



N° d'ordre : 02/2003- E/CH

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE - HOUARI

BOUMEDIENE ALGER

FACULTE DE CHIMIE

THESE

Présentée pour obtenir le grade de Doctorat d'Etat

En: **CHIMIE**

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par

Mr BOUARAB Rabah*

Sujet

**REFORMAGE DU METHANE PAR LE DIOXYDE DE CARBONE.
DEVELOPPEMENT DE CATALYSEURS. RELATION PROPRIETES
ACIDOBASIQUES- STRUCTURE et REACTIVITE.**

Soutenue publiquement le 07 avril 2003 devant le jury composé de:

Mr M. H. GUERMOUCHE,
Mme O. CHERIFI,
Mme A. AUROUX,
Mr C. MIRODATOS,
Mr A. BENGUEDDACH,
Mr M. M. BETTAHAR,
Mr M. CHATER,
Mr N. DJEGHRI,
Mr N. MAMERI,

Professeur, U.S.T.H.B.,
Professeur, U.S.T.H.B.,
Dr de Recherche I.R.C., Lyon,
Dr de Recherche I.R.C., Lyon,
Professeur, U. Oran Es Senia,
Professeur, U. Nancy,
Professeur, U.S.T.H.B.,
Dr de Recherche, Sonatrach,
Professeur, E. N. P., El Harrach,

Président
Directeur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

* Chargé de Cours E.N.P., El Harrach.

547 Bou
one
exp

Le présent travail a été effectué d'une part dans le laboratoire de Chimie du Gaz Naturel de la Faculté de Chimie (U.S.T.H.B.) et d'autre part dans les laboratoires de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, à Villeurbanne.

Je suis heureux d'exprimer ma très sincère reconnaissance à Madame O. CHERIFI, Professeur et Doyenne de la Faculté de Chimie (U.S.T.H.B.), pour l'aide efficace qu'elle m'a apportée tout au long de ce travail, ainsi que pour ses conseils et suggestions.

Je remercie Madame A. AUROUX et Monsieur C. MIRODATOS, Directeurs de Recherche au C.N.R.S. (Villeurbanne), de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs et pour les discussions scientifiques que nous avons eues tout au long de mes séjours à Villeurbanne.

Je remercie très sincèrement Monsieur M.H. GUERMOUCHE, Professeur à l'U.S.T.H.B., de m'avoir fait l'honneur de présider cette thèse.

Je remercie également Monsieur M.M. BETTAHAR, Professeur à l'Université de Nancy, de me faire l'honneur de juger ce travail et de participer à mon jury de thèse. Il m'est agréable de souligner l'aide active qu'il m'a apportée durant les toutes premières années de ma thèse.

J'exprime ma plus vive reconnaissance à Messieurs les Professeurs A. BENGUEDDACH (Université d'Es senia, Oran), M. CHATER (U.S.T.H.B., Alger) et N. MAMERI (Ecole Nationale Polytechnique, Alger) ainsi qu'à Monsieur N. DJEGHRI (Directeur de Recherche, Sonatrach) pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

Enfin un grand merci à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail et à mes camarades de laboratoire avec mention spéciale à mon ami A. BOULAHOUACHE.

A Mohamed Dalliz

Malik Nassim

Samy Idir

et à Hassiba pour son soutien quotidien.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

PREMIERE PARTIE :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.	Introduction.....	8
II.	Réaction de reformage du méthane.....	10
II. 1	Vapo- reformage.....	10
II. 2	Oxydation partielle du méthane.....	11
II. 3	Reformage sec du méthane.....	13
II. 3. 1	Interaction sites actifs- réactifs.....	17
a.	Chimisorption et adsorption du méthane.....	17
b.	Activation du dioxyde de carbone.....	18
III.	Catalyseurs à base de nickel ou de cobalt supportés.....	20
III. 1	Effet du support.....	21
III. 2	Séchage, calcination et réduction des systèmes catalytiques.....	26
III. 3	Promotion des catalyseurs.....	27
IV.	Etude des propriétés acido- basiques d'un catalyseur.....	29
IV. 1	Définitions.....	31
a.	Couple acido- basique en solution aqueuse.....	31
b.	Site acide.....	31
c.	Molécules sondes.....	32
IV. 2	Caractérisations des oxydes.....	32
V.	Mécanismes réactionnels.....	34

APPLICATIONS INDUSTRIELLES

I.	Conversion directe du gaz naturel.....	40
II.	Conversion indirecte du gaz naturel.....	41
III.	Gaz naturel véhicule.....	42

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUES EXPERIMENTALES : OUTILS DE CARACTERISATIONS et APPAREILLAGE DE TEST CATALYTIQUE

Introduction.....	45
1. Analyse chimique.....	45
2. Diffraction des rayons- X.....	47
3. Analyse texturale par la méthode B.E.T.....	47
4. Réduction en température programmée.....	49
5. Mesures magnétiques.....	50
5.1 Principe de la mesure.....	50
5.2 Description de l'appareillage.....	51
5.3 Mise en œuvre des mesures.....	52
5.4 Définitions et exploitation des résultats.....	52
6. Microscopie électronique à transmission.....	53
7. Microcalorimétrie d'adsorption couplée à la volumétrie.....	53
8. Spectroscopie infrarouge d'adsorption du CO₂.....	55
9. Spectroscopie FTIR in situ en réflexion diffuse.....	57
10. Test catalytique à la pression atmosphérique.....	58
11. Microcalorimétrie à balayage couplée à la thermogravimétrie.....	60

CHAPITRE DEUXIEME

PREPARATION, RESULTATS DES CARACTERISATIONS et DES TESTS CATALYTIQUES, DISCUSSIONS

I.	Préparation des systèmes catalytiques.....	63
I. 1	Catalyseurs à base de nickel.....	63
I. 2	Catalyseurs à base de cobalt.....	64
II.	Résultats et discussion.....	65
II. 1	Nature du support.....	65
II. 2	Etude du système Ni/Al ₂ O ₃ promu.....	69
II. 3	Système catalytique Co(O)/SiO ₂	72
II. 4	Système Co(O)/SiO ₂ modifié par La ₂ O ₃	75
a.	Résultats de calorimétrie.....	76
b.	Etude RTP.....	79
c.	Réaction CH ₄ + CO ₂	80
d.	Etude DSC- TG.....	83
II. 5	Système Co(O)/SiO ₂ promu au MgO.....	85
a.	la diffraction des rayons X.....	85
b.	Réduction en température programmée.....	87
c.	Résultats de calorimétrie.....	89
d.	Réaction CH ₄ + CO ₂ (10 % vol./ 10 % vol. respectivement).....	90
e.	Réaction CH ₄ + CO ₂ (20 % vol./ 10 % vol. respectivement).....	97
f.	Analyse infrarouge à transformée de Fourier en statique.....	104
g.	Etude infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse in situ.....	106
	DISCUSSIONS GENERALES.....	111
	CONCLUSION.....	115

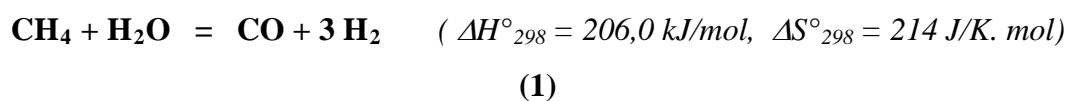
INTRODUCTION GENERALE

La pollution est devenue un challenge, voire même une préoccupation majeure à l'échelle planétaire. Plusieurs facteurs concourent à faire de la protection de l'environnement un sujet fondamental pour la vie de l'être humain et la préservation de la nature. Les perturbations climatiques causées par l'effet de serre, l'appauvrissement de la couche d'ozone, les pluies acide, etc., ont amené l'ensemble des états développés, aussi bien que ceux en voie de développement à établir des programmes nationaux de lutte contre toutes les formes de pollution. Comme préconisé d'ailleurs dans le protocole de Kyoto, au Japon, signé en décembre 1997 par près de 160 pays, bien que la relation avec le réchauffement de la planète soit encore un sujet rétif voire même de débats entre scientifiques.

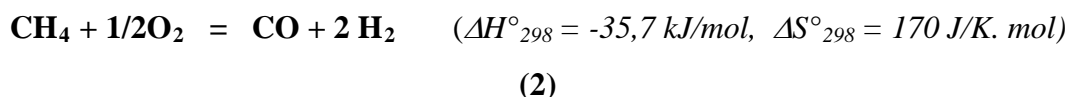
Le gaz naturel, matière abondante et bon marché, apparaît aujourd'hui, face à tous ces dangers, comme une énergie propre et écologique et peut s'ériger désormais en indicateur de compétitivité et de performance pour les grandes compagnies pétrolières.

Dans le cadre de la valorisation du gaz naturel, notre laboratoire attache une grande importance au reformage du méthane en développant les trois procédés catalytiques suivants:

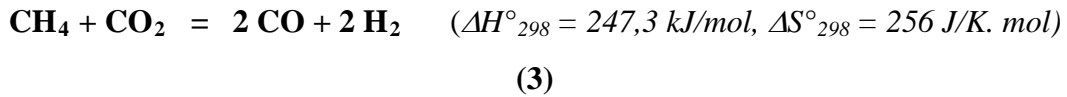
Le premier (le plus utilisé) est la conversion par la vapeur d'eau :



l'oxydation partielle du méthane par l'oxygène :



et finalement, le reformage sec du méthane :



La conversion chimique du gaz naturel en gaz de synthèse par vapo- reformage ou par oxydation au dioxyde de carbone est industrielle : procédé Calcor, procédé Sparg, procédé Solchem, etc. La transformation de ces gaz (CO, H₂) permet la production d'hydrocarbures linéaires à poids moléculaires élevés (synthèse Fischer- Tropsch) et offre plusieurs débouchés économiquement intéressants avec unités de grands tonnages (production de méthanol : procédé BASF et ICI...). Le monoxyde de carbone est la base de production d'une multitude de produits industriels tels que le méthanol, le formaldéhyde, l'acide acétique, etc.

L'hydrogène, élément vecteur d'énergie très abondant, stockable, qui peut être converti en chaleur et en électricité avec un minimum d'impact sur l'environnement, et que l'on peut produire et utiliser de façon décentralisé, est appelé à jouer un rôle essentiel dans ce contexte. Nous sommes à la veille d'une mutation technologique de première grandeur dont l'hydrogène sera le porteur.

L'engouement pour la conversion indirecte du gaz naturel et son succès tient d'une part de la facilité de transformation du méthane en gaz de synthèse et d'autre part de la quantité incommensurable de produits formés.

Le reformage sec du méthane est l'un des procédés le plus développé ces dernières années. En effet, ce procédé suscite un intérêt particulier car il utilise deux gaz très polluants et à effet de serre. L'accumulation de ces rejets gazeux dans l'atmosphère provoque une élévation des températures à basse altitude. Il est annoncé une augmentation de la température à la surface de la terre de l'ordre de 1,5 à 5,5 °C dans les quarante années à venir. Quel avantage et profit inespéré pour les pays habitués à la grisaille !!!

C'est ce procédé (reformage sec du méthane) qui a retenu particulièrement notre attention et que nous nous attelons à développer tout au long de cette thèse.

L'ensemble comprend deux parties complémentaires et d'importance sensiblement équivalente :

- la première partie sera consacrée à l'étude bibliographique et aux applications industrielles du gaz naturel.
- dans le chapitre I de la deuxième partie, nous aborderons en vogue les méthodes expérimentales et les outils de caractérisations utilisés ;
- le chapitre II traitera de la préparation des systèmes catalytiques, leurs caractérisations physico- chimiques et des résultats des tests catalytiques. Le rôle et l'influence d'un promoteur seront étudiés. Des informations sur l'interaction métal- support et son retentissement direct sur la réactivité des catalyseurs sont présentés. Un mécanisme pour expliquer la formation du monoxyde de carbone et de l'hydrogène ainsi que le vieillissement de la phase active, au cours du temps, des catalyseurs contenant du cobalt est également proposé en se basant sur les résultats de l'étude infrarouge in situ en réflexion diffuse DRIFTS.

PREMIERE PARTIE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

La position compétitive du gaz naturel vis – à – vis des autres énergies fossiles comme le charbon et le pétrole se voit désormais renforcée par la propreté et l'efficacité de la technologie des turbines à gaz, etc., dans la génération de l'énergie électrique ainsi que les avancées technologiques spectaculaires réalisées dans le domaine de la gazochimie. Par ailleurs, la valorisation chimique du gaz naturel (composé essentiellement de CH_4) présente l'intérêt majeur de conduire à une stoechiométrie du gaz de synthèse correspondant aux procédés aval par synthèse Fischer- Tropsch (Figure. 1).

Quoique l'activation de la molécule CH_4 est difficile, du fait de la stabilité de la liaison C- H [1], de nombreuses issues de valorisation directe du méthane sont exploitées par réaction avec l'eau, le soufre, l'oxygène, le dioxyde de carbone, etc. La transformation du méthane par le dioxyde de carbone en gaz de synthèse est la voie que nous développons dans ce travail en faisant un effort pour ne laisser dans l'ombre

aucun des problèmes inhérents à l'étude envisagée. Le problème majeur de cette réaction est la désactivation des systèmes catalytiques au cours du temps. Cette baisse d'activité est liée, en absence d'impuretés dans le catalyseur, au frittage de la phase active et/ou à la formation des résidus carbonés à la surface active du catalyseur. Un certain nombre de questions restent posées quant à l'origine et à la nature de ces dépôts carbonés ainsi que leur toxicité [2- 5].

Le réactif CH_4 est-il la seule source de ces dépôts carbonés nuisibles via la réaction de décomposition ?



[1] A. Solbakken (A. Holmen, K.J. Jens, S. Kolboe Ed.) *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 61 (1991) 447

[2] J.R. Rostrup-Nielsen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 81 (1994) 25.

[3] Z.L. Zhang, V. Tspouriari, A.M. Efstathiou et X.E. Verykios, *J. Catal.*, 158 (1996) 51.

[4] J.T. Richardson et S.A. Paripatyadar, *Appl. Catal.*, 61 (1990) 293.

[5] M.C.J. Bradford et M.A. Vannice, *Appl. Catal.*, 142 (1996) 73.

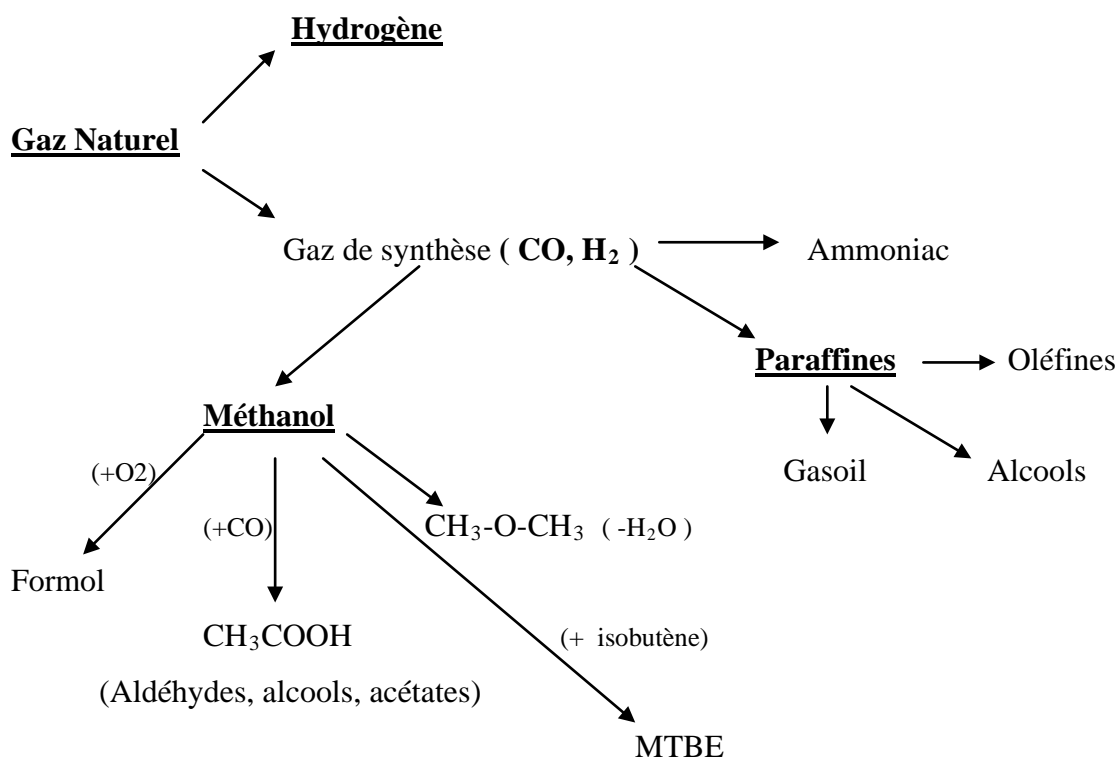
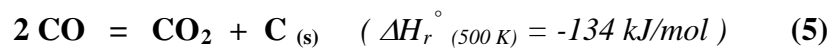


Figure. 1 Voies de valorisation du gaz naturel via les gaz de synthèse [1].

Le processus de dismutation de la molécule CO décrit par Hindermann et coll. [2] via l'équilibre de Boudouard complexifie l'éclaircissement de ce problème [3, 4]. Car dans certains cas, la présence de CO₂ dans le milieu réactionnel limite le dépôt de carbone en déplaçant l'équilibre de Boudouard dans le sens où la formation du carbone est défavorisée [4] :



[1] O. Ducreux, *Thèse de Doctorat « modifications structurales sous atmosphères réactionnelles de catalyseurs à base de cobalt »* IFP, Université Pierre et Marie- Curie, Paris VI, 1999.

[2] J.P.Hindermann, G.J.Hutchings et A.Kiennemann, *Catal. Rev. Sci.Eng.*,35 (1993) 1.

[3] M.C.J. Bradford et M.A. Vannice, *Appl. Catal.*, 142 (1996) 73.

[4] C.Mirodatos, H.Praliaud et M. Primet, *X^e Coll. Franco- Polonais sur la Catalyse*, Caen, (1985) p 98

Les sites acido- basiques des oxydes mixtes jouent – t – ils réellement un rôle dans les propriétés d'adsorption et catalytiques des systèmes étudiés ? Et finalement, quel concept sur l'acidité des solides (pH, etc.) faudra – t – il développer ? Si ce n'est que se contenter de la détermination du nombre et de la force des sites acides ou basiques.

II. Réaction de reformage du méthane

II.1 Vapo- reformage

La première étude détaillée a été publiée en 1924 [1]. Il a été trouvé ultérieurement que cette réaction nécessite l'utilisation de catalyseurs à base de métaux de transition du groupe VIII en particulier le fer, le cobalt, le nickel, etc. Cependant, les systèmes catalytiques les plus utilisés et les plus développés sont à base de nickel. Ce métal, disponible et de moindre coût, est plus prometteur compte tenu de son activité supérieure et sa stabilité à long terme. La désactivation de ces catalyseurs par dépôt

d'espèces carbonées constitue le problème majeur de leur utilisation et peut conduire, dans certains cas, à l'encrassement des réacteurs.

La réaction du gaz naturel avec l'eau étant endothermique (*chap. introduction*), l'apport de chaleur est réalisé en chargeant le catalyseur dans des tubes placés dans un four équipé de brûleurs. Le gaz naturel désulfuré et mélangé à la vapeur est converti en hydrogène et monoxyde de carbone. L'eau réagit également avec le monoxyde de carbone pour former du dioxyde de carbone et de l'hydrogène additionnel (*water gas shift*) :



La réaction du méthane avec l'eau conduit à un mélange de gaz de synthèse riche en hydrogène ($\text{H}_2/\text{CO} = 3$, stoechiométrie de la réaction de vapo- reformage). Néanmoins, le steam reforming présente des inconvénients, parmi lesquels les pertes thermiques (environ 40 % de l'énergie fournie par le four sont consommés par la réaction) et la formation de carbone engendrant la désactivation du catalyseur.

[1] B. Newmann et K. Jacob, *Z elektrochem.*, 30 (1924) 557.

Les premières installations de production de gaz de synthèse utilisant ce procédé remontent aux années trente [1].

II. 2 Oxydation partielle du méthane par l'oxygène

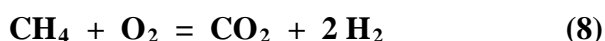
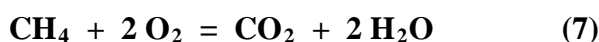
Les premiers catalyseurs utilisés dans l'oxydation partielle du méthane par l'oxygène ont été mis au point dans les années 30 et 40 comme mentionné par Tsang et ses coauteurs [2]. Les principaux produits de la réaction obtenus à des températures élevées sur le rhodium et le platine sont CO , H_2 , CO_2 et H_2O [2, 3].

Par ailleurs, plusieurs travaux ont montré que les systèmes catalytiques contenant les métaux de transition du groupe VIII (Fe, Co, Ni...) [4, 5] et les métaux nobles (Pt, Ir, Pd, Rh) [6, 7] catalysent la réaction. Néanmoins, Tsang et coll. [6, 8]

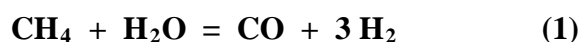
reprochent à ces catalyseurs leur faible résistance aux dépôts carbonés et classent leur sensibilité au cokage dans la séquence : Ni > Pd >> Rh, Ru, Pt, Ir.

Le mécanisme admis par Prettre et ses coauteurs [4] pour la formation de gaz de synthèse (CO, H₂), à partir de l'oxydation partielle du méthane, se base sur le profil de la température du lit catalytique (CRR: *Combustion and reforming reaction mechanism*). Ces observations montrent que CH₄ donne le dioxyde de carbone et l'eau en plus grandes quantités, plus rapidement et à plus haute température (front du lit catalytique) via les réactions de combustion suivantes :

- [1] P. J. Byrne, R.I. Gohr et R.T. Haslam, *Ind. Eng. Chem* , 24 (1932) 1129.
 [2] S. C. Tsang, J.B.Claridje et M.L.H. Green, *Catal. Today*, 23 (1995) 3.
 [3] V. Kroll, *Thèse de Doctorat « Reformage du méthane en gaz de synthèse par le dioxyde de carbone : développement de catalyseurs, mécanisme et cinétique »* I.R.C., Lyon, 1996.
 [4] M. Prettre, C.H. Eichner et M. Perrin, *Trans., Faraday, Soc.*, 43 (1946) 335.
 [5] T. Hayakawa, A.G.Andeson, M.Shimizu, K. Suzuki et K.Takehira, *Catal. Lett.*, 22 (1993) 307.
 [6] J.B. Claridje, M.L.H. Green, S.C. Tsang, A.P.E. York, A.T. Ashcroft et P.D. Battle, *Catal .lett.*,22 (1993) 299.
 [7] P.D.F Vermon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham et A.T. Ashcroft, *Catal. Lett.* , 6 (1990) 181.
 [8] S. C. Tsang, J.B.Claridje et M.L.H. Green, *Catal. Today*, 23 (1995) 3.

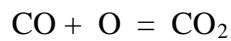
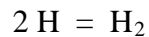
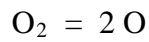
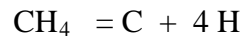


A l'intérieur du lit catalytique (plus basse température) se forment CO et H₂ selon les processus :



le monoxyde de carbone et l'hydrogène sont par conséquent des produits secondaires. Par contre, dans des études cinétiques détaillées [1, 2] sur catalyseurs à base de

métaux nobles, il a été montré que le monoxyde de carbone et l'hydrogène sont les produits primaires de l'oxydation partielle du méthane selon un mécanisme DPO (*Direct partial oxidation mechanism*) :



Le mécanisme DPO ne peut expliquer les réactions de combustion observées dans le mécanisme proposé par Prettre et ses coauteurs [3].

[1] D.A. Hickman et L.D. Schmidt, *Science*, 259 (1993) 343.

[2] J.B. Claridje, M.L.H. Green, S.C. Tsang, A.P.E. York, A.T. Ashcroft et P.D. Battle, *Catal .lett.*,22 (1993) 299.

[3] M. Prettre, C.H. Eichner et M. Perrin, *Trans., Faraday, Soc.*, 43 (1946) 335.

L'oxydation partielle thermique présente toutefois l'avantage de conduire à un gaz de synthèse présentant un rapport gazeux H₂/CO compris entre 1,5 et 2. Cette composition convient particulièrement bien à certaines utilisations, telles que la synthèse de Fischer- Tropsch (procédé *Shell Middle distillate Synthesis* en Malaisie, par exemple) ou la synthèse du méthanol, moyennant un ajustement de la teneur en CO₂ (première réalisation industrielle par BASF) [1].

II. 3 Reformage sec du méthane

Cette réaction présente l'intérêt de conduire à une stoechiométrie du gaz de synthèse correspondant aux procédés aval par synthèse de Fischer- Tropsch [2], par l'hydroformylation ou les réactions de carbonylation [3]. Par ailleurs, la possibilité de

recycler des sources de CO₂ vers des produits à plus haute valeur ajoutée, en raison de leur grande pureté, reste également un avantage non négligeable.

Sources d'émission de CO₂

Les estimations des émissions de CO₂ émanant des activités humaines en 1990 sont données dans le Tableau. 1 [4].

Source	Gt CO ₂ *
Charbon	9,0
Pétrole	9,4
Gaz naturel	3,6
Déforestation et usage de bois	7,4

* Les émissions de CO₂ liées aux processus naturels (métabolisme animal, activité volcanique...) ne sont pas comptabilisées ici.

[1] P. Chaumette, *numéro spécial de la Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Edition Technip, Vol 51 n° 5, septembre- octobre, (1996) p- 711.

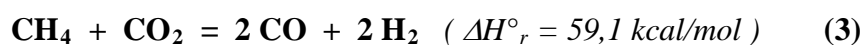
[2] F. Fischer et H. Tropsch, *Brennstoff. Chem.*, 3 (1928) 39.

[3] Ph. Courty et P. Chaumette, « *syngas : a promising feedstock for the near future* », Energy Progress, 27 (1987).

[4] J.H. Edwards, *Catal. Today*, 23 (1995) 59.

Les émissions de CO₂ liées à la consommation de combustibles fossiles représentent 22 milliards de tonnes (22 Gt) ; à titre d'exemple en 1960, elles étaient de l'ordre de 3 Gt. Ces rejets qui ne représentent que 0,8 % des émissions globales dans la nature sont donc alarmants et font redouter l'augmentation de la teneur de CO₂ dans l'atmosphère jusqu'aux années 2050 selon les statistiques données par Midot [1].

L'équilibre principal de production de gaz de synthèse à partir de CH₄ et de CO₂ :

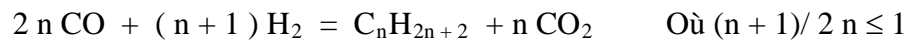


est accompagné par la réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS) :



Aspects thermodynamiques

Les conversions de CH_4 et de CO_2 à l'équilibre thermodynamique déterminées, à la pression atmosphérique et pour un rapport gazeux $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He} = 1/1/1.8$, en utilisant le programme ARL SOLGAMIX [2] sont rapportées sur la Figure. 2. Il est à remarquer que les conversions de CO_2 sont légèrement supérieures à celles de CH_4 du fait de l'existence de l'équilibre inverse du gaz à l'eau. En pratique, cela constitue un avantage pour l'obtention d'une stoechiométrie idéale permettant de transformer les gaz de synthèse en paraffines par réaction de Fischer- Tropsch [3] comme l'illustre la réaction :



Pour calculer la composition des réactifs dans le but d'optimiser les conditions opératoires, il faut tenir compte de toutes les réactions se produisant en même temps.

[1] S. Midot, 'Pollution atmosphérique et climat' 1987 p199.

[2] J.A. Peters, ARL Technical Report 88- 008. The Pennsylvania State University, 1988.

[3] M.C.J. Bradford et M.A. Vannice, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 41 (1999) 1.

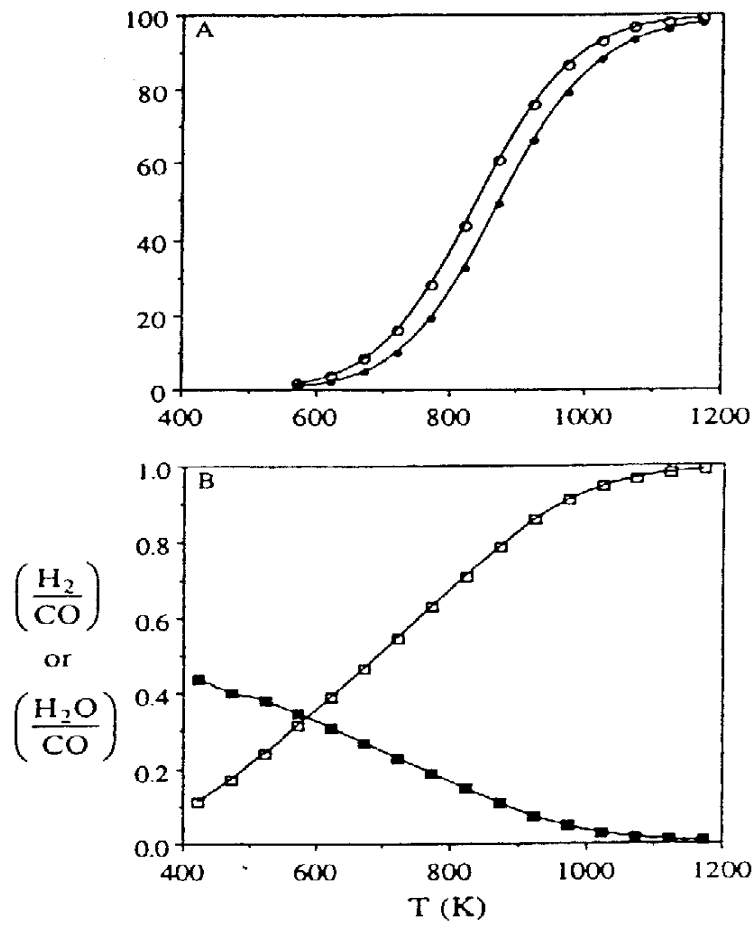
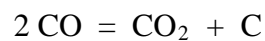
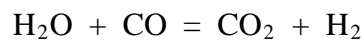
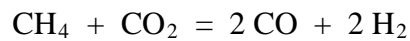


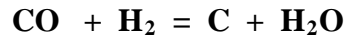
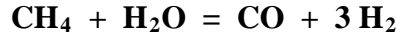
Figure. 2. Conversions de CH₄ et de CO₂ à l'équilibre thermodynamique.

Gadalla et coll. [1], dans une étude détaillée, ont montré que la réaction $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ est thermodynamiquement favorisée par des températures inférieures à 700 °C. Dans leur étude, ils suggèrent que le mélange est le siège de trois équilibres indépendants :



[1] A.M. Gadalla et B. Bower, *Chem. Eng. Sci.*, 43 (1988) 3049.

et accessoirement des réactions que nous pouvons d'ailleurs souvent négliger :



Les constantes d'équilibre des trois premiers équilibres dépendent de la température, selon la loi de Van' t Hoff, et se calculent facilement à partir du potentiel thermodynamique standard :

$$\Delta G^\circ_r (T) = -R * T * \text{Ln } K_p (T)$$

Dans le mélange en équilibre, il y a : n_{CH_4} moles de CH_4 , n_{CO_2} moles de CO_2 , n_{CO} moles de CO , n_{H_2} moles de H_2 et $n_{\text{H}_2\text{O}}$ moles de H_2O . La détermination de ces cinq inconnues s'effectuera au moyen des constantes d'équilibre des trois premiers équilibres :

$$K_{p1} (T) = P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^2 / P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CO}_2}$$

$$K_{p2} (T) = P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}}$$

$$K_{p3} (T) = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}^2$$

des bilans de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de la loi de Dalton [1] :

$$P_t = \sum P_i \quad \text{où } P_i \text{ représente la pression partielle du constituant } i .$$

Au total, la réaction de reformage du méthane se base sur la formation d'espèces carbonées (équilibre de Boudouard) et de leur nature (carbone amorphe , carbone graphitisé...) comme le mentionne Kroll [1] que nous résumons dans le Tableau. 2.

[1] V. Kroll, *Thèse de Doctorat « Reformage du méthane en gaz de synthèse par le dioxyde de carbone : développement de catalyseurs, mécanisme et cinétique »* I.R.C., Lyon, 1996.

Tableau. 2 Influence des conditions opératoires sur les conversions et les sélectivités [1].

Paramètres augmentés		
Température	Sans dépôt carboné	CH ₄ +, CO ₂ max, S _{CO} et S _{H₂} max
	Avec dépôt de carbone	CH ₄ +, CO ₂ +, S _{CO} +, S _{H₂} +
Pression	Sans dépôt carboné	CH ₄ -, CO ₂ -, S- (S _{CO} > S _{H₂})
	Avec dépôt de carbone	CH ₄ -, CO ₂ -, S- (S _{CO} < S _{H₂})

+ Favorable ; - défavorable.

II. 3.1 Interaction sites actifs- réactifs

a. Chimisorption et adsorption du méthane

Les mécanismes mis en jeu lors de la chimisorption de CH₄ sur les métaux de transition sont très controversés et sont au centre des débats tout au long des années 90 [2- 5]. La publication de Seets et coll. [5] est venue, à point nommé, lever toutes ces controverses. Dans cette étude, les auteurs affirment que le mode de chimisorption de CH₄ sur le métal peut être modifié par la température. Pour les basses températures, le méthane serait chimisorbé suivant un mécanisme impliquant les intermédiaires CH_x, et en mode de décomposition directe à température élevée.

Les processus d'adsorption et de décomposition de CH₄ sont aussi décrits par Solymosi et coll. [6, 7]. Sur catalyseurs à base d'iridium [7], en faisant varier la température, le débit et le support, ils ont conclu que CH₄ interagit avec le métal à

[1] V. Kroll, *Thèse de Doctorat « Reformage du méthane en gaz de synthèse par le dioxyde de carbone : développement de catalyseurs, mécanisme et cinétique »* I.R.C., Lyon, 1996.

[2] A. Berko et F. Solymosi, *J. Phys. Chem.*, 91 (1989) 12.

[3] L.C. Luntz et J. Harris, *Surf. Sci.*, 258 (1991) 397.

[4] L.C. Luntz et H.F. Winters, *J. Phys. Chem.*, 101 (1994) 10980.

[5] D.C. Seets, M.C. Wheeler et C.B. Mullins, *Chem. Phys. Lett.*, 266 (1997) 431.

[6] F. Solymosi, Gy. Kustan et A. Erdohelyi, *Catal. Lett.*, 11 (1991) 149.

[7] F. Solymosi et J. Cseréyi, *Catal. Today*, 21 (1994) 564.

partir de 200 °C et donne de l'hydrogène, de l'éthane, des traces de C₂H₄ et du carbone à la surface du métal.

D'après ces travaux le processus d'adsorption de CH₄ dépend surtout de la nature du métal [1], du support [2] et implique un intermédiaire de surface CH₃ qui se dimérise pour donner C₂H₆ ou se décompose en carbone via les espèces CH₂ et CH.

Il est accepté selon le modèle proposé par Trevor et coll. [3] sur des clusters de platine non supportés que le transfert d'électrons s'effectue de l'orbitale moléculaire de CH₄ (HOMO) vers l'orbitale moléculaire inoccupée du platine (LUMO). Toutefois, les calculs obtenus à partir de la théorie de Hückel montrent que CH₄ possède quatre OM liantes pleines et quatre OM antiliantes vides [4]. Par suite, les électrons provenant de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée du métal (HOMO_M) serait responsable de la chimisorption de CH₄ [4, 5].

