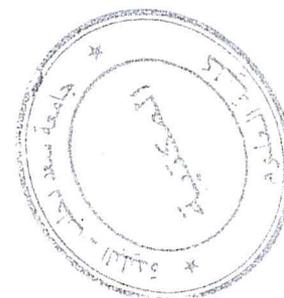


UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB DE BLIDA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de *Master*

En : *Chimie*

Option : *Chimie Moléculaire Des Complexes Métalliques*

Par : Yasmina ATTAF

THEME

*Préparation de catalyseurs à base de nickel actifs dans la
réaction de vaporeformage du méthane: effet du séchage par
irradiations sous micro-ondes.*

Soutenu le 24 /10 /2011, devant le jury composé de :

Mr.A.BOULAHOUACHE	Chargé de cours	Président
Mr.M.KARS	Chargé de cours	Examineur
Mme.N.SALHI	Maitre de conférence	Directrice de thèse

Laboratoire de Chimie organique

2011

MA-540-28-1

المخلص

إن تفاعل تحول الميثان بوجود بخار الماء و بوجود المحفزات أكسيد النيكل/الأليمين ($\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) بنسبة مئوية من النيكل تقدر بـ 10% تحت الضغط الجوي و درجة حرارة بين 500-700 درجة مئوية.

هذه المحفزات تم إعدادها بطريقتين : طريقة التجفيف العادي و الميكروويف. تحت درجة حرارة 700 درجة مئوية تحول الميثان بوجود بخار الماء نتج عنه التحول الكلي للميثان 78% بوجود المحفز الذي تم إعداده عن طريقة التجفيف بالميكروويف و 37% بوجود المحفز الناتج عن التجفيف العادي.

الكلمات الأساسية : محفز نيكل؛ إعادة تشكيل الميثان؛ الغاز المركب ؛ التجفيف العادي و التجفيف بالميكروويف

Résumé.

La réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ en présence du système $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a été examinée sur une série de catalyseurs avec 10% en poids de nickel à la pression atmosphérique dans un domaine de température 500°C à 700°C. Ces catalyseurs ont été préparés par deux méthodes : séchage conventionnel et séchage sous micro-onde. A 700°C, le reformage à la vapeur d'eau ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$) conduit à une meilleure conversion de CH_4 substantielle de l'ordre de 78 % en présence de catalyseurs préparés par la méthode de séchage sous micro-ondes par contre une conversion de 37% pour les catalyseurs obtenus par séchage conventionnel.

Mots clés :

Catalyseurs, nickel, reformage du méthane, gaz de synthèse, Séchage sous micro-ondes, séchage conventionnel.

Abstract.

The reaction of reforming of methane to the steam $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ in the presence of the system $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was examined on a series of catalysts with nickel 10% under atmospheric pressure in a temperature range 500°C to 700°C. These catalysts were prepared by two methods: conventional drying and drying under microwave. At 700°C, reforming with the steam ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$) led to a conversion of substantial CH_4 of about 78% in the presence of catalysts prepared by the method of drying under microwaves while a value of 37% for catalysts was obtained by conventional drying.

Key words: Catalysts, nickel, reforming of methane, synthesis gas, drying under microwaves, conventional drying

Remerciements

Je remercie Allah tout puissant de m'avoir donné courage et volonté pour mener à terme ce travail.

Le présent travail a été réalisé parallèlement au LCPMM, faculté des sciences, département de chimie de l'université de Blida et au laboratoire de chimie du gaz naturel de la faculté de chimie de l'université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B).

J'exprime mon profond respect et mes plus sincères remerciements à Madame **N.SALHI**, Maître de conférences à l'Université de Blida, de m'avoir encadrée dans mes travaux de recherche. Je la remercie également pour sa grande disponibilité, son soutien permanent et son regard critique sur le sujet. Elle n'a pas ménagé son temps pour les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues et elle a eu surtout la patience de me permettre d'aller jusqu'au bout de ce travail, qu'elle trouve l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur **A. BOULAHOUACHE**, chargé de cours à l'université de Blida, pour son soutien moral et l'honneur qui qu'il me fait en présidant ce travail.

J'adresse mes plus remerciements à Monsieur **M.KARS**, chargé de cours à l'Université de Blida, pour sa participation à mon jury de mémoire.

J'adresse ma profonde gratitude à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

Mes remerciements vont également à Monsieur le professeur **R. Belal**, de l'Université de Blida, pour son aide et ses encouragements

Je remercie toute l'équipe du laboratoire de chimie du gaz naturel de l'U.S.T.H.B en particulier mademoiselle **M.Bellacel** pour son aide précieuse et efficace qu'elle m'a manifestée pour la réalisation de ce mémoire.

Ma reconnaissance va également à mes collègues du laboratoire [L.C.P.M.M] qui m'ont accompagnée tout au long de mon travail expérimental. Je ne peux tous les citer mais je

Remerciements

Soulignerai entre autres, Houda, Souad, Ismail, Lakhdar, Samir, Djilali, Houria, Amina, Lamia, Saliha, Oum kelthoum, Khadija .Amel, Samira, pour leur aide aussi bien sur le plan technique, que moral.

J'aurai pour fini une pensée spéciale pour toutes ces personnes :

Mes parents

Qui m'ont permis de découvrir cet univers et pour votre amour, votre sacrifice et pour tout le savoir que vous m'avez transmis « Que dieu vous protège ».

Mes frères

En témoignage de mon amour et de profonde admiration

Je remercie tous **mes oncles** : Abdallah, Ben Charkki, dijelloul, surtout mon oncle Ahmed.

Enfin je souhaiterai dédier ce travail à la mémoire de mes **grands parents** maternels.

Abréviations usuelles:

BET: Brunauer- Emmett-Teller

CPG : la chromatographie en phase gazeuse

DRX : la diffraction des rayons X

FTIR : Spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier

NA : séries de catalyseurs préparés par imprégnation (nickel alumine)

RCM : Reformage sec du méthane

GES : gaz à effet de serre

TTG : taux de conversion global

VRM : vaporeformage du méthane

Sommaire

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

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.Introduction.	4
I.2. L'hydrogène comme vecteur énergétique.	4
I.3. La valorisation du gaz naturel.....	5
I.3.1 La conversion directe	5
I.3.2 La conversion indirecte	5
I.3.2.1. Production du gaz de synthèse.	6
I.3.2.1.1. Vaporeformage.	6
I.3.2.1.2 Reformage sec du méthane.	7
I.3.2.1.3 L'oxydation partielle.	7
I.3.2.1.4. Le reformage autothermique	8
I.4. Les catalyseurs de Vaporeformage du méthane.	8
1.4.1 Propriétés fondamentales des catalyseurs.....	8
I.4.2. Catalyseurs à base de Ni	9
I.4.2.La chimie des micro-ondes appliquée dans la préparation des catalyseurs.....	11
I.5.Objectifs du travail.....	12
Références Bibliographiques.....	14

CHAPITRE II : PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

II-1. Introduction.....	18
II.2 L'imprégnation.....	18

Sommaire

II.2.1. Imprégnation.....	19
II.2.2 Séchage	19
II.2.3.La calcination	19
II.3. Préparation des catalyseurs.....	19
II.3.1 Séchage conventionnel.....	20
II.3.2. Séchage (activation) sous micro-ondes	20
II.3.2.1. Principe	20
II.3.2.2. Sécurité.....	23
II.4.Description des étapes de préparation.....	24
II .4.1. Préparation du catalyseur NA1	24
II.4.2. Préparation du catalyseur NA2	25
II.4.2.1 Tests préliminaires	25
II.5. Caractérisations des catalyseurs.....	28
II.5.1 Analyse des gels par spectroscopie infrarouge (IR)	28
II.5.2. Diffraction des rayons X	30
II.5.3. Spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (FTIR).....	31
II.5.5 Méthode texturale (méthode BET).....	33
Références Bibliographiques.....	34
CHAPITRE III : TESTS CATALYTIQUES	
III.1 Introduction.....	35
III.2. Dispositif expérimental et conditions opératoires.....	35
III.3. Etalonnages chromatographiques.....	37
III.4. Détection et quantification des produits formés.....	37

Sommaire

III.5. Etude quantitative des produits formés.....	38
III.5.1. Calcul des taux de conversion	38
III.5.2. Calcul des sélectivités en produit P	39
III.6. Conditions opératoires	40
III.3.1.Choix du rapport molaire H ₂ O/CH ₄	41
III.7. Résultats et discussions.....	42
III.8 Conclusion.....	43
Références bibliographiques.....	45
Conclusion général.....	46

ANNEXES : TECHNIQUES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

I. Introduction.....	47
II. Produits utilisés.....	47
III. Techniques de caractérisations.....	47
III.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	47
III.2 Spectroscopie Infra- Rouge a Transformée de Fourier (FTIR).....	48
III.3 Mesure des surfaces spécifiques des catalyseurs par la méthode BET.....	48

Introduction générale :

L'énergie a toujours constitué un enjeu vital pour l'homme et les sociétés humaines. Les comportements humains sont fortement induits par sa disponibilité ou son non disponibilité, son abondance ou sa pénurie. De ces comportements vont découler de nouveaux enjeux, en particulier pour l'environnement. Selon les travaux de la prospective scientifique un réchauffement sans précédent se produit à un rythme accéléré, affirmant que la majeure partie du réchauffement observé est imputable aux activités humaines depuis le début de la révolution industrielle au milieu du XIX^e siècle. L'amélioration du mode de vie dans les pays industrialisés et le développement économique des pays émergents s'accompagnent d'une augmentation importante de la consommation d'énergie. Cette énergie est produite essentiellement à partir de la combustion du pétrole, du charbon et du gaz naturel. Ce qui engendre l'accroissement de la concentration des gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère, ainsi, le réchauffement du climat.

L'effet de serre est un phénomène naturel, provoqué naturellement par des gaz à effet de serre (GES) tel que : le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), la vapeur d'eau et le protoxyde d'azote. L'augmentation de la quantité de ces gaz dans l'atmosphère engendre une augmentation de la température de la terre.

Le recours à des énergies renouvelables (solaire, eau, vent, biomasse,...) est l'une des solutions importantes proposées pour la réduction des émissions des gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Sauf que leurs contributions réelles à la demande énergétique globale restent modestes. Selon le rapport sur la demande mondiale d'énergie, 80% de l'énergie primaire consommée dans le monde provient des carburants fossiles, 14% des énergies renouvelables (dont 9,5 de la biomasse) et 6% de l'énergie nucléaire.

Le gaz naturel présente un des meilleurs compromis énergétiques au regard du développement durable, par rapport aux sources d'énergie non renouvelables. En effet, il a un rôle à jouer dans la transition vers une société émettant peu de gaz à effet de serre.

Le gaz de synthèse constitué principalement du méthane, répond particulièrement bien aux nouvelles exigences énergétiques : économie d'énergie, sécurité, réparation géopolitique des gisements et souci environnemental.

La valorisation de cette matière première passe forcément par la recherche et le développement de procédés efficaces de production, de transport, de transformation et de

Introduction générale

stockage. Aujourd'hui les procédés industriels intéressants et économiques pour la valorisation du méthane est la production des gaz de synthèse ($H_2 + CO$) selon ces différents procédés.

- Oxydation du méthane par la vapeur d'eau «steam reforming» :
 - $CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2 \dots \dots \Delta H^\circ_{298K} = + 206KJ/mol$ (Eq1).
- Reformage du méthane par le dioxyde de Carbone «dry reforming» :
 - $CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2 \dots \dots \Delta H^\circ_{298K} = + 247,3KJ/mol$ (Eq2).
- Oxidation partielle du methane
 - $CH_4 + 1/2O_2 \longrightarrow CO + 2H_2 \dots \dots \Delta H^\circ_{298K} = - 38/mol$ (Eq3).

Le gaz de synthèse trouve de nombreuses applications dans les industries chimiques : synthèse de méthanol, d'ammoniac, de fibres textiles, de l'acide acétique et du carburant liquide (synthèse Fischer-tropsch) ...etc. Notamment, il est considéré comme le carburant du futur en termes de développement des piles à combustibles, de centrales électriques et des nouveaux véhicules non polluants. C'est un vecteur énergétique de l'avenir.

Le gaz naturel, via le gaz de synthèse peut donc donner lieu à une chimie alternative complémentaire à la pétrochimie, la gazochimie.

La promotion de la gazochimie, via le gaz de synthèse, nous ferait accéder à la technologie de demain grâce aux progrès spectaculaires de catalyse. Il en résulte ainsi qu'une bonne connaissance de la fabrication du gaz de synthèse à partir du gaz naturel est une étape indispensable pour accéder à cette technologie. Le vaporeformage est le procédé le plus utilisé dans l'industrie.

Toutefois, le vaporeformage nécessite l'utilisation de catalyseurs.les solides catalytiques à base de nickel sont plu actif après ceux de Rh et Pt, mais aussi les plus sensibles au dépôt de carbone. Leur stabilité semble dépendre de la nature et de la composition du support.

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

Introduction générale

Ainsi, le but poursuivi dans le cadre de ce travail est la préparation des catalyseurs, à base de nickel supporté par l'alumine, pour la production du gaz de synthèse via le vaporeformage du méthane.

Nous avons choisi d'utiliser comme méthode de préparation de nos catalyseurs, la technique d'imprégnation suivie d'une calcination sous micro-onde.

