MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE DE MAGISTER

SPECIALITE : Chimie
OPTION : Chimie de l'environnement

Présenté par :
Mr Halouane Mourad

Thème :

Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés

Devant le jury composé de :

Mr TEZKRAT Said	*MC Classe A*	*U.M.M.T.O.*	*Président.*
Mme DELLAH Saliha	*MC Classe A*	*U.M.M.T.O.*	*Rapporteur*
Mme HALLICHE Djamila	*Professeur*	*USTHB*	*Examinatrice*
Mr DJAIDJA Abdelhamid	*MC Classe A*	*U.M.M.T.O.*	*Examinateur*

Soutenue le : 03 / 07 / 2011

A mon épouse

A mes parents

A mes frères et sœurs

A ma belle famille

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Ce mémoire de magister a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique, Faculté des Sciences, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou UMMTO.

Je remercie vivement Madame Saliha Dellah, Maitre de Conférences, UMMTO, pour la qualité de son encadrement, pour sa disponibilité, les longues discussions constructives et ses encouragements durant la préparation de ce Mémoire.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Said Tezkratt, Maitre de Conférences, UMMTO, pour son soutien moral et pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce travail.

Je souhaite également à remercier Madame le Professeur Djamila Halliche, USTHB, pour son aide et pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Abdelhamid Djaidja, Maitre de conférences, UMMTO, pour sa participation à mon jury de Mémoire.

Mes remerciements vont également à Monsieur Mohamed Dellah, Maitre assistant, UMMTO, pour son aide et ses encouragements.

Je tiens à remercier sincèrement Mademoiselle Kahina Kouachi Maitre de conférences, Université de Bejaia pour son aide.

Je voudrais remercier également Madame Amaouz Nouara, Maitre assistante, UMMTO, pour son aide précieuse ses conseils et ses encouragements.

Je tiens à remercier également Monsieur Belhadi Mehand, Professeur, UMMTO, pour ses conseils et ses encouragements.

Je voudrais dire un grand merci aux membres des Laboratoires LCAGC, UMMTO et CGN USTHB (Ouzna, Nora, Salem, Sabiha…) pour leur amitié, leur aide et leur soutien.

Je tiens à remercier Monsieur Amirouche Saïfi responsable du MEB(UMMTO) pour son aide.

J'adresse mes vifs remerciements à mes amis (es) et collègues de la faculté des sciences pour leur aide et leur soutient.

Sommaire

Page

Introduction générale…….2

Chapitre I : Etude bibliographique

1- Introduction…….7

2- L'hydrogène comme vecteur énergétique……...7

2-1- Introduction ……...…….……7

2-2- Les caractéristiques de l'hydrogène ……...8

2-3- Production mondial de l'hydrogène ……...8

2-4- Production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures…….9

2-4-1- Vaporeformage……...10

2-4-2- L'oxydation partielle……..10

2-4-3- Le reformage autotherme……...11

2-4-4- La gazéification du charbon ……..11

2-5- Le stockage de l'hydrogène……...12

2-6- Les piles à combustible……..12

2-7- Utilisation de l'hydrogène……13

3- Le gaz naturel……...14

3-1- Origine et histoire……..14

3-2- Description du gaz naturel…….15

3-3- Production et réserves du gaz naturel……16

3-4- Les différentes voies de valorisation du gaz naturel……18

4- Reformage sec du méthane……...19

4-1 Les catalyseurs de reformage sec du méthane……19

4-2- Les principales méthodes de préparation des catalyseurs…….20

4-2-1- Méthode céramique…….20

4-2-2- Méthodes de chimie douce……..…….20

4-2-2- 1- Méthode de co-précipitation……...21

4-2-2-2- Méthode d'imprégnation……..21

4-2-2-3- Méthode d'échange ionique…….……21

4-2-2-4- Méthodes sol-gel…….22

4-2-2-5- Méthode de la microémulsion…….....……..……22

4-3- Influence du support sur l'activité des catalyseurs……23

4-4- Influence de la méthode de préparation…….26

4-5- Origine de la désactivation des catalyseurs……...27

Références bibliographiques……...……...……..……29

Chapitre II : Techniques expérimentales

1- Méthodes expérimentales de préparation de catalyseurs…..……..36

1-1- Méthode sol-gel……..……...……..36

1-2- Méthode de la microémulsion……...…….....38

2- Les Techniques de caractérisations des catalyseurs……..…….40

2-1- La spectrométrie de fluorescence X…….. ……..40

2-2- Diffraction des rayons X……41

2-3- Surface spécifique BET (Brunauer, Emmet et Teller)…….43

2-4 Microscopie électronique à balayage (MEB)…….44

2-5 Microscopie Electronique à Transmission (MET)……..45

2-6- Réduction en Température Programmée (TPR)……46

3- Tests Catalytiques……...48

3-1 Description du montage……..48

3-2- Le mode et conditions opératoires…….50

3-3- Les formules de calcules……50

3-4- Bilan théorique des produits carbonés (X_C)……..51

Références Bibliographiques……52

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation des Catalyseurs

1- Synthèse des catalyseurs……...56

1-1- La synthèse des catalyseurs par la méthode sol-gel…….….56

1-1-1- Préparation de 10 g du catalyseur à 25%Ni/Al_2O_3……56

1-1-2- Préparation de 10 g du catalyseur à 25%Co/Al_2O_3……...58
1-1-3- Préparation de 10 g du catalyseur à 25% Cu/Al_2O_3……...58
1-2- La synthèse des catalyseurs par la méthode microémulsion…….……59
2- Caractérisation des catalyseurs…….…..61
2-1- Analyse chimique par fluorescence X……...61
2-2- Mesure de la surface spécifique des catalyseurs...…….62
2-3- Morphologie du catalyseur (analyse MEB)……..…….63
2-4- Analyse des catalyseurs par DRX……...66
2-5 Caractérisation des catalyseurs par MET-EDX……...……69
2-6- Réduction en température programmée (RTP)…….……73
3- Conclusion…….75
Références Bibliographiques……77

Chapitre IV : Réactivité des catalyseurs

1- Introduction……...79
2- Mécanismes réactionnels du reformage sec du méthane……..80
3- Formation de carbone dans le reformage sec de méthane…….82
4- Dispositif expérimental et conditions opératoires……...82
5- Résultats des testes catalytiques……83
5-1-Etude en fonction de la nature du métal…….……83
5-2- Etude des catalyseurs en fonction du temps de réaction……...85
5-3- L'influence de la méthode de préparation sur l'activité catalytique……..88
5-4- Discussion des résultats …….…...94
6- Conclusion…….…96
Références Bibliographiques……...98

Conclusion générale……...……101

Introduction Générale

Introduction Générale

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

L'effet de serre est un phénomène naturel, provoqué naturellement par des gaz à effet de serre (GES) tel que : le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), la vapeur d'eau et le protoxyde d'azote. Sans la présence de ces gaz (GES), la température moyenne de la terre serait de –18°C, contre 15°C actuellement mesurée. L'augmentation de la quantité de ces gaz dans l'atmosphère engendre une augmentation de la température de la terre.