En envoyant des pulses de CH₄ sur CuO, NiO, Cu/La₂O₃ et Ni/La₂O₃ à 600 °C, Au et coll. [6] ont constaté que le cuivre et le nickel activent le méthane selon deux mécanismes différents. L'interaction de CH₄ avec CuO et Cu/La₂O₃ conduit à la formation de CO₂ et H₂O en suivant un mécanisme de combustion complète par les oxygènes de surface. Dans le cas de NiO et Ni/La₂O₃, l'activation du CH₄ donne CO, CO₂, H₂ et H₂O par pyrolyse.

b. Activation du dioxyde de carbone

Comme dans le cas de CH₄, très peu d'études ont été consacrées à la chimisorption de CO₂ sur une surface métallique contenant du cobalt ou du nickel. Il est cependant

[1] F. Solymosi, Gy. Kustan et A. Erdohelyi, *Catal. Lett.*, 11 (1991) 149.

[2] F. Solymosi et J. Cseréyi, *Catal. Today*, 21 (1994) 564.

[3] D.J. Trevor, D.M. Cox et A. Kaldor, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 3742.

[4] J.P. Lowe, *Quantum Chemistry*, 2 nd ed. ; Academic Press, Boston, 1993.

[5] M.C.J. Bradford et M.A. Vannice, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 41 (1999) 1.

[6] C.T. Au, H.Y.Hu et H.L. Wan, *Catal. Lett.*, 36 (1996) 159.

bien établi que la dissociation du dioxyde de carbone est sensible à la structure métallique [1, 2] Tableau. 3.

Tableau. 3 Adsorption de CO₂ et structure métallique [2].

Métal	Chimisorption dissociative	Adsorption non dissociative
Fe	(111), (100)	(110)
Ni	(110)	(111)
Pt	-	(111)
Pd	-	(111), (100)

Le CO₂ est un acide faible de petite taille. Il est aussi utilisé comme molécule sonde pour la détermination des sites basiques. Il interagit par exemple avec les OH basiques libres (formation d'un ion hydrogéné- carbonyle superficiel) et les ions oxygènes basiques (formation d'un carbonate monodenté, bidenté...) [3].

La chimisorption de CO₂ a été suivie par étude infrarouge par Turlier [4] sur Ni/SiO₂. Les bandes caractéristiques de la chimisorption linéaire de CO- Ni^o (2015 cm⁻¹) et de la chimisorption multipode (Ni)₄- CO (1815 cm⁻¹) [5] confirment l'adsorption dissociative du dioxyde de carbone sur le nickel selon le processus suivant :



[1] F. Solymosi, *J. Mol. Catal.*, 65 (1991) 337.

[2] M.C.J. Bradford et M.A. Vannice, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 41 (1999) 1.

[3] J. Fenyvesi, « *Etude de l'acido- basicité d'oxydes métalliques simples et supportés* », Univ. C. Bernard Lyon1, 1994.

[4] P. Turlier, E. Brum Pereira et G.A. Martin, *Proc. Int. Conf. On CO₂ utilization*, Bari, (1993).

[5] G.A. Martin, M. Primet et J.A. Dalmon, *J. Catal.*, 53 (1978) 321.

Dans la littérature, la co- adsorption du dioxyde de carbone avec l'hydrogène est gouvernée par la structure métallique des cristaux [1, 2], et les sites actifs se situent sur les points anguleux des cristaux. Rostrup- Nielsen et Bak Hansen ont démontré que la vitesse de réaction (TOF) de l'équilibre :



sur catalyseur métal/MgO est plus importante que celle du reformage par le dioxyde de carbone.

III. Catalyseurs à base de nickel ou de cobalt supportés

La réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone, comme toutes les réactions catalytiques, dépend étroitement de l'accessibilité de la phase métallique en surface. Elle nécessite donc une bonne connaissance du solide catalytique : nature du métal (en quantité limitée), bonne recherche du précurseur de départ, type du support, la méthode de préparation, les différentes interactions (métal- support, substrat- catalyseur...) sa réductibilité (taille des particules). Ici sont proposés les résultats des études réalisées sur le reformage sec du méthane qui traitent les divers paramètres sus- cités.

Dans la catégorie des systèmes catalytiques supportés, le métal est finement dispersé sur des matrices de haute surface spécifique (oxyde réfractaire) préalablement mises en forme. Ce support contribue non seulement à accentuer la stabilité thermique mais aussi à apporter des propriétés dont l'optimisation et le contrôle sont déjà connus.

[1] M.C. Romn- Martinez, D. Cazorla- Amloros, C. Salinas- Martinez de Lecea et A. Linares- Solano, *Langmuir*, 12 (1996) 379.

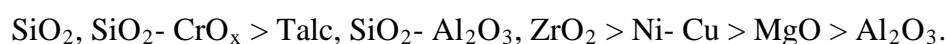
[2] J.R. Rostrup- Nielsen et J.H. Bak Hansen, *J. Catal.*, 144 (1993) 38.

III. 1 Effet du support

Kroll [1] après une optimisation de la concentration en nickel, a comparé l'activité des catalyseurs : Ni/SiO₂, Ni/La₂O₃, Ni/MgO, Ni/ZrO₂ et Ni/TiO₂, préparés par imprégnation, entre 530 et 750 °C. D'une manière générale, il a été constaté que l'interaction entre les ions de nickel et le support gouvernent la réduction des particules de nickel comme le prouvent l'insertion de Ni²⁺ dans la matrice MgO ou la formation du silicate de nickel dans Ni/SiO₂.

Ni/SiO₂, Ni/ZrO₂ et Ni/La₂O₃ présentent une activité similaire alors qu'une conversion de seulement 5 % est obtenue à 550 °C pour MgO. Ni/TiO₂ démontre une faible conversion à 400 °C et perd toute activité au bout de 1 heure de temps. Une décoration du nickel par le dioxyde de titane (effet *SMSI* : *strong metal-support interaction*) pourrait limiter l'accessibilité du nickel au mélange CH₄ + CO₂. Ainsi l'activité des catalyseurs à base de nickel semble ne dépendre que de la surface accessible du nickel et non de la nature du support. En accord avec cette hypothèse, un catalyseur présentant une faible dispersion de nickel et un degré de réduction élevé (Ni/ZrO₂) est aussi actif qu'un catalyseur réduit partiellement mais bien dispersé (Ni/SiO₂).

Sur différents supports Turlier et coll. [2] ont déposé du nitrate de nickel par imprégnation (6,7 à 23,2 % en poids de nickel). Partant d'un rapport gazeux CO₂/CH₄/He = 1/1/3,85 , ils constatent que la nature du support joue un rôle du point de vue de la sélectivité et que cette dernière augmente avec la température. Hormis, le catalyseur Ni- K/SiO₂ pour décoration des particules de nickel par le potassium, le reste des catalyseurs exhibent une activité appréciable (26 % < X_{CO2} < 74 %). En outre, ils classent la stabilité des catalyseurs dans la séquence :

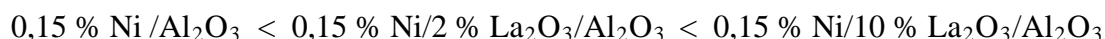


[1] V. Kroll, *Thèse de Doctorat « Reformage du méthane en gaz de synthèse par le dioxyde de carbone : développement de catalyseurs, mécanisme et cinétique »* I.R.C., Lyon, 1996.

[2] P. Turlier, E. Brum Pereira et G.A. Martin, *Proc. Int. Conf. On CO₂ utilization*, Bari, (1993).

Lors d'un test d'attrition des grains par frottement les uns contre les autres, Blom et co- auteurs [1] ont montré que l'oxyde de lanthane consolide significativement la résistance mécanique du support. Les phases LaAlO_3 (10 % La_2O_3 + Al_2O_3) et $\text{LaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (2 % La_2O_3 + Al_2O_3), observées par diffraction des rayons- X, sont responsables de cette fortification du support Al_2O_3 . Le support est modifié par introduction d'une solution aqueuse $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Al_2O_3 et les solides obtenus après imprégnation de l'alumine : 2 % $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ et 10 % $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont ensuite calcinés sous courant d'air à 1350 °C avant d'être imprégnés par une solution de nitrate de nickel (0,15 % en poids de nickel). Les catalyseurs élaborés 0,15 % Ni / Al_2O_3 , 0,15 % Ni/2 % $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ et 0,15 % Ni/10 % $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont testés en réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 2/2/1$) dans un réacteur à lit fluidisé.

Par ailleurs, ces auteurs ont montré que pour une teneur en nickel, les espèces de nickel supportées sur Al_2O_3 se réduisent plus facilement que celles supportées sur support modifié. Ils ont relié la réductibilité des systèmes étudiés à la migration des particules de nickel vers des positions du bloqué spinelle Al – O à la subsurface $\text{LaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Les catalyseurs modifiés sont par conséquent moins actifs que le catalyseur de référence 0,15 % Ni/ Al_2O_3 . D'autre part, ils classent la résistance au frittage par coalescence des particules de nickel dans la séquence :



La promotion de MgO par l'oxyde de calcium a un effet bénéfique sur la résistance au cokage. Yamazaki et coll. [2] ont examiné le catalyseur Ni/MgO- CaO en réaction $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ entre 700 et 900 °C ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1/1$).

Les catalyseurs sont préparés par coprécipitation des solutions appropriées et calcinés à 950 °C pendant 2 heures.

[1] R. Blom, I.M. Dahl, A. Slagtern, B. Sortland, A. Spjolkavik et E. Tangstad, *Catal. Today*, 21 (1994) 535.

[2] O. Yamazaki, T. Nozaki, K Omata et K. Fujimoto, *Chem. Lett.*, (1992) p 1953.

Ces auteurs mentionnent l'effet bénéfique du mélange MgO- CaO sur la résistance aux dépôts carbonés en présence du catalyseur $\text{Ni}_{0,03}\text{Ca}_{0,47}\text{Mg}_{0,50}\text{O}$ par stabilisation de l'activité. En effet, l'adjonction de CaO au solide Ni/MgO consiste en augmentation de la basicité du systèmes catalytique Ni/MgO- CaO (effet synergique : la force basique étant plus élevée que ceux présentant des composants seuls) et une stabilisation de l'activité catalytique par réduction des dépôts carbonés. La molécule CO_2 , étant à caractère acide, s'adsorbe fortement à la surface du catalyseur basique $\text{Ni}_{0,03}\text{Ca}_{0,47}\text{Mg}_{0,50}\text{O}$, couvre une large part de cette surface à de faibles pressions partielles de CO_2 et inhibe la formation du carbone.

Par diffraction des rayons- X (DRX), un grand réservoir de CO_2 est stocké sous forme de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ après exposition du catalyseur Ni/ La_2O_3 au mélange réactionnel CH_4/CO_2 dans les conditions de la réaction [1].

Ces auteurs ont préparé trois catalyseurs à isoteneur en nickel (teneur de 17 % en poids de Ni) : Ni/ La_2O_3 , Ni/ Al_2O_3 et Ni/CaO par imprégnation sèche. Pour une décomposition complète des nitrates utilisées, ils calcinent sous azote pendant 5 h. Ces catalyseurs sont étudiés en réaction $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He} = 20/20/60$ % vol.).

Leur étude a démontré que la nature du support a une grande incidence sur la vitesse intrinsèque de la réaction. Le catalyseur Ni/ La_2O_3 exhibe une stabilité exceptionnelle en gardant son activité pendant 100 heures de réaction. Ils suggèrent que de nouveaux sites catalytiques plus actifs vis – à – vis de la réaction $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ soient créés sur le catalyseur et proposent la décoration d'une partie de la surface active par les espèces La_xO (non encore identifiées). Ces espèces interagissent avec le nickel et forment une nouvelle interface active et stable vis – à – vis de la réaction. D'autre part, il est maintenant bien établi que le méthane se décompose sur les cristallites de nickel pour donner H_2 et des espèces CH_x alors que CO_2 s'adsorbe sur La_2O_3 ou La_xO pour former $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Les oxygènes de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ peuvent entrer en réaction avec les CH_x déposés sur le nickel et donnent CO (effet synergique entre Ni et La dans Ni/ La_2O_3).

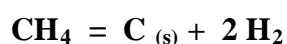
[1] Z. Zhang et X.E. Verykios, *Appl. Catal. A*, 138 (1996) 109.

La plupart des études comparatives du reformage du méthane par le dioxyde de carbone, sur catalyseur à base de nickel, montrent une corrélation entre la méthode de préparation des catalyseurs et leur activité [1, 2].

Chen et coll. [2] ont élaboré deux types de catalyseurs : $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ et Ni/MgO . Le catalyseur $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ est préparé par coprécipitation de l'acétate de nickel par une solution aqueuse de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3$ puis calciné à 950 °C pendant 10 h. Ni/MgO est mis au point par imprégnation sèche.

Les études entreprises entre 500 et 700 °C, après réduction au préalable sous H_2 à 850 °C, ont révélées l'excellente résistance au cokage du catalyseur $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. Un effet synergique entre la forte dispersion du nickel et la basicité de surface du support, mentionné dans le cas du catalyseur $\text{Ni}_{0,03}\text{Mg}_{0,97}\text{O}$, est à l'origine de cette résistance au dépôt de carbone.

Dans une étude très détaillée par Ito et ses cosignataires [3] est décrite une méthode de suppression des dépôts carbonés sur $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ dite **dépôt- suppression** de carbone. Elle consiste à décomposer du méthane pur sur $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$:



Le carbone formé est dissout dans les particules de nickel massique et donne naissance à un filament de carbone. Des noyaux de nickel sont alors arrachés et transportés sur une grande distance du nickel massique (première étape).

La deuxième étape consiste à faire réagir le carbone formé avec du CO_2 pur :



[1] S Wang et G.Q.M. Lu, *Appl. catal. B*, 16 (1998) 269.

[2] Y.G. Chen, K. Tomishige, K. Yokoyama et K. Fujimoto, *J. Catal.*, 184 (1999) 479.

[3] M ;Ito, T. Tagawa et S. Goto, *Appl. Catal.* , 177 (1999) 15.

Les deux étapes sont répétées plusieurs fois de suite jusqu'à extinction totale du nickel massif Figure. 3

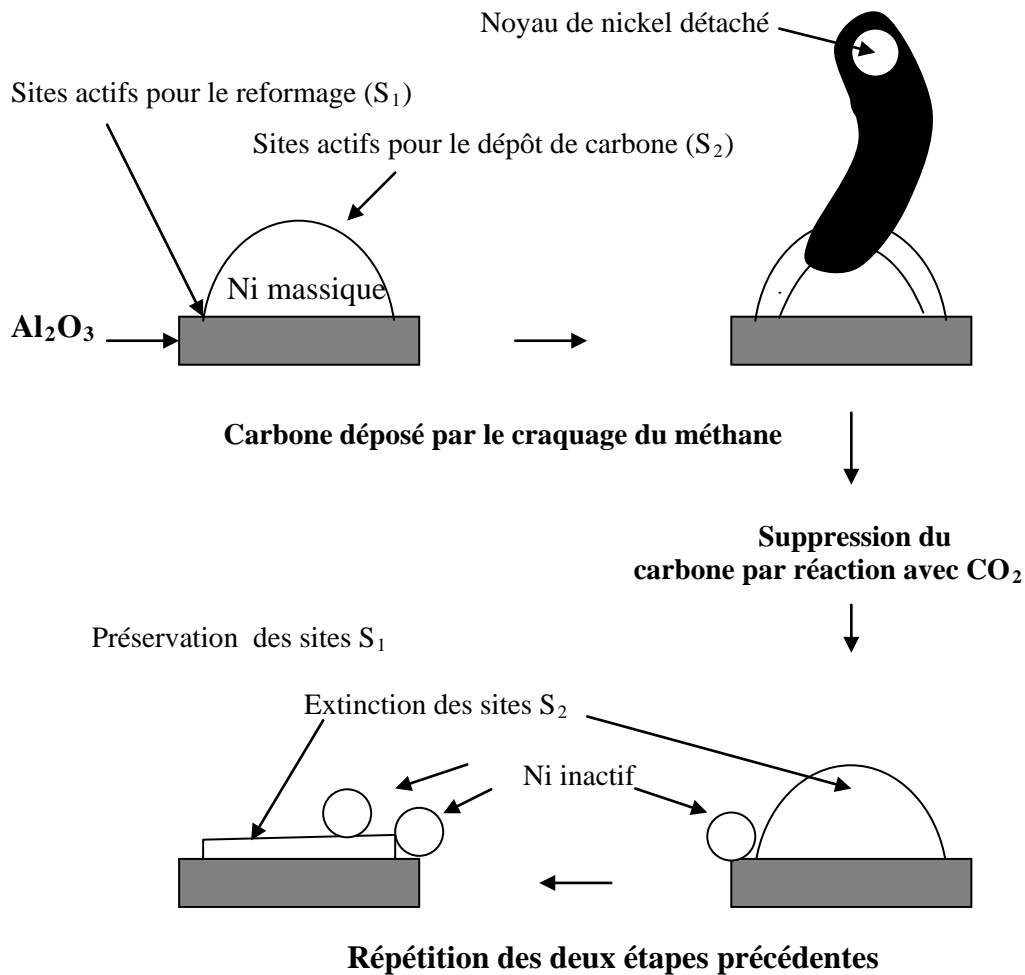


Figure. 3. Processus dépôt – suppression du carbone.

En se basant sur l'étude thermogravimétrique, la mesure de l'aire métallique et de la vitesse de la réaction, ces auteurs ont mis en évidence deux types de particule de nickel : le premier type (nickel en interaction avec le support) participe à la réaction de reformage tandis que sur l'autre (nickel massif) s'opère le dépôt de carbone toxique.

Au total et comme l'illustre la Figure. 3, ce traitement **dépôt – suppression** conduit à l'extinction des particules de nickel massique dans le catalyseur Ni/Al₂O₃ et rend ce dernier très actif vis – à – vis du reformage car le capital nickel localisé tout près du support est préservé lors de ce traitement.

III. 2 Séchage, calcination et réductibilité des systèmes catalytiques

Des études récentes [1- 3] concordent sur l'effet des différentes étapes de la préparation des catalyseurs à base de cobalt comme : la température et le temps de séchage, la température et l'atmosphère (vide, gaz inerte) de calcination sur la formation des espèces CoO_x, silicates de cobalt...Puskas et coll. [4] observent en précipitant du cobalt sur SiO₂ la formation d'un silicate de cobalt réduit seulement à plus haute température.

Lors de la préparation du catalyseur Co- gel de silice, Ming et Baker [2] ont examiné l'influence du pH de l'imprégnation de ce gel de silice par une solution aqueuse de nitrate de cobalt. Il a été mis en exergue que les propriétés physiques et chimiques du cobalt ainsi que la charge superficielle du gel de silice sont contrôlées par le pH. En effet, la micelle obtenue – selon sa charge superficielle – peut s'entourer dans la solution environnante d'un front de charges (ions) et former la double couche diffuse de Gouy- Chapman [5] :

- Une micelle chargée positivement (pH < 2) repousse par répulsion coulombienne les cations de cobalt présent au sein de la solution et réduit ainsi la dispersion du métal sur le support.
- A pH = 2 – 5, la surface se charge négativement et favorise par attraction électrostatique l'adsorption de Co à l'interface cobalt- gel de silice.
- Pour pH ≥ 5, le cobalt réagit à la surface du support pour donner différentes espèces de silicates ou d'hydrosilicates de cobalt.

[1] E. van Steen, G.S. Swell, R.A. Makhathe, G. Micklethwaite, H. Manstein, M de Lange et C.T. O'Connor, *J. Catal.*, 162 (1996) 220.

[2] H. Ming et B.G. Baker, *Appl. Catal. A*, 123 (1995) 23.

[3] R. Srinivasan, R.J. De Angelis, P.J. Reucfort, A.G. Dhere et J. Bentley, *J. Catal.*, 116 (1989) 144.

[4] I. Puskas, T.H. Fleisch, J.B. Hall, B.L. Meyers et R.T. Rochinski, *J. Catal.*, 134 (1992) 615.

[5] J. Beson, *Précis de thermodynamique & cinétique électrochimiques*, Eds Ellipses, (1984) p 71.

La réductibilité du cobalt est fortement influencée par la température de calcination (200- 1000 °C) van Steen et coll. [1]. Ainsi les profils H₂- RTP obtenus par l'analyse RTP dépendent fortement de la température de calcination du catalyseur. Entre 200 et 600 °C, la réduction des systèmes catalytiques a lieu sommairement en deux étapes selon le processus :



La chimisorption de H₂ sur les catalyseurs calcinés à 800 et 1000 °C, plus complexe, semble se faire sur des sites d'activation autres que ceux identifiés à une température de calcination inférieure à 800 °C, notamment un silicate de cobalt Co₂SiO₄. La réduction de cette phase, formée à une température de calcination de 820°C, commence à basse température (600 °C) et s'achève vers 900 °C [3].

Bartholomew et coll. [4, 5] ainsi que Gandia et Montes [6] ont pu mettre en évidence que la réductibilité du cobalt est intimement liée au choix du support et à la force des interactions existantes entre le métal et le support. Le taux de réduction est élevé pour Co/SiO₂, modéré pour Co/Al₂O₃, Co/TiO₂ ou pour Co/C et faible dans le cas de Co/MgO [4].

III. 3 Promotion des catalyseurs

Un promoteur a pour but de promouvoir, soit l'activité, soit la sélectivité, soit la durée de vie du catalyseur. En deux mots : il catalyse le catalyseur ! Choi et coll. [7] ont développé un travail intéressant sur un catalyseur Ni/Al₂O₃ préparé par imprégnation sèche. Ils greffent dessus les ajouts : Co, Cu, Zr, Mn, Mo, Ti et Sn.

[1] E. van Steen, G.S. Swell, R.A. Makhathhe, G. Micklethwaite, H. Manstein, M de Lange et C.T. O'Connor, *J. Catal.*, 162 (1996) 220.

[2] L.B. Backman, A. Rantainen, A.O.I. Krause et M. Lindblad, *Catal. Today*, 43 (1998) 11.

[3] J.M. Jablonski, M. Wolcyrz et L. Krajczyk, *J. Catal.*, 173 (1998) 530.

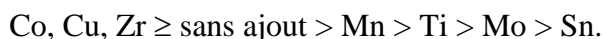
[4] R.C. Reuel et C. H. Bartholomew, *J. Catal.*, 85 (1984) 63.

[5] C. H. Bartholomew, *Catal. Lett.*, 7 (1990) 27.

[6] L.M. Gandia et M. Montes, *J. Mol. Catal.*, 94 (1994) 347.

[7] J.S. Choi, K.I. Moon, Y.G. Kim, J.S. Lee, C.H. Kim et D.L. Trimm, *Catal. Lett.*, 52 (1998) 43.

Les solides obtenus après séchage à 120 °C sont calcinés sous air à 500 °C pendant 6 heures. L'influence de ces ajouts sur l'activité du catalyseur de référence Ni/Al₂O₃ est montrée dans une étude réalisée entre 450 et 750 °C. Le classement suivant est établi à partir de l'étude des conversions de CH₄ et de CO₂ :



Même si les systèmes : Ni- Co, Ni- Cu et Ni- Zr rehaussent légèrement l'activité de Ni/Al₂O₃, ils résistent toutefois moins au cokage. Cependant, Mn et Mo gardent la majorité de l'activité de Ni/Al₂O₃ et inhibent ostensiblement la formation du carbone poison. Yamazaki et coll. [1] ont aussi trouvé que l'addition d'un ingrédient basique comme CaO au système Ni/MgO a un effet bénéfique sur la résistance aux dépôts carbonés. Ni- Mn/Al₂O₃ paraît excellent pour le reformage du méthane par le CO₂ en exhibant une appréciable activité et une longue durée de vie (100 h de réaction).

En outre, Krylov et ses coauteurs [2] étudient la modification de Ni/Al₂O₃ par les oxydes de : Cu, Cr, Fe et Mn. Ils suivent l'interaction de CO₂ avec le carbone formé à partir du craquage du méthane et trouvent le meilleur résultat sur le catalyseur modifié par le manganèse. Par ailleurs, l'augmentation de la teneur en Mn stimule la gazéification du carbone formé.

Dans ce travail, ils proposent l'utilisation d'un système catalytique moyennement basique et détaillent un mécanisme faisant participer l'intermédiaire MnCO₃.

La promotion des supports tels que SiO₂ et C par de l'oxyde de magnésium a été réalisée par Guerrero- Ruiz et coll. [3, 4]. Les catalyseurs sont préparés par imprégnation successive du support (SiO₂ ou charbon actif) et testés en réaction de

[1] O. Yamazaki, T. Nozaki, K Omata et K. Fujimoto, *Chem. Lett.*, (1992) p 1953.

[2] O.V. Krylov, A.Kh. Mamedov et S.R. Mirzabekova, *Catal. Today*, 42 (1998) 211.

[3] A. Guerrero- Ruiz, I. Rodriguez- Ramos et A . Sepulveda- Escibano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 487.

[4] A. Guerrero- Ruiz, A . Sepulveda- Escibano et I. Rodriguez- Ramos, *Catal. Today*, 21 (1994) 545. reformage du méthane par le dioxyde de carbone à la pression atmosphérique ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He} = 1/1/8$).

Le rôle majeur de l'adjonction de MgO consiste en une élimination rapide du carbone déposé à la surface du catalyseur dans les conditions de la réaction. Par son caractère basique, MgO stabilise à sa surface une espèce CO_2 fortement adsorbée. Cette dernière serait le réservoir de gazéification de ce carbone actif [1]:



Plusieurs études dans la littérature mentionnent la décoration de la phase active lors de la promotion du nickel par le cuivre ou le potassium [2- 4]. La décoration de la phase nickel par le promoteur, dans le catalyseur Ni- K/ Al_2O_3 pourrait bloquer l'accessibilité du nickel au mélange réactionnel.

IV. Etude des Propriétés acido- basiques d'un catalyseur

Les solides acides sont utilisés comme catalyseurs dans de très nombreux procédés de raffinage du pétrole et de la pétrochimie et devraient remplacer les solutions acides polluantes et corrosives [5].

Un des sujets rébarbatifs dans la connaissance des propriétés acides et/ ou basiques superficielles est la caractérisation des sites acides (basiques) de ces solides par utilisation des réactions modèles appropriées : déshydratation des alcools, craquage,

[1] A. Guerrero- Ruiz, A . Sepulveda- Escibano et I. Rodriguez- Ramos, *Catal. Today*, 21 (1994) 545.

[2] V. Kroll, *Thèse de Doctorat « Reformage du méthane en gaz de synthèse par le dioxyde de carbone : développement de catalyseurs, mécanisme et cinétique »* I.R.C., Lyon, 1996.

[3] G. A. Martin et H. Praliaud, *Catal. Lett.*, 9 (1991) 151.

[4] P. Turlier, E. Brum Pereira et G.A. Martin, *Proc. Int. Conf. On CO_2 utilization*, Bari, (1993).

[5] N.S. Gnep et M Guisnet, *actes du 2^e coll. Franco- Magrébin de Catalyse*, M.M. Bettahar et coll. Eds., *J. Soc. Alg. Chim.* , 3(1) (1993) 133.

isomérisation des oléfines, etc., ou par voie physicochimique : adsorption de molécules sondes, spectroscopie infrarouge, etc.

- La conversion par l'isopropanol, par exemple, est une réaction test très utilisée dans la détermination des propriétés acido- basiques des catalyseurs. L'avantage de cette réaction réside dans le fait qu'elle puisse se faire dans les conditions proches du procédé catalytique mais souvent le rôle respectif des sites acides et basiques dans la formation des produits n'est pas toujours bien établi.
- Les méthodes physico- chimiques présentent un intérêt indéniable malheureusement avec l'inconvénient d'être mises en œuvre dans des conditions très différentes du procédé catalytique. Le vide poussé nécessaire pour l'analyse calorimétrique, par exemple, peut affecter l'état de surface et par conséquent les sites actifs.

La concentration des sites acides ou basiques et leurs forces peuvent être atteintes par titrage volumétrique en utilisant les indicateurs de Hammett. Cette méthode consiste à mettre le solide A en suspension dans un solvant non polaire et à doser par une base en utilisant une gamme d'indicateurs colorés de pK_a différents. Connaissant les volumes des molécules sondes au point équivalent, il est alors possible de trouver la distribution de force des sites. La force des sites H_0 est exprimée par la relation :

$$H_0 = pK_a + \log B/A$$

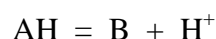
Une valeur positive et élevée de H_0 traduit la présence de sites basiques forts alors qu'une valeur négative indique l'existence de sites basiques faibles [1].

[1] D. Haffad, *Thèse de Doctorat « Utilisation de réactions tests pour l'étude des caractères acido-basique et oxydo- réducteur d'oxydes métalliques. Caractérisation des propriétés superficielles de la zircone. »* Université de Caen, 1997.

IV.1 Définitions

a. Couple acido- basique en solution aqueuse

Concepts énoncés par Bronsted (Danemark) et lawry (Angleterre) 1923 : Un acide AH est une espèce chimique susceptible de donner un proton H^+ . Ce proton peut être capté par une base B (base conjuguée de AH) selon le mécanisme :



Théorie de Lewis : Un acide est un accepteur d'électrons ; il présente une lacune électronique. Une base est un donneur d'électrons.



Théorie de Pearson (Hard Soft Acids and bases) : Un acide dur a un atome accepteur de petite taille portant une charge positive élevée où les électrons de valence ne peuvent être enlevés et s'associe à une base dure (cette base retient fortement ses électrons de valence).

Un acide mou a un atome accepteur de grande taille porteur d'une faible charge positive où les électrons de valence sont facilement arrachés et s'associe préférentiellement à une base molle [1].

b. Site actif

Les ions oxygénés, les groupements OH^- et les groupes se trouvant à la surface ont souvent des coordinations insaturées. Ces insaturations sont considérées comme responsables de l'acidité des sites superficiels [1].

[1] J. Fenyvesi, Thèse de Doctorat « *Etude de l'acido- basicité d'oxydes métalliques simples et supportés* », Univ. C. Bernard Lyon1, 1994.

Les cations présentant des défauts de coordination (sphère de coordination incomplète) sont considérés comme des centres de Lewis. Il est attribué un caractère basique aux oxygènes O^{2-} , aux groupes hydroxyles OH^- , à l'espèce superoxyde O_2^- et aux peroxydes O_2^{2-} .

c. Molécules sondes

Bon nombre de bases : alkylamine ($pK_a = 10 - 11$), NH_3 ($pK_a = 9,24$), pyridine ($pK_a = 5,19$), etc., sont utilisées pour doser les sites acides. Le SO_2 ($pK_a = 1,89$), les acides carboxyliques ($pK_a = 4,75$) et le CO_2 ($pK_a = 6,37$) s'adsorbent sur des sites basiques.

IV.2 Caractérisations des oxydes

Anderson et ses coauteurs [1] ont étudié l'adsorption de H_2O sur une surface très déshydroxylée de MgO et ont détecté la présence de deux bandes $\nu(OH)$ vers 3750 cm^{-1} (fine) et à 3650 cm^{-1} (large) dues à l'adsorption dissociative de H_2O sur un couple acide– base (Mg^{2+}, O^{2-}).

Par ailleurs, Zecchina et Arean [2] ont adsorbé le dioxyde de carbone sur une surface MgO hydroxylée et confirment le caractère basique de MgO en observant les espèces carbonate et hydrogéné- carbonate.

La chimie de surface et la réactivité de la silice sont principalement déterminées à partir des groupements hydroxyles OH de surface. La surface de la silice hydroxylée peut présenter différents types de groupement OH , Figure. 4 [3]. Dans leur travail, ils étudient la distribution et la réactivité des différents types de OH de surface de trois kieselgel par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

[1] P.J. Anderson, R.F. Hortlock et J.F. Olivier, *Trans. Farad. Soc.*, 61 (1965) 2754.

[2] A. Zecchina et C.O. Arean, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 35 (1993) 272.

[3] P. Van Der Voort, I. Gillis-D'Hamers, K.C. Vrancken et E.F. Vansant, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 3899.

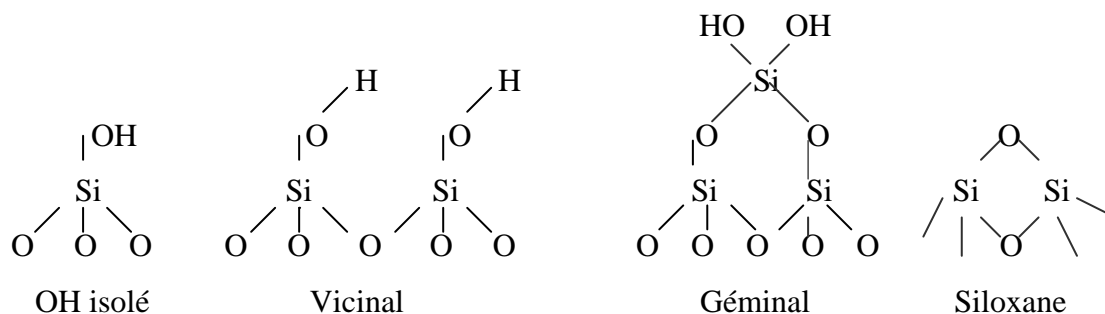
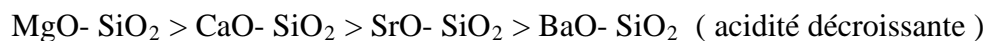


Figure. 4. Groupements hydroxyyles de surface.

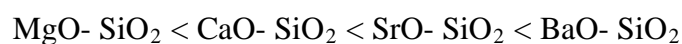
Le nombre de groupes OH superficiels isolés ou liés et leur réaction vis - à - vis du trichlorosilane (TCS) sont quantitativement estimés. La distribution relative des groupements OH isolés ou liés de surface varie fortement en fonction de la température de prétraitement et du rayon des pores de la silice.

Il semble aussi que le traitement thermique du gel de silice soit directement corrélé avec la réactivité du HSiCl_3 . Pour un prétraitement à haute température le TCS réagit exclusivement avec les OH isolés, et partiellement avec les OH liés aux basses températures de prétraitement.

Nhyama et Echigoya [1] ont étudié les propriétés acido- basiques des silicates d'alcalino- terreux :



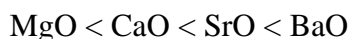
Par ailleurs, la basicité de ces catalyseurs est attribuée à la faible électronégativité des cations métalliques dans les oxydes alcalino- terreux. En règle générale, une faible électronégativité du cation métallique entraîne une faible acidité mais une plus forte basicité [2]. Le classement de leur basicité :



[1] H. Nhyama et E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44 (1971) 1739.

