombre d'avogadro

$V_m$  : exprimé en  $\text{cm}^3/\text{g}$

$S$  : exprimé en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Les mesures ont été réalisées par les méthodes volumétriques par un appareil de type Coultronics accusorb 2100 E.

### 3. 3. Diffraction des rayons x (DRX) :

La méthode des poudres a été utilisée dans ce travail comme technique d'identification des différentes phases constituant nos solides.

L'intensité des raies et l'angle de diffraction ( $2\theta$ ) sont donnés directement sur un enregistreur. L'utilisation de la loi de **BRAGG** nous permet d'obtenir les distances interreticulaires ( $d_{hkl}$ ):

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

Où :

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement émis par la source.

$d_{hkl}$  : la distance entre les plans cristallographiques ou distance entre deux atomes.

$hkl$  : indice de **BRAGG**.

$\theta$  : l'angle d'indice du rayonnement.

L'étude radiocristallographique de nos catalyseurs a été effectuée sur un diffractomètre D8-ADVANCE. La variation de  $\theta$  se fait par la variation de la position de l'échantillon. L'onde monochromatique provient d'une anticathode de Cu ( $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ). Un logiciel spécialisé et efficace (RAYFLEX) propre à l'appareil permet le traitement des diffractogrammes. Cette technique permet l'identification de phase, la détermination de maille ainsi que la taille moyenne des particules (métalliques).

### 3. 4. 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 monophasiques, cette technique permet de contrôler l'homogénéité des préparations étudiées et d'évaluer la fréquence et la répartition des différents facteurs morphologiques à l'échelle microscopique. 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.).

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 50eV, 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.

Les analyses par MEB de nos échantillons ont été réalisées avec un microscope JEOL 6700 F. Le vide nécessaire dans l'environnement de la cathode est de  $10^{-3}$  Pa. Les poudres à analyser sont maintenues sur le porte échantillon en laiton à l'aide d'un scotch de carbone. Avant l'analyse morphologique des systèmes, une fine couche d'or a été déposée sous vide à la surface des échantillons, afin d'augmenter leur conductivité électrique et permettre l'écoulement des charges. Une trop grande accumulation des électrons à la surface de l'échantillon entraîne une brillance exagérée, néfaste à la réalisation de clichés bien contrastés.

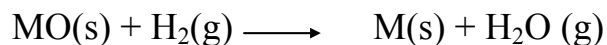
### **3.5. Réduction à température programmée TPR :**

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

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

### 3.5. 1. Principe :

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



Le taux de réduction de l'oxyde peut être déterminé de manière continue, soit par la quantification de l'hydrogène consommé, soit par celle de l'eau formée. Nous avons opté pour la mesure de l'hydrogène consommé, car l'eau n'est pas forcément désorbée dès sa formation, ce qui peut créer un décalage en température entre les pics de réduction réels et ceux enregistrés.

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

### 3.5. 2. Dispositif expérimental :

Le montage est composé de deux arrivées de gaz ( $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$ ) reliées à un régulateur qui contrôle les flux entrant, par l'intermédiaire de débitmètres massiques, d'un réacteur contenant l'échantillon à analyser placé dans un four programmable, d'un système de détection et d'un système d'intégration des données. La température et la quantité d'hydrogène consommé sont enregistrées de manière continue.

### 3.5. 3. Conditions d'analyse :

L'étude de la réduction en température programmée a été réalisée dans un microréacteur à pression atmosphérique avec un mélange  $\text{H}_2:\text{N}_2$  en proportion 10 :90. Le débit total du mélange réactionnel est de  $3 \text{ l h}^{-1}$  contrôlé par un débitmètre massique. Une quantité de 0,5g de catalyseurs est placée dans un réacteur et chauffée sous le mélange de gaz jusqu'à  $T = 1073\text{K}$  avec une rampe de  $4 \text{ K/ min}$ . La composition du gaz est continuellement analysée par chromatographie en phase gazeuse Varian (3 400).

