

UNIVERSITE 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 : *Messaouda KHALDI*

THEME

Préparation de catalyseurs NiO / γ -Al₂O₃ pour le steam-reforming du méthane

MA-540-11-1

Soutenu le 12 /10 /2010, devant le jury composé de :

Mme. N. SALHI

Maitre de conférence

Président

Mr M. KARS

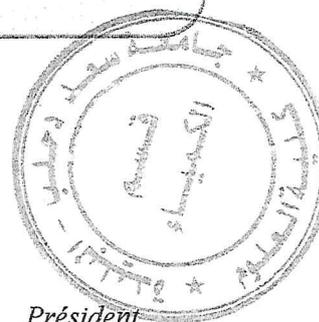
Chargé de cours

Examineur

Mr A. BOULAHOUACHE

Chargé de cours

Directeur de thèse



Laboratoire de Chimie organique

2010

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 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a été examinée sur une série de catalyseurs avec 9% de nickel à la pression atmosphérique dans un domaine de température 500°C à 700°C . Ces catalyseurs ont été préparés par deux méthodes : imprégnation classique et imprégnations successives. A 600°C , le reformage à la vapeur d'eau ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$) conduit à une conversion de CH_4 substantielle de l'ordre de 100% en présence de catalyseurs préparés par la méthode d'imprégnations successives contre une valeur de 80% pour les catalyseurs obtenus par imprégnation classique.

Mots clés: Catalyseurs, Nickel, Reformage du méthane, Gaz de synthèse.

Abstract

The reaction of steam-reforming of methane: ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$) in the presence of the $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ system was examined on a serie of catalysts with 9% nickel undet atmospheric pressure in the temperature range 500°C to 700°C . These catalysts were prepared by two methods: simple impregnation and successive impregnations. At 600°C , steam-reforming with the ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$) led to a substantial conversion of CH_4 of about 100% in the presence of catalysts prepared by the method of successive impregnations against a value of 80% for catalysts obtained by simple impregnation.

key words: Catalysts, Nickel, Reforming of methane, synthesis gas.

المخلص

إن تفاعل تحول الميثان بوجود بخار الماء و بوجود المحفزات أكسيد النيكل/الألومين ($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) بنسبة مئوية من النيكل تقدر بـ 9% تحت الضغط الجوي و درجة حرارة بين 500-700 درجة مئوية.

هذه المحفزات تم إعدادها بطريقتين: التهجين العادي والتهجين المتعدد.

تحت درجة حرارة 600 درجة مئوية تحول الميثان بوجود بخار الماء نتج عنه التحول الكلي للميثان 100%.

بوجود المحفز الذي تم إعداده عن طريقة التهجين المتعدد بعكس 80% بوجود المحفز الناتج عن التهجين العادي.

Remercîments

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), sous la direction de Monsieur A. BOULAHOUACHE chargé de cours.

Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour avoir dirigé mon travail avec un grand intérêt, pour avoir toujours été disponible pour discuter des problèmes rencontrés et des orientations à suivre, et pour tous les moyens qu'il a mis à ma disposition pour la réalisation de ce travail. Je le remercie également pour l'aide scientifique précieuse et tous les conseils qu'il a pu me fournir pendant la réalisation de cette thèse. Avec son enthousiasme et son dynamisme, j'ai appris que la recherche est faite d'efforts, d'envie et de curiosité.

J'adresse mes vifs remerciements à Mme N. SALHI Maître de conférences, de m'avoir accueillie au laboratoire de chimie du gaz naturel où j'ai effectué les tests catalytiques de vaporeformage du méthane. 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 ici l'expression de ma profonde gratitude. Je la remercie également d'avoir accepté de juger ce travail.

Je présente mes vifs remerciements à Monsieur M.KARS, chargé de cours à l'Université de Blida, de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury.

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

Remercîments

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.

J'adresse mes vifs remerciements à tous les chercheurs du laboratoire Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire de la Faculté des Sciences de l'Université de Blida, pour leur soutien.

Enfin, je tiens à remercier mes parents, ma famille et mes amis et en particulier mon conjoint MOURAD, qui m'ont tous soutenue et encouragée durant la réalisation de ce travail.

Abréviations usuelles

VRM : Vaporeformage du méthane.

OPM : Oxydation partielle du méthane.

RMC : Reformage du méthane au dioxyde de carbone.

SMSI: Strong Metal Support Interaction.

NAC: Séries de catalyseurs préparés par imprégnation classique.

NAS : Séries de catalyseurs préparés par imprégnations successives.

ASTM: American Society for Testing and Materials.

FTIR : Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier.

DRX : Diffraction des rayons X.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

BET : Brunauer, Emmet et Teller.

TTG : Taux de conversion.

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1/ Introduction.....3

I.2/ Valorisation du gaz naturel.....3

 A- La conversion directe du méthane.....3

 B- La conversion indirecte du méthane.....3

 A-1.1/ Vaporeformage du méthane (VRM).....5

 B-1.2/ Oxydation partielle du méthane (OPM).....6

 B-1.3/ Reformage du méthane au dioxyde de carbone (RMC).....7

I.3/ Catalyseurs de reformage du méthane.....7

 I.3.1/ Catalyseurs supportés en vaporeformage du méthane.....7

 I.3.1.1/ Influence du métal.....7

 I.3.1.2/ Influence du support.....8

 I.3.1.3/ Effet de la méthode de préparation des catalyseurs de reformage du méthane.....9

I.4/ Désactivation des catalyseurs.....10

 I.4.1/ Désactivation des catalyseurs par frittage et/ou par interaction de type métal support.....10

 I.4.2/ Désactivation par dépôt de coke.....12

 I.4.2.1/ Elimination du carbone par addition de substance alcaline.....13

I.5/ Supports réfractaires utilisés en reformage du méthane.....13

Références Bibliographiques.....14

CHAPITRE II : PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

II.1/ Introduction.....18

II.2/ Procédé d'imprégnation par voie liquide18

 II.2.1/ Imprégnation.....18

II.2.1.a/ Imprégnations classiques	19
II.2.1.b/ Imprégnations successives.....	19
II.2.2/ Séchage.....	19
II.2.3/ Calcination.....	19
II.3/ Préparation des catalyseurs.....	20
II.3.1/ Choix des précurseurs et des solutions.....	20
Généralités sur le complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	20
II.3.3/ description des étapes de préparation.....	21
II.3.3.1/ Imprégnation classique.....	21
II.3.3.2/ Imprégnation successive.....	21
II.4/ Caractérisations des catalyseurs.....	26
II.4.1/ Composition élémentaire des systèmes catalytiques.....	26
II.4.2/ Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	28
II.4.2.1/ Analyse des gels.....	28
II.4.2.1/ Analyse des solides catalytiques.....	32
A/ Série NAC.....	32
B / Série NAS.....	34
II.4.3 / Caractérisation des catalyseurs par diffraction des rayons X.....	34
II.4.4/ Morphologie des systèmes catalytiques par analyse microscopique électronique à balayage (MEB).....	38
II.4.5/ Surface spécifique calculée selon l'isotherme (BET).....	40
II.4.5.1/ Détermination des aires spécifiques des catalyseurs des séries NAC et NAS.....	39
Références Bibliographiques.....	41

CHAPITRE III : TESTS CATALYTIQUES

III.1/ Introduction.....	42
III.2/ Dispositif expérimental et conditions opératoires.....	42
III.3/ Etalonnages chromatographiques.....	44
III.4/ Détection et quantification des produits formés.....	44

III.5/ Etude quantitative des produits formés.....	45
III.5.1/ Calcul des taux de conversion.....	45
III.5.2/ Calcul des sélectivités en produit P.....	46
III.6/ Conditions opératoires.....	46
III.6.1/ Choix du rapport molaire H ₂ O/CH ₄	46
III.6.2/ Tests préliminaires.....	46
III.6.3/ Etude de la mise en régime stationnaire des catalyseurs dans la réaction CH ₄ /H ₂ O.....	47
III.7/ Etude des catalyseurs 9 %NiO/ γ -Al ₂ O ₃ en réaction VRM.....	47
III.7.1/ Etude des catalyseurs des deux séries (NAC et NAS).....	47
A/ Conversions de CH ₄ pour les deux séries.....	48
B/ Rendement en CO pour les deux séries.....	49
Références Bibliographiques.....	54
CONCLUSION.....	55

ANNEXES : TECHNIQUES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

I/ Introduction.....	56
II/ Produits utilisés.....	56
III/ Techniques de caractérisations.....	56
III.1/ Composition élémentaire des systèmes catalytiques.....	56
III.2/ Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	57
III.3 / Spectroscopie Infra- Rouge a Transformée de Fourier (FTIR).....	58
III.4 / Microscopie électronique à balayage (MEB).....	58
III.5/ Mesure des surfaces spécifiques des catalyseurs par la méthode BET.....	59
III.6/ Caractéristiques spécifiques de l'alumine gamma.....	61

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La diminution de la pollution est devenue une préoccupation majeure et son contrôle un challenge à l'échelle planétaire. Plusieurs facteurs concourent à faire de la protection de l'environnement un objectif fondamental pour une meilleure vie de l'être humain et pour la préservation de la nature.

Doté d'importantes réserves et de précieux atouts écologiques, le gaz naturel apparaît par rapport au charbon et au pétrole comme une énergie propre et écologique qui peut répondre le plus facilement aux nouvelles exigences de la protection de l'environnement. De plus, le gaz naturel voit sa part dans le bilan énergétique mondial augmenter régulièrement depuis les années 70. Cette tendance devrait se poursuivre, même si dans un contexte de hausse des prix, le gaz naturel se trouve placé dans une situation concurrentielle plus marquée que par le passé, notamment par rapport au charbon.

L'une des voies de la valorisation chimique du gaz naturel est sa transformation en gaz de synthèse (mélange $H_2 + CO$). En effet, ce dernier est la base de la fabrication du méthanol (CH_3OH) mais il peut conduire aussi à la production d'hydrocarbures de synthèse et à des composés chimiques habituellement dérivés de la pétrochimie. Par ailleurs, l'un des constituants du gaz de synthèse, l'hydrogène, est d'une très grande importance industrielle par lui-même. En effet, il permet la fabrication de l'ammoniac, base d'une puissante industrie des engrais azotés. Il est aussi un agent chimique des réactions d'hydrogénation (oléfines, composés carbonylés, acides etc....). De plus, il alimentera dans un avenir très proche, les piles à combustible pour les véhicules propres du futur. C'est à la fois un réactif chimique et un vecteur énergétique de l'avenir.

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

En fait, trois voies de production du gaz de synthèse à partir du méthane sont envisageables: l'oxydation partielle (O_2), le reformage à sec appelé également reformage par le dioxyde de carbone et le vaporeformage (H_2O).

C'est le dernier procédé de reformage à la vapeur d'eau du méthane qui a retenu particulièrement notre attention et que nous développerons tout au long de ce mémoire tout en ayant pour objectif l'élaboration de systèmes catalytiques très performants et stables portant à leur surface une densité élevée de centres actifs fortement dispersés.

L'ensemble du travail est réparti en trois chapitres :

- 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 pour la synthèse des systèmes catalytiques. Ces derniers seront caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques.
- Le troisième chapitre portera sur l'étude de l'activité catalytique des systèmes dans la réaction CH_4/H_2O .
- Conclusion.
- Annexes, nous aborderons les méthodes expérimentales des différentes caractérisations utilisées dans notre travail.

CHAPITRE I:

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1/ Introduction

Le gaz naturel est une matière première fossile abondante composée de 85% de méthane mais aussi en plus faibles proportions d'hydrocarbures C₂-C₄ et d'hydrogène sulfuré. Son principal atout est sa pureté comparée aux produits de la distillation pétrolière. Sa valorisation connaît un grand intérêt. En effet, le méthane est considéré comme matière première pour la chimie de base. Il constitue un substitut possible du pétrole dans un avenir proche et s'avère globalement moins polluant. Il connaît également un développement accéléré avec son utilisation comme combustible et pour la production d'électricité. Il commence à être utilisé comme carburant automobile et apparaît comme une source d'énergie potentielle des prochaines décennies. De plus, à ces utilisations vient s'ajouter sa transformation en matière de base pour la chimie. Cette valorisation du méthane peut s'effectuer, soit par voie directe, soit par voie indirecte.

I.2/ Valorisation du gaz naturel

A/ La conversion directe du méthane

Les principales conversions directes du méthane sont les suivantes :

- Synthèse de dérivés chlorés ou fluorés.
- Transformation directe en méthanol ou en formaldéhyde.
- Couplage oxydant avec formation d'éthylène et d'éthane (à une moindre échelle).
- Transformation en propène voir en aromatiques par réaction avec des hydrocarbures insaturés.
- Pyrolyse du méthane pour former l'acétylène, procédé utilisé par Huls et BASF.

B/ La conversion indirecte du méthane

Actuellement, la seule voie économiquement intéressante pour la valorisation du méthane passe par la formation du gaz de synthèse constitué d'un mélange (H₂ + CO). Ce dernier, grâce aux progrès spectaculaires de la catalyse, constitue une base pour la fabrication d'une gamme étendue de produits chimiques. L'hydrogène, principal constituant du gaz de synthèse est considéré comme un des vecteurs d'énergie du futur particulièrement intéressant, son utilisation dans des applications mobiles, en particulier pour le transport terrestre est une des clés pour son développement. De plus, il permet la fabrication de l'ammoniac, base d'une puissante industrie des engrais azotés. Il est aussi un agent chimique des réactions

d'hydrogénation (oléfines, composés carbonylés, acides...). Il alimentera les piles à combustibles pour des véhicules propres du futur. C'est à la fois un réactif chimique et un vecteur énergétique de l'avenir.

L'ensemble des produits dérivés du gaz de synthèse et présentant un intérêt industriel certain est représenté sur la figure 4.

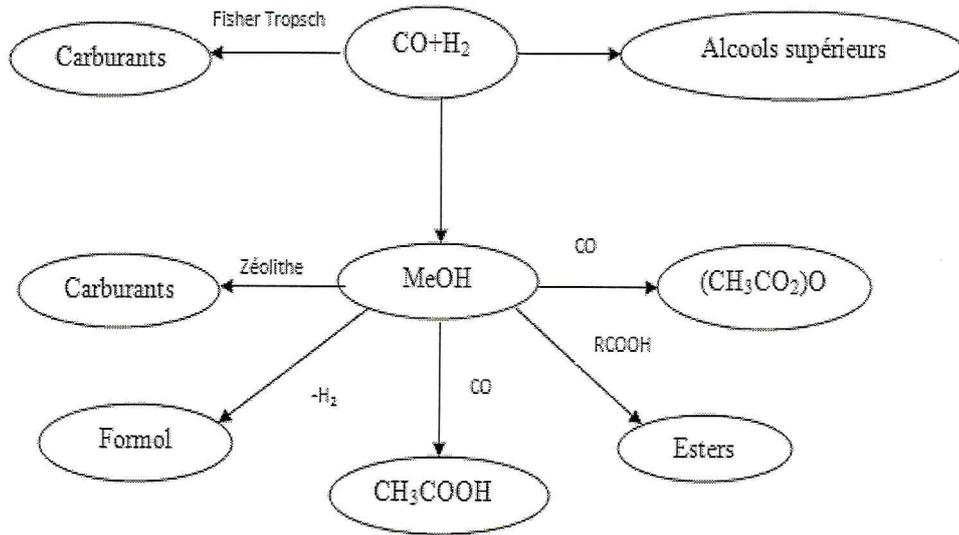


Figure 1 : Le gaz de synthèse et applications (conversion indirecte du méthane).

Actuellement, les procédés industriels de conversion du méthane en gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) sont résumés dans le tableau 1.

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

Procédé	Réaction	ΔH_{298K} (kJ/mol)
Reformage sec (CH ₄ /CO ₂)	CH ₄ + CO ₂ ↔ 2CO + 2H ₂ (1)	247
Vaporeformage (CH ₄ /H ₂ O)	CH ₄ + H ₂ O ↔ CO + 3H ₂ (2)	-206
Oxy-reformage (CH ₄ /O ₂)	CH ₄ + 1/2O ₂ ↔ CO + 2H ₂ (3)	-44
Reformage Autothermique	(3) + (2)	

Ainsi, le gaz de synthèse est obtenu à partir du méthane, principal constituant du gaz naturel, via 3 grands procédés catalytiques [1,2] : le reformage à sec, le vaporeformage et l'oxydation partielle. La composition du gaz de synthèse varie selon le procédé de production utilisé [1,3].