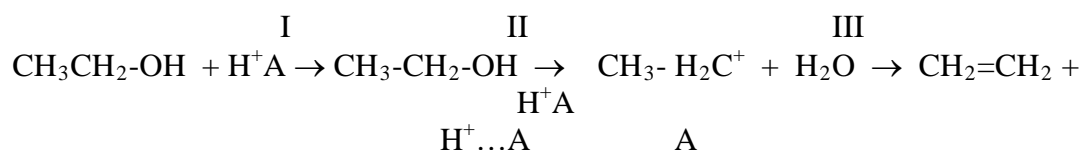
[2] K. Tanabe, « 9^e Cong. Inter. Catal. », M.J. Phillips et coll. Ed., *Chem. Soc.*, Ottawa, (1988) p 85.

se superpose avec celui établi à partir de la position des éléments alcalino- terreux dans le tableau périodique ; quand le rayon cationique diminue, l'acidité de Lewis de l'oxyde augmente et à l'opposé la basicité diminue [1]:

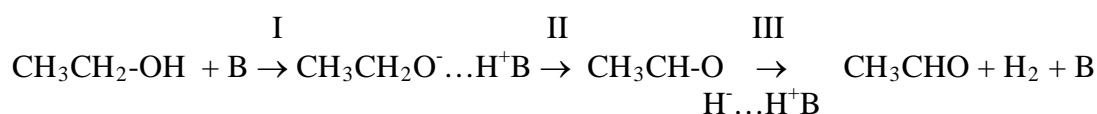


Par ailleurs, les fonctions déshydratante et déshydrogénante de ces quatre catalyseurs sont caractérisées en réaction de conversion de plusieurs alcools : éthanol, isopropanol, n propanol, etc., en oléfines, éther et/ou aldéhydes (acétone). Il est formulé dans le cas de la conversion de l'éthanol les suggestions de mécanismes suivants :

- La réaction de déshydratation fait intervenir le site acide H^+A selon le mécanisme:



- La déshydrogénation implique le site basique B :



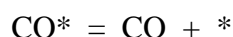
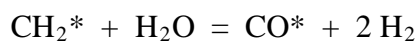
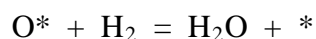
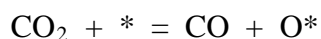
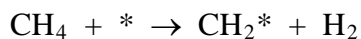
V. Mécanismes réactionnels

La première étude mécanistique fût proposée probablement en 1967 par Bodrov et Appel'baum [2]. A l'origine le mécanisme développé dans cet article détaille la succession d'étapes dans la transformation du méthane par de la vapeur d'eau sur du nickel [3] :

[1] J. Fenyvesi, Thèse de Doctorat « *Etude de l'acido- basicité d'oxydes métalliques simples et supportés* », Univ. C. Bernard Lyon1, 1994.

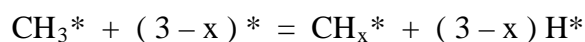
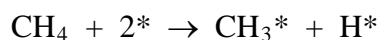
[2] I.M. Bodrov et L.O. Appel'baum, *Kinet. Catal.*, 8 (1967) 326.

[3] I.M. Bodrov, L.O. Appel'baum et M.I. Temkin, *Kinet. Catal.*, 5 (1964) 614.

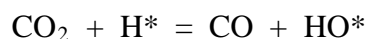


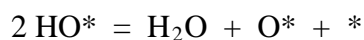
Rostrup- Nielson et Bak Hansen [1] ont étudié une série de catalyseurs préparés par imprégnation d'une alumine stabilisée par MgO. Avant l'étude des réactions $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, les catalyseurs à base de Ru, Rh, Ir, Ni, Pt et Pd sont réduits à 550 °C pendant 4 heures.

Dans cette publication, le processus de décomposition de CH_4 proposé ultérieurement par Bodrov est légèrement modifié. Les auteurs tiennent compte du fait de l'existence de l'espèce CH_x à la surface du catalyseur et suggèrent :



Erdohelyi et coll. [2], dont les arguments reposent sur des études par infrarouge, opèrent une deuxième modification au schéma réactionnel proposé par Bodrov en se basant sur le rôle promoteur de l'espèce H dans la dissociation de CO_2 :





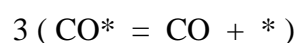
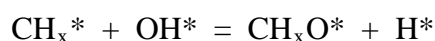
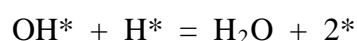
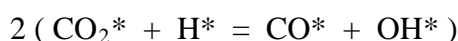
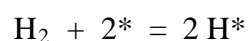
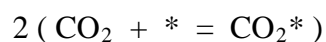
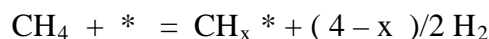
[1] J.R. Rostrup-Nielsen et J.H. Bak Hansen, *J. Catal.*, 144 (1993) 38.

[2] A. Erdohelyi, J. Cserényi, E. Papp et F. Solymosi, *Appl.Catal*, 108 (1994) 205.

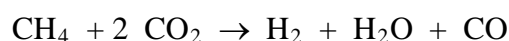
Le reformage du méthane par le dioxyde de carbone a été étudié par Bradford et Vannice [1] sur catalyseurs à base de nickel supportés : Ni/SiO₂, Ni/TiO₂, Ni/C et Ni/MgO. Le nombre de rotation de CO (*turnover frequency*) est donné dans la séquence :



Par ailleurs, ils détaillent sur Ni/MgO et Ni/TiO₂ un schéma réactionnel dont les principales propositions sont : (i) la décomposition de CH₄ et de CH_xO représentent les étapes lentes de leur modèle cinétique, (ii) Le dioxyde de carbone est impliqué dans la réaction inverse du gaz à l'eau et conduit à la formation des groupements OH de surface, et (iii) les groupements OH interagissent avec les intermédiaires CH_x pour donner H₂ et CO via l'espèce CH_xO :



Au total, les différentes étapes développées correspondent en réalité à la stoechiométrie :



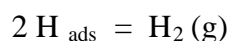
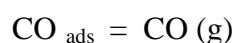
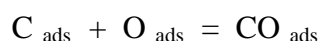
Les mécanismes admis par Turlier et coll. [2] ainsi que Kroll et coauteurs [3] sur Ni/SiO₂ suggèrent que Ni₃C constituerait une phase active durant la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone.

[1] M.C.J. Bradford et M.A. Vannice, *Appl. Catal.*, 142 (1996) 97.

[2] P. Turlier, E. Brum Pereira et G.A. Martin, *Proc. Int. Conf. On CO₂ utilization*, Bari, (1993).

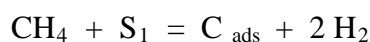
[3] V.C.H. Kroll, H.M. Swaan et C. Mirodatos, *J. Catal.*, 161 (1996) 409.

En se basant sur la chimisorption de CH₄ et de CO₂, ces auteurs [1] proposent que C + H et CO + O résulteraient respectivement de la dissociation de ces réactifs et que C se recombinerait avec O pour donner CO :

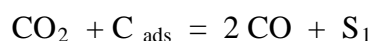


Le mécanisme de reformage du méthane par le CO₂ sur Ni/SiO₂ dont les arguments reposent sur les études de marquage isotopique combiné avec l'infrarouge en réflexion diffuse DRIFT in situ est développé dans les travaux de Kroll et coll. [2] :

- la première étape de l'activation du méthane est composée d'une réaction réversible entre les molécules gazeuses du méthane et les sites S₁ de surface. Contrairement aux travaux précités, ces auteurs n'observent pas d'accumulation d'espèces CH_x ou H_{ads} à la surface:



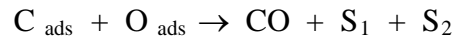
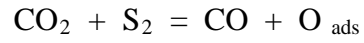
- Le dioxyde de carbone est converti par gazéification du réservoir d'espèces carbonées facilement oxydables en monoxyde de carbone:



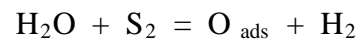
L'équilibre proposé dans la deuxième étape résulterait selon ces auteurs de deux équations élémentaires bien étayées par plusieurs études:

[1] P. Turlier, E. Brum Pereira et G.A. Martin, *Proc. Int. Conf. On CO₂ utilization*, Bari, (1993).

[2] V.C.H. Kroll, H.M. Swaan, S. Lacombe et C. Mirodatos, *J. Catal.*, 164 (1997) 387.



- L'eau interagit réversiblement, via un équilibre d'adsorption/désorption, avec les sites de surface et donne :



APPLICATIONS INDUSTRIELLES

I. Conversion directe du gaz naturel

Les paraffines et le méthane qui constituent l'essentiel du gaz naturel sont difficiles à activer en raison de liaisons C- H stables. Les principales voies de transformation directe du gaz naturel industrialisées sont [1]:

Procédés de pyrolyse : dans les procédés HÜLS, le gaz naturel est pyrolysé dans un arc électrique induisant une température de réaction de l'ordre de 1500 K. Le mélange formé est refroidi très rapidement à 500 K par de l'eau afin de minimiser les réactions secondaires (favoriser uniquement la formation d'éthylène et d'acétylène) [2].

Dans le procédé BASF, la pyrolyse de CH_4 s'opère vers 1800 K et les effluents gazeux sont aussi refroidis à l'eau. La conversion s'effectue en présence de l'oxygène. Pour une conversion du méthane de 95 %, la sélectivité en hydrocarbures C_2 n'est que de 30 % (une fraction importante du méthane est convertie en gaz de synthèse) [1].

Couplage oxydant du méthane : la réaction de couplage oxydant du méthane (COM) consiste à faire réagir le méthane avec l'oxygène en présence d'un catalyseur à température élevée et à faible pression Mitchell et Waghorne (Exxon) [3] et Keller et Bashin (Union Carbide) [4]. L'utilisation d'un catalyseur permet, par rapport à la pyrolyse, d'abaisser la température de réaction. L'éthane, l'éthylène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'hydrogène et l'eau sont les produits de la réaction.

Contrairement à la conversion directe du méthane, la transformation indirecte conduit à des produits fabriqués en grand tonnage, tels que l'ammoniac (plus de 120 Mt/an) ou le méthanol (23 Mt/an). Les procédés industriels sont basés, soit sur le vapo- reformage soit sur l'oxydation partielle.

[1] P. Chaumette, *numéro spécial de la Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Technip Ed., Vol 51 n° 5, septembre- octobre, (1996) p- 711.

[2] Kirk- Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley Ed., 1 (1963) 171.

[3] H.L. Mitchell et R.H. Warghorne, *Brevet Américain*, Exxon, 4 205 194, (1980).

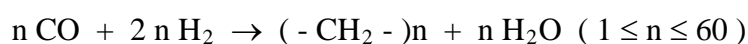
[4] G.E. Keller et M.M. Bashin, *J. Catal.*, 73 (1982) 9.

II. Conversion indirecte du gaz naturel

Préparation du gaz de synthèse : la fabrication du gaz de synthèse est industrielle depuis les premiers travaux de BASF et les premières installations industrielles de vapo- reformage aux **Etats Unis** au début des années trente. Ces unités produisaient du gaz de synthèse pour la fabrication de l'ammoniac et de l'hydrogène.

L'utilisation d'oxygène permet d'atteindre des conversions de méthane en gaz de synthèse élevées, à haute température (1670 K) et en l'absence de catalyseur (procédé Shell et Texaco). A cette température, une partie du méthane est convertie en carbone, qui est enlevé par lavage à l'eau.

Synthèse Fischer- Tropsch : Plusieurs variantes de la synthèse Fischer- Tropsch ont été étudiées depuis les premiers travaux qui remontent à 1902. Cette réaction permet la synthèse d'hydrocarbures à poids moléculaire élevé (coupes essences C₁- C₁₂, coupe kérosène C₈- C₁₅, coupe gazole C₁₀- C₂₆) à partir du gaz de synthèse :



Les carburants Fischer- Tropsch ont des spécifications largement au dessus des minima fixés par les normes européennes. Cette voie de valorisation du méthane est en plein développement comme le montre la multitude d'installations dans le monde : unités Synhytech Fuelo et Exxon (**USA**), unité Sasol et réacteur Slurry Sasol (**Afrique du Sud**), unité Shell Middle Distilate Synthesis *SMDS* (**Malaisie**) et le procédé Sasol Slurry Phase Distilate *SSPD* développé par Sasol (**Qatar**).

Synthèse et conversion du méthanol : l'apparition des premiers procédés performants de purification du gaz naturel a permis l'industrialisation de procédés, basse pression (ICI, **Grande Bretagne**), de fabrication de méthanol via le gaz de synthèse utilisant

des catalyseurs à base de cuivre et dont l'**Algérie** possède des installations (à **Arzew** notamment).

Le méthanol est converti en carburants selon le procédé Mobil et peut constituer un substitut à l'essence traditionnelle (**Nouvelle Zélande**). Il est également transformé en présence d'isobutène issu d'une coupe pétrolière C₄ en méthyltertiobuthyéter (**Chili, Moyen- Orient, Asie**). Le MTBE est ajouté à l'essence pour compenser la suppression de l'additif au plomb. En d'autres termes, il sert à augmenter l'indice d'octane de l'essence sans plomb.

III. Gaz Naturel Véhicule

Les expérimentations de carburants alternatifs à l'essence traditionnelle et au gaz-oil se multiplient : électricité, hydrogène, gaz de pétrole liquéfié..ets. Ces nouveaux carburants propres et de substitution permettent de réduire les émissions de polluants par les automobiles, notamment dans les grands pôles urbains [1].

Les enjeux qui ont amené certains états à développer le gaz naturel véhicule ont été l'utilisation des ressources locales en gaz naturel et la nécessité de réduire la pollution dont les transports routiers sont responsables.

Le GNV (gaz naturel véhicule) est également développé dans les régions les plus proches des gisements. En 1996, le parc GNV mondial était estimé à un million de voitures (tous types de voitures confondus) [1].

Tableau. 4 Parc automobile GNV [1].

Pays	
Argentine	350 000
Italie	250 000
CEI	~250 000
Nouvelle Zélande	50 000
Etats Unis	40 000
Canada	30 000

[1] S. De Chauveron, *numéro spécial de la Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Technip Ed., Vol 51 n° 5, septembre- octobre, (1996) p- 729.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUES EXPERIMENTALES : OUTILS DE CARACTERISATION et APPAREILLAGE DE TEST CATALYTIQUE

Introduction

L'intérêt principal des caractérisations physiques est de connaître les spécificités intrinsèques d'un solide et surtout l'évolution de la phase active au cours de la réaction. L'interprétation des performances catalytiques, le schéma du mécanisme de l'acte catalytique nécessitent donc une bonne connaissance de ces propriétés.

Toutefois, l'établissement de corrélation entre les propriétés physico- chimiques et les performances d'un catalyseur demandent l'utilisation de techniques de caractérisation in situ permettant de se rapprocher des conditions in situ de la réaction.

Dans notre étude, nous avons établi des fiches signalétiques pour chaque série de catalyseurs en développant les techniques de caractérisation physico- chimiques comme l'analyse élémentaire, la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse texturale (BET), la microscopie électronique à transmission (MET), les mesures magnétiques, la réduction en température programmée (RTP), la microcalorimétrie d'adsorption de CO₂, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse in situ (DRIFT). Les catalyseurs post réaction ont été caractérisés par microcalorimétrie à balayage couplée à la thermogravimétrie (DSC- TG) et analyse chimique du carbone.

1. Analyse chimique

L'analyse chimique des éléments : nickel, cobalt, magnésium et lanthane dans les précurseurs catalytiques a été réalisée par un spectromètre de flamme Spectro-Analytical Instruments ICP- D.

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. Le schéma de l'installation de cette technique est donné dans la Figure. 5.

Les longueurs d'onde du magnésium, de cobalt et de lanthane sont respectivement de 297 nm, 239 nm et 379 nm. Les prises d'essai sont solubilisées successivement dans $5 \cdot 10^{-1}$ ml de fluorure d'hydrogène à 40%, 1 ml d'acide sulfurique à 95% puis 1 ml d'acide nitrique à 68%. Le mélange obtenu est évaporé puis repris en milieu HNO_3 .

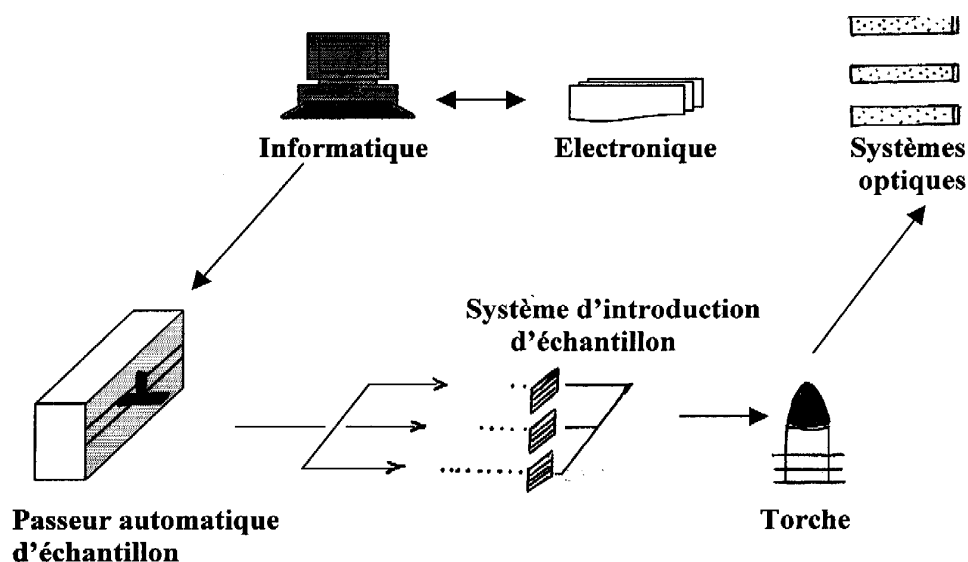


Figure. 5. Installation du spectromètre de flamme.

Les teneurs en carbone dans les échantillons sont déterminées en microanalyse élémentaire organique (Service Central d'Analyse du CNRS de Solaise, Lyon). La microanalyse élémentaire organique permet la détermination de différentes teneurs à partir de prélèvements analytiques de l'ordre du milligramme avec précision au millième de milligramme près.

Le prélèvement analytique subit une combustion totale à une température comprise entre 1030 et 1070 °C sous courant d'oxygène. Le carbone est transformé en dioxyde de carbone. Ce dernier est alors dosé par coulométrie acidimétrique.

2. Diffraction des Rayons X

L'analyse radio- cristallographique donne des éléments d'information sur la morphologie et la taille moyenne des cristallites du catalyseur à partir de la distance d_{hkl} entre les plans réticulaires. Elle permet aussi de caractériser l'environnement d'un site c'est – à – dire l'arrangement des atomes dans le réseau du solide catalytique.

L'étude, basée sur la relation de Bragg : $2 d_{hkl} \sin\Theta = \lambda$ dans laquelle d représente la distance interréticulaire , a été réalisée sur un goniomètre de poudre automatique vertical de type Philips PW 1050/81 (Institut de Recherches sur la catalyse, Villeurbanne). Le goniomètre est équipé d'un monochromateur, constitué d'une lame en graphite, placé devant un détecteur à scintillation (NaI). La radiation $\lambda_{Cu} (K_{\alpha}) = 1.54184$ angstroms à une puissance de 1575 watts (45 kV , 35 mA).

Le programme d'acquisition standard est le mode pas à pas de 5 à 80 degrés deux thêta, la durée d'acquisition est de 1 seconde/pas. La durée totale d'un diffractogramme est de 1 heure 20 minutes. Un logiciel Philips propre à l'appareil permet le traitement informatique des spectres et l'identification des phases présentes.

3. Analyse texturale par la méthode B.E.T.

Le principe de la méthode est basé sur le phénomène de l'adsorption physique d'un gaz à basse température voisine du point d'ébullition de ce gaz. La détermination de la quantité de gaz physiquement adsorbé nécessaire pour recouvrir la surface de l'échantillon à analyser, avec une couche mono moléculaire , permet de calculer sa surface spécifique :

$$S = \sigma N m_0/A$$

Avec:

- σ , l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$) ;

- N , le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$) ;
- m_0 , la masse de gaz nécessaire pour l'établissement d'une mono couche complète ;
- A , la masse atomique de l'azote.

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

$$P/m (P_0 - P) = 1/m_0 C + (C - 1)/m_0 C * P/P_0$$

Où :

- m : masse de gaz adsorbé à la pression P ;
- C : constante physique qui dépend des chaleurs d'adsorption Q_1 et de liquéfaction Q_2 du gaz. $C = \exp ((Q_1 + Q_2)/RT)$;
- P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de l'essai.

La représentation graphique de $P/m (P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 est une droite pour des valeurs de P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,35. La droite est de pente $(C - 1)/m_0 C$ et d'ordonnée à l'origine $1/m_0 C$ permettent de calculer m_0 , la constante C et donc S_{BET} . Dans le cas de l'azote : $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$, il vient : $S_{BET} = 4,35 V_m$ ($V_m = f(m_0)$).

L'échantillon, placé dans une cellule, est préalablement dégazé sous vide à 200 °C à raison de 5°C/min pendant environ 3 heures de temps. Le précurseur est ensuite refroidi avant d'être placé dans l'enceinte de l'appareil automatique mis au point à l'IRC (Lyon) dont le schéma de l'installation est illustré par la Figure. 6.

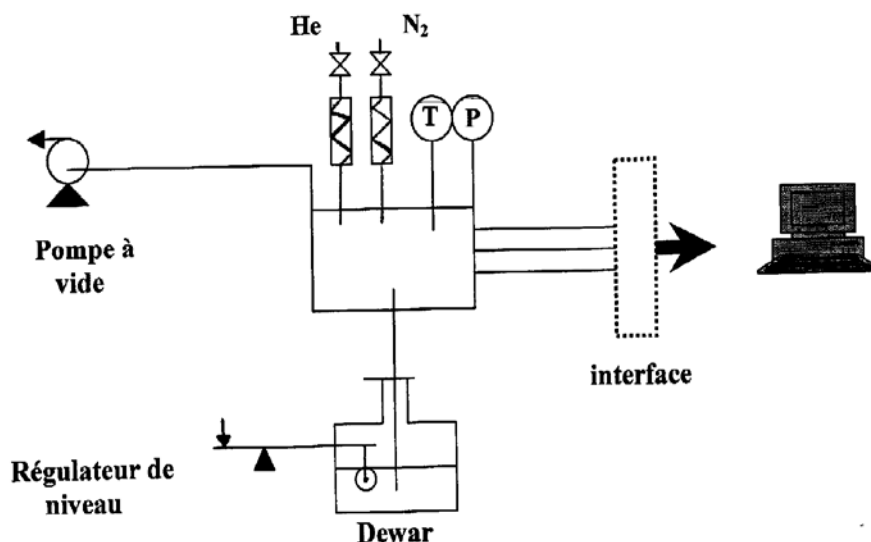


Figure. 6. Schéma de l'installation de l'appareil de mesure des surfaces BET.

4. Réduction en température programmée

La méthode est basée sur la mesure de la quantité de gaz réducteur (hydrogène, CO ..etc.) consommée au cours de la réaction de réduction. Les profils RTP sont obtenus en utilisant la méthode de flux continu. Un échantillon de 200 mg est placé dans un tube en quartz de 4 mm de diamètre intérieur, activé sous argon à 200 °C - en utilisant une vitesse de chauffage de 5 °C/min - puis refroidi jusqu'à la température ambiante. Le gaz de réduction 1 % H₂ dans l'argon et l'argon- utilisé comme gaz de référence pour le TCD- Type Delsi NERMAG DN 11- sont ajustés à l'aide de débitmètres massiques à 19 ml/min (Figure. 7). Le solide subit alors un chauffage de 20 à 800 °C (5°C/min). L'effluent gazeux passe par un piège à eau (tamis moléculaire) afin d'éliminer l'eau produite lors de la réduction.

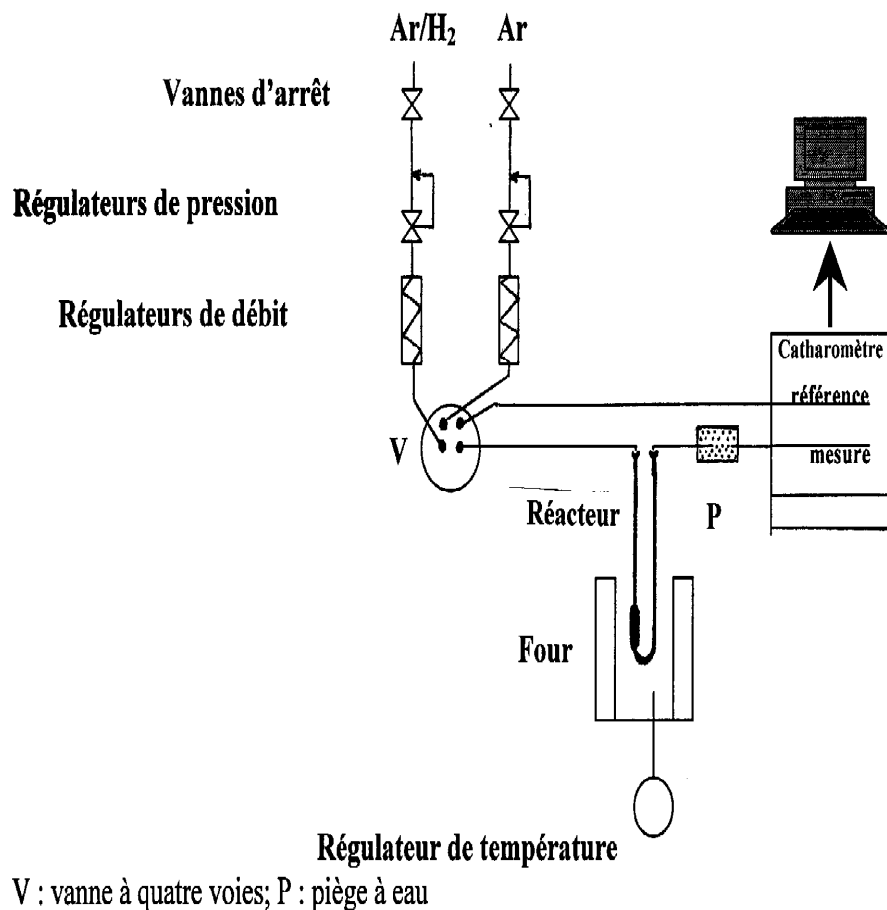


Figure. 7. Schéma succinct du montage de la réduction en température programmée .

5. Mesure magnétique

5. 1 Principe de la mesure

L'aimantation de l'échantillon est déterminée par la technique de l'extraction axiale de Weiss. Le précurseur soumis à un champ magnétique H homogène généré par l'électroaimant, acquiert une aimantation M . L'extraction de celui ci, de sa position initiale (Figure. 8), induit une quantité d'électricité proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon en accord avec la loi de Lenz :

$$e = - d\Phi/dt$$

où Φ : le flux dans la bobine, t : le temps et e : la tension à la sortie de la bobine.

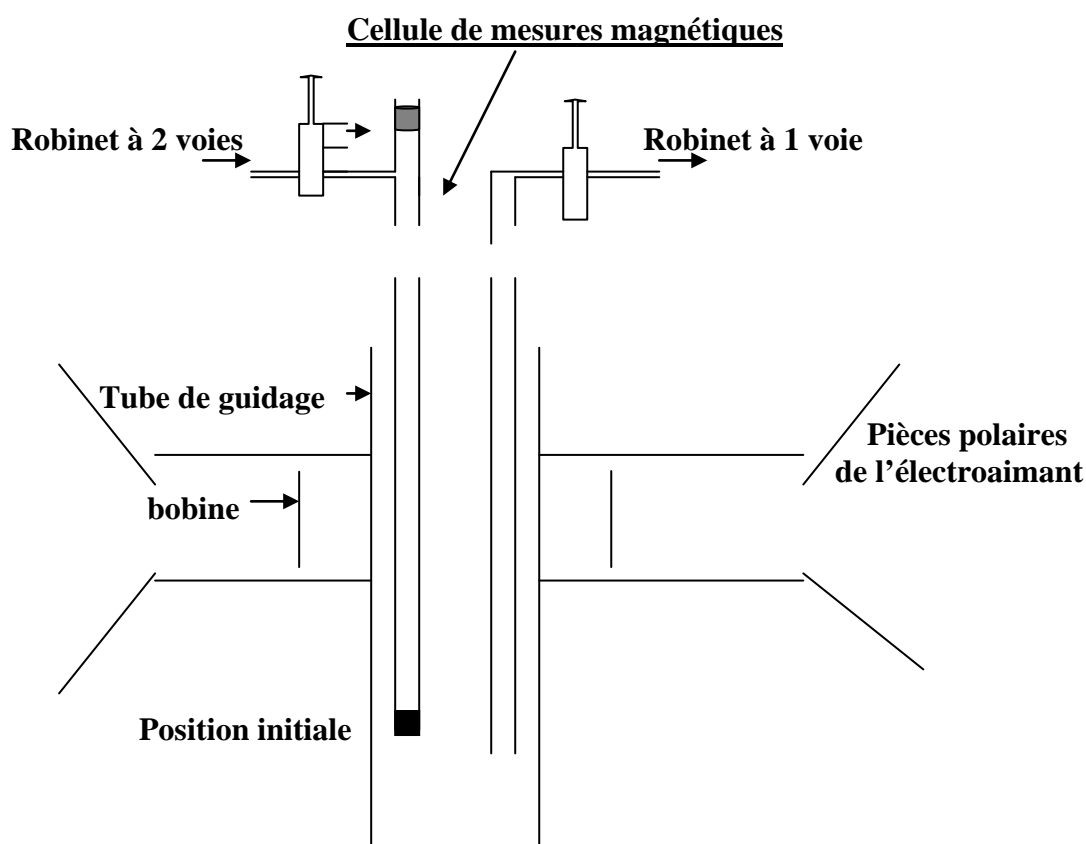


Figure. 8. dispositif de mesure de l'aimantation par extraction axiale.

5. 2 Description de l'appareillage

Cellule de mesure

Les porte- échantillons sont des cellules en pyrex ou en quartz de 1m 66 cm (Figure. 8). La cellule est un tube en U muni d'un robinet à chaque extrémité. Ces robinets permettent d'isoler la cellule après les pré- traitements, et le robinet à deux voies situé du côté de l'arrivée des gaz permet d'effectuer une purge du robinet avant introduction des gaz. Le fond du tube est doté d'un fritté sur lequel est placé l'échantillon.

Electroaimant

L'électroaimant est constitué de deux bobines de cuivre refroidies par une circulation d'eau, d'un bâti conducteur du flux magnétique et de deux pièces polaires

planes distantes de 30 mm. L'ensemble est percé d'un trou vertical de 15 mm de diamètre pour permettre l'extraction. Il est alimenté par un courant continu variant de 0 à 30 ampères dont la sortie est réglée en intensité. La tension délivrée varie autour de 150 volts pour le courant maximum. Pour un courant maximum de 30 ampères, il délivre un champ de 21 kOe homogène sur 9 mm de hauteur.

Extracteur

Il s'agit d'une potence réglable en hauteur qui supporte un vérin pneumatique alimenté par le circuit d'air comprimé. Le temps d'extraction est de 2,2 secondes. L'électrovanne de commande de montée ou de descente est pilotée par informatique.

Bobine électromagnétique

C'est une bobine de fil de cuivre. Elle est placée entre les deux pôles de l'électroaimant de manière à capter les variations de flux dans le champ homogène. Elle donne à ses bornes une tension variable dans le temps, image de la variation de flux due au déplacement de l'échantillon à analyser pendant un temps donné.

Un intégrateur, en interface avec le micro-ordinateur, traite le signal provenant de la bobine d'induction.

5. 3 mise en œuvre des mesures

La mesure consiste en un relevé de 16 couples de valeurs (σ , H) où σ représente le signal d'aimantation et H le champ magnétique (entre -24 et 20900 Oersteds). Ces couples champ- aimantation sont enregistrés pour exploitation.

5. 4 Définitions et exploitation des résultats

* *Aimantation à saturation M_s* : c'est l'aimantation maximale obtenue lorsque tous les moments (matière assimilée à un ensemble de moments magnétiques μ) sont alignés dans le sens du champ.

* *Aimantation rémanente M_r* : c'est l'aimantation mesurée après retour à zéro du champ magnétique appliqué.

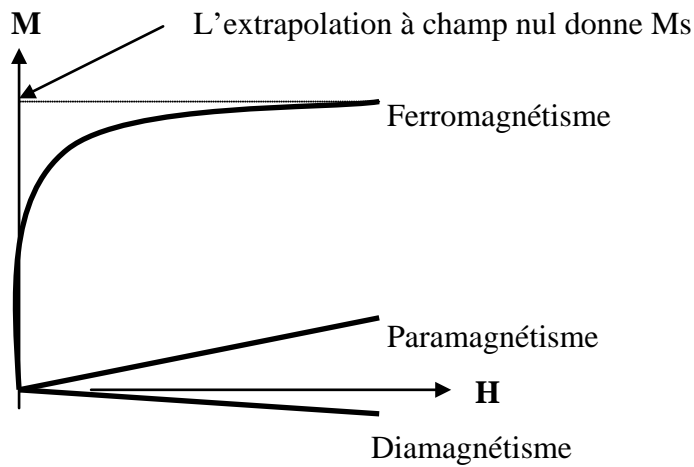


Figure. 9. Différents types de magnétisme.

L'aimantation à saturation M_s (Figure. 9) est obtenue pour les matériaux ferromagnétiques, en portant M en fonction de $1/H$ et en extrapolant à $1/H = 0$. Le signal magnétique étant directement proportionnel à la teneur en métal ferromagnétique, il est possible de doser la phase ferromagnétique avec la teneur en métal et d'obtenir le degré de réduction :

$$\tau (\%) = 100 * Ms/m. \sigma_s$$

Où M_s : aimantation à saturation ;

m : masse totale de l'élément ;

σ_s : aimantation spécifique à saturation de l'élément ferromagnétique [1].

6. Microscopie électronique à transmission

Les observations ont été réalisées sur un microscope 200 kV - JEOL 2010- haute résolution 0.19 nm. Il est doté d'accessoires d'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie des photons X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* : EDX). La résolution spatiale en microanalyse X est fonction de la taille réelle de la sonde (distribution gaussienne de la densité d'électrons dans la sonde et la largeur à mi-hauteur de 0.5 nm) et surtout de la traversée de l'objet en raison d'un étalement

latéral des trajectoires électroniques lors de sa traversée. Le facteur d'étalement du faisceau pour les types d'échantillons étudiés est de l'ordre de 0.5 nm, limitant la résolution spatiale optimum à environ 1 nm. L'échantillon en poudre finement broyé est dispersé dans une solution d'éthanol avec agitation au moyen d'ultra-sons de façon à éviter le dépôt d'amas de particules. Une goutte de cette suspension est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone à trous.

7. Microcalorimétrie d'adsorption couplée à la volumétrie

Microcalorimètre et principe

Le bloc calorimétrique de type E. Calvet, constitué de deux fluxmètres *mesure* et *référence*, est finement thermostaté. L'enceinte calorimétrique interne et son environnement doivent former un système sensiblement isotherme (80 °C). Le fluxmètre comprend un grand nombre de thermocouples radiaux connectés en série. C'est un appareil qui enregistre, en fonction du temps, le flux de chaleur totale perdu

[1] A. Bellot, M. Ageron, H. Mozzanega et P. Moral, *notice I. R. C.*, (1992) p- 1, 13

par le système étudié sous la forme d'une force électromotrice qui lui est toujours rigoureusement proportionnelle.

La rampe volumétrique

C'est une enceinte à volume constant reliée à un groupe de pompage qui permet d'obtenir des pressions résiduelles de l'ordre du micro torr (Figure. 10). Elle comporte une partie mesure (entre R_0 et R_1) où se trouve un capteur de pression et une partie cellules (entre R_2 et R_0) où se trouvent les cellules placées dans le calorimètre. Enfin des pièges à azote liquide, à glace suivant le gaz utilisé sont placés sur cette rampe pour éliminer toute impureté vers l'échantillon et une rampe indépendante permet de traiter l'échantillon sous vide.

