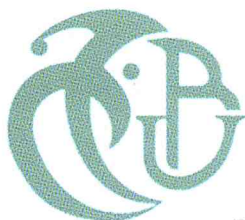


MA-540-97-1

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
 Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
 Université Saad Dahlab, Blida1



Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire de Fin d'Études en vue de l'obtention du Diplôme de MASTER

Spécialité: CHIMIE MOLECULAIRE DES COMPLEXES METALLIQUES

Option: CHIMIE ORGANIQUE

Par : M^{lle} BENSEMMANE NACHIDA

Thème

*Analyse et quantification du coke
 déposé sur un catalyseur industriel à
 base de nickel*



MA-540-97-1

Soutenu le 28/10/2015, devant le jury composé de :

Mr. M.ZOUIKRI	Maitre de Conférences	USDB1	Président
Mr. BOULAHOUACHE	Maitre-Assistant A	USDB1	Examinateur
M ^{me} SALHI	Professeur	USDB1	Directeur de mémoire

Remerciements

Je remercie tout d'abord Dieu tout-puissant de m'avoir donnée le courage et la patience de mener à terme ce travail.

Ce manuscrit a été réalisé au LPCMM, Faculté des sciences, Département de chimie de l'université de Blida, Sous la direction de Madame N.SALHI, Professeur à l'université de Blida 1.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame N.SALHI pour avoir dirigé mon travail avec un grand intérêt, pour avoir toujours été disponible pour discuter des problèmes rencontrés et des orientations à suivre. Je la remercie également pour l'aide scientifique précieuse et tous les conseils qu'elle a pu me fournir pendant la réalisation de ce mémoire, avec son enthousiasme et son dynamique.

Mes remerciements s'adressent également tout particulièrement à Monsieur A.BOULAHOUACHE, Chef de département de chimie à l'université de Blida 1 toujours ouvert à la discussion, pour sa disponibilité, ses conseils scientifiques efficaces qu'il m'a témoignés tout au long de la réalisation de ce mémoire ainsi que son regard objectif sur le sujet.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur R.BELAL, Professeur à l'université de Blida de m'avoir accueillie dans son laboratoire. Je le remercie pour ses précieux conseils.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur M.ZOUIKRI, Maître de conférences à l'U.S.D.B pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie encore une fois Monsieur A.BOULAHOUACHE, Maître-assistant A à l'U.S.D.B pour son aide efficace et ses précieux conseils qu'il m'a donné tout au long de mon cursus universitaire qui me fait l'honneur d'accepter de juger ce mémoire.

J'adresse mes remerciements à M^{lle} K.ELACHACH pour ses conseils et ces encouragements tout au long de mon travail.

Que mes amis de la promotion trouvent mes remerciements les plus sincères pour leur aide et leur soutien.

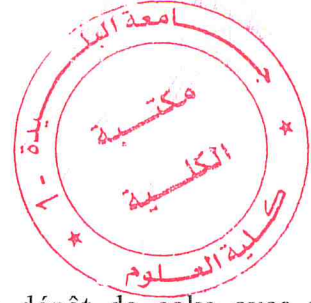
Je dédie ce travail :

A mon très cher père, paix à son âme, qui a toujours été là pour moi et qui m'a tout appris avec tout son amour et sa tendresse, ainsi qu'à ma très chère mère qui m'a toujours soutenue à tous les moments de la vie et qui m'a donné mes plus belles années avec amour et tendresse, m'a appris ce qu'est le courage et la force de se battre. Merci à eux deux pour leurs sacrifices et leur bonne éducation.

A mon très cher et brave frère qui veille toujours sur moi.

A ma famille et pour son soutien sans faille.

Résumé



Le présent travail a porté essentiellement sur l'étude du dépôt de coke avec un catalyseur 10%NiO/ α -Al₂O₃ industriel préparé par la méthode d'imprégnation et caractérisé par la suite, puis testé dans la réaction de vaporeformage du méthane pour l'obtention du gaz de synthèse (H₂ + CO). Ce dernier a été caractérisé par différentes techniques physico-chimiques telles que l'analyse élémentaire ou la spectroscopie d'absorption atomique (AAS), la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse de carbone par étude thermogravimétrique (ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Mots clés : Catalyseur, Nickel, Nickel métallique Ni⁰, Alumine alpha α -Al₂O₃, Vaporeformage du méthane, Dépôt de coke (carbone).



SUMMARY

The present work focused on the study of the coke deposit with a 10% NiO/ α -Al₂O₃ industrial catalyst prepared by the impregnation method then characterized and tested in the steam reforming reaction of methane for the production of synthesis gas (H₂ + CO). This last was characterized by different physico-chemical techniques such as elemental analysis or atomic absorption spectroscopy (AAS), infrared spectroscopy in Fourier transform (FTIR), the X-ray diffraction (XRD), the carbon analysis study by thermogravimetric (TGA) and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: Catalyst, Nickel, Nickel Metal Ni °, α -Al₂O₃ alpha alumina, steam reforming of methane, coke deposit (carbon).



Abréviations Usuelles

AAS : Spectroscopie l'absorption atomique.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

DBD : Décharge à Barrière Diélectrique.

DRX : Diffraction des rayons X.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

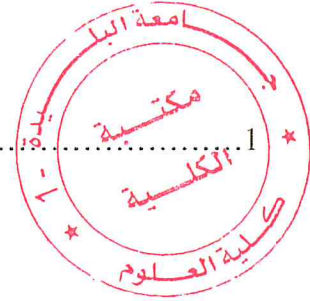
MSR : Steam reforming of méthane.

NTCs : Nanotubes de carbone.

PMO : Oxydation partielle du méthane.

VRM : Vaporeformage du méthane.

SOMMAIRE



Introduction Générale.	1
Références bibliographiques.	
Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Introduction	3
I. Généralités	3
II. L'hydrogène comme vecteur énergétique	3
<i>II.1- Introduction</i>	3
<i>II.2- Les caractéristiques de l'hydrogène</i>	4
<i>II.3- Production d'hydrogène à partir d'hydrocarbure</i>	4
<i>II.4- Les différentes voies de valorisation du gaz naturel</i>	4
III. Objectif	5
IV. Reformage du méthane	6
V. Propriétés fondamentales des catalyseurs	8
<i>V.1. Activité</i>	8
<i>V.2. Sélectivité</i>	9
<i>V.3. Stabilité</i>	9
VI. Paramètres influençant les propriétés des catalyseurs	10
<i>VI.1.Effet de l'ajout d'un métal actif (promoteur)</i>	10
<i>VI.2. Influence de la nature du support sur la stabilité des catalyseurs</i>	10
VII. Désactivation des catalyseurs	11
<i>VII.1. Désactivation par poison</i>	11
<i>VII.2. Désactivation par frittage</i>	12
<i>VII.3. Désactivation par interaction métal-support</i>	13
<i>VII.4. Désactivation par dépôt de coke</i>	13
Références Bibliographiques.	

CHAPITRE II : PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

I. Introduction.....	19
II. Procédé d'imprégnation par humide par voie humide.....	19
II.1. Imprégnation.....	19
II.2. Séchage.....	19
II.3. Calcination.....	20
III. Préparation des catalyseurs.....	20
III.1. Choix des précurseurs et des solutions utilisés.....	20
III.2. Choix du support.....	20
III.3. Préparation du catalyseur 10%NiO/ α -Al ₂ O ₃	21
III.3.1. Calcul de la masse du sel précurseur (Nitrates de nickel).....	21
III.3.2. Description des étapes de préparation.....	22
IV. Caractérisations du catalyseur 10%NiO/α-Al₂O₃ avant et après réactivité CH₄/H₂O	
IV.1. Caractérisation du catalyseur 10%NiO/ α -Al ₂ O ₃ avant réaction.....	24
IV.1.1. Détermination de la composition chimique par analyse élémentaire (Absorption Atomique).....	24
IV.1.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	27
IV.1.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	29
IV.1.4. Calcul de la taille des cristallites de NiO.....	31
IV.1.5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	32
IV.2. Caractérisation du catalyseur 10%Ni ⁰ / α -Al ₂ O ₃ industriel après réaction.....	34
IV.2.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	34
IV.2.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	36
IV.2.3. Calcul de la taille des particules de Nickel métallique Ni ⁰	37
IV.2.4. Analyse de carbone par étude thermogravimétrique (ATG).....	38
IV.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	42

V. Conclusion.....	43
---------------------------	-----------

Références Bibliographiques

CONCLUSION GENERALE.....	44
---------------------------------	-----------

ANNEXES : TECHNIQUES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

I. Introduction

II. Produits utilisés

III. Principes des méthodes de caractérisations utilisées pour l'identification des catalyseurs

III.1. La spectrométrie d'absorption atomique (AAS)

III.2. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

III.3. La Cristallographie aux rayons X (DRX)

III.4. La Microscopie électronique à balayage (MEB)

III.5. L'Analyse thermogravimétrique (ATG)



Introduction

Générale

Références Bibliographiques



INTRODUCTION GENERALE

Les prévisions énergétiques prévoient une augmentation de 50% à 300% de la production mondiale d'énergie d'ici 2050, pour une population passant de 6 à 9 milliards d'habitants. L'équation Energie-climat représente un défi majeur pour l'humanité : doubler la production d'énergie mondiale et réduire les émissions de CO₂.

La mise en place de ressources d'énergie alternatives (nucléaire, solaire, éolien, biomasse) sera difficile à mener : il s'agit en général de technologies complexes et encore très chères, et de sources d'énergie dont le potentielle est physiquement limité [1].

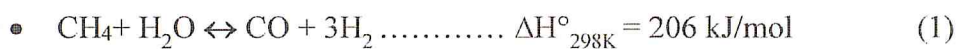
Le gaz naturel présente un des meilleurs compromis énergétique au regard du développement durable, par rapport aux autres sources d'énergie non renouvelables. En effet, il a un rôle à jouer dans la transition vers une société émettant peu de gaz à effet de serre.

L'une des voies de la valorisation du gaz naturel est sa transformation en gaz de synthèse (mélange H₂ + CO). En effet, ce gaz de synthèse est utilisé dans nombreuses applications, telles que la production de certains produits chimiques essentiellement le méthanol, la synthèse d'ammoniac, de fibre textiles, de l'acide acétique et du carburant liquide ainsi que dans le procédé (synthèse Fischer-Tropsch) [2, 3].

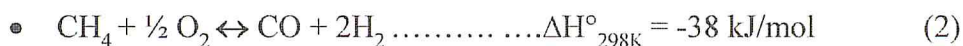
En effet, l'hydrogène est un agent chimique stratégique utilisé dans l'industrie des engrais azotés et en pétrochimie dans les réactions d'hydrogénation et de craquage. De plus, il alimentera dans un avenir très proche, les piles à combustible pour les véhicules propre du futur. C'est à la fois un réactif chimique et un vecteur énergétique de l'avenir.

Parmi les différentes pistes permettant la valorisation de gaz naturel on distingue la voie indirecte selon les différents procédés :

► Oxydation du méthane par la vapeur d'eau « steam reforming »:



► Oxydation partielle du méthane :



► Reformage du méthane par le dioxyde de carbone « dry reforming »:



Le reformage du méthane est généralement réalisé en présence de catalyseur à base de nickel et de métaux nobles [4, 5]. Les catalyseurs à base de nickel sont les plus actifs mais aussi les plus sensibles au dépôt de carbone. Leur stabilité semble dépendre remarquablement de la nature et de la composition du support. Pour des raisons économiques, le nickel supporté sur alumine est employé en industrie comme catalyseur de la réaction de reformage du méthane pour produire les gaz de synthèse.

Par ailleurs, la méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable pour l'activité et la stabilité catalytiques. Ces dernières années aimées, un grand intérêt est accordé à l'application de la technique d'imprégnation pour la préparation des catalyseurs car ce procédé est le plus utilisé dans l'industrie et le moins coûteux pour la production d'hydrogène à l'échelle industriel.

Ainsi, le but poursuivi dans le cadre de ce travail est la préparation des catalyseurs à base de nickel déposé sur l'alumine alpha, l'un frais et l'autre après réaction avec le méthane ou catalyseur « coké » pour la production du coke (en temps normal non désiré mais dans le cadre de notre étude le but est d'afin de le caractériser et de définir sa morphologie) ainsi que la production du gaz de synthèse via le reformage du méthane.

Le manuscrit issu de ce travail est composé de deux chapitres :

- ❖ Le premier chapitre constitue une revue bibliographique sur les catalyseurs et la réaction du vaporeformage du méthane ainsi que les caractéristiques influant dans l'amélioration et l'augmentation de la réactivité du catalyseur, les facteurs intervenant dans la désactivation des catalyseurs avec accentuation sur le mécanisme de dépôt de coke et les différentes formes de carbone.
- ❖ Le deuxième chapitre est consacré essentiellement sur l'étude du dépôt de coke avec un catalyseur industriel à 10%NiO/ α -Al₂O₃ préparé par la méthode d'imprégnation et caractérisé par la suite, puis testé dans la réaction de vaporeformage du méthane pour l'obtention du gaz de synthèse (H₂ +CO). Ce dernier a été caractérisé par différentes techniques physico-chimiques telles que l'analyse élémentaire ou la spectroscopie d'absorption atomique (AAS), la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse de carbone par étude thermogravimétrique (ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB).
- ❖ Nous terminerons ce travail par une conclusion.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Sylvain DAVID, Le défi énergétique. Institut de physique Nucléaire, 91406 Orsay.
- [2] H. Dong, Z. Shao, G. Xiong, J. Tong, S. Sheng, W. Yang, Catal. Today, 67 (2001) 3-13.
- [3] L. Chibane. Approche théorique pour l'étude d'un réacteur membranaire pour la production d'hydrogène. Application pour la réaction du vaporeformage et de l'oxydation du méthane, Thèse de Doctorat, UFAS, Sétif (2012).
- [4] K. Kouachi, S. Menad, A. Guenero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos et O. Cherifin, J. Soc. Alg. Chim. Vol. 19, N°2 (2009).
- [5] Maryain Safariamin Lucette, H. Tidahy, Edmond Abi-Aad, C. R. Chimie Vol. 12, N°6 (2009).



The page features a decorative graphic consisting of several overlapping circles in shades of blue and light blue, arranged in a descending pattern from the top right towards the bottom right. A thin, light blue line runs diagonally from the top left towards the bottom right, intersecting the circles. The background is white with a subtle texture.

ÉTUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

II. L'hydrogène comme vecteur énergétique

III. Objectif

IV. Vaporeformage du méthane

V. Propriétés fondamentales des catalyseurs

VI. Paramètres influençant les propriétés des catalyseurs

VII. Désactivation des catalyseurs

Références Bibliographiques

I- Introduction

Le contexte énergétique actuel est confronté à d'immenses défis : l'appauvrissement des réserves d'énergie fossiles, l'augmentation de la demande énergétique, la flambée des prix de l'énergie, une distribution inégale des sources d'énergie et le réchauffement de la planète en partie dû à l'émission de gaz à effet de serre [1]. Face à ces menaces, de nombreuses conventions et protocoles sur l'environnement ont été ratifiés par de nombreux pays ayant pour objectifs :

- ❖ La limitation des émissions de gaz à effet de serre (protocole de Kyoto, 1997).
- ❖ Le développement de nouvelles ressources telles que les énergies renouvelables et nucléaires (les réacteurs à eau pressurisée à moyen terme et la fusion à long terme).
- ❖ La valorisation des systèmes énergétiques (cogénération d'électricité et de chaleur).
- ❖ La réduction de la consommation énergétique (maîtrise de la demande d'électricité, MDE) [2].

Tous ces facteurs font qu'il est urgent de transformer notre secteur énergétique qui dépend principalement des combustibles fossiles, en un secteur tourné vers les énergies renouvelables et des technologies efficaces [3].

II- L'hydrogène comme vecteur énergétique

II.1. Introduction

Le thème de l'économie de l'hydrogène est devenu dans ces dernières années l'une des questions les plus débattues dans les milieux spécialisés de l'énergie. De nombreux ouvrages de vulgarisation scientifique ont vu le jour, citons l'ouvrage de Jeremy Rifkin « The Hydrogen Economy » [4] ou encore le numéro d'octobre 2002 de « La Recherche » [5], plusieurs dossiers dans le journal « Science et Vie » de février 2003 [6]. Ces propriétés physico-chimiques (tableau 1) et environnementales avantageuses font 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'utilisations 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 réagir avec l'oxygène pour libérer de l'énergie électrique et de la chaleur selon le procédé inverse de l'électrolyse de l'eau [7].

II.2. Les caractéristiques de l'hydrogène

L'hydrogène est un gaz très léger (masse volumique = 0,09 kg/m³, à 0°C) qui possède un pouvoir calorifique très élevé (33,3 kWh/kg, contre environ 14 kWh/kg pour le méthane). Il est inodore, incolore, non polluant. Il est très abondant sur terre, mais il n'existe pas à l'état naturel il doit donc être d'abord produit. Sa production est essentiellement effectuée par reformage catalytique d'hydrocarbures (principalement du gaz naturel). Une très faible proportion d'hydrogène est produite par électrolyse de l'eau [8].