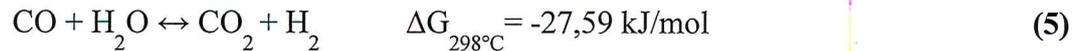
Toutefois, le vaporeformage du méthane reste le procédé le mieux maîtrisé et le plus industriellement [1,3].

B.1.1/ Vaporeformage du méthane (VRM)

Le procédé de vaporeformage du méthane passe par deux étapes [4, 5], réaction (4) :



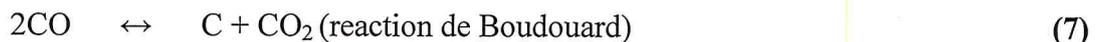
Cette réaction est suivie de la réaction de conversion du monoxyde de carbone avec l'eau (Water Gas Shift) pour former le dioxyde de carbone et de l'hydrogène selon la réaction équilibrée (5):



Ces réactions conduisent à un mélange gazeux riche en hydrogène dans lequel le rapport $\text{H}_2/\text{CO} \geq 3$ (stœchiométrie de la réaction de Vaporeformage) et peut atteindre 7 selon la valeur du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ utilisé.

Ce procédé, malgré son importance sur le plan industriel [6,7] présente certains inconvénients :

- La réaction de conversion du gaz à l'eau produit des quantités assez importantes de dioxyde de carbone. Le rapport H_2/CO devient supérieur à la valeur optimum requise pour la synthèse de produits chimiques dérivés de $(\text{CO}+\text{H}_2)$ tels que la synthèse de Fischer Tropsch.
- L'utilisation d'un excès d'eau nécessite des températures élevées et une énergie importante, ce qui n'est pas toujours économiquement rentable.
- L'existence de réactions secondaires (moins favorables à la production du gaz de synthèse) conduit à la formation d'un résidu carboné :



B.1.2/ Oxydation partielle du méthane (OPM)

La réaction d'oxydation partielle du méthane (réaction 9) conduit à un rapport H_2/CO proche de 2, favorable pour la production d'hydrocarbures par synthèse Fischer-Tropsch.



La réaction d'oxydation partielle du méthane, traduite par l'équation (10) est très exothermique ($\Delta H^\circ_{298} = -44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et toujours possible thermodynamiquement ($\Delta G^\circ_{298\text{K}} = -84\text{kJ/mol}$). La réaction la plus importante de ce procédé est :

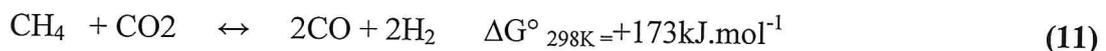


La combustion partielle du méthane peut être :

- Non catalytique (procédés Texaco, Shell) [8]. Elle nécessite une température élevée de travail. Ces procédés thermiques opèrent vers 1670K et sous une pression de 2 à 3 Mpa. Dans cette gamme de température, les réactions de Boudouard et de décomposition du méthane sont très lentes cinétiquement. Le rapport O_2/CH_4 utilisé est de 0.7 [8].
- Catalytique (Ni, Pt supporté/ Al_2O_3) permettant d'atteindre des rendements élevés dès 750°C [8].

B.1.3/ Reformage du méthane au dioxyde de carbone (RMC)

Appelé aussi reformage à sec du méthane, ce procédé est schématisé par la réaction endothermique suivante :



Cette réaction intervient dans les processus de reformage secondaire pour réduire le rapport H_2/CO obtenu par vaporeformage. Ce procédé trouve son intérêt sur le plan industriel grâce à son faible rapport H_2/CO obtenu qui est de 1. Le reformage du méthane par le CO_2 permet de générer un gaz de synthèse utilisable dans les procédés en aval tels que l'hydroformylation ou les réactions de carbonylation [9].

I.3/ Catalyseurs de reformage du méthane.

I.3.1/ Catalyseurs supportés en vaporeformage du méthane

I.3.1.1/ Influence du métal

Il est bien établi dans la littérature que les catalyseurs à base de métaux nobles tels que Pt [10,11], Pd [12], Rh [13], Ru [10], Ir [14] sont très actifs et stables pour catalyser les réactions de reformage du méthane. Toutefois, le rhodium reste le métal le plus performant et diminue sensiblement la tendance à la désactivation par dépôt de coke [15,16]. Par ailleurs, les catalyseurs à base de métaux de transition, en particulier Ni, Fe et Co [17,18] s'avèrent aussi être très actifs et sélectifs dans les réactions de reformage du méthane. Leur faible coût comparé à celui des métaux nobles les rend encore plus attrayants [19]. Toutefois, les systèmes catalytiques à base de nickel déposé sur différents supports ($\gamma-Al_2O_3$, $\alpha-Al_2O_3$, SiO_2 , MgO) restent de loin les plus utilisés grâce à leur stabilité dans le temps dans un domaine de température supérieur à 750°C [20,21]. Néanmoins, la seul inconvénient majeur

rencontré avec ces catalyseurs est la vitesse de formation de carbone très élevée notamment quand le nickel est déposé sur un support tel que l'alumine Al_2O_3 [22,23].

Lors de l'étude de la réaction $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ sur des catalyseurs $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ faiblement chargés en nickel avec des surfaces spécifiques très faibles ($< 8 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$), N.Salhi [24] a montré que ces systèmes sont été très actifs et stables dans un domaine de température (600°C - 900°C). Il a également montré une nette augmentation de l'activité catalytique ainsi qu'une meilleure stabilité dans le temps de ces solides par ajout de cérium en faible quantité (2,5%) [20]. Ce résultat a été attribué aux particules métalliques de nickel fortement dispersées et en interaction avec le cérium. Ces interactions empêcheraient les particules de nickel de s'agglomérer en gros agrégats, sièges d'un dépôt de coke.

Par ailleurs, l'introduction du ruthénium en très faible quantité ($< 0,5\%$) sur des catalyseurs $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ améliore sensiblement les performances catalytiques de ces solides et diminue fortement le dépôt de coke. Ce résultat serait attribué à la dispersion élevée du ruthénium sur le support qui assisterait la réduction de l'oxyde de nickel NiO [25].

I.3.1.2/ Influence du support

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 [26].

N. Laosiripojana et coll. [27] 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 $\text{Ni}/\text{Ce-ZrO}_2$ (avec un rapport $\text{Ce}/\text{Zr}=3/1$) présente les meilleures performances catalytiques : activité catalytique élevée, grande stabilité et meilleure résistance au frittage et par conséquent au dépôt de coke. Ce résultat a été relié 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 sur les particules de Ni .

La réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau menée par Y.Matsumura et coll. [28] sur une série de catalyseurs à base de nickel supporté respectivement SiO_2 , Al_2O_3 et

ZrO₂, 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 Ni⁰ en NiO. Ces performances catalytiques obtenus pour 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 reliée à la formation de la phase spinelle NiAl₂O₄ difficilement réductible.

De même, J. H. Jeong dans la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau, a montré que l'activité élevée enregistrée 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 liée à la formation de la phase spinelle NiAl₂O₄ difficile à réduire.

I.3.1.3/ Effet de la méthode de préparation des catalyseurs de reformage du méthane

Les propriétés spécifiques d'un catalyseur et surtout sa stabilité sont fortement liées à sa méthode de préparation. Il existe différentes techniques classiques de préparation de catalyseurs supportés qui, selon Perego et Villa (1997), peuvent être classées en deux grandes familles [29] :

- la préparation simultanée du support et de la substance active (bulk catalysts and supports), les éléments actifs sont synthétisés dans la masse de précurseur du support.
- la préparation par imprégnation du support à partir d'une solution contenant le précurseur métallique (immersion).

Les techniques conventionnelles les plus répandues sont d'une part, les procédés de coprécipitation et sol-gel appartenant à la première famille et d'autre part, les procédés d'immersion, correspondant à la deuxième.

Dans le cas du vaporeformage du méthane, deux méthodes sont utilisées : la coprécipitation [30,31] et l'imprégnation [32]. Les données de la littérature montrent que les catalyseurs co-précipités ont une faible stabilité mécanique [33,34], faible résistance au prétraitement réducteur [31] et faible stabilité chimique [35,36]. En revanche, ils ont une activité catalytique importante, notamment lorsqu'ils sont déposés sur alumine [37]. La méthode sol-gel s'avère aussi très intéressante et très prometteuse car elle permet d'obtenir

des matériaux à des températures nettement plus basses que celles obtenues avec les méthodes classiques [38].

I.4/ Désactivation des catalyseurs

Certaines substances peuvent réduire ou même anéantir complètement l'activité catalytique du matériau. Ces substances en quantité relativement faibles sont appelées poisons du catalyseur. Ces derniers peuvent se former au cours de la réaction ou sont introduits avec les réactifs. Parmi les phénomènes susceptibles de provoquer la dégradation des performances d'un catalyseur on peut citer :

- l'agglomération des particules métalliques de nickel (formation de gros agrégats) qui conduit au phénomène de frittage.
- Le dépôt de carbone.
- l'empoisonnement par des composés soufrés.

I.4.1/ Désactivation des catalyseurs par frittage et/ou par interaction de type métal support

Il est bien admis dans la littérature qu'une dispersion élevée des espèces métalliques limite la désactivation du catalyseur par frittage et par dépôt de coke [39]. Pour pallier cet inconvénient, différentes solutions ont été envisagées pour réduire le frittage et éviter la croissance de la taille des particules métalliques. Le frittage de la phase active se traduit par un changement de la morphologie du catalyseur sous l'influence de plusieurs paramètres tels que le temps [40], la température [41,42], et la nature de la phase active [43]. Les particules métalliques initialement bien dispersées, voient leur taille augmenter [44] provoquant ainsi une perte d'activité. Le frittage peut être d'origine thermique ou chimique. Par ailleurs, les catalyseurs de type Ni/Al₂O₃ connaissent en cours de réaction de reformage du méthane une baisse d'activité liée au phénomène de frittage, au delà d'une température de réduction de 500°C [45,46]. De plus, ils connaissent après calcination aux hautes températures un phénomène d'interaction entre l'oxyde de nickel et l'alumine de type SMSI (Strong Metal Support Interaction), conduisant à la formation d'un spinelle NiAl₂O₄ [47,48] stœchiométrique ou non selon la réaction suivante:



La formation de la structure définie spinelle, risque de modifier la stabilité de la matrice originale [49] et le spinelle devient alors difficilement réductible [50].

La formation de la phase NiAl_2O_4 résulterait de l'adsorption des ions Nickel sous forme de NiO à la surface de Al_2O_3 . Le nickel s'adsorberait sur l'oxygène du support, site basique de Lewis et les sites acides de l'aluminium adsorbent l'oxygène de NiO selon le schéma suivant:

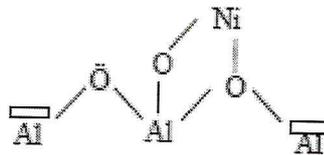


Figure 2 : Formation de la phase spinelle (théorie de Lewis) [51].

L'activité catalytique du spinelle a été longtemps controversée. En effet, certains auteurs décrivent la phase spinelle formée au cours de la calcination des catalyseurs $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à des températures élevées, comme responsable du phénomène de frittage et de coke [52,53]. D'autres, présentent ce matériau comme responsable de l'activité catalytique, de la stabilité dans le temps et de la résistance au dépôt de coke. Cette activité serait liée à la réduction de la phase spinelle qui conduirait à des particules de nickel fortement dispersées et qui existeraient en interaction forte avec le support [54]. Ces interactions empêcheraient la formation de gros agrégats de nickel évoluant vers un dépôt carboné. D'autres travaux sur des systèmes catalytiques à base de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ testés dans la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau, ont montré que l'adjonction de Ruthénium empêche le SMSI entre le NiO et gamma-alumine. Ce résultat s'expliquerait par la forte dispersion de Ruthénium à la surface de l'alumine. De plus, la présence de ce dernier diminue sensiblement la formation de coke [27].

Certains travaux ont privilégié des supports de grande surface avec des porosités bien définies (Silice SBA-15) [55], d'autres se rapportent à des systèmes catalytiques présentant initialement une distribution homogène du métal dans une structure définie (spinelle : NiAl_2O_4 , pérovskite : LaNiO_3) qui conduit, après une réduction appropriée, à la formation des particules métalliques stables et bien dispersées [56]. Dans ce cas, le métal réduit reste en interaction très forte avec la structure initiale partiellement transformée. Cette forte interaction

empêche la coalescence des particules métalliques en réduisant leur mobilité à la surface. Ce type de catalyseurs a été qualifié « d'intelligent » [10].

I.3.2/ Désactivation par dépôt de coke

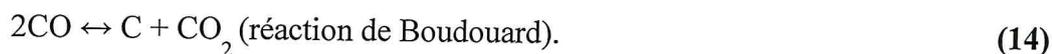
Toute réaction catalytique mettant en jeu un hydrocarbure en présence d'un catalyseur solide s'accompagne d'une désactivation qui s'explique par la formation de résidus hydrocarbonés à la surface du catalyseur et appelé « coke ». Ce dernier devient alors non désirable dans les conditions opératoires. En se déposant ainsi à la surface du catalyseur, le coke contribue, d'une part à modifier la quantité des sites actifs et à masquer une proportion croissante de ceux-ci aux réactifs. Il en résulte ainsi une chute rapide de l'activité du catalyseur et l'augmentation de la pression dans le réacteur en bloquant le passage du fluide.

Les deux principales réactions responsables de l'accumulation de carbone à la surface du catalyseur dans les réactions de reformage du méthane sont:

- le craquage du méthane (décomposition) [57,58].



- la dismutation du monoxyde de carbone [51,59].



La quantité de carbone formé ainsi que sa nature dépendent de plusieurs paramètres tels que : le métal, le support, les interactions métal-support, la dispersion de la phase active métallique et la température de la réaction.

Pour limiter la formation de coke, il est possible d'agir au départ soit sur la composition du mélange réactionnel en augmentant légèrement les rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, CO_2/CH_4 et O_2/CH_4 (par rapport à la stœchiométrie de la réaction) soit sur la dispersion. En effet, une dispersion élevée inhiberait la formation de coke.

Dans le cas du Vaporeformage du méthane, il a été mis en évidence que l'utilisation d'un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ supérieur ou égal à 3 réduit fortement le dépôt de carbone [60,61] selon la réaction suivante:



I.3.2.1/ Elimination du carbone par addition de substance alcaline

La méthode d'ajout alcalins et alcalino-terreux repose sur le fait que le carbone se dépose sur des sites acides que les additifs basiques font disparaître en les neutralisant. Les ajouts généralement utilisés sont le sodium, le calcium, le potassium et le magnésium [62,63]. En effet, l'adjonction de ces promoteurs augmente sensiblement les performances catalytiques des systèmes étudiés et diminue fortement le dépôt de carbone.

I.5/ Supports réfractaires utilisés en reformage du méthane

La production du gaz de synthèse par vapocraquage catalytique est catalysée par des solides à base de nickel déposés sur des supports réfractaires qui sont soit un mélange d'aluminate et de silicate de calcium soit des oxydes de magnésium et d'aluminium [64,65, 66]. Cependant, l'évolution des conditions du reformage du méthane à la vapeur d'eau sous pression a conduit à éliminer les catalyseurs à base de silice au profit des catalyseurs réfractaires à base de Al_2O_3 dits catalyseurs céramique très résistants aux chocs thermiques notamment [67,68].