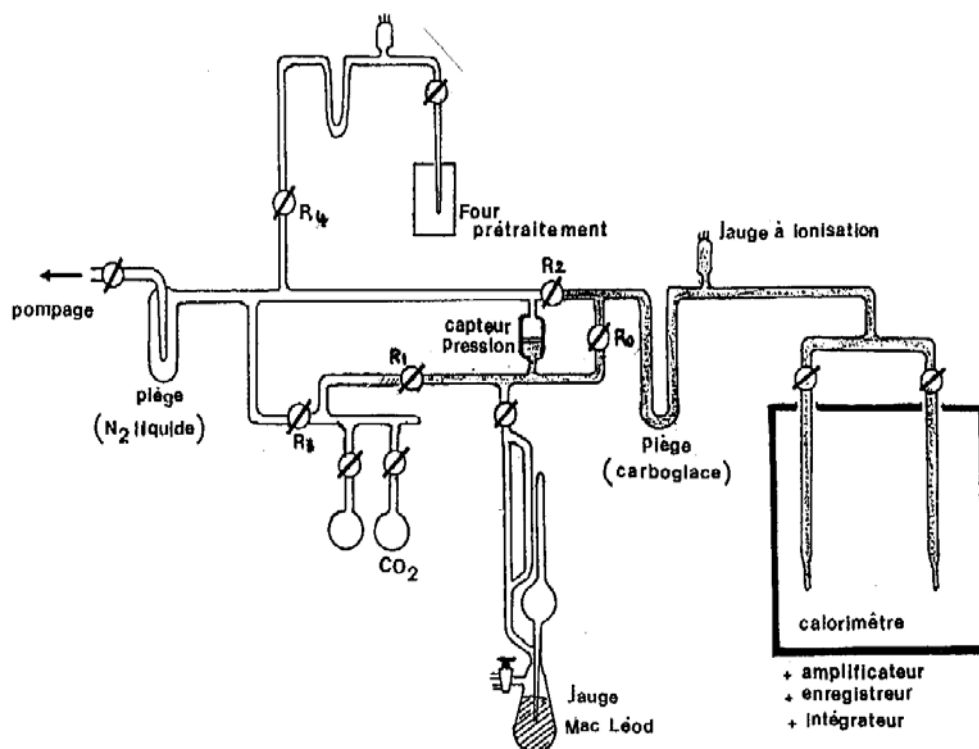


Figure. 10. Appareillage volumétrique [1].

[1] A. Auroux, *Les techniques physiques d'étude des catalyseurs*, Editeurs B. Imelik et J.C. vedrine, Ed. Technip, Paris, (1988) pp 823- 878.

Mode opératoire

Le mode opératoire consiste à introduire une masse d'échantillon dans la cellule de mesure et activer le précurseur sous hydrogène à 600 °C pendant une nuit. Après refroidissement, la cellule est placée dans le microcalorimètre. L'ensemble cellule et rampe volumétrique est ensuite mis sous vide jusqu'à une pression statique résiduelle d'environ $1.33 \cdot 10^{-4}$ Pascal.

Une dose est, alors, introduite dans la rampe où sa pression est mesurée puis détendue sur l'échantillon. Après retour à l'équilibre, une nouvelle dose est envoyée jusqu'à obtention d'une pression d'équilibre finale de 133 Pascal. A la fin de l'adsorption, la partie physisorbée est évacuée par pompage direct sur l'échantillon (désorption) puis une réadsorption est effectuée afin de déterminer, par différence

entre les isothermes volumétriques primaire et secondaire, le volume de gaz irréversiblement adsorbé à la température de l'expérience.

L'acquisition et le traitement des données d'équilibre : pression, volume adsorbé et chaleur intégrale dégagée sont réalisés sur micro-ordinateur.

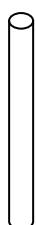
8. Spectroscopie infrarouge d'adsorption du CO₂

Les propriétés superficielles d'un catalyseur sont souvent déduites des interactions adsorbat- adsorbant par chimisorption contrôlée de molécules sondes. Une des techniques qui permet d'obtenir des informations sur la nature, le nombre et la force des populations acides et/ou basiques est la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier. L'utilisation de sonde telle que CO₂ susceptible de s'adsorber sur les sites basiques de surface est intéressant car cette molécule est également l'un des réactifs intervenant dans la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone.

L'appareillage utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier de marque Bruker- Vector 22 muni d'un détecteur MTC (mercure, cadmium, tellure) maintenu à - 190 °C dans de l'azote liquide. Les spectres infrarouges sont effectués après adsorption et désorption de CO₂ dans le domaine de 4000 - 1000 cm⁻¹ avec une acquisition de 100 spectres et une résolution de 4 cm⁻¹.

Préparation de l'échantillon

Le solide à l'état de poudre est pressé, sous forme de pastille de 18 mm de diamètre, sous une pression de 0,5 tonne/cm². La pastille est placée dans un porte échantillon en quartz. Le porte échantillon est à son tour introduit dans la cellule infrarouge en quartz avec fenêtres en CaF₂ (Figure. 11) pouvant supporter un vide secondaire. L'activation est effectuée à 600 °C sous courant d'oxygène, en dynamique, pendant une nuit puis sous vide secondaire à la même température pendant 30 min. Après refroidissement, le spectre infrarouge de *référence* est alors effectué.



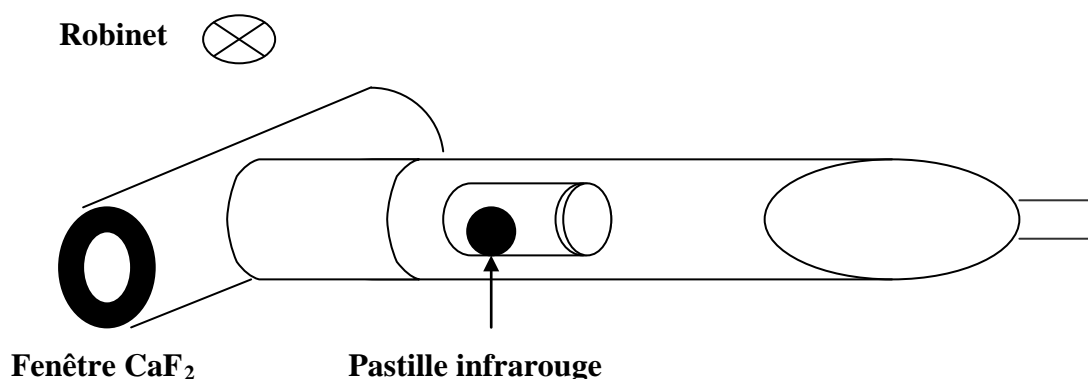


Figure. 11. Cellule infrarouge en quartz.

Après ce traitement :

L'analyse infrarouge est effectuée en suivant un protocole bien précis : des spectres FTIR sont effectués à 25, 200, 400 et 600 °C après adsorption sur une rampe à vide de CO₂ à l'ambiante sous 25 torr. La stabilité des éventuels carbonates formés à 600 °C est ensuite étudiée à 25, 200, 400 et 600 °C, après pompage du CO₂ à chaque température pendant 30 minutes.

Du fait de la réactivité des catalyseurs vis - à - vis de la molécule sonde CO₂, le contrôle des populations basiques est effectué après réadsorption et désorption du CO₂ à 25, 80 et 150 °C pendant 30 minutes à chaque température.

9. Spectroscopie *FTIR* in situ en réflexion diffuse

Cette technique, réalisée sous atmosphère réactionnelle et à la pression atmosphérique, permet de se rapprocher des conditions réelles in situ. La cellule Drift (infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse) est constituée d'un porte échantillon- fritté en tungstène- soutenu par un bloc intérieur en acier inoxydable. Cette cellule est adaptée à un spectromètre Nicolet 550. Le chauffage de l'échantillon est assuré par les éléments chauffants qui constituent le bloc intérieur. Le dôme est refroidi par une circulation d'eau permanente pour abaisser la température des fenêtres en KBr, voir Figure. 12.

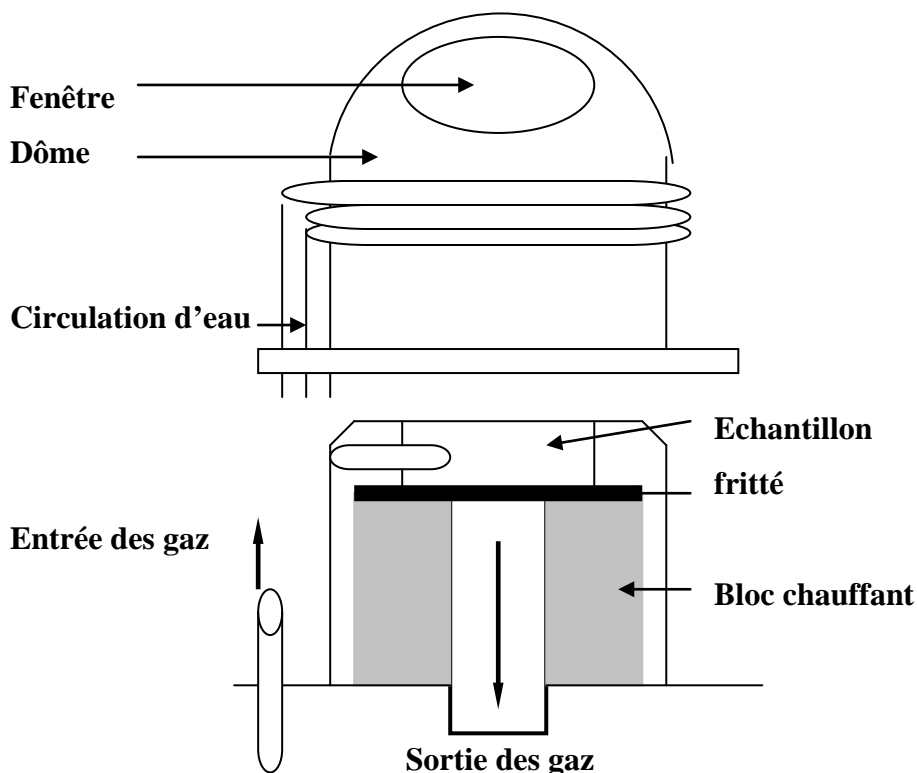


Figure. 12. Cellule infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse [1].

[1] C. Chopin, *Thèse de Doctorat*, I.R.C., Villeurbanne, 2002.

Mode opératoire

100 mg de poudre à caractériser sont placés dans un creuset maintenu par le fritté en position horizontale. Le solide catalytique est réduit in situ sous courant d'hydrogène pur (10 ml/min) à 600 °C pendant 1 heure. A l'issue de ce traitement réducteur, les réactifs sont admis seuls (10%CO₂/He ou 10%CH₄/He) ou mélangés dans de l'hélium CH₄/CO₂/He (10 % vol. CH₄/10 % vol. CO₂).

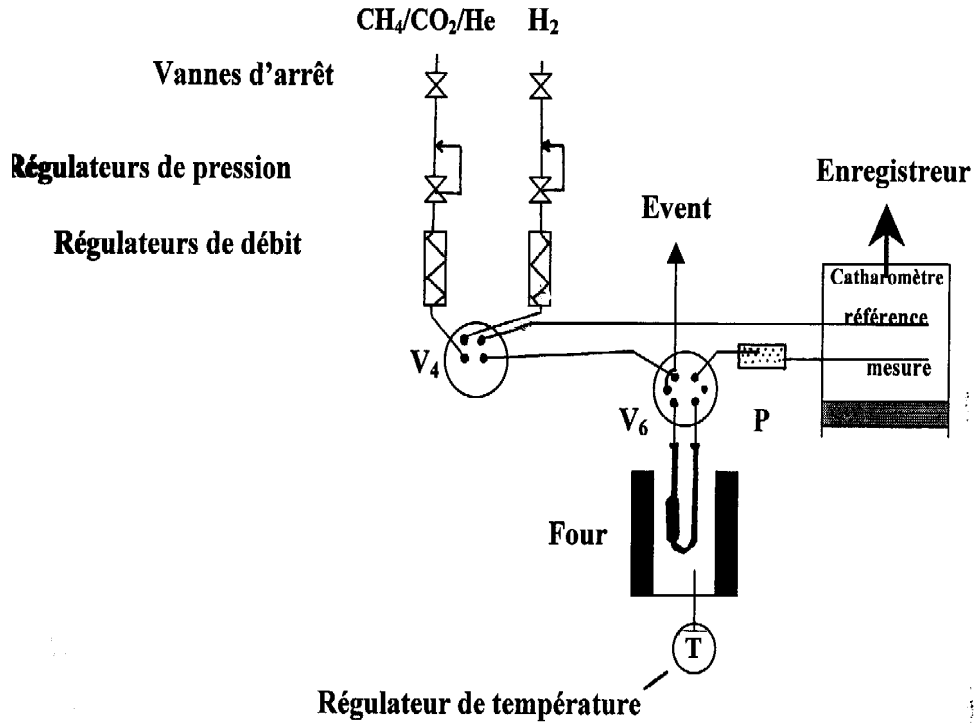
Les spectres correspondant aux vibrations des groupements OH, de CO, de l'hydrocarbure CH₄, de la rotation-vibration de CO₂ et des espèces carbonates HCO₃⁻ de l'étude transitoire réalisée à 600 °C sont pris avec une résolution de 4 cm⁻¹. Le spectre FTIR de référence est soustrait.

10. Test catalytique à la pression atmosphérique

L'appareillage du test catalytique utilisé à la pression atmosphérique est schématisé sur la Figure. 13 [1]. La réaction s'effectue dans un réacteur en verre pyrex, muni d'un fritté sur lequel est placée une mince couche de catalyseur en poudre. Le réacteur est disposé verticalement le long de l'axe d'un four, ce dernier est équipé d'un régulateur de température. La température du lit catalytique est mesurée à l'aide d'une sonde chromel- alumel.

Les produits gazeux sont préchauffés à la sortie du réacteur pour éluder la condensation de l'eau de la réaction. Le débit du mélange réactionnel est ajusté à l'aide d'un débitmètre massique. Des vannes à quatre et six voies permettent de sélectionner le passage du gaz de réduction ou le mélange réactionnel $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{hélium}$. L'analyse des réactifs et des produits de la réaction est assurée par un chromatographe en phase gazeuse à détection catharométrique utilisant une phase porapack Q et par spectrométrie de masse (gaslab 300, au laboratoire dirigé par Mirodatos, I.R.C., Villeurbanne).

[1] R. Bouarab, *Thèse de magister*, « Catalyseurs $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CuO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$. Préparation. Caractérisation. Réactivité et mécanisme en réaction CO_2/H_2 », U.S.T.H.B., 1992.



• : respectivement vanne à 4 et à 6 voies; **P** : piège à eau.

Figure. 13. appareillage du test catalytique.

L'activité des catalyseurs est exprimée par les conversions de CO_2 et de CH_4 :

$$X_{\text{CH}_4} = (d^e \cdot X^e_{\text{CH}_4} - d^s \cdot X^s_{\text{CH}_4}) / d^e \cdot X^e_{\text{CH}_4}$$

$$X_{\text{CO}_2} = (d^e \cdot X^e_{\text{CO}_2} - d^s \cdot X^s_{\text{CO}_2}) / d^e \cdot X^e_{\text{CO}_2}$$

Où :

- d^e et d^s sont respectivement les débits à l'entrée et à la sortie du réacteur (exprimés en ml/min)
- et X_i est la composition centésimale du réactif i .

11. Microcalorimétrie à balayage couplée à la thermogravimétrie (DSC- TG)

Le couplage analyse thermique- thermogravimétrie a un double avantage : il détermine les transferts de chaleur avec l'extérieur lors de la réaction de combustion des résidus carbonés et aussi les variations de poids des systèmes catalytiques.

Appareillage

Le dispositif expérimental est constitué essentiellement de deux parties parfaitement étanches : une microbalance symétrique et un capteur fluxmétrique Figure. 14. Le bloc calorimétrique est protégé par une circulation permanente d'eau.

La variation de masse des échantillons au cours de la réaction de combustion du carbone dans un mélange O₂/Hélium (23 ml/min) est mesurée par la microbalance symétrique. La disposition symétrique de la balance permet la compensation de la poussée d'Archimède pendant le chauffage et la mesure de très faibles variations de masse. Les creusets qui viennent se positionner dans les deux tubes du calorimètre contiennent d'un côté l'échantillon et de l'autre une référence inerte. La mesure calorimétrique de nos catalyseurs est effectuée par les fluxmètres qui environnent les tubes contenant les creusets de la température ambiante à 650 °C.

Un micro- ordinateur en interface avec l'enregistreur, collecte et traite les résultats de l'analyse.

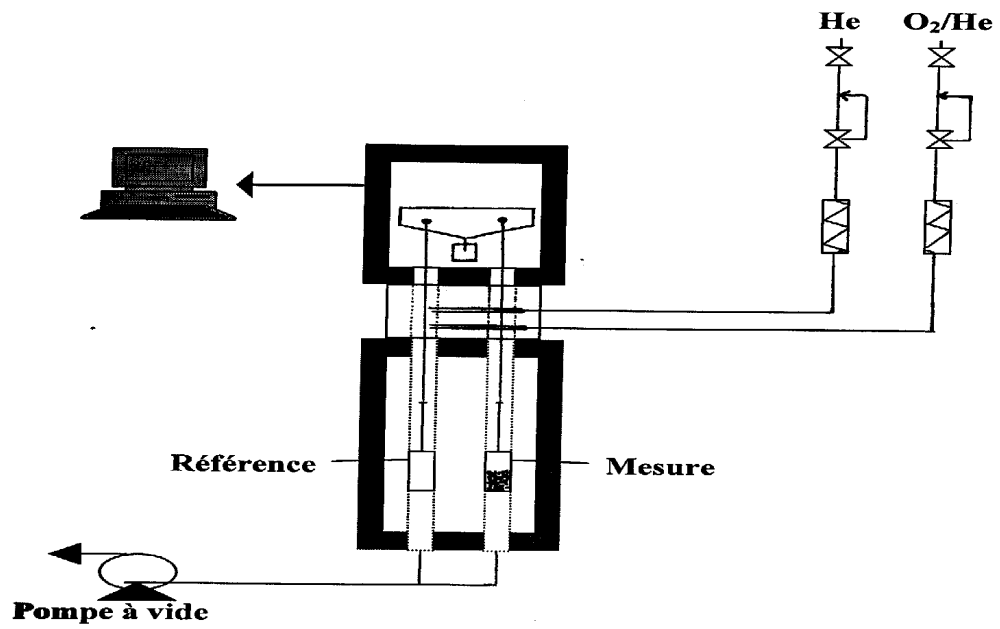


Figure. 14. Dispositif du microcalorimètre couplé à la thermobalance.

CHAPITRE DEUXIEME
PREPARATION, RESULTATS DES
CARACTERISATIONS et DES
TESTS CATALYTIQUES, DISCUSSIONS

I. Préparation des systèmes catalytiques

Partant du principe que les propriétés catalytiques : activité, sélectivité, stabilité, etc., soient étroitement liées à la composition élémentaire constituant les catalyseurs et aux conditions de leur préparation, il est alors indispensable de définir la méthode de préparation permettant de tirer le plus de profit possible des substances actives à utiliser. Des progrès remarquables sont observés, ces dernières années, dans le domaine de la préparation des catalyseurs par imprégnation [1, 2]. Cette méthode de préparation confère un maximum de surface spécifique au catalyseur et contribue à accentuer sa durée de vie donc sa stabilité thermique.

I. 1 Catalyseurs à base de nickel

a. Les supports sélectionnés sont **ZrO₂** (Merck, 98 %), **MgO** (Merck, 97 %), **γAl₂O₃** (Merck, 100 m²/g) et **SiO₂** (Degussa, 200 m²/g). Le support **αAl₂O₃** (3,7 m²/g) est obtenu par calcination à 1200 °C de l'alumine γ sous courant d'air (22 ml/min) pendant 6 heures. La vitesse de chauffage est ici fixée à 5 °C/min.

Le support est ajouté pour adsorption après mise en solution du nitrate de nickel Ni(NO₃)₂, 6 H₂O à 1,2 % en poids de nickel dans de l'eau déminéralisée. La pâte ainsi obtenue est séchée, à l'étuve, à 110 °C pendant une nuit puis calcinée à 700 °C sous courant d'air pendant 6 heures. Les catalyseurs élaborés sont :

Ni(O)/ZrO₂, Ni(O)/MgO, Ni(O)/γAl₂O₃, Ni(O)/SiO₂ et Ni(O)/αAl₂O₃.

b. Une deuxième famille de catalyseurs promus par le fer, le cuivre et le cobalt a été élaborée, par imprégnation, en modifiant Ni(O)/αAl₂O₃ par les ajouts métalliques respectivement sus-dénommés à 1 % en poids du métal. Il s'agit des catalyseurs :

Ni- Fe/αAl₂O₃ Ni- Cu/αAl₂O₃ et Ni- Co/αAl₂O₃

[1] M. Che et C.O. Bennett, *Adv. Catal.*, 36 (1989) 55.

[2] R.L. Moss, *Catalysis*, 4 (1981) 31.

I. 2 Catalyseurs à base de cobalt

a. Les supports $x\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, avec $x = 0; 5; 10$ ou 50% en poids de La_2O_3 , sont préparés en imprégnant la silice (Degussa, $\text{surface}_{\text{BET}} = 196 \text{ m}^2/\text{g}$) par des solutions appropriées de $\text{La}(\text{NO}_3)_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$. Ils sont séchés à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 heures à l'étuve et calcinés à $500\text{ }^\circ\text{C}$, sous air durant 4 heures, avant d'être imprégnés par du nitrate de cobalt à 5% en poids de cobalt. Les solides promus sont de nouveau séchés et calcinés en présence d'air à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 heures. Les catalyseurs obtenus sont:

Co(O)/SiO₂, Co(O)/5% La₂O₃- SiO₂, Co(O)/10% La₂O₃- SiO₂ et Co(O)/50% La₂O₃- SiO₂.

b. Une seconde série de catalyseurs à 5% en poids de cobalt est préparée par double imprégnation de la silice. Le support est dans un premier temps modifié par des solutions appropriées de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$. Après séchage à $110\text{ }^\circ\text{C}$ et calcination, sous oxygène, à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 heures, les supports modifiés sont exposés à un deuxième dépôt de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$ (Rhone- Poulenc). Les solides obtenus subissent de nouveau une calcination à $500\text{ }^\circ\text{C}$ durant 4 heures. Les catalyseurs préparés sont :

Co(O)/SiO₂, Co(O)/5% MgO- SiO₂, Co(O)/10% MgO- SiO₂ et Co(O)/35% MgO- SiO₂.

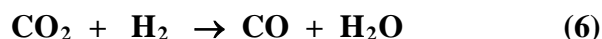
II. Résultats et discussion

II. 1 Nature du support

Les propriétés catalytiques des systèmes préparés sont déterminées en étudiant la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone, à la pression atmosphérique et à une température de 600 °C:



Le rapport gazeux $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 = 1/4$ est choisi en fixant le débit total à 22 ml/min [1, 2]. Les produits de la réaction à 600 °C sont : le monoxyde de carbone, l'hydrogène et l'eau car cette réaction est accompagnée souvent par la réaction inverse du gaz à l'eau :



Les conversions de CH_4 et de CO_2 sont représentées sur les Figures 15 et 16. Ces conversions varient remarquablement en fonction de la nature du support. A 600 °C, Ni/ZrO₂ et Ni/MgO présentent des activités très faibles. Pour Ni/MgO une stabilisation des ions Ni²⁺ dans la matrice MgO pourrait limiter la réductibilité du nickel [3] et sa sensibilité vis - à - vis de la réaction $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$. Par ailleurs, Ni/SiO₂ se désactive rapidement au début de la réaction et tend à se stabiliser au cours du temps. Dans une étude d'optimisation de la quantité de nickel déposé sur SiO₂, Kroll [4] a montré que seul le catalyseur à 4 % en nickel présente une meilleure stabilité.

En revanche, les catalyseurs Ni/αAl₂O₃ et Ni/γAl₂O₃ démontrent des activités relativement meilleures avec, toutefois, une bonne résistance au dépôt de carbone du

[1] D. Halliche, R. Bouarab, O. Cherifi et M.M. Bettahar, *Catal. Today*, 29 (1996) 373.

[2] R. Bouarab, S. Menad, D. Halliche, O. Cherifi et M.M. Bettahar, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 119 (1998) 717.

[3] A.M. Gadalla et B.Bower, *Chem. Eng. Sci.*, 43 (1988) 3049.

[4] V. Kroll, *Thèse de Doctorat « Reformage du méthane en gaz de synthèse par le dioxyde de carbone : développement de catalyseurs, mécanisme et cinétique »* I.R.C., Lyon, 1996.

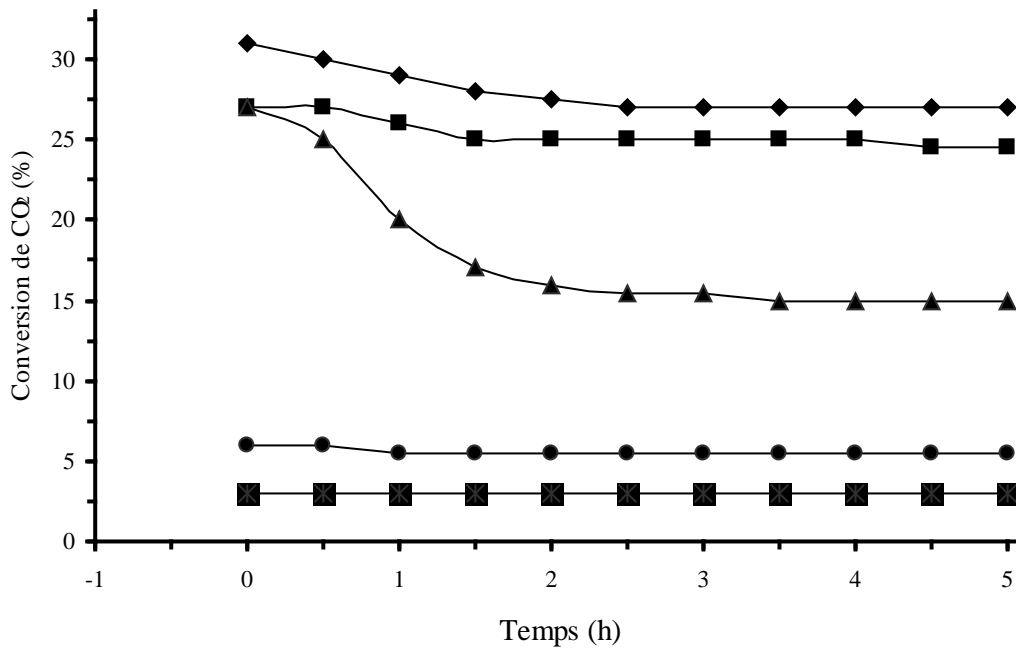


Figure. 15. Conversions de CO₂ en réaction CH₄/CO₂. (♦) Ni/ α -Al₂O₃ , (■)Ni/ γ -Al₂O₃ , (▲) Ni/SiO₂ , (•) Ni/ZrO₂, (■) Ni/MgO.

catalyseur Ni/ α -Al₂O₃ (bilan carbone égal à 93 %) contre 84 % dans le cas de Ni/ γ -Al₂O₃. Ce dépôt de carbone est favorisé par la formation de la phase spinelle NiAl₂O₄ [1]. La faible réduction du nickel dans Ni/ α -Al₂O₃ (28 % de réduction) à 360 °C (Figure. 17) semble conforter l'hypothèse de l'interaction du métal avec l'alumine. Bien que l'alumine est réputée pour ne pas avoir de SMSI (*Strong Metal-support Interaction*). Il est à noter, par ailleurs, que l'oxyde de nickel massif est totalement réduit dans le domaine de températures allant de 200 °C à 250 °C.

Le catalyseur Ni/ α -Al₂O₃ , ayant présenté des performances intéressantes, est retenu pour une étude plus détaillée. Nous proposons alors de le promouvoir en ajoutant un co-métal tel que : le fer, le cobalt ou le cuivre [2].

[1] V. Kroll, *Thèse de Doctorat « Reformage du méthane en gaz de synthèse par le dioxyde de carbone : développement de catalyseurs, mécanisme et cinétique »* I.R.C., Lyon, 1996.

[2] D. Halliche, R. Bouarab, O. Cherifi et M.M. Bettahar, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 119 (1998) 705.

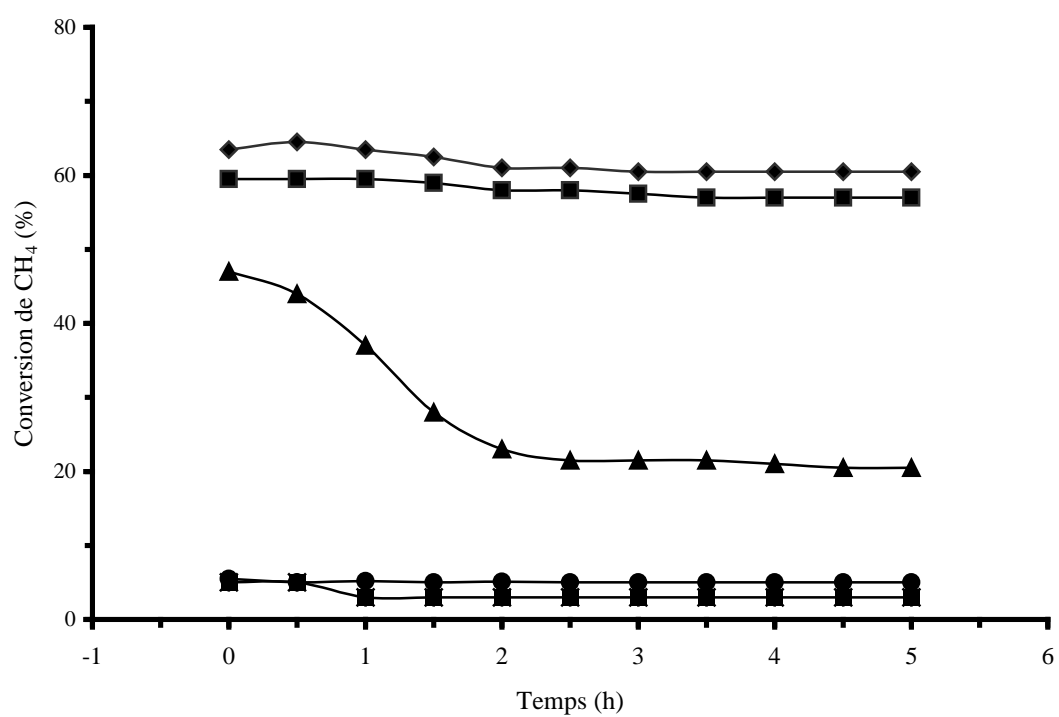


Figure. 16. Conversions de CH₄ en réaction CH₄/CO₂. (◆) Ni/αAl₂O₃ , (■)Ni/γAl₂O₃ , (▲) Ni/SiO₂ , (●) Ni/ZrO₂, (■) Ni/MgO.

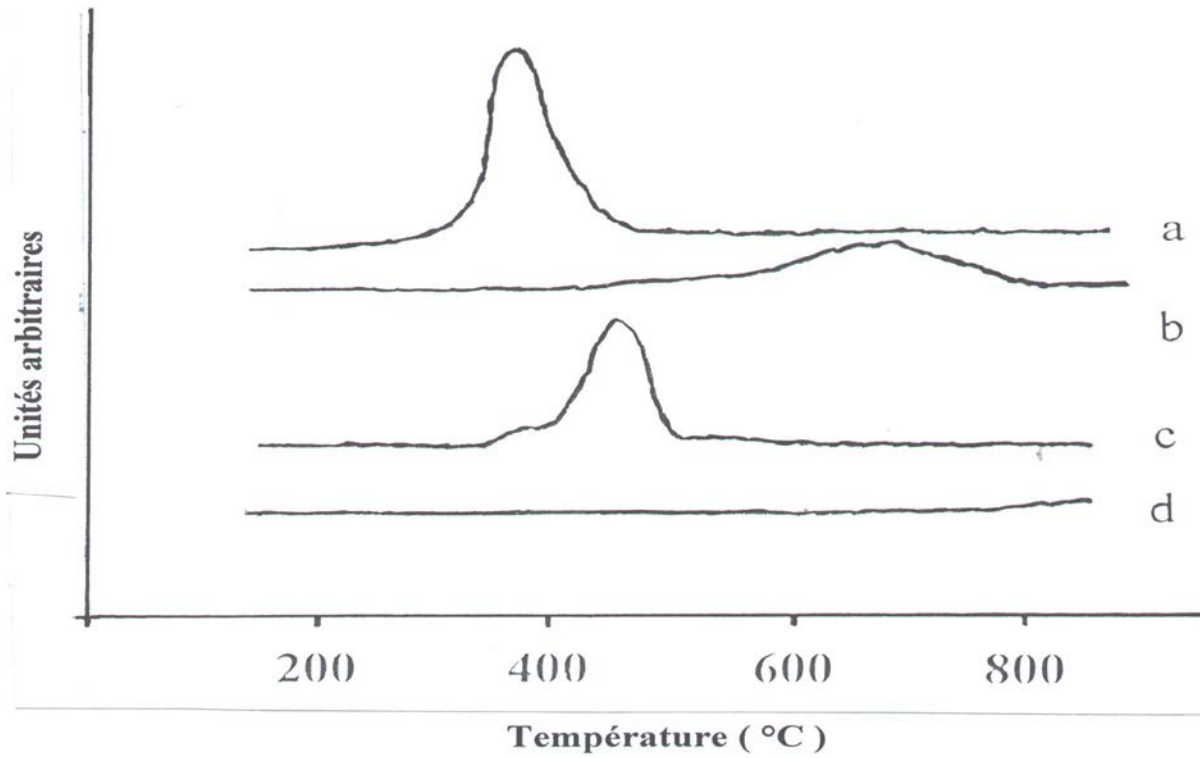


Figure. 17. Réduction en température programmée des systèmes: (a) Ni/ α -Al₂O₃, (b) Ni/SiO₂, (c) Ni/ ZrO₂ et (d) Ni/MgO.

II. 2 Etude du système Ni/ α Al₂O₃ promu

Le Tableau. 5 résume les principales caractéristiques des catalyseurs promus respectivement au cobalt, cuivre et fer. Les profils RTP (réduction en température programmée) qui rendent compte de la réduction des oxydes promus sous hydrogène au cours de la montée en température entre 150 et 850 °C sont consignés dans la Figure. 18.

Tableau. 5. Caractéristiques des catalyseurs promus.

Catalyseur	% en poids Ni	BET (m ² /g)	Phases RX	Analyse RTP	
				T °C	τ^a (%)
Ni/ α Al ₂ O ₃	1,19	5,5	NiO, α Al ₂ O ₃	360	28
Ni-Co/ α Al ₂ O ₃	0,86	1,1	NiO, α Al ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄	610	90
Ni-Cu/ α Al ₂ O ₃	1,17	0,7	NiO, α Al ₂ O ₃ , CuO	420	69
Ni-Fe/ α Al ₂ O ₃	1,16	1,3	NiO, α Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	425 815	38 10

^a Taux de réduction

Nous pouvons noter en particulier, à partir de cette illustration (Figure. 18), que la réduction de l'oxyde de nickel supporté est différente de celle de l'oxyde de nickel massique (réduit entre 200 et 250 °C) et elle varie selon la modification du catalyseur Ni/ α Al₂O₃. En outre, l'apparition des puits de consommation d'hydrogène, dans le cas des catalyseurs promus, est décalée vers des valeurs plus importantes de températures. La présence de petites particules d'oxyde de nickel susceptibles d'être en interaction avec le support promu entraîne vraisemblablement ce décalage des températures de réduction et augmente ainsi la propension de NiO à mieux se réduire.

Par ailleurs, les propriétés catalytiques de ces systèmes catalytiques sont déterminées en étudiant la réaction de reformage sec (réaction (3)).