- Le chapitre I sera consacré à l'étude bibliographique et aux applications industrielles du gaz naturel.
- Dans le chapitre II, nous exposerons les méthodes de préparation retenues. Les systèmes catalytiques seront caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques.
- Le troisième chapitre portera sur l'étude de l'activité catalytique des systèmes dans la réaction $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$.
- Dans l'annexe, nous aborderons les méthodes expérimentales des différentes caractérisations utilisées dans notre travail.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1.Introduction.

Le gaz naturel est une de nos matières les plus abondantes. Il est composé principalement de méthane mais aussi en plus faibles proportions d'hydrocarbures C_2-C_4 et d'hydrogène sulfuré. Son principal atout, est sa pureté comparée aux produits issus de la distillation pétrolière. [1]

A l'heure actuelle, le gaz naturel est essentiellement utilisé comme source d'énergie et ses perspectives de développement dans l'industrie automobile sont importantes. Les réserves prouvées en gaz naturel sont représentées sur la figure 1

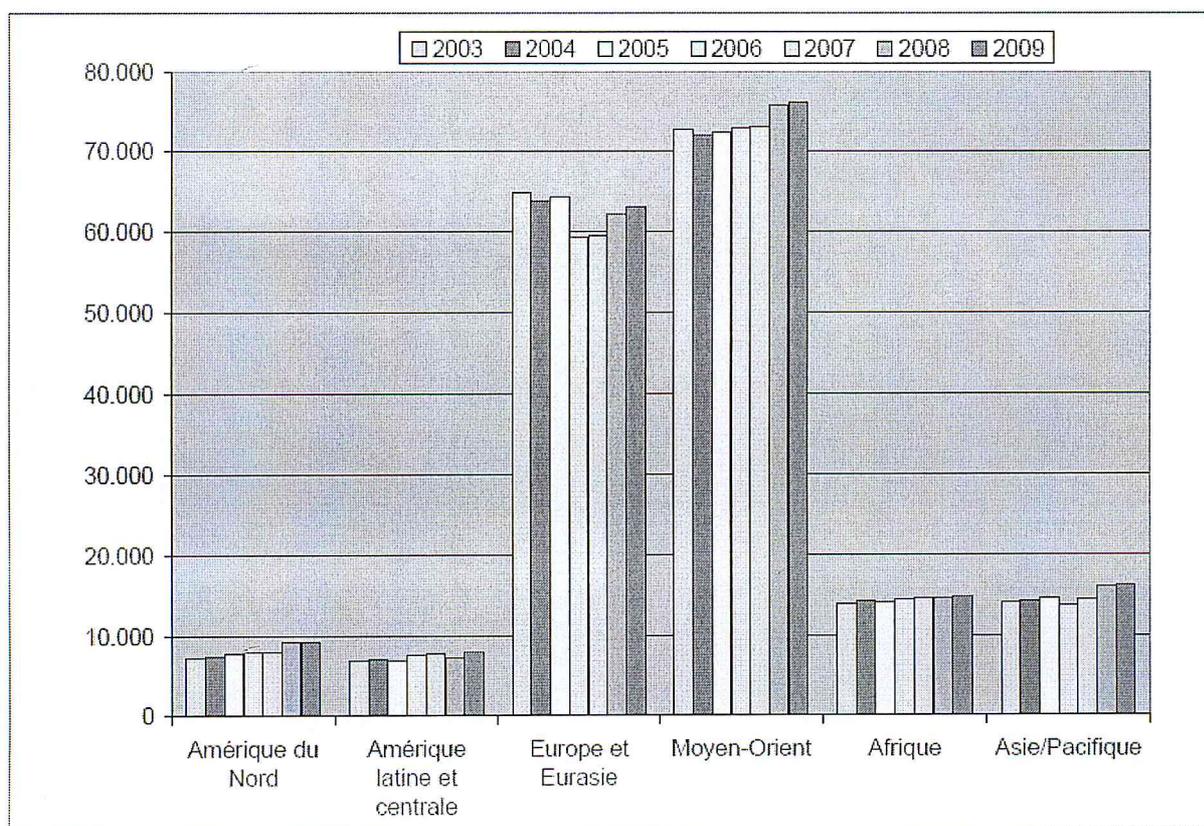


Figure 1 : Réserves prouvées en gaz naturel.

I.2. L'hydrogène comme vecteur énergétique.

Le thème de l'économie de l'hydrogène est devenu ces dernières années l'une des questions les plus débattues dans les milieux spécialisés de l'énergie. De nombreux ouvrages ont fait l'objet d'études des propriétés physico-chimiques et environnementales avantageuses de l'hydrogène [2], ce que fait de lui un vecteur énergétique de qualité en association avec

l'électricité qui repose sur le couple réversible de la pile à combustible et de l'électrolyse de l'eau.

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

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

I.3. La valorisation du gaz naturel

Actuellement, la valorisation du méthane peut s'effectuer de deux manières, soit par conversion directe soit par conversion indirecte.

I.3.1 La conversion directe

Les principales conversions directes du méthane sont :

- ❖ Le couplage oxydant pour la synthèse d'éthylène et d'éthane.
- ❖ L'oxydation directe en méthanol et formaldéhyde [3,4]
- ❖ La synthèse de dérivés chlorés ou bromés [5,6].
- ❖ L'alkylation d'oléfines ou d'acétylénique par le méthane [7,8]

I.3.2 La conversion indirecte

Le développement des procédés de transformation direct du gaz naturel en matière première de l'industrie pétrochimique on fait l'objet de nombreux travaux de recherche ces dernières années. Sauf que les résultats obtenus sont encore insuffisants pour le couplage oxydant du méthane en éthane et éthylène, le meilleur rendement obtenu ne dépasse pas 30% [9.10] pour la transformation directe du méthane en méthanol et formaldéhyde [11.12] ces résultats sont encore très insuffisants.

Aujourd'hui la seule voie intéressante et économique pour la valorisation du méthane est la production du gaz de synthèse ($H_2 + CO$) en proportions adaptées aux applications désirées. Le succès de la conversion indirecte du gaz naturel tient, d'une part, de la facilité de transformation du méthane en gaz de synthèse et d'autre part, de la multiplicité de produits synthétisables à partir de ce mélange.[13]

I.3.2.1. Production du gaz de synthèse.

Actuellement, les procédés industriels de conversion du méthane sont : le vaporeformage, le reformage à sec, l'oxydation partielle et le reformage autothermique. Toutefois, le vaporeformage constitue le procédé le plus économique.

I.3.2.1.1. Vaporeformage.

L'étape précédant le procédé de vaporeformage du méthane consiste en l'élimination du soufre (la désulfuration (figure 2)). Ce procédé se sépare alors en deux réactions: la première est une réaction endothermique du méthane avec le vapeur d'eau qui produit du CO et de l'hydrogène (Eq 1), la seconde est la réaction de water Gas shift entre l'eau et le CO qui produit du CO_2 et du H_2 (Eq 2).

- $CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2 \quad \Delta H^\circ_{298K} = + 206 \text{ KJ/mol (Eq1)}$.
- $CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \quad \Delta H^\circ_{298K} = - 41 \text{ KJ/mol (Eq2)}$.

Ce procédé conduit à un mélange de gaz de synthèse riche en hydrogène dans lequel le rapport H_2/CO est égal à 3. [14]

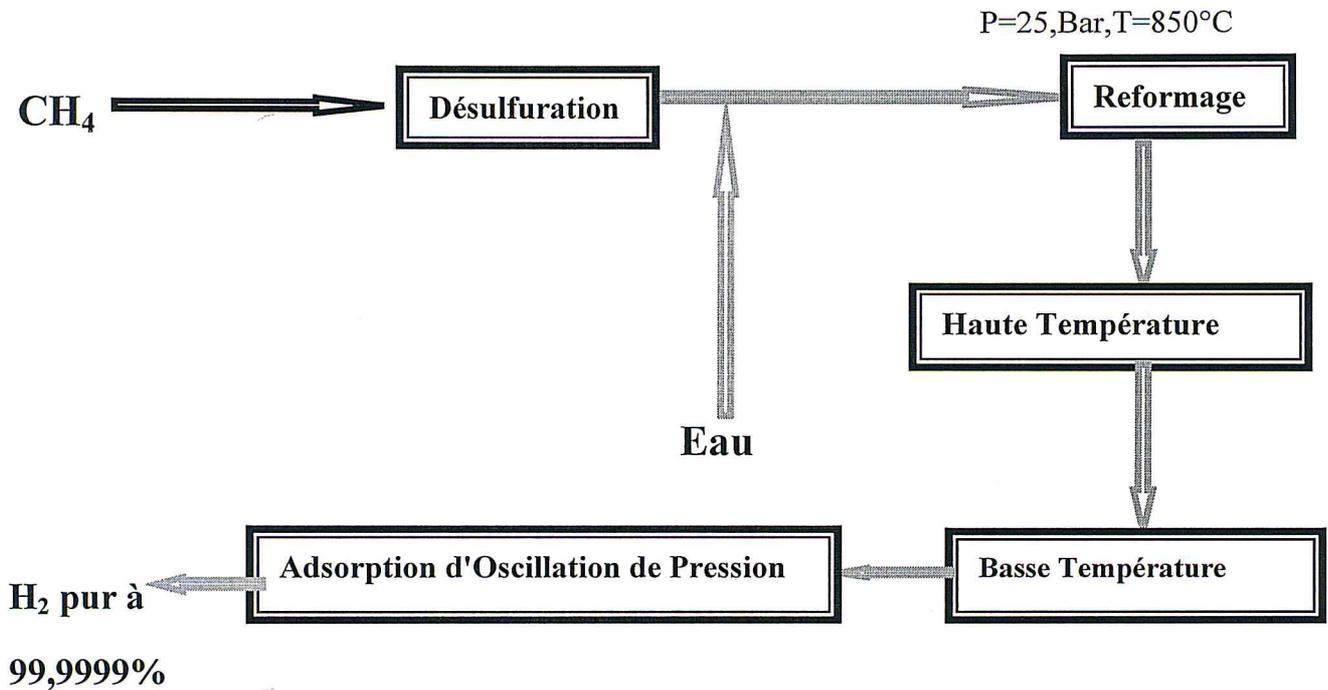
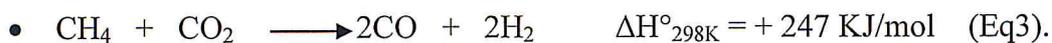


Figure 2 : Schéma du procédé de vaporeformage du méthane.

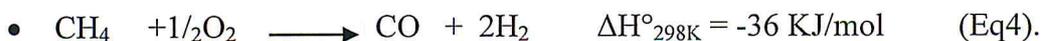
I.3.2.1.2 Reformage sec du méthane.

La réaction de reformage sec du méthane par le dioxyde de carbone a suscité un intérêt croissant car elle permet de produire le gaz de synthèse avec un rapport H_2/CO proche de 1, (Eq3). [15]



I.3.2.1.3 L'oxydation partielle.

La réaction consiste à oxyder directement le méthane en présence d'air ou d'oxygène pur pour synthétiser de l'hydrogène (Eq4) :



Cette réaction est exothermique et ne nécessite pas de catalyseurs, elle se fait généralement à hautes températures et pression ($900^\circ\text{C} < T < 1100^\circ\text{C}$ et $20 < P < 60$ bars). Le rapport H_2/CO est de 2.

I.3.2.1.4. Le reformage autothermique

Le reformage autothermique est une combinaison de l'oxydation partielle et du vaporeformage, le méthane étant mélangé avec de l'air et de l'eau (Eq5 et 6).



La composition du mélange H₂/CO varie selon O₂/CH₄ et H₂O/ CH₄. [16]

I.4. Les catalyseurs de vaporeformage du méthane.

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

- Le catalyseur doit conduire à un rapport CO/H₂ adéquat pour le procédé visé,
- Le catalyseur doit résister à la désactivation par formation de carbone ou par coalescence (agglomération),
- Le catalyseur doit être facilement régénérable,
- Le catalyseur doit être mécaniquement résistant,
- Le catalyseur doit être bon marché. [17]

1.4.1 Propriétés fondamentales des catalyseurs

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

- **L'activité :**

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

- **La sélectivité :**

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

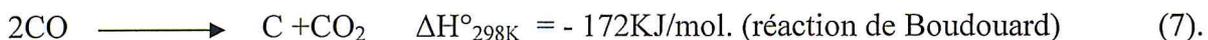
- **La stabilité :**

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

I.4.2. Catalyseurs à base de Ni

Les catalyseurs les plus utilisés dans le procédé $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ sont des catalyseurs supportés, généralement constitués d'un métal ou d'un oxyde métallique déposé sur un support réfractaire stable dans des conditions opératoires qui sont très sévères. Dans les réactions de vaporeformage du méthane, la phase active du catalyseur est constituée d'espèces métalliques réduites.

Une grande diversité de catalyseurs à base de nickel est disponible sur le marché grâce à leurs applications dans l'industrie pétrochimique du reformage du méthane. La diversité de leur formulation provient des quantités variables de nickel, de la nature du support et de l'addition de différents promoteurs. Son faible coût face aux métaux nobles le rend encore plus attrayant [15]. Toutefois, l'utilisation des catalyseurs au nickel est limitée par leur désactivation due à de nombreux phénomènes tels que: l'empoisonnement par les sulfures, les chlorures métalliques, les oxydes alcalins et la formation de coke à la surface par décomposition de CO et/ou de CH_4 (Eqs (7) et (8)).