Références Bibliographiques

- [1] N.V. Parizotto, K.O. Rocha , S. Damyanova , F.B. Passos , D. Zanchet , C.M.P. Marc, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal.A: Gen.* **330** (2007) 12.
- [2] K.Tomishige, *J.Jpn, Petrol.Inst.*, **50**(2007)287.
- [3] J. Reques , V.L. Barrio , J.F. Cambra , M.B. G.Mez , P.L. Arias , V. La Parola , M.A. , J.L.G. Fierro , *Fuel* **87** (2008) 3223.
- [4] S.S.Maluf.E.M.Assaf. *Fuel* **88**(2009) 1547-1553.
- [5] N.V.Parizotto et al, *App.Catal.A: Gen.***330** (2007) 12-22.
- [6] S.Ayab, H.Omoto.T.Utaka, R.Kikuchi, K.Sasaki, Y.Teraok et K.Eguchi, *Appl.Catal.A:Gen.*, **241**(2003)261.
- [7] S.Freni, G.Calogero.S.Cavallaro, *J.Power Sources*, **87**(2000)28.
- [8] S.C.Tsang, J.B.Claridge et M.L.H.Green ;*Catal.Today*,**23**(1995)3
- [9] R.Sheldon, *Chemicals from Synthesis Gas*, D.Reidel Publishing Company, Dordrecht (1983).
- [10] J. Wei, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 4094.
- [11] S.M. Stagg, E.Romeo, C.Padro, D.E.Resasco., *J. Catal.* (1998).
- [12] R. Craciun, W. Daniell, H. Kno.Zinger, *Appl. Catal. A* **230** (2002)153.
- [13] J. Wei, E. Iglesia, *J. Catal.* **225** (2004) 116.
- [14] J. Wei, E. Iglesia, *Phys. Chem.*, **6** (2004)3754.
- [15] C.Tsang, J.B. Claridge , M.L.H. Green , *Catal. Today*, **23** (1995) 3.
- [16] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A. K. Cheetam , A.T.Ashcroft, *Catal.Today*, **13**(1992) 417.

- [18] E.Ruckenstein, S.H.Lee, J.Catal **86**(1984)457.
- [19] A.T. Ashcroft, A. K. Cheetam, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, Nature, **352** (1991) 225.
- [20] N.Salhi,A.Boulahouache, Z.Rassoul,O.Cherifi, MM.Bettahar; J. Soc. Alg. Chem; **4** (1994) 39.
- [21] N. Salhi, A. Boulahouache, Z.Rassoul,O.Cherifi, MM.Bettahar; Actes du 3^{ème} Colloque Franco Maghrébin de Catalyse, Rabat (1996) 416.
- [22] N.V. Parizotto, K.O. Rocha, S.Damyanova, F.B. Passos, Appl. Catal. A: Gen. **330** (2007)12.
- [23] G.R.Gavalas.C.Phichitkul, G.E.Voeckst, J. Catal. **88** (1984) 54.
- [24] N.Salhi,Thèse de Magister, USTHB,1993.
- [25] C.H.Bartholomow, R.B.Pannel, R.W.Fowler; J.Catal **79**(1983)79.
- [26] J.J Hyeok , J.L Won, D.S Joo, S.Yutaek, W.Y Lai, D.L Ki, D.K Hyun, Appl Catal A: General **302** (2006) 151.
- [27] N. Laosiripojana, D. Chadwick, S. Assabumrungrat . J.Chem.Eng., **138** (2008) 264.
- [28] Y. Matsumura, T. Nakamori, Appl Catal A: General **258** (2004) 107.
- [29] T.Wang, L.D.J.Schmidt,. Calal. **70**(1981) 187.
- [30] L.Barthe, thèse de doctorat, Université de Toulouse, France (2007).
- [31] J.R.Rostrup-Nielsen, Catal.Technish Forlag, Copenhagen 1975.
- [32] O.Clause, M.Gazzano, F.Tifiro, A.Vaccari, L.Zatorski, Appl.Catal **73**(1991)217.
- [33] G.Van.Veen, E.C.Krissineb, E.B.M.Dorsbrg, J.R.Ross, L.L.Van Reijen, React.Kinet; **9**(1979)143.
- [34]H.Futami,Brevet , **4,215**(1980)99.
- [35]J.R.H.Ross,R.M.Sambrook,G,Poncelet,P.Grange,P.A.Jacobs,Editors,Elsevier Amsterdam, (1993)291.

- [36] Z.Zhang, X.E.Verykios; *J.Chem.Soc,Chem.Comm*, **23**(1995)71.
- [37] J.R.H.Ross, M.C.Steel, A.Zeini-Isfahani, *J.Catal.*,**52**(1978)280.
- [38]L.A.M.Hermans, J.W.Greens,"Preparation of catalysts II " B.Delmon (Editors) Elsevier, (1979)9.
- [39] S.Bouglimina, thèse de Magister, USTHB, Alger (1996).
- [40] W.J.M.Vermeiren, E.Blomsma, P.A.Jacobs, *Catal.Today* **13**(1992) 427.
- [41] T.Numaguchi, K.Shoji, S.Yoshida., *Appl.Catal, A: General* **133**(1995)241.
- [42] P.H.Bolt, F.H.P.M.Habraken, J.W.Ges., *J.Catal* **151**(1995)300.
- [43] J.T.Richardson, J.G.Grump., *J.Catal*, **57**(1979)417.
- [44] P.Ferreiraparcio, A.GuerreroRurz, I.Rodriguez.Ramos , *Appl.Catal ; A: General* **170**(1998)177.
- [45] P.H.Bolt, F.H.P.M.Habraken, J.W.Geus, *J.Catal.***151**(1995)300.
- [46]J.Sechested,A.Carlsson,T.V.W.Janssens, P.L.Hansen , A.K.Datye, *J.Catal* **197**(2001)200.
- [47] A.Cimino, M.Lo.Jacono, M.Schiavello, *J.Phys.Chem.* **79**(1975)243.
- [49] Li.Chiuping, Y-Wen.Chen, *Thermochimica Acta.*, **256**(1995)457.
- [50] I.Zhang , J.Ling Y.Chen., *J.Chem.Soc.Faraday.Trans.*, **800**(1992)497.
- [51] N.Keghouche, S. Chettibi, F. Latreche, M.M. Bettahar, J. Belloni, J.L. Marignier, *Rad. Phys. Chem.*, **74** (2005)185.
- [52] A.K.Bhattacharyya, W.E.Cornier, G.M.S.Woltermann, *Patent* **4, 728**(1988)635.
- [53] N. Salhi, C. Petit, A. C. Roger, A. Kiennemann, S. Libs , M. M. Bettahar, *Catal. Today*, **113**(2006)187.
- [54] A.Al-Ubaid et E.E.Wolf, *Appl. Catal.*,**40**(1988)73.
- [55] F.Fischer et H.Tropsch,Breen Stoff, *Chem P.***3**(1928)39 S.S.Bharadwaj, L.D.Schmidt. *Fuel Proces.Tech.*, **42**(1995)109.
- [56] J.Topp.Jorgensen, *Petrol et Techniques* **333**(1987)11.

- [57] A. M. O'Connor, Y. Schurman, Catal **115** (2006) 191.
- [58] J.A.C.Dias, J.M.Assaf, Catal. Today. 85 (2003) 59.
- [59] S.S. Maluf, E.M. Assaf , Fuel **88** (2009) 1547.
- [60] E.Adolfo. C. Luna, E.Maria. Iriarte, Appl. Catal A: General **343** (2008) 10.
- [61] N. Salhi; Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, Alger (2006).
- [62] T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, T. Mori, Appl. Catal. A **144**(1996) 111.
- [63] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, Catal. Lett. **87** (2003) 37.
- [64] D.Halliche ; Thèse de Magister USTHB , Alger 1996.
- [65] S.B.Tang, F.L.Qui et S.J.Lu, Catal.Today, **24**(1995)253.
- [66] R.Bouarab, Thèse de Doctorat d'Etat,U.S.T.H.B Alger 2003.
- [67]G.R.Gavalas.C.Phichitkul, G.E.Voeckst, J. Catal. **88** (1984) 54.
- [68]P.Gayán,LF.Diego, F.García-Labiano, J .Adánez, A.Abad, C.Dueso.,.Fuel **87**(2008)2641.

CHAPITRE II:
PREPARATION ET
CARACTERISATION DES
CATALYSEURS

II.1/ Introduction

Pour préparer un catalyseur performant, il est nécessaire de définir une méthode de préparation permettant de tirer le meilleur parti possible des agents actifs sélectionnés. En effet, la méthode de préparation permet d'accéder à une structure, une texture et/ou une morphologie particulière du catalyseur.

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. Cette dispersion se traduit généralement par une forte interaction métal-support qui permet de contrôler la taille des particules métalliques, de diminuer la formation ultérieure de coke et de régénérer le catalyseur. Notre choix s'est porté sur les méthodes d'imprégnation classiques et successives.

Pour cela, nous avons procédé à la préparation d'une série de catalyseurs à 9% NiO/ γ -Al₂O₃ par la méthode d'imprégnation classique en faisant varier la nature du sel précurseur ; nommée NAC (Nickel Alumine Classique). Les catalyseurs de la série NAC seront comparés à leurs homologues à 9%NiO/ γ -Al₂O₃ préparés par imprégnations successives nommés NAS (Nickel Alumine Successive).

II.2/ Procédé d'imprégnation par voie liquide

Le procédé d'imprégnation par voie liquide est le procédé le plus utilisé pour la préparation de catalyseurs supportés.

Cette technique de synthèse peut elle aussi se décomposer en plusieurs opérations unitaires qui sont :

- l'imprégnation,
- le séchage,
- la calcination.

Chacune de ces étapes est détaillée ci-après.

II.2.1/ Imprégnation

Cette méthode consiste en une imprégnation du support avec la solution du sel précurseur soit par une seule opération (imprégnation classique), soit par plusieurs opérations (imprégnations successives),

II.2.1.a/ Imprégnation classique

La préparation des catalyseurs par imprégnation classique est la méthode la moins onéreuse et a priori la plus facile à développer à l'échelle industrielle. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active. L'opération principale de cette préparation est le mouillage du support solide, en suspension dans l'eau, par les solutions des sels précurseurs de la phase active. Lors de cette opération, le précurseur migre dans le solide jusqu'à la 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.2.1.b/ Imprégnations successives

Cette technique est essentiellement utilisée pour l'imprégnation de support dont la taille des particules est de l'ordre de quelques millimètres. La solution contenant le précurseur métallique a une concentration appropriée et la quantité de liquide utilisée correspond exactement au volume poreux du support, afin de remplir tous les pores de liquide. Il n'y a alors pas de perte de précurseur, mais plusieurs imprégnations sont nécessaires pour obtenir une teneur en métal élevée [1]. Cette opération peut être réalisée en mode continu ou discontinu. Pour augmenter la teneur en métal, on peut renouveler l'opération après une étape de séchage et/ou calcination du produit déjà imprégné.

II.2.2/ Séchage

L'opération de séchage consiste à éliminer le solvant contenu dans le solide humide. Dans la plupart des cas, le solvant utilisé est l'eau dont l'inconvénient majeur est son enthalpie de vaporisation élevée. Pour cette raison, avant de réaliser le séchage proprement dit, on procède à une agitation et une évaporation à sec.

II.2.4/ 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 à une baisse de l'activité catalytique du matériau.

Il est à noter que la température atteinte et la nature de l'atmosphère ambiante [2] 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

II.3.1/ Choix des précurseurs et des solutions

Pour la synthèse de nos matériaux, nous avons utilisé les sels suivants :

- Précurseur de nickel :

Nitrate de nickel hexa hydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureté 98%).

Acétate de nickel tétra hydraté $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pureté 98%).

- Solutions utilisées.

Eau (H_2O) et/ou solution d'ammoniac NH_3 (pureté 30%).

Le choix de l'ammoniac a pour but de complexer les ions Ni^{2+} sous forme de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Les ions complexés $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ occuperont un espace plus grand et pourraient être mieux dispersés sur le support grâce à leur volume important comparé à celui de l'ion Ni^{2+} hydraté [3].

Généralités sur le complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

Un ion complexe est une espèce chargée composée d'un ion d'un métal de transition (acide de Lewis) entouré de ligands (bases de Lewis).

Le complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ avec une géométrie octaédrique, présente une grande stabilité. Il occuperait par conséquent un grand espace sur le support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lors de l'opération d'imprégnation, d'où une meilleure dispersion.

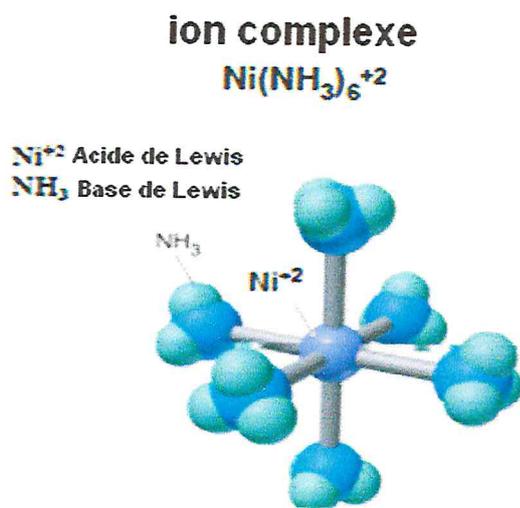


Figure 1: Géométrie octaédrique du complexe $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

II.3.3/ description des étapes de préparation

II.3.3.1/ Imprégnation classique

L'imprégnation classique consiste à imprégner l'alumine gamma en la mettant soit en suspension dans un excès d'une solution aqueuse du sel métallique $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et /ou $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ soit dans un excès d'une solution ammoniacale.

Le support ainsi imprégné est séché jusqu'à évaporation à sec sous agitation. Pour parfaire le séchage, nous avons placé la poudre résultante à l'étuve thermostatée à $110^\circ C$ pendant une nuit. Nous avons ensuite calciné le précurseur catalytique à une température $T=700^\circ C$ pendant 2 heures. La montée en température entre $25^\circ C$ et $700^\circ C$ s'effectue avec une vitesse de chauffage $R_p=5^\circ C/mn$. Après calcination, nous avons passé les grains des catalyseurs au tamis ($0.200\text{ mm} < \text{granulométrie} < 0.315\text{ mm}$).

II.3.3.2/ Imprégnations successives

L'imprégnation successive en plusieurs opérations consiste à imprégner l'alumine-gamma en la mettant en suspension soit dans un excès d'une solution aqueuse du sel métallique $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et /ou $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ soit dans un excès d'une solution ammoniacale NH_3 . La solution mère ainsi obtenue est divisée en deux. La première moitié

servira à imprégner le support gamma-alumine puis mise sous agitation pendant 1h30 mn et enfin séchée à l'étuve à 110°C pendant une nuit. Le précurseur catalytique obtenu est calciné à T=200°C pendant 2 heures (Rp =5°C/mn). Le solide oxyde ainsi récupéré est soumis lui-même à une nouvelle imprégnation par la deuxième moitié de la solution mère dans les mêmes conditions que la précédente, suivie d'une calcination finale à 700°C pendant 2 heures avec une vitesse de chauffage Rp=5°C/mn. Une granulométrie comprise entre 0.200mm et 0.315mm a été retenue.