II.3. Production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures

La production d'hydrogène à partir de carburants fossiles est aujourd'hui la plus répandue près de 96 %, et le gaz naturel est, de loin, la matière première la plus utilisée 48%, 30% du pétrole (la plupart du temps consommée dans les raffineries), 18% du charbon [9].

Le reformage du gaz naturel à la vapeur d'eau constitue le procédé le plus économique. On distingue quatre procédés : le Vaporeformage, l'oxydation partielle, le reformage autotherme et la Gazéification du charbon.

II.4. Les différentes voies de valorisation du gaz naturel

Le développement des procédés de transformation directe du gaz naturel en matière première de l'industrie pétrochimique ont 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% [10,11] et pour la transformation directe du méthane en méthanol [12,13] et formaldéhyde [14] les 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 ($H_2 + CO$) selon les différents procédés décrits dans le tableau 2 [15]. 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 ces dérivés (acétates

de vinyle, de cellulose...) et du carburant liquide (synthèse Fischer- Tropsch)...etc. En plus il est considéré comme l'une des énergies nouvelles et renouvelables en termes de développement des piles à combustibles et des centrales électriques.

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

Procédé	Réaction	$\Delta H_{25^\circ C}(\text{kJ/mol})$
Reformage sec	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	247
Vaporeformage	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	206
Oxy-reformage	$CH_4 + 1/2O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	-36
Reformage	$CH_4 + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-802
Autotherme	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	206

Les procédés les mieux maîtrisés et qui sont utilisés dans l'industrie, pour la production de l'hydrogène et du gaz de synthèse, sont le vaporeformage du méthane et le reformage autotherme.

Ces dernières années, une grande attention est accordée à la réaction de reformage sec du méthane (1) [16] vu l'intérêt écologique de cette réaction est la consommation de deux gaz (CH_4 et CO_2) responsables de l'effet de serre.

III. Objectif

L'objectif de notre travail est de préparer un catalyseur industriel à 10% $NiO/\alpha-Al_2O_3$ et de le caractériser après réactivité dans la réaction de vaporeformage du méthane afin d'étudier le phénomène de dépôt de carbone.

IV. Vaporeformage (Steam Reforming)

Le vaporeformage est le procédé le plus répandu dans la production d'hydrogène [Basile et coll. (2001)]. Le premier brevet faisant référence à la réaction, en présence d'un catalyseur à base de nickel, date de 1912 et la première unité industrielle a été mise en place au début des années 1930 à Baton Rouge en Louisiane (USA).

Au cours du vaporeformage, le méthane réagit avec de la vapeur d'eau (comme principal agent d'oxydation), avec un temps de contact de plusieurs secondes, sur un catalyseur, suivant la réaction (1), pour former l'hydrogène et le monoxyde de carbone. La réaction conduite dans les conditions stoechiométriques avec un rapport H₂/CO égal à 3 [17].



Il s'agit d'une technologie largement utilisée en vue de la production du méthanol mais aussi de la génération d'hydrogène. Ce dernier a par la suite des utilisations industrielles diverses et importantes, notamment pour les hydrotraitements dans les raffineries ou pour les unités de production d'ammoniac. Il est à signaler qu'à l'heure actuelle, la demande en hydrogène dans la plupart des pays industrialisés est en pleine croissance essentiellement pour son utilisation dans des procédés liés à la préservation de l'environnement (hydrotraitement). Le vaporeformage est suivi d'une deuxième étape dite réaction de Water-Gas-Shift (WGS) afin de transformer le CO en CO₂ avec une production supplémentaire d'hydrogène, selon la réaction (2) [17].



La combinaison des deux réactions (1) et (2) donne :



L'hydrogène est ensuite purifié par passage à travers d'un absorbeur qui permet l'élimination de tous les constituants autres que l'hydrogène.

La réaction de vaporeformage est une réaction très endothermique. Elle nécessite des conditions de températures assez élevées ($T > 800^\circ\text{C}$) afin de favoriser la formation d'H₂, par

rapport à CO et CO₂. Des pressions de travail assez fortes (10-40 bar) sont également employées industriellement [Leventa et coll. (2003)] [Chena et coll. (2007)] [Iulianelli et coll. (2010)].

L'utilisation d'un catalyseur approprié pourra en particulier réduire la température de fonctionnement du process [18]. Ce dernier contrôlera les mécanismes réactionnels et jouera donc un rôle dans l'équilibre entre les réactions de vaporeformage (**Figure 1**) [19].

Certains métaux nobles sont bien connus dans la littérature pour être actifs pour la réaction de vaporeformage du méthane. Les matériaux à base de Rh, Ru, Pd et Pt ont fait l'objet de nombreuses études [19, 20, 21]. Toutefois, le rhodium reste le métal le plus performant et diminue sensiblement la tendance à la désactivation par dépôt de coke [19, 22, 23]. Par ailleurs, les catalyseurs à base de métaux de transitions tel que Ni, Co et Fe supportés sont très actifs et sélectifs dans la réaction de vaporeformage du méthane. O.Tokunaga et Col. [24] ont classé les catalyseurs à base de ces métaux déposés sur l'alumine selon l'ordre décroissant de leur activité :



Le nickel reste le catalyseur par excellence des réactions de vaporeformage du méthane grâce à son activité comparable à celle des métaux nobles [19], sa disponibilité et de son prix relativement plus bas [25]. Toutefois, le problème majeur des catalyseurs à base de nickel est le dépôt de coke, qui influence négativement les performances catalytiques.

La figure 1 illustre parfaitement le principe de la réaction de vaporeformage du méthane ou SRM (Steam reforming of methane).

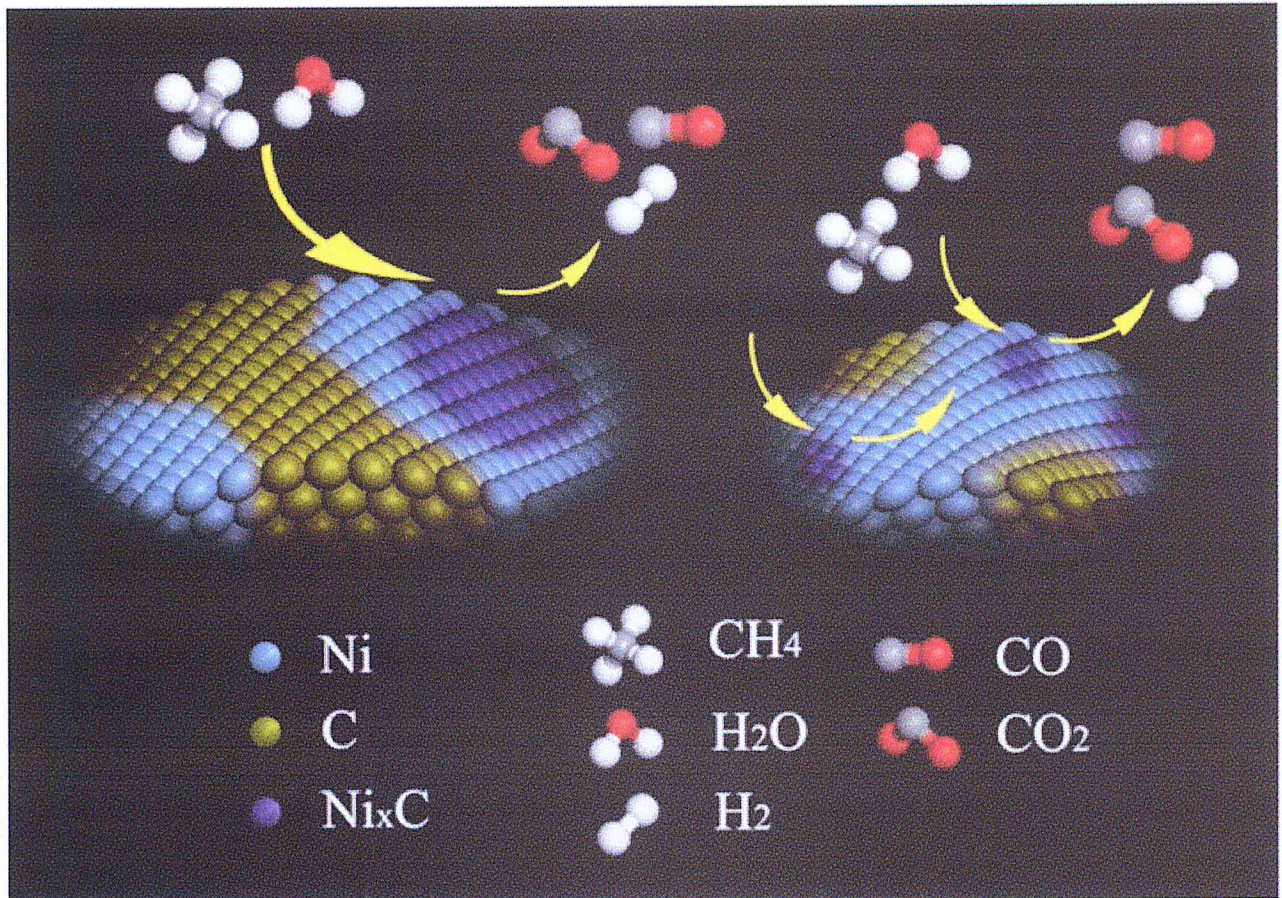


Figure 1: Représentation de la réaction de vaporeformage du méthane ou SRM (Steam reforming of methane) [19].

Aujourd'hui, de nombreux travaux sont consacrés à la recherche d'une combinaison promoteur et support afin de limiter les problèmes de désactivation par dépôt de carbone [17, 26, 27, 28].

D'autres métaux non nobles tels que le Mn [29], Cu [30], Re [31], Co et Fe [32,33] ont été utilisés avec une activité inférieure à celle des solides à base de Ni.

V. Propriétés fondamentales d'un catalyseur

V.1. Activité

La présence d'un catalyseur a pour but d'abaisser l'énergie d'activation en changeant le cheminement de la réaction tout en augmentant la constante de réaction [34, 35, 36, 37]. L'activité d'un catalyseur dépend de plusieurs facteurs: sa composition chimique, sa méthode de préparation, son état physique de surface et la température de travail.

Plus la température de seuil de travail d'un catalyseur est basse, plus l'activité est élevée. L'utilisation répétée d'un catalyseur diminue son activité jusqu'à l'empoisonnement. Les catalyseurs Ni/MgO montrent une activité et une sélectivité plus élevées à l'hydrogène que ceux à base de Co/MgO en raison de la basse tendance de Ni de s'oxyder pendant la réaction de reformage de l'éthanol [38]. Le catalyseur Ni/MgO préparé sous pression normale d'azote et calciné à 350°C présente une activité élevée [39], Parmi les métaux nobles supportés, le Rh est beaucoup plus actif que Pt, Pd et Ru [40]. Les conditions de réaction sont optimisées pour chaque catalyseur afin d'avoir la meilleure activité. Par exemple pour avoir une bonne activité pour le reformage de CH₄ par Ni/MgO co-précipité, les auteurs constatent que la température se situe entre 800 et 1000°C pendant 10h [41].

V.2. Sélectivité

Chaque catalyseur est conçu pour activer la vitesse d'une réaction précise. Il peut aussi activer d'autres réactions [42], mais il n'existe pas de catalyseur universel. En effet, un catalyseur actif dans une réaction, est tout à fait inactif dans une autre. À l'aide de réactions catalytiques sélectives, on peut diriger une réaction chimique en prenant un nouveau cheminement par création des composés intermédiaires. Si le catalyseur ne peut pas entrer en réaction avec les produits présents, on dit qu'il est inactif.

La sélectivité peut être améliorée en jouant soit sur la méthode de préparation, soit sur la nature et les caractéristiques du support [43], soit sur les conditions de réaction (rapport de concentration des réactifs, température) [44].

V.3. Stabilité

Ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inchangé. En réalité, les propriétés catalytiques évoluent pendant la réaction. Une bonne stabilité est caractérisée par une très lente évolution de ces propriétés. En outre, le catalyseur ne doit pas s'affecter rapidement devant l'attaque de l'agent actif et du support. Comme les catalyseurs travaillent généralement à haute température, ils perdent leur stabilité suite au frittage des cristallites du métal actif [45].



VI. Paramètres influençant les propriétés des catalyseurs

VI.1. Effet de l'ajout d'un métal actif (promoteur)

Pour obtenir des propriétés catalytiques satisfaisantes, il pourra être nécessaire de mélanger en proportions variables deux ou plusieurs composés (on a une coactivation). Une augmentation importante de l'activité de certains solides pourra être produite par l'adjonction de composés en très faibles proportions qui ne possèdent eux-mêmes aucune activité propre : ces corps sont appelés promoteurs. Ils peuvent être des composés fixés seulement en surface par combinaison chimique, mais le plus souvent l'état sous lequel ils sont liés au catalyseur de base ne pourra être précisé. Beaucoup de recherche se sont focalisées sur l'étude de l'effet des ajouts métalliques sur les catalyseurs basique NiO/Al₂O₃ dans les réactions de reformage du méthane.

Il est largement admis que les catalyseurs bimétalliques peuvent présenter une activité et une sélectivité supérieures ainsi qu'une résistance à la désactivation que les catalyseurs mono métalliques correspondants. Nous citons à titre d'exemple, la réaction de reformage du méthane qui a été réalisée avec des catalyseurs bimétallique Ni-Co ou Ni-Pt supportés sur alumine pour lesquels l'amélioration de l'activité et la stabilité des catalyseurs a été attribuée aux fortes interactions métal-métal et métal-support [46, 47, 48].

VI.2. Influence de la nature du support sur la stabilité des catalyseurs

Le choix du support est tout 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 [49].

Vance et al [50] ont étudié des catalyseurs à base de nickel sur différents support (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂) [19] dans la réaction de vaporeformage du méthane. Ils ont montré que le catalyseur Ni/TiO₂ présente les meilleures performances catalytique à savoir : activité catalytique élevée, grande stabilité et meilleure résistance au frittage et par conséquent au dépôt de coke. Par contre le catalyseur Ni/SiO₂ présente une faible activité catalytique. Les différences d'activité catalytique ont été reliées aux interactions électroniques entre le nickel et l'oxyde influençant les liaisons des espèces chimisorbées avec le support et donc leur réactivité. Ainsi, plus cette interaction est forte, plus l'activité spécifique du matériau serait importante.

Rostrap-Nielsen et coll. [51] ont étudié la réaction sur des métaux du groupe VIII déposés sur MgO. Ils ont constaté que le rhodium et le ruthénium sont plus actifs, sélectifs et résistants à la formation de coke. Ils ont établi le classement suivant : Ru > Rh > Ni, Ir > Pt > Pd.

Divers supports imprégnés au nickel ont été testés en SRM et l'ordre de l'activité catalytique suivant a été obtenu [52].



Il a été constaté que la structure du support a une importante influence sur l'activité catalytique du Ni dans la réaction de vaporeformage du méthane [53].

Les problèmes majeurs rencontrés pour les catalyseurs supportés, et en particulier à base de nickel, sont les phénomènes de frittage et l'espèce active qui favorisent la formation de carbone inactif qui constitue un poison pour le catalyseur et entraîne une perte d'activité.

VII. Désactivation des catalyseurs

Au cours de son fonctionnement, le catalyseur subit des altérations conduisant au blocage des centres actifs d'où leur disparition progressive. Cette désactivation est essentiellement due soit à la transformation structurale par agglomération et croissance des micro-cristallites de l'espèce catalytique, soit à un empoisonnement de la surface. En effet, le catalyseur peut être contaminé par des substances contenues dans la charge à traiter qui s'absorbent sur les sites actifs menant à une désactivation rapide du catalyseur. Le dépôt de coke dû à la formation de carbone pendant la réaction de dismutation, peut aussi étouffer le catalyseur.

VII.1. Désactivation par poison

Pendant les réactions de méthanation, d'hydrogénation et de steam-reforming (reformage à la vapeur), quelques produits comme les composés de sulfure, H₂S ou composés organiques tel que le thiophène, s'adsorbent sur les sites réactifs par chimisorption, peuvent causer l'empoisonnement du catalyseur [54]. Ces impuretés peuvent induire soit la formation de nouveaux composés [55]; soit un changement de structure géométrique et électronique de la surface d'adsorption [56]. L'empoisonnement dépend principalement des propriétés physico-chimiques des catalyseurs [57].

Les poisons de catalyseurs métalliques du groupe VIII-B (Fe, Ni, Pt, Pd,...) et I-B (Cu, Ag, Au) sont les molécules contenant des éléments du groupe V-A (N, P, As, Sb) et VI-A (O, S, Se, Te) [58]. Même les éléments non volatils, constituent des poisons permanents, tel que

l'arsenic, le plomb et le vanadium, et conduisent à la détérioration définitive du catalyseur. Le chlore et le bore présents dans la vapeur d'eau, constituent un empoisonnement temporaire.