Ce coke peut être éliminé par régénération du catalyseur à température élevée et sous oxygène ou air. Cependant, des régénérations successives à haute température conduisent à la coalescence du nickel, à des transformations de phase, voir à une volatilisation. La perte de nickel pose des problèmes économiques mais aussi environnementaux liés à sa toxicité.

Comme discuté précédemment, l'utilisation des catalyseurs est limitée par leur désactivation. Différents promoteurs ou supports permettant d'améliorer l'activité, la durée de vie, et la résistance à l'empoisonnement, à la formation de coke ont été préparés. Bangala et al. [18,19] ont décrit le développement d'un catalyseur qui incorpore un oxyde de terre rare et un promoteur métallique dans de l'alumine. Ce catalyseur est un Ni-Cr supporté sur γ -alumine dopée par MgO et La_2O_3 . L'addition de Cr aide à maintenir le nickel sous sa forme active en empêchant la formation de carbure de nickel, l'addition de MgO conduit à la formation de la phase spinelle MgAl_2O_4 plus résistante que Al_2O_3 enfin, l'addition de La_2O_3 diminue la vitesse de formation de carbone par la promotion de sa vapogazéification sur la surface catalytique. Une excellente description de l'effet des différents promoteurs et additifs est donnée. Les performances initiales ont été jugées excellentes avec une grande conversion et une désactivation faible après 100h de test. On peut cependant avoir quelques craintes liées à l'utilisation du chrome compte-tenu de la volatilité de ses oxychlorures.

Le choix du support est aussi important que celui du métal. Le support facilite la formation de fines particules métalliques, permet une meilleure dispersion de la phase active et de ce fait offre une grande surface catalytique. Le support n'est pas nécessairement inerte, il peut induire dans certains cas des interactions métal-support qui peuvent affecter positivement l'activité des catalyseurs [20].

N. Laosiripojana et al [21] ont étudié des catalyseurs à base de nickel déposé sur différents supports (CeO_2 , Ce-ZrO_2 et Al_2O_3) appliqués à la réaction de vaporeformage du méthane. Ils ont montré que le catalyseur Ni/Ce-ZrO₂ (avec un rapport Ce/Zr=3/1) présente les meilleurs performances catalytiques : activité catalytique élevée, grande stabilité et meilleure résistance au frittage et par conséquent au dépôt de coke. Ce résultat a été lié aux particules de cérium qui augmentent d'une part la surface spécifique du matériau catalytique, et d'autre part, créent des interactions Ni-Ce à l'interface du support qui empêcheraient le dépôt de coke à la surface

La réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau menée par Y.Matsumura et al [22] sur une série de catalyseurs à base de nickel supporté respectivement par SiO_2 , Al_2O_3 et ZrO_2 , a montré que le catalyseur Ni/ZrO₂ présente l'activité catalytique la plus élevée dès 500°C contrairement au catalyseur Ni/SiO₂ qui connaît une désactivation rapide liée à la réoxydation par la vapeur d'eau des espèces Ni en NiO. Ces performances catalytiques obtenues avec le catalyseur Ni/ZrO₂ ont été reliées aux fortes interactions métal-support Ni-

ZrO₂ qui empêcheraient l'oxydation des particules métalliques Ni⁰ en NiO. Par contre, la faible activité enregistrée pour le catalyseur Ni/Al₂O₃ serait liée à la formation de la phase spinelle NiAl₂O₄ difficilement réductible. De même, J. H. Jeong et al [23] ont étudié deux systèmes catalytiques à base de nickel sur deux supports différents en l'occurrence, MgAl₂O₄ et Al₂O₃ dans la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau. Ils ont montré que l'activité élevée obtenue avec le catalyseur Ni/MgAl₂O₄ serait reliée à la dispersion élevée des particules de nickel sur le support MgAl₂O₄ contrairement à NiO/Al₂O₃ qui connaît une désactivation rapide liée à la formation de la phase spinelle NiAl₂O₄ difficile à réduire. Belacel [24] a développé des catalyseurs Ni/γ-Al₂O₃ à faibles teneurs en nickel préparés par la méthode dite « imprégnations successives ». Ces catalyseurs ont montré une forte activité en reformage du méthane et ont conduit à une faible formation de carbone. Ce résultat a été attribué à la dispersion élevée des particules métalliques de nickel [25].

I.4.3. La chimie des micro-ondes appliquée dans la préparation des catalyseurs.

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

Un grand intérêt est accordé ces dernières années à l'application de « **La chimie sous micro-ondes** » dans le domaine de la catalyse et plus particulièrement dans la préparation des catalyseurs. La chimie sous micro-ondes est, à la fois simple à mettre en œuvre, rapide et sélective.

C'est au cours des années 1970 que les fours micro-ondes domestiques sont apparus dans les laboratoires [26]. Utilisés initialement pour sécher la verrerie ou réaliser des réactions de minéralisation, ce n'est que depuis le milieu des années 1980 [27-28] que le four à micro-ondes s'est révélé être un bon équipement pour réaliser des synthèses organiques, remplaçant le célèbre « reflux ». Un chauffage au cœur de la matière assurant un gain de temps considérable (les synthèses se font en quelques minutes !) ainsi que l'augmentation de la sélectivité et du rendement d'un grand nombre de réactions ont fait que l'intérêt pour cette

technique s'est très vite développé [29-32]. Des modes opératoires destinés à l'usage éducatif ont déjà été publiés [33-37].

Ce procédé trouve actuellement son intérêt dans le domaine de la catalyse. En effet, plusieurs études se sont focalisées sur l'effet du séchage et/ou de calcination par irradiations sous micro-onde [38-48].

P.Reubroychaoen et al [42] ont étudié l'influence du mode de chauffage sur un catalyseur 10%Co/SiO₂ testé dans la synthèse Fischer-Tropsch. Ils ont montré que le catalyseur chauffé pendant 14 min jusqu'à évaporation à sec par irradiation sous micro-ondes domestique (Sharp Re-T13 ,2.45GHz, 700W) conduit à une meilleure activité catalytique ; conséquence d'une distribution homogène des particules de cobalt à la surface de la silice alors que le catalyseur subissant un chauffage conventionnel (120°C/12h) conduit à une agglomération et une dispersion non uniforme des particules de cobalt à la surface du support entraînant une chute rapide de l'activité catalytique.

B.S.Barros et al. [44] ont préparé par imprégnation un catalyseur à base de spinelle La₂NiO₄/α-Al₂O₃. La solution aqueuse contenant les nitrates de lanthane et les nitrates de nickel a été placée sur une plaque chauffante pour agitation pendant 10 mn puis évaporée à sec par irradiations sous micro-onde domestique (P=800W, 2.45GHZ). Testé dans la réaction du reformage à sec du méthane dans un domaine de température 500-800°C, le catalyseur a donné d'excellentes performances catalytiques en l'occurrence ; une activité catalytique élevée avec un dépôt de carbone négligeable et une grande stabilité catalytique après 60h de réactivité sous atmosphère CH₄/CO₂. Ces performances ont été reliées à la dispersion élevée des particules de nickel à la surface du support lors de la réduction du spinelle La₂NiO₄.

I.5. Objectifs du travail

Au regard de la problématique de la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau, il est nécessaire de développer des systèmes catalytiques judicieux afin de pallier les inconvénients liés au dépôt de carbone. Pour cela, nous avons préparé des systèmes catalytiques x%NiO/γ-Al₂O₃ par imprégnation classique combinée à un séchage par irradiations sous micro-onde. Cette méthode de préparation adéquate, permettrait d'obtenir une bonne dispersion de la phase active (Ni⁰) sur le support γ-Al₂O₃ et de la préserver le plus longtemps possible au cours de la réaction de reformage du méthane. Cette dispersion se traduit par de fortes interactions métal-support. Ces dernières ont pour objectif de contrôler la

taille des particules métalliques, de diminuer la formation ultérieure de coke et de permettre une régénération du système catalytique

Références bibliographiques.

- [1] N. Salhi, Etude de catalyseurs à structure déifiée à base de nickel et d'aluminium actifs dans les réactions $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ et CH_4/CO_2 , Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, Alger (2006).
- [2] M. Halouane, Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés, Thèse de Magister, UMMTO, Tizi Ouzou (2011).
- [3] A. Chauvet, P. Leprince, J.P. Catry. *Hydrocarbon Proces* 39 (1994).
- [4] M.J. Brown, N.D. Parkyns. *Catal. Today* 8 (1991) 305.
- [5] J.O.M. Fox. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35(2) (1993) 169.
- [6] P. Chaumette, *Rev. IFP*. Vol. 51(N°5), Sept-Oct 1996.
- [7] K. Othmer. "Encyclopedia of Chemical Technology", (2nd End.), Wiley Ed., New York 1 (1963) 171.
- [8] Ullman, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Technology 5th Ed., VCH, Weinheim 1 (1989) 97
- [9] J.A. Labinger et K.C. Ott. *J. phys. Chem.*, 91(1987) 2682.
- [10] J.H. Lunsford, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 34(1995) 970.
- [11] H.D. Gesser, N.R. Hunter et C.B. Prakash, *Chem. Rev.*, 85, (1985) 235.
- [12] V.A. Durante, D.W. Walker, S.M. Gussow. J.E. Lyons, U.S. Patent No; to Sun Refining and Marketing Company, 4 (1990). 918-249.
- [13] A.P.E. York, T. Xiao et M.L.H. Green, *Topics in Catalysis*, 22(2003).
- [14] J.J. Dell'Amico. *Petrol et Techniques* 333 (1987) 18.
- [15] Z. Henache, Reformage sec du méthane sur des catalyseurs à base de nickel supportés par TiO_2 , CeO_2 et par l'oxyde mixte $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, Thèse de Magister, UMMTO, Tizi Ouzou (2011).
- [16] F. Fischer, H. Tropsch, *Breen Stoff. Chem.* 3 (1928) 39.
- [17] D. Swierczynski, Elaboration et développement d'un catalyseur Ni/Olivine pour la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse en lit fluidisé Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur De Strasbourg (France), 2004
- [18] D.N. Bangala, N. Abatzoglou, J.P. Martin, E. Chornet, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36(10) (1997) 4184.
- [19] D.N. Bangala, N. Abatzoglou, E. Chornet, *Aiche Journal* 44 (1998) 927.
- [20] T. Wang, L.D.J. Schmidt. *Calal.* 70 (1981) 187.

- [21] N. Laosiripojana, D. Chadwick, S. Assabumrungrat. *J.Chem.Eng.* 138 (2008) 264.
- [22] Y. Matsumura, T. Nakamori. *Appl. Catal A: General* 258 (2004) 107.
- [23] J. H. Jeong , J.L Won, D.S Joo, S.Yutaek, W.Y Lai, D.L Ki, D.K Hyun. *Appl. Catal A: General* 302 (2006) 151.
- [24] M. Belacel, Préparation de catalyseurs à base de nickel actifs dans la réaction de reformage du méthane : nouvelles méthodes de préparation, Thèse de Magister, USTHB, Alger(2011).
- [25] S. Shang, G. Liu, X .Chai, X. Tao, X. Li, Mi. Bai, W. Chu, X. Dai, Yi. Zhao, Y. Yin, Research on Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of CH₄ prepared by atmospheric pressure glow discharge plasma jet. *J. Catalysis Today* 148 (2009) 268–274
- [26] S.L Cresswell, et S.J. Haswell , *Microwave Ovens Out of the Kitchen* , *J. Chem. Educ.*, 78 (2001), 900-904.
- [27] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera , L. Laberge, et J. Rousell , *The Use of Microwave Ovens for Rapid Organic Synthesis - Tetrahedron Lett.*, 26, (1986), 279 282.
- [28] R.J. Giguere, T.L, Bray, S.M. Duncan et G.Majetich, – *Application of Commercial Microwave Ovens to Organic Synthesis - Tetrahedron Lett.*, 27, (1986), 4945-4948.
- [29] A. Loupy, *Microwaves in Organic Synthesis - Wiley-VCH.* (ed.) 2002
- [30] P. Lidström, J .Tierney, B. Wathey. Et J. Westman. - *Microwave assisted organic synthesis, a review - Tetrahedron (report n°589)*, 57 (2001), 9225-9283.
- [31] S. Caddick – *Microwave Assisted Organic Reactions – Tetrahedron (report n°381)*, 51, (1995), 10403-10432.
- [32] G. Majetich, et R. Hicks, – *Applications of Microwave-Accelerated Organic Synthesis Radiat. Phys. Chem.*, 45(1995), 567-579.
- [33] S.S. Bari, A.K. Bose, A.G. Chaudhary, M.S. Manhas, V.S. Raju , et E.W. Robb - *Reactions accelerated by microwave radiation in the undergraduate organic laboratory - J. Chem. Educ.*, 69, (1992)938-939.
- [34] J.W. Elder, et K.M, Holtz. - *Microwave Microscale Organic Experiments - J. Chem. Educ.*, 73,(1996),. A104-A105.
- [35] I.R Trehan, J.S. Brar A.K. Arora, et G.L. Kad, - *Fries Rearrangement Accelerated by Microwave Radiation in the Undergraduate Organic Laboratory - J. Chem. Educ.*, 74(1997),

324.

[36] E. Parquet, et Q. Lin, Microwave Assisted Wolff-Kishner Reduction Reaction, *J. Chem. Educ.*, 74(1997), 1225.

[37] G.A. Mirafzal, et J.M. Summer, - Microwave Irradiation Reactions: Synthesis of Analgesic Drugs - *J. Chem. Educ.*, 77(2000), 356.