Ces deux derniers siècles une forte augmentation de la concentration des gaz à effet de serre est enregistrée dans l'atmosphère. Les concentrations de CO_2 et de CH_4 les deux principaux gaz à effet de serre ont augmenté de 31 % et de 150% respectivement depuis 1750 [1]. Devant cette situation inquiétante de nombreuses actions sont menées à plusieurs niveaux pour protéger notre planète. Ceci depuis les années 80 date de la première campagne de sensibilisation contre le réchauffement climatique de la part de la communauté scientifique. Mais c'est seulement dans les années 90, avec la mise en place du Groupe Intergouvernemental d'Experts sur l'Evolution du Climat (GIEC) en 1990, de la Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques en 1992 au sommet de la terre de Rio de Janeiro et du Protocole de Kyoto en 1997, que des réponses ont été recherchées au niveau international.

Le recours à des énergies renouvelables (solaire, eau, vent, biomasse,…) est l'une des solutions importante proposées pour la réduction des émissions des gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Sauf que leurs contributions réelles à la demande énergétique globale restent

modestes. Selon le rapport sur la demande mondiale d'énergie, 80% de l'énergie primaire consommée dans le monde provient des carburants fossiles, 14% des énergies renouvelables (dont 9,5 de la biomasse) et 6% de l'énergie nucléaire.

Le gaz naturel présente un des meilleurs compromis énergétiques au regard du développement durable, par rapport aux 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.
Le gaz naturel constitué principalement du méthane, répond particulièrement bien aux nouvelles exigences énergétiques : économie d'énergie, sécurité, répartition géopolitique des gisements et souci environnemental.

La valorisation de cette matière première passe forcément par la recherche et le développement de procédés efficaces de production, de transport, de transformation et de stockage. Aujourd'hui les procédés industriels intéressants et économiques pour la valorisation du méthane est la production des gaz de synthèse (H_2 + CO) selon ces différents procédés :

- Oxydation du méthane par la vapeur d'eau « steam reforming » :
  - $CH_4 + H_2O \Leftrightarrow CO + 3H_2$ …… $\Delta H°_{298K} = 206$ kJ/mol (1)
- Oxydation partielle du méthane :
  - $CH_4 + ½\ O_2 \Leftrightarrow CO + 2H_2$ ……. ….$\Delta H°_{298K} = -38$ kJ/mol (2)
- Reformage du méthane par le dioxyde de carbone « dry reforming » :
  - $CH_4 + CO_2 \Leftrightarrow 2CO + 2H_2$ ……$\Delta H°_{298K} = 247$ kJ/mol (3)

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

En effet, l'hydrogène est devenu dans ces dernières années l'une des questions les plus débattues dans les milieux spécialisés de l'énergie. C'est un carburant efficace et il est perçu comme une énergie renouvelable et propre. On se réjouit de la vapeur d'eau inoffensive qui sort du pot d'échappement. L'hydrogène est l'élément le plus abondant sur terre, mais il n'est pas à l'état naturel, il doit donc être d'abord produit. De nombreuses recherches sont menées pour produire de l'hydrogène à partir du reformage du méthane en utilisant divers réacteurs membranaires [2,3].

La réaction de reformage sec du méthane présente une importante voie de conversion de CH_4 et de CO_2 deux gaz à effet de serre par excellence en gaz de synthèse (CO / H_2) [4]. Cette réaction offre en plus, l'opportunité de disposer d'un rapport H_2/CO proche de l'unité, valeur très recherchée pour les différentes applications industrielles.

Toutefois, le reformage sec du méthane est une réaction qui nécessite la présence des catalyseurs. Les solides catalytiques à base de nickel sont les plus actifs après ceux de Rh et Pt, mais aussi les plus sensibles au dépôt de carbone. Leur stabilité semble dépendre de la nature et de la composition du support [5-7].

Par ailleurs, la méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable pour l'activité et la stabilité catalytiques. Ces dernières années, un grand intérêt est accordé à l'application de la technique microémulsion pour la préparation des catalyseurs [7,8].

Ainsi, le but poursuivi dans le cadre de ce travail est la préparation des catalyseurs à base de nickel, cobalt et de cuivre supportée par l'alumine, pour la production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane. Nous avons choisi d'utiliser comme méthode de préparation de nos catalyseurs, la technique microémulsion et la technique sol-gel.

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique, où il sera question de rappels sur la production et l'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie dans un premier lieu, et dans un second lieu, il sera question du gaz naturel et du reformage sec du méthane.
- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des deux techniques de préparation de nos catalyseurs, à savoir : la technique microémulsion et la technique sol-gel, ainsi que le principe de différentes techniques de caractérisations utilisées.
- Dans le troisième chapitre, nous présenterons les différentes conditions de la préparation des catalyseurs à base de nickel, cobalt, cuivre supportés sur l'alumine, ainsi que les résultats de leurs caractérisations par différentes méthodes physicochimiques.
- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la réactivité des différents catalyseurs en reformage sec du méthane dans un réacteur à lit fixe. L'influence des différents paramètres sur l'activité, la sélectivité et la stabilité des solides, a été examinée.
- Nous terminons ce travail par une conclusion générale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Sarah Marniesse et Ewa Filipiak ; Lutte contre l'effet de serre Enjeux & Débats Agence Française de Développement 2003.

[2] D. G. Löffler, K. Taylor, D. Mason. J. Power Sources, 117 (2003).

[3] L. Paturzo, F. Gallucci, A. Basile, G. Vitulli and P. Pertici. Catal. Today, 82 (1-4) (2003).

[4]- V. Gryaznov , Yu. Serov, Stud. Surf. Sc. Catal., 130 (2000).

[5] K. Kouachi, S. Menad, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos et O. Cherifi J.Soc.Alg.Chim. Vol 19, N°2 (2009) .

[6]S. Menad, P. Ferreira-Aparicio, O. Cherifi, A. Guerrero-Ruiz and I. Rodriguez-Ramos. Catalysis Letters Vol.89, Nos. 1-2, july 2003.

[7] Maryam Safariamin Lucette H. Tidahy, Edmond Abi-Aad, Ste´phane Siffert, Antoine Abouka, C. R. Chimie vol 12, N°6 (2009) 1-6.

[7] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rosas, M. Boutonnet, Appl. Catal. A, 265, 207 (2004).

[8] M. Boutonnet, S. Logdberg, E.E. Svensson, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 265, 207 (2007).

Chapitre I:
Etude Bibliographique

1- Introduction

L'énergie est un besoin de base qui permet au monde de tourner. Sans énergie, tout s'arrête. Sauf que 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. Face à ces menaces, de nombreuses conventions et protocoles sur l'environnement ont été ratifiés par de nombreux pays tous ont pour objectifs :

- La limitation des émissions de gaz à effet de serre (protocole de Kyoto, 1997).
- Le développant 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).