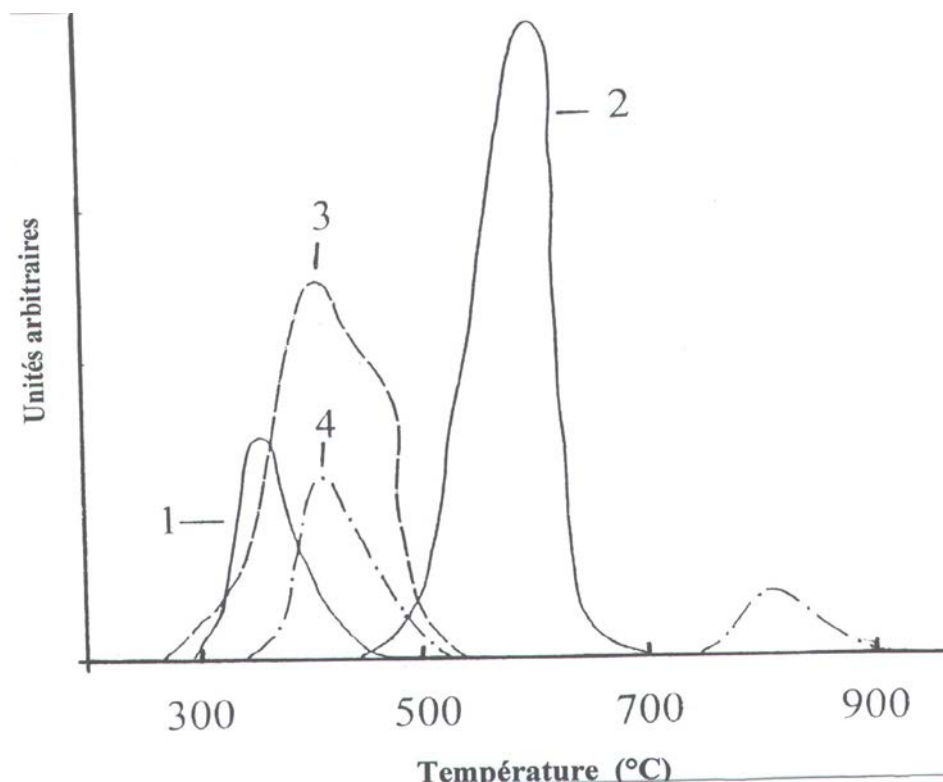


Figure. 18. Spectres H₂- RTP de : (1) Ni/ α Al₂O₃, (2) Ni-Co/ α Al₂O₃ , (3) Ni-Cu/ α Al₂O₃ et (4) Ni-Fe/ α Al₂O₃.

Les catalyseurs de charge égale à 100 mg sont réduits au préalable in situ à 600 °C pendant une nuit [1]. L'influence des ajouts métalliques sur l'activité catalytique du catalyseur de référence Ni/ α Al₂O₃ est réalisée entre 500 et 750 °C (Figures. 19 et 20). Ces deux illustrations révèlent que les activités catalytiques sont voisines pour Ni/ α Al₂O₃ et Ni- Co/ α Al₂O₃, alors que le système Ni- Fe/ α Al₂O₃ reste très peu sensible à la réaction CH₄ + CO₂ (activité quasi inexistante avant 650 °C). L'ordre décroissant des activités, à 600 °C, est donné dans la séquence :



Il apparaît, donc, que l'activité d'un catalyseur présentant un taux de réduction élevé, à l'exemple de Ni- Co/ α Al₂O₃, est de même ordre de grandeur que le

[1] D. Halliche, R. Bouarab, O. Cherifi et M.M. Bettahar, *Catal. Today*, 29 (1996) 373.

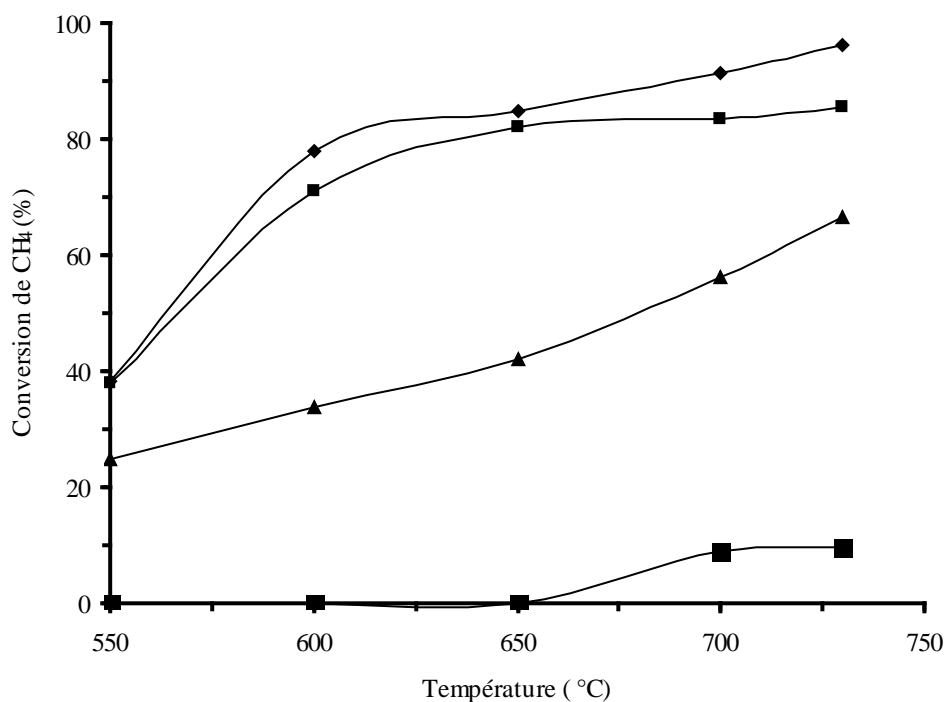


Figure. 19. Conversions de CH₄ en réaction CH₄ + CO₂ des catalyseurs : (♦) Ni/αAl₂O₃, (■) Ni-Co/αAl₂O₃, (▲) Ni-Cu/αAl₂O₃, (■) Ni-Fe/αAl₂O₃. Charge catalytique = 100 mg, P = 1 atm.

catalyseur partiellement réduit (Ni/αAl₂O₃). Ce phénomène indique, en accord avec les résultats de Kroll [1], que la phase active n'est pas dans un état de dispersion optimale. Choi et co- auteurs [2] ont montré dans une étude similaire sur catalyseur Ni/Al₂O₃ modifié par Co, Cu, Zr, Mn, Mo, Ti, Ag et Sr, que seuls Co, Cu et Zr maintiennent relativement la même activité que Ni/Al₂O₃. Par ailleurs, ils affirment que Ni- Mn/Al₂O₃ résiste d'une manière drastique au dépôt carboné (0,2 % de carbone) contre 47,4 % pour Ni- Co/Al₂O₃ et 25,4 % dans le cas du catalyseur non promu Ni/Al₂O₃.

[1] V. Kroll, *Thèse de Doctorat « Reformage du méthane en gaz de synthèse par le dioxyde de carbone : développement de catalyseurs, mécanisme et cinétique »* I.R.C., Lyon, 1996.

[2] J.S. Choi, K.I. Moon, Y.G. Kim, J.S. Lee, C.H. Kim et D.L. Trimm, *Catal. Lett.*, 52 (1998) 43.

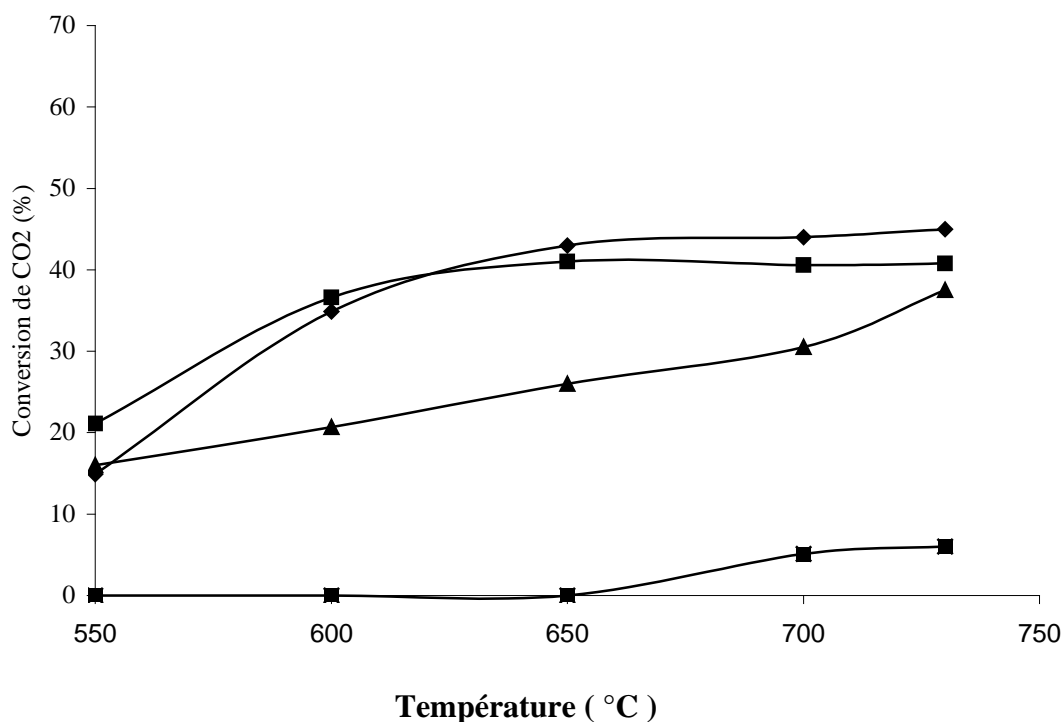


Figure. 20. Conversions de CO₂ en réaction CH₄ + CO₂ des catalyseurs : (♦) Ni/αAl₂O₃ , (■) Ni- Co/αAl₂O₃ , (▲) Ni- Cu/αAl₂O₃ , (■) Ni- Fe/αAl₂O₃. Charge catalytique = 100 mg, P = 1 atm.

La première partie de cette étude révèle que les interactions entre l'oxyde de nickel et le support gouvernent la réductibilité de l'oxyde de nickel. Ce sont donc ces interactions qu'il faut contrôler pour pouvoir aboutir à des matériaux conférant à la phase métallique une activité appréciable, tout en conservant une dispersion correcte avec suffisamment de sites catalytiques [1, 2].

II. 3 Système catalytique Co(O)/SiO₂

La plus grande partie de cette thèse est effectuée sur des échantillons contenant du cobalt Co(O)/SiO₂. De prime abord, ce système catalytique présente une faible

[1] R. Bouarab, D. Halliche, S. Menad, O. Cherifi et M.M. Bettahar, *Energex'98 Conférence*, Bahrain, 1998.

[2] D. Halliche, S. Menad, O. Cherifi et M.M. Bettahar, Actes du quatrième colloque Franco-maghrébin de Catalyse, Editeurs, R. Hubaut et al., Tome 2 (1996) 135.

interaction métal- support [1, 2]. Sa réduction est alors facilitée et a lieu à basse température. D'autre part, l'empoisonnement par des dépôts carbonés [3- 9] du système catalytique Ni/SiO₂ complique le développement et l'étude de ce type de catalyseurs. Par ailleurs, dans une étude préliminaire, conduite dans notre laboratoire [10], les catalyseurs Fe/Al₂O₃ , Cu/Al₂O₃ et Co/Al₂O₃ n'ont démontré aucune activité.

Dans un premier temps, nous avons tenté de corrélérer les propriétés acido- basiques de Co(O)/SiO₂ et son comportement vis - à - vis de la réaction de reformage sec du méthane par le dioxyde de carbone:



La fiche signalétique du catalyseur Co(O)/SiO₂ - donnée dans le Tableau. 6 - regroupe la composition élémentaire, l'aire BET, les propriétés acido- basiques exprimées par la quantité de dioxyde de carbone adsorbé ainsi que le taux de réduction estimé à partir de l'étude RTP (réduction en température programmée) et des mesures magnétiques.

Les propriétés acido- basiques de surface des catalyseurs ont été étudiés par calorimétrie d'adsorption de la molécule sonde CO₂, à caractère acide, à 80°C. Les résultats sont exprimés par la quantité de CO₂ adsorbé et les chaleurs différentielles d'adsorption de CO₂.

[1] O. Ducreux, *Thèse de Doctorat « modifications structurales sous atmosphères réactionnelles de catalyseurs à base de cobalt »* IFP, Université Pierre et Marie- Curie, Paris VI, 1999.

[2] C. H. Bartholomew, *Catal. Lett.*, 7 (1990) 27.

[3] J.R. Rostup- Nielsen et J.H. Bak Hansen, *J. Catal.*, 144 (1993) 38.

[4] Y.H. Hu et E. Ruckenstein, *Catal. Lett.*, 36 (1996) 145.

[5] Z. Zhang et X.E. Verykios, *Appl. Catal.*, 138 (1996) 109.

[6] V.C.H. Kroll, H.M. Swaan et C. Mirodatos, *J. Catal.*, 161 (1996) 409.

[7] M.C.J. Bradford et M.A. Vannice, *Appl. Catal.*, 142 (1996) 73.

[8] J.S. Choi, K.I. Moon, Y.G. Kim, J.S. Lee, C.H. Kim et D.L. Trimm, *Catal. Lett.*, 52 (1998) 43.

[9] A.M. Gadalla et B.Bower, *Chem. Eng. Sci.*, 43 (1988) 3049.

[10] D. Halliche, R. Bouarab, O. Cherifi et M.M. Bettahar, *Catal. Today*, 29 (1996) 373.

Tableau. 6. Propriétés physico- chimiques et taux de réduction du catalyseur Co(O)/SiO₂.

Catalyseur	% en pds Co	Aire BET (m ² /g)	CO ₂ ^a (μmol/m ²)	τ ^b (%)	τ ^c (%)
Co/SiO ₂	4,9	185	~0	50	44

^a Quantité de CO₂ adsorbé à la pression d'équilibre de 0.5 torr

^b Taux de réduction déterminé à 600°C par RTP

^c Taux de réduction obtenu à partir des mesures magnétiques

a. Mesures magnétiques

La teneur en cobalt ferromagnétique est obtenue en divisant l'aimantation à saturation par l'aimantation spécifique à saturation du cobalt à la température de mesure. Après correction des effets d'image magnétique pour les valeurs du champ supérieures à 50 % de 20 kO, si nous portons l'aimantation M en fonction de $1/H$, nous observerons une droite qui coupe l'axe $1/H = 0$ en un point dont l'ordonnée est M_s (aimantation à saturation, Figure. 21). L'allure hyperbolique de la courbe laisse penser que l'échantillon comporte un mélange de phases paramagnétique et ferromagnétique et rend l'extrapolation aux champs infinis difficile.

Le signal magnétique étant directement proportionnel à la teneur en métal ferromagnétique, il est possible de doser la phase ferromagnétique avec la teneur en métal et d'obtenir le degré de réduction. Ce degré mesuré d'après l'aimantation à saturation calculée par extrapolation à champ nul, n'est que de 44 %. Il est en bon accord avec celui calculé par RTP et révèle ainsi la présence de cobalt non réductible, vraisemblablement un silicate de cobalt.

Cette situation nous a conduit à modifier les propriétés structurales du catalyseur de référence Co(O)/SiO₂ en dispersant à sa surface un autre oxyde à caractère basique

tels : La_2O_3 , MgO ...et d'optimiser ses performances catalytiques en créant de nouvelles interfaces dont la conséquence est de pouvoir générer de nouveaux sites sur ces systèmes catalytiques.

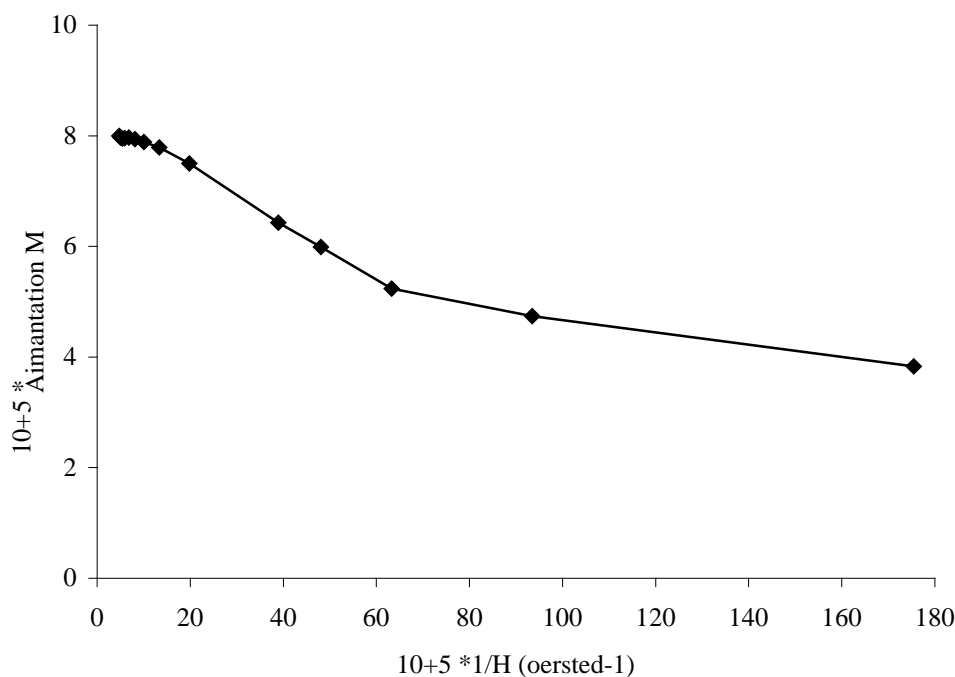


Figure. 21. Courbe d'aimantation en fonction de l'inverse du champ magnétique du catalyseur Co(O)/SiO_2 .

II. 4 Système Co(O)/SiO_2 modifié par La_2O_3

La composition chimique de l'ensemble des solides catalytiques modifiés par le lanthane, leur surface BET, leur basicité exprimée par la quantité de CO_2 adsorbé à une pression de 0,5 torr et le taux de réduction sont regroupés avec les données du catalyseur de référence Co/SiO_2 dans le Tableau. 7. La basicité de surface des différents catalyseurs a été étudiée par microcalorimétrie d'adsorption de CO_2 à 80 °C. Les résultats sont exprimés par la quantité de CO_2 adsorbé et les chaleurs différentielles d'adsorption de dioxyde de carbone [1].

[1] .R. Bouarab, A. Auroux et O. Cherifi, J. Soc. Alger. Chem., 11(1) (2001) 103.

a. Résultats de calorimétrie

Le Tableau. 7 nous fournit des indications particulièrement intéressantes. Il apparaît clairement que les propriétés acido- basiques du catalyseur de référence Co/SiO₂ ont remarquablement augmenté après introduction de La₂O₃. L'effet est très apparent pour les catalyseurs fortement chargés en La₂O₃.

Tableau . 7. Propriétés physico-chimiques et taux de réduction des catalyseurs préparés.

Catalyseur	Composition (% en poids)		Surface BET (m ² /g)	CO ₂ ^a (μmol/m ²)	τ ^b (%)
	Co	La ₂ O ₃			
Co/SiO ₂	4.9	0	185	≈0	50
Co/5 % La ₂ O ₃ - SiO ₂	4.7	4.0	103	-	52
Co/10 %La ₂ O ₃ - SiO ₂	4.0	8.7	129	0.039	41
Co/50 %La ₂ O ₃ - SiO ₂	4.3	44.0	49	0.478	80

^a Quantité de CO₂ adsorbé à la pression d'équilibre de 0,5 torr

^b Taux de réduction déterminé à 600°C

Les isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone à 80 °C sont illustrées par les Figures. 22 et 23. Sur ces figures, nous distinguons des évolutions fortement marquées par l'ajout à caractère basique. Le catalyseur Co(O)/50 %La₂O₃- SiO₂ présente des sites basiques relativement forts (120 > Q > 70 kJ/mol) avec une chaleur d'adsorption initiale de 120 kJ/mol (Figure. 23) et un taux de recouvrement

de l'ordre de $0,478 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, non négligeable comparativement à ce lui du catalyseur promu à $10\% \text{La}_2\text{O}_3$.

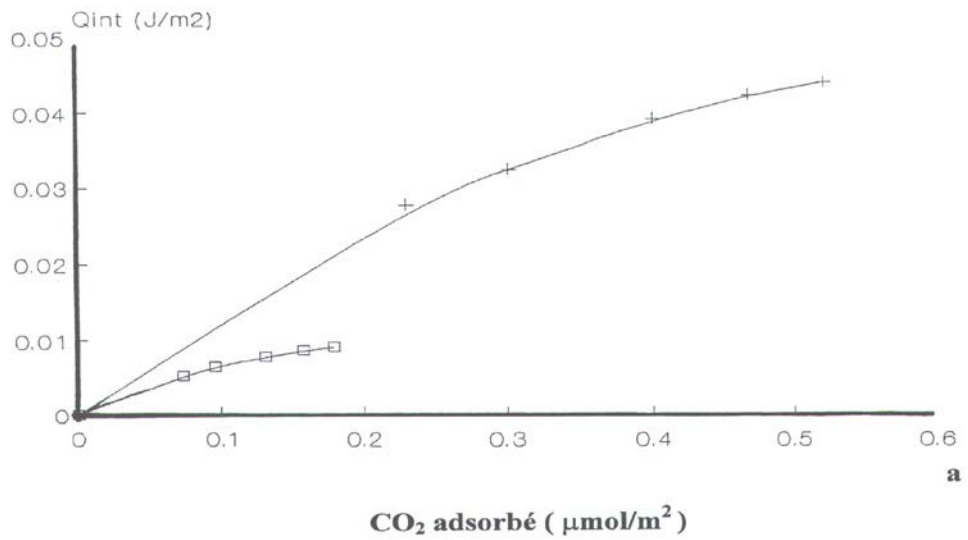
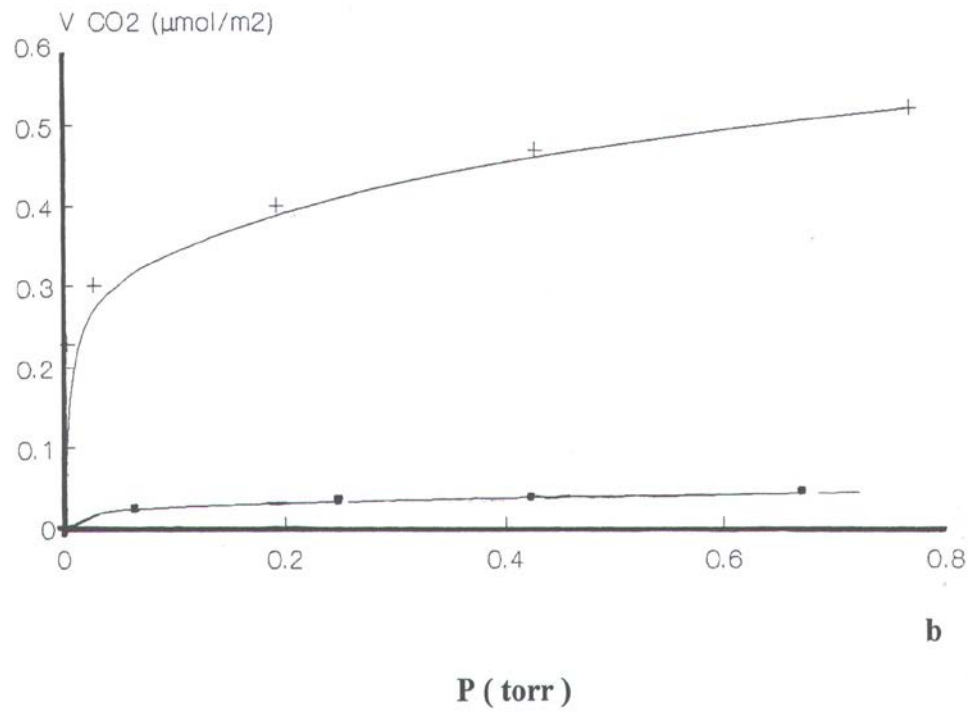


Figure. 22. Chaleurs intégrales (a) et isothermes (b) d'adsorption de CO₂ à 80 °C sur les solides: (□) Co/10 %La₂O₃- SiO₂ et (+) Co/50 %La₂O₃- SiO₂. Réduits, au préalable, à 600 °C.

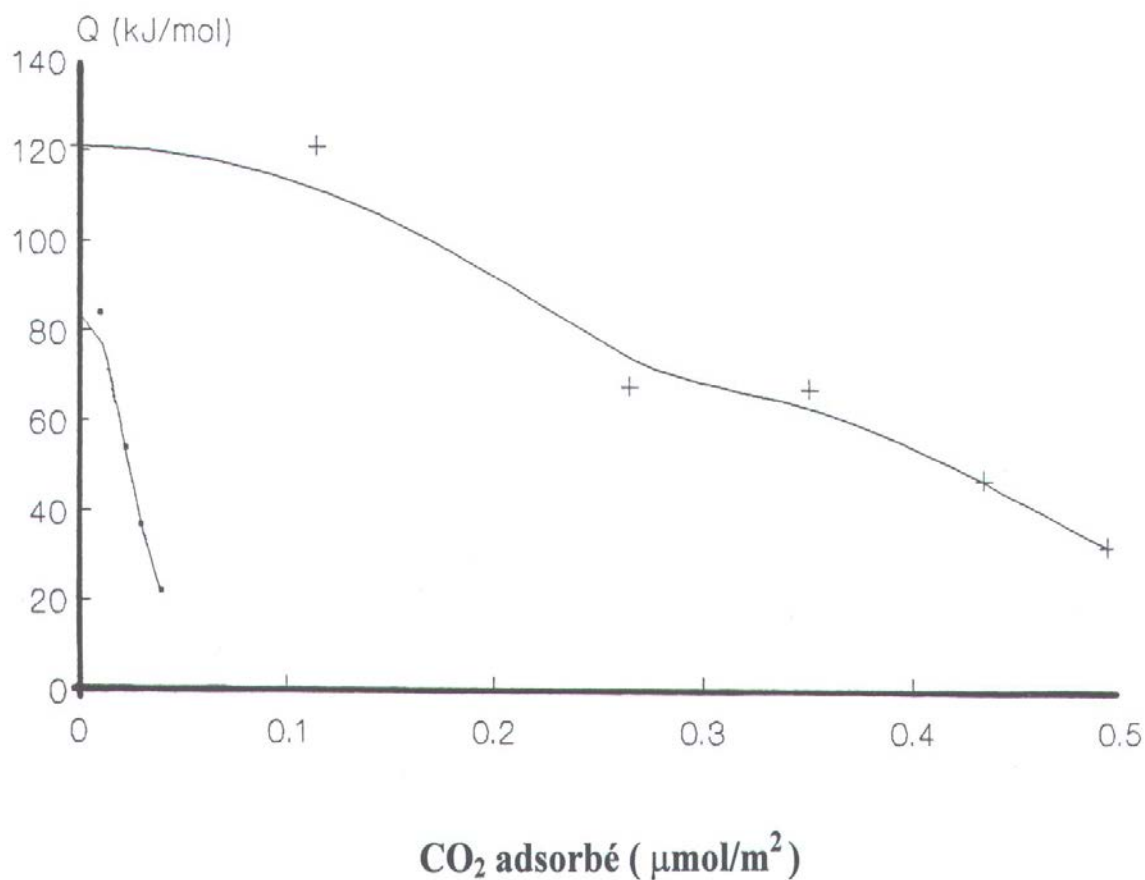


Figure. 23. Chaleurs différentielles d'adsorption de CO₂ à 80 °C sur les solides: (□) Co/10 %La₂O₃- SiO₂ et (+) Co/50 %La₂O₃- SiO₂. Réduits, au préalable, à 600 °C.

Le catalyseur Co(O)/50 %La₂O₃- SiO₂ exhibe une deuxième population de sites basiques de force moyenne ($Q = 70$ kJ/mol) puis une décroissance continue de la force des sites. Dans le cas du catalyseur Co(O)/10 %La₂O₃- SiO₂, nous constatons que la force basique initiale est affectée (84 kJ/mol) par la diminution de la charge de La₂O₃. Au total, l'ajout de La₂O₃ au catalyseur Co(O)/SiO₂ neutralise les sites acides faibles de la silice et modifie la distribution des sites à la surface dans le cas des catalyseurs fortement chargés en La₂O₃.

b. Etude RTP

Les profils H₂- RTP qui rendent compte de la consommation d'hydrogène, des solides préparés, lors de la montée linéaire de température de 20 à 800 °C sont représentés dans la Figure. 24.

Dans cette figure, il est constaté, d'une manière générale, que la réduction des catalyseurs a lieu en deux étapes selon le processus $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ [1]. Cependant, le spectre RTP de Co/50 %La₂O₃- SiO₂ similaire aux autres profils montre, tout de même, des pics de consommation d'hydrogène très larges et à des températures nettement plus élevées. Ce fait indique l'existence de plusieurs espèces Co₃O₄ réductibles approximativement à la même température et différemment liées au support La₂O₃- SiO₂ quand il est fortement chargé en La₂O₃.

D'autre part, l'intensité des pics attribués à la phase cristalline Co₃O₄ diminue lorsque la charge en La₂O₃ augmente (Figure. 25). Cette diminution résulte d'une diminution de la taille des particules Co₃O₄. Par conséquent, l'oxyde de cobalt est mieux dispersé en présence de La₂O₃. Sa réduction est alors facilitée et le degré de réduction augmente avec la teneur en oxyde de lanthane, comme le montrent les mesures de réduction en température programmée (Tableau. 7).

[1] L.B. Backman, A. Rantainen, A.O.I. Krause et M. Lindblad, *Catal. Today*, 43 (1998) 11.

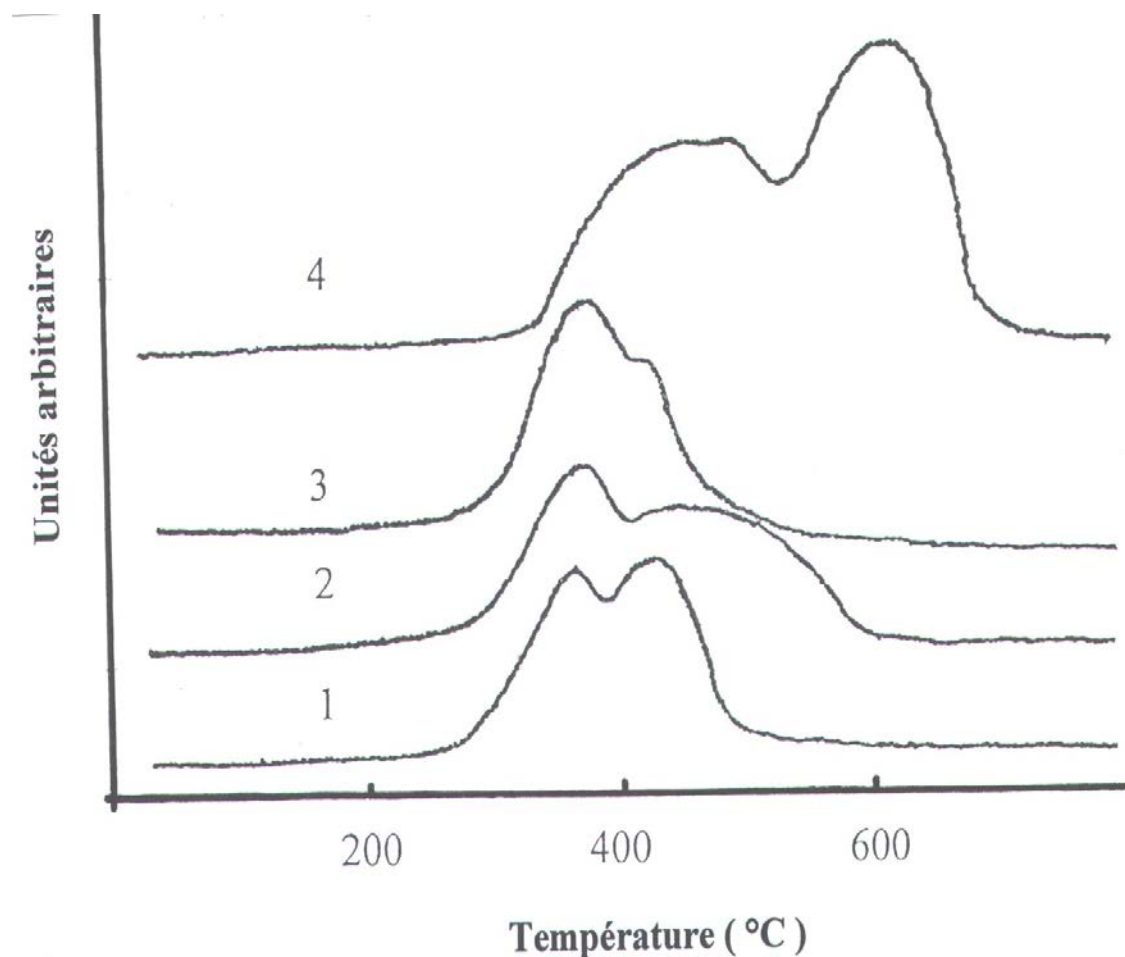


Figure. 24. Profils H₂- RTP: (1) Co(O)/SiO₂, (2) Co(O)/5 %La₂O₃- SiO₂, (3) Co(O)/10 %La₂O₃- SiO₂ et (4) Co(O)/50 % La₂O₃- SiO₂.

c. Réaction CH₄ + CO₂

Cette série de catalyseurs est testée en réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone. L'activité est exprimée par la conversion de CO₂, de CH₄ et la productivité en monoxyde de carbone.

Le Tableau. 8 et la Figure. 26 montrent l'évolution de l'activité de $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$ et des catalyseurs modifiés au cours du temps, à 600°C , en utilisant un rapport gazeux $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He} = 10/10/80\%$. Dans tous les cas, 100 mg de catalyseur sont introduits dans un tube en quartz. Le débit du mélange réactionnel est fixé à 22 ml/min.

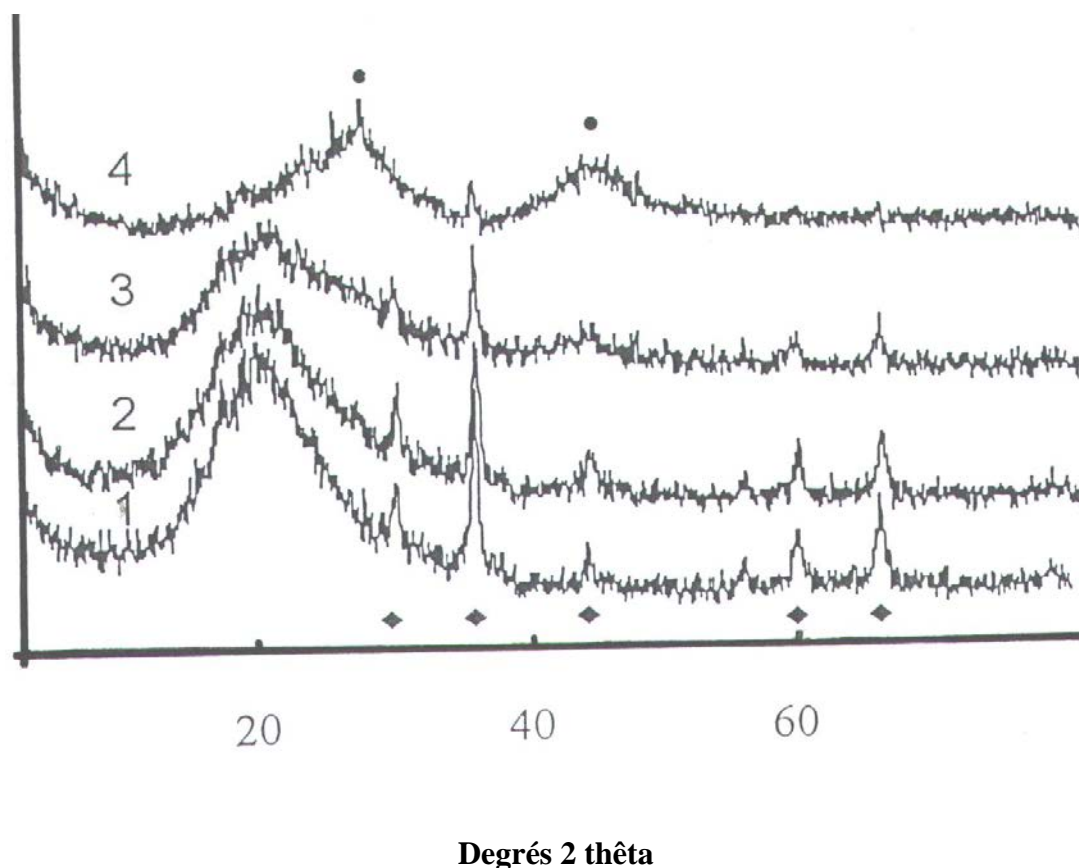


Figure. 25. Spectres DRX des systèmes : (1) $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$, (2) $\text{Co(O)}/5\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, (3) $\text{Co(O)}/10\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ et (4) $\text{Co(O)}/50\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. (•) = La_2O_3 , (♦) = Co_3O_4 .