### 3.5. 4. Réaction de carburation à température programmée TPRC :

Réalisée dans un microréacteur à pression atmosphérique avec un mélange  $\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{N}_2$  en proportion 10 :10 :80. Débit totale du mélange réactionnel  $3 \text{ l h}^{-1}$  contrôlé par un débitmètre massique. Une quantité de 0,5g de catalyseurs est placée dans un réacteur et chauffée sous le mélange de gaz jusqu'à  $T= 1073\text{K}$  avec une rampe  $4 \text{ K/ min}$ . La composition du gaz est continuellement analysée par chromatographie en phase gazeuse (Varian (3 400)). Les TPRC sont réalisées sur le même montage que les TPR.

### 3.6. Echange isotopique avec l'oxygène marqué $^{18}\text{O}_2$ :

Nous avons déterminé l'habilité des supports préparés à l'échange d'oxygène

dans un système volumétrique en envoyant un cycle de quantité connue de  $^{18}\text{O}_2$  à travers le lit catalytique tout en analysant l'évolution de la composition du gaz grâce à un spectromètre de masse ( Balzers QMS 421). La concentration des différentiels composés gazeux de l'échantillon se calcule à partir des signaux du spectromètre de masse pour les rapports  $m/z$ : 46 ( $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ), 36 ( $^{18}\text{O}_2$ ), 34 ( $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ) et 32 ( $^{16}\text{O}_2$ ).

### 3.7. Chimisorption de $\text{H}_2$ :

Il s'agit de la technique qui a été utilisée pour le calcul de la dispersion de la phase active du catalyseur supporté. La dispersion (D) est définie comme étant le rapport entre le nombre d' tomes métalliques présents à la surface et le nombre totale. La technique est basée sur la mesure de la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche de gaz chimisorbé à la surface du métal. Parmi les gaz qui sont souvent utilisés comme sonde l'hydrogène, le monoxyde de carbone et l'oxygène

A partir des dispersions, la taille moyenne des particules métalliques peut être calculée en supposant que les particules sont sphériques.

La formule qui relie la surface ( $S_i$ ) et le volume de la particule ( $V_i$ ) et son diamètre ( $d_i$ ):

$$V_i = \frac{4}{3}\pi r_i^3 = \frac{\pi}{6}d_i^3$$

$$S_i = 4\pi r_i^2 = \pi d_i^2$$

$$\frac{S_i}{V_i} = \frac{6}{d_i}$$

En tenant compte de la définition de la dispersion (D):

$$D = \frac{M_s}{M_t} = \frac{\sum S_i N_s}{\sum V_i N_v} = \frac{N_s}{N_v} \frac{\sum S_i}{\sum V_i} = \frac{N_s}{N_v} \frac{6}{\sum d_i}$$

où  $N_s$  est le nombre d'atomes superficiels par unité d'aire superficiel du métal et  $N_v$  est le nombre de particules (atomes) métallique par unité de volume.

**Tableau 3: densité atomique en superficiele et en volume des metaux Ni et Ru.**

<b>Metal</b>	<b><math>N_v</math> (atome/nm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>N_s</math> (atome/nm<sup>2</sup>)</b>
Ni	91.42	15.40
Ru	74.19	16.30

Les mesures de chimisorption d'hydrogène par pulses ont été réalisées dans un système volumétrique.

### 3.8. Analyse gravimétrique (ATG)

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

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide d'une thermobalance. La détection en ATG est obtenue par un volet optique à fente solidaire du fléau occultant le faisceau d'une source lumineuse qui éclaire deux photorésistances fixes. Un amplificateur reçoit le signal des photorésistances. Cette méthode a été spécialement utilisée pour évaluer la quantité de carbone déposée sur les catalyseurs après les tests

catalytiques de reformage du méthane au dioxyde de carbone. Le débit d'air a été fixé à 200 cc/mn.