Les figures 2, 3 et 4 résument succinctement les différentes étapes de préparation

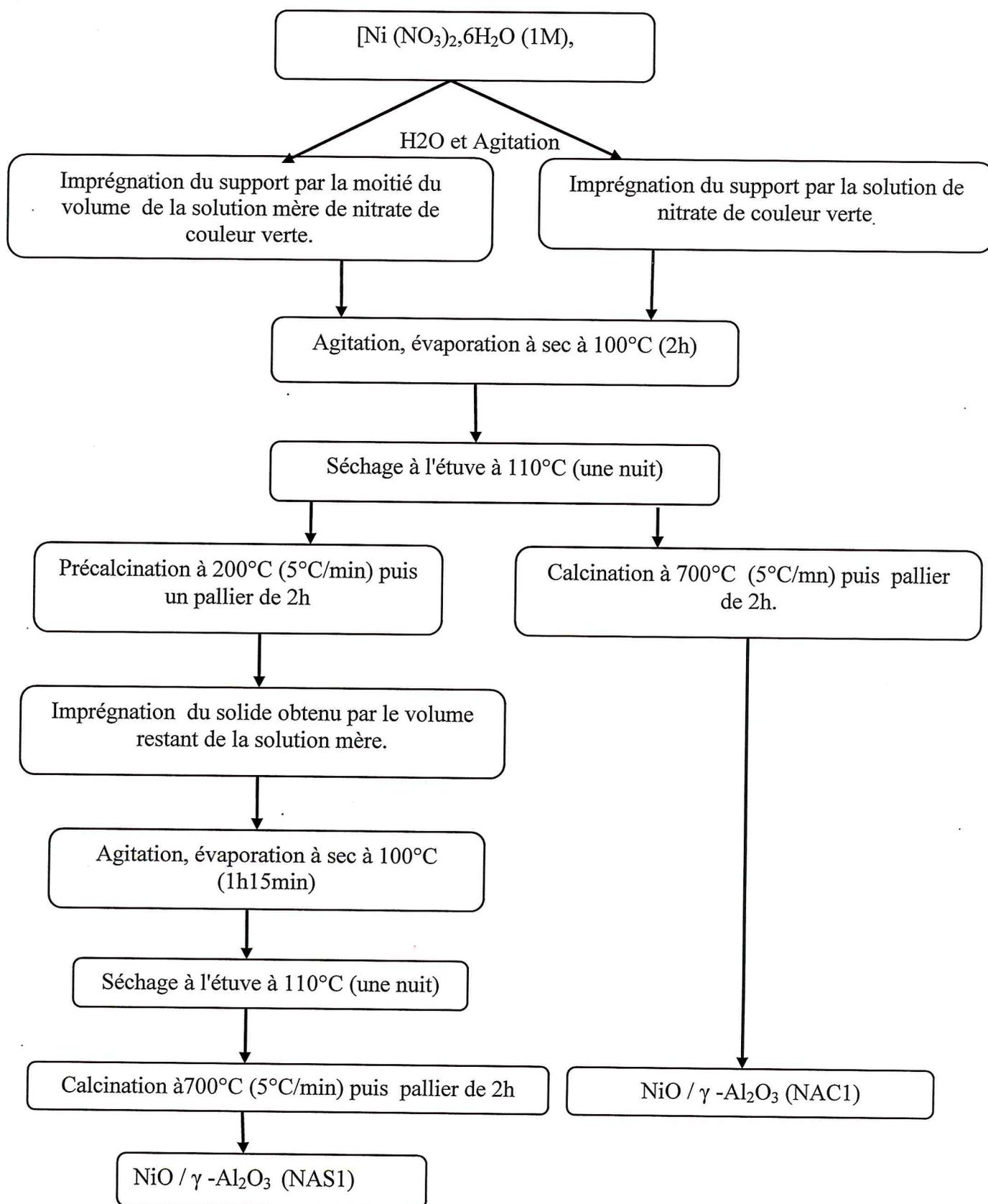


Figure 2: Méthode de préparation des catalyseurs NAC1 et NAS1.

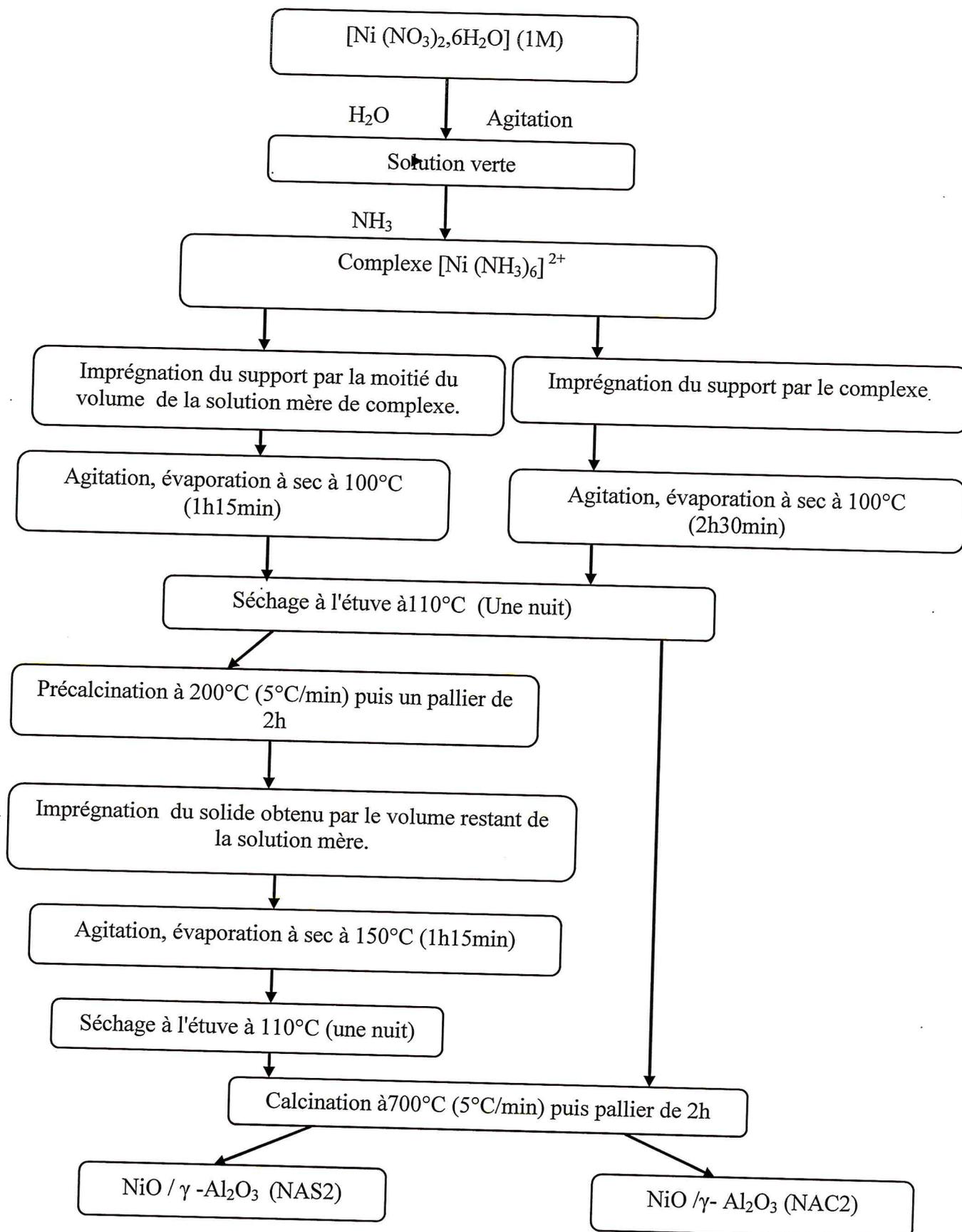


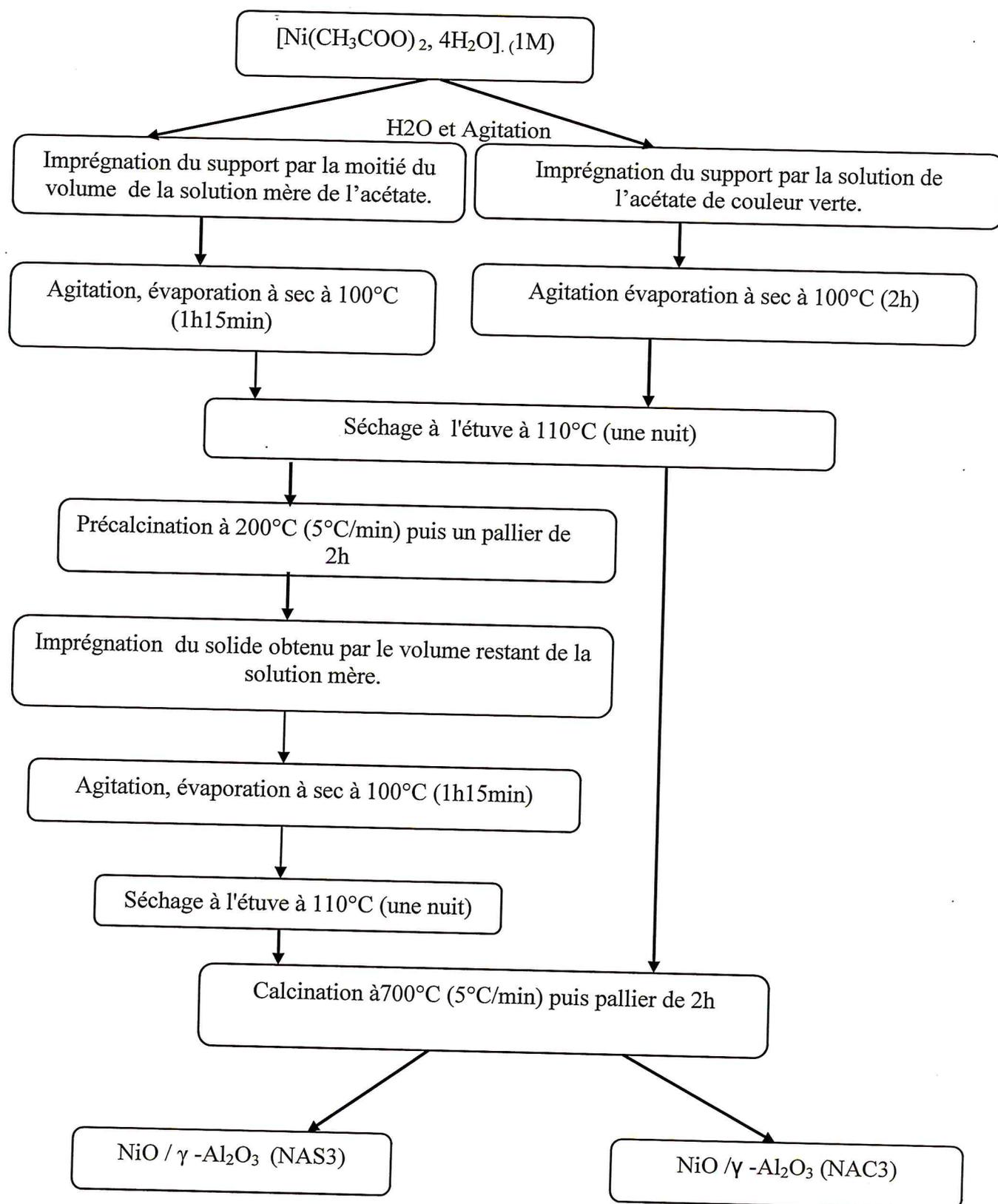
Figure 3: Méthode de préparation des catalyseurs NAC2 et NAS2.

Figure 4: *Méthode de préparation des catalyseurs NAC3 et NAS3.***II.4/ 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), l'étude de la morphologie des catalyseurs par microscopie électronique à balayage (MEB) et la mesure des surfaces spécifiques via la méthode BET.

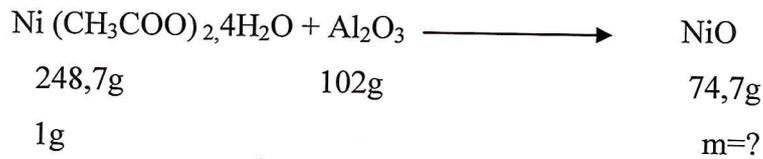
II.4.1/ Composition élémentaire des systèmes catalytiques

La composition chimique élémentaire des phases oxydes des séries NAC et NAS est représentée dans le tableau 1.

Tableau 1 : *Composition élémentaire des solides catalytiques des séries NAC et NAS.*

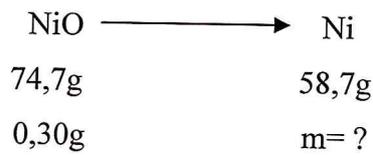
Catalyseurs	%Ni calculés
NAC1	9,50
NAS1	9,50
NAC2	9,50
NAS2	9,50
NAC3	9,00
NAS3	9,00

- Exemple de calcul de la masse du précurseur en Ni



$$m = \frac{74,7 * 1}{248,7} = 0,30\text{g}$$

$m_{\text{NiO}} = 0,30\text{g}$



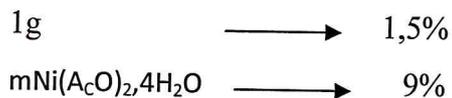
$$m = \frac{0,30 * 58,7}{74,7} = 0,23\text{g}$$

$m_{\text{Ni}} = 0,23\text{g}$



$$\% \text{Ni} = \frac{100 * 0,23}{15,30} = 1,5\%$$

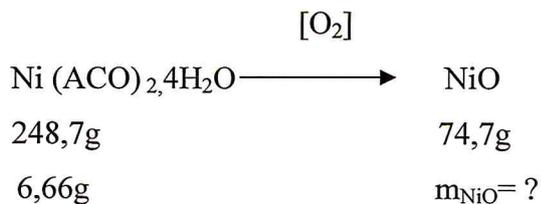
$\% \text{Ni} = 0,23\text{g}$



$$m\text{Ni(AcO)}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O} = \frac{100 * 0,23}{15,30} = 1,5\%$$

$m\text{Ni(AcO)}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O} = 6,66\text{g}$

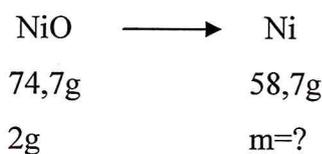
- Calcul de %Ni



$$m_{\text{NiO}} = \frac{100 \cdot 0,23}{15,30} = 1,5\%$$

$$m_{\text{NiO}} = 2\text{g}$$

$$\text{NiO/Al}_2\text{O}_3 = 15+2 = 17\text{g}$$



$$m_{\text{Ni}} = \frac{58,7 \cdot 2}{74,7} = 1,5\%$$

$$m_{\text{NiO}} = 1,57\text{g}$$

$$\% \text{Ni} = \frac{1,57}{17} \cdot 100 = 9,0023\%$$

$$\% \text{Ni} = 9,0023\%$$

II.4.2/ Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

II.4.2.1/ Analyse des gels

Pour identifier les précurseurs catalytiques, nous avons analysé par spectroscopie infra-rouge les gels (séchés) obtenus après dissolution du nitrate de nickel (soit dans une solution aqueuse et/ou ammoniacale) et d'acétate de nickel dans une solution aqueuse.

Les spectres IR obtenus pour les trois gels sont illustrés par les figures 5 et 6.

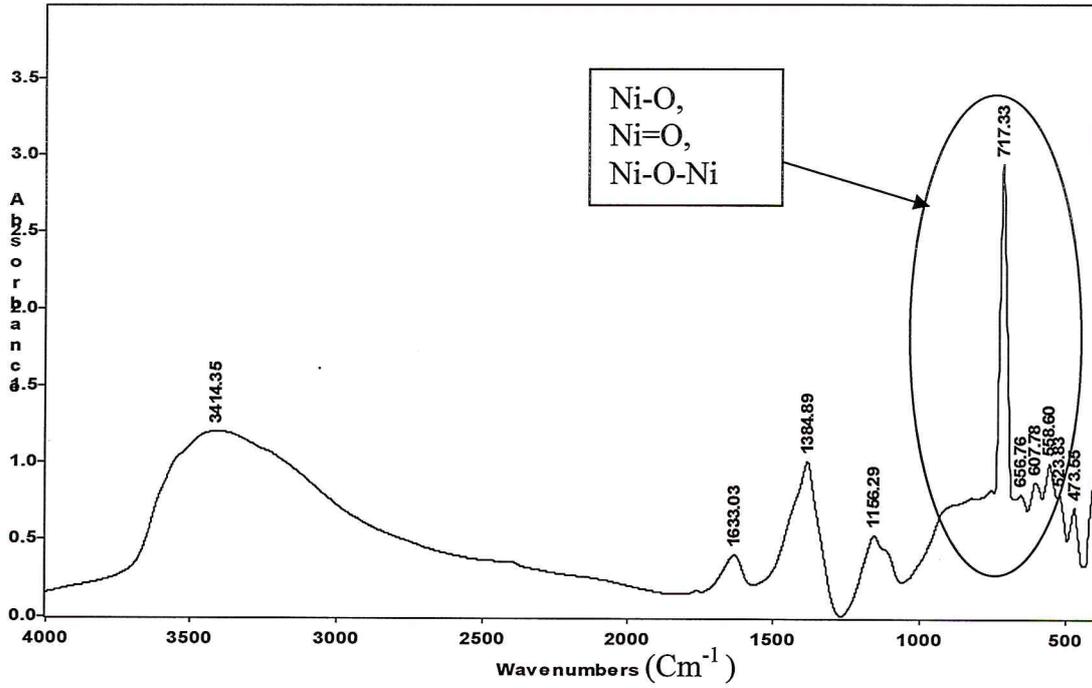


Figure 5: Spectre FTIR du gel NAC1.