[38] P. Glouance, D. Lecharpentier, H. Noel. Experimental survey on the combination of radiating infrared and microwave sources for the drying of porous material. *Applied Thermal Engineering* 22(2002) 1689-1703.

[39] O. Bergada, E. Boix, P. Salarge, Y. Cesteros, F. Medina, J. Sueiras. Acidity properties of Ni-exchanged mordenites prepared with and without microwaves. *Applied Catalysis A: General* 368(2009) 163-169.

[40] C. Laporte, A. Oussaid, B. Garrigues, La réaction de Diels–Alder sous irradiation

micro-onde avec le graphite comme support, *C.R. Acad. Sci. Paris, Serie IIc, Chimie/Chemistry* 3(2000)321-325.

[41] H. Zbová, J. Sobek, V. Cirkva, O. Solcova, S. Kment, M. Hájek, Efficient preparation of nanocrystalline anatase TiO_2 and V/TiO_2 thin layers using microwave drying and/or microwave calcinations technique, *Journal of State Chemistry* 182(2009)3387-3392.

[42] P. Reubroycharoen, T. Vitidsant, Y. Liu, G. Yang, N. Tsubaki, Highly active Fischer–Tropsch synthesis Co/SiO_2 catalysts prepared from microwave irradiation *Catalysis Communication* 8 (2007) 375-378.

[43] P. Hojati – Talemi, M. Asghari-Khiavi, G. Simon, Preparation of carbon nanoparticles and nanofibers by a simple microwave based method and studying the field emission properties *Materials Chemistry and Physics* 127(2011) 156-161.

[44] B.S. Barros, D.M.A. Melo, S. Libs, A. Kiennemann, CO_2 reforming of methane over $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by microwave assisted self-combustion method *Applied Catalysis A: General* 378(2010) 69-75.

[45] A. Figiel, Drying kinetics and quality of beetroots dehydrated by combination of convective and vacuum-microwave methods. *Journal of Food Engineering* 98 (2010) 461–470

[46] M.N. Berteli, A. Marsaioli Jr. Evaluation of short cut pasta air dehydration assisted

by microwaves as compared to the conventional drying process, *Journal of Food Engineering* 68 (2005) 175–183

[47] X. Duan, M. Zhang a, A. S. Mujumdar , S. Wang, Microwave freeze drying of sea cucumber (*Stichopus japonicus*), *Journal of Food Engineering* 96 (2010) 491–497

[48] Z. Zhao, Z .Li, Q. Xia, H. Xi, Y. Lin , Fast synthesis of temperature-sensitive PNIPAAm hydrogels by microwave irradiation, *European Polymer Journal* 44 (2008) 1217–1224

Chapitre II

Préparation et caractérisations des catalyseurs

II-1. Introduction

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir différentes morphologies de catalyseurs, des compositions de phases variables, des systèmes présentant des interactions métal – support plus ou moins importantes. Ceci aura une forte incidence sur l'activité et la stabilité catalytique. De plus, nous avons dû tenir compte, dans notre travail, de la nécessité de développer la préparation du catalyseur jusqu'à l'échelle industrielle.

Il est bien établi dans la littérature que les catalyseurs métalliques supportés sont constitués de petites particules d'un composant actif du point de vue catalytique généralement les métaux de transition des groupes VIII B et IB de la classification périodique dispersées sur un support de grande surface comme par exemple l'alumine, silice, charbon, cérine, ...etc. Rappelons que la dispersion correspond à la fraction des atomes métalliques accessibles aux réactifs.

Pour les catalyseurs métalliques supportés, une bonne dispersion de la phase active sur un support constitue notre principal objectif. Nous voulons de plus préserver cette dispersion dans les conditions de la réaction. Pour cela, nous aurons besoin de développer une méthodologie particulière de préparation qui augmenterait la dispersion de la phase active. Cette dispersion peut se traduire par une forte interaction métal-support qui permettrait de contrôler la taille des particules métalliques, de diminuer la formation ultérieure de coke et de régénérer le catalyseur.

Dans ce chapitre nous allons présenter les techniques expérimentales de préparation et de caractérisations des catalyseurs. Nous avons choisi la méthode de préparation par imprégnation qui est la moins onéreuse et a priori la plus facile à développer à l'échelle industrielle. Pour rationaliser la méthode de préparation, nous l'avons conjuguée avec un séchage sous micro-onde.

II.2 L'imprégnation

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

- L'imprégnation,

- Le séchage,
- La calcination.

Chacune de ces étapes est détaillée ci après.

II.2.1. Imprégnation

Cette étape consiste à mettre en contact la solution des sels précurseurs de la phase active avec le support pour permettre au métal de s'introduire dans les pores de celui-ci. Lors de cette opération, le précurseur migre dans le solide jusqu'à saturation de l'ensemble des pores. Cette opération est suivie d'un séchage et d'une calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la texture du catalyseur

II.2.2 Séchage :

Le séchage est un traitement thermique qui permet d'éliminer le solvant le plus souvent l'eau, des pores du support. Toutefois, l'inconvénient majeur est l'enthalpie de vaporisation élevée de l'eau.

II.2.3. La calcination :

La calcination consiste à transformer le précurseur métallique déposé en oxyde sous atmosphère oxydante, le plus souvent sous air à des températures variant entre 200 et 1200°C. Une température trop élevée pourrait entraîner le frittage du métal et/ou du support, ce qui conduit à une diminution de la surface spécifique et probablement celle de l'activité catalytique du matériau [1]. Il est à noter que la température et la nature de l'atmosphère ambiante peuvent avoir un effet non négligeable sur la dispersion des éléments actifs. Par ailleurs, la calcination peut être dans certains cas accompagnée d'une étape d'activation/réduction.

II.3. Préparation des catalyseurs

Deux catalyseurs à base de nickel déposé sur alumine-gamma ($10\%NiO/\gamma-Al_2O_3$) ont été préparés par la méthode d'imprégnation du support $\gamma-Al_2O_3$ par une solution de nitrate de nickel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Cette opération a été suivie soit par agitation et évaporation à sec sur une plaque chauffante (chauffage conventionnel), soit par agitation et évaporation sous micro-ondes. Les catalyseurs sont nommés respectivement NA1 et NA2.

II.3.1. Séchage conventionnel.

Le séchage conventionnel ou classique (chauffage par conduction ou convection) se fait généralement par conduction thermique, à l'aide d'une plaque chauffante, d'un bain de sable thermostaté ou d'un bain d'huile thermostaté. Ce type de chauffage est souvent considéré comme limitant: les parois du récipient traité freinant le transfert de chaleur, la montée en température du milieu peut être extrêmement lente et retarder significativement le processus. Le chauffage conventionnel induit un gradient de température allant de l'extérieur du récipient vers l'intérieur (Figure 1). [2]

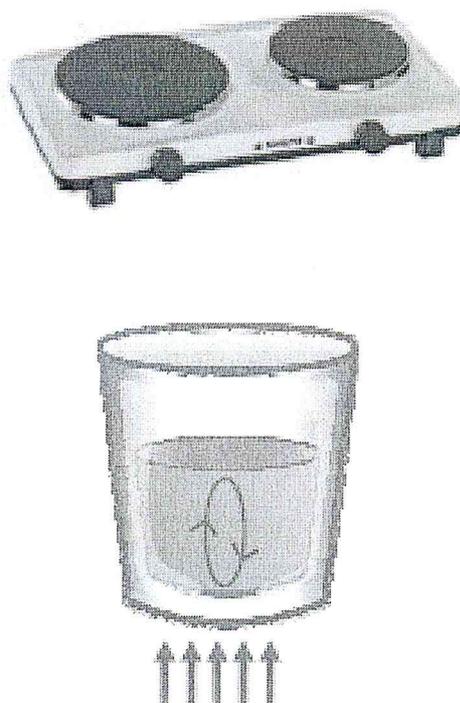


Figure 1 : Séchage conventionnel

II.3.2. Séchage (activation) sous micro-ondes :

II.3.2.1 Principe :

Le micro-onde permet de réaliser un chauffage rapide du milieu étudié avec des montées en température rapides. L'agitation moléculaire est la source principale de production de chaleur. Ainsi, la matrice, le mélange ou le volume traité absorbe l'énergie directement et s'échauffe rapidement, devenant lui-même source de chaleur. Il s'agit d'un chauffage en volume et non en surface, les parois externes du récipient sont plus froides que

le cœur de la solution. La présence d'un champ électromagnétique induit des gradients de température inversés par rapport à un chauffage conventionnel (Figure 2).

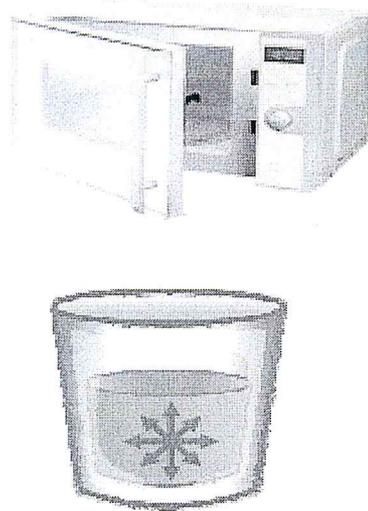


Figure 2 : Séchage sous micro-onde

Des surchauffes locales peuvent apparaître dans le cas de vitesse de réactions très rapides et créer des points chauds qui s'opposent aux phénomènes de convection observés dans un chauffage conventionnel (Figure 3).

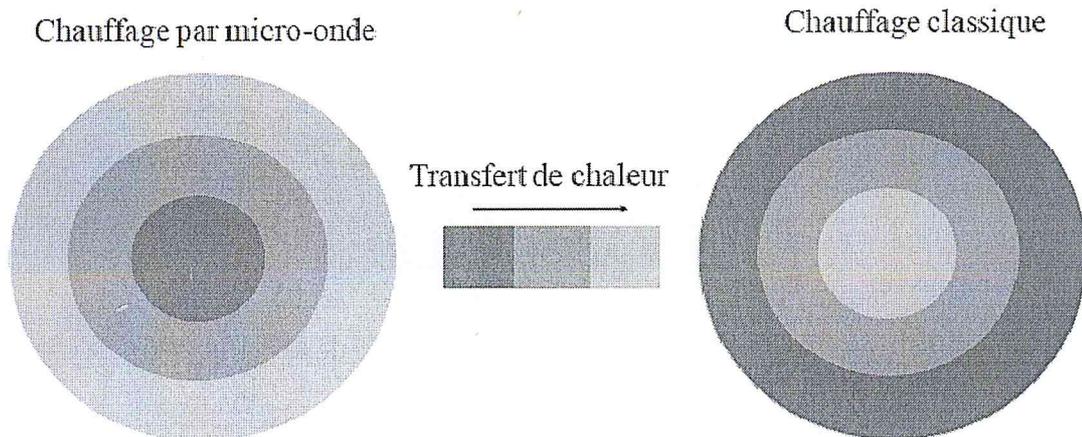


Figure 3 : Transfert de chaleur sous chauffage conventionnel et sous chauffage par micro-onde.

Ainsi, les micro-ondes se montrent comme un moyen de chauffage volumique à « cœur ». Du catalyseur, et permettent un chauffage plus « doux » qui évite la dégradation des produits désirés surtout à hautes températures.

Mais l'activation micro-ondes en four domestique se heurte à deux problèmes majeurs : celui de la surchauffe des solvants organiques et celui du non reproductibilité des résultats. En effet, dans un four micro-ondes domestique, un magnétron émet des hyperfréquences, ondes électromagnétiques de fréquence 2,45 GHz canalisées dans un guide d'onde pour arriver au dessus du plateau tournant. Ces ondes sont ensuite dispersées (on parle de four micro-ondes multimode) par réflexions multiples sur les parois créant dans le four un chauffage hétérogène : des zones froides et des zones chaudes (ou zone de champ fort, « hot spot »). C'est essentiellement ce problème d'hétérogénéité de champ qui est tenu comme responsable de la non-reproductibilité des résultats. Les industriels ont donc développé des fours monomodes où le champ d'ondes stationnaires est focalisé grâce à l'utilisation d'un guide d'ondes où les micro-ondes sont canalisées et concentrées sur l'échantillon.

Le deuxième souci que l'on rencontre avec l'utilisation des fours micro-ondes tient dans le danger que représente l'utilisation des solvants organiques. Les micro-ondes possèdent la particularité d'interagir avec les molécules présentant un moment dipolaire permanent non nul [3], créant ainsi par basculements rapides des molécules résultant d'interactions avec le champ électrique alternatif, un échauffement local par agitation moléculaire (Figure 4).