L'empoisonnement peut également modifier la nature chimique des sites actifs pour la formation de nouveaux composés. On distingue le type de poison selon les propriétés concernées.

a). Sélectivité: Lorsque les poisons sont sélectifs quelques sites spécifiques sont concernés et non-sélectifs lorsque la chimisorption du poison se produit d'une façon uniforme sur des sites bien répartis.

b). Interaction poison/catalyseur: Les poisons sont les substances dont l'interaction avec les sites actifs est très forte et réversible et les inhibiteurs sont les substances faiblement et réversiblement adsorbés sur la surface du catalyseur.

c). Réversibilité: Les poisons réversibles sont faiblement adsorbés et la régénération du catalyseur se produit par enlèvement du poison des réactifs. C'est le cas, par exemple, des composés oxygénés tels que H₂O et CO_x pour les catalyseurs de synthèse d'ammoniac. Ceux-ci gênent l'adsorption de l'azote, et limitent l'activité du catalyseur. Ils peuvent être éliminés des réactifs. Ainsi la réduction par l'hydrogène détruit l'oxygène adsorbé. Cependant, l'oxydation brute par l'oxygène mène à un changement en volume qui n'est pas facile à inverser. C'est le cas des poisons irréversibles.

VII.2. Désactivation par frittage

Comme les catalyseurs travaillent à des températures élevées excédant 500°C, des phénomènes thermiques [59], tel que la migration, la diffusion. La dissociation et l'émission d'atomes métalliques, conduisent à leur coalescence. La diminution de la dispersion mène à la désactivation du catalyseur par perte de sites actifs. Ce phénomène est d'autant plus important que la température est haute [60]. L'ajout de certaines espèces telles que C, O, Ba, Ca, Ce et Ge limite la mobilité des atomes. En revanche, Pb, Bi, Cl, F et S favorisent la croissance des particules [61]. Ainsi la forme et la taille des cristallites [61], la rugosité du support, la taille des pores et les impuretés, affectent la stabilité vis-à-vis du frittage des particules métalliques.

Les oxydes de terres rares comme CeO₂ et La₂O₃ ont été suggérés pour fixer les atomes de métaux nobles par une interaction chimique forte et localisée dans les catalyseurs de pots d'échappement des véhicules à moteur [62]. Le palladium stabilise le platine dans une atmosphère contenant O₂, probablement en raison des interactions fortes de PdO avec les supports oxydes [63]. Les résultats obtenus dans le travail de Kan-Sen Chou et Yueh-Sheng Lai

[64], montrent que les effets contre l'agglomération dépendaient en grande partie de l'alcalin utilisé pour la promotion de la réaction de réduction à température ambiante.

VII.3. Désactivation par interaction métal-support

Le phénomène de l'interaction métal-support, découvert par Schwab et al. [65], et Tauster et al. [66], a donné naissance à plusieurs travaux suite à l'importance de ce phénomène [67]. Ces travaux montrent que deux effets, l'un négatif et l'autre positif, peuvent être produits par ce phénomène pour les catalyseurs à base de nickel supportés. Le premier est responsable de la perte du nickel sous forme active, due à la difficulté de réduction des composés d'interaction, par exemple dans le système de Ni/Al₂O₃ [68]. En effet, l'augmentation de l'interaction métal-support avec la température de calcination rend la réduction des catalyseurs difficile, conduisant à une diminution de l'activité catalytique. Le second effet est favorable à la stabilité du catalyseur et à la résistance au dépôt de coke ainsi qu'à la dispersion, qui est la caractéristique la plus importante pour un catalyseur.

VII.4. Désactivation par dépôt de coke

La formation de carbone peut entraîner une désactivation du système catalytique, réduisant ainsi les performances du catalyseur (activité et stabilité). Pour prévenir sa formation lors du vaporeformage du méthane, il est indispensable de choisir un système catalytique approprié et des conditions opératoires bien adaptées à cette réaction. En effet, le dépôt de carbone désactive le catalyseur par recouvrement des sites actifs empêchant ainsi la circulation des gaz et endommage le circuit aval par carburation [17] [Parizotto et coll. (2007)]. Le dépôt de carbone peut boucher aussi les réacteurs et interrompre un processus industriel s'il est de grande quantité [69] [Zhang et coll. (2010)].

Le dépôt de carbone est considéré comme un inconvénient majeur dans les réactions de reformage du méthane en hydrogène. Toutefois, la formation de carbone représente un objet d'étude pour plusieurs recherches menées sur la croissance des filaments de carbone et sur l'obtention de systèmes carbonés de formes particulières (feuilletés, nanotubes, etc.) [70, 71] [Nurunnabi et coll. (2007)] [Bermúdez et coll. (2010)].

Le plus important des processus industriels pour la fabrication du gaz de synthèse et l'hydrogène est le vapocraquage du méthane et des hydrocarbures légers [72]. Durant ces réactions à haute température (entre 500-700 K), des composés lourds se composent sur les centres actifs, conduisant à la désactivation du catalyseur et jusqu'à même bloquer le réacteur [72].

Habituellement, le carbone est considéré comme provenant de la dismutation de CO en C et CO₂, tandis que le coke est considéré comme venant de la décomposition ou de condensation des hydrocarbures.

La quantité et la structure du carbone produit, dépend de la vitesse du processus de dismutation de CO [73]. La structure des pores des catalyseurs de Ni/S (S= γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃, MgO, SiO₂), a permis d'aider à comprendre la fixation et la structure des dépôts de coke.

Pour les catalyseurs Ni/ γ -Al₂O₃ et Ni/ α -Al₂O₃, le diamètre des pores augmente après la réaction à la vapeur dû à la formation de C de structure poreuse, tandis que pour Ni/MgO et Ni/SiO₂, il se forme un carbone non poreux. Celui-ci bloque les pores de ces catalyseurs, et conduit à la diminution du volume du système catalytique. Dans Ni/MgO, la distance entre les particules de nickel et le carbone est très proche, car tous les deux sont à la surface du support, tandis que dans Ni/SiO₂, Ni/ γ -Al₂O₃ et Ni/ α -Al₂O₃ les particules métalliques occupent les pores internes du support alors que C occupe des sites de surface, la distance entre eux est très grande [74].

Plusieurs travaux sont destinés à l'étude détaillée du mécanisme de dépôt de coke [75]. La nature, la quantité et la distribution de dépôt de coke peuvent être connus par plusieurs techniques, IR [76], TEM, SEM, EDX, TG-DTA.

D'après l'article récent de Y. Zhang, et al. [19], leurs recherches ont porté sur la diminution du dépôt de carbone dans la réaction de vaporeformage du méthane sur catalyseur Ni/SiO₂. Cette recherche est basée sur la préparation de deux types de catalyseurs Ni/SiO₂-C, dont la taille du nickel est grande, et Ni/SiO₂-DBD ayant subi un traitement par DBD (Décharge à Barrière Diélectrique) et qui a pour conséquence de rendre la taille des particules de nickel beaucoup plus petite. Leur étude a mis en relief le mécanisme de dépôt de coke en fonction de la taille des particules de Nickel, schématisé ci-dessous:

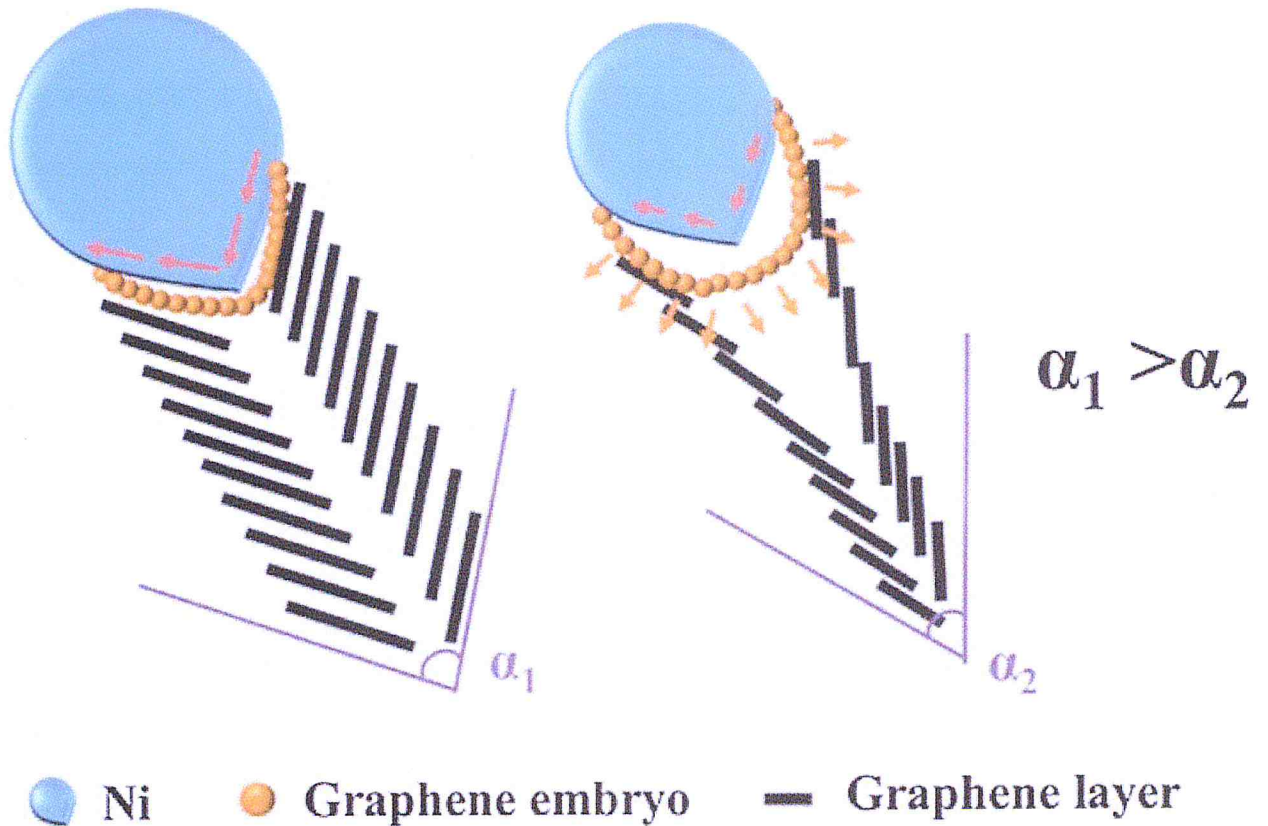


Figure 2: Schéma mettant en évidence le mécanisme de réaction du dépôt de coke [19].

L'explication du mécanisme du dépôt de coke est liée à la grande rapidité de décomposition du méthane ainsi que la grande taille des particules de nickel qui font que l'étape d'écoulement devient rapide et ne donne pas assez de temps aux embryons de graphène de croître, donnant une petite courbure aplatie qui permet aux couches d'embryons de graphène de pouvoir se superposer les unes sur les autres donnant un grand angle α_1 . Contrairement à la lenteur de décomposition du méthane ainsi que la petite taille des particules de nickel qui conduisent à une étape d'écoulement plus lente donnant suffisamment de temps à l'embryon de graphène de grandir et d'augmenter la taille de ses expansions, donnant une grande courbure qui ne laisse pas le temps aux couches d'embryons de graphène de se superposer les unes sur les autres et vont glisser entre elles en avant donnant lieu à un petit angle α_2 .

Pour donner au catalyseur une longue durée de vie, le dépôt de coke doit être éliminé ou au moins minimisé par les moyens suivants:

- ❖ La régénération qui s'effectue par combustion ménagée et qui transforme les dépôts en gaz, CO, gaz carbonique et vapeur d'eau.
- ❖ L'incorporation des substances alcalines par différents moyens.
- ❖ L'augmentation du rapport H_2O/CH_4 .
- ❖ La fabrication de catalyseurs actifs à de basses températures.

Dans les travaux de Cavallaro et al. [77], [78], des résultats obtenus indiquent clairement que l'agglomération du métal et la formation de coke sont les principaux problèmes qu'il faut résoudre. Parmi plusieurs catalyseurs étudiés, ceux de Ni/support ont donné une bonne performance dans les réactions de production d'hydrogène avec le moins de formation de coke.

❖ *Différentes formes de carbone et de coke*

Les définitions de carbone et coke sont quelque peu arbitraires et reliées par rapport à leur origine. Le carbone est typiquement un produit de la réaction de Boudouard, alors que le coke est produit par la décomposition ou la condensation d'hydrocarbures à la surface des catalyseurs et est constitué d'hydrocarbures lourds polymérisés et le carbone graphite.

Les formes du coke peuvent aller d'hydrocarbures [79] [Bartholomew] à masse moléculaire élevée à des carbones primaires, tels que le graphite, en fonction des conditions dans lesquelles le coke a été formé et vieilli.

Différents types de carbone et de coke ayant des morphologies et des réactivités différentes sont formés lors de ces réactions. Par exemple, le monoxyde de carbone (CO) est dissocié sur le nickel métallique pour former C_α (forme adsorbée de carbone atomique), C_α peut alors réagir en C_β (film polymérique de carbone). Les formes amorphes de carbone, les plus réactives formées à basse température (c-à-d. C_α et C_β), sont converties au cours du temps et à haute température en formes moins réactives telles que les formes graphitiques [80] [Swierczynski et coll. (2008)].

Il faut aussi préciser que les différentes formes de carbone peuvent être à l'origine ou non de la perte d'activité catalytique. Par exemple, à basse température (<300-375°C) les films polymères condensés ou carbone- β et à haute température (> 650°C) les films de carbone graphitique encapsulent les surfaces métalliques des catalyseurs de méthanation et de vaporeformage [80] [Swierczynski (2008)]. La désactivation des catalyseurs de vaporeformage à haute température (500-900°C) peut être causée par la précipitation de carbone atomique (carbure) dissous dans les couches superficielles de Ni.

Dans la gamme de température intermédiaire comprise entre 375°C et 650°C, des filaments de carbone sont formés. Les filaments sont couramment constitués de plans de graphites plus ou moins désordonnés formant des empilements coniques ou des tubes concentriques (figure 3).

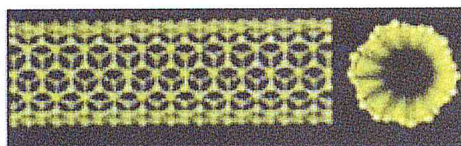


Figure 3: *Illustration schématique de structure possible d'une monocouche de Graphite.*

Le diamètre des filaments est déterminé par le diamètre des particules catalytiques à partir desquelles ils croissent [81] [Helveg et coll. (2004)]. Ce type de carbone est observé sur plusieurs catalyseurs (ex : Ni/Olivine) [80] [Swierczynski et coll. (2008)].

La formation de carbone apparaît essentiellement dans les réactions de vaporeformage et de reformage à sec [82] [Li Y. et coll. (2008)]. Alors que la plupart des études n'observent pas ou ne mentionnent pas la formation de carbone lors de l'oxydation partielle du méthane. Claridge et coll. (1993) [83] font part d'une vitesse de formation de

carbone élevée avec un catalyseur Ni/Al₂O₃ et supérieure à celle observée pour Ru, Rh et Pt supportés sur l'alumine. Cependant, la teneur en métal est de 1% pour Ru, Rh et Pt, mais malheureusement non précisée pour Ni provenant d'un catalyseur industriel: la seule composition donnée pour l'un des catalyseurs au nickel est 58% de Ni sur de la silice. Une comparaison significative des différents métaux semble donc difficile à établir. Par contre, il est bien connu qu'en vaporeformage et en reformage à sec du méthane, le nickel favorise la formation de carbone sous différentes formes (feuillets, nanotubes, whiskers, etc.), ce qui explique que de nombreuses études faites sur le dépôt de carbone et la formation des filaments de carbone s'effectuent sur le nickel [84 , 85] [Matsumura et Nakamori (2004)] [Zhai et coll. (2010)].

Dans le cas du vaporeformage du méthane, on cherchera à éviter le dépôt de carbone produit par la décomposition du méthane (réaction (1)) et la réaction de boudouard (réaction (2)). La vapeur d'eau joue un rôle favorable par les réactions (3) et (4) qui exprime le potentiel de gazéification par la vapeur d'eau du carbone déposé sur le catalyseur.



Une étude de Zhang et coll. (2007) [86] a évalué la variation des constantes d'équilibre pour les réactions impliquées ((1), (2), (3) et (4)) en fonction de la température. Ces auteurs ont constaté que la constante d'équilibre de la réaction de décomposition de CH₄ (réaction (1)) augmente considérablement avec l'augmentation de la température de réaction. Ainsi, la conversion élevée du méthane est favorisée à haute température. Les deux autres réactions de dépôt de carbone (réaction de Boudouard et la réaction inverse de gazéification du carbone, sont exothermiques et thermodynamiquement défavorables à des températures élevées.