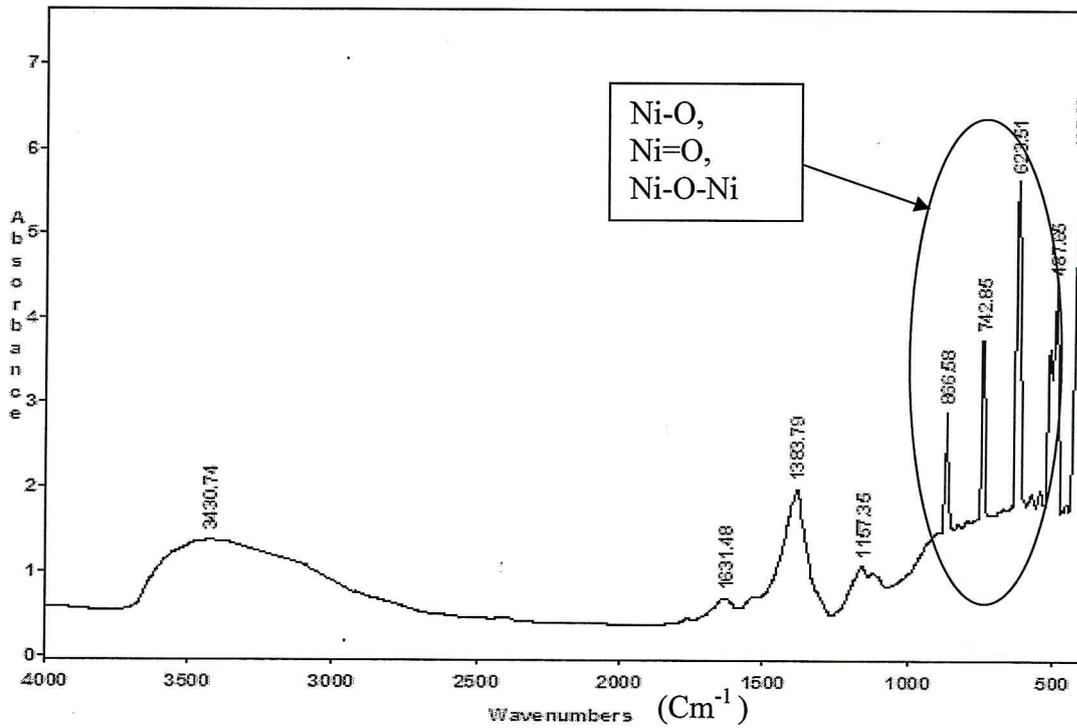


Figure 6: Spectre FTIR du gel NAC2.

Les spectres IR des solides NAC1 et NAC2 (figures 5 et 6) sont similaires. Une bande large de vibration apparaît dans le domaine 3400-3660 cm^{-1} caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (νOH) [4-5]. Les petites bandes apparaissant à 1633 cm^{-1} et 1634 cm^{-1} indiquent la présence des espèces hydrogénocarbonates HCO_3^- provenant du CO_2 de l'air. Une forte transmutante au nombre d'onde situé à 1384 cm^{-1} serait attribuée aussi bien aux ions nitrates (NO_3^-) qu'aux ions ammonium NH_4^+ car les bandes de vibration relatives à NO_3^- et NH_4^+ apparaissent respectivement dans les domaines 1410-1340 cm^{-1} et 1485-1390 cm^{-1} . Toutefois, nous observons un petit chevauchement entre les bandes de vibration de NO_3^- et NH_4^+ [6,7]. Une bande de vibration apparaît à 1157 cm^{-1} caractéristique du groupe OH. Les bandes apparaissant dans le domaine 1000-500 cm^{-1} correspondent aux vibrations Ni-O, Ni=O, Ni-O-Ni.

Le spectre infra rouge du gel NAC3 est illustré par la figure 7.

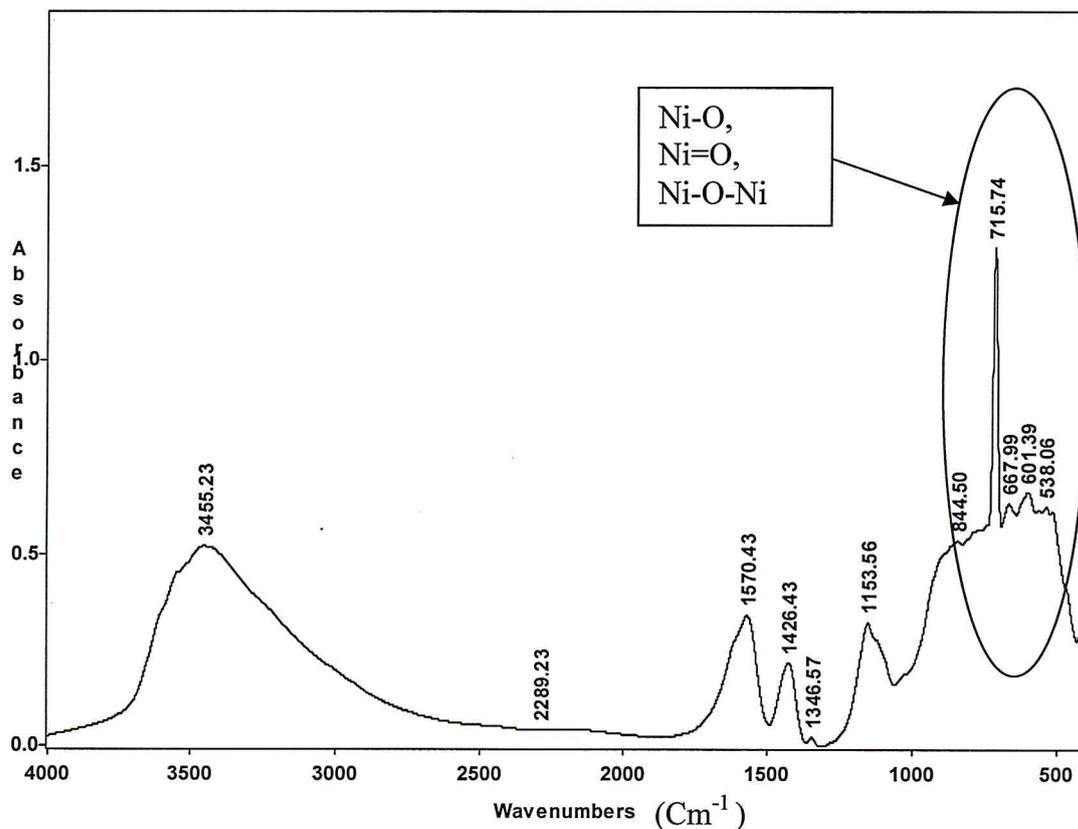


Figure 7: Spectre FTIR du gel NAC3.

Nous pouvons identifier une bande de vibration correspondant à l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (ν_{OH}) [4-5] dans le domaine $3400-3660\text{ cm}^{-1}$. La bande apparaissant à 1570 cm^{-1} correspond à l'élongation asymétrique de la fonction carboxylate ($\nu_{as}\text{ COO}$). Le tableau 2 regroupe l'ensemble des assignations des vibrations

Tableau2 : Principales bandes de vibration du gel NAC3.

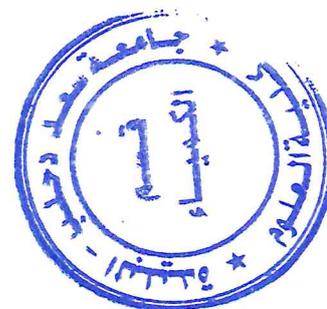
Composé Initial	$\nu_{as}\text{ COO}$ [8]	$\nu_s\text{ COO}$ $\delta\text{ CH}_2$ [9]	$\delta_s\text{ CH}_3$ [9]	$\nu_s\text{ CH}_2$ [9]
Ni Acétate	1570	1426	1334	1153

De même, les bandes apparaissant dans le domaine $1000-500\text{cm}^{-1}$, correspondent aux vibrations Ni-O, Ni=O, Ni-O-Ni.

II.4.2.1/ Analyse des solides catalytiques

A/ Série NAC

Nous avons jugé utile d'utiliser la spectroscopie infra-rouge FTIR pour contrôler la pureté des préparations des solides catalytiques. Les spectres obtenus des catalyseurs NAC préparés par imprégnation classique sont consignés sur la figure 8



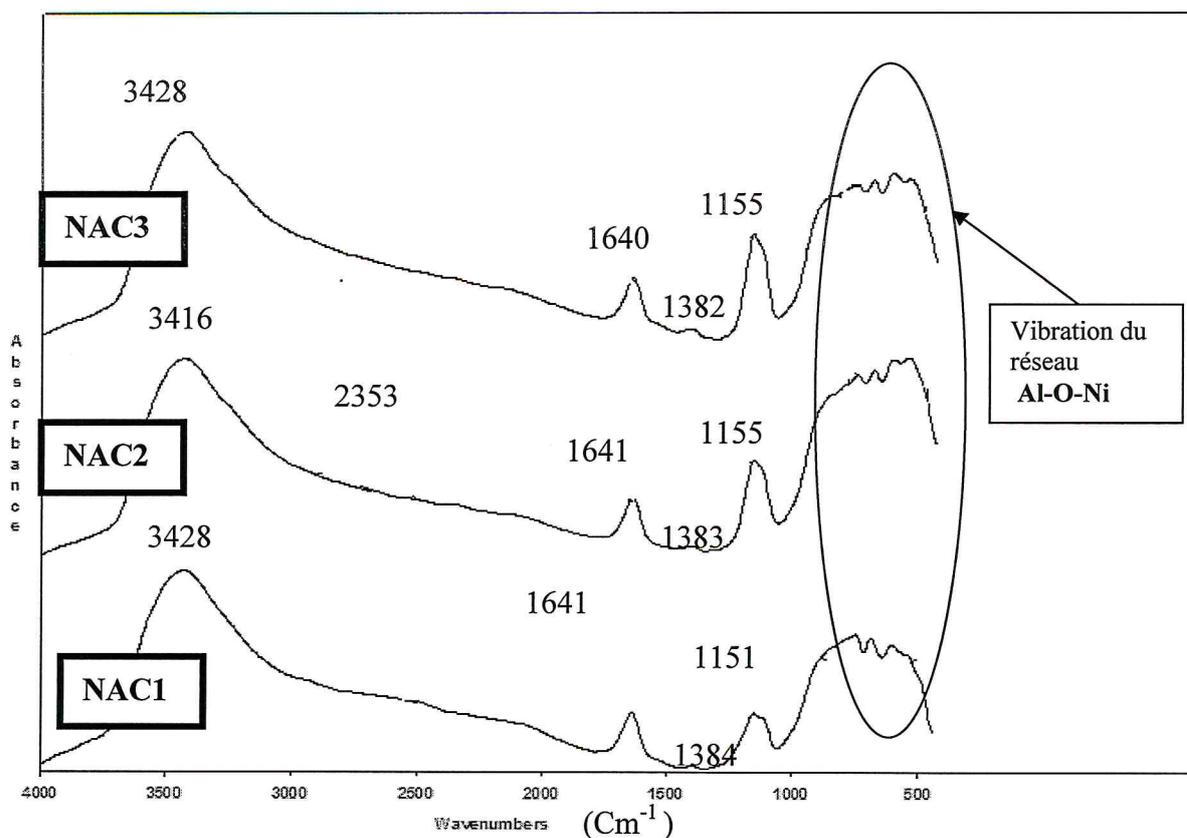


Figure 8: Spectre FTIR des catalyseurs NAC.

Les spectres IR des différents matériaux sont similaires. Une bande large apparaît vers 3500 cm^{-1} caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles OH. On notera également l'existence d'une bande située à 2400 cm^{-1} attribuable au dioxyde de carbone (CO_2 de l'air). Les bandes apparaissant à 1641 cm^{-1} indiquent la présence des espèces hydrogénocarbonates HCO_3^- [10]. Par ailleurs, on remarquera que les nitrates résiduels persistent toujours même après une calcination à 700°C pour l'ensemble des catalyseurs ($\nu \text{ NO}_3^-$ à 1383 cm^{-1}) [4]. Cette bande a été aussi observée avec des catalyseurs à base de spinelle NiAl_2O_4 même après calcination sous air à 900°C [4]. Une bande de vibration apparaît à 1157 cm^{-1} caractéristique le groupe OH. Outre les bandes citées précédemment, les spectres des solides $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ font apparaître des bandes situées dans un domaine $800\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ et caractéristiques des vibrations du réseau Al-O-Ni.

B/ Série NAS

Les spectres FTIR des solides catalytiques NAS préparés par imprégnations successives sont consignés sur la figure 9.

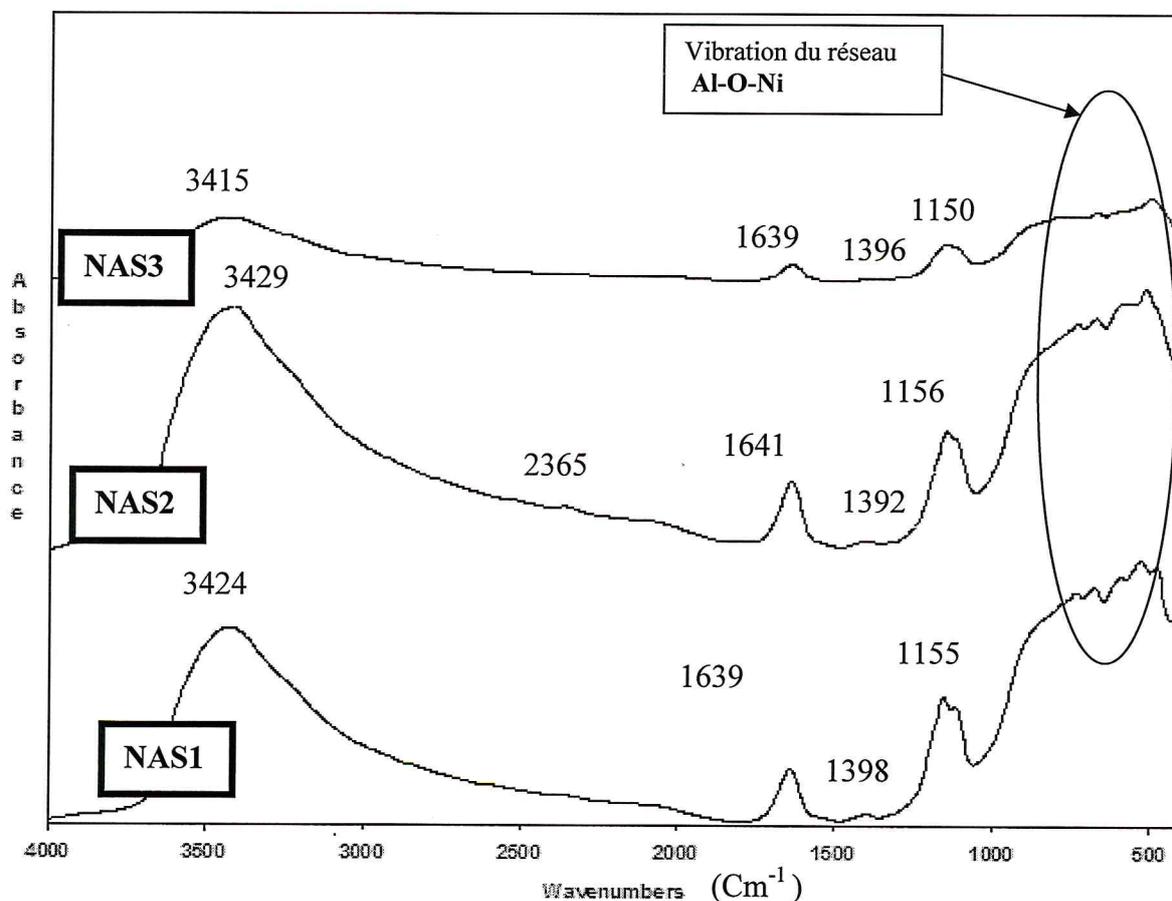


Figure 9: Spectre FTIR des catalyseurs NAS.

Comme attendu, des spectres identiques à ceux enregistrés pour les catalyseurs NAC, ont été obtenus.

II.4 .3/ Caractérisation des catalyseurs par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X constitue une méthode de choix pour analyser la structure de ces composés chimiques. Elle permet aussi de caractériser l'environnement des atomes dans le réseau du solide catalytique.

Les résultats DRX obtenus pour nos solides catalytiques sont représentés par les figures 10,11, 12, 13,14 et 15.