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.

2- L'hydrogène comme vecteur énergétique.

2-1- 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 » [1] ou encore le numéro d'octobre 2002 de « La Recherche » [2], plusieurs dossiers dans le journal « Science et Vie » de février 2003 [3]. 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 CO_2 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.

2-2- Les caractéristiques de l'hydrogène

L'hydrogène est un gaz très léger (masse volumique = 0,09 kg/m^3, à 0°C) qui possède un pouvoir calorifique très élevé (33,3 kWh/kg, contre environ 14 kWh/kg pour le méthane) [4]. Il est inodore, incolore, non polluant (voir le tableau 1). 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.

Tableau1: Caractéristique physico-chimique de l'hydrogène

Masse atomique	1,0079 g/mol
Température de solidification	14 K
Température d'ébullition	20,3 K
Densité liquide à (20,3 K)	70.79 kg/m^3
Densité gazeuse à (20,3 K)	1.34 kg/Nm^3
Densité gazeuse à (273 K)	0.08988 kg/Nm^3
PCI (Pouvoir calorifique inférieur)	120 MJ/kg
PCS (Pouvoir calorifique supérieur)	142 MJ/kg
Energie d'évaporation	445 kJ/kg
Energie de liquéfaction	14112 kJ/kg
Cp (20°C)	14,3 kJ/kg K
Cv (20°C)	10,3 kJ/kg K
Température d'auto inflammation dans l'air	858 K
Température de flamme dans l'air	2318 K
Limites d'inflammabilité dans l'air	4-75 (%vol)
Limites de détonabilité dans l'air	13-65 (%vol)
Energie d'inflammation	0,020 mJ

2-3- Production mondiale de l'hydrogène

Selon l'Agence Internationale de l'Energie la production mondiale d'hydrogène était estimée à 630 Milliards de Nm^3 en 2007. Or, la demande mondiale en énergie primaire était plus de 11 milliards de tonnes équivalent pétrole en 2007 (128000 TWh). Selon les prévisions

de l'AIE (2007), la demande d'énergie devrait augmenter de 55%. Ce qui signifie que la production actuelle ne recouvrirait que 1,5% de la demande.

Les besoins associés à la production d'hydrogène sont très importants. Le choix des méthodes de production changera selon la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité d'hydrogène exigée et la pureté souhaitée de l'hydrogène. Les chercheurs et les industriels développent un éventail de processus pour produire l'hydrogène de manière économiquement et écologiquement satisfaisante. Ces processus peuvent être séparés en quatre groupes de technologies :

- les technologies thermochimiques ;
- les technologies nucléaires ;
- les technologies électrolytiques ;
- les technologies photolytiques.

Toutes les ressources d'énergies, renouvelables et non-renouvelables, sont envisagées pour permettre la production d'hydrogène, qui doit à terme permettre la satisfaction de la demande en énergie sans peser sur le futur environnemental de notre planète. Ceci traduits bien l'importance des progrès technologiques qui doivent être réalisés quant à la mise en place d'une filière de production et de distribution de l'hydrogène.

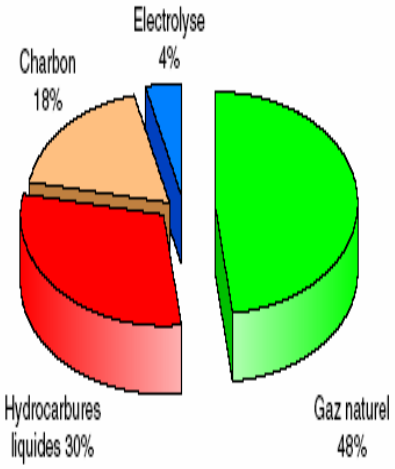


Figure 1 : Principales origines de l'hydrogène produit aujourd'hui dans le monde.
***Source* :** Institut Français du Pétrole (IFP).

2-4 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 [5].

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.

2-4-1 Vaporeformage

Le gaz naturel contient en majorité du méthane, mais contient aussi du CO_2 et du soufre. Ce dernier doit être d'abord éliminé avec la désulfuration (figure 2). Le procédé de vaporeformage se sépare alors en deux réactions : la première est une réaction endothermique du méthane avec la vapeur d'eau qui produit du CO et de l'hydrogène (Eq.1), la seconde est la réaction de Water Gas Shift entre l'eau et le CO qui produit du CO_2 et du H_2 (Eq. 2).

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO+3H_2 \qquad \Delta H°\ (25°C) = 206kJ/mol \qquad \text{Eq. 1}$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2+H_2 \qquad \Delta H°\ (25°C) = -41kJ/mol \qquad \text{Eq. 2}$$

La première réaction du reformage à lieu vers 800-900°C pour une pression de 25 bars sous l'action d'un catalyseur, celle-ci donne un gaz riche en CO et en H_2 contenant aussi du CO_2. Il faut ensuite éliminer le CO, pour cela on utilise les réactions de haute Température et de basse Température Shift vers 400 et 200°C. On obtient alors un gaz avec essentiellement H_2, CO_2, H_2O, un peu de CO et du CH_4. Cette étape est suivie d'un procédé purification du gaz (schéma de la figure 2). Ces procédés sont aujourd'hui bien maîtrisés, des unités produisant de 20 à 100.000 m^3/h existant déjà.

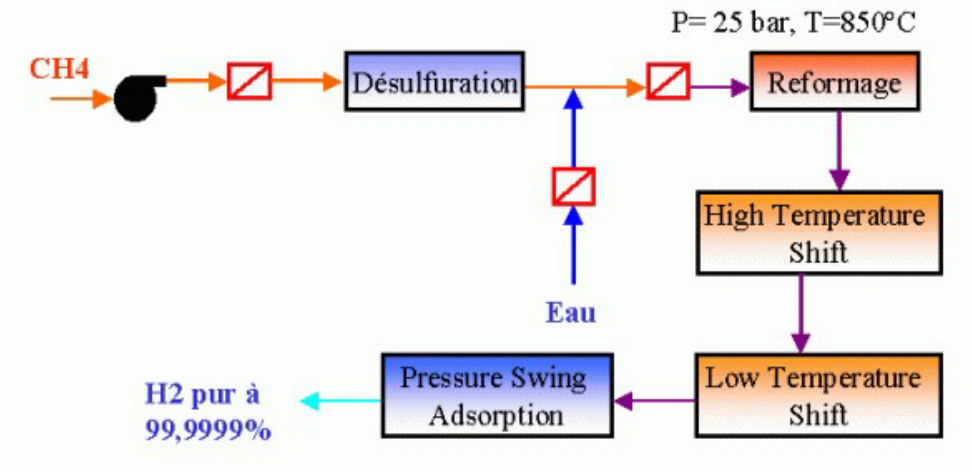


Figure 2 : Schéma du procédé de vaporeformage

2-4-2 L'oxydation partielle

On peut aussi oxyder directement les hydrocarbures (gaz naturel, hydrocarbures légers, voire le charbon) en présence d'air ou d'oxygène pur pour synthétiser de l'hydrogène. Dans le cas du méthane, la réaction (Eq. 3) est :

$$CH_4 + ½\ O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2 \qquad \Delta H°\ (25°C) = -38kj/mol \qquad \text{Eq. 3}$$

Cette réaction est exothermique et ne nécessite pas de catalyseurs, elle se fait généralement à des hautes températures et pressions (900°C < T <1100°C et 20< P < 60 bars). Elle peut être réalisée avec des hydrocarbures plus lourds que ceux utilisés dans le vaporeformage. Suite à la présence de monoxyde de carbone, celle-ci est suivie d'une purification du gaz. De plus, à l'image du processus de production précédent, on assiste au départ à une purification du carburant qui contient à la base du soufre, du CO_2 et du CO [6].