De part le nombre de réactions à envisager dans un système alimenté par du gaz naturel, cette étude thermodynamique montre l'étendue et la complexité du problème pour déterminer les gammes de températures et de pressions à optimales, afin d'éviter l'apparition des réactions parasites [87] [Swann et coll.].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Sarah Marniesse et Ewa Filipiak ; Lutte contre l'effet de serre Enjeux & Débats Agence Française de Développement 2003.
- [2] K. Kouachi, S. Menad, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos et O. Cherifi J.Soc.Alg.Chim. Vol 19, N°2 (2009) .
- [3] Maryam Safariamin Lucette H. Tidahy, Edmond Abi-Aad, Stéphane Siffert, Antoine Abouka, C. R. Chimie vol 12, N°6 (2009) 1-6.
- [4] J Rifkin, the Hydrogen Economy: The Creation of the World-Wide Energy Web and the Redistribution of Power on Earth. Penguin Putnam éd, 2002.
- [5] C. Michaut, La pile à hydrogène. La Recherche, 2002.
- [6] Le pétrole et après ? Science et Vie, 1025, 2003.
- [7] M. Boutonnet, S. Logdberg, E.E. Svensson, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 265, 207 (2007).
- [8] Appleby A.J., J. power sources, 37, n°1-2, 1992.
- [9] Stéphane His, IFP, L'Hydrogène, vecteur énergétique du futur ?, 2003.
- [10] J. A. Labinger et K. C. Ott, J. Phys. Chem., 91, 2682 (1987).
- [11] J. H. Lunsford, Angew. Chem, Int. Ed. Engl., 34, 970 (1995).
- [12] H. D. Gesser, N. R. Hunter et C. B. Prakash, Chem. Rev., 85, 235 (1985).
- [13] V. A. Durante, D. W. Walker, S. M. Gussow, J. E. Lyons, U. S. Patent No. 4,918,249, to Sun Refining and Marketing Company, (1990).
- [14] K. Otsuka, T. Komatsu, K. Jinno, Y. Uragami et A. Morikawa, Proc. 9th Int. Congr. Catal, eds. M. J. Philips and M. Ternan; Chemical Institute of Canada, Ottawa, (1988).
- [15] A. P. E. York, T. Xiao et M. L. H. Green, Topics in Catalysis, 22(2003).



- [16] Maryam Safariamin, Lucette H. Tidahy, Edmond Abi-Aad, Stéphane Siffert, Antoine Abouka, C. R. Chimie vol 12, N°6 (2009).
- [17] N.V. Parizotto, K.O Rocha, S. Damyanova, F.B Passos, D. Zanchet, C.M.P. Marques, J.M.C Bueno, Alumina-supported Ni Catalysts modified with silver for the steam reforming of methane : Effect of Ag on the control of coke formation, Applied catalysis A: General 330 (2007) 12-22.
- [18] S.D. Angeli, Fotis.G. Pilitsis, Angeliki A. Lemonidou, Methane steam reforming at low temperature : Effect of light alkanes presence on coke formation, Catal. Today (2014).
- [19] Y. Zhang, W. Wang, Z. Wang, X. Zhou, Z. Wang, C.J. Liu, Steam reforming of methane over Ni/SiO₂ catalyst with enhanced coke resistance at low steam to methane ratio, Catal. Today (2015).
- [20] M.F. Mark, W.F. Maier, Journal of catalysis, 164 (1996) 122-130.
- [21] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, Nature, 352 (1991) 225-226.
- [22] C. Tsang, J.B. Claridge, M.L.H. Green, Catal. Today, (1995) 3.
- [23] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham et A.T. Ashcroft, Catal.Lett 13 (1992) 417.
- [24] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, M.L.H. Green, P.D.F. Nature 352 (1991).
- [25] F. Pompeo, D. Gazzoli, N. Nichio, Stability improvements of Ni/ α -Al₂O₃ catalysts to obtain hydrogen from methane reforming, International J. of Hydrogen Energy 34 (2009) 2260-2268.
- [26] Z. Alipour, M. Rezaei, F. Meshkani, Effect of Ni loadings on the activity and coke formation of MgO-modified Ni/Al₂O₃ nanocatalyst in dry reforming of methane. Journal of Energy chemistry 23(2014) 633-638.
- [27] Z. Alipour, M. Rezaei, F. Meshkani, Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane, J. Ind. Eng. Chem. (2013).
-



- [28] I.H. Son, S.J. Lee, I.Y. Song, W.S. Jeon, I. Jung, D.J. Yun, D.W. Jeong, J.O. Shim, W.J. Jang, H.S. Roh, Study on coke formation over Ni/ γ -Al₂O₃, Co-Ni/ γ -Al₂O₃ and Mg-Co-Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Fuel* 136 (2014) 194-200.
- [29] S.R. Mirzabekova, A.K. Mamedov, V.S. Aliev, O.V. Krylov, *Kinet. Catal.* 33(1999).
- [30] M.C.J. Bradford, M.A. Vanice, *Catal. Rev-Sci. Eng.* 41(1999)1.
- [31] J.B. Claridge, M.L.H. Green, S.C. Tsang, *Catal. Today* 21(1994)455.
- [32] K. Anasli, X. Li, K.F.L. Jimoto, Y. Koyama, Sakurama, N. Kometani, Y. Yonezawa, *Catal. Today* 84 (2003) 27.
- [33] Anna R.S. Darujati and William J. Thomson, *Chem. Eng. Sci.*, 61(13) (2006).
- [34] Anna R.S. Darujati and William J. Thomson, *Appl. Catal. A Gen.l*, 296(2) (2005).
- [35] J. Michalik, N. Azuma, J. Sadlo, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 99. 4679. (1995).
- [36] J. Juan-Juan, M.C. Román-Martínez, M.J. Illán-Gómez, *Applied Catalysis A: General* 264 (2004) 169–174.
- [37] J. F. Le page, « catalyse de contact », Ed. Technip (1978).
- [38] S. Freni a, S. Cavallaro b, N. Mondello a, L. Spadaro a, F. Frusteri, *Catalysis Communications* 4 (2003) 259– 268.
- [39] Bo-Qing Xu., Jun-Mei Wei, Hai-Yan Wang, Ke-Qiang Sun, Qi-Ming Zhu, *Catalysis Today* 68 (2001) 217– 225.
- [40] D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal.: B* 43 (2003) 345–354.
- [41] A.M.Gadalla, M.E.sommer, *J.Am.Soc.* 72 (1989) 638 et O.Yamazaki, T.Nozaki, K.Omata, K.Fujimoto, *Chem.lett.* (1992) 1952.
- [42] C.E.Chitour, « chimie des surfaces et catalyse », Ed. OPU. (1981).
- [43] Bo-Qing Xu., Jun-Mei Wei, Hai-Yan Wang, Ke-Qiang Sun, Qi-Ming Zhu, *Catalysis Today* 68 (2001) 217– 225.
-



- [44] José Comas, Fernando Mariño, Miguel Laborde, Norma Amadeo, *Chemical Engineering Journal* 98 (2004) 61–68.
- [45] J. Juan-Juan, M.C. Román-Martínez, M.J. Illán-Gómez, *Applied Catalysis A: General* 264 (2004) 169–174.
- [46] Al-Fatesh, A. Suppression of carbon formation in CH₄-CO₂ reforming by addition of Sr into bimetallic Ni-Co/Al₂O₃ catalyst. *J. of King Saud University- Engineering Sciences* (2013).
- [47] D.H. Kim, J.S. Kang, Y.J. Lee, N.K. Park, Y.C. KIM, S.I. Hong and D.J. Moon, *Catal. Today* 136 (2008) 228-234.
- [48] J.S. Choi, K.I. Moon, Y.G. Kim, J.S. Lee, C.H. Trimm, *Catal. Lett.* 52 (1998) 43.
- [49] 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.
- [50] C.K. Vancen C.H. Bartholomew, *Appl. Catal.* (1983) 169-177.
- [51] J.R. Rostrop-Nilsen, J.H. Bak-Hansen, *J. Catal.* 144 (1993).
- [52] K. Ikkour, Thèse de magister, UMMTO, Tizi Ouzou (2004).
- [53] E. Ambroise, Thèse de doctorat « Production embarquée d'hydrogène par Reformage catalytique des hydrocarbures », Strasbourg (2010).
- [54] J. Oudar, *J. Catal. Rev-Sci. Eng.* 22, 171(1980).
- [55] J.R. Rostrup-Neielson, dans « Progress in catalysis déactivation » . Eds. J.L. Figueiredo, Nighoft Martinus Publisher, the Hogue, P209 (1981).
- [56] C.H. Bortholomew, dans « catalyst deactivation » (B. Delmon et G. Froment. Eds), p81. Elsevier, Amsterdam 1987.
- [57] Aguinaga, M.Montes et J.M. Asua, *J.Chem. Tech. Biotechnol.* 51(1991) 369-381.
- [58] E.B. Maxted, *Adv. Catal.* 3 (1951)129.



- [59] A. Y. Stakheev, L. M. Kustov, *Applied Catalysis A : General* (1999) 3-35], [P. Forzatti, L. Lietti, *Catalysis today* (1999), 52 : 2-3 : 165-181.
- [60] P. Forzatti, L. Lietti, *Catalysis today* (1999), 52 : 2-3 : 165-181.
- [61] J. P. Frank, G. Martino, « progress in catalyst deactivation » , NATO Advances study institute Serie E, Vol. 54, Nijhoff, Boston, 1982, p. 355.
- [62] J. Chen, R.M. Heck, & R.J. Farrauto, *Catal. Today*, 1992, 11 (4), 517. (1992).
- [63] J. W. Geus, G. C. Kuczynski , *Mat. Sci. Res*, Plenum Press, New York, 10. 29. (1975).
- [64] Kan-Sen Chou, Yueh-Sheng Lai, *Material chemistry and physics*, volume 83, issue 1,15 January 2004, Pages 82-88.
- [65] J. M. Schwab, *Advan. Catal.* 27, 1(1978).
- [66] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. T. K. Baker, J. A. Hosely, *Science*, 211 (1981) p.1121-1125.
- [67] W. Shaobin, G. Q. M. Lu, *Applied catalysis B : Enverimental* 19(1998)267-277.
- [68] Y-G. Chen et J. Ren, *Catalysis letters* 29 (1994) 39-48.
- [69] Zhang J., Zhang X., Chen Z., Li L., *Energy* 35 (2010) 3103-3108.
- [70] Nurunnabi M., Mukainakano Y., Kado S., Miyao T., Naito S., Okumura K., Kunimori K., Tomishige K., *Applied Catalysis A: General* 325 (2007) 154–162.
- [71] Bermúdez J.M., Fidalgo B., Arenillas A., Menéndez J. A., *Fuel* 89 (2010) 2897–2902.
- [72] M. V. Twigg, *Catalyst Handbook*, 2nd Ed. Manson, London (1994).
- [73] J. G. Mac Carty, H. Wise, *J. Catal.* 57 (1979) 406.
- [74] M. J. C. Bradford, M. A. Vannice, *Apolied Catalysis* : 142 (1996) 73.
- [75] C. H. Bartholomew, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 24, 67. (1982).
- [76] P. E. Eberly, *J. Phys. Chem.*, 71, 1717. (1967).
- [77] S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri, *Appl. Catal. A: General* 249 (2003) 119–128.



- [78] S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri, *Catal. Commun.* 4 (2003) 259–268.
- [79] Bartholomew C.H., *Applied Catalysis A General* 212 (2001) 17–60.
- [80] Swierczynski D., Courson C., Kiennemann A., *Chemical Engineering and Processing* 47 (2008) 508–513.
- [81] Helveg S., López-Cartes C., Sehested J.S., Hansen P.L., Clausen B.S., Rostrup-Nielsen J.R., Abild-Pedersen F., Nørskov J.K., *Nature* 303 (2004) 511.
- [82] Li Y., Wang Y., Zhang X., Mi Z., *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2507–2514.
- [83] Claridge J.B., Green M.L.H., Tsang S.C., York A.P.E., Ashcroft A.T., Battle P.D., *Catalysis Letters* 21 (1993) 123–131.
- [84] Matsumura Y., Nakamori T., *Applied Catalysis A: General* 258 (2004) 107–114.
- [85] Zhai X., Ding S., Liu Z., Jin Y., Cheng Y., *International Journal of Hydrogen Energy* (2010) 1–8.
- [86] Zhang J., Wang H., Dalai A. K., *Journal of Catalysis* 249 (2007) 300–310.
- [87] Swann H. M., Kroll V.C.H., Martin G.A., Mirodatos C., *Catalysis Today* 21 (1994) 571–578.



The page features a decorative graphic consisting of three overlapping circles in shades of blue and white, arranged in a descending sequence from top-right to bottom-right. A thin yellow vertical line runs along the left edge of the page. Two thin grey lines intersect at the top-left corner, forming a large 'V' shape that frames the text.

Partie

Expérimentale

Préparation et caractérisation des catalyseurs

Conclusion Générale

Références Bibliographiques

PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

I. Introduction

II. Procédé d'imprégnation par humide par voie humide

III. Préparation du catalyseur industriel à 10% avant réaction NiO/ α -Al₂O₃

IV. Caractérisations du catalyseur 10%NiO/ α -Al₂O₃ avant et après réactivité CH₄/H₂O

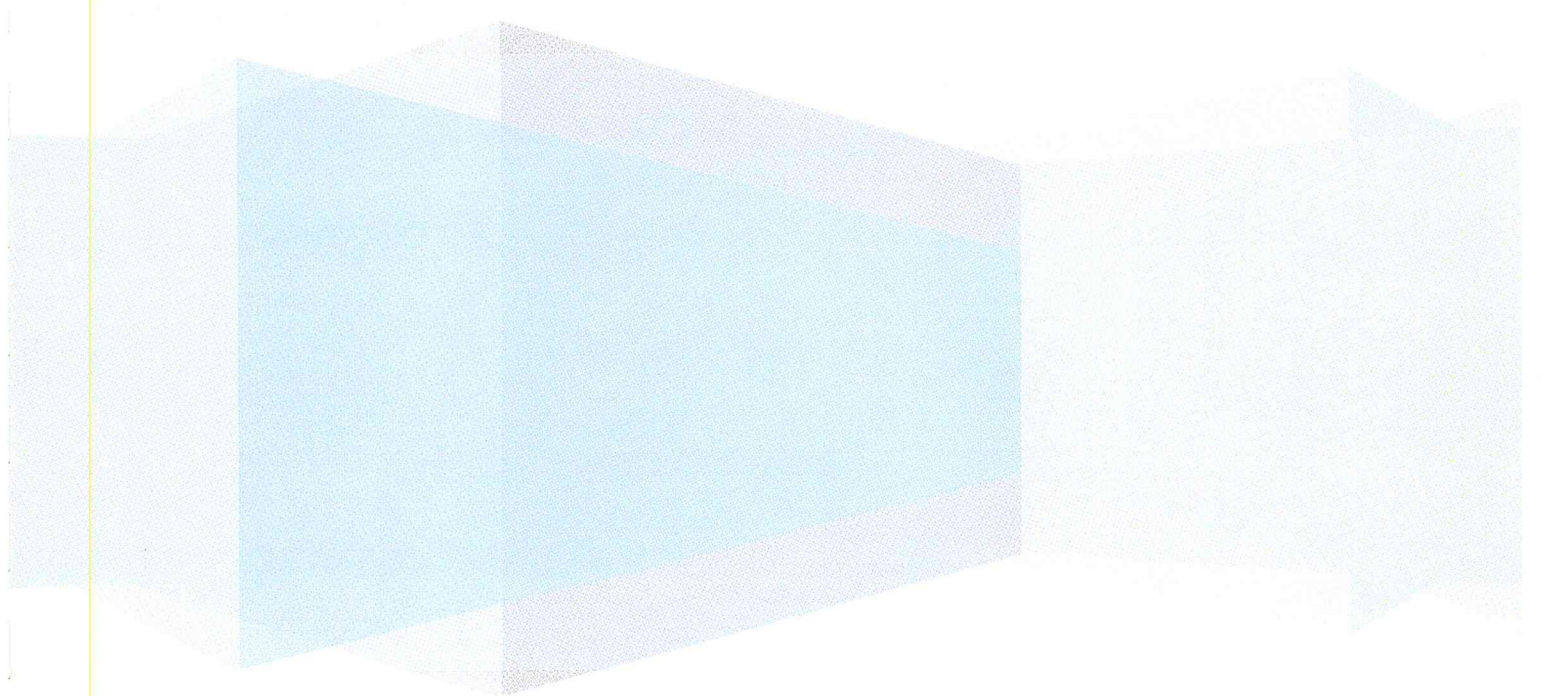
IV.1. Détermination de la composition chimique du catalyseur avant réaction 10%NiO/ α -Al₂O₃ par analyse élémentaire (Spectroscopie d'Absorption Atomique)

IV.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) effectuée pour les deux catalyseurs avant réaction NiO/ α -Al₂O₃ et après réaction Ni⁰/ α -Al₂O₃

IV.3. Diffraction des rayons X (DRX) pour les catalyseurs avant réaction 10%NiO/ α -Al₂O₃ et après réaction 10%Ni⁰/ α -Al₂O₃

IV.4. Analyse de carbone par étude thermogravimétrique (ATG) du catalyseur après réaction 10%Ni⁰/ α -Al₂O₃

IV.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) du catalyseur avant réaction 10%NiO/ α -Al₂O₃ et après réaction 10%Ni⁰/ α -Al₂O₃



I. 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. En effet, la méthode de préparation permet d'accéder à une structure, une texture et ou une morphologie particulière du catalyseur.

Notre choix s'est porté sur la méthode de préparation par imprégnation humide.

II. Procédé d'imprégnation par voie humide

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

Cette technique de synthèse est composée de plusieurs opérations unitaires qui sont :

- ❖ L'imprégnation,
- ❖ Le séchage,
- ❖ La calcination.