L'analyse du Tableau. 8 indique que l'association de La_2O_3 à $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$ modifie ostensiblement l'activité et la stabilité de ce dernier. Le catalyseur $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$ perd

toute activité au bout de 5 heures de réaction. Co(O)/5 %La₂O₃- SiO₂ et Co(O)/10 %La₂O₃- SiO₂ démontrent des activités initiales relativement proches.

Tableau. 8. Performances catalytiques à 600°C des catalyseurs modifiés au La₂O₃ et de Co/SiO₂^a.

Catalyseur	état	conversion de CH ₄ (%)	conversion de CO ₂ (%)	n CO ^b (μmol/g. s)
Co/SiO ₂	initial	5.0	14.1	7.8
	après 5 h	0	0	0
Co/5% La ₂ O ₃ - SiO ₂	Initial	28.0	37.5	17.4
	après 5 h	14.5	21.5	3.9
Co/10%La ₂ O ₃ - SiO ₂	Initial	28.0	36.5	18.0
	après 5 h	16.0	28.0	8.3
Co/50%La ₂ O ₃ - SiO ₂	Initial	32.0	45.0	18.0
	après 5 h	31.5	44.0	17.0

^a Réaction réalisée à 600°C , CH₄/CO₂/He = 10/10/80 % et P = 1 atm.

^b Productivité en monoxyde de carbone = X_{CO} * D^s/ 22,4 * m où X_{CO} : composition de CO à la sortie du réacteur ; D^s : débit à la sortie et m : charge catalytique en gramme.

Par contre, après 5 heures sous mélange, une vitesse de désactivation plus élevée est observée pour Co(O)/5 %La₂O₃- SiO₂. En revanche le catalyseur fortement chargé en La₂O₃ garde toute son activité initiale au cours du temps: Figure. 26.

Par ailleurs, il est constaté que la conversion du dioxyde de carbone est supérieure à la conversion du méthane car la réaction de reformage sec du méthane est accompagnée par la réaction inverse du gaz à l'eau:

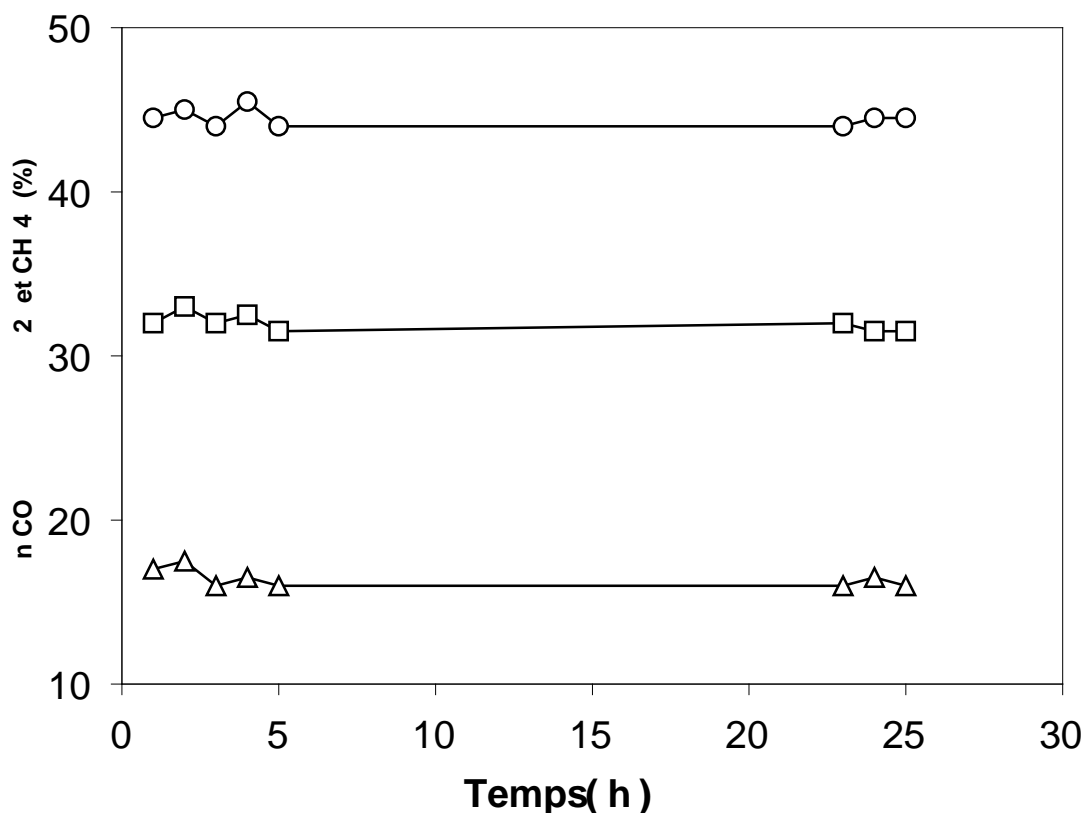
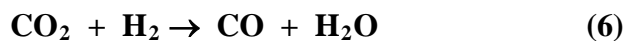


Figure. 26. Performances catalytiques du catalyseur Co/50%La₂O₃- SiO₂ : (Δ) Productivité de CO (μmol/g. s), (□) conversion de CH₄ (%) et (o) conversion de CO₂ (%).

La désactivation des catalyseurs n'est pas attribuée au dépôt de carbone, ce que confirme l'étude **DSC- TG** (microcalorimétrie à balayage couplée à la thermogravimétrie) sur catalyseurs usés (25 heures sous mélange).

d. Etude DSC- TG

La variation de masse des échantillons au cours de la montée en température est mesurée par la microbalance symétrique. La mesure calorimétrique de nos

échantillons est effectuée par les fluxmètres qui entourent les tubes contenant les creusets de la température ambiante à 650 °C. Ce couplage in situ permet de contrôler, à la fois, les transferts de chaleur et de matière. Le comportement thermique du solide catalytique $\text{Co(O)}/50\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en fonction de la température est illustré par la Figure. 27.

L'analyse du thermogramme de la figure. 27 ne révèle aucun pic calorimétrique accompagnant une éventuelle perte de poids par combustion de résidu carboné. De plus, nous ne notons aucune différence notable entre l'échantillon frais et le catalyseur post réaction.

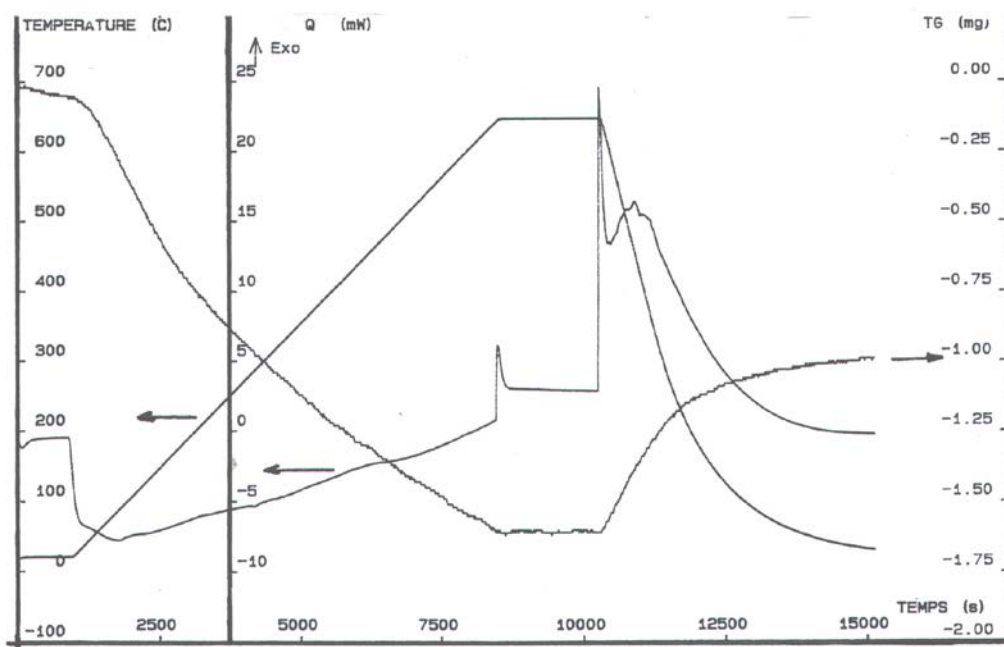


Figure. 27. Effet thermique par analyse DSC- TG du catalyseur $\text{Co}/50\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ après 25 h de réaction $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ à 600 °C et à la pression atmosphérique.

Cette résistance au cokage a été aussi obtenue par introduction de La_2O_3 [1] et d'oxyde de cérium [2] au nickel. Par conséquent, ce vieillissement est le fait du frittage de la phase métallique lorsque le catalyseur est faiblement chargé en La_2O_3 .

[1] K.B. Mok, J.R.H. Ross et R.M. Sambrook in : *Preparation of catalyst III*, G. Poncelet et al. eds. ,Elsevier, Amsterdam, (1983) 291.

[2] Q. Zhang, Y. Qin et L. Chang, *Appl. Catal.*, 70 (1991) 1.

A cet effet, une étude consistant à provoquer le frittage des particules de cobalt est entreprise sur le catalyseur $\text{Co(O)}/5\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Le catalyseur est d'abord réduit dans un flux d'hydrogène pur à 600 °C pendant 12 heures, avant d'être exposé au mélange 7 % $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 72$ mbar, durant 3 heures à la même température afin de produire la coalescence des particules de cobalt. Il est ensuite soumis au mélange réactionnel $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$.

Sous conditions réactionnelles et après traitement thermal à l'eau, le catalyseur $\text{Co(O)}/5\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ perd toute activité initiale : la conversion de CO_2 est de 3,9 % et la conversion de CH_4 est de 3,0 % contre respectivement 37,5 et 28,0 % Tableau. 8. Cet effet de frittage est largement compensé par l'augmentation du degré de réduction quand la concentration de La_2O_3 est importante (Figure. 26 et Tableau. 7).

II. 5 Catalyseur $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$ promu au magnésium

La magnésie, oxyde à valence fixe, est fréquemment employée comme support modèle. Elle est, parfois, utilisée comme ingrédient additif pour ses propriétés basiques. L'oxyde de magnésium, certes moins basique que le La_2O_3 , peut entrer en interaction avec les particules du catalyseur pour donner lieu à de nouvelles phases cristallines et jouer le rôle d'agent structurant. En effet, la magnésie et l'oxyde de cobalt possèdent une même structure cristalline de type NaCl [1]. Ils sont donc miscibles et peuvent, par conséquent, former une solution solide/solide de type Co-Mg-O Figure. 28 diffractogrammes (2) et (3).

a. La diffraction des rayons X

Sur la Figure. 28 est consignée l'allure générale des catalyseurs fraîchement calcinés : $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$, $\text{Co(O)}/5\% \text{MgO- SiO}_2$, $\text{Co(O)}/10\% \text{MgO- SiO}_2$ et $\text{Co(O)}/35\% \text{MgO- SiO}_2$.

[1] E. Ruckenstein et H.Y. Wang, Appl. Catal., 204 (2000) 190.

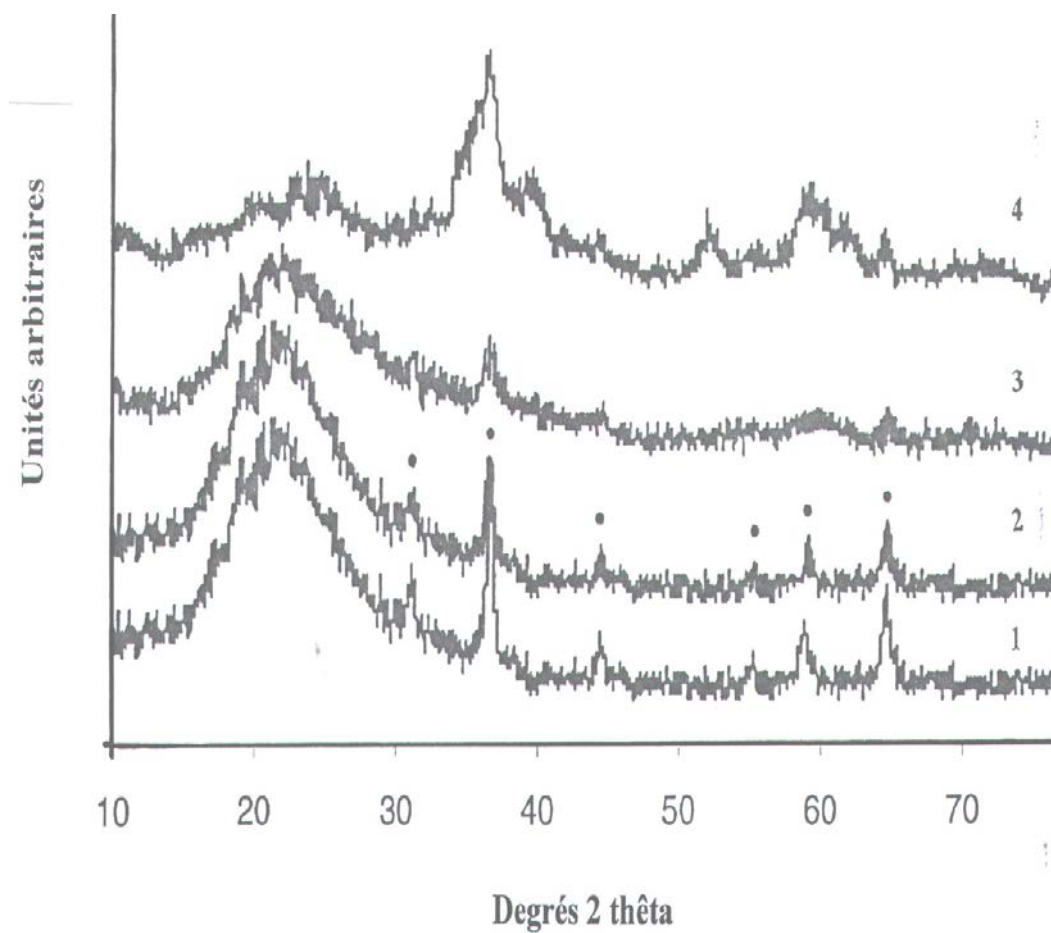


Figure. 28. Spectres DRX des catalyseurs fraîchement calcinés: (1) Co(O)/SiO₂, (2) Co(O)/5 %MgO- SiO₂, (3) Co(O)/10 %MgO- SiO₂ et (4) Co(O)/35 % MgO- SiO₂. (•) = Co₃O₄.

Nous notons bien la présence de la phase cristalline Co_3O_4 cubique pour l'échantillon de référence $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$ apparaissant aux angles deux θ : 31,3 ; 36,8 ; 44,9 ; 59,4 et 65,5 [1] sur le spectre (1).

[1] Fiche JCPDS, no 42- 1467.

L'addition de 5 et 10 % de MgO, spectres (2) et (3), respectivement, conduit à une diminution de la fraction cristalline (diminution importante de l'intensité des raies). Ces résultats indiquent qu'une portion de Co_3O_4 est entrée en interaction forte avec MgO. Il est rappelé que les oxydes de cobalt et de magnésium ont le même type de structure en l'occurrence la structure cubique à faces centrées CFC. Ils sont donc miscibles et par conséquent peuvent former une solution solide de type Co-Mg-O.

Aux fortes teneurs en oxyde de magnésium (35 %) spectre (4), la bande deux θ apparaissant à 23 degrés, correspondant au pic de la silice amorphe, s'estompe au profit des pics formés aux angles deux θ de 35,7 ; 36,5 ; 52,2 ; 62,0 et 69,9 degrés. Ces nouvelles bandes sont caractéristiques de la phase silicate Mg_2SiO_4 type forsterite où les cations Mg^{2+} sont mêlés avec les ions silicates SiO_4^{2-} [1]. Ainsi, l'adjonction d'une forte concentration de MgO au catalyseur de référence conduit à la formation de Mg_2SiO_4 en jugulant progressivement l'interaction entre Co_3O_4 et MgO (cas des catalyseurs à faible charge en MgO : 5 et 10 %). En d'autres termes, la formation de Mg_2SiO_4 a tendance à restreindre la formation de la solution solide entre l'oxyde de cobalt et MgO et assure une meilleure dispersion du cobalt. En effet, les raies caractéristiques de Co_3O_4 apparaissent sous forme de bosses peu intenses et larges et traduisent ainsi la présence de matière mieux dispersée.

b. Réduction en température programmée

L'analyse RTP des catalyseurs $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$, $\text{Co(O)}/5\% \text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{Co(O)}/10\% \text{MgO}-\text{SiO}_2$ et $\text{Co(O)}/35\% \text{MgO}-\text{SiO}_2$ est donnée sur la figure. 29. Dans le cas du catalyseur $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$ (spectre (1)), l'oxyde salin Co_3O_4 est réduit en deux étapes aux températures 370 et 425 °C. La première consommation d'hydrogène (maximum à 370 °C) correspondant à la réduction de Co_3O_4 en CoO est suivie de la réduction subséquentielle de CoO en cobalt métallique autour de 425 °C [2, 3] :

[1] Fiche JCPDS, no 42- 1467.

[2] A. Lapidus, A. krylova, V. Kazanskii, V. Borokov, A. Zaitsez, J. Rathousky, A. Zikal et M. Jancalkova, Appl. Catal., 73 (1991) 65.

[3] E. van Steen, G.S. Swell, R.A. Makhathe, G. Micklethwaite, H. Manstein, M de Lange et C.T. O'Connor, J. Catal., 162 (1996) 220.

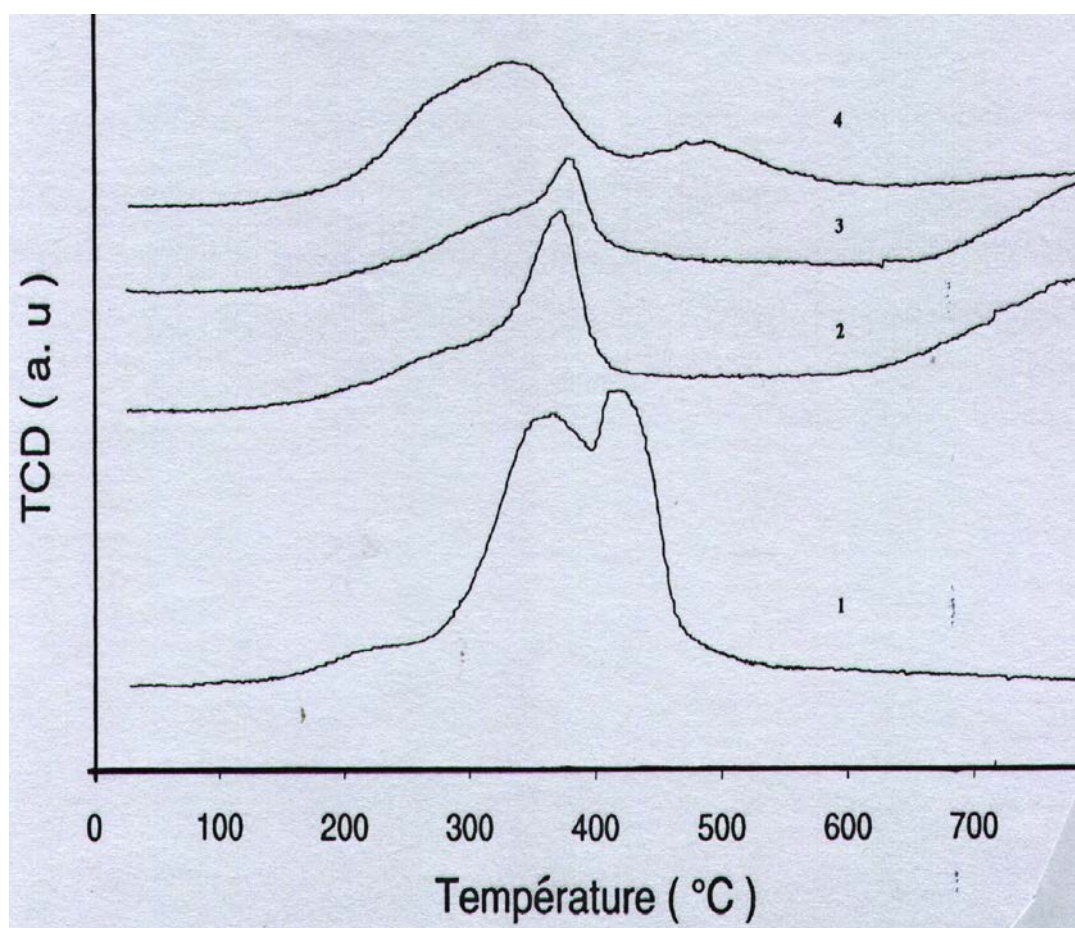
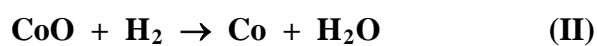


Figure. 29. Profils H_2 - RTP des systèmes: (1) $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$, (2) $\text{Co(O)}/5\% \text{MgO}-\text{SiO}_2$, (3) $\text{Co(O)}/10\% \text{MgO}-\text{SiO}_2$ et (4) $\text{Co(O)}/35\% \text{MgO}-\text{SiO}_2$.

Après l'association d'une faible concentration de MgO (spectres (2) et (3)), la deuxième bande observée à 425 °C tend à disparaître progressivement avec l'exaltation de la teneur en MgO (de 5 à 10 %) et laisse pousser une large et nouvelle phase vers une température plus élevée ~ 650 °C.

En corrélation avec les résultats des rayons X, le sommet fondu à 380 ~ 400 °C pourrait être assigné à la réduction plus facile et presque directe de Co_3O_4 en cobalt métallique, pendant que la consommation d'hydrogène à partir de 650 °C correspondrait à la réduction difficile de la solution solide Co - Mg - O.

Après adjonction de 35 %MgO (courbe (4), Figure. 29), principalement deux larges bandes sont observées respectivement à 335 et 480°C. En accord avec les résultats de rayons X, il est proposé que la première bande correspond, comme pour le cas de $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$, à la réduction facile de Co_3O_4 en CoO bien dispersé (dû à l'existence de la couche silicate) tandis que, la deuxième petite bande est le fait de la formation de petites particules de cobalt.

c. Résultats de calorimétrie

Dans le Tableau. 9 et la Figure. 30 sont donnés les résultats de microcalorimétrie. Cette investigation est effectuée par adsorption de la molécule sonde CO_2 à 80 °C sur les systèmes: $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$, $\text{Co(O)}/5\% \text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{Co(O)}/10\% \text{MgO}-\text{SiO}_2$ et $\text{Co(O)}/35\% \text{MgO}-\text{SiO}_2$.

De la Figure. 30, il apparaît que les chaleurs initiales d'adsorption des échantillons modifiés sont relativement faibles, de l'ordre de 70 kJ/mol, par rapport à la valeur de l'oxyde de magnésium massique (~120 kJ/mol). Cependant, la quantité de CO_2 adsorbé et la distribution de la force des sites basiques dépendent sensiblement de la quantité de MgO contenue dans l'échantillon. Pour les faibles teneurs (5 et 10 %), les quantités de CO_2 adsorbé sont respectivement de l'ordre de 0,013 et 0,037 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. En revanche, le catalyseur $\text{Co(O)}/35\% \text{MgO}-\text{SiO}_2$ présente une population considérable de sites basiques moyennement forts tout en adsorbant 0,164 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ de dioxyde de carbone (voir Tableau. 9).

Ces résultats de microcalorimétrie corroborent les argumentations développées dans les investigations antérieures : étude RTP et diffraction des rayons X. En d'autres termes, la faible basicité des échantillons moyennement chargés en MgO (5 et 10 %) est étroitement liée à la formation de la solution solide Co - Mg - O et par voie de conséquence à l'absence de MgO accessible pour l'adsorption de CO₂.

Tableau. 9. Propriétés physico- chimiques des catalyseurs modifiés par MgO et résultats de la réaction CH₄ + CO₂^a.

Catalyseur	Co / MgO (%)		Aire BET (m ² /g)	CO ₂ ad. ^b (μmol/²)	état	CH ₄ ^c (%)	CO ₂ ^c (%)	Coke ^d (%)
	Co	MgO						
Co(O)/SiO ₂	4.7	0	185	~0	initial	41.0	64.5	0.41
					après 3h	16.2	29.7	
Co(O)/5%MgO-SiO ₂	4.7	4.4	178	0.013	initial	42.3	65.3	0.29
					après 3h	10.5	2.9	
Co(O)/10%MgO-SiO ₂	4.9	9.1	214	0.037	initial	40.2	61.1	0.32
					après 3h	9.7	2.0	
Co(O)/35%MgO-SiO ₂	3.9	32.4	191	0.164	initial	42.1	70.0	-
					après 3h	42.4	69.7	

^a Réaction: 600 °C, pression totale = 1 atm., Co/MgO et MgO- SiO₂ sont inactifs ;

^b Quantité de CO₂ adsorbé à la pression d'équilibre de 0,5 torr ;

^c Conversions de CH₄ et de CO₂ ;

^d Mesuré par analyse chimique après 12 heures de réaction.

d. Réaction CH₄ + CO₂ (10 % vol. CH₄/10 % vol. CO₂)

L'effet de l'addition de l'oxyde de magnésium sur les performances catalytiques du catalyseur de référence $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$ est présentée dans le Tableau. 9 et sur les Figures. 31, 32. A cet effet, une masse de catalyseur, sous forme de poudre, est traitée sous courant d'hydrogène. Dans un premier temps, nous avons effectué des mesures magnétiques à différents temps et températures de réduction sous atmosphère H_2 afin de trouver les meilleures conditions de prétraitement. Pour cela, nous avons suivi le protocole suivant :

- Mesures magnétiques sans traitement à l'hydrogène ;
- Réduction à $300\text{ }^\circ\text{C}$ sous hydrogène puis mesures magnétiques ;

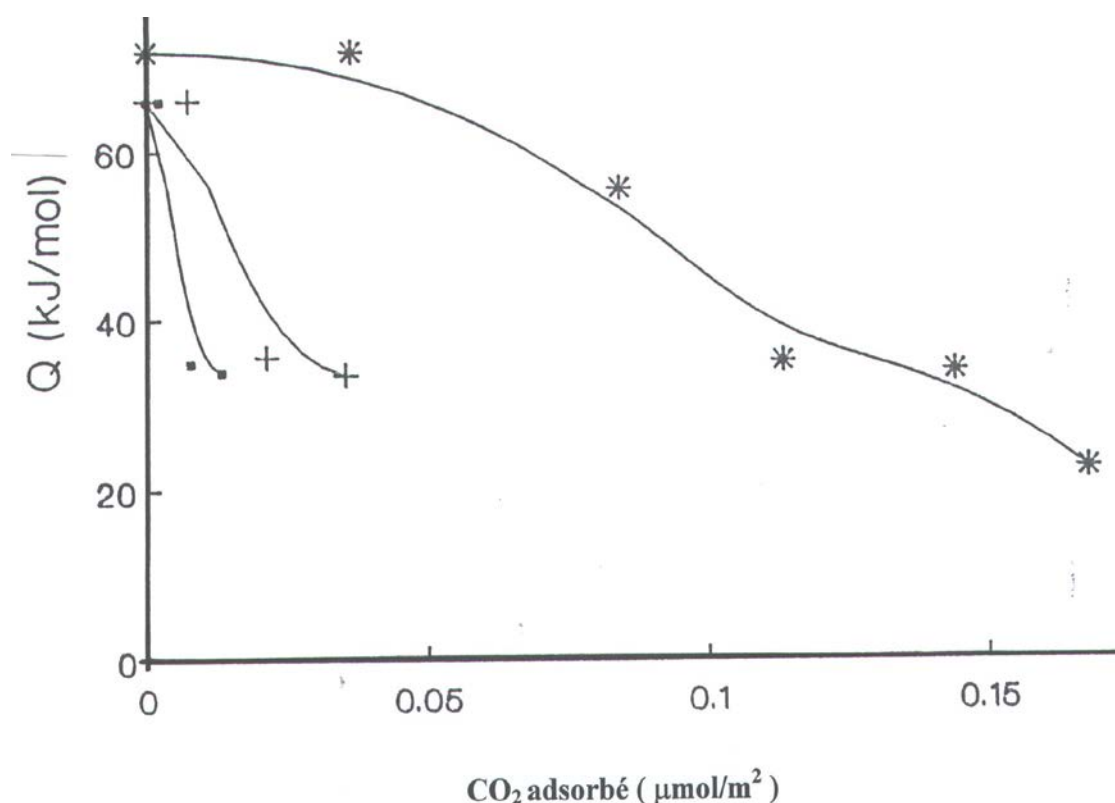


Figure. 30. Courbes de Chaleur différentielle d'adsorption de CO_2 des solides : (■) $\text{Co}/5\% \text{MgO}-\text{SiO}_2$, (+) $\text{Co}/10\% \text{MgO}-\text{SiO}_2$ et (*) $\text{Co}/35\% \text{MgO}-\text{SiO}_2$. Réduits, au préalable, à $600\text{ }^\circ\text{C}$.

- Réduction à 600 °C pendant 1 h puis mesures magnétiques ;
- Réduction à 600 °C pendant 2 h puis mesures magnétiques ;
- Réduction à 600 °C pendant un nuit puis mesures magnétiques.

Les résultats de cette étude sont regroupés dans la Figure. 33. A partir de ces courbes, nous pouvons déterminer l'aimantation à saturation, par extrapolation au champ faible, et donc le degré de réduction des particules de cobalt. Le meilleur taux de réduction est obtenu pour un traitement de une nuit sous H₂.

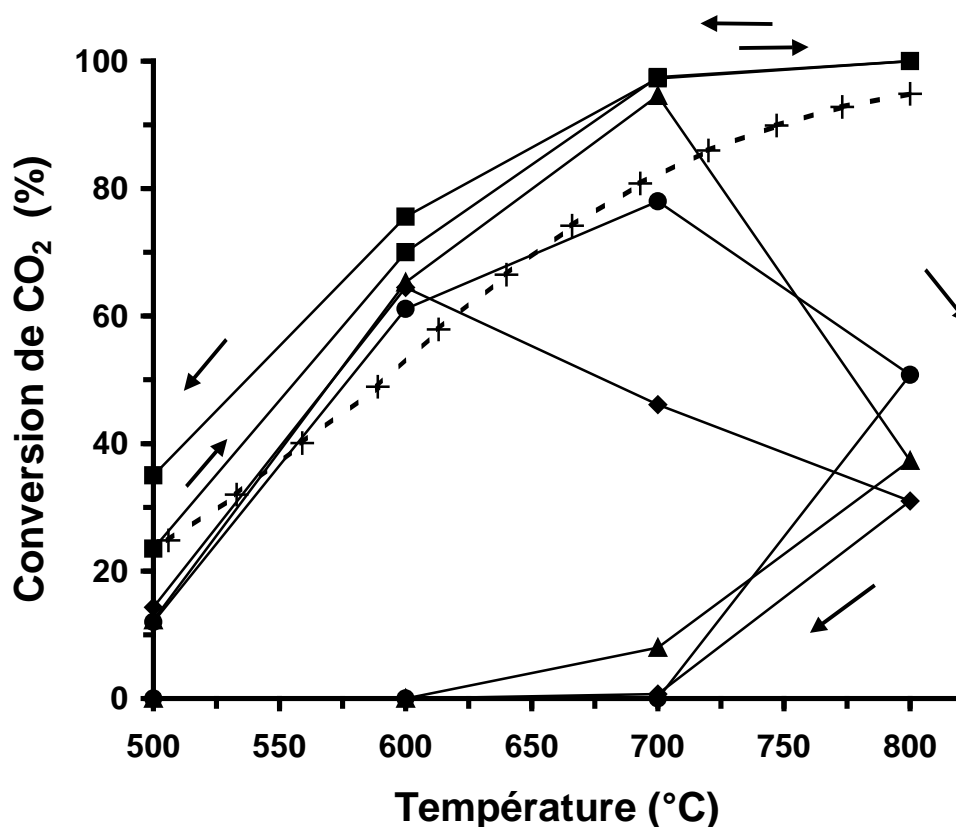


Figure. 31. Evolution des conversions de CO₂ lors de l'étude subséquente en température: (■) Co/35 % MgO- SiO₂, (●) Co/10 % MgO- SiO₂ (▲) Co/ 5 % MgO- SiO₂ et (◆) Co/SiO₂. (---+---) Valeurs calculées à l'équilibre thermodynamique. Débit total = 22 ml/min, CH₄/CO₂ = 1.

Après prétraitement à l'hydrogène pendant une nuit à une température de 600 °C (meilleur taux de réduction retenu d'après les mesures magnétiques), les catalyseurs sont soumis à une montée- descente subséquentielle de températures, tout en régulant le four à des températures allant de 500 à 800 °C puis un retour par les mêmes points jusqu'à la température initiale.

Sur les cycles entiers de température, les produits de la réaction sont CO, H₂, et H₂O. Les conversions de CH₄ et de CO₂, inférieures à 40 % à 500 °C, montent *crescendo* avec la température jusqu'à 700 °C pour l'ensemble des catalyseurs en suivant des chemins presque semblables.