### 3.9. Test de reformage sec du méthane.

#### 3.9.1. Appareillage du test catalytique.

L'appareillage du test catalytique, illustré sur la figure 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.
- 

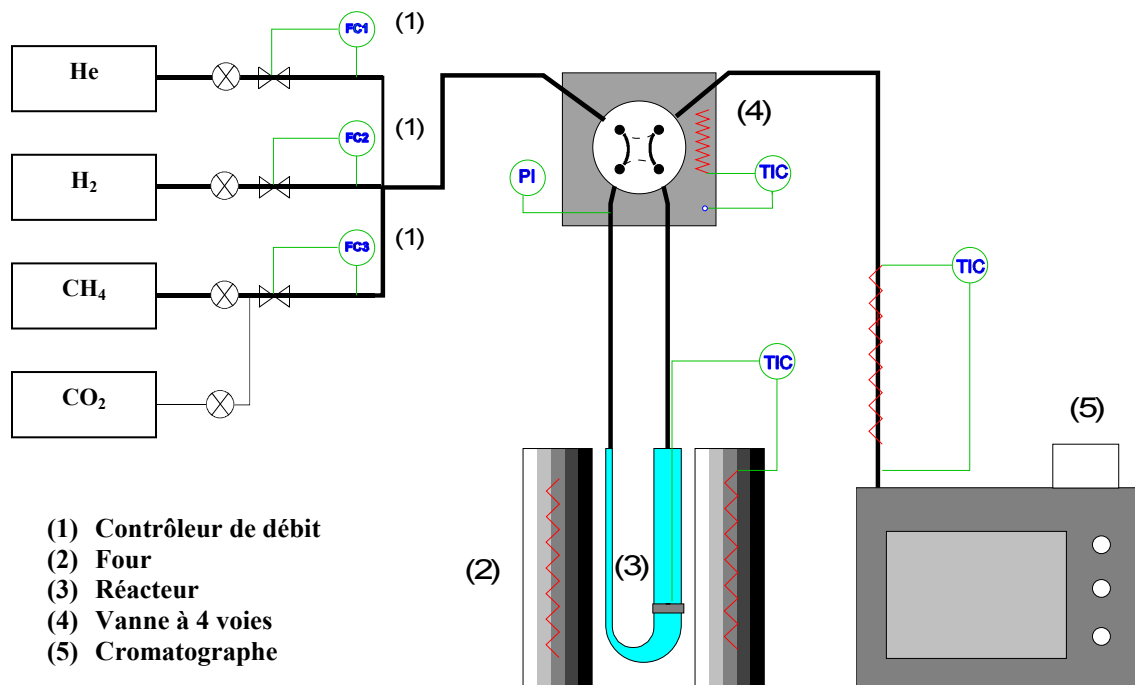


Figure 1: Montage test catalytique

### **3.9.2. Introduction et régulation des réactifs :**

Les flux des gaz introduits ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  et He) sont contrôlés par des manomètres fixés sur les bouteilles de gaz sous pression, puis régulés précisément à l'aide de débitmètres massiques..

Le débit volumique total des réactifs et diluant introduits, est gardé constant pour l'ensemble des tests catalytiques et a été fixé respectivement à  $6.0 \text{ l.h}^{-1}$ . Le rapport gazeux des réactifs et diluant ( $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{He}$ ) égal à (10 :10 :80).

### **3.9.3. Le réacteur catalytique :**

Une vanne à quatre voies relie le système d'introduction des gaz et le réacteur. Elle permet, soit d'injecter les gaz dans le réacteur, soit de court-circuiter le réacteur (by-pass) et d'envoyer les gaz directement vers l'analyse afin d'identifier et de quantifier les gaz injectés avant réaction (blanc).

Le lit catalytique est placé dans la partie linéaire d'une des branches du réacteur en U. Il est maintenu entre deux disques de laine de quartz. Le réacteur est placé dans un four vertical, afin que le catalyseur soit situé au milieu du four. Le four utilisé permet une régulation au degré près, grâce à un régulateur (minicor) relié à un thermocouple placé contre le réacteur au niveau du lit catalytique. Les orifices du four sont bouchés avec de la laine de quartz, afin de limiter les pertes de chaleur et d'assurer une meilleure régulation de la température.

### **3.9.4. Détection et quantification des produits formés :**

Les produits de la réaction ont été quantifiés par analyse chromatographique en ligne : formation de CO et  $\text{H}_2$  et consommation de  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ .

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) constitue une méthode de choix pour la séparation et la quantification des composés gazeux. Pour la détection des gaz issus des réactions de conversion du méthane en gaz de synthèse, nous avons utilisé un chromatographe de type Varian (3400).