Chacune de ces étapes est détaillée ci-après.

II.1. Imprégnation

Cette étape consiste à mettre en contact la solution des sels précurseurs de la phase active (nitrates, carbonates, sulfates...) avec le support pour permettre au métal de s'introduire dans les pores de celui-ci.

Afin d'avoir une préparation homogène de la phase active, la solution des sels précurseurs est ajoutée par petites quantités.

Cette opération est suivie d'un séchage et d'une calcination. Chacune de ces étapes à son importance sur la texture du catalyseur.

II.2. Séchage

Cette opération 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.3. Calcination

Cette opération 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 conduit à un frittage du métal et/ou du support, ce qui a pour conséquence une diminution de la surface spécifique et donc de l'activité du catalyseur [2].

III. Préparation des catalyseurs

III.1. Choix des précurseurs et des solutions utilisés

Nous avons utilisé les solutions suivantes pour préparer notre catalyseur

❖ *Précurseur métallique:*

Nitrate de nickel hexa hydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pureté 98%).

❖ *Solution utilisée:*

Eau bidistillée (H_2O).

III.2. Choix du support

Nous avons choisi l'alumine alpha (**Figure1**) comme support pour préparer notre catalyseur. En raison de ses propriétés physico-chimiques très variées, l'alumine- α est largement utilisée dans l'industrie des céramiques, des réfractaires, des abrasifs et dans la catalyse notamment dans le raffinage du pétrole ou de l'industrie pétrochimique en tant que support et composé actif. C'est un matériau très stable et très résistant. Il est classé juste après le diamant en termes de dureté et de stabilité à haute température de travail.



Figure 1: Représentation de l'alumine selon Lewis

III.3. Préparation du catalyseur 10%NiO/ α -Al₂O₃

III.3.1 Calcul de la masse du sel précurseur (Nitrates de nickel)

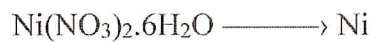
La masse de nickel nécessaire pour obtenir un pourcentage massique de 10% est de :

$$10\text{g de catalyseur} \longrightarrow 100\%$$

$$m_{\text{Ni}} \longrightarrow 10\%$$

$$m_{\text{Ni}} = 1\text{g}$$

Cette masse correspond à une masse de nitrate de nickel Ni(NO₃)₂.6H₂O égale à :



$$290.7\text{g} \longrightarrow 58.7\text{g}$$

$$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \longrightarrow 1\text{g}$$

$$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 4.95\text{g}$$

La masse du support prise est de

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10 - m_{\text{Ni}} = 9\text{g}$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 9\text{g}$$

III.3.2. Description des étapes de préparation

La masse de nitrate de nickel hexahydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été dissoute dans un volume d'eau sous agitation à froid. A la masse du support préalablement mouillé avec l'eau bidistillée, est ajoutée une solution aqueuse de sel métallique ; nitrate de nickel hexa hydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, goutte à goutte, sous agitation permanente et un léger chauffage (plaque chauffante à 80°C) jusqu'à formation d'une pâte. Cette dernière est ensuite séchée au bain de sable jusqu'à évaporation à sec, tout en agitant afin de s'assurer de l'homogénéité du solide obtenu. Il est à signaler que cette opération est très importante voir primordiale afin d'avoir une dispersion homogène et uniforme des particules de nickel.

Cette opération de séchage à sec est suivie d'un séchage à l'étuve thermostatée à 80°C pendant une nuit. Enfin, la poudre recueillie est calcinée dans un four à 700°C pendant 6 heures avec une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et un pallier de 2 heures à 700°C .

La figure 2 représente le mode opératoire détaillé de la synthèse du catalyseur $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

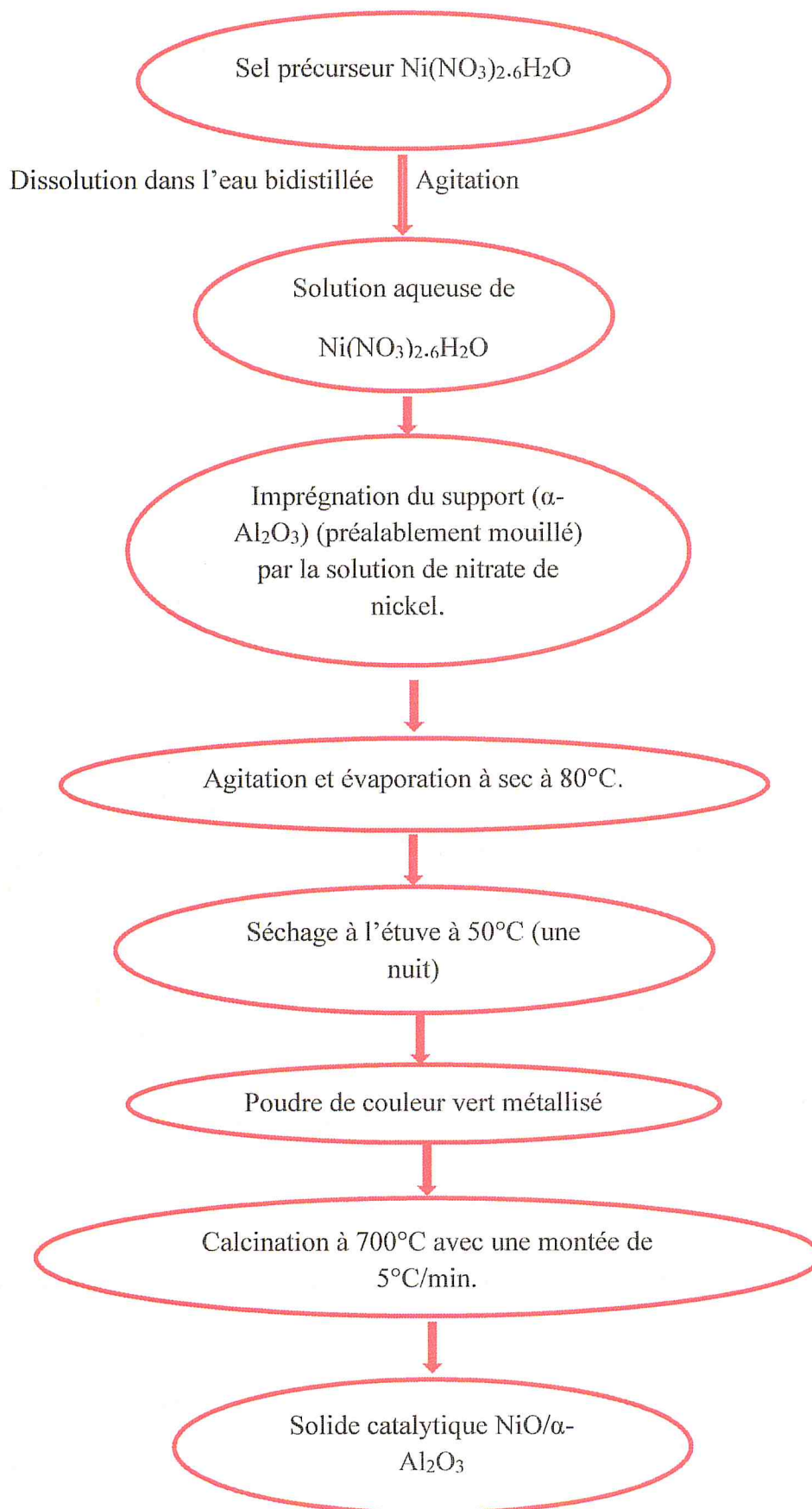


Figure 2: Protocole opératoire de préparation du catalyseur 10% NiO/α-Al₂O₃

IV. Caractérisations du catalyseur 10%NiO/ α -Al₂O₃ avant et après réactivité CH₄/H₂O

Dans cette partie, nous exposons les principaux résultats de caractérisations physico-chimiques obtenus avec l'échantillon avant et après réaction par différentes méthodes telles que :

- 1- L'Absorption atomique (AA) (analyse chimique)
- 2- La spectroscopie infrarouge (FTIR)
- 3- La diffraction des rayons X (DRX)
- 4- La taille des particules
- 5- L'analyse thermogravimétrique (ATG)
- 6- La microscopie électronique à balayage (MEB).

IV.1. Caractérisation du catalyseur 10%NiO/ α -Al₂O₃ avant réaction

IV.1.1. Détermination de la composition chimique par analyse élémentaire (Absorption Atomique)

La détermination de la composition chimique élémentaire de notre catalyseur a été effectuée par absorption atomique sur un appareil de type SHIMADZU-AA 7000.

Pour préparer l'échantillon à analyser, on procède dans un premier temps à la dissolution de notre catalyseur dans l'acide nitrique.

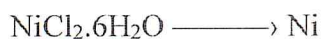
a- Préparation des solutions étalons:

Pour cela, nous avons procédé de la manière suivante :

- Pesée de 0.060732g de nitrate de nickel Ni(NO₃)₂.6H₂O (voir les calculs ci-après).
- Dissolution de 0.060732g de nitrate de nickel Ni(NO₃)₂.6H₂O dans une fiole d'un demi litre ou 500 ml d'eau distillée pour obtenir une solution A à 30 ppm de concentration.

- Dilution de 85, 80, 75, 70 ml de la solution A dans des fioles de 100 ml pour obtenir des concentrations respectives de 27 ppm, 20 ppm, 15 ppm et 10,5 ppm.

Calcul de la masse de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la solution mère à 30 ppm :



$$237.71\text{g} \longrightarrow 58.7\text{g}$$

$$m_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \longrightarrow 1\text{mg} (10^{-3}\text{g})$$

$$m_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 4.0488 \cdot 10^{-3}\text{g}$$

Pour obtenir une concentration de 30 ppm :

$$4.0488 \cdot 10^{-3}\text{g} \longrightarrow 1 \text{ ppm}$$

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \longrightarrow 30 \text{ ppm}$$

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.1214\text{g} \text{ que l'on dissout dans 1 litre d'eau distillée.}$$

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.060732\text{g} \text{ que l'on dissout dans } \frac{1}{2} \text{ litre (500 ml) d'eau distillée.}$$

b- Préparation des solutions à partir du catalyseur:

Nous avons réalisé les étapes suivantes

- Pesée de 0.1g de catalyseur.
- Dissolution de 0.1g de catalyseur dans 20 ml d'acide nitrique puis transvasé dans une fiole jaugée dans laquelle nous avons complété le volume d'eau bidistillée à 100 ml
- Filtration de la solution.

La figure 3 représente la courbe d'étalonnage relative aux différentes concentrations de nickel.

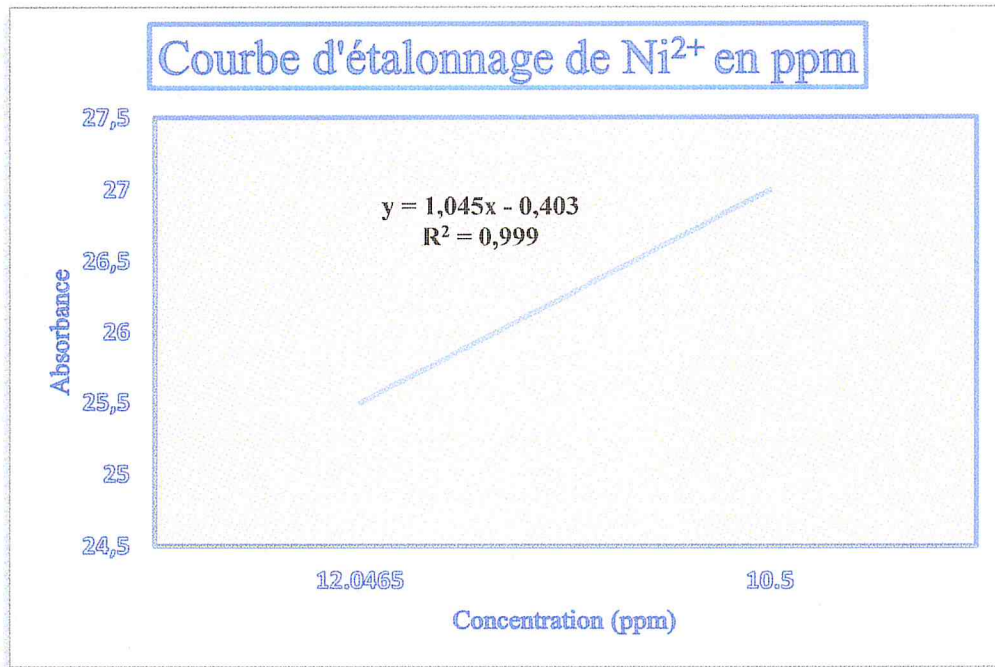


Figure 3: Courbe d'étalonnage de Ni²⁺ en ppm.

❖ *Calcul du taux en pourcentage de nickel Ni présent dans le catalyseur avant réaction NiO/ α -Al₂O₃*

Le calcul du %Ni dans le catalyseur 10%NiO/ α -Al₂O₃ est détaillé comme suit :

$$[\text{Ni}] = 97.30 \text{ ppm}, (1\text{ppm} = 1\text{mg/l})$$

$$97.30\text{mg} \longrightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$m_{\text{Ni}} \longrightarrow 100 \text{ ml}$$

$$m_{\text{Ni}} = 9.730\text{mg}$$

$$\text{Ni}\% = (9.730 \cdot 10^{-3}) / 0.1 \cdot 100$$

$$\text{Ni} = 9.73\%$$

L'analyse de la composition élémentaire en nickel obtenue par spectroscopie d'absorption atomique est détaillée dans le tableau 1.

Tableau 1: Composition massique élémentaire en nickel

Catalyseur	%Ni théorique	%Ni expérimental
10%NiO/ α -Al ₂ O ₃	10	9,73

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la teneur en Nickel est relativement proche à celle fixée théoriquement lors de la préparation du solide. Ce résultat confirme le contrôle de l'opération d'hydrolyse.

IV.1.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. En catalyse, cette technique permet d'identifier les groupes structuraux à la surface du solide. Pour cette analyse, nous avons utilisé un spectromètre à Transformée de Fourier type JASCO 4100-FTIR. Les échantillons ont été pastillés dans du KBr anhydre à raison de 0,010g de catalyseur pour 0,25g de KBr.

Le spectre IR du catalyseur 10%NiO/ α -Al₂O₃ est représenté dans la figure ci-dessous.

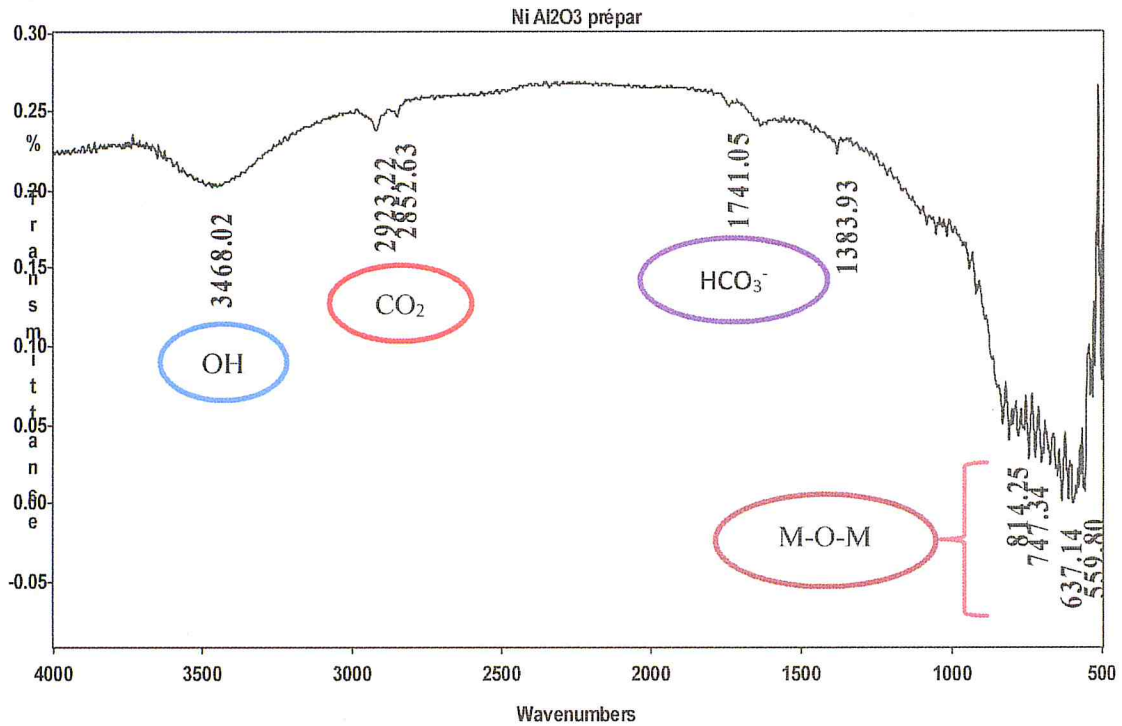


Figure 4: Spectre FTIR du catalyseur 10%NiO/ α -Al₂O₃

On observe sur le spectre les bandes d'absorption suivantes :

- ❖ Une bande large de vibration apparaît dans le domaine (3400-3660) cm^{-1} caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (OH) [3-4].
- ❖ Les petites bandes apparaissant à 1632 cm^{-1} et 1634 cm^{-1} indiquent la présence des espèces hydrogencarbonates HCO_3^- provenant du CO_2 de l'air [3].
- ❖ Des bandes situées à 2354-2861 cm^{-1} sont attribuables au dioxyde de carbone (CO_2 de l'air).
- ❖ A 1384 cm^{-1} , apparaît une bande de vibration qui pourrait être attribuée aux ions nitrates (NO_3^-) non décomposés au cours de la calcination généralement située dans le domaine (1410-1340 cm^{-1}) [5].
- ❖ Une bande qui apparait aux longueurs d'onde 600 cm^{-1} et entre 450 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} , serait liée aux modes de vibration d'élongation des liaisons M-OM et Al-O-M (Ni-O, Ni=O et Ni-O-Ni) [6].