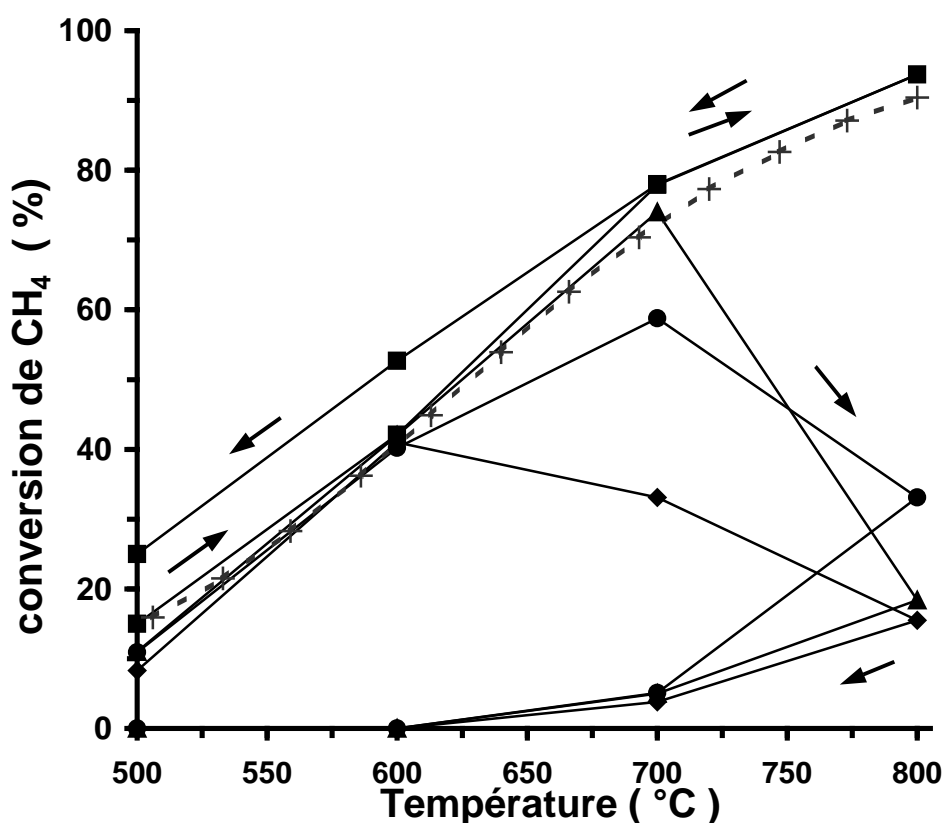


Figure. 32. Evolution des conversions de CH₄ lors de l'étude subséquentielle en température: (■) Co/35 % MgO- SiO₂, (●) Co/10 % MgO- SiO₂ (▲) Co/ 5 % MgO- SiO₂ et (◆) Co/SiO₂. (---+---) Valeurs calculées à l'équilibre thermodynamique. Débit total = 22 ml/min, CH₄/CO₂ = 1.

Par contre, les conversions commencent à régresser après 600 °C pour Co(O)/SiO₂ et à partir de 700 °C dans le cas des systèmes promus à 5 et 10 %. Au delà de cette température, ces trois échantillons perdent toute activité. En revanche, pour le catalyseur Co(O)/ 35 % MgO- SiO₂ les conversions de CH₄ et de CO₂ augmentent au cours de la montée en température (chemin direct) jusqu'à atteindre des valeurs limitées par la diffusion et l'équilibre thermodynamique. Sur le chemin inverse, en diminuant la température, les valeurs des conversions restent légèrement au dessus de celles observées lors de la séquence montée. Les conversions de CH₄ et de CO₂ sont de l'ordre de 80 % et 98 % à 700 °C contre 94 % et 100 % à 800 °C respectivement.

Il faut noter entre autre que la conversion de CO₂ est supérieure à la conversion de CH₄ car la réaction de reformage du méthane est accompagnée par la réaction inverse du gaz à l'eau (réaction (6) citée *ut supra*).

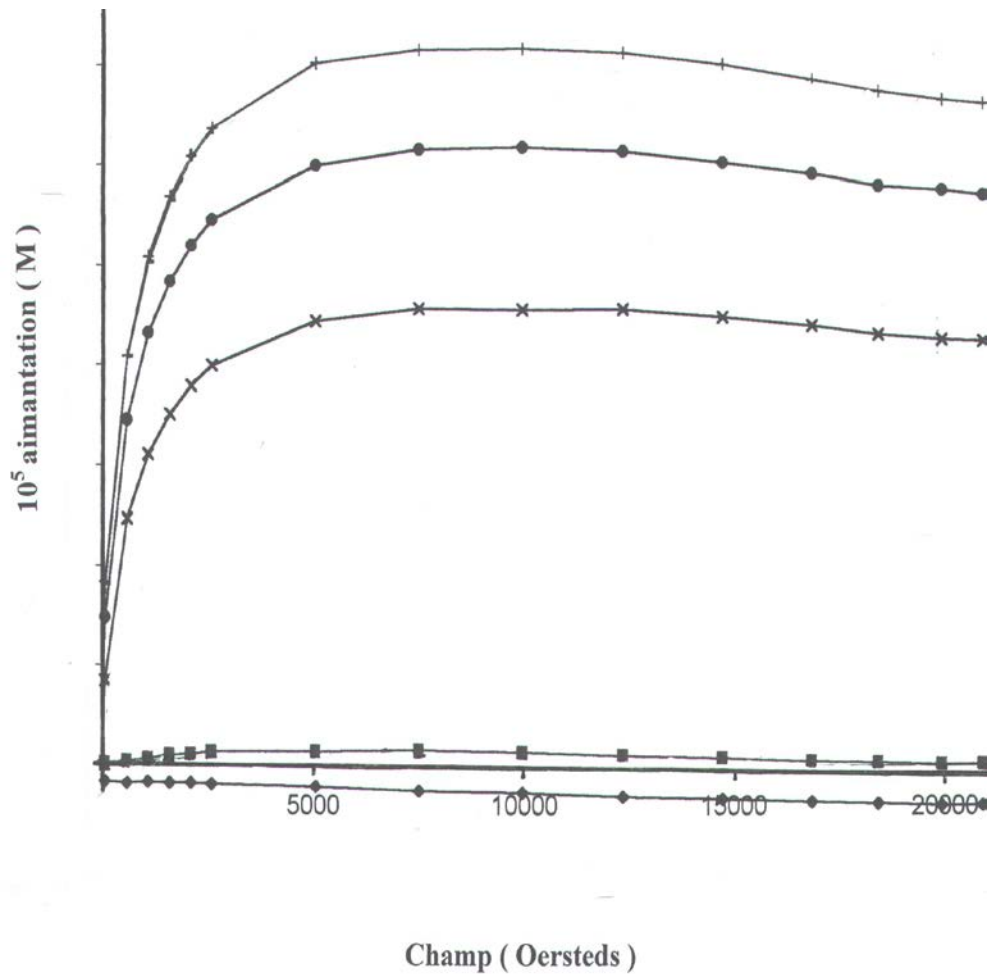


Figure. 33. Courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique H du catalyseur $\text{Co(O)}/35\% \text{MgO}-\text{SiO}_2$, (\blacklozenge) Catalyseur fraîchement calciné, (\blacksquare) catalyseur réduit à $300\text{ }^\circ\text{C}$ (1 heure), (\times) réduction à $600\text{ }^\circ\text{C}$ (1 heure) , (\bullet) réduction à $600\text{ }^\circ\text{C}$ (2 heures) et ($+$) réduction à $600\text{ }^\circ\text{C}$ (12 heures).

Ces observations rangent le système non promu $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$ et les catalyseurs promus à 5 et 10 % dans la catégorie des catalyseurs instables aux variations de température et révèlent une stabilité remarquable aux hautes températures pour $\text{Co}/35\% \text{MgO}-\text{SiO}_2$.

Dans une étude isotherme à 600 °C Tableau. 9 et Figure. 34, il a été trouvé que seul le catalyseur Co(O)/ 35 % MgO- SiO₂ garde toute activité au bout de 30 heures de réaction, ce qui confirme l'exceptionnelle stabilité de ce catalyseur. Ces résultats sont appuyés par analyse chimique du carbone Tableau. 9. Il apparaît clairement que la formation de carbone est importante pour Co(O)/SiO₂, Co/5 % MgO- SiO₂ et Co/10 % MgO- SiO₂ alors que seulement quelques traces de carbone ont été détectées sur l'échantillon fortement chargé.

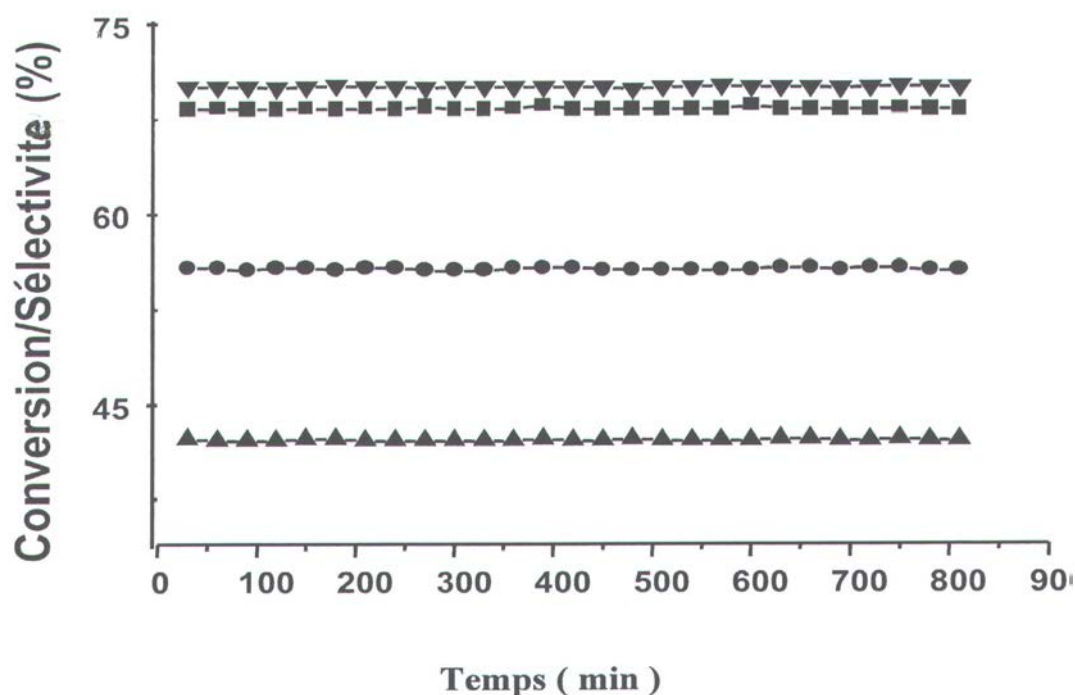


Figure. 34. Etude isotherme au cours du temps à 600 °C, CH₄/CO₂/He = 10/10/80 %. (▲) conversion de CH₄, (▼) Conversion de CO₂, (■) Sélectivité en H₂ = $1/2 * 100 (n_{H_2} / n^e_{CH_4} - n^s_{CH_4})$ et (•) Sélectivité en H₂ = $1/2 * 100 (n_{H_2} / n^e_{CH_4} - n^s_{CH_4})$ et (•) Sélectivité en CO = $1/2 * 100 (n_{CO} / n^e_{CO_2} - n^s_{CO_2})$. Avec : n_i = nombre de moles (mol/h).

Par ailleurs, l'étude structurale des catalyseurs usés, présentée sur la Figure. 35, montre, pour les catalyseurs: Co/SiO₂, Co/5 % MgO- SiO₂ et Co/10 % MgO- SiO₂, que la phase spinelle Co₃O₄ (Figure. 28) a disparu au profit de la phase caractéristique du cobalt métallique, de structure cubique à faces centrées. L'intensité de ses pics diminue quand la concentration de MgO passe de 0 à 10 %. Cette diminution résulte d'une meilleure dispersion des particules de cobalt en lien direct avec l'interaction Co- Mg- O déjà décrite. Cependant, le renforcement de la stabilité

des particules de cobalt métallique n'a pas résisté à la forte désactivation de ces catalyseurs.

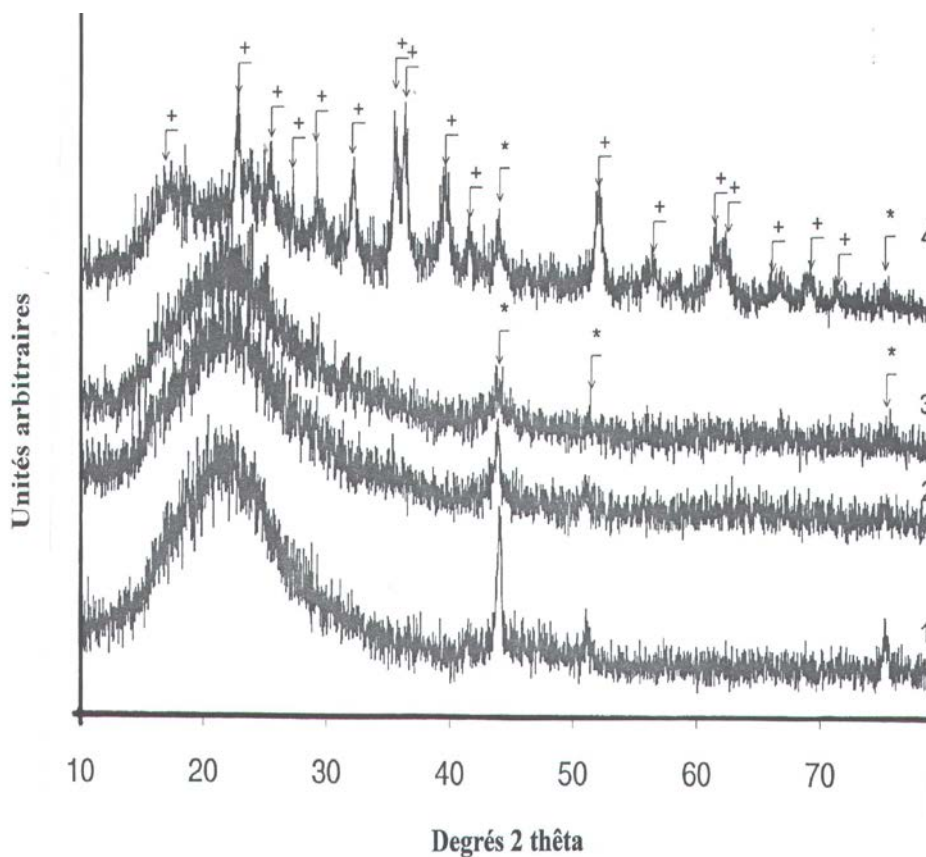


Figure. 35. Etude DRX des catalyseurs usés: (1) Co/SiO₂, (2) Co/5 %MgO-SiO₂, (3) Co/10 %MgO- SiO₂ et (4) Co/35 % MgO- SiO₂.

(*) = Co ; (+) = Mg₂SiO₄.

Néanmoins pour le catalyseur Co(O)/35 % MgO- SiO₂ post réaction, la phase silicate de magnésium Mg₂SiO₄, initialement détectée comme étant une phase mineure (catalyseur fraîchement calciné à 500 °C, Figure. 28) devient la phase principale à 800 °C (après un cycle de températures). Cette phase renforce la stabilité des particules de cobalt réduites et jugule leur frittage dans les conditions critiques de la réaction.

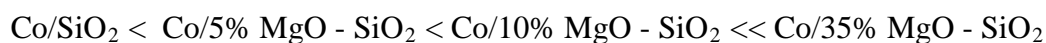
Le silicate de magnésium Mg_2SiO_4 résiste aussi à la formation de carbone filamenteux - causé par la fragmentation des particules - en limitant la formation des carbures de cobalt.

e. Réaction $CH_4 + CO_2$ (20 % vol. CH_4 /10 % vol. CO_2)

Cet effet bénéfique à la résistance aux dépôts carbonés apparaît mieux sur un mélange réactionnel $CH_4/CO_2/He = 20/10/70$ %. A cette composition, nous pensons former davantage de carbone via la décomposition de CH_4 [1]:



Les résultats de l'ajout MgO sur l'activité catalytique et la stabilité de $Co(O)/SiO_2$, utilisant un rapport gazeux $CH_4/CO_2/He = 20/10/70$ %, sont présentés dans la Figure. 36, sur laquelle sont illustrées les conversions de CO_2 et de CH_4 en fonction de la charge en oxyde de magnésium ajoutée à une température de 600 °C et à la pression atmosphérique. Il vient que l'activité catalytique augmente avec l'exaltation de la concentration de MgO dans la séquence :



[1] R. Bouarab, O. Cherifi et A. Auroux, *J. of Royal Soc. Chem, Green Chem*, 5 (2003) 209.

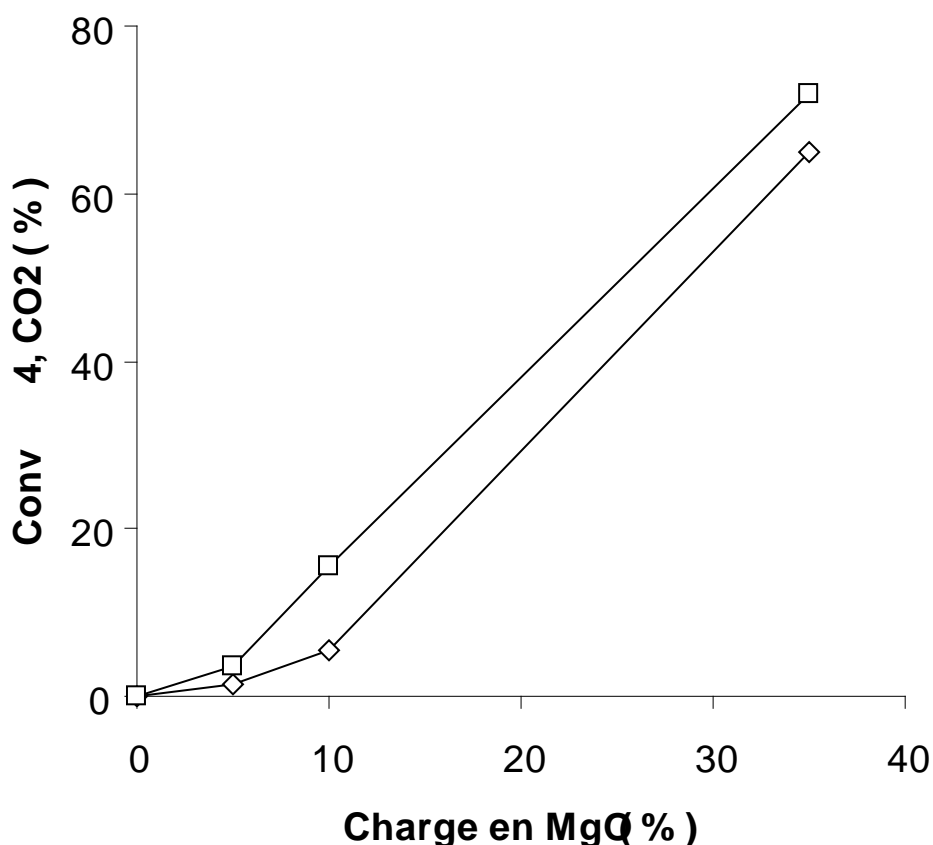


Figure. 36. Evolution des conversions de CH₄ et de CO₂ avec la charge de MgO à 600 °C. CH₄/CO₂/He = 20/10/70 % , charge catalytique = 100 mg.

Par ailleurs, la stabilité des catalyseurs au cours du temps est montrée sur la Figure. 37. Nous constatons qu'après 3 heures de travail, le catalyseur de référence Co(O)/SiO₂ perd toute activité initiale (la conversion de CH₄ passe de 15 à 1 %). L'ajout de 5 et 10 % d'oxyde de magnésium au support SiO₂ a nettement amélioré les performances catalytiques de Co(O)/SiO₂. Néanmoins, ces catalyseurs se désactivent au cours du temps. La conversion de CH₄ est plus rehaussée dans le cas de Co/35 %MgO - SiO₂ où aucune désactivation n'est observée au bout de 26 heures de réaction.

Cette perte d'activité et de stabilité peut être en rapport direct avec la formation de carbone sur la phase métallique. La présence de carbone est, en effet, confirmée par les techniques suivantes: analyse chimique, analyse structurale (diffraction des rayons- X) et par la thermogravimétrie couplée à la calorimétrie (TG- DSC) Tableau. 10 et Figures. 38, 39.

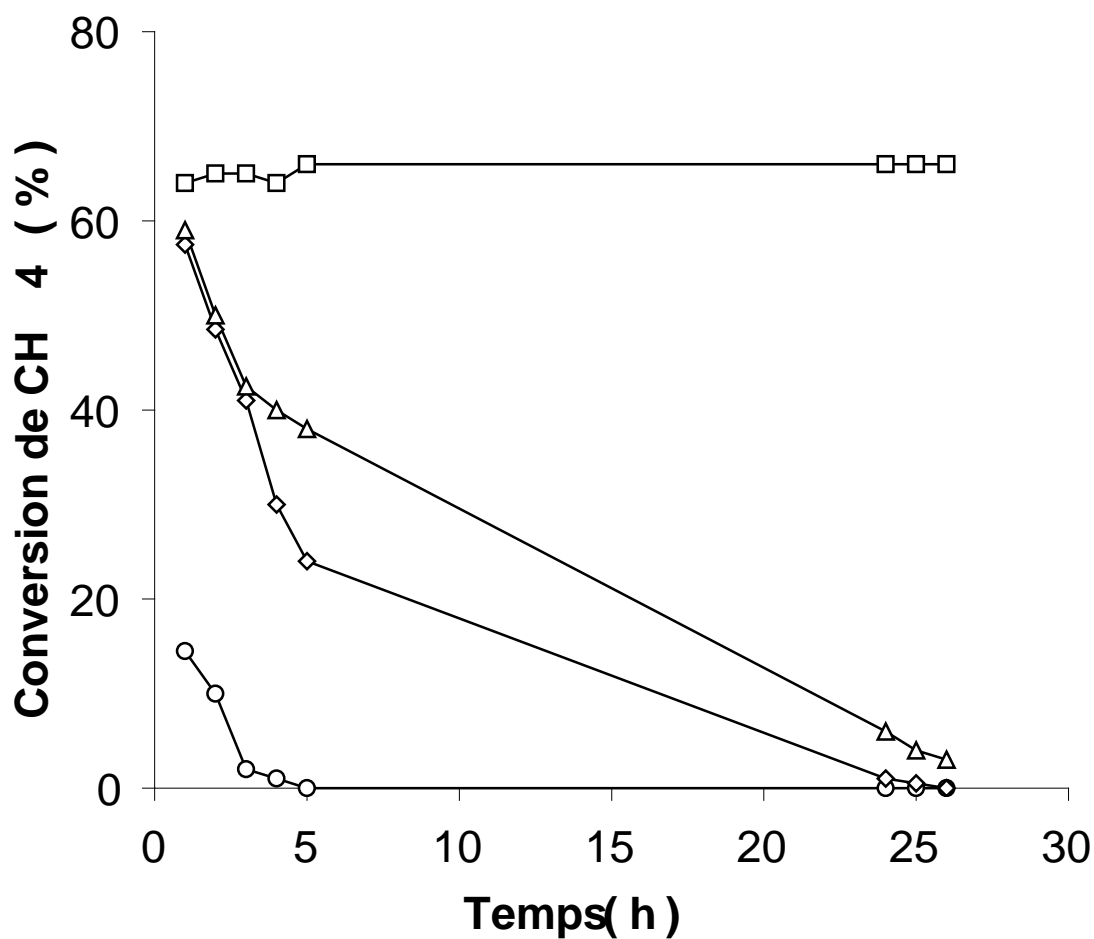


Figure. 37. Conversion de CH₄ à 600 °C de : (o) Co(O)/SiO₂ ; (◇) Co(O)/5 % MgO- SiO₂ ; (Δ) Co(O)/10 % MgO- SiO₂ et (□) Co(O)/35 %MgO- SiO₂. CH₄/CO₂/He = 20/10/70 % , charge catalytique = 100 mg.

Tableau. 10. Caractéristiques des systèmes usés: coke formé et analyse TG- DSC.

<i>Catalyseur</i>	Carbone ^a (%)	Température (°C)		ΔH (kJ /g)	$\Delta m/m$ (%)
Co/SiO ₂	nd ^b	-	-	-	-
Co/5 % MgO- SiO ₂	43.6	475	560	6.2	1.4
Co/10 % MgO- SiO ₂	3.3	447	-	0.6	5.7
Co/35 % MgO- SiO ₂	traces	-	-	-	-

^a Analyse chimique, déterminée après 24 h de réaction.

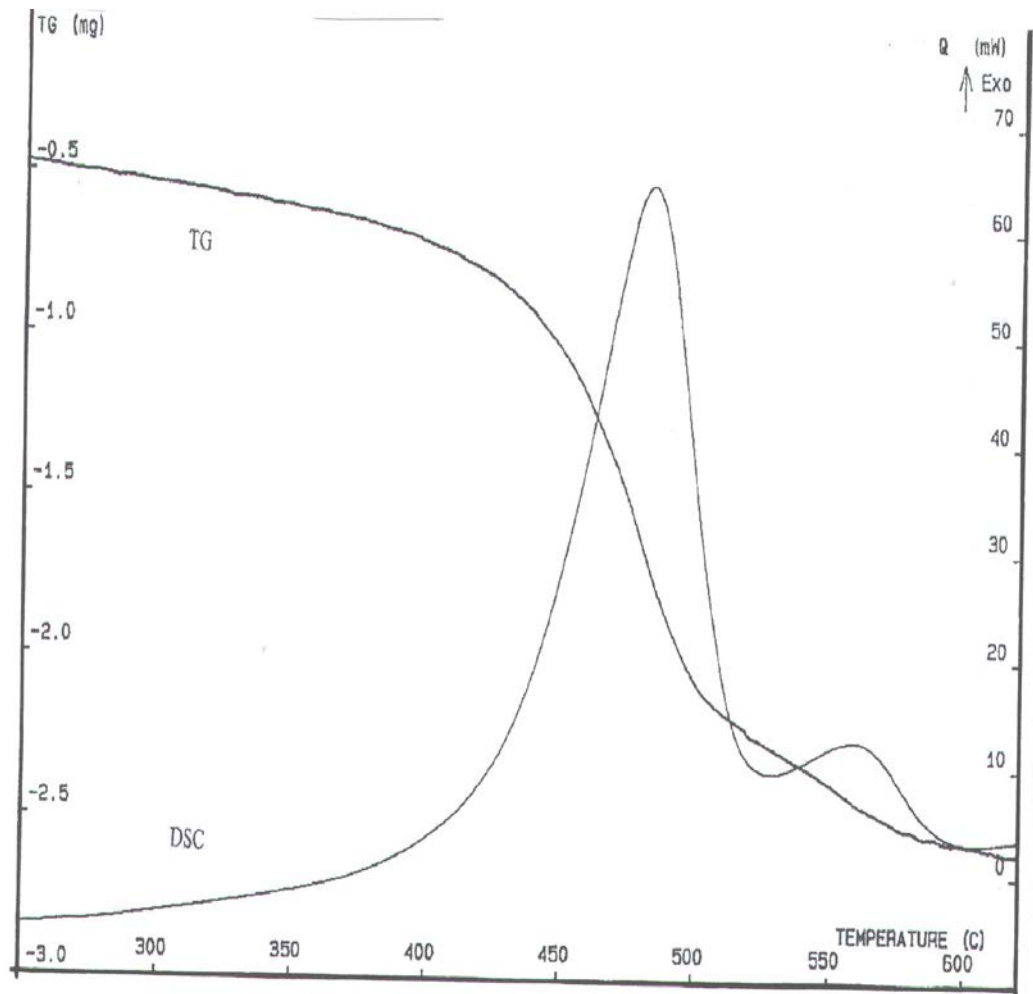
^b Non déterminé

Pour le catalyseur Co/5 %MgO- SiO₂ usé (Figure. 38), la combustion du carbone déposé, dans un flux d'oxygène (O₂/hélium), donne lieu à la formation de deux pics exothermiques caractéristiques de CO₂, avec une perte de poids de l'ordre de 31 %.

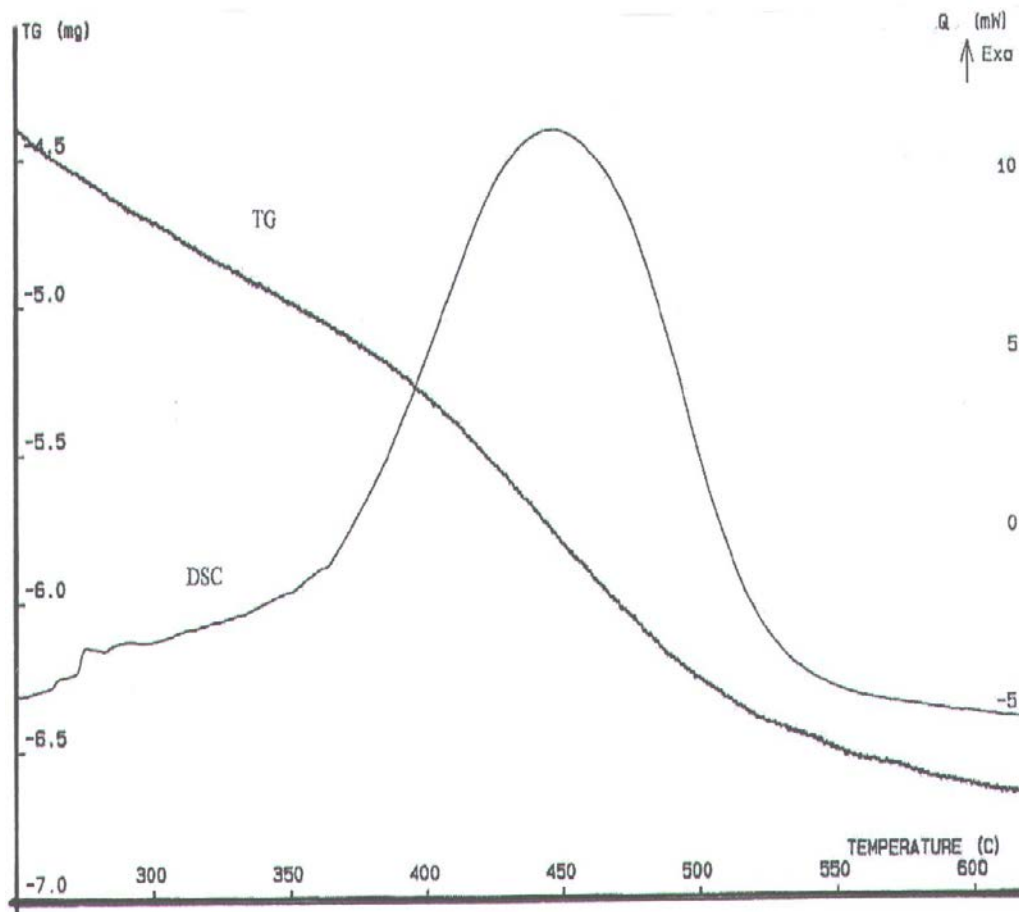
Le pic endothermique apparaissant vers 120 °C est attribué à la déshydratation de l'échantillon. En outre, le pic observé à 475 °C, assigné à la combustion du carbone formé sur le métal, tend à disparaître quand la concentration de MgO augmente. Le second pic, apparaissant à 560 °C, est attribué à l'oxydation du carbone fixé sur les sites acides du support. Dans le cas du catalyseur Co/10 %MgO- SiO₂ (Figure 39), le pic à 447 °C est de faible intensité alors que le deuxième pic disparaît complètement.

Nos résultats sont en accord avec l'étude menée par Barbier et Coll. [1]. Ils observent, sur Pt/Al₂O₃, deux pics distincts de consommation d'oxygène; l'un sur le métal et l'autre sur le support.

[1] J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, J.P. Bournonville and J.P. Franck, *Appl. Catal.* 13 (1985) 245.



**Figure. 38. Courbe TPO (TG- DSC) du catalyseurs usé Co/5 %MgO- SiO₂ .
Après 24 heures de travail sous CH₄/CO₂ (2/1) à 600 °C.**



**Figure. 39. Courbe TPO (TG- DSC) du catalyseurs usé Co/10 %MgO- SiO₂ .
Après 24 heures de travail sous CH₄/CO₂ (2/1) à 600 °C.**

En outre, les Figures. 40 et 41 confirment la formation de carbone. La bande apparaissant aux angles deux thêta : 25,0 et 43,5 degrés correspondent au carbone inactif vis à vis de l'oxygène et dans sa forme graphite. D'autre part, l'image MET a révélé la présence de carbone filamentaire et de graphite bidimensionnel qui encapsulent les particules du cobalt.

A la lumière des résultats de TG- DSC, de DRX et ceux de Pinaeva et coll. [1], nous proposons deux voies distinctes de décomposition de CH_4 selon les processus :

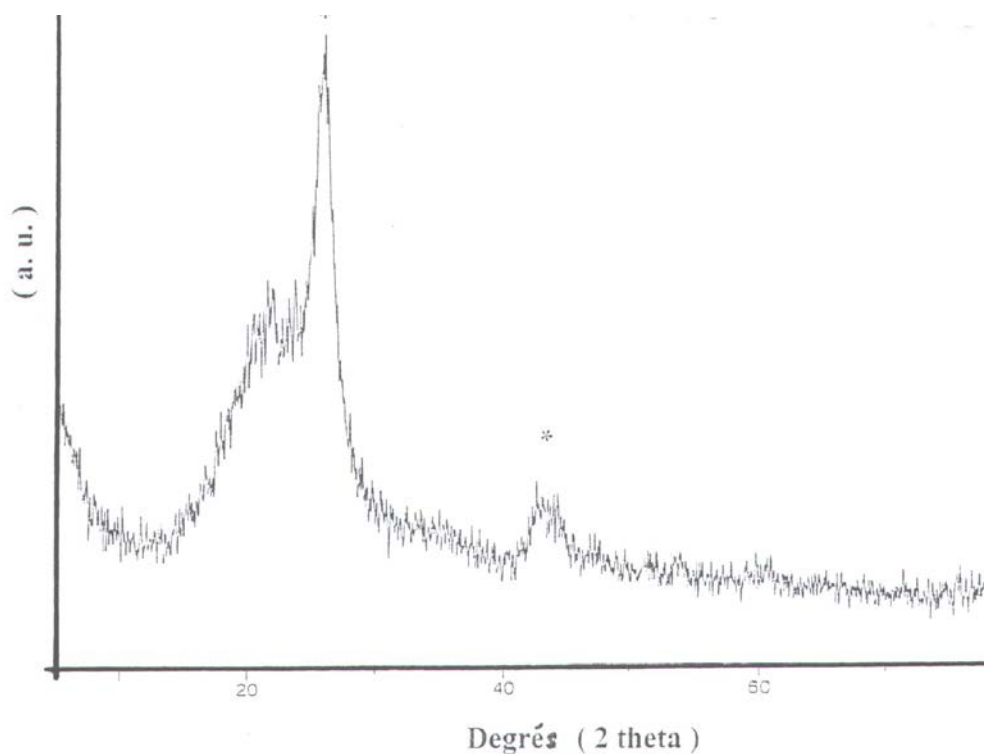
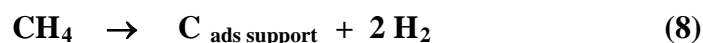


Figure. 40. Etude DRX du catalyseur utilisé: Co/5 %MgO- SiO₂. (*) = Carbone graphite.

[1] L. Pinaeva, Y. Schuurman et C. Mirodatos, *Env. Challenges and Greenhouse Gas Control for Fossil Fuel Utilisation in the 21st Century*, Y. Soong et al. Eds, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002, p- 313.