2-4-3 Le reformage autotherme

Le reformage autotherme est une combinaison de l'oxydation partielle et du Vaporeformage, le carburant étant mélangé avec de l'air et de l'eau (Eq. 4 et 5).

$$CH_4 + ½\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H°_{(25°C)} = -802kJ/mol \quad Eq4$$

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H°_{(25°C)} = 206kJ/mol \quad Eq\ 5$$

L'oxydation partielle étant exothermique, il y a dégagement de chaleur qui est utilisée ensuite par le vaporeformage, réaction endothermique. Le mélange produit doit être purifié du CO grâce aux réactions de Water Gas Shift et aux techniques d'ultime purification. Ce procédé permet d'atteindre une très bonne efficacité et peut être appliqué à plusieurs carburants: le gaz naturel, le méthanol ou les hydrocarbures. C'est ce procédé qui est envisagé dans les applications automobiles pour un reformage embarqué.

2-4-4 La gazéification du charbon

Cette technique fut la source principale de production d'hydrogène avant le reformage, mais elle n'est aujourd'hui plus utilisée qu'en Afrique du Sud et en Chine. Elle n'est en effet intéressante que lorsque les prix du pétrole et du gaz sont trop élevés. Cependant, progressivement ce processus de production révèle de l'importance : il y a coproduction d'électricité, d'hydrogène et de carburants liquides [7]. Concernant le principe, il y a mélange du charbon avec de l'eau et de l'air à 1000°C et sous haute pression, ce qui permet d'obtenir un gaz contenant en majorité du CO et de l'hydrogène. L'élimination du monoxyde de carbone se fait grâce à la réaction de Water Gas Shift, le CO_2 est séparé du reste et pourra être stocké (séquestration).

2-5 Le stockage de l'hydrogène

Le stockage de l'hydrogène est soumis à des différents critères techniques qui définissent le mode du stockage. L'évaluation des performances se fait surtout au niveau des densités volumétriques et gravimétriques de l'hydrogène et de son dispositif de stockage, et des conditions générales de stockage et de déstockage de l'hydrogène (efficacité, vitesse, dispositif auxiliaire). Les critères de sécurité et de coût sont souvent déterminants pour convenir de la viabilité du mode de stockage. Parmi les différents modes de stockage, il existe:

- Des procédés physiques comme :
  - **La compression** : l'hydrogène est stocké sous pression qui varie entre 200-350 et 700 bar pour les pressions de stockage les plus élevées.
  - **La liquéfaction** : l'hydrogène est stocké sous forme liquide à -253°C.
  - **L'adsorption sur des matériaux carbonés** : charbons actifs, nano fibres et nanotubes de carbone, le remplissage se fait par adsorption ; à très basse température (-186°C) et haute pression (60 bar), on peut atteindre des densités de 8% massique.
  - Des procédés chimiques come : Les **hydrures** : Certains éléments ont la propriété de former des liaisons (covalentes ou ioniques) avec l'hydrogène, permettant ainsi son stockage puisque le phénomène est réversible sous certaines conditions opératoires.
  - **NaBH4** : Le procédé est fondé sur la réaction entre le borohydrure de sodium NaBH4 et l'eau qui produit de l'hydrogène et du borate de sodium NaBO2.

Actuellement la comprissions et la liquéfaction sont les modes de stockage les plus utilisés. Leurs performances devront être améliorées afin de satisfaire les exigences techniques et économiques.

2-6- Utilisation de l'hydrogène

La majorité de l'hydrogène produit est utilisée dans l'industrie chimique et pétrochimique (synthèse de l'ammoniac et du méthanol, désulfuration des hydrocarbures). Seulement 1% de la production d'hydrogène est utilisée comme vecteur énergétique principalement dans le cadre des applications spatiales. Bien que des verrous technologiques persistent aux niveaux de la production et le stockage de l'hydrogène, il semble être un

vecteur énergétique incontestable du XXI^{ème} siècle. Son utilisation entra dans le cadre d'une politique énergétique « propre » ou les technologies seront plurielles.

Ces dernières années un grand intérêt est donnes au développement des piles à combustible [8]. Elles apparaissent comme l'un des moyens de production et de stockage d'énergie pour le futur, vu que hydrogène et électricité font bon ménage puisque le passage de l'un à l'autre peut, à priori, reposer sur le couple réversible de la pile à combustible et de l'électrolyse de l'eau.

2-7- Les piles à combustibles

Une pile à combustible est un générateur qui convertit directement en énergie électrique l'énergie chimique issue de la réaction entre un combustible (hydrogène, méthanol...) et un comburant (généralement oxygène ou air). Elle se différencie des autres piles par le fait que la masse des électrodes n'est pas consommée. Elle comprend en général deux électrodes poreuses, l'anode alimentée en combustible et la cathode alimentée en comburant, séparées par un électrolyte (figure 3). La molécule d'hydrogène s'ionise à l'anode en formant des protons H^+ et des électrons selon la réaction de l'équation 6. L'ion H^+ migre à travers l'électrolyte vers la cathode où il se combine avec l'oxygène pour former de l'eau selon la réaction de l'équation 7. Tandis que les électrons parcourent le circuit extérieur en donnant naissance à un courant électrique, l'unique sous-produit de la réaction étant l'eau, il n'y a pas d'émissions polluantes locales avec un rendement supérieur à celui des centrales thermiques.

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2\ e^- \qquad \text{Eq. 6}$$

$$2H^+ + 2e^- + ½\ O_2 \rightarrow H_2O \qquad \text{Eq.7}$$

Le principe des piles à combustible est connu depuis le XIX^{ème} siècle, à partir d'une constatation effectuée par l'anglais W.R. Grove en 1839 et en 1895, son compatriote W.W. Jacques réalise une pile de 1,5 kW [4].