IV.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a pour but principal d'identifier les phases cristallines du système catalytique [9, 10]. Les analyses ont été effectuées avec un appareil de type BRUKER, PHASER D2.

Les résultats de l'analyse radiocristallographique de l'échantillon 10%NiO/ α -Al₂O₃ sont consignés dans les figures 5 et 6.

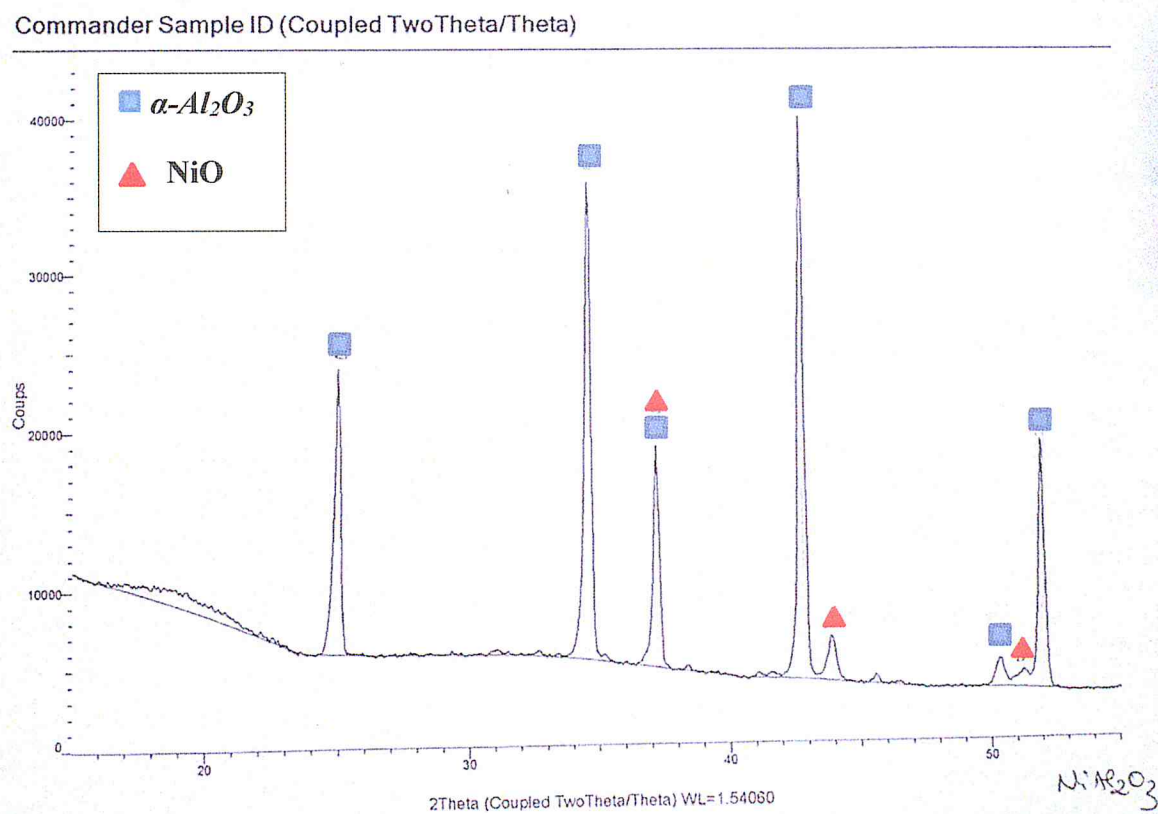


Figure 05: Spectre DRX du catalyseur avant réaction 10%NiO/ α -Al₂O₃

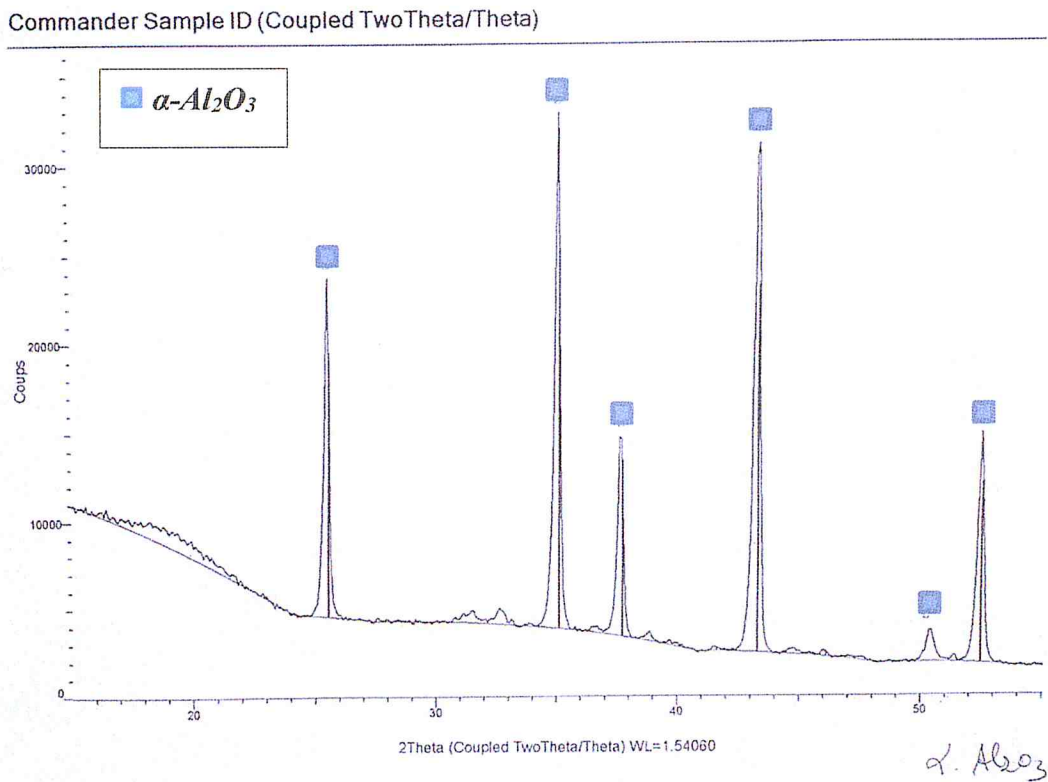


Figure 06: Spectre DRX de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pur

Après exploitation des spectres et identification des phases à l'aide du programme EVA, utilisant la base de données PDF 4+ 2009, les diffractogrammes obtenus montrent pour le catalyseur industriel à 10%, la présence seulement de deux phases correspondants à l'oxyde métallique NiO et au support $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Spectre de Réf.) [9].

Les principaux pics sont observés vers les angles représentés dans le tableau 2.

Tableau 2: Phases cristallines identifiées pour le catalyseur avant réaction

Phases identifiées	Valeurs 2 θ
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2 θ = 53 – 40 – 37,5 – 35 – 25
NiO	2 θ = 43,5 – 37,5 (coïncide avec l'alumine alpha)

IV.1.4. Calcul de la taille des cristallites de NiO

Il est à rappeler que la phase active dans la réaction de reformage du méthane est le NiO. Plus la taille de ces cristallites est petite plus la dispersion est meilleure et par conséquent, la résistance au phénomène de coke augmente [9, 11].

La taille D des cristallites de NiO a été estimée à partir de la largeur du pic β le plus intense du spectre DRX de la figure 5 selon la relation empirique suivante [12]:

$$D = 0.94 \lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

θ correspond à l'angle de diffraction du spectre le plus intense.

β (rad): Largeur à mi-hauteur du pic le plus intense.

λ : 1.54178Å anticathode en cuivre.

Dans notre cas et pour la phase NiO, le pic le plus intense représenté dans la figure 5 correspond à : $2\theta = 44^\circ \rightarrow \theta = 22^\circ \rightarrow \theta = 0,383972$ rad

- $\lambda = 1,54178\text{Å}$ anticathode de cuivre.
- β (rad) : largeur à mi-hauteur du pic le plus intense.

$$\rightarrow 2\beta = 0,43 \rightarrow \beta = 0,2163^\circ$$

$$\rightarrow \beta = 0,003775 \text{ rad}$$

$$D = 0.94 \lambda / \beta \cos\theta \rightarrow d = 0,94 * 1,54178 / [0,003775 * \cos(0,383972)]$$

$$D = 414,06 = 414 \text{ Å}.$$

$$D = 414 \text{ Å}$$

Il est à noter que l'appareil de diffraction des rayons X que nous avons utilisé est doté d'un logiciel EVA qui permet d'accéder directement à la taille des cristallites sans avoir recours à des calculs utilisant la formule empirique (1).

Pour cela, nous avons comparé les résultats de la taille des cristallites de NiO calculée selon la relation empirique à celle donnée par l'appareil (tableau 3).

Tableau 3: Tailles des particules de NiO

	D/ Relation empirique (1)	D/Appareillage
NiO	41,4 nm	41,9 nm

La taille des cristallites de NiO du catalyseur 10%NiO/ α -Al₂O₃ calculée selon la formule empirique est identique à celle donnée par l'appareillage DRX.

IV.1.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le catalyseur préparé dans le cadre de ce travail a été examiné par la technique de microscopie électronique à balayage. Cette technique a pour but principal d'identifier les morphologies des différentes particules [18, 19]. Pour cela, nous avons effectué des analyses avec un appareil de type EDAX. Par MEB, nous avons réalisé les clichés suivants :

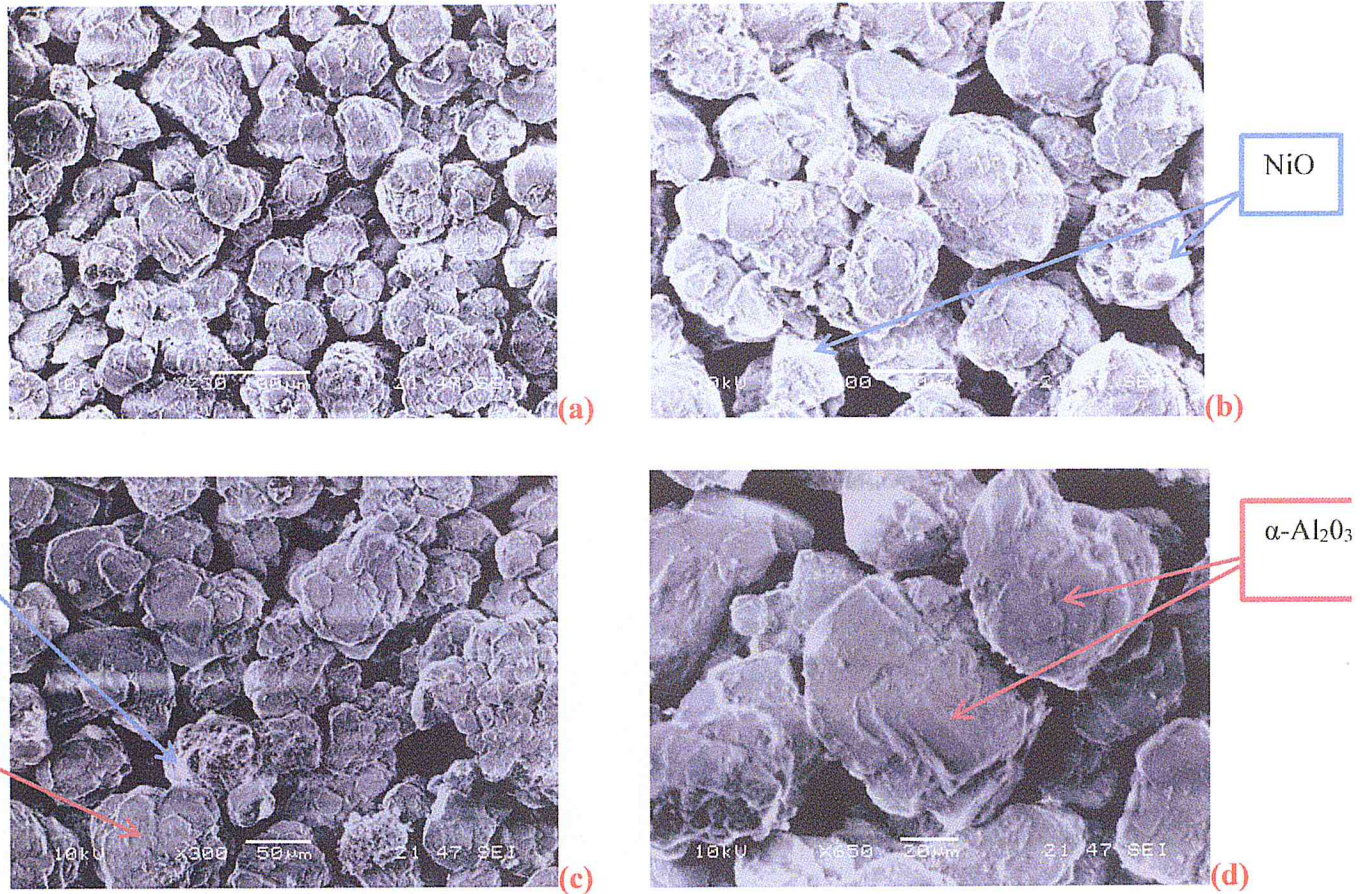


Figure 07.(a),(b),(c) et (d): MEB du catalyseur avant réaction 10%NiO/α-Al₂O₃

D'après les clichés obtenus avec le catalyseur 10%NiO/α-Al₂O₃, avec différents grossissements, nous retrouverons une morphologie caractéristique à l'alumine stratifiée en feuillets enchevêtrés en forme de « rose des sables » [19]. Les particules de NiO semblent être éparées traduisant ainsi une bonne dispersion de l'élément métallique sur le support obtenue lors de l'opération d'évaporation [19].

IV.2. Caractérisation du catalyseur 10%Ni^o/α-Al₂O₃ industriel après réaction

La réaction catalytique de vaporeformage du méthane en gaz de synthèse s'accompagne souvent d'une désactivation qui s'explique par la formation d'un résidu hydrocarboné appelé coke selon les réactions suivantes



D'une manière générale



Nous nous sommes particulièrement intéressées à la quantification du coke éventuellement déposé sur le catalyseur 10%Ni/α-Al₂O₃ après réactivité. Pour cela, nous avons utilisé plusieurs techniques physiques de caractérisation pour le mettre en évidence et le quantifier par la suite.

IV.2.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre du catalyseur 10%NiO/α-Al₂O₃ après réaction CH₄/H₂O est représenté dans la figure ci-dessous :

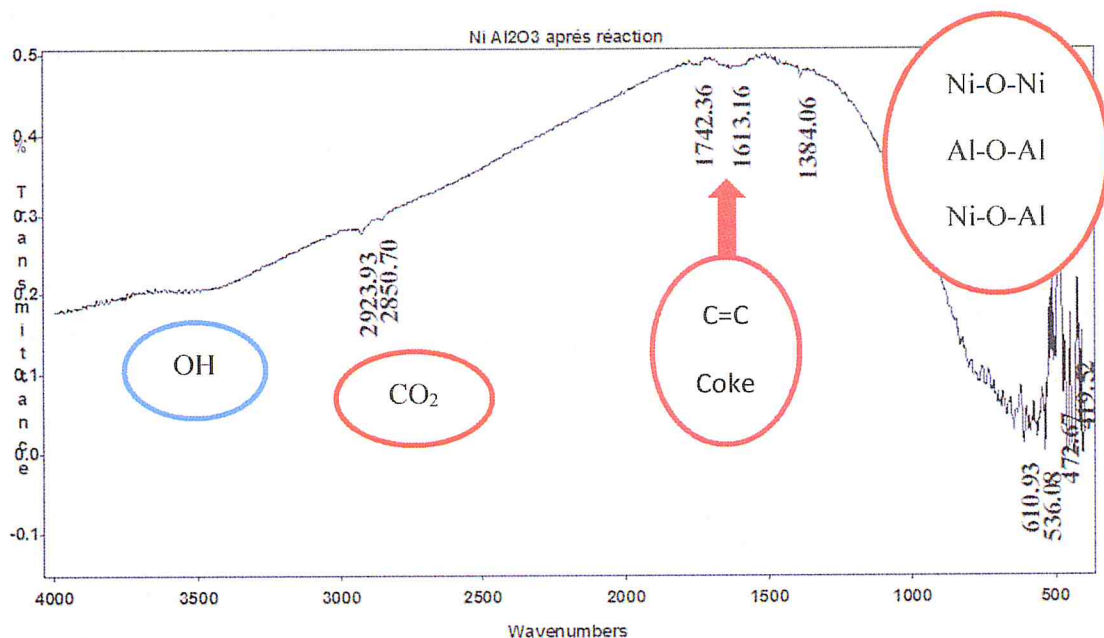


Figure 08: Spectre FTIR du catalyseur après réaction $Ni^{\circ}/\alpha-Al_2O_3$

On observe sur l'ensemble des spectres les bandes d'absorption suivante :

- ❖ Une bande de vibration apparaît dans le domaine 3400 cm^{-1} caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (OH) de l'eau absorbée [3-4].
- ❖ Les petites bandes apparaissant à 1632 cm^{-1} et 1634 cm^{-1} indiquent la présence des espèces hydrogénocarbonates HCO_3^- provenant du CO_2 de l'air [3].
- ❖ Des petites bandes situées à $2354\text{-}2861\text{ cm}^{-1}$ sont attribuables au dioxyde de carbone (CO_2 de l'air) [5].
- ❖ La zone au nombre d'onde situé entre $500\text{ et }700\text{ cm}^{-1}$ serait attribuables aux vibrations d'élongation des liaisons M-OM et Al-O-M (Ni-O, Ni=O et Ni-O-Ni).
- ❖ Par ailleurs, on note la présence de nouvelles bandes apparaissant à 1613 cm^{-1} et 1742 cm^{-1} qui seraient probablement attribuées selon la littérature [7, 8] au mode de vibration d'élongation de la liaison C=C et dont la morphologie correspond à la structure sous forme de nanotube de carbone (NTCs).