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 quantifier, ce qui revient à calculer les facteurs de réponse molaires des différents gaz par rapport à un étalon, grâce à la formule ci-dessous.

$$f_i = \left(\frac{S_{\text{étalon}}}{S_i}\right)\left(\frac{V_i}{V_{\text{étalon}}}\right)$$

où  $S_{\text{étalon}}$  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 1.

**Tableau 4. Facteurs de réponse molaires**

<i>Gaz analysé</i>	<i>Facteurs de réponse molaires (<math>f_i</math>)</i>
H <sub>2</sub>	0,72
CH <sub>4</sub>	35.7
CO	42
CO <sub>2</sub>	48

### 3.9.5. Formules calculatoires.

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

### Conversion du réactif R :

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

### Sélectivité en produits P :

$$\% \text{ Rend.}(P) = \frac{(n_{P \text{ formé}} - n_{P \text{ initial}}) * a_R * 100}{n_{R \text{ entrant}} * a_P} = \frac{(S_{P \text{ formé}} - S_{P \text{ initial}}) f_P * a_R * 100}{S_{R \text{ entrant}} * f_R * a_P}$$

Les symboles utilisés dans ces formules sont les suivants:

- $n_R$  entrant,  $n_R$  sortant,  $n_P$  initial et  $n_P$  formé : nombres de moles respectifs du réactif R entrant et sortant du réacteur, et ceux du produit P initialement présent et formé.
- $S_R$  entrant,  $S_R$  sortant,  $S_P$  initial et  $S_P$  formé : surfaces des pics analysées par CPG respectives du réactif R entrant et sortant et celles du produit P initialement présent et formé.
- $f_R$  et  $f_P$  : facteurs de réponse du chromatographe pour le réactif R et le produit P.
- $a_R$  et  $a_P$  : coefficients stœchiométriques de R et P à l'équilibre de la réaction.

### Activité en $\mu\text{mol/g.s}$

Les activités de chacun des gaz,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  sont estimées par les relations suivantes :

$$A_i = \frac{D^e_{CH_4}}{m_{Cata} \cdot n_{CH_4e}} \times n_{is}$$

Avec :

$A_i$  : Activité du composé « i » en  $\mu \text{ mol/g.s}$  .

$D^e_{CH_4}$  : Débit de  $\text{CH}_4$  à l'entrée du réacteur en  $\mu \text{ mol/s}$  .

$m_{cata}$  : Masse du catalyseur en gramme.

$n_{CH_4e}$  : Nombre de moles de  $\text{CH}_4$  à l'entrée du réacteur.

$n_{is}$  : Nombre de moles du composé « i » à la sortie du réacteur.

i :  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$

Avec:

$nCO_s$  : Nombre de moles de CO formées.

$nCH_{4t}$  : Nombre de moles de  $CH_4$  transformées.

$nCO_{2t}$  : Nombre de moles de  $CO_2$  transformées.

### **Bilan théorique des produits carbonés ( $X_C$ ) :**

La fraction théorique des produits carbonés formés lors de la réaction  $CH_4/CO_2$  est calculée par la relation suivante :

$$X_C (\%) = \frac{nCO_{2s} + nCH_{4s} + nCO_s}{nCO_{2e} + nCH_{4e}} \times 100$$

Avec :

$X_C$  : Bilan théorique des produits carbonés.

$nCH_{4e}$  : Nombre de moles de  $CH_4$  à l'entrée du réacteur.

$nCO_{2e}$  : Nombre de moles de  $CO_2$  à l'entrée du réacteur.

$nCH_{4s}$  : Nombre de moles de  $CH_4$  à la sortie du réacteur.

$nCO_{2s}$  : Nombre de moles de  $CO_2$  à la sortie du réacteur.

$nCO_s$  : Nombre de moles de CO formés.

Dans les formules précédentes, le réactif considéré est le réactif limitant au cas où il y a initialement un excès de l'un des réactifs. Pour nos calculs, le réactif limitant est le méthane, les sélectivités en CO et en  $H_2$  ont été donc déterminés par rapport au méthane.