La NASA, dans les années 60, est à l'origine de l'essor de la recherche dans le domaine des piles à combustible. Il a fallu en effet développer de nombreuses solutions techniques afin de permettre la production d'électricité dans les fusées et les navettes spatiales. Depuis, les applications de cette technique de production d'énergie sont nombreuses et les projets pour intégrer des piles à combustible dans des ordinateurs portables, téléphones cellulaires, voitures automobiles et maisons familiales, ne manquent pas [9].

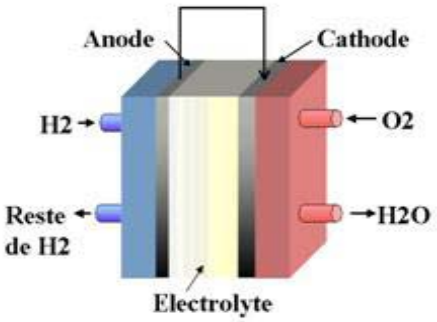


Figure 3 **:** Fonctionnement d'une pile à combustible

3- Le gaz naturel

3-1- Origine et histoire

Le gaz naturel est un combustible fossile issu de la décomposition d'organismes vivants microscopiques (plancton, algues). Au cours des millénaires, ces matières organiques se sont déposées au fond de mers peu profondes. Avec l'abaissement progressif des fonds sous-marins et le dépôt croissant de sédiments plus récents, la pression et la température ont augmenté, transformant ces matières organiques en hydrocarbures.

Il a été découvert au Moyen-Orient au cours de l'antiquité. Il y a de cela quelques milliers d'années, l'apparition soudaine de gaz naturel s'enflammant brutalement était assimilée à des sources ardentes. En Perse, en Grèce ou en Inde, les hommes ont érigé des temples autour de ces feux pour leurs pratiques religieuses. Cependant ils n'évaluèrent pas immédiatement l'importance de cette découverte. C'est la Chine qui comprit l'importance de ce produit autour de 900 avant Jésus-Christ et fora le premier puits aux alentours de 211 avant Jésus Christ. En Europe, il fallut attendre jusqu'en 1659 pour que la Grande-Bretagne découvre le gaz naturel et le commercialise à partir de 1790. En 1821, à Fredonia (Etats-Unis), les habitants ont découvert le gaz naturel dans une crique par l'observation de bulles de gaz qui remontaient à la surface.

Au cours du XIXème siècle, le gaz naturel a presque exclusivement été utilisé comme source de lumière en raison du manque d'infrastructures de transport et de stockage. C'est au lendemain de la seconde guerre mondiale que la consommation et l'industrie du gaz naturel a

commencé à se développer grâce aux progrès technologiques apportés aux réseaux de canalisation (les gazoducs) et aux systèmes de stockage.

3-2- Description du gaz naturel

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures légers comprenant du méthane, de l'éthane, du propane, du butane et du pentane. D'autres composés tels que le CO_2, l'hélium, le sulfure d'hydrogène et l'azote peuvent également s'y trouver. Bien que la composition du gaz naturel varie, son composant principal est le méthane (au moins 80%). Il possède une structure d'hydrocarbure simple, composé d'un atome de carbone et de quatre atomes d'hydrogène (CH_4). Le méthane est incolore, inodore et extrêmement inflammable. Il n'est ni corrosif, ni toxique, sa température de combustion est élevée et il possède un intervalle restreint d'inflammabilité, ce qui en fait un combustible fossile sûr comparé à d'autres sources d'énergie

Il est considéré comme un combustible plus propre et plus respectueux de l'environnement que la plupart des autres combustibles fossiles (figure 4). Sous sa forme commercialisable, il ne contient presque pas de soufre et ne produit pratiquement aucun dioxyde de soufre (SO_2). Ses émissions d'oxydes d'azote (NO_x) sont plus faibles que celles du pétrole ou du charbon et celles de gaz carbonique (CO_2) inférieures à celles des autres combustibles fossiles (selon Eurogas de 40 à 50% de moins que le charbon et de 25 à 30% de moins que le pétrole).

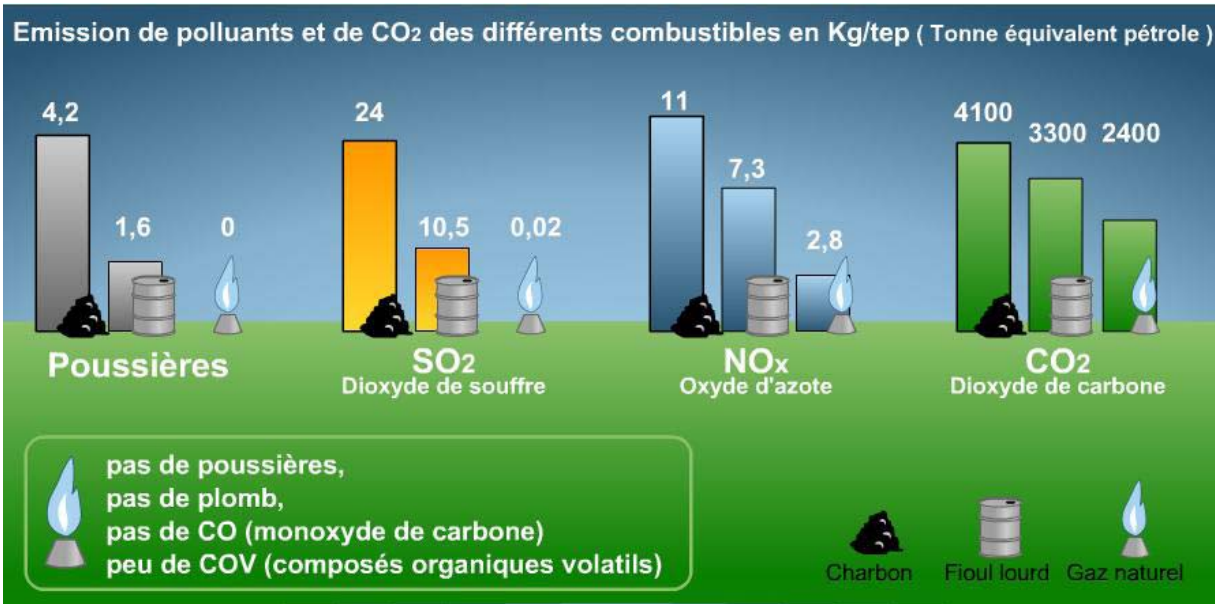


Figure 4 : Emission de polluants et de CO_2 des différents combustibles fossiles.

3-3- Production et réserves du gaz naturel

Le gaz naturel est la source d'énergie fossile qui a connu la plus forte progression depuis les années 70 (figure 5). Il représente actuellement la deuxième source d'énergie la plus utilisée après le pétrole. D'après le Département américain de l'énergie (EIA), la part du gaz naturel dans la production énergétique mondiale sera de 26% d'ici 2030 (figure 6). Il est considéré comme le combustible fossile du siècle, comme le pétrole l'était lors du siècle précédent et le charbon il y a deux siècles.