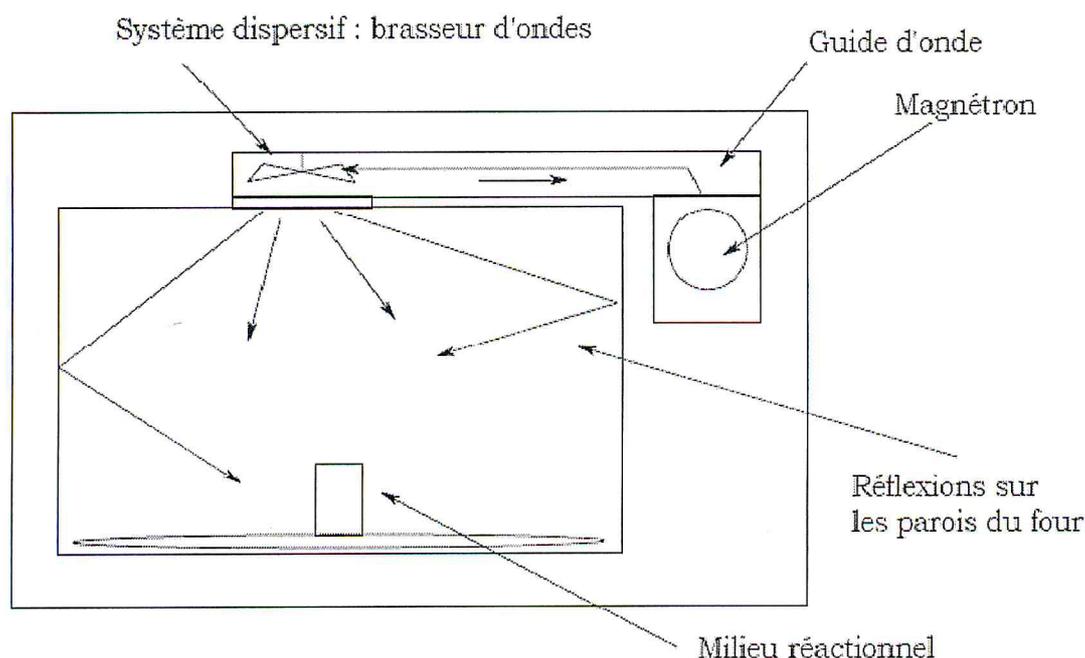


Figure 4 : principe d'un four domestique

Le mode de chauffage fait que l'on peut rapidement faire monter un solvant en surébullition [4] ce qui peut représenter un danger. Notons que les métaux notamment s'ils sont réduits en poudres fines, les surfaces métalliques étant réfléchissantes, et les oxydes métalliques présentent également la particularité de monter rapidement à haute température (figure 5).

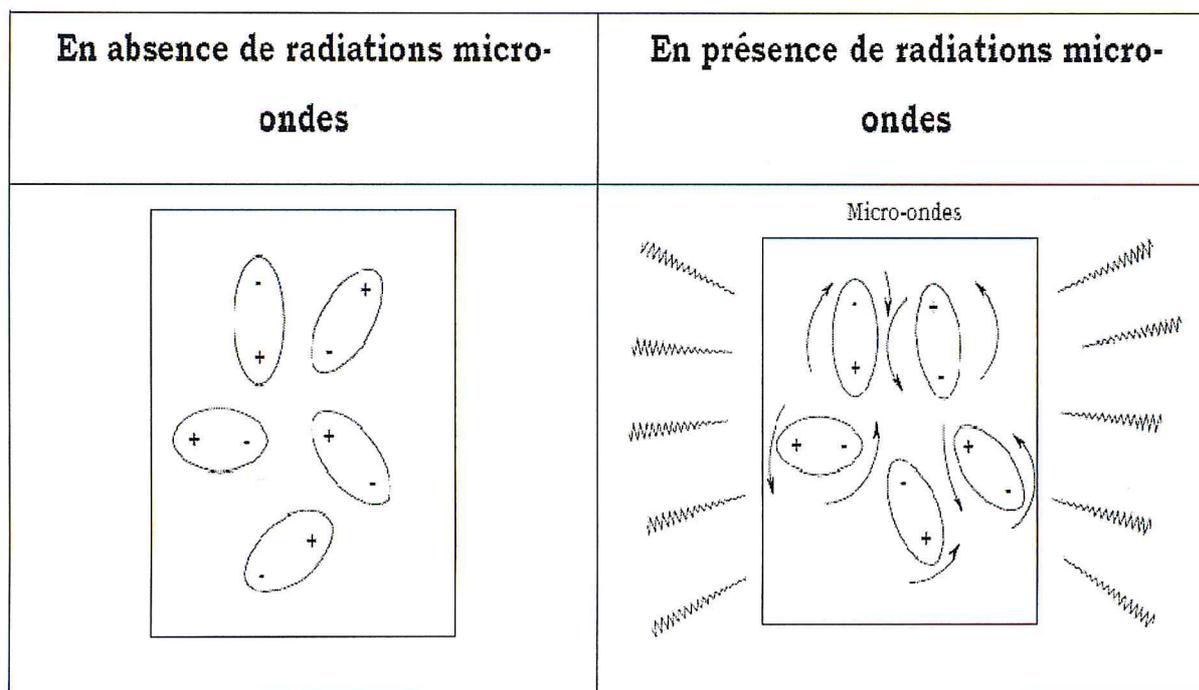


Figure 5 : Frissonnement des dipôles soumis à une irradiation micro-onde.

II.3.2.2.Sécurité

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

- Placer deux béciers de 200 g d'alumine au fond du four de façon à absorber les rayonnements micro-ondes excédentaires. (figure 6)



Figure 6 : Consigne de sécurité d'utilisation du micro-ondes.

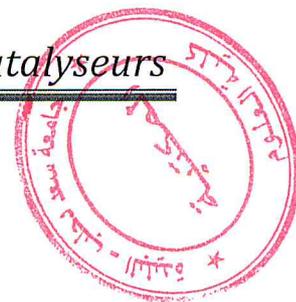
- Il est conseillé de travailler avec des erlenmeyers ou des béchers à col large recouverts d'un entonnoir, de façon à éviter l'évaporation des solvants et de mieux maîtriser l'éventuel débordement. On peut aussi envisager de travailler dans des réacteurs en téflon.
- Toujours respecter les temps proposés. Les dépasser peut s'avérer dangereux.
- Il est impératif de toujours surveiller le milieu réactionnel au cours de la réaction : le solvant peut bouillonner et déborder, l'erlenmeyer part se briser, etc.

II.4. Description des étapes de préparation

II .4.1. Préparation du catalyseur NA1

Nous avons imprégné l'alumine-gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (13,5g) en la mettant en suspension dans un excès d'une solution aqueuse du sel métallique $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,83g) (pureté 97%). La solution est ensuite mise sous agitation. Le support imprégné est séché jusqu'à évaporation à sec sous agitation (sur une plaque chauffante). Pour parfaire le séchage, nous avons placé la poudre résultante à l'étuve thermostatée à 45-50°C pendant une nuit. Nous avons ensuite calciné le précurseur catalytique à une température $T=700^\circ\text{C}$ pendant 2 heures avec une vitesse de chauffage ($R_p=5^\circ\text{C}/\text{mn}$).

Après calcination, nous avons passé les grains des catalyseurs au tamis (0,200 < granulométrie < 0,315 mm).



II.4.2. Préparation du catalyseur NA2

II.4.2.1 Tests préliminaires

Afin d'optimiser les conditions d'évaporation sous micro-ondes et tenant compte de la température de fusion des nitrates de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) qui est de $56,7^\circ\text{C}$, nous avons réalisé plusieurs tests préliminaires. En effet, nous avons placé dans un bécher 10 ml d'une solution aqueuse que nous avons évaporée sous micro-ondes en faisant varier le temps d'évaporation. Rappelons qu'une puissance de 100W a été retenue dans nos conditions opératoires. Cette puissance a été retenue sur la base de plusieurs tests préliminaire effectués sur une solution aqueuse de nitrate de nickel.

Les résultats des tests préliminaires sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Tests préliminaires d'évaporation.

Solution aqueuse (10ml)	Temps d'évaporation (mn)	Observation
Essai N°1	5	Evaporation partielle
Essai N°2	10	Evaporation partielle
Essai N° 3	15	Evaporation partielle
Essai N°4	20	Evaporation partielle
Essai N°5	25	Evaporation partielle
Essai N°6	30	Evaporation partielle
Essai N°7	35	Evaporation partielle
Essai N°8	40	Evaporation partielle
Essai N°9	45	Evaporation partielle
Essai N°10	50	Evaporation totale

Notons que l'évaporation totale de la solution aqueuse correspond à une température de 54°C.

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

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

La figure 1 résume succinctement les différentes étapes de préparation des catalyseurs NA1 et NA2.

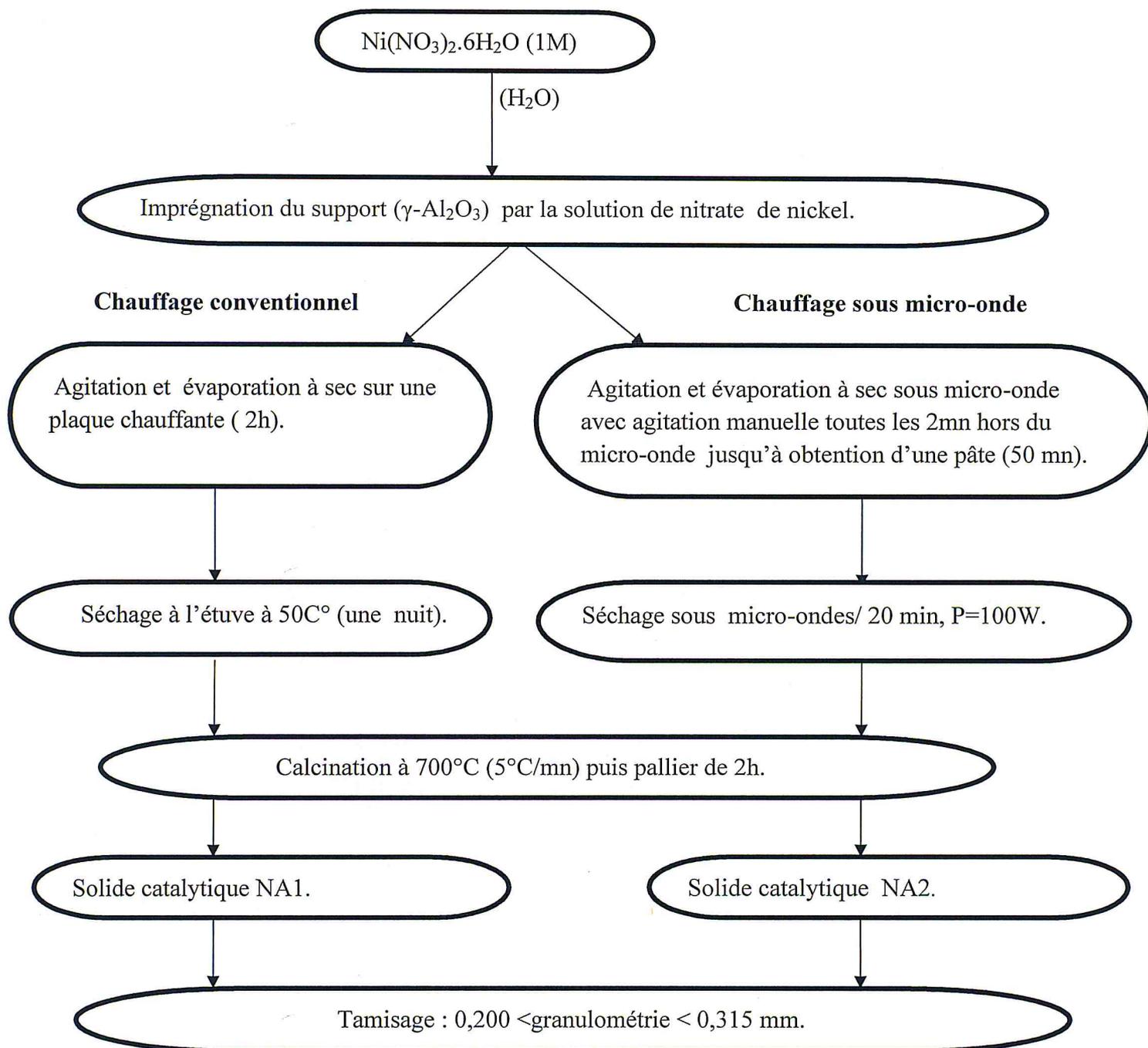


Figure-7: Mode opératoire de préparation des catalyseurs NA1 et NA2

II.5. Caractérisations des catalyseurs

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

II.5.1 Analyse des gels par spectroscopie infrarouge (FTIR).

Les spectres Infra rouges des gels NA1 et NA2 obtenus après dissolution des sels de nitrate de nickel dans une solution aqueuse puis évaporés respectivement à sec et sous micro-onde sont illustrés sur les figures 8 et 9.

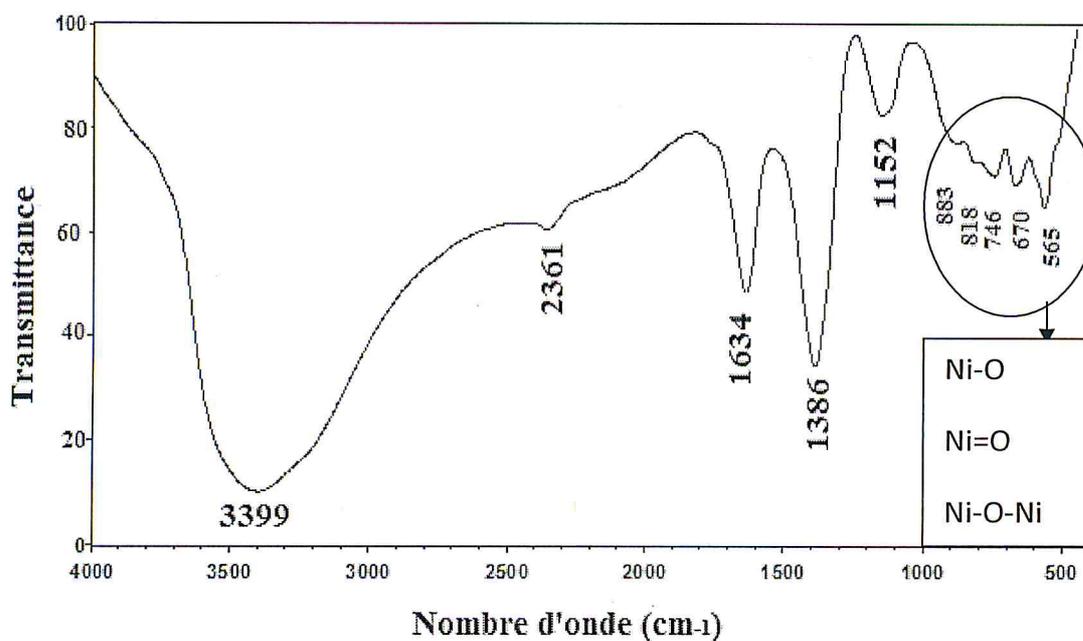


Figure-8 : Spectre FTIR du gel NA1.