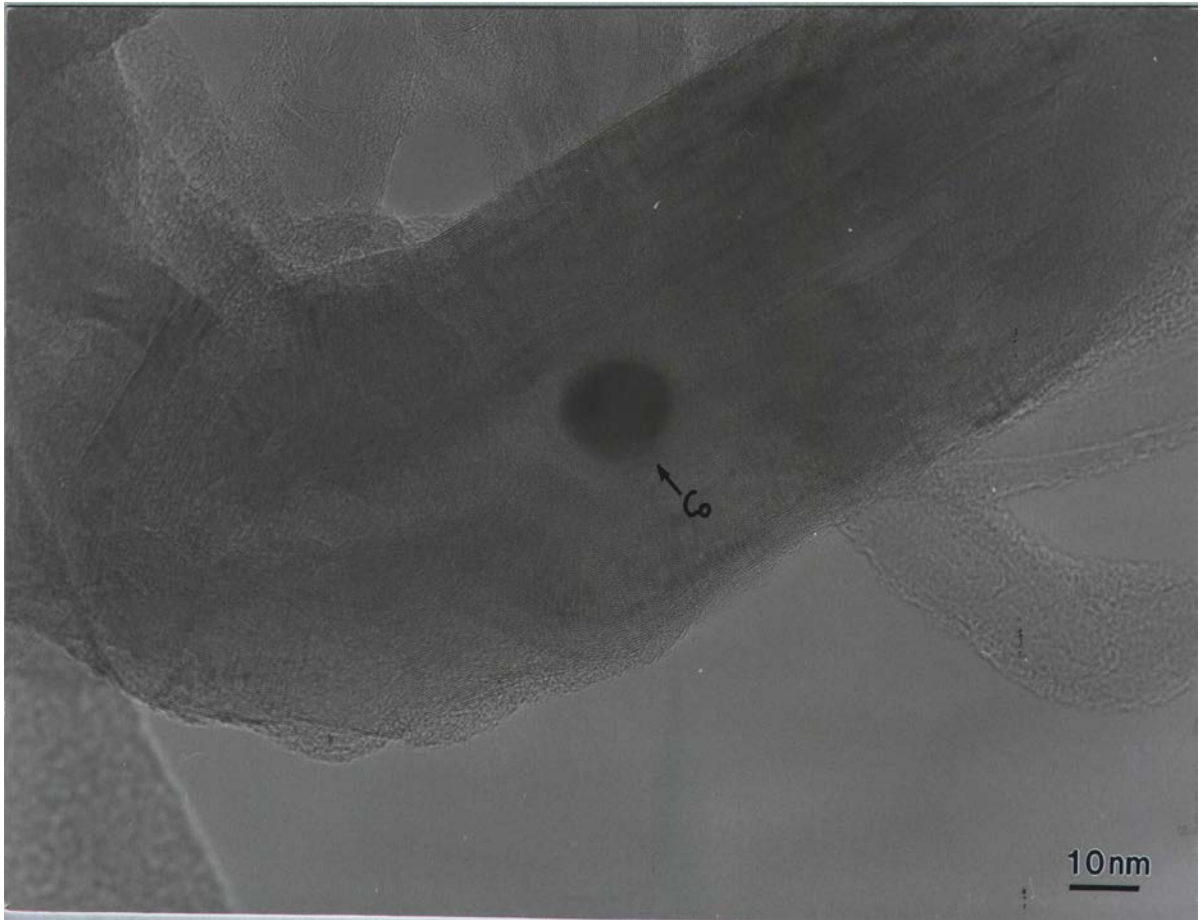


Figure. 41. Image MET du catalyseur usé Co/5 %MgO- SiO₂.

f. Analyse infrarouge à transformée de Fourier en statique

Cette étude nous permet de suivre la fixation de la molécule CO₂ sur les groupements OH de surface du système catalytique Co(O)/35 %MgO- SiO₂ Figure. 42. Sur cette figure est reporté la région des spectres correspondant aux vibrations des groupes OH (Figure. 42 A) et aux bandes caractéristiques d'adsorption des carbonates (Figure. 42 B) après adsorption, en statique, de 25 torrs de CO₂ à température ambiante (spectre 1), à 200 °C (spectre 2), à 400 °C (spectre 3) et à 600 °C (spectre 4).

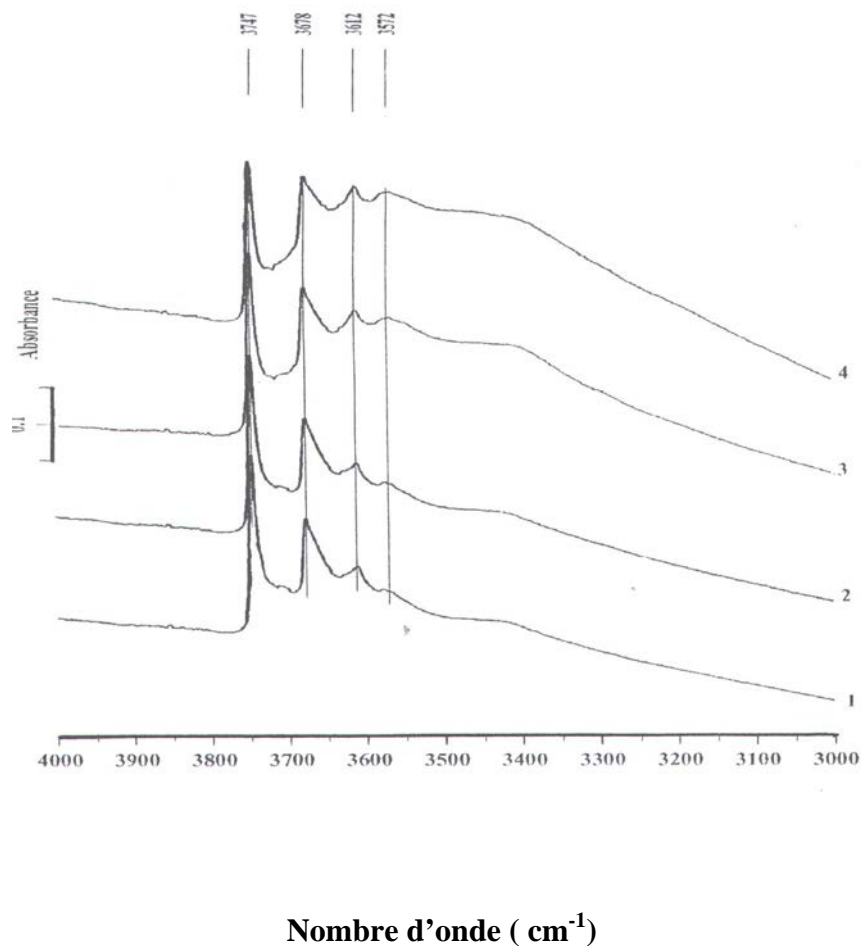


Figure. 42. Spectres FTIR de Co(O)/35 %MgO- SiO₂. Adsorption de CO₂ : (1) à 25 °C (2) à 200 °C, (3) à 400 °C et (4) à 600 °C.

Il est déduit de l'analyse de la région des fréquences de vibration des groupements hydroxyles (3747, 3678, 3612 et 3572 cm⁻¹) et de vibration de balancement hors du plan (γ OH) à 1226 cm⁻¹, une sensibilité nette des groupes OH à l'adsorption de CO₂. En effet et à l'exception de la bande apparaissant à 3747 cm⁻¹ (attribuée aux groupes terminaux Si- OH insensibles au réactif CO₂), les autres bandes OH

présentent une intensité décroissante durant l'élévation de la température d'adsorption.

g. Etude infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse in situ

Pour se mettre dans des conditions réelles in situ et pour avoir une vision plus représentative des sites actifs et du mécanisme de l'oxydation du méthane par le dioxyde de carbone sur catalyseurs à base de cobalt modifié par MgO, nous utilisons une cellule infrarouge haute température fonctionnant en dynamique.

Les mesures infrarouge sont obtenues en utilisant un spectromètre Nicolet équipé d'une cellule infrarouge en réflexion diffuse. Les échantillons sont préalablement réduits in situ sous hydrogène pur (10 ml/min), pendant 1 heure. A l'issue de cette réduction, les réactifs sont admis seuls (10 % CH₄/He ou 10 % CO₂/He) ou mélangés dans de l'hélium CH₄/CO₂/He (10 % vol. CH₄/10 % vol. CO₂). Le spectre infrarouge à transformée de Fourier de référence réalisé sous hélium pur est à chaque fois soustrait (Figure. 43a).

Au premier abord, nous signalons que les trois catalyseurs Co(O)/SiO₂, Co(O)/5 %MgO- SiO₂ et Co(O)/10 %MgO- SiO₂ n'ont pas fait l'objet d'analyse spectroscopique infrarouge, car dans les conditions de la réaction, ces échantillons sont rapidement recouverts d'un film de carbone et sont par suite logique opaques au rayonnement infrarouge.

Sur la Figure. 43 sont reportés les spectres correspondant aux vibrations des groupements OH, de CO, de l'hydrocarbure CH₄, de la rotation- vibration de CO₂ et des espèces carbonates HCO₃⁻ de l'étude transitoire réalisée à 600°C sur le catalyseur Co(O)/35% MgO- SiO₂.

L'admission de CO₂ seul enregistrée sur le spectre (c), révèle la présence de bandes de faible intensité dans le domaine 1700- 1200 cm⁻¹ qui sont assignées i) aux carbonates formées sur les sites basiques de la magnésie, très probablement comme une combinaison complexe d'espèces mono et bi- dentates, et/ou ii) aux espèces hydrogénéo- carbonates formées sur les groupements terminaux Mg- OH de la phase silicate Mg₂SiO₂.

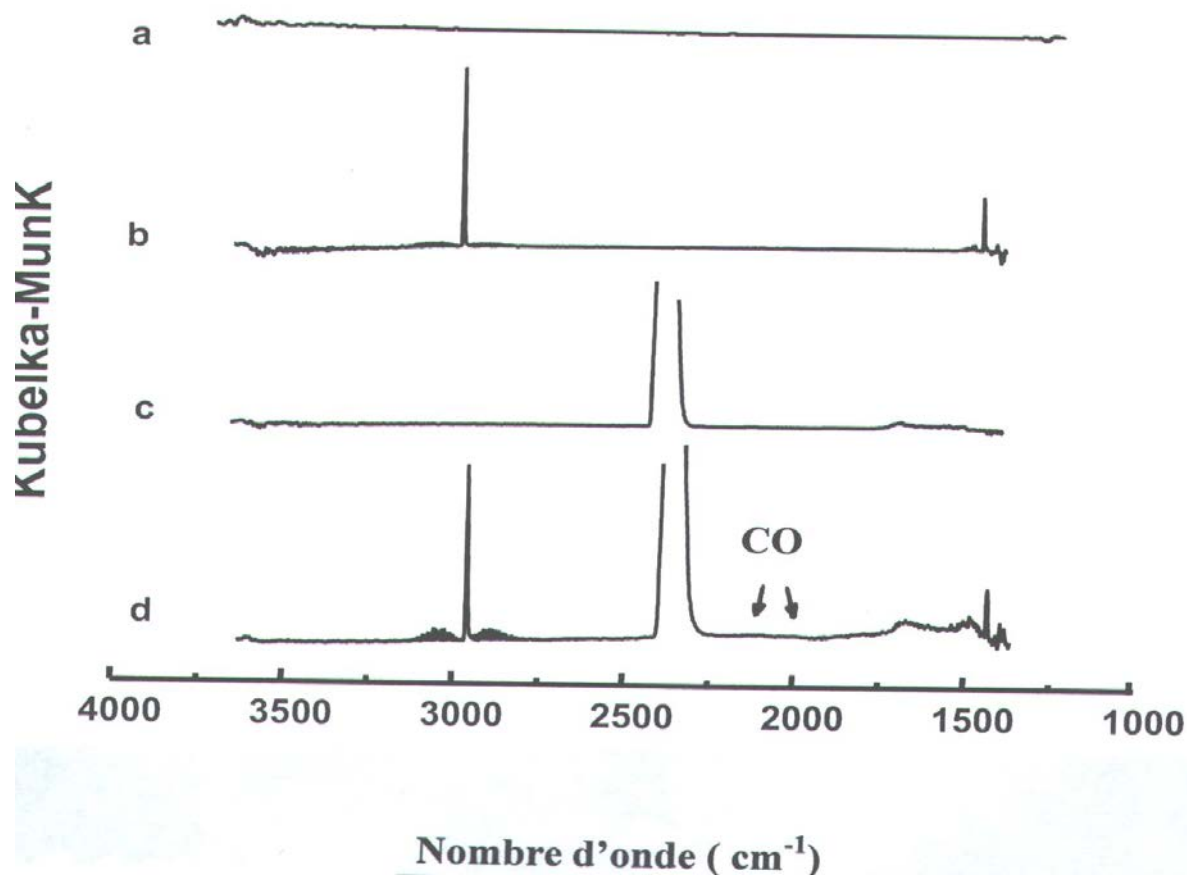
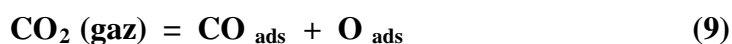


Figure. 43. Spectres FTIR en réflexion diffuse de Co(O)/35 %MgO- SiO₂. (a) He seul, (b) admission de CH₄ seul, (c) adsorption de CO₂ seul et (d) adsorption de CH₄ + CO₂ à 600 °C.

D'autre part, ce spectre n'affiche aucune bande de vibration CO dans la gamme 2200-1800 cm⁻¹ qui correspondrait à la dissociation de CO₂ selon l'équation :



La bande de rotation- vibration de CO₂ gazeux apparaît sous forme de deux branches P et R vers 2360- 2340 cm⁻¹ respectivement [1].

[1] C. Laberty, C. Marquez- Alvarez , C. Drouet, P. Alphonse et C. Mirodatos, J. Catal., 198 (2001) 266.

Sous atmosphère CH₄, le spectre (b) de la Figure. 43 rapporte comme attendu les principales bandes de vibration C- H du méthane gazeux à 3014 cm⁻¹ et de son harmonique à 1330 cm⁻¹. Dans le domaine 3800- 3400 cm⁻¹ apparaissent les bandes attribuables aux groupements OH (voir détail sur la Figure. 44 A).

Le spectre de référence (Figure. 44 Aa) met en exergue les différentes vibrations OH situées à 3736 (fine), 3690 (plus intense), 3670 (épaulée) et 3640 cm⁻¹. Les gaz CO₂ et CH₄/CO₂ provoquent un accroissement de l'intensité de la bande Si- OH à 3736 cm⁻¹ (insensible au réactif CH₄). Par ailleurs, les signaux négatifs apparus vers 3690 et 3670 cm⁻¹ confirment l'interaction des bandes OH (3690 et 3670 cm⁻¹) avec les gaz de reformage CH₄, CO₂ et CH₄/CO₂ (Figure. 44 Ab- d). A noter quand même que la bande à 3670 cm⁻¹, attribuée aux sites Mg- OH, apparaît toujours sur le spectre Ab. A la vue de ces résultats, nous assignons la bande la plus intense vers 3690 cm⁻¹ à l'espèce hydroxyde de cobalt Co- OH toujours présente dans les cellules dynamiques qui contiennent souvent des traces d'eau. Ces traces d'eau sont détectées par le spectromètre de masse couplé à la cellule infrarouge. La consommation des Co- OH peut indiquer une réaction - solide/gaz - directe entre le méthane et Co- OH d'après l'équation suivante [1]:



Le spectre (d) de la Figure. 43 rapporte l'étude infrarouge en réflexion diffuse in situ effectuée dans les conditions de la réaction. L'analyse de la région des fréquences 4000- 1000 cm⁻¹ a permis de visualiser les bandes suivantes : 3734, 3014, 2360, 2340, 2200- 2000, 1620, 1570, 1419, 1300 et 1226 cm⁻¹.

Le doublet de faible intensité dans la gamme 2200- 2000 cm⁻¹ [2] caractéristique de la vibration CO gazeux atteste que la réaction a bien eu lieu dans la cellule DRIFT mais à des conversions certainement inférieures à celles obtenues dans le réacteur tubulaire.

[1] R. Bouarab, O. Akdim, A. Auroux, O. Cherifi et C. Mirodatos, acceptée dans Appl. Catal.

[2] M. Sigl, M.C.J. Bradford, H. Knözinger et M.A. Vannice, Topics in Catal., 8 (1999) 211.

Car, un gradient de températures s'établit entre les fenêtres KBr maintenues à la température de la pièce et le lit DRIFT porté à 600 °C. Ceci compliquerait le contrôle de la température à l'intérieur de la cellule.

Les bandes à 3734, 1620, 1570, 1419 et 1226 cm^{-1} indiquent la présence des espèces hydrogéno- carbonates HCO_3^- : les bandes à 1620- 1570 cm^{-1} correspondent à l'élongation asymétrique et celle apparaissant vers 1419 cm^{-1} à l'élongation symétrique de l'espèce HCO_3^- accumulée à la surface (Figure 44 B). Ces vibrations sont associées au groupements hydroxyles OH positionnés à la fréquence 3734 cm^{-1} [1]. La bande à 1226 cm^{-1} (γ OH) est caractéristique de la vibration de balancement hors du plan [2].

Les vibrations à 3014, 1300 cm^{-1} et 2360, 2340 cm^{-1} sont attribuées aux gaz réactifs CH_4 et CO_2 respectivement.

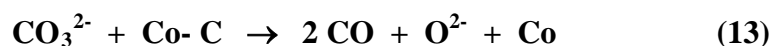
Pour expliquer la formation des carbonates et/ou des espèces hydrogéno- carbonates dans les conditions de la réaction, nous suggérons, comme précédemment, la réaction directe de dioxyde de carbone gazeux avec les hydroxydes basiques de surface Mg-OH :

$$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^- \quad (11)$$

Le voisinage immédiat des espèces carbonates/hydrogéno- carbonates accumulées sur Mg_2SiO_4 des particules de cobalt Co- C (voir réaction (7)) permettrait leur décomposition en monoxyde de carbone et en oxygène actif. Ce dernier restaure les sites de cobalt actifs par gazéification du carbone de surface en monoxyde de carbone via le processus :

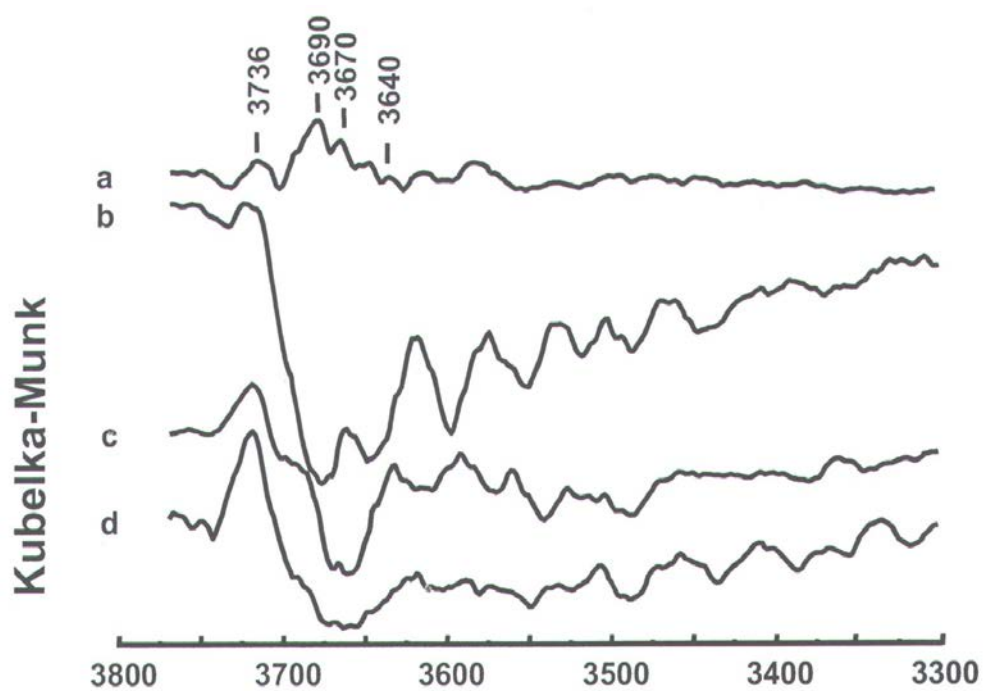


Ou

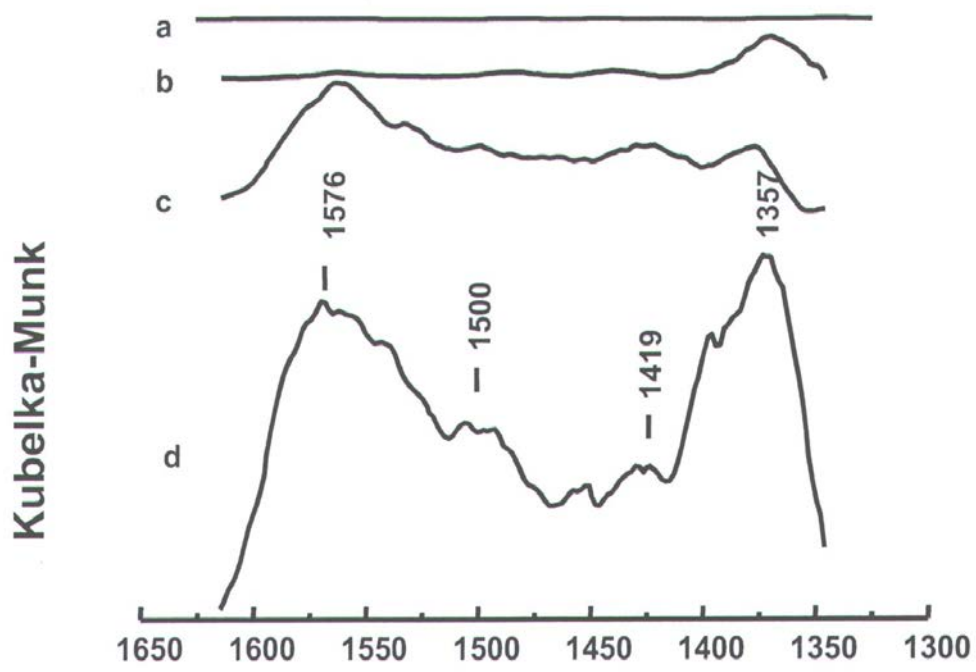


[1] J. F. Lacaze, *thèse de Doctorat « relation entre l'acidité de zéolithes ZSM- 5 substituées isomorphiquement par Al, Ga, Fe, B... »*, Université de Pau, 1998.

[2] V.A. Kiselev et V.O. Krylov, « Adsorption and catalysis on transition metals and their oxides »,



Springer Verlag, Berlin 1989 (vol. 9).



A

B

Nombre d'onde (cm⁻¹)

Figure. 44. Spectres FTIR en réflexion diffuse de Co(O)/35 %MgO- SiO₂. (a) He seul, (b) admission de CH₄ seul, (c) adsorption de CO₂ seul et (d) adsorption de CH₄ + CO₂ à 600 °C.

DISCUSSIONS GENERALES

L'essentiel de ce travail a été mené sur des catalyseurs à base de cobalt dans les conditions de température et de pression usuelles pour le reformage sec du méthane. Cependant, afin de mieux explorer le processus de désactivation des systèmes catalytiques, des études ont été aussi entreprises à des températures plus élevées ou en utilisant un mélange réactionnel riche en méthane.

1. Des différences tant du point de vue structural que réactionnel sont apparues lors des différentes études menées sur les systèmes catalytiques préparés (diffraction des rayons- X, réduction en température programmée, microcalorimétrie d'adsorption de CO₂, réaction CO₂ + CH₄ à 600 °C). Nous avons constaté que les problèmes liés à **l'interaction métal- support** qui existe dans le cas des supports alumineux et siliceux sont les principales causes de la faible réductibilité des catalyseurs et donc de leur inactivité vis – à – vis de la réaction CH₄ + CO₂ (cas des catalyseurs : Ni/ZrO₂, Ni/MgO, Ni- Fe/Al₂O₃, Co/SiO₂).

2. Par ailleurs, dans certains cas, nous avons observé une baisse **d'activité catalytique** au cours temps (cas des catalyseurs : Ni/SiO₂, Co/5 %La₂O₃- SiO₂, Co/10 %La₂O₃- SiO₂ , Co/5 %MgO- SiO₂ et Co/10 %MgO- SiO₂). Plusieurs études dans la littérature [1- 6] rapportent, dans le cas des catalyseurs supportés, que le **frittage** de la phase active et/ou le **dépôt de carbone** sont les phénomènes les plus importants susceptibles de provoquer la désactivation d'un catalyseur.

[1] O. Ducreux, *Thèse de Doctorat « modifications structurales sous atmosphères réactionnelles de catalyseurs à base de cobalt »* IFP, Université Pierre et Marie- Curie, Paris VI, 1999.

[2] C. H. Bartholomew, *Catal . Lett.*, 7 (1990) 27.

[3] R. Bouarab, A. Auroux et O. Cherifi, *J. Soc. Alger. Chim.*, 11 (2001) 103.

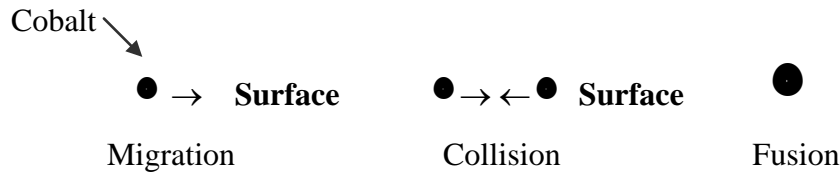
[4] J.R. Rostrup- Nielsen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 81 (1994) 25.

[5] Z.L. Zhang, V. Tsipouriari, A.M. Efstathiou et X.E. Verykios, *J. Catal.*, 158 (1996) 51.

[6] J.T. Richardson et S.A. Paripatyadar, *Appl. Catal.*, 61 (1990) 293.

2.a. Vieillessement par le frittage

Le frittage de la phase active se traduit par des changements de structure et de morphologie sous l'influence de la température et de l'atmosphère réactionnelle. En général, le frittage est observé dans des domaines de températures élevées et proches des températures de changement d'état (fusion et sublimation), lorsque la mobilité des particules métalliques est favorisée [1]. Le grossissement se produit par coalescence des particules dans leur foulée migratoire vers la surface du catalyseur.



2.b. Vieillessement par le carbone

Le carbone formé par craquage de molécules de CH_4 est dissout dans les particules de cobalt massique et donne naissance à un filament de carbone. Des noyaux de cobalt sont alors détachés et transportés sur de grandes distances du cobalt massique. Des effets semblables autour des particules de nickel ont été observé sur des systèmes à base de nickel [2] :



Figure. 45. (a) Croissance par intermittence du filament de carbone (dépôt, dissolution, diffusion puis précipitation). (O) = noyau de cobalt, (□) = cobalt massique et () parois du filament sous forme de feuillets bien organisés (carbone graphite). (b) Exemple de filament de carbone.

[1] M.E. Agneli, *Thèse de Doctorat « Analyse et modélisation de la désactivation de catalyseurs à base de nickel en réaction d'hydrogénation du CO »*, Université C. Bernard- Lyon- 1, Lyon, 1992.

[2] M. Ito, T. Tagawa et S. Goto, *Appl. Catal.* , 177 (1999) 15.

3. L'effet de la teneur en La_2O_3 et MgO a été abordé dans le cadre de cette thèse. Ces deux oxydes ont la propriété d'adsorber fortement la molécule sonde CO_2 . Cette dernière joue un double rôle dans notre étude car d'une part, c'est l'une des deux molécules intervenant dans la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone, d'autre part, elle est utilisée pour doser la population basique des catalyseurs modifiés (microcalorimétrie).

3.a. Ajout La_2O_3

En ce qui concerne l'étude de la désactivation par frittage des catalyseurs $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$ - x % La_2O_3 , les résultats se sont limités à une description qualitative sans approche modélisée d'un mécanisme possible. En effet, nous avons montré que l'association d'une forte charge en La_2O_3 (50 % notamment) provoque un ralentissement de ce processus. En somme, nous avons constaté que la présence d'une forte teneur en oxyde de lanthane contribue à la formation de petites cristallites de cobalt en forte interaction avec le support et stoppe toute perte de surface active. En fortifiant le système $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ par La_2O_3 , Blom et coll. observent des effets similaires et classent la résistance au frittage par coalescence des particules de nickel dans la séquence [1]:

$$0,15 \text{ \% Ni } / \text{Al}_2\text{O}_3 < 0,15 \text{ \% Ni } / 2 \text{ \% La}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3 < 0,15 \text{ \% Ni } / 10 \text{ \% La}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$$

3.b. Ajout MgO

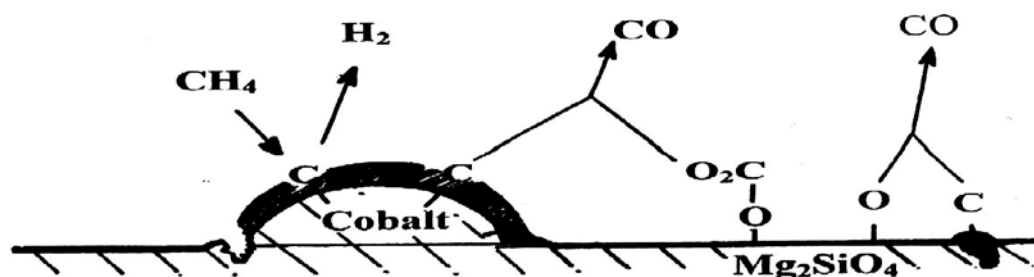
L'étude thermique, réalisée entre 500 et 800 °C, sur les catalyseurs $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$, $\text{Co(O)}/5 \text{ \% MgO}- \text{SiO}_2$, $\text{Co(O)}/10 \text{ \% MgO}- \text{SiO}_2$ et $\text{Co(O)}/35 \text{ \% MgO}- \text{SiO}_2$ sous conditions réactionnelles a montré une rapide désactivation du système non promu . Les échantillons promus à 5 et 10 % se désactivent moins vite. Ces observations rangent le système non promu $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$ et les catalyseurs promus à 5 et 10 % dans la catégorie des catalyseurs instables aux variations de température et révèlent une stabilité remarquable aux hautes températures pour $\text{Co}/ 35 \text{ \% MgO}- \text{SiO}_2$.

[1] R. Blom, I.M. Dahl, A. Slagtern, B. Sortland, A. Spjolkavik et E. Tangstad, *Catal. Today*, 21 (1994) 535.

Ici le phénomène dominant de la désactivation des catalyseurs faiblement chargés en MgO est la formation de carbone à la surface du catalyseur comme l'attestent l'étude réalisée en milieu réactionnel riche en CH₄ (20 % CH₄/ 10 % CO₂) et l'image MET prise sur le catalyseur post réaction Co(O)/5 % MgO- SiO₂. La décomposition du méthane sur la phase active est à l'origine de ces dépôts carbonés.

En ajoutant une forte teneur de MgO (35 %) au catalyseur de référence Co(O)/SiO₂, il a été démontré l'effet très positif sur les performances du catalyseur Co(O)/35 % MgO- SiO₂ par formation de la phase silicate de magnésium Mg₂SiO₄. Cette dernière renforce la stabilité des cristallites de cobalt et juggle les phénomènes de frittage et de dépôt de carbone souvent inéluctables dans les conditions critiques de la réaction (800 °C).

4. D'autre part, la spécificité du mécanisme que nous venons de développer est que le stockage réversible d'espèces HCO₃⁻ et/ou CO₃²⁻, alimenté par l'adsorption de CO₂ sur Mg₂SiO₄, génère un réservoir permanent d'oxygènes de surface actifs. Ces atomes d'oxygène interagissent immédiatement avec les carbures de surface voisins, issus du craquage de CH₄, et préviennent donc la formation des filaments de carbone (Figure. 46). Des effets semblables impliquant la présence d'espèces carbone-oxygène superficielles (comme dans le cas des carbonates) autour des particules de métal ont été trouvés sur des systèmes très stables tels que Ni/La₂O₃ [1] ou C -



Ru/MgO [2].

Figure. 46 Modèle possible pour expliquer la gazéification du carbone de surface.

[1] A. Slagtern, Y. Schuurman, C. Leclercq, X. Verykios et C. Mirodatos, *J. Catal.*, 172 (1997) 118.

[2] P. Ferreira-Aparicio, C. Márquez-Alvarez, I. Rodríguez-Ramos, Y. Schuurman, A. Guerrero-Ruiz et C. Mirodatos, *J. Catal.*, 184 (1999) 202.

CONCLUSIONS GENERALES

Une série de catalyseurs à base de nickel supportés par différents supports a été sélectionnée et étudiée en réaction de reformage sec du méthane. Lors de cette étude, il a été montré qu'il existe une corrélation directe entre l'interaction métal- support et la réactivité des solides catalytiques. Ces interactions gouvernent la réduction des particules métalliques et doivent être par conséquent, contrôlées pour aboutir à des matériaux conférant à la phase active une activité appréciable.

L'état du support peut être mis à profit dans l'obtention des propriétés des particules métalliques étudiées entre autres; les propriétés acido- basiques et catalytiques. A cet effet, notre choix était porté sur le système catalytique qui présente la plus faible interaction métal- support, en l'occurrence le solide $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$. Bien que la silice ne soit pas un support utilisé dans l'industrie du fait de sa faible résistance thermique, elle nous permet de nous affranchir de cette interaction.

Dans un premier temps, nous avons corrélé les propriétés acido- basiques de $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$ et son comportement vis à vis de la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone. L'échantillon a été caractérisé par mesures magnétiques, réduction en températures programmée et par microcalorimétrie d'adsorption de CO_2 . Très rapidement, un film de carbone se développe sur le catalyseur et bloque l'accès des réactifs par capsulage des particules de cobalt. L'étude détaillée de cette désactivation a été réalisée en utilisant les techniques ATG, MET, DRX et analyse chimique du carbone.

Dans des conditions critiques de la réaction, le vieillissement peut être, aussi, le fait du frittage de la phase métallique. Cette situation nous a conduit à modifier les propriétés texturale et structurale du solide $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$ en dispersant à sa surface un co- métal dans sa forme oxydée tel que La_2O_3 ou MgO . En effet, La présence d'un promoteur tel que La_2O_3 lors de l'imprégnation consiste en une redispersion de

Co_3O_4 . Sa réduction, effectuée en deux étapes via l'oxyde intermédiaire CoO , est alors facilitée et le degré de réduction augmente avec la teneur en La_2O_3 . Par suite, l'effet de frittage est largement compensé par l'augmentation du taux de réduction quand la concentration de La_2O_3 est importante.

C'est la présence de supports susceptibles d'interagir fortement avec l'oxyde de cobalt qui balise la réductibilité des catalyseurs étudiés et augmente, donc, leur réactivité.

Par ailleurs, l'adjonction de MgO au système $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$ a été aussi étudiée dans des conditions sévères de la réaction par les techniques comme : les rayons- X, RTP, microcalorimétrie, FTIR et par infrarouge en réflexion diffuse DRIFT. De ce travail, il ressort que la formation de la solution solide Mg_2SiO_4 sur le catalyseur fortement chargé en MgO , en l'occurrence le catalyseur $\text{Co(O)}/35\% \text{ MgO}-\text{SiO}_2$, renforce la stabilité des particules de cobalt et jugule leur frittage. Le silicate de magnésium résiste aussi à la formation du carbone filamentaire, causé par la fragmentation des particules, en inhibant la formation des carbures de cobalt. Par conséquent, le capital cobalt tout près du support est totalement préservé.

Un mécanisme possible pour expliquer la formation des produits de la réaction, en l'occurrence CO et H_2 , et la suppression des dépôts carbonés est développé en se basant sur les résultats de l'infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse in situ. Dès la mise en contact du catalyseur $\text{Co(O)}/35\% \text{ MgO}-\text{SiO}_2$ avec les réactifs, l'espèce carbonée issue de la décomposition de CH_4 est déposée sur les particules de cobalt. Le voisinage immédiat des carbonates/hydrogéné-carbonates accumulées sur Mg_2SiO_4 (réservoir permanent alimenté par l'adsorption de CO_2 sur la fonction basique du support) des particules de cobalt $\text{Co}-\text{C}$ permettrait leur décomposition en monoxyde de carbone et en oxygène actif. Ce dernier restaure les sites de cobalt actifs par gazéification du carbone de surface en monoxyde de carbone et préserve le capital cobalt.