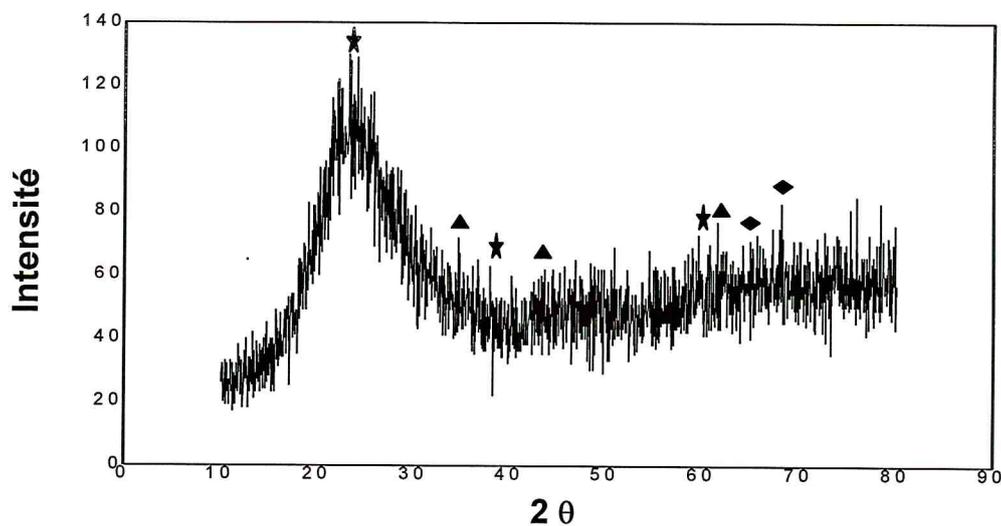


Figure 10 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon NAC1.

◆ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ★ NiAl_2O_4 , ▲ NiO

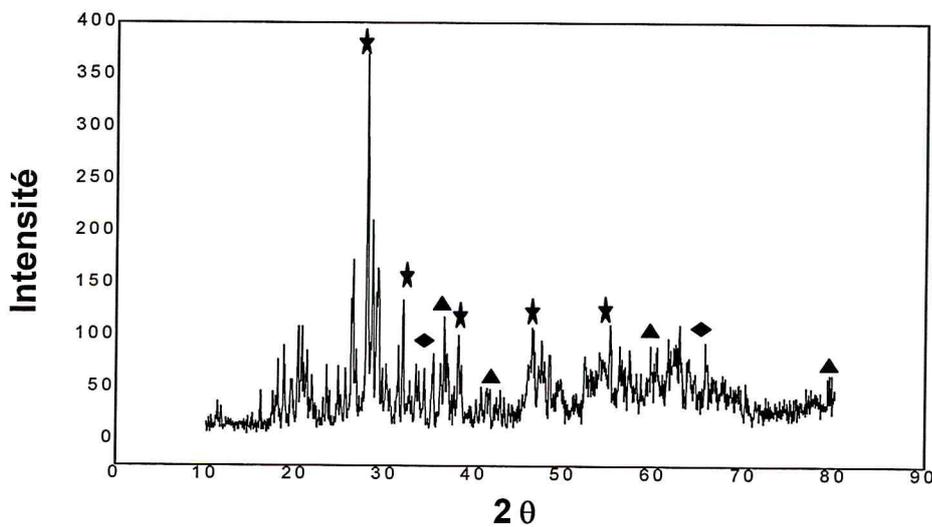


Figure 11 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon NAC2.

◆ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ★ NiAl_2O_4 , ▲ NiO

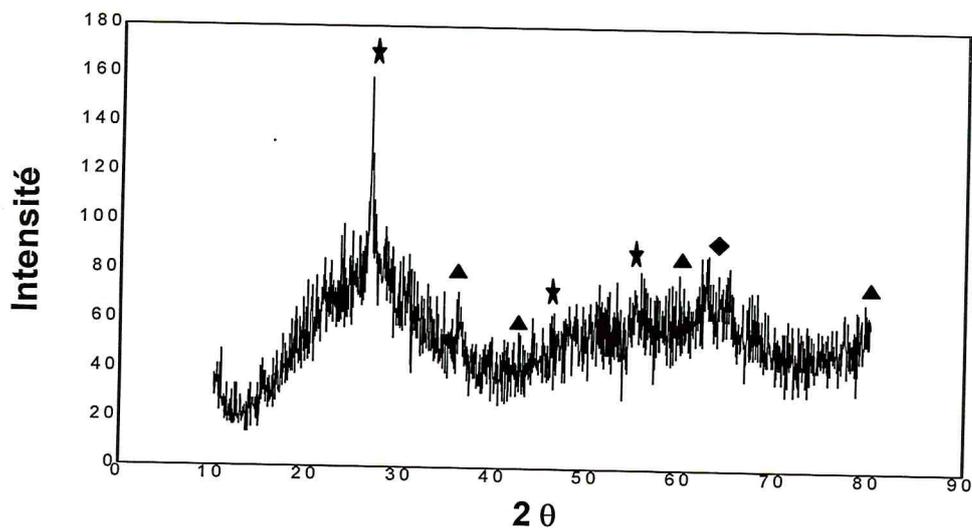


Figure 12 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon NAC3.

◆ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ★ NiAl_2O_4 , ▲ NiO

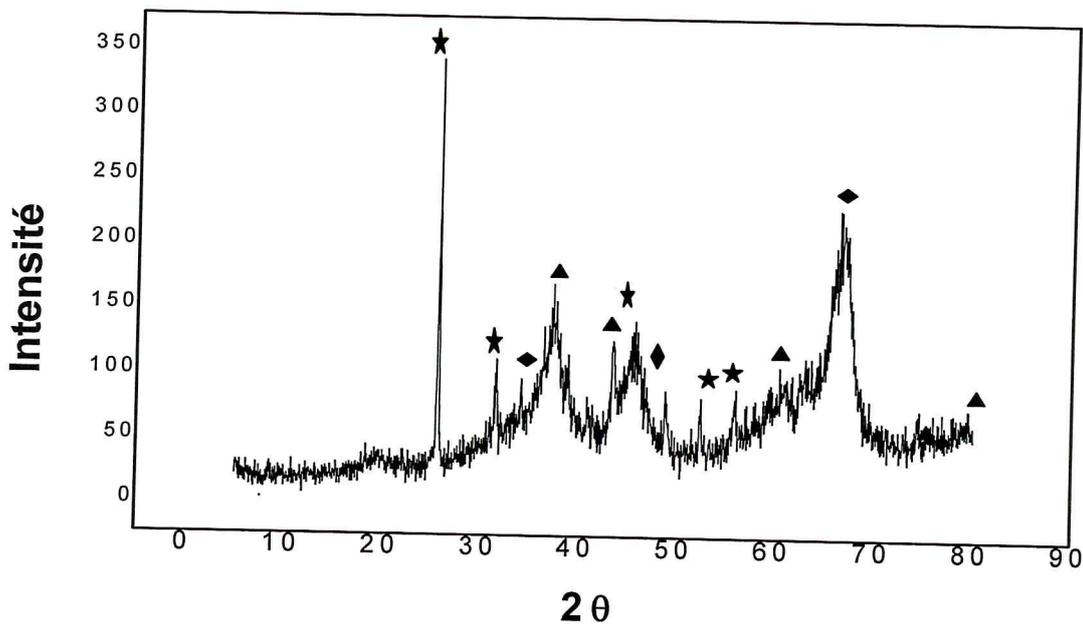


Figure 13 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon NAS1.

◆ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ★ NiAl_2O_4 , ▲ NiO

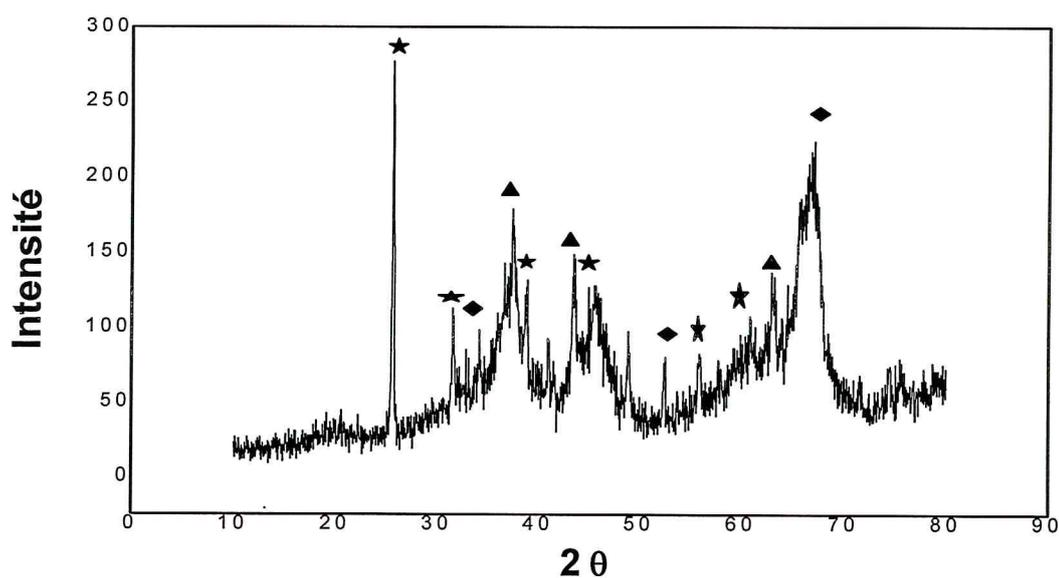


Figure 14 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon NAS2.

◆ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ★ NiAl_2O_4 , ▲ NiO

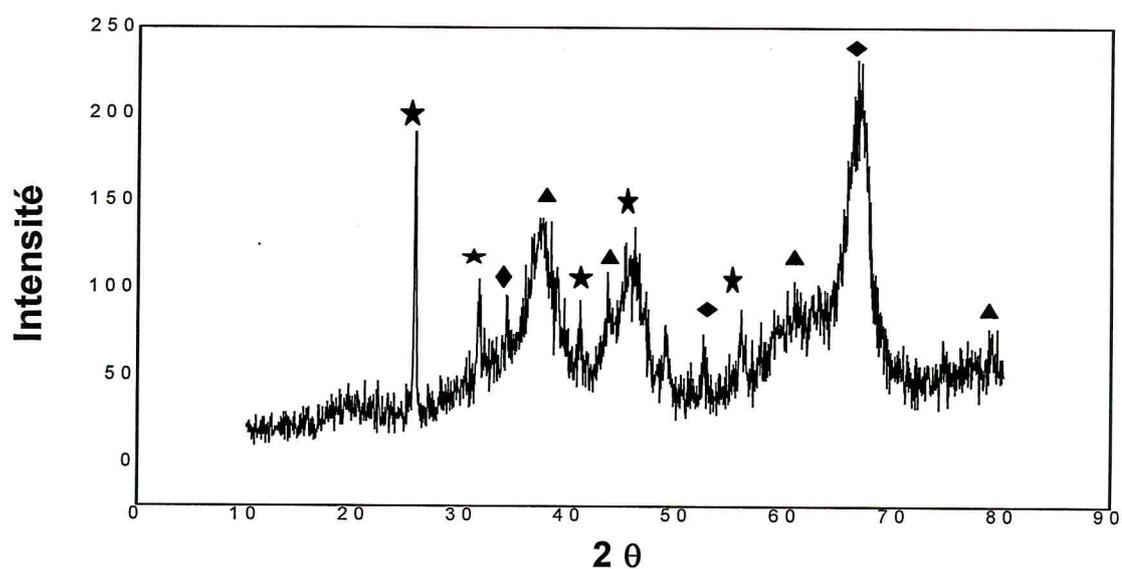


Figure15 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon NAS3.

◆ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ★ NiAl_2O_4 , ▲ NiO

Comme attendu, les catalyseurs NAC et NAS préparés par imprégnation classique et imprégnations successives montrent l'existence des phases suivantes : NiO, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et le

spinelles NiAl_2O_4 [10-11-12]. Cette dernière phase qui ne se forme qu'aux hautes températures de calcination (700°C) résulterait de la forte interaction entre l'oxyde de nickel et l'alumine.

Rappelons que les phases NiO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et NiAl_2O_4 ont été identifiées à partir des fiches ASTM regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3: Phases identifiées par fiches ASTM.

Phases identifiées	Fiche ASTM
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10-0425
NiO	47-1049
NiAl_2O_4	10-339

II.4.4/ Morphologie des systèmes catalytiques par analyse microscopie électronique à balayage MEB

Ce type d'analyse a été effectué pour nos échantillons à partir d'un microscope électronique XL.20 PHILIPS.

Par MEB, nous avons réalisé des clichés sur nos solides catalytiques (Figure 16, 17, 18 et 19).

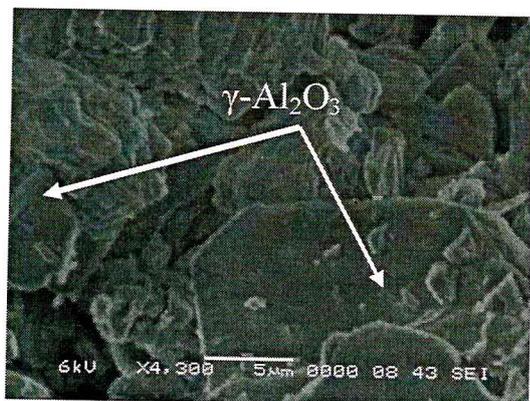


Figure 16 : Photo MEB du catalyseur NAC1.

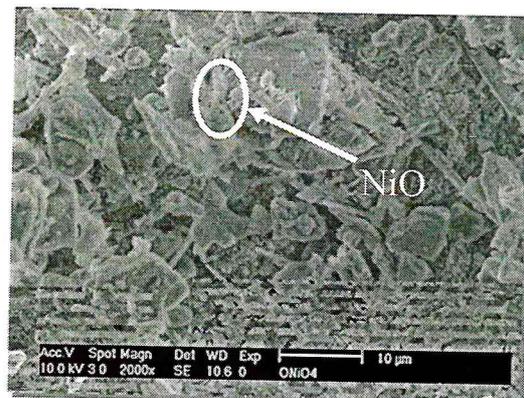


Figure 17 : Photo MEB du catalyseur NAS1.

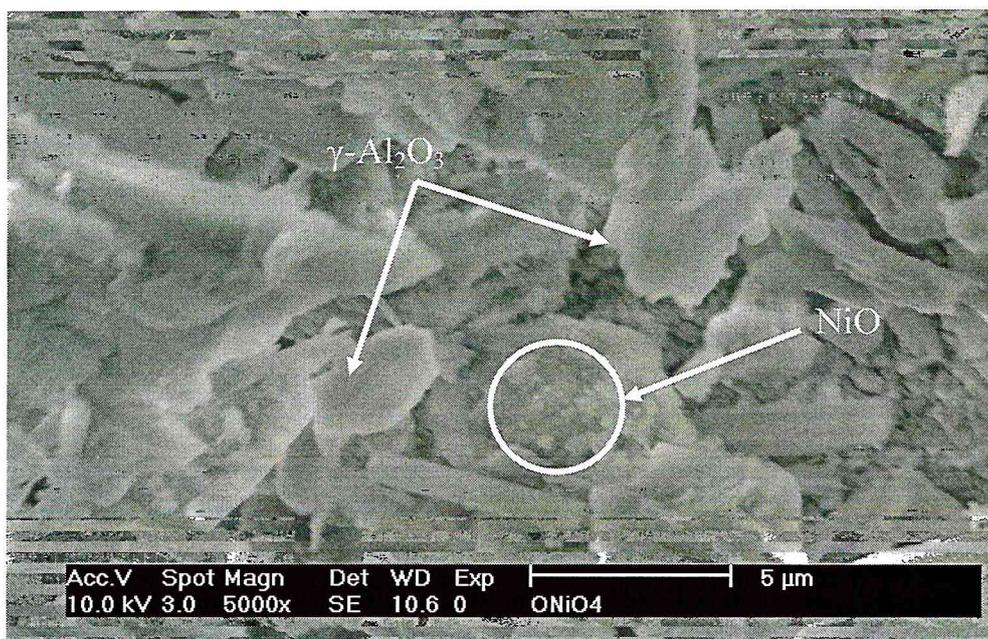


Figure 18: Photo MEB du catalyseur NAS1.