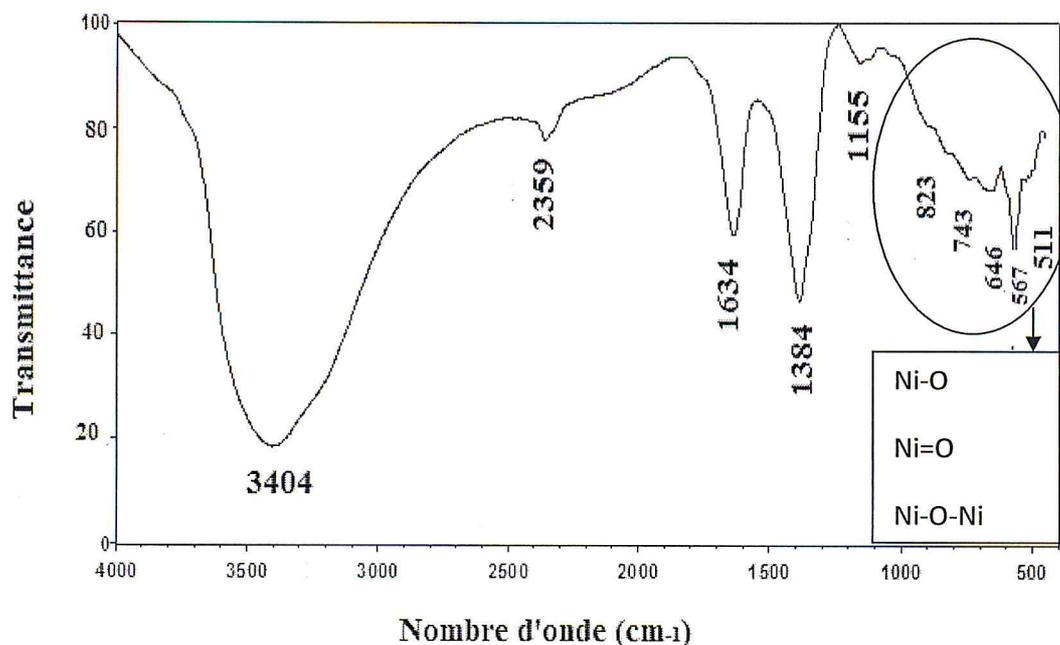


Figure-9 : Spectre FTIR du gel NA2.

Les spectres IR des solides NA1 et NA2 sont similaires. Deux bandes larges de vibration apparaissent pour NA1 et NA2 respectivement à 3399 et 3404 cm^{-1} et caractéristiques de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (νOH) [1.5.6]. On notera également l'existence de deux petites bandes situées à 2361 et 2359 cm^{-1} respectivement pour NA1 et NA2 et attribuables au dioxyde de carbone (CO_2 de l'air). Les bandes apparaissant à 1634 cm^{-1} aussi bien pour NA1 et NA2, indiquent la présence des espèces hydrogénocarbonates HCO_3^- provenant du CO_2 de l'air. Outre les bandes citées précédemment, on notera l'apparition de deux bandes situées à 1384 cm^{-1} et 1386 cm^{-1} respectivement pour NA1 et NA2 et qui seraient attribuables aux ions nitrates (NO_3^-) qui apparaissent généralement dans le domaine 1410-1340 cm^{-1} [5,6]. Les bandes de vibration apparaissant à 1152 cm^{-1} pour NA1 et à 1155 cm^{-1} pour NA2 sont caractéristiques du groupement hydroxyle (OH) de l'eau. Les bandes apparaissant dans le domaine 1000-500 cm^{-1} correspondent aux vibrations Ni-O, Ni=O, Ni-O-Ni.

II.5.2. Diffraction des rayons X :

Afin d'identifier les phases cristallines de nos systèmes catalytiques après calcination, nous avons effectué une analyse par DRX. Les diffractogrammes RX obtenus sont représentés sur les figures 10 et 11.

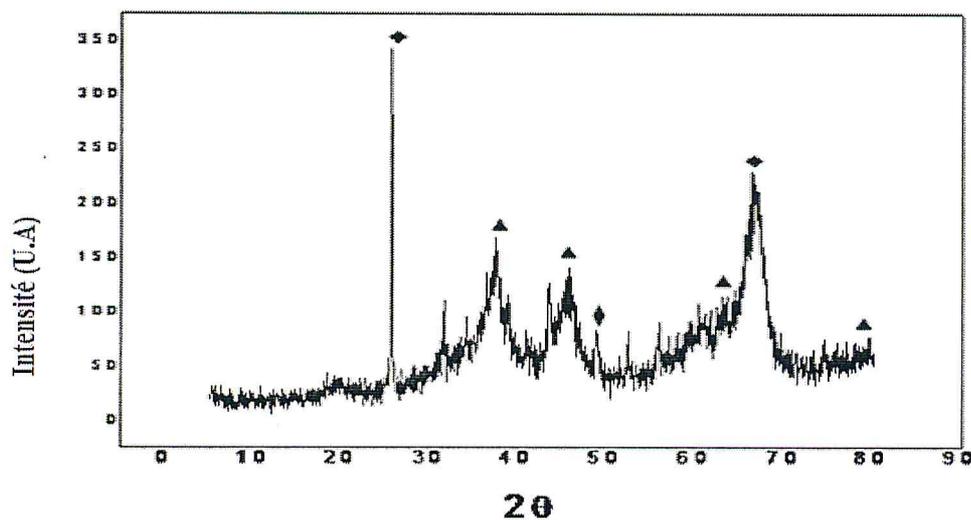


Figure 10 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon NA1.

▲ NiO, ◆ γ -Al₂O₃

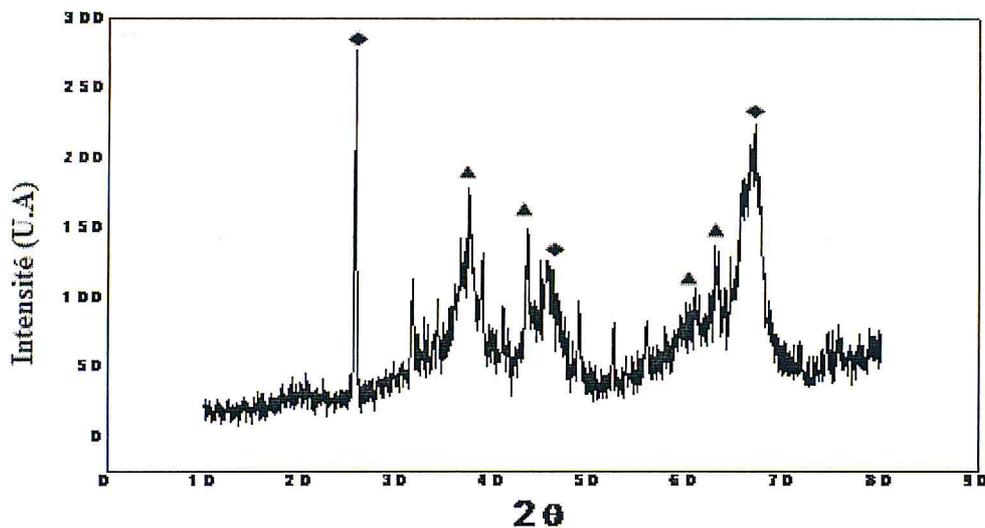


Figure 11 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon NA2.

▲ NiO, ◆ γ -Al₂O₃

Comme attendu, les spectres des catalyseurs NA1 et NA2 sont similaires et montrent l'existence des phases NiO et γ -Al₂O₃ [5, 7,8]. En conclusion, la nature du chauffage n'a aucun effet sur la structure cristalline des catalyseurs; résultat en bon accord avec les données de la littérature

Rappelons que les phases NiO et γ -Al₂O₃ ont été identifiées à partir de fiches ASTM.

Tableau 2 : Phases identifiées par fiches ASTM

Phases identifiées	Fiche ASTM
γ -Al ₂ O ₃	10-0425
NiO	47-1049

II.5.3. Spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (FTIR).

Nous avons jugé utile d'utiliser la spectroscopie infra rouge pour contrôler la pureté de nos solides catalytiques (présence éventuelle des carbonates, hydroxydes, ect...). Pour cela, nous avons réalisé les spectres infra rouges des différents catalyseurs dans un domaine allant de 400 à 4000 cm⁻¹. Les spectres IR enregistrés après calcination à 700°C, pour les deux catalyseurs sont consignés dans la figure 12.

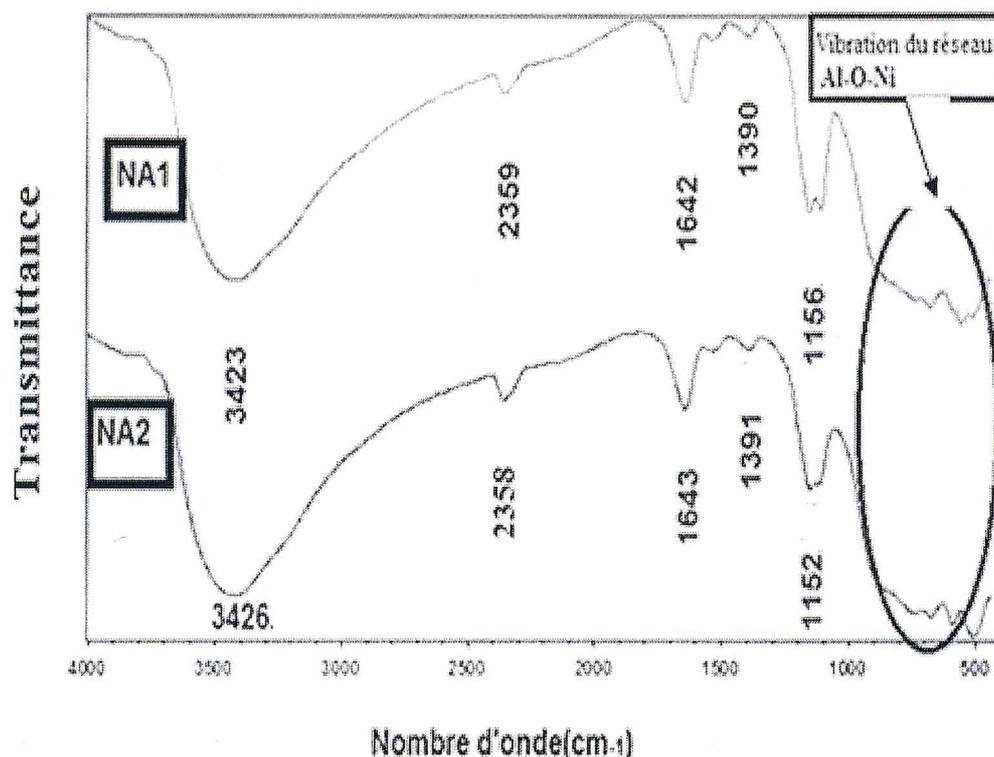


Figure-12 : Spectres FTIR des solides catalytiques NA1 et NA2.

Les spectres IR des différents solides NA1 et NA2 sont similaires. Deux bandes larges apparaissant à 3423 et 3426 cm^{-1} respectivement pour NA1 et NA2 seraient attribuables à l'élongation symétrique des groupements hydroxyles OH [1,5,6]. Le petit épaulement situé dans le domaine 2358-2359 cm^{-1} correspondrait à la bande de vibration du dioxyde de carbone (CO_2 de l'air). Les bandes apparaissant à 1642-1643 cm^{-1} indiquent la présence des espèces hydrogénocarbonates HCO_3^- [5,6]. Par ailleurs, on remarquera que les nitrates résiduels (1390 et 1391 cm^{-1}) persistent toujours même après une calcination à 700°C pour les deux catalyseurs ($\nu \text{NO}_3^- = 1384 \text{cm}^{-1}$). Cette bande a été également observée avec des catalyseurs 10%NiO/ γ - Al_2O_3 calcinés à 700°C et avec un spinelle NiAl_2O_4 calciné à 900°C. Les spectres font également apparaître des bandes situées respectivement à 1156 et 1152 cm^{-1} pour NA1 et NA2 attribuables aux élongations des groupements hydroxyles de l'eau [1.5]. Outre les bandes citées précédemment, les spectres des solides NiO/ γ - Al_2O_3 font apparaître des bandes situées dans un domaine 900-500 cm^{-1} et caractéristiques des vibrations du réseau Al-O-Ni.

En conclusion, la nature du chauffage n'a aucune influence sur le déplacement des bandes IR.

II-5.4. Méthode texturale (méthode BET)

En pratique la connaissance des propriétés texturales d'un catalyseur a, une grande importance car la taille des particules et leur porosité ont une influence directe sur le nombre et l'accessibilité des sites catalytiques.