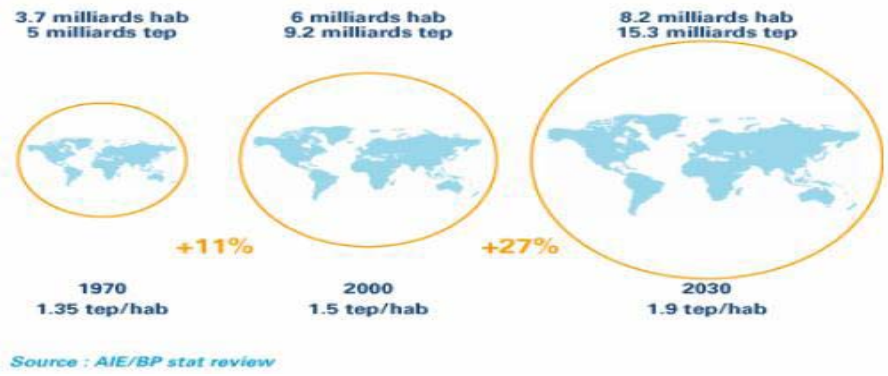


Figure 5 : l'évolution de la consommation et la production mondiale de gaz naturel

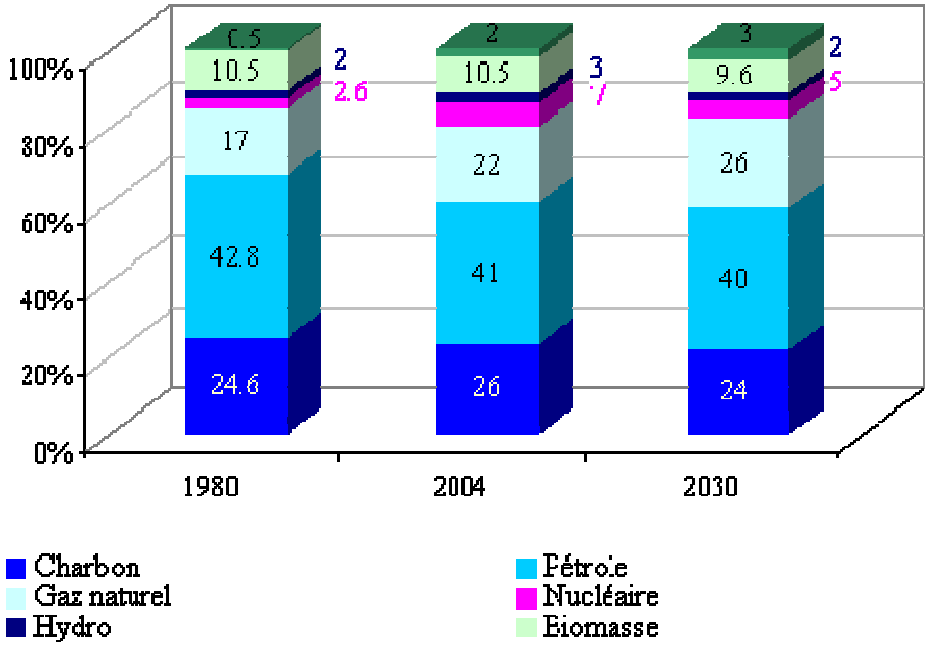


Figure 6 : Evolution et projection de l'approvisionnement en énergie primaire par source d'énergie (**Source** : Département américain de l'énergie (EIA)).

La production mondiale commercialisée du gaz entre 1999 et 2009 est de 23715.7 Milliard de M^3 [10]. La Russie et les États-Unis sont de loin les plus gros producteurs

puisqu'ils représentent ensemble plus de 40% de la production mondiale. Le Canada est le troisième producteur avec 6% des volumes mis sur le marché. Viennent ensuite une dizaine de pays qui produisent entre 50 et 100 Gm^3/an : Royaume-Uni, Iran, Norvège, Algérie, Pays-Bas, Indonésie, Arabie Saoudite, Malaisie, Turkménistan Ouzbékistan.

Les réserves mondiales prouvées de gaz naturel a la fin de l'année 2009 avaient atteint 187.49 trillion M^3 (10^{12} M^3) soit environ de 168.7 Gtep. Alors que plus de 60% des réserves de pétrole sont concentrées au Moyen-Orient celles du gaz sont mieux reparties et sont localisées pour prés de 40% au Moyen-Orient, prés de 34% Europe et Euro-Asie et le reste dans les autres continents (figure 7).

L'Algérie est le premier producteur Africain du gaz naturel avec 81.4 Milliard de M^3 à la fin 2009 soit 2.7% de la production mondiale et ses réserves prouvées à la même période sont de l'ordre de 4,5 Trillion de M^3, soit 2,4 % des réserves mondiales [10]. Les principaux gisements sont situés à Hassi R'Mel, In Amenas, Gassi Touil, Tin Fouyé et In Salah.

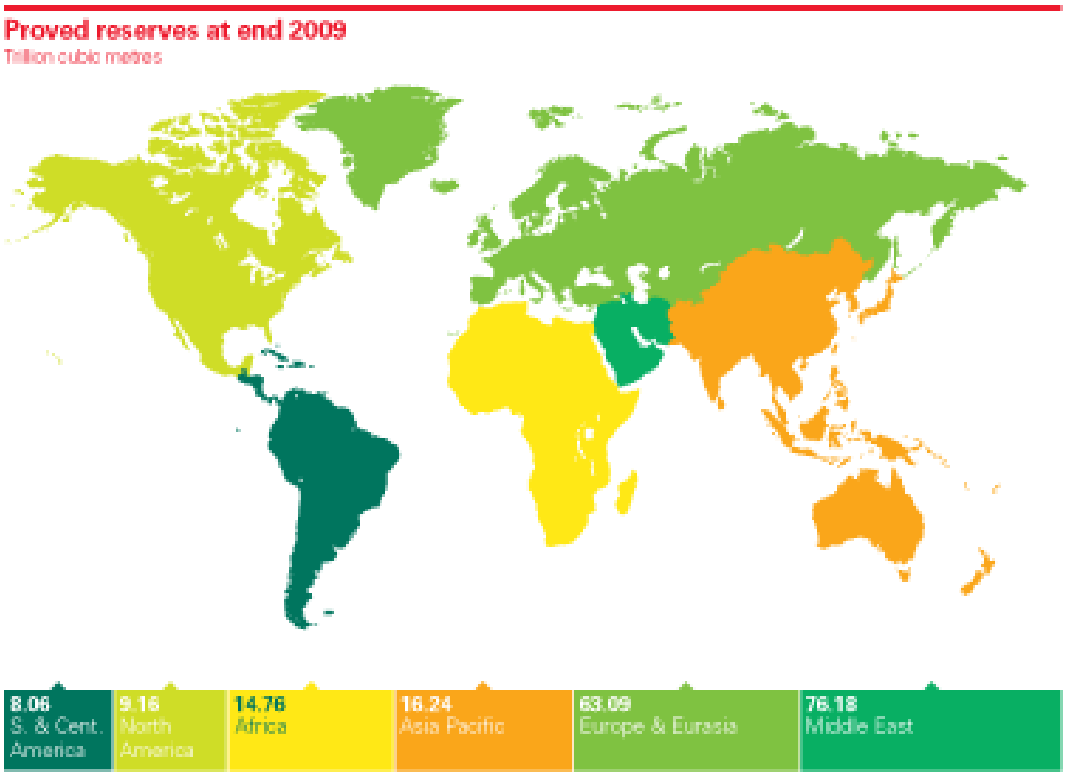


Figure (7) : Répartition géographique des volumes de gaz découverts à la fin 2009
Source: BP Statistical Review of World Energy June 2010