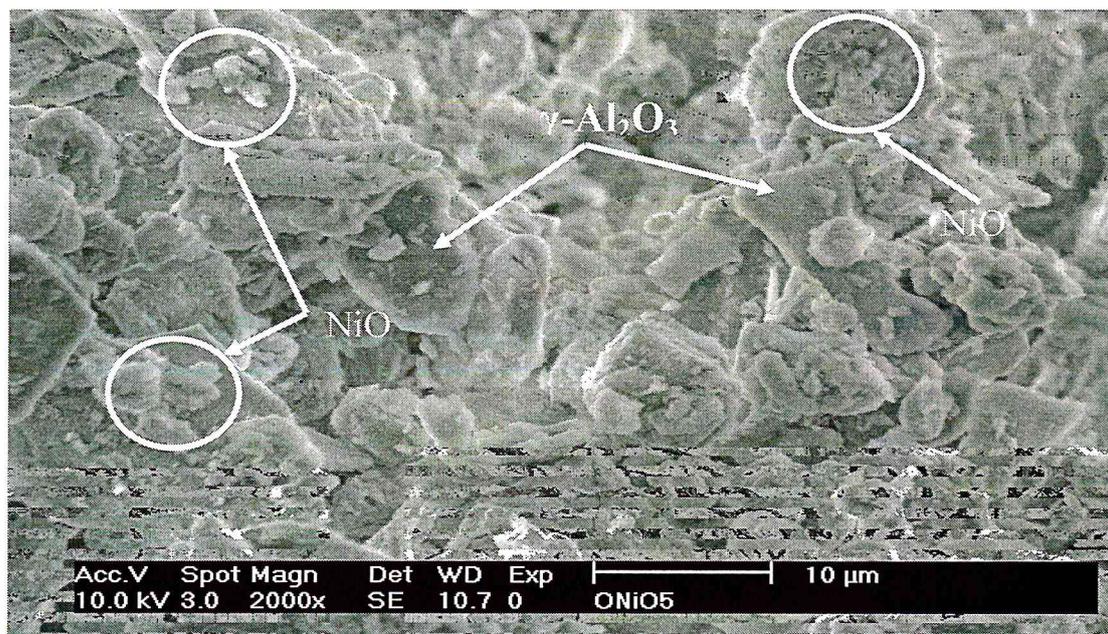


Figure 19 : Photo MEB du catalyseur NAS2.

Nous retrouvons différentes morphologies hétérogènes pour l'ensemble des solides catalytiques qui présentent des grains peu denses et très peu compacts. Des grains d'alumine-gamma sphériques et parfois en forme de bâtonnets apparaissent avec des diamètres hétérogènes (Figures 16, 17, 18 et 19). Ces derniers sont constitués eux-mêmes de petits grains de NiO dispersés et parfois sous forme d'agrégats (Figures 17, 18 et 19).

II.4.5/ Surface spécifique calculée selon l'isotherme BET

II.4.5.1/ Détermination des aires spécifiques des catalyseurs des séries NAC et NAS.

Les surfaces spécifiques de nos catalyseurs ont été déterminées par la méthode (BET). Les aires spécifiques des différents catalyseurs sont consignées dans le tableau 4.

Tableau 4: Aires spécifiques des catalyseurs des séries NAC et NAS.

Catalyseur	Aire BET ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$)
<u>Série NAC</u>	
NAC1	82,48
NAC2	83,82
NAC3	88,76
<u>Série NAS</u>	
NAS1	72,22
NAS2	91,35
NAS3	98,49
<u>$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$</u>	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	143

Comme attendu, l'aire du support est supérieure à $100 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$; résultat en bon accord avec les données de la littérature [4]. L'imprégnation du support par le nickel ainsi que la calcination à 700°C fait diminuer l'aire spécifique des catalyseurs. Elles restent toutefois appréciables et suffisantes pour une application catalytique dans la réaction de reformage du

de méthane à la vapeur d'eau. Contrairement à ce qui était attendu, l'aire spécifique ne dépend pas de la nature du sel précurseur. En effet, peu de changement sensible est enregistré lorsqu'on change la nature du sel précurseur. Par ailleurs, la préparation par imprégnations successives semble diminuer l'aire spécifique pour le catalyseur NAC1 où l'on note une chute de $10 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$. Ce résultat serait lié au dépôt de nickel à l'intérieur des pores de l'alumine, en relation probablement avec le nombre d'imprégnations (deux fois) ; résultat en bon accord avec les données de la littérature [13].

Référence Bibliographiques

- [1] L. Barthe, thèse de doctorat, Toulouse, France ,2007.
- [2] L. Hu, K.A. Boateng, J.M. Hill, J. Mol Cata, **259** (2006) 51.
- [3] N.Keghouche, S. Chettibi, F. Latreche, M.M. Bettahar, J. Belloni, J.L. Marignier, Rad. Phys. Chem., **74** (2005)185.
- [4] N. Salhi; Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, Alger 2006.
- [5] G.Sinquin thèse U.L.P Stasbourg , France,1998.
- [6] G. Socrates, J. Wiley, Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1980.
- [7] T.Mazari, Thèse de Doctorat, USTHB, Alger 2009.
- [8]P.Ganguly,G.Demazeau, J.M.Dance et P.Hagenmuller, Solid.State. Commun., **7**(1990)617.
- [9] R.Shiozaki, A.G.Andersen, T.Hayakawa, S.Hamakawa, K.Suzuki, M.Shimizu et K.Takchira., J.Chem. Sos. Faraday. Trans. I, **93**(1997)3235.
- [10] J.R.Rostrup-Nielsen, Catal. Today **18** (1993) 305.
- [11]H.R.Seog, Ki.J.Won, W.D.Sheng, S.B.Chan, Sang.PEon, J.Ind.Eng.Chem, N°5 **8**(2002)464.
- [12]B.Li, S.Kado, Y.Mukainakano, T.Miyazawa, T.Miyao, S.Naito, K.Okumura, K.Kunimori, K.Tomishige., J.Cata.**245**(2007)144.
- [13] P.H.Bolt, F.H.P.M. Habraken, J.W.Geus, J.Catal **151**(1995)300.

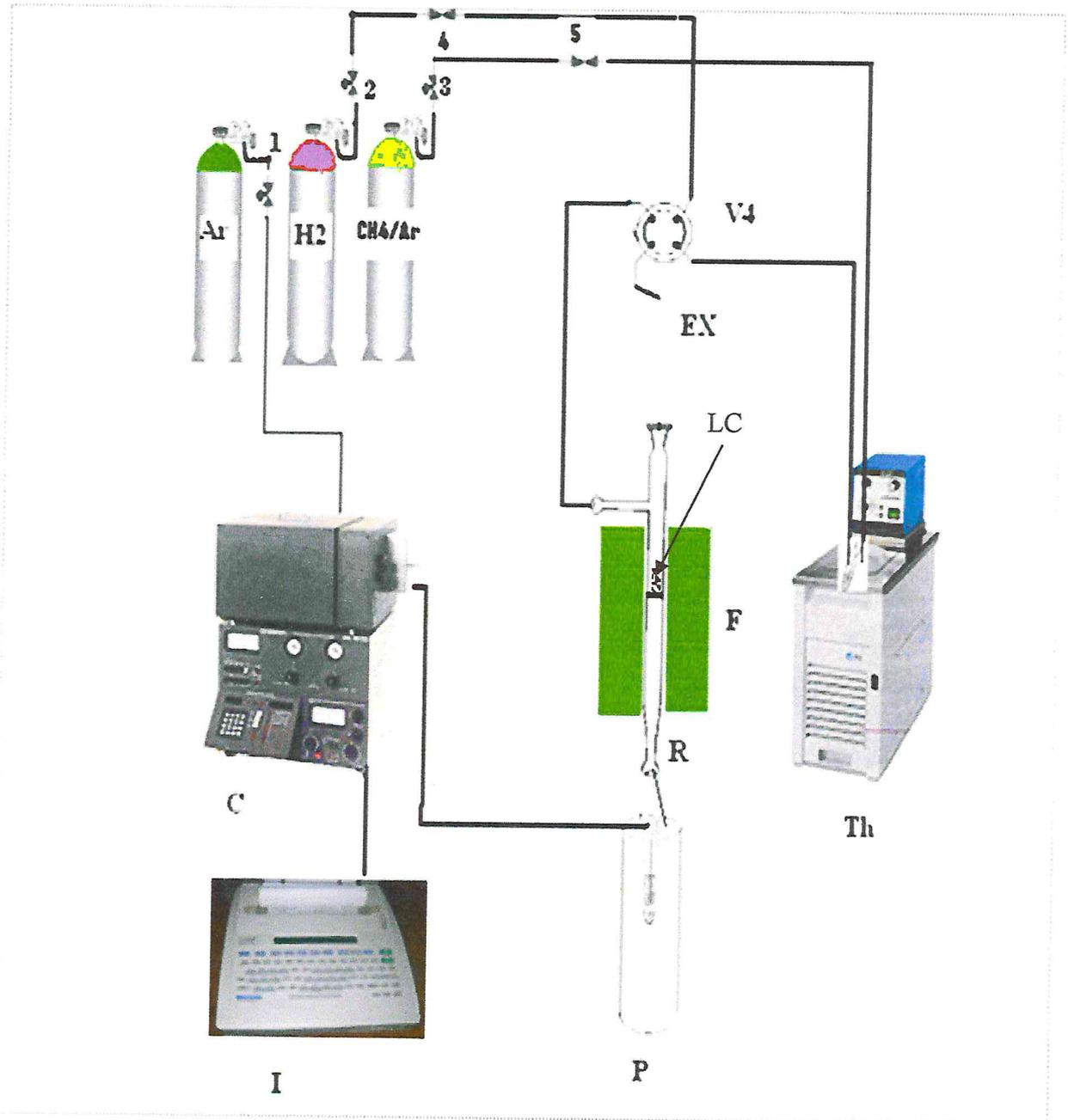
CHAPITRE III:
TESTS CATALYTIQUES

III.1/ Introduction

L'examen de la réaction de vaporeformage du méthane en gaz de synthèse (VRM) nous est apparue indispensable pour identifier et évaluer les paramètres clés de la réaction ainsi que ses conséquences sur l'évolution des systèmes catalytiques en cours de réaction.

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'une cordon chauffant.



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

Figure1: Schéma du test catalytique.

III.3/ Etalonnages chromatographiques

La chromatographie en phase gazeuse [C.P.G) 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 carbosieve en acier inoxydable de deux mètres de longueur (granulométrie 100 - 120 mesh) et de diamètre 1/8" selon les conditions suivantes [1]:

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 éviter l'arrivée de vapeur d'eau sur le détecteur TCD et gagner du temps entre les analyses successives.

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 », calculée par la relation suivante:

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

Où :

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

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

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 (mn)	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 ($C_{Ar} = 0,1772 \text{ W/m.K}$, $C_{CO_2} = 0,1700 \text{ W/m.K}$) (produit de la réaction).

III.5/ Etude quantitative des produits formés

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

III.5.1/ Calcul des taux de conversion (TTG)

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

$$\text{TTG} = \frac{n_{R \text{ entrant}} - n_{R \text{ sortant}}}{n_{R \text{ entrant}}} * 100$$

III.5.2/ Calcul des sélectivités en produit P

On appelle Sélectivité S_p d'un produit p, le rapport du nombre de moles du produit p formé sur le nombre de moles de CH_4 ayant réagis.

$$S_p = \frac{(n_{P \text{ former}} - n_{P \text{ initial}})}{(n_{R \text{ entrant}} - n_{R \text{ sortant}})} * \frac{\alpha_R}{\alpha_P} * 100 = \frac{(A_{P \text{ former}} - A_{P \text{ initial}}) * f_P}{A_{R \text{ entrant}} * f_R} * \frac{\alpha_R}{\alpha_P} * 100$$

Dans ces formules, nous avons utilisé les symboles suivants :

- $n_{R \text{ entrant}}$, $n_{R \text{ sortant}}$, $n_{P \text{ initial}}$ et $n_{P \text{ formé}}$: nombres de moles respectifs du réactif R entrant et sortant du réacteur, et ceux du produit P initialement présent et formé.
- α_R et α_P : coefficients stœchiométriques de R et P dans l'équation de la réaction.

III.6/ Conditions opératoires

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

- Masse du catalyseur: 0.100 g.
- Débit total du mélange réactionnel CH₄/Ar: 1,2 l/h (CH₄/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 H₂O/CH₄

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 (H₂O/CH₄=3) [2].

III.6.2/ Tests préliminaires

Nous avons réalisé des tests catalytiques préliminaires en fonction de la température afin de mettre en œuvre les conditions expérimentales que nous adopterons pour l'étude de la réaction CH₄/H₂O. Pour cela, nous avons vérifié que la réaction de craquage du méthane était bel et bien catalytique et que le nickel métallique constitue la phase active de la réaction. En

effet, aucune activité catalytique n'a été observée dans l'intervalle de température 500-700°C après passage du mélange CH₄/H₂O en présence du support γ -Al₂O₃ seul. De même, aucune activité catalytique n'a été observée en dessous de 500°C, ce qui montre que nos solides catalytiques ne sont pas actifs à basse température. Ce résultat confirme encore une fois que la réaction est bien endothermique et nécessite par conséquent des températures élevées de travail. Nous étudierons donc la réaction CH₄/H₂O dans un domaine de température 500°C-700°C.

III.6.3/ Etude de la mise en régime stationnaire des catalyseurs dans la réaction CH₄/H₂O

Afin de déterminer le temps nécessaire pour la mise en régime stationnaire de nos solides catalytiques, des essais préliminaires antérieurs ont été réalisés en fonction du temps à 500°C. Il a été montré que ce dernier est atteint au bout de 3 heures de travail. Au-delà, les solides catalytiques sont stables.

III.7/ Etude des catalyseurs 9% NiO/ γ -Al₂O₃ en réaction VRM

III.7.1/ Etude des catalyseurs des deux séries (NAC et NAS)

Nous avons étudié l'influence de la méthode de préparation pour les catalyseurs des deux séries NAC et NAS dans la réaction VRM dans le domaine de température 500°C à 700 °C. Les activités catalytiques ont été déterminées après mise en régime stationnaire des catalyseurs (5 heures de réaction). Aucune activité n'est observée au dessous de 500 °C.

A/ Conversions de CH₄ pour les deux séries

Les résultats de la conversion en CH₄ des deux séries de catalyseurs NAC et NAS sont reportés sur les figures 2, 3 et 4.

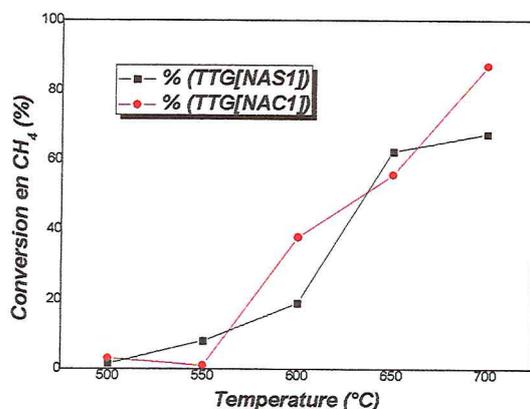


Figure 2 : Conversions en CH₄ en fonction de la température obtenue pour les catalyseurs NAC1 et NAS1.

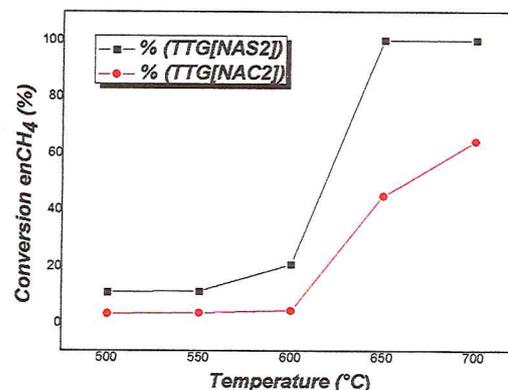


Figure 3 : Conversions en CH₄ en fonction de la température obtenue pour les catalyseurs NAC2 et NAS2.