Le tableau 3 regroupe les surfaces spécifiques des catalyseurs préparés selon les deux modes de chauffage.

Tableau 3: Aires spécifiques des catalyseurs NA1 et NA2.

Catalyseur	NA1	NA2	γ -Al ₂ O ₃
Surface spécifique (m ² /g _{cat})	49	85	150

Il est bien admis dans la littérature que l'aire spécifique du support γ -Al₂O₃ est de 150 m²/g_{cat} [9]. L'imprégnation du support par le nickel ainsi que la calcination à 700C° diminuent l'aire spécifique des catalyseurs NA1 et NA2 ; résultat en parfait accord avec la littérature [5,6] Ces aires spécifiques restent toutefois appréciables et suffisantes pour une application catalytique dans la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau.

L'effet thermique du micro-onde est constaté dans le fait que la mesure texturale est plus importante (85 m²/g_{cat} pour NA2 contre 49m²/g_{cat} pour NA1). Ce résultat pourrait être attribué à une meilleure imprégnation des particules de Ni dans les pores du support γ -Al₂O₃ ainsi qu'une distribution uniforme et un gain de temps de séchage.

Le séchage par micro-onde semble affecter sensiblement les propriétés texturales des catalyseurs ; résultat observé par bon nombre d'auteurs.

Une différence remarquable des aires BET a été observée par Z.Chemat-Djenni [2] avec des catalyseurs à base d'argile pontée. En effet, il a montré que la surface BET obtenue avec le catalyseur ayant subi un séchage sous micro-onde est nettement plus élevée que celle obtenue avec le catalyseur assisté par chauffage conventionnel. Ces résultats ont été reliés à une meilleure qualité de pontage lors de l'opération d'évaporation.

Références bibliographiques.

- [1] L. Hu, K.A. Boateng, J.M. Hill. *J. Mol Cata.* 259 (2006) 51.
- [2] Z.Chemat-Djenni, Etude processus d'isomérisation du m-xylène : Réaction, catalyseurs et modes de chauffage conventionnel et micro-ondes, Thèse de Doctorat, université M'hamed Bougerra-Boumerdes. (2008)
- [3] C. Gabriel, S. Gabriel, E.H. Grant, B.S.J. Halstead, et D.M.P. Mingos, - Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating - *Chem. Soc. Rev.* 27(1998), 213-223.
- [4] B.H.Erné, Thermodynamics of Water Superheated in the Microwave Oven, *J. Chem. Educ.*, 77,(2000), 1309.
- [5] N. Salhi, Etude de catalyseurs à structure définie à base de nickel et d'aluminium actifs dans les réactions $\text{CH}_4 / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$, Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, Alger (2006).
- [6] M. Belacel, Préparation de catalyseurs à base de nickel actifs dans la réaction de reformage du méthane : nouvelles méthodes de préparation, Thèse de Magister, USTHB, Alger(2011).
- [7] O.Bergadà , E.Boix,P.Salarge, Y.Cesteros , F. Medina,J.Sueiras. Acidity properties of Ni-exchanged mordenites prepared with and without microwaves .*Applied Catalytic A: General* 368(2009) 163-169.
- [8] B.S.Barros, D.M.A.Melo, S.Libs,A.Kiennemann, CO_2 reforming of methane over $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by microwave assisted self-combustion method *Applied Catalysis A:General* 378(2010) 69-75
- [9] S. Chettibi, Elaboration et corrélation entre propriétés physiques et activité catalytique des nanoagregats radiolytiques a base de nickel supporté sur oxyde, de Doctorat d 'Etat Univ. Mentouri Constantine (2006).

Chapitre III

Réactivité catalytique en reformage du méthane

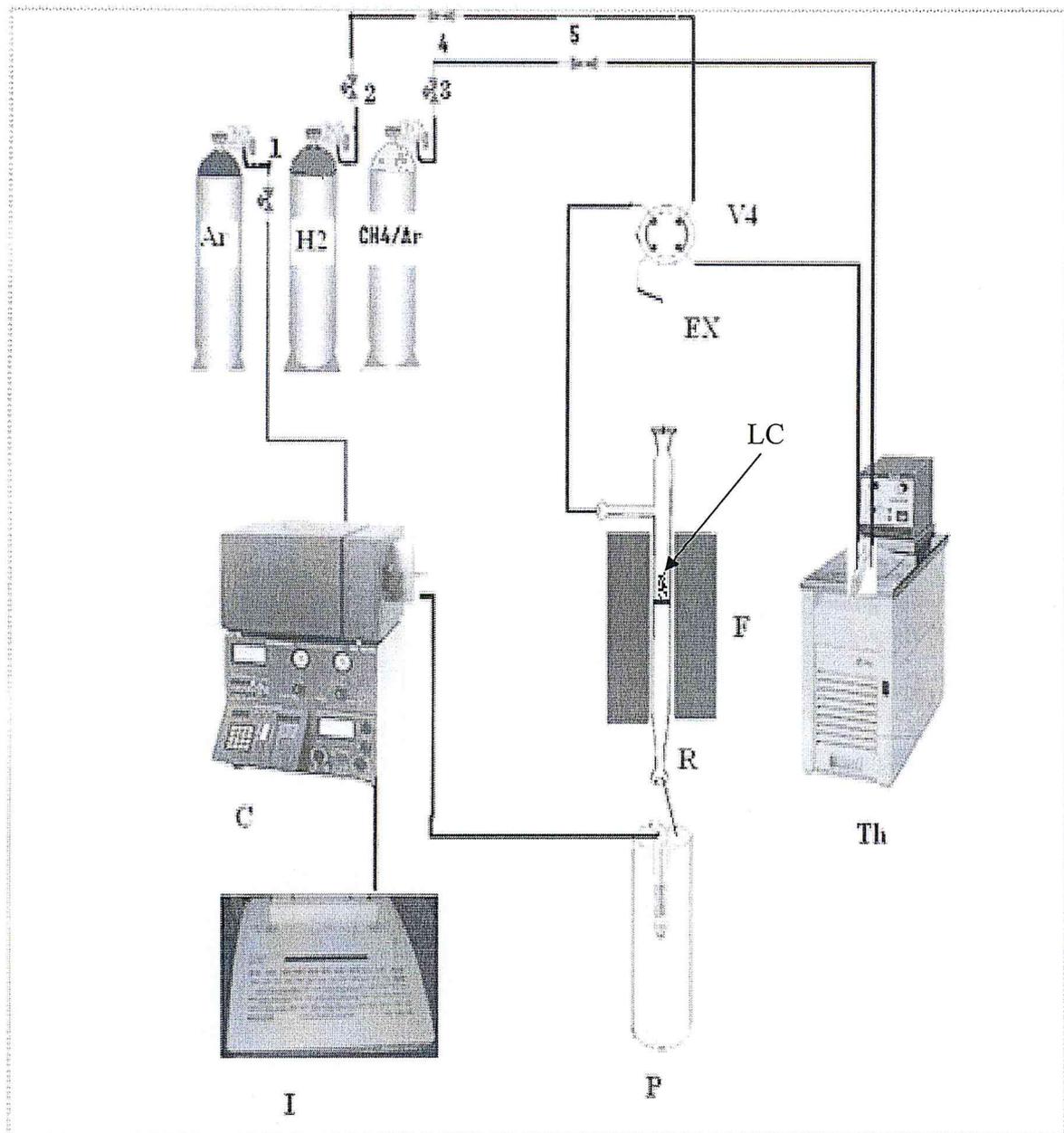
III.1 Introduction

Plusieurs travaux ont montré que, le nickel métallique est la phase active dans la réaction de reformage du méthane [1-2]. Le principal inconvénient de ces catalyseurs conventionnels à base de nickel, est leur désactivation par une forte formation de carbone à leur surface. Actuellement, les recherches sont focalisées sur l'élaboration de nouveaux supports et/ou promoteurs susceptibles d'améliorer les performances de la phase active composée de nickel métallique. Dans le but de déterminer les propriétés catalytiques fondamentales de nos solides catalytiques, à savoir : activité, sélectivité et stabilité, nous les avons testés dans le vaporeformage du méthane décrit selon la réaction suivante :



III.2. Dispositif expérimental et conditions opératoires

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur en quartz muni d'un disque fritté sur lequel est déposée une charge de catalyseur sous forme de lit (Figure 1). Le réacteur est disposé verticalement à l'intérieur d'un four électrique de forme cylindrique. La température du lit catalytique est contrôlée par un thermocouple (Chromel-alumel). Le mélange $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ est obtenu en faisant barboter CH_4 dilué dans l'argon à 10% dans un saturateur à eau thermostatée à 65°C de façon à obtenir un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=3$. Le débit du mélange argon/méthane est de 1.2 l.h^{-1} . La vanne à quatre (V4) voies sélectionne le passage soit du gaz de réduction (H_2) soit du mélange $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$. Le mélange gazeux à la sortie du réacteur, transite par un piège à froid (P) qui récupère l'eau n'ayant pas réagi. Les analyses des réactifs et produits sont effectuées régulièrement toutes les 30 min par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur catharométrique TCD (IGC 121 ML), utilisant l'argon comme gaz vecteur. Les temps de rétention et les aires des pics intégrés sont collectés par un intégrateur calculeur de type Shimadzu (CR8A). Afin d'éviter toute condensation des réactifs et des produits, tout le circuit traversé par les réactifs et les produits est chauffé à l'aide d'un cordon chauffant.



I : Intégrateur	P : Piège pour eau	C : Chromatographe
Th: Thermostat	R: Réacteur	F: Four turbulaire
V4 : Vanne à quatre voies	4 et 5 : Micro vannes	1, 2, et 3 : Vannes d'arrêt
EX: Extérieur	LC : Lit catalytique	

Figure1: Schéma du test catalytique.

III.3. Etalonnages chromatographiques

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

La séparation des réactifs et produits à analyser est effectuée sur une colonne carbo-sieve en acier inoxydable de 02 mètres de longueur (granulométrie 100 - 120 mesh) et de diamètre 1/8" selon les conditions suivantes [1.3]:

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

III.4. Détection et quantification des produits formés

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

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

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

Calculé par la relation suivante:

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

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

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

Les facteurs de réponse molaires et les temps de rétention des gaz détectés par

L'analyseur CPG sont regroupés dans le tableau 1.

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

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

Rappelons que dans nos conditions opératoires, le dioxyde de carbone n'a pas été détecté à cause de la faible différence de la conductibilité thermique entre l'argon (utilisé comme gaz vecteur) et celle de CO₂ (produit de la réaction).

III.5. Etude quantitative des produits formés

Les valeurs données par le chromatographe nous permettent de déterminer les performances des systèmes catalytiques par une quantification des réactifs et des produits présents. Nous présentons ici les formules générales utilisées pour les calculs des conversions des réactifs, des rendements et des sélectivités des produits pour une réaction donnée.

III.5.1. Calcul des taux de conversion :

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

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

(Equation 1)

III.5.2. Calcul des sélectivités en produit P :

On appelle Sélectivité $S(i)$ d'un produit i , le rapport du nombre de moles du produit i formé sur le nombre de moles de CH_4 ayant réagit.

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

(Equation 2)

Dans ces formules, nous avons utilisé les symboles suivants :

- $n_{\text{R entrant}}$, $n_{\text{R sortant}}$, $n_{\text{P initial}}$ et $n_{\text{P formé}}$: nombres de moles respectifs du réactif **R** entrant et sortant du réacteur, et ceux du produit **P** initialement présent et formé.
- $A_{\text{R entrant}}$, $A_{\text{P initial}}$ et $A_{\text{P formé}}$: aires respectives analysées par CPG du réactif **R** entrant et Sortant du réacteur.
- f_{R} et f_{P} : facteurs de réponse chromatographiques du réactif **R** et du produit **P**.
- α_{R} et α_{P} : coefficients stœchiométriques de **R** et **P** dans l'équation de la réaction.

Comme $n_{P \text{ initial}} = n_{CO \text{ initial}} = 0$, et les coefficients stœchiométriques α_R et α_P relatifs à la réaction majoritaire: $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$

Pour laquelle $\alpha_R = \alpha_{CH_4} = 1$ et $\alpha_P = \alpha_{CO} = 1$.

L'équation 2 est ramenée à sa plus simple expression :

$$S(CO) = \frac{\text{Nombre de moles du produit "i"}}{\text{Nombre de moles de } CH_4 \text{ ayant réagi}}$$

(Equation 3)

III.6. Conditions opératoires :

L'étude des performances catalytiques des catalyseurs $10 \text{ NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a été examinée dans les conditions opératoires suivantes :

- Masse du catalyseur: 0,1 g
- Débit total du mélange réactionnel CH_4/Ar : 1,2 l/h ($CH_4/Ar = 10 \%/90 \%$).
- Activation des catalyseurs: Les catalyseurs ont été préalablement réduits sous Hydrogène (débit = 1,2 l/h) à 500 °C pendant 1 heure avant chaque test catalytique

III.6.1. Choix du rapport molaire H_2O/CH_4

La stoechiométrie de la réaction en VRM correspond à un rapport H_2O/CH_4 égal à 1. Toutefois, au cours de cette réaction, les catalyseurs à base de nickel sont soumis à une désactivation par deux voies principales : le frittage de l'espèce active et le dépôt de carbone [4]. La première peut être limitée par une forte interaction entre l'espèce active et le support. La seconde peut être diminuée en utilisant un excès d'eau (rapport molaire $H_2O/CH_4 \geq 3$) [5.6]. L'eau en excès réagit avec les précurseurs actifs du dépôt carboné ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) et empêche ainsi leur transformation en espèces inactives, conduisant au bouchage des sites actifs.