IV.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'étude structurale du catalyseur usé est représentée dans la figure 9.

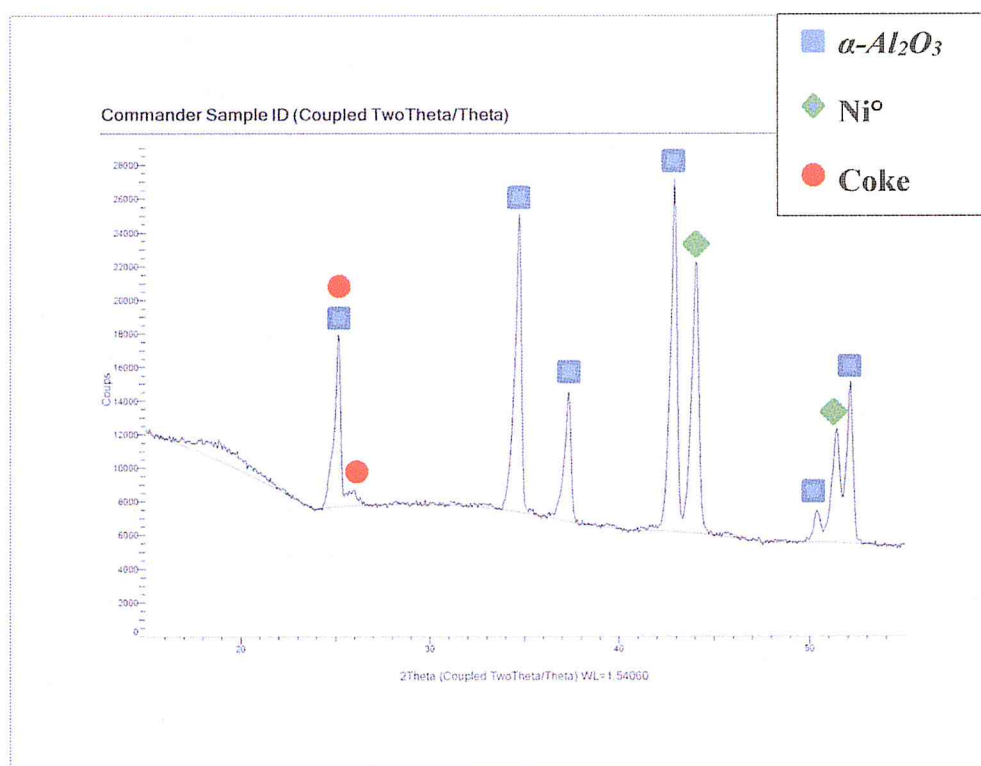


Figure 09: Spectre DRX du catalyseur 10%Ni°/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ après réaction

Après exploitation du spectre et identification des phases à l'aide du programme EVA, utilisant la base de données PDF 4+ 2009, nous pouvons citer la présence des phases cristallines correspondant aux particules de nickel Ni° métalliques Ni° et au support $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. On note aussi la présence d'un pic situé à $2\theta = 26$ degrés caractéristique du carbone [9,10].

Les principaux pics relatifs aux différentes phases cristallines sont observés vers les angles représentés dans le tableau 4.

Tableau 4: Phases cristallines identifiées pour le catalyseur usé après réaction $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$

Phases identifiées	Valeurs de 2θ
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	52 – 50,5 – 43 – 37,3 – 34,8 - 25
Ni°	51,5 - 44
Coke	26 - 27

IV.2.3. Calcul de la taille des particules de Nickel métallique Ni°

De même, la taille **D** des particules de nickel métallique Ni° a été calculée selon la relation empirique suivante :

$$D = 0.94 \lambda / \beta \cos\theta$$

- Le pic le plus intense représenté dans la figure 14 et 15: $2\theta = 44 \rightarrow \theta = 22^\circ$
 $\rightarrow \theta = 0,383972 \text{ rad}$
 - $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ anticathode de cuivre.
 - β (rad) : largeur à mi-hauteur du pic le plus intense.
 $\rightarrow 2\beta = 0,4 \rightarrow \beta = 0,2^\circ$
 $\rightarrow \beta = 0,003491 \text{ rad}$
- $D = 0.94 \lambda / \beta \cos\theta \rightarrow d = 0,94 * 1,54178 / [0,003491 * \cos(0,383972)] = 44,77 \text{ nm.}$

$D = 447 \text{ \AA}$

La valeur de la taille des cristallites de Ni° a été également donnée par l'appareil. Cette dernière a été comparée à celle calculée par la formule empirique. Le tableau 5 regroupe les deux valeurs.

Tableau 5: Taille des particules de Ni° métalliques

	D/ Relation empirique (1)	D/Appareillage
Ni°	44,7 nm	44,2 nm

Nous avons également comparé la taille des cristallites de l'oxyde de nickel NiO avant réaction à celle des cristallites du nickel métallique Ni° représentant la phase active après réaction (tableau 6).

Tableau 6: Taille des particules de l'oxyde de nickel NiO et Ni° métallique

	D NiO	D Ni°
D (Calculée par l'appareil)	41,9 nm	44,2 nm

D'après les résultats du tableau 6, nous remarquons que la taille de la particule de nickel métallique Ni⁰ est inférieure à celle de la particule d'oxyde de nickel NiO. Ce résultat serait lié à l'agglomération des particules métalliques occasionnant par conséquent la formation du coke.

IV.2.4. Analyse de carbone par étude thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

D'après la littérature, il existe plusieurs types de formes graphiques, dont l'allure des courbes de ces derniers détermine une réaction chimique précise ayant eu lieu, ainsi que les composés organiques concernés ou correspondant à chaque forme de graphe. Voici ci-contre (Figure 10), les différentes allures des graphes qui déterminent leurs types de réactions et les composés caractéristiques correspondant à chaque allure [13].

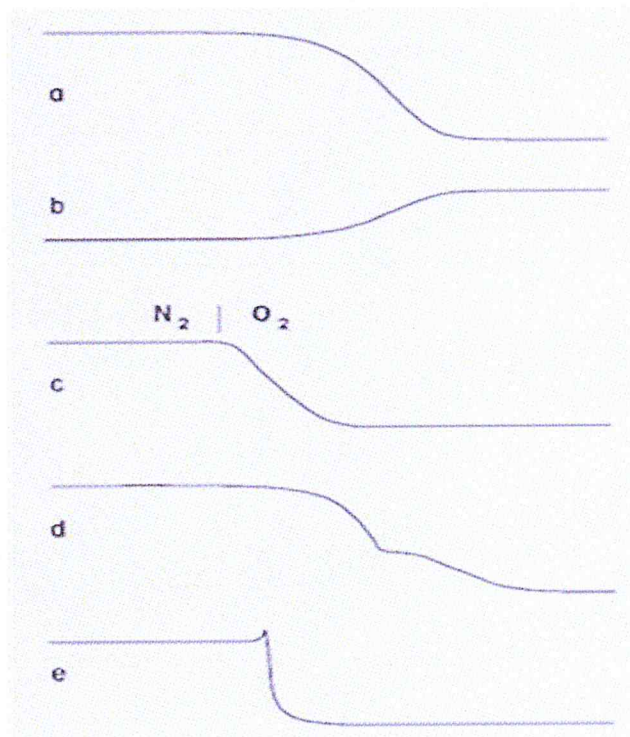


Figure 10: TGA de réactions chimiques
a: Décomposition thermique : formations de produits de réaction volatiles;
b: Corrosion, oxydation de métaux (formation d'oxydes non volatiles);
c: Combustion du coke lors du changement de gaz;
d: Décomposition en plusieurs paliers;
e: Décomposition du type explosif avec effet de retour.

Le graphe obtenu (Figure 11) de notre catalyseur après réaction montre une allure de graphe similaire au graphe (c) de la référence précédente (Figure 10), qui correspond à une combustion du noir de carbone lors du changement du gaz.

L'analyse thermogravimétrique (TG-TD) a été réalisée de l'ambiante à 600°C sous atmosphère inerte d'azote avec une montée en température de 5°C/mn. De 600 à 650°C, nous avons remplacé l'azote par l'oxygène de l'air jusqu'à 1000°C avec une rampe de 5°C/mn.

La courbe expérimentale de l'analyse de carbone obtenue par thermogravimétrie (Figure 11) présente une allure similaire à celle de la courbe (Figure 10 c) où l'on observe clairement une perte de masse progressive correspondant à la combustion du carbone en CO₂ ce qui confirme encore une fois l'existence d'un résidu carboné sur notre échantillon catalytique après réaction de vaporeformage du méthane.

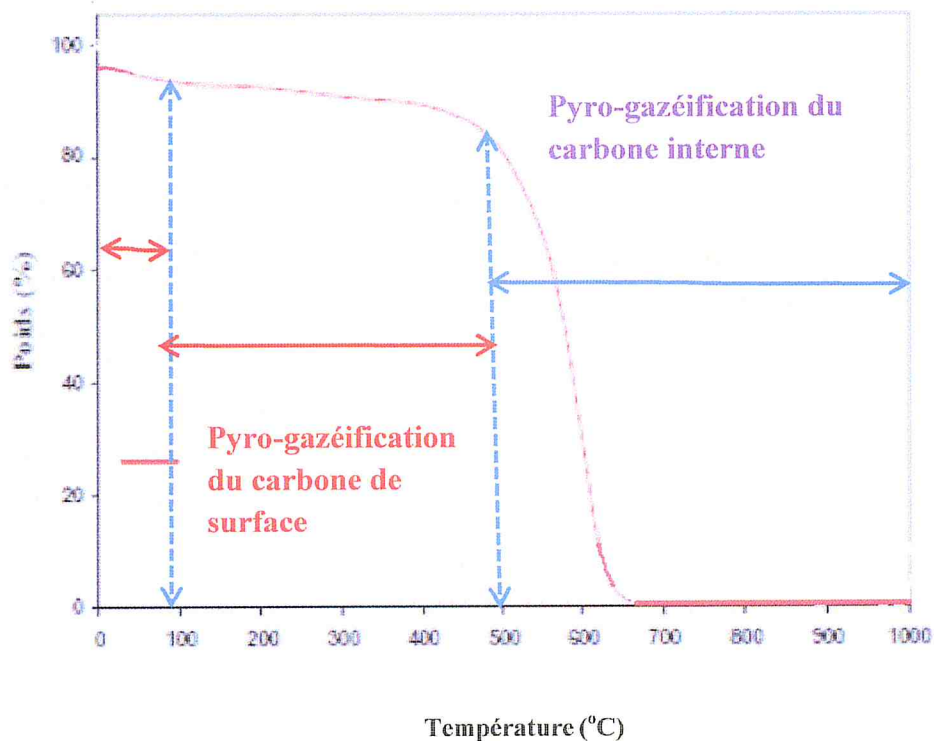


Figure 11: Analyse thermo-gravimétrique du catalyseur après réaction Ni°/α-Al₂O₃

L'analyse thermogravimétrique (TG-TD) a été réalisée de l'ambiante à 600°C sous atmosphère inerte d'azote avec une montée en température de 5°C/mn. De 600 à 650°C, nous avons remplacé l'azote par l'oxygène de l'air jusqu'à 1000°C avec une rampe de 5°C/mn.

La courbe expérimentale de l'analyse de carbone obtenue par thermogravimétrie (Figure 11) présente une allure similaire à celle de la courbe (Figure 10 c) où l'on observe clairement une perte de masse progressive correspondant à la combustion du carbone en CO₂ ce qui confirme encore une fois l'existence d'un résidu carboné sur notre échantillon catalytique après réaction de vaporeformage du méthane.

De plus la figure 11 illustre l'existence de quatre paliers :

- Une première perte de masse très faible de l'ordre de **2,66%** est enregistrée entre l'ambiante et 100°C correspondant à l'évaporation de l'eau physisorbée.
- Dans l'intervalle 100-500°C, on enregistre également une perte de masse progressive de l'ordre de **8%** liée probablement à l'oxydation du coke déposé à la surface. La température de pyro-gazéification du carbone de surface obtenue dans nos conditions opératoires est en parfaite accord avec les données de la littérature [14-17] (Figure 12).

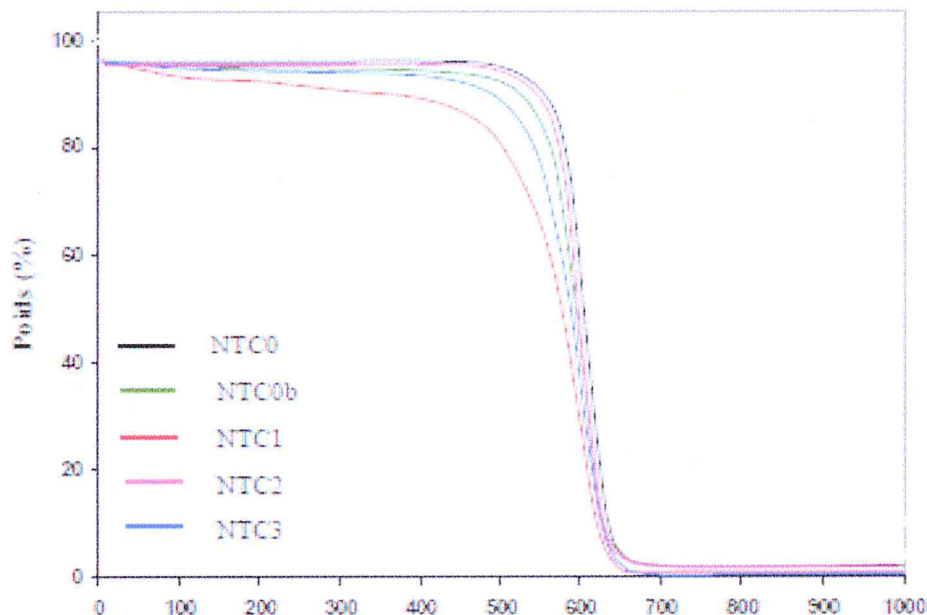
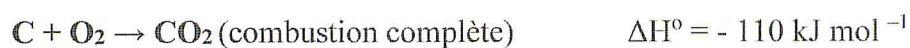


Figure 12: Analyse thermogravimétrique de différentes espèces de carbone [14, 15, 16, 17].

- Une perte brutale de **84%** est enregistrée entre 500 et 650°C. Elle serait attribuée à l'oxydation du carbone interne ayant diffusé à l'intérieur des pores et encapsulé les particules de nickel. Le phénomène de pyro-gazéification du carbone ayant diffusé dans les pores du catalyseur est reproductible à ceux obtenus dans la littérature [14-17] (**Figure 12**).
- Au-delà de 650°C, la perte de masse devient constante ce qui traduit l'apparition d'un palier.