3-4- Les différentes voies de valorisation du gaz naturel

Le développement des procédés de transformation directe du gaz naturel en matière première de l'industrie pétrochimiques on fait l'objet de nombreux travaux de recherche ces dernières années. Sauf que les résultats obtenus sont encore insuffisants pour le couplage oxydant du méthane en éthane et éthylène, le meilleur rendement obtenu ne dépasse pas 30% [11,12] et pour la transformation directe du méthane en méthanol [13,14] et formaldéhyde [15] 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 I [16]. 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 2 : Procédés de la production des gaz de synthèse à partir du méthane.

Procédé	Réaction	$AH_{25°C}$(kJ/mol)
CO_2-reformage	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	247
Vaporeformage	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	206
Oxy-reformage	$CH_4 + 1/2O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	-36
Reformage autotherme	$CH_4 + ½\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$ $CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$	−802 206

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) [17] vu l'intérêt écologique de cette réaction est la consommation de deux gaz (CH_4 et CO_2) responsables de l'effet de serre.

4- Reformage sec du méthane

Le reformage sec du méthane (CO_2 reforming) est un procédé qui utilise deux gaz à effet de serre par excellence (CH_4 et CO_2) [18,19]. Cette réaction est endothermique, le domaine de température dans lequel elle est thermodynamiquement favorable, se situe au-dessus 640°C ($\Delta G°25°C$=+173kJ/mol et $\Delta G800°C$=-44 kJ/mol). L'intérêt majeur de cette réaction réside dans la valeur du rapport H_2 / CO proche de l'unité, Cette valeur est très recherchée pour la fabrication de l'ammoniac, la production d'oléfines selon la synthèse de Fischer-Tropsch [20] et d'autres applications industrielles. De plus, le gaz de synthèse (CO + H_2), l'une des énergies nouvelles et renouvelables, est considéré comme le carburant du futur en termes de développement des piles à combustibles, de centrales électriques et de nouveaux véhicules non polluants.

4-1- Les catalyseurs de reformage sec du méthane

Le reformage sec du méthane requiert des températures relativement élevées, de ce fait il est impératif de développer des catalyseurs actifs à des plus basses températures possibles afin d'éviter la formation du coke (principal poison des catalyseurs de reformage) via la réaction de Boudouard ($2CO \leftrightarrow C + CO_2$) et/ou le craquage du méthane ($CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$).

Les catalyseurs les plus couramment utilisés dans le procédé CH_4 / CO_2 sont des catalyseurs supportés, généralement constitués d'un métal ou d'un oxyde métallique déposé sur un support réfractaire stable dans les conditions opératoires qui sont souvent très sévères avec des températures de réaction trop élevées (entre 650 et 1000°C). Dans les réactions de reformage du méthane, la phase active est constituée d'espèces métalliques réduites [21].

L'ensemble des éléments du groupe VIII (Rh, Pt, Ni, Co, Fe, Ir…) à l'exception de l'Osmium) sont connus comme étant plus au moins actifs vis- à- vis de la réaction du reformage sec du méthane [22,23]. Parmi les catalyseurs à base d'éléments cités précédemment, celui à base de Rh est de loin celui qui présente des performances catalytiques intéressantes sans pour autant montrer une forte tendance à la désactivation par dépôt de coke [24,25]. Cependant, les contraintes économiques ont stimulé et amplifié les recherches sur des systèmes à faible coût comme Ni, Co et Fe supportés, qui représentent une assez bonne alternative au rhodium pour cette réaction [26].

Rostrup-Nielsen et Col. [27] 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 :

$$Ru > Rh > Ni \approx Ir > Pt >> Pd$$

D'autre part, O.Tokunaga et Col. [28] ont classé les catalyseurs à base de Ni ; Co ; Fe déposé sur l'alumine selon l'ordre décroissant de l'activité :

$$Ni > Co >> Fe$$

De leur part, Darujati et Col. ont obtenu des résultats prometteurs en utilisant des catalyseurs carbures de molybdène pour le reformage sec du méthane [29,30].

4-2- Les principales méthodes de préparation des catalyseurs

De nombreux travaux de recherche ont étudié les diverses méthodes de préparation des particules [31,32]. Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir une meilleure dispersion de la phase métallique, des catalyseurs avec des différentes morphologies et des compositions de phases variables. Ceci aura une forte incidence sur l'activité et la stabilité catalytique.

On distingue deux grandes approches de la synthèse des matériaux : la méthode céramique et les méthodes de chimie douce.

4-2-1- Méthode céramique

La méthode céramique est la méthode la plus ancienne. Elle a été utilisée pour l'établissement des diagrammes de phases et pour des études cristallographiques [33,34]. Elle consiste à broyer intimement une quantité stœchiométrique de composés solides, en général des oxydes ou des carbonates métalliques, puis à calciner la poudre obtenue à la température de cristallisation du composé. La préparation sera d'autant plus efficace que les successions de broyages et de traitements thermiques seront nombreuses. Ses inconvénients restent le fort coût des matières et l'hétérogénéité ainsi que les faibles surfaces spécifiques des composés obtenus.

4-2-2- Méthodes de chimie douce

Les méthodes de chimie douce proposent un mélange à l'échelle moléculaire des différents cations par passage en solution des sels métalliques. Ceci permet l'obtention de phases cristallines plus homogènes à des températures plus basses. Les méthodes les plus

couramment utilisées sont : la co-précipitation [35,36], l'imprégnation [37,38], l'échange ionique [39,40], sol-gel [41,42], et la microémulsion [43,44].

4-2-2-1- Méthode de co-précipitation

La coprécipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportion stœchiométrique, généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tel que : l'acide oxalique, ou l'ammoniaque [45,46]. Le précipité obtenu est lavé, filtré, séché et calciné pour obtenir les oxydes mixtes. En général, la réaction peut être représentée comme suivante :

$$MXn + M`Xm + (m+n)OH^- \rightarrow MM`(OH)m+n.yH_2O$$

(M, M`: Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, … ; X : Cl^-, NO^-_3, $1/2C_2O_4^{2-}$…. etc.).