Pour notre part, nous avons choisi d'étudier les performances des catalyseurs dans la réaction en VRM dans des conditions très oxydantes à savoir un excès d'eau ($H_2O/CH_4=3$).

III.7. Résultats et discussions

Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence de la nature du chauffage sur l'activité catalytique de nos solides entre 500°C et 700°C. Les activités catalytiques sont déterminées une fois que le régime stationnaire est, atteint.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les figures 2, 3 et 4

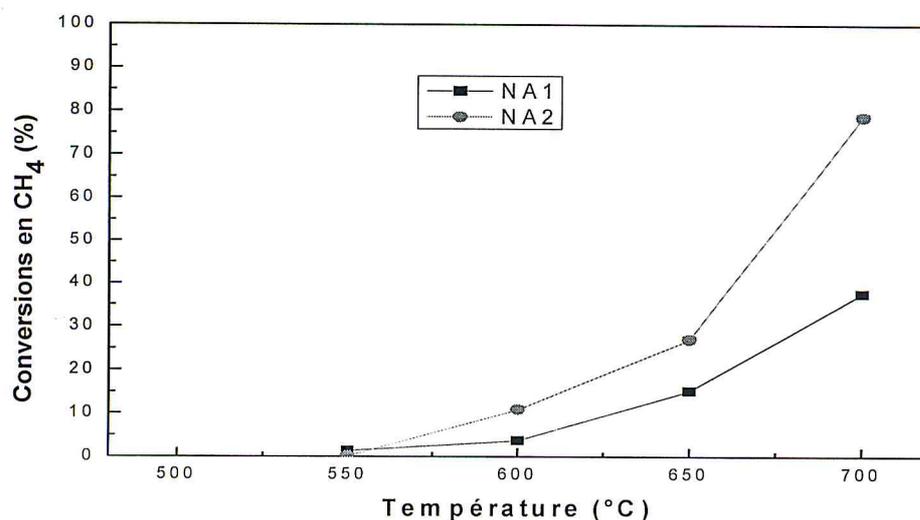


Figure 2 : Conversions en CH₄ en fonction de la température obtenues pour les catalyseurs NA1 et NA2.

A la lumière de ces résultats, nous constatons que la conversion de CH₄ en CO est bien plus importante pour le catalyseur NA2 que pour le catalyseur NA1 notamment aux hautes températures où l'on enregistre une conversion deux fois plus élevée (78% contre 37%) (Figure 2). L'évolution de la conversion en fonction de la température est linéaire entre 500 et 650°C pour les deux catalyseurs et devient nettement plus marquée pour le catalyseur NA2 entre 650 et 700°C. D'ailleurs, il nous a semblé judicieux d'examiner la stabilité à 700°C en fonction du temps de ce catalyseur. Ce point sera détaillé plus loin. Entre 500 et 550°C, aucune consommation de méthane n'est enregistrée pour les deux solides catalytiques. Ce

résultat montre que ces derniers ne sont pas suffisamment activés. A 600°C, les conversions en CH₄ obtenues pour les deux catalyseurs sont comparables et ne dépassent pas 11%.

Notons que les performances catalytiques remarquables obtenues pour le catalyseur NA2 seraient probablement liées à sa surface spécifique élevée (85 m²/g_{cat}) contre 49 m²/g_{ca}) pour NA1. Cet argument nous paraît être l'explication de la plus grande réactivité du catalyseur NA2 car la transformation du méthane en gaz de synthèse à température élevée est rapide et ne nécessite pas une concentration de sites actifs élevée. De même, la conversion élevée observée pour le catalyseur NA2 indique une meilleure adsorption dissociative des espèces CH_x et un meilleur recouvrement des sites actifs de Ni par les espèces CH_x; conséquence d'une dispersion élevée des sites actifs Ni⁰. La dispersion élevée semble être générée lors de l'opération d'évaporation sous irradiations par micro-ondes.

Rappelons que cette dispersion est généralement observée avec des catalyseurs où l'élément actif est inséré dans une structure définie obtenus généralement aux hautes températures de calcination tels que: LaNiO₃ [7,8] et NiAl₂O₄ [1, 7,9].

Peu de variation sensible dans les sélectivités en CO pour les deux systèmes catalytiques NA1 et NA2 (Figure 3). Elles passent respectivement entre 550 et 700°C pour NA2 et NA1 de 13% à 25% et de 10% à 18%.

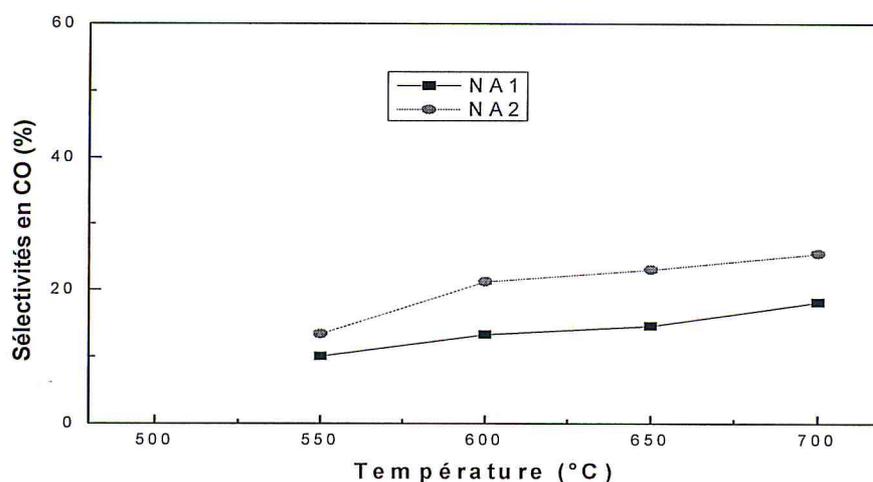


Figure-3 : Sélectivités en CO en fonction de la température obtenues pour les catalyseurs NA1 et NA2.

Les sélectivités en H₂ augmentent avec la température conformément aux données de la thermodynamique pour NA1 et NA2. Elles sont plus importantes pour NA2 que pour NA1 notamment aux hautes températures (70 % contre 43%)

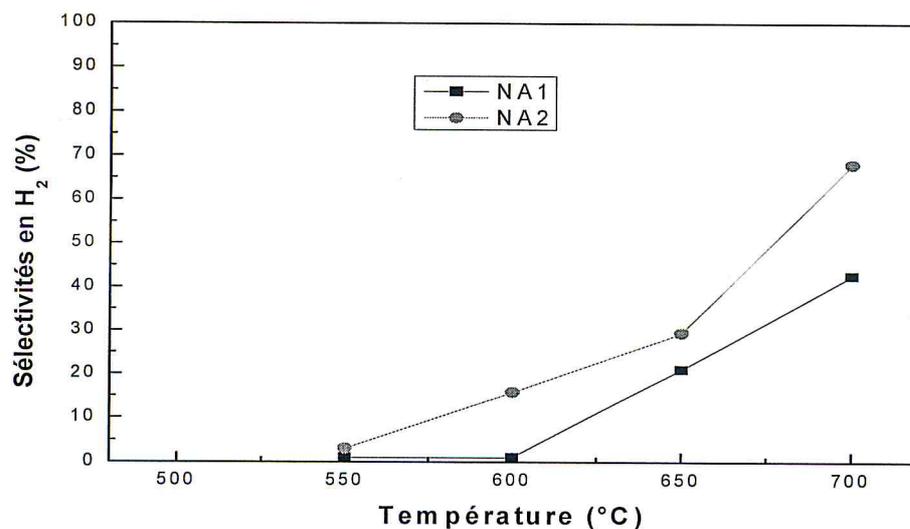


Figure-4: Sélectivités en H₂ en fonction de la température obtenues pour les catalyseurs NA1 et NA2

Tableau 2 : Performances catalytiques obtenues pour NA1 et NA2

Catalyseurs	Conversion de CH ₄ (%)	Sélectivité de CO	Sélectivité de H ₂
NA1	37	18	43
NA2	78	25	70

III.8 Conclusion.

L'étude de la réactivité en VRM réalisée sur les catalyseurs NA1 et NA2 nous a conduit à la conclusion que le séchage par irradiations sous micro-ondes influence fortement les performances catalytiques des systèmes étudiés. Le chauffage sous micro-ondes générerait après réduction des espèces NiO, des particules métalliques Ni⁰ fortement dispersées sur le

support gamma-alumine. Cette forte dispersion confère aux particules de nickel une forte stabilité ainsi qu'une grande activité et limite par conséquent le phénomène de frittage et la coalescence des particules métalliques vers un dépôt de coke.

Références bibliographiques

- [1] N. Salhi, Etude de catalyseurs à structure définie à base de nickel et d'aluminium actifs dans les réactions $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ et CH_4/CO_2 , Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, Alger (2006).
- [2] Z.Henache, Reformage sec du méthane sur des catalyseurs à base de nickel supportés par TiO_2 , CeO_2 et par l'oxyde mixte $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, Thèse de Magister, UMMTO, Tizi Ouzou (2011).
- [3] M. Belacel, Préparation de catalyseurs à base de nickel actifs dans la réaction de reformage du méthane : nouvelles méthodes de préparation, Thèse de Magister, USTHB, Alger(2011)
- [4] L.H.Bartholomew, R.B.Pannel,R.W.Fowler. *J.Catal.* 79 (1983) 79.
- [5] J.G.Mc Carty, H.Wise. *J.Catal.* 57 (1979) 406.
- [6] A.Fonseca, E.M..Assaf. *J.Powder. Sources* 142 (2005) 154.
- [7] B.S.Barros, D.M.A.Melo, S.Libs,A.Kiennemann, CO_2 reforming of methane over $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by microwave assisted self-combustion method *Applied Catalysis A:General* 378(2010) 69-75.
- [8] P.Ganguly, G-Demazeau, J.M.Dance, P.Hagenuller. *Sol. State Commun.* 73 (1990) 617.
- [9] C. Petit, A.Kiennemann, P.Chaumette, O.Clause. Brevet U.S.5447705 (1995) IFP.

Conclusion générale :

L'objectif de ce travail est d'optimiser une méthode de préparation de catalyseurs à base de nickel supportés sur alumine gamma pour la réaction de vaporeformage du méthane avec une meilleure dispersion de l'élément actif Ni⁰ et par conséquent limitation de formation de coke.

- Des préparations par imprégnation assistée par séchage conventionnel ou sous irradiations par micro-ondes utilisant des sels de nitrates de nickel dans une solution aqueuse ont permis la synthèse de système 10%NiO/ γ -Al₂O₃ .
- Des phases pures de NiO et γ -Al₂O₃ ont été obtenues par DRX pour NA1 et NA2 quelque soit la nature du chauffage.
- La spectroscopie infra-rouge a mis clairement en évidence des bandes de vibration caractéristiques des différentes phases présentes dans les systèmes et identiques pour NA1 et NA2
- Des surfaces spécifiques inférieures à 100 m²/g_{cat} ont été obtenues mais suffisantes pour une application catalytique. La nature du séchage influence fortement la texture des solides catalytique.
- Les résultats de tests catalytiques ont montré que le catalyseur NA2 préparé par imprégnation assistée par séchage sous micro-ondes présente les meilleures performances catalytiques à savoir : activité catalytique élevée, sélectivités en H₂ et CO les plus élevées.

Perspectives du travail

Cette étude a montré l'intérêt de l'utilisation de la méthode de préparation de systèmes NiO/ α -Al₂O₃ par imprégnations successives, performants et stables pour l'activation du méthane en gaz de synthèse (CO+ H₂).

Une conclusion forte intéressante ressort de ce travail, à savoir l'originalité des résultats des propriétés catalytiques obtenus avec un système catalytique préparé par imprégnation et séché sous irradiation par micro-ondes. Cette piste est particulièrement intéressante et mérite d'être innovée pour une application industrielle de transformation du méthane en gaz de synthèse. Cette nouvelle voie permettrait de rendre la réaction de reformage du méthane moins onéreuse en contribuant à réduire les arrêts fréquents des installations de reformage par bouchage progressif suite au dépôt de coke.

Annexes : Techniques et procédures expérimentales

I. Introduction

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

Dans ce chapitre, nous donnerons un catalogue de tous les produits utilisés, ainsi qu'un descriptif des techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos systèmes catalytiques comme l'analyse élémentaire, la diffraction des Rayons X (DRX), la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse texturale par la méthode BET.

II. Produits utilisés

Tableau 1: Produits utilisés

Produits	Formule	Pureté	Marque
Nitrate de nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	Panreac
Gamma alumine	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	

III. Techniques de caractérisations

III.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

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

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

Avec :

θ : Angle de Bragg.

λ : Longueur d'onde (Å).

d_{hkl} : Distance inter réticulaire.

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

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

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

La spectroscopie infra-rouge est une méthode spectrale couramment utilisée en catalyse. En effet, elle permet de caractériser ou d'identifier les fonctions d'un produit catalytique, de vérifier sa pureté par absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger. L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur un spectromètre de type Perkin-Elmer, couplé à un ordinateur permettant l'enregistrement et le stockage des spectres ainsi que leur traitement

III.3 Mesure des surfaces spécifiques des catalyseurs par la méthode BET

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

Avec :

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



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

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

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

- A : masse atomique de l'azote.

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

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

Où :

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

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

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

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

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

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