Une perte en masse de carbone totale de l'ordre de **92%** a été transformée sous atmosphère oxydante en CO₂ selon la réaction suivante :



IV.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés obtenus pour le catalyseur 10% Ni⁰/α-Al₂O₃ utilisé après réaction sont représentés dans les figures suivantes :

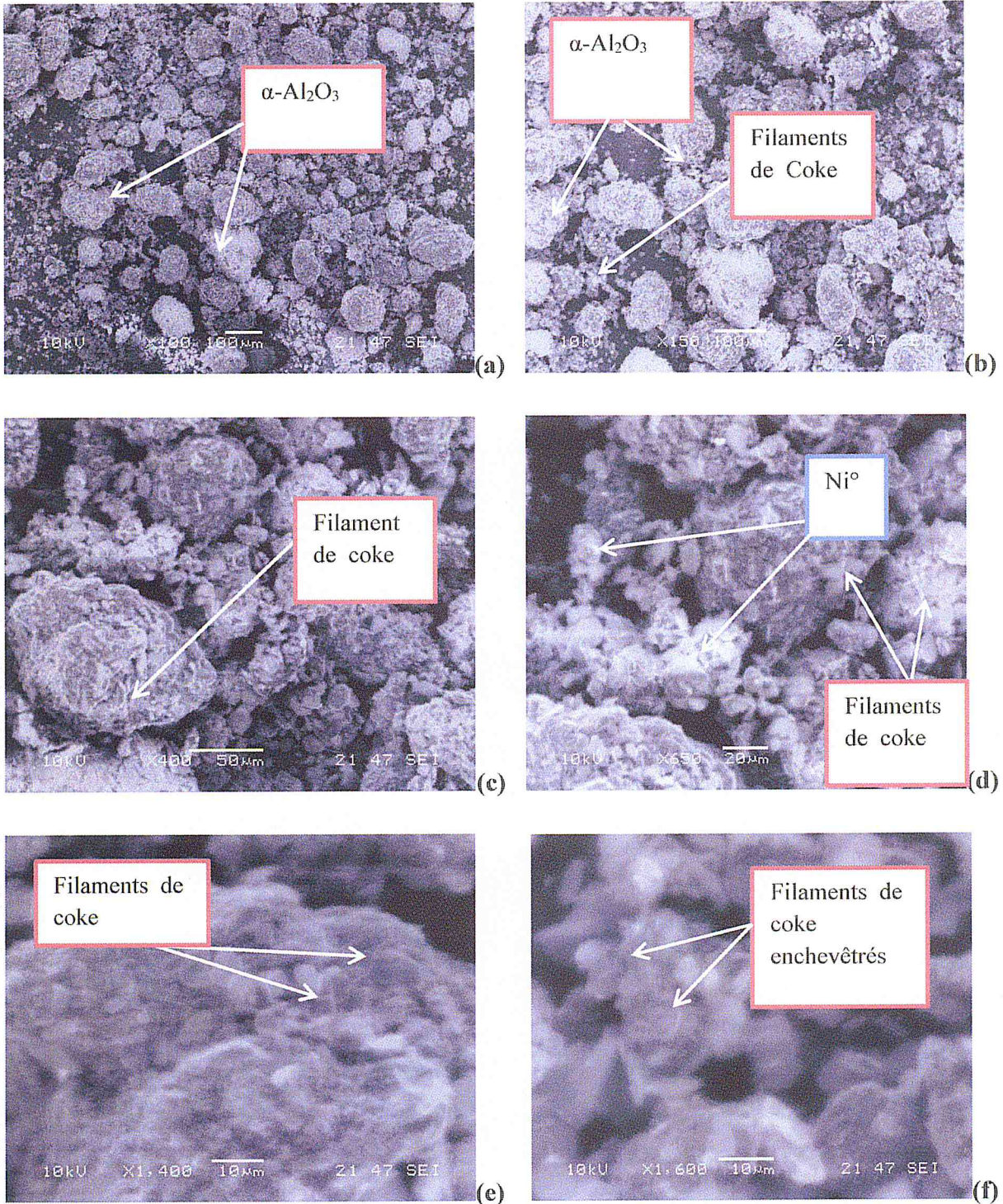


Figure 13: Micrographie du catalyseur utilisé après réaction de vaporeformage du méthane

D'après les micrographies obtenues, nous observons distinctement au niveau de la Figure 13.d des particules de Ni⁰ parfois agglomérées ou dispersés sur le support alpha alumine. De plus, nous notons la présence au niveau de la Figure 13.b et 13.c, des graines d'alumine alpha Al₂O₃ de tailles homogènes stratifiées en feuillets [19]. Sur les Figure 13.b, c, d, e et f, on retrouve des filaments de carbone ou des microtubules [18] qui s'enroulent sur eux-mêmes encapsulant les particules métalliques de nickel.

V. Conclusion

Nous avons réussi à synthétiser un catalyseur à base de nickel déposé sur alpha alumine qui a été par la suite testé dans la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau, à les caractériser par différentes analyses physico-chimiques ainsi qu'à étudier le dépôt de coke ou de carbone avec le catalyseur après réaction.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. Barthe, Thèse de Doctorat, « Synthèse et dépôt de nanoparticules métallique dans un support poreux par imprégnation en voie sèche dans lit fluidise : Elaboration de catalyseurs supportes », Toulouse, France, 2007.
- [2] M. Haruta, J. Lemaitre, F. Delannay and B. Delmon, *J. Colloid Interface Sci.*, 101 (1984).
- [3] N. Salhi, Etude de catalyseurs à structure déifiée à base de nickel et d'aluminium actifs dans les réactions CH₄/H₂O et CH₄/CO₂, Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, Alger, 2006.
- [4] L. Hu, K.A. Boateng, J.M. Hill, *J.Mol.Catal.* 259 (2006) 51.
- [5] A.C. Roger, C. Petit, A. Kiennemann. *J. Catal.* 167 (1997) 447.
- [6] G.Sinquin. Thèse U.L.P Stasbourg, France 1998.
- [7] J. Chen, Z.H. Zhu, Q. Ma, L. Li, V. Rudolph, G.Q. Lu, *Catal. Today.* 148 (2009) 97102.
- [8] M.S.P. Shaffer, X. Fan, A.H. Windle, *Carbon* 36 (1998) 1603-1612.
- [9] K.O. Christensen, D. Chen, R. Lodeng, A. Holmen, Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming, *Appl. Catal. A: General* 314 (2006) 9-22.
- [10] Yun-Xiang Pan, Chang-Jun Liu, Peng Shi, Preparation and characterization of coke resistant Ni/SiO₂ catalyst for carbon dioxide reforming of methane, *J. of Power Sources* 176 (2008) 46-53.
- [11] Y. Zhang, W. Wang, Z. Wang, X. Zhou, Z. Wang, C.J. Liu, Steam reforming of methane over Ni/SiO₂ catalyst with enhanced coke resistance at low steam to methane ratio, *Catal. Today* (2015).
- [12] M. Omeir Said, Mémoire de Magistère, « Contribution à l'étude de la réduction des polluants métalliques de l'eau par photolyse », USTHB (2007) 39.
- [13] George Widmann, Interprétation des courbes de TGA, Article dans le UserCom, 2000.



[14] M.L. Toebes, J.M.P. van Heeswijk, J.H. Bitter, A. Jos van Dillen, K.P. de Jong, Carbon 42 (2004) 307-315.

[15] H.P. Boehm, Carbon 40 (2002) 145-149.

[16] A.G. Gonçalves, J.L. Figueiredo, J.J.M. Orfão, M.F.R. Pereira, Carbon 48 (2010) 4369-4381.

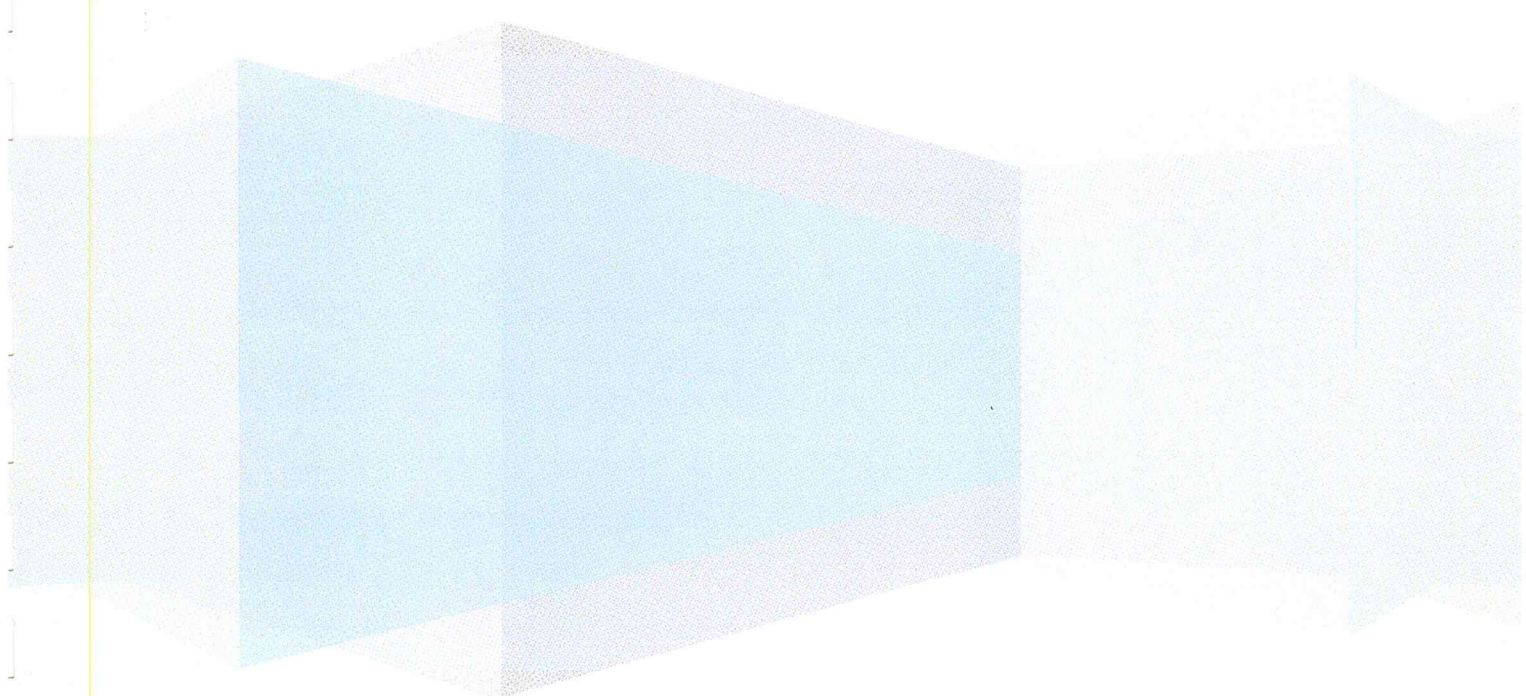
[17] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, Carbon 46 (2007) 4110-4115.

[18] K. Chen, Z. Xue, H. Liu, A. Guo, Z. Wang, A temperature-programmed oxidation method for quantitative characterization of the thermal cokes morphology, Fuel 113 (2013) 274-279.

[19] W. Wang, R. Ran, C. Su, Y. Guo, D. Farrusseng, Z. Shao, Ammonia-mediated suppression of coke formation in direct-methane solid oxide fuel cells with nickel-based anodes, J. of Power Sources 240 (2013) 232-240.



Conclusion Générale



CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a porté essentiellement sur l'étude du dépôt de coke avec un catalyseur industriel à 10% préparé puis testé dans la réaction de vaporeformage du méthane pour l'obtention du gaz de synthèse mélange ($H_2 + CO$). Ce dernier a été caractérisé par différentes techniques physico-chimiques telles que l'analyse spectroscopique élémentaire (AAS), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Au terme de cette étude, certaines conclusions ont été tirées:

L'analyse chimique élémentaire a permis de montrer que la teneur en Nickel obtenu expérimentalement est relativement proche à celle fixée théoriquement lors de la préparation du solide. Ce résultat confirme le contrôle de l'opération d'hydrolyse.

- La spectroscopie infrarouge a mis clairement en évidence l'existence de bandes de vibration caractéristiques des différentes phases présentes et identiques pour le catalyseur avant et après réaction à l'exception de la bande caractéristique du coke qui apparaît seulement dans le cas du catalyseur utilisé après réaction.
- La diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases NiO, $\alpha-Al_2O_3$ pour le catalyseur avant réaction NiO/ $\alpha-Al_2O_3$, et les phases Ni⁰, $\alpha-Al_2O_3$, et C (coke) pour le catalyseur après réaction.
- La taille des cristallites de l'oxyde NiO et la phase métallique Ni⁰ obtenues respectivement pour le catalyseur 10% NiO/ $\alpha-Al_2O_3$ avant et après réaction calculée selon la formule empirique sont identiques à celles données par l'appareillage DRX.
- La taille des particules du nickel métallique Ni⁰ (44,2 nm) obtenues avec le catalyseur après réaction est supérieure à celle de la taille des particules de NiO (41,9 nm) obtenues avec le catalyseur avant réaction traduisant ainsi un phénomène d'agglomération des particules métalliques de Ni⁰ occasionnant par conséquent la formation du coke.

- L'analyse du carbone par thermogravimétrie (ATG) a mis clairement en évidence la pyro-gazéification du coke en deux étapes mettant en jeu l'existence de deux types de carbone : carbone de surface et carbone ayant diffusé dans les pores du catalyseur par encapsulation de la particule de nickel.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) du catalyseur 10% NiO/ α -Al₂O₃ avant réaction montre le support α -Al₂O₃ sous forme de graines de tailles homogènes avec plusieurs stries ou des lamelles enchevêtrées en forme de " rose des sables " et quelques particules blanchâtres de NiO.
- De fins filaments de carbone enchevêtrés ou des microtubules ainsi que des particules métalliques de Ni⁰ agglomérées parfois agglomérées ont été mis en évidence par microscopie électronique à balayage après réaction de vaporeformage du méthane.



Annexes

I. Introduction

II. Produits utilisés

III. Principes des méthodes de caractérisations utilisées pour l'identification des catalyseurs

III.1. La spectrométrie d'absorption atomique (AAS)

*III.2. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de
Fourier (FTIR)*

III.3. La Cristallographie aux rayons X (DRX)

III.4. La Microscopie électronique à balayage (MEB)

III.5. L'Analyse thermogravimétrique (ATG)

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 pour la préparation des différents catalyseurs ainsi que les techniques d'analyse physico-chimiques utilisées pour la caractérisation de ces solides comme l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des Rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), et la microscopie à balayage (MEB).

II. Produits utilisés

Le tableau 1 récapitule l'ensemble des produits utilisés lors de nos préparations.

Tableau 1: Produits utilisés

Produits	Formule	Pureté (%)
Nitrate de nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98
Oxyde d'Alumine	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-

III. Principes des méthodes de caractérisations utilisées

III.1. La spectrométrie d'absorption atomique (AAS)

Principe:

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres.



La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre : $\Delta E = hv$ où h est la constante de Planck et v est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert. S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter.

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance A (grandeur sans unité) d'une solution diluée colorée contenue dans une cuve.

La relation fondamentale utilisée en spectrophotométrie est présentée sous la forme :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon lc$$

A est l'absorbance ou densité optique.

Cette loi est vérifiée lorsque la solution est de concentration inférieure à : $c < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

$\epsilon (\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ est une caractéristique de la molécule. Plus ϵ sera grand, plus la solution absorbe.

« l » est l'épaisseur de la cuve (cm) et c la concentration de la solution (mol/L).

III.2. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR):

La FTIR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques d'identifier **les fonctions chimiques présentes**. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permet d'en effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matières très faibles. On accède ainsi



directement à la structure moléculaire des matériaux analysés. Les différents montages disponibles permettent d'analyser pratiquement tout type de matériaux.

Principe de fonctionnement

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau IR est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie (groupements peu polaires, C=C, S-S).

En FTIR, la position des bandes de vibration va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée va générer un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques de la nature des liaisons chimiques, de leur proportion et de leur orientation.

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique, on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou, si on a une composition constante, avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue, il convient d'établir une courbe d'étalonnage par une autre technique pour établir une relation expérimentale entre intensité du signal FTIR et concentration ou épaisseur.

III.3. La Cristallographie aux rayons X (DRX)

Principe de la méthode

La cristallographie aux rayons X ou diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion. La diffraction fait partie des méthodes de diffusion élastique.



Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui rencontre le cristal provoquant la dispersion du faisceau lumineux dans des directions spécifiques. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons réfractés, il est possible d'obtenir une image tridimensionnelle de la densité électronique dans le cristal. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal peut être déterminée, ainsi que leurs liaisons chimiques, leur entropie et d'autres informations.

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans (ou «distance interréticulaire»), alors les interférences sont constructrices si:

$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$$

Où :

θ : Angle de Bragg, qui est la moitié de la déviation.

n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction».

λ : Longueur d'onde des rayons X (Å°).

d_{hkl} : Distance inter réticulaire.

L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.

III.4. La Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est généralement utilisé pour étudier la morphologie en 3D d'une surface ou d'un objet et également la composition chimique (microanalyse X). Aujourd'hui,

Principe de fonctionnement



En microscopie électronique à balayage, un faisceau d'électrons incident de quelques dizaines de kilovolts balaye la surface de l'échantillon qui réémet tout un spectre de particules et de rayonnement : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et rayons X. La détection (synchronisée avec le balayage du faisceau primaire) de ces différentes particules ou rayonnement permet d'obtenir une image de la surface de l'échantillon, les informations apportées par cette image dépendant de l'émission détectée.

III.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

Les transformations qui n'engendrent pas de variation de masse (comme une fusion ou une cristallisation par exemple) ne pourront pas être détectée par la TG et il faudra se tourner vers des méthodes d'analyse complémentaires (ATD ou DSC pour ne citer que les plus courantes).