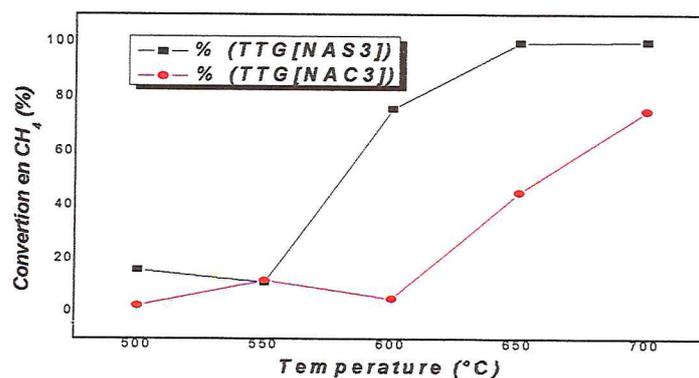


Figure 4 : Conversions en CH₄ en fonction de la température obtenue pour les catalyseurs NAC3 et NAS3.

Résultats et discussion

Les figures 2,3 et 4 montrent que la conversion en CH_4 est bien plus importante pour le catalyseur NAC1 que pour les catalyseurs NAC2 et NAC3 notamment aux hautes températures où l'on enregistre une conversion élevée. L'activité est négligeable à 500°C pour les trois échantillons NAC1, NAC2 et NAC3. Elle atteint 90% à 700°C pour NAC1 contre 65% pour NAC2 et 80% pour NAC3. La conversion en CH_4 est en général supérieure pour les catalyseurs de la série NAS par rapport aux catalyseurs de la série NAC avec quelques exceptions en fonction de la température (NAC1 et NAS1). A 650°C , le TTG_{CH_4} est toujours supérieur pour la série NAS.

Des résultats remarquables ($\text{TTG}=100\%$ à 700°C) ont été obtenus pour les catalyseurs NAS obtenus à partir de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ pour lesquels les particules métalliques de NiO doivent être le mieux dispersées par rapport aux autres catalyseurs. Cette forte dispersion confère au nickel une meilleure activité ainsi qu'une grande stabilité. Ce genre d'interactions est généralement observé dans le cas des catalyseurs de nickel inséré dans une structure définie et obtenus généralement aux hautes températures de calcination tels que: $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [3], LaNiO_3 [4,5] et NiAl_2O_4 [5].

B/ Sélectivités en CO pour les deux séries

Les résultats de la sélectivité en CO des deux séries de catalyseurs NAC et NAS sont reportés sur les figures 5, 6 et 7.

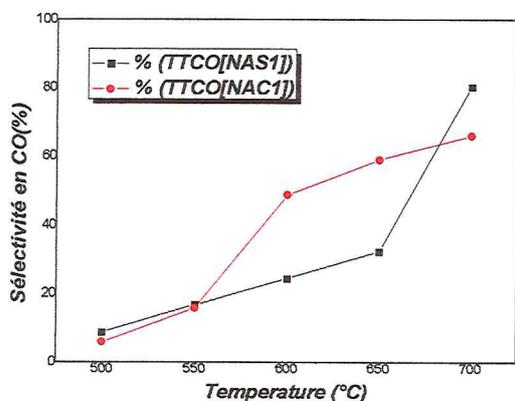


Figure 5 : Sélectivité en CO en fonction de la température obtenue pour les catalyseurs NAC1 et NAS1.

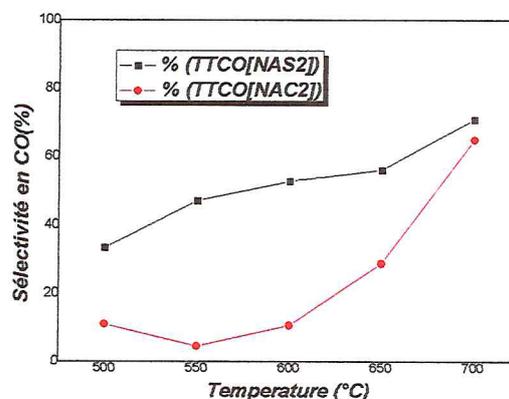


Figure 6 : Sélectivité en CO en fonction de la température obtenue pour les catalyseurs NAC2 et NAS2.

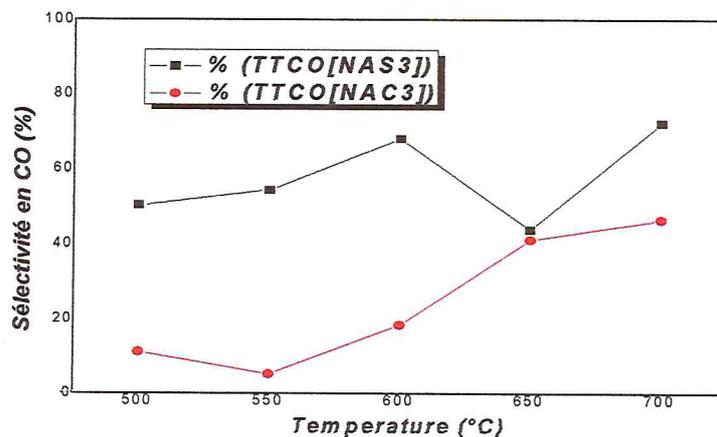


Figure 7 : Sélectivité en CO en fonction de la température obtenue pour les catalyseurs NAC3 et NAS3.

Résultats et discussion

La sélectivité en CO augmente avec la température pour les catalyseurs NAC1, NAC2 et NAC3 conformément aux données de la thermodynamique (CO est un produit de haute température). Des sélectivités appréciables ont été obtenus à 700°C notamment pour le catalyseur NAC1 où l'on enregistre une valeur de 70% contre 65% pour le catalyseur NAC2 et 50% pour le catalyseur NAC3.

Pour la série de catalyseurs NAS, la sélectivité en CO pour les catalyseurs NAS2 et NAS3 sont nettement supérieurs à leurs homologues NAC à toutes les températures de réaction. Pour le seul catalyseur NAS1 la sélectivité restent contrairement inférieurs jusqu'à 650°C par rapport à ceux de NAC1 pour augmenter brutalement à 80% à 700°C.

Les rapports H_2/CO obtenus pour les catalyseurs qui ont été préparés dans les deux séries sont représentés dans les figures 11,12 et 13

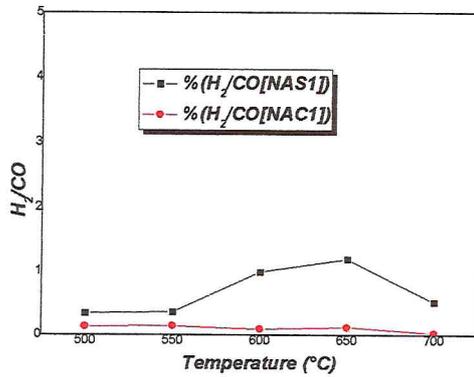


Figure 11 : Rappports H_2/CO en fonction de la température obtenus pour les catalyseurs NAC1 et NAS1.

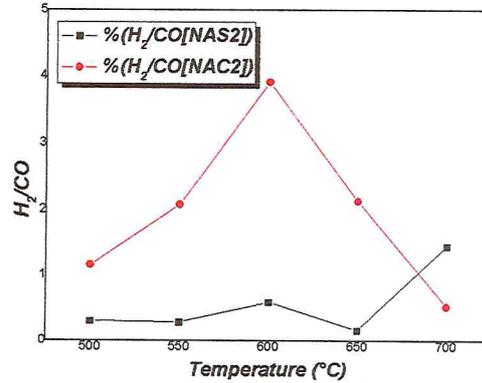


Figure 12 : Rappports H_2/CO en fonction de la température obtenus pour les catalyseurs NAC2 et NAS2.

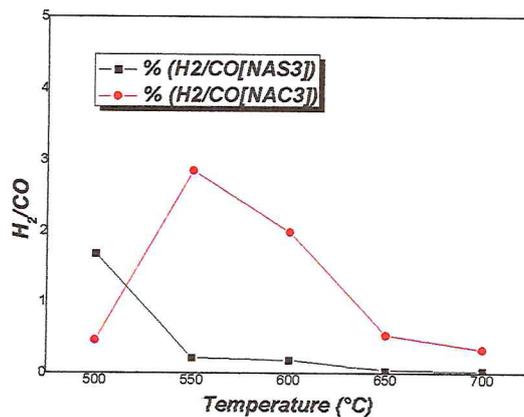
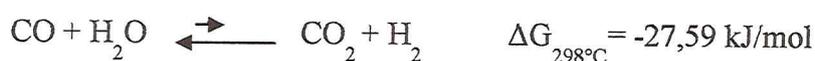
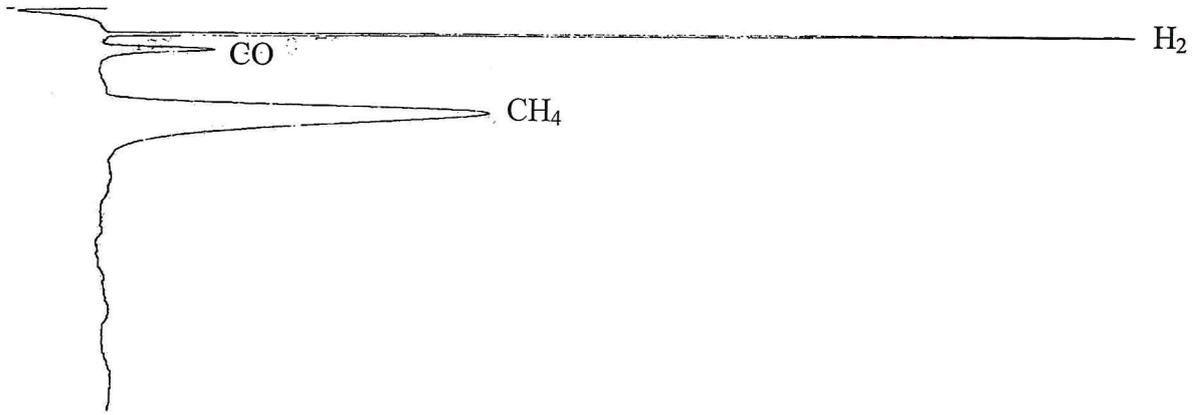


Figure 13 : Rappports H_2/CO en fonction de la température obtenus pour les catalyseurs NAC3 et NAS3.

Les rapports H_2/CO obtenus, faibles et inférieurs à 1 vers 700°C indiquent que la réaction de water gas shift est défavorisée dans ces conditions opératoires.



Chromatogramme de catalyseur NAS1 à T= 600°C



References Bibliographiques

- [1] P.Ganguly, G-Demazeau, J.M.Dance, P.Hagenuller, Sol. State Commun.**73** (1990) 617.
- [2] SS.Maluf.E.M.Assaf. Fuel **88**(2009) 1547-1553.
- [3] Hèlene Provendier, Thèse U.L.P., Stasbourg (1998).
- [4] C. Petit, A.Kiennemann, P.Chaumette, O.Clause. Brevet U.S.5447705 (1995) IFP.
- [5] N. Salhi; Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, Alger 2006.

CONCLUSION

Conclusion

L'objectif de ce travail était de mettre au point des systèmes catalytiques à base de nickel supporté sur alumine gamma stables et actifs dans la réaction du reformage du méthane à la vapeur d'eau, avec limitation de formation de coke.

- Des préparations par imprégnation classique et imprégnations successives ont permis la synthèse de systèmes 9%NiO/ γ -Al₂O₃ en faisant varier la nature du sel précurseur.
- L'étude par spectroscopie infra rouge du sel précurseur à base de nitrates de nickel dans une solution ammoniacale a montré que ces derniers évoluent totalement vers la formation d'un complexe intermédiaire stable [Ni(NH₃)₆]²⁺.
- Des phases pures de NiO, γ -Al₂O₃ et NiAl₂O₄ ont été obtenues quelque soit la méthode de préparation et quelque soit la nature du sel précurseur.
- Une pureté, une assez bonne homogénéité ainsi qu'une bonne dispersion de l'oxyde de nickel ont été observées par MEB.
- Des surfaces spécifiques supérieures à 70 m²/g_{cat} ont été obtenues pour l'ensemble des catalyseurs. L'aire BET ne dépend pas de la nature des sels précurseurs. La préparation par imprégnations successives diminue l'aire spécifique.

L'étude des systèmes 9%NiO/ γ -Al₂O₃ comme catalyseurs pour la réaction VRM en gaz de synthèse, nous a permis de distinguer des comportements catalytiques différents selon la méthode de préparation et la nature du gel du précurseur catalytique :

- Les catalyseurs sont suffisamment activés pour une température de réduction de 500°C.
- Des rendements en CO entre 40% et 80% ont été obtenus avec ces systèmes catalytiques.
- Les meilleures performances catalytiques (TTG) ont été obtenues avec les catalyseurs préparés par imprégnations successives notamment les catalyseurs NAS2 et NAS3 (100% à 700°C) comparés avec ceux obtenus par imprégnation simple.

- Les rapports H_2/CO obtenus, faibles et inférieurs à 1 vers $700^\circ C$ indiquent que la réaction de water gas shift est défavorisée dans ces conditions opératoires.
- Aucun dépôt de carbone n'a été observé en fin des essais catalytiques dans nos conditions opératoires.

En conclusion, la méthode de préparation par imprégnations successives permet de stabiliser les particules métalliques de nickel actives dans les conditions de réaction de reformage du méthane en gaz de synthèse. En effet, le nickel réduit issu de l'imprégnation successive présente une dispersion plus grande et une interaction plus forte avec le support alumine. Il conduit à de bonnes performances catalytiques et réduit considérablement le dépôt de coke.

Perspectives du travail

Cette étude a montré l'intérêt de l'utilisation de l'imprégnation successive par rapport à l'imprégnation classique pour l'obtention de systèmes $NiO/\gamma-Al_2O_3$ performants et stables pour l'activation du méthane en gaz de synthèse ($CO + H_2$). 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. Pour l'amélioration des rapport H_2/CO il est intéressant de modifier ces catalyseurs par l'ajout de dopants adéquats ou modifier la composition du mélange réactif.

ANNEXES

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 microscopie à balayage (MEB), 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
Acétate de nickel	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98%	Panreac
Ammoniac	NH_3	30%	Panreac
Gamma alumine	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	

III / Techniques de caractérisations

III.1/ Composition élémentaire des systèmes catalytiques

Cette technique permet de quantifier la composition du catalyseur. La composition élémentaire des phases oxydes des catalyseurs a été déterminée par absorption atomique sur un spectrophotomètre de type Perkin-Elmer. Elle est basée sur la propriété qu'ont les particules gazeuses d'absorber dans la région de la lumière visible et dans l'ultraviolet. En mesurant la quantité de lumière absorbée, il est possible de déterminer la teneur d'un élément dans un échantillon. Le spectromètre calcule l'absorbance (A) qui est une mesure de l'atténuation du rayonnement qui traverse l'échantillon :

$$A = \log (P_0/P) = \epsilon.b.C$$

P_0 : Puissance initiale des radiations.

P : Puissance finale des radiations.

ϵ : L'absorptivité molaire ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$).

b : Largeur du porte échantillon (cm).

C : Concentration (mol/l).

Pour effectuer l'analyse, les échantillons ont été dissout dans une solution contenant 20 ml d'acide nitrique concentré (HNO_3), puis transvasés dans une fiole jaugée à 100 ml d'eau bidistillée.

III.2/ 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 radiocristallographique de nos catalyseurs a été effectuée sur un diffractomètre de type Philips PW 1710.

III.3/ 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.4/ Microscopie électronique à balayage (MEB)

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

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

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

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

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

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

Avec :

$- \sigma$: l'aire de la section moyenne $\left\{ \begin{array}{l} S = \sigma N v_0 / A \\ \end{array} \right\}$ (16.2 Å²).

$- N$: 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 :

$$\frac{P}{v (P_0 - P)} = \frac{1}{v_0 C} + \frac{(C-1)}{v_0 C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

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} .

III.6/ Caractéristiques spécifiques de l'alumine gamma

Phase cristalline	Unité	Alumine Gamma
Aspect		Poudre blanche
Formule chimique		Al ₂ O ₃
Densité apparente	(g/cm ³)	0,2 - 0,5
Teneur en Al ₂ O ₃	(%)	93 - 98
Teneur en Na ₂ O	(%)	< 0,005
Teneur en SO ₄ ²⁻	(%)	-
Perte au feu	(%)	2 - 7

Surface spécifique BET	(m ² /g)	130 - 220
Volume poreux	(cm ³ /g)	0,3 - 2
Diamètre des pores	(Å)	50 - 300