4-2-2-2- Méthode d'imprégnation

Cette méthode consiste en une imprégnation du support avec la solution du sel précurseur. La préparation des catalyseurs par imprégnation est la méthode la moins onéreuse et a priori la plus facile à développer. Deux approches sont possibles :

- L'imprégnation à sec, pour laquelle le volume de la solution du sel métallique correspond au volume poreux du support.
- L'imprégnation avec excès, où le volume de la solution du sel est supérieur au volume poreux du support. Elle peut être réalisée de deux façons différentes: avec ou sans interaction entre le métal et le support. Dans le second cas, la solution de sel est mise au contact avec le support, agité puis la solution est simplement évaporée, laissant ainsi le métal se déposer dans la porosité du support.

4-2-2-3- Méthode d'échange ionique

C'est une méthode essentiellement appliquée aux zéolites [47], dans laquelle les protons ou d'autres cations ou anions à la surface ou dans la structure du support sont remplacés par ceux de la phase active. Le principe de cette technique repose sur l'équilibre qui s'établit entre les espèces ioniques en solution et les sites d'adsorption du support [48]. Compte tenu des capacités d'échange limitées des supports, les catalyseurs obtenus par cette technique possèdent de faible teneur en métal. Les supports comme l'alumine ou la silice sont des supports qui présentent des groupements hydroxyles en surface. Ces supports peuvent se charger positivement ou négativement lors de la mise au contact avec une solution aqueuse.

4-2-2-4- Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel représente une autre méthode d'élaboration des catalyseurs. Le principe de cette méthode consiste à préparer un gel à partir de la polymérisation des précurseurs moléculaires en solution en ajoutant un agent chélatant, sous agitation et chauffage à 80°C jusqu'à la formation du gel. Ensuite le gel obtenu est séché lentement à l'étuve pendant une nuit à 110°C, puis calciné pour former la structure d'oxyde. Les agents chélatants les plus couramment utilisés sont les polyphosphates ou bien les acides carboxyliques comme par exemple l'acide citrique et pour les précurseurs on utilise soit les alcoxydes métalliques ou bien les sels métalliques (chlorures, nitrates...etc.).

4-2-2-5- Méthode de la microémulsion

C'est une nouvelle technique, qui permet la préparation des particules métallique ultrafine d'une grandeur nanométrique (5 nm < diamètre de la particule <50 nm) [43]. Une microémulsion est un système composé d'eau, d'huile et d'un tensioactif. Le principe de cette méthode pour transformer le sel métallique en précipité inorganique et synthétiser ainsi des catalyseurs sous forme de nanoparticules est basé sur deux voies :

- ✓ Soit par le mélange de deux solutions de microémulsions, l'une contenant le précurseur métallique et l'autre l'agent précipitant (ou réducteur) (figure 8-a)
- ✓ Soit par l'ajout direct de l'agent précipitant (ou réducteur) à la microémulsion contenant le précurseur métallique (figure 8-b).

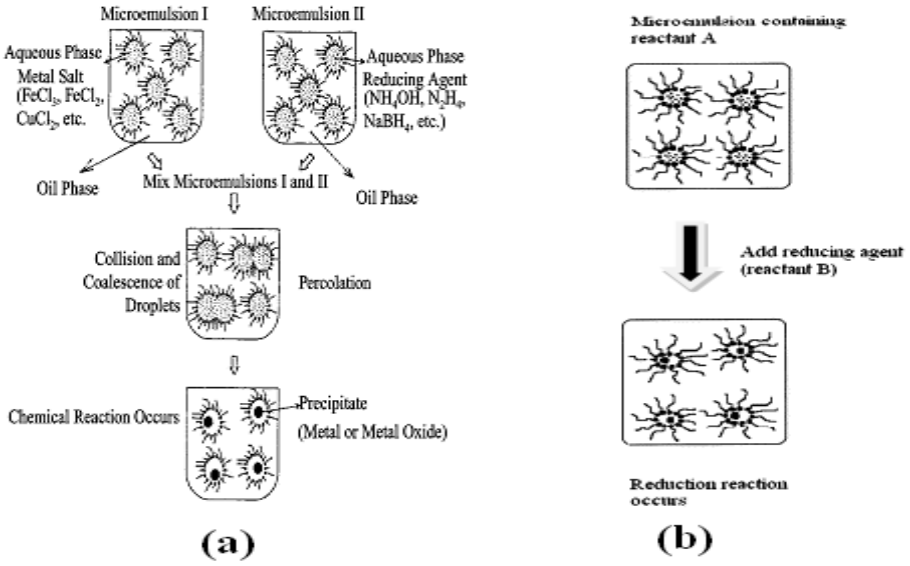


Figure 8 : Mode de préparation par microémulsion : (a) mélange de deux microémulsions ; (b) ajout direct de l'agent précipitant (ou réducteur) à la microémulsion.

Il existe dans la littérature d'autres méthodes de préparation des catalyseurs, on ne peut pas toutes les évoquées dans cette étude. On a contenté seulement de citer les techniques les mieux et les plus utilisées pour l'élaboration des systèmes catalytiques avec les caractéristiques souhaitées. Dans notre travail deux méthodes ont été utilisées pour la préparation de nous catalyseurs : la méthode sol-gel et la méthode microémulsion qu'elles seront développer d'une manière plus large dans le chapitre techniques expérimentales (Chapitre II).

4-3-Influence du support sur l'activité des catalyseurs.

De nombreux travaux ont montré que le choix d'un support est un facteur déterminant pouvant influencer l'activité et la stabilité mécanique et thermique d'un catalyseur ainsi que sa résistance au dépôt de carbone. Les supports γ-Al_2O_3, MgO, TiO_2, SiO_2 et La_2O_3 sont très souvent cités dans la littérature. Ces dernieres années, un grand intérêt est accordé aux oxydes mixtes tels que $Ce_{1-x}Zr_x\ O_2$, $LaBO_3$ (B =Co, Ni, Fe et Cr) et La_2NiO_4. Dans ce contexte, P.Ferreira-Aparicio et al. [49] ont préparé quatre catalyseurs soutenus de nickel Ni/Al_2O_3, Ni/ZrO_2, Ni/ZrO_2-CeO_2, et $Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$. Ils ont constaté que le catalyseur $Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ est le seul capable de résisté au dépôt de carbone.

Les travaux de M. Rezaei et al. [50,51] affirment le résultat ainsi dans leur étude ils ont additionné des oxydes CeO_2, La_2O_3 et K_2O au catalyseur de nickel soutenu sur du zirconium. Ils ont constaté une amélioration de l'activité et de la stabilité de catalyseur sans toute diminution de conversion du méthane après 50h de travail et même après 1500h de travail dans le cas de CeO_2.

L'importance du choix du support a été aussi mise en relief par les travaux de Ferreira-Aparicio et al. [52] Qui ont constaté deux séquences différentes pour des supports différents

Al_2O_3 : Rh > Ni > Pt > Ru > Ir > Co, et sur SiO_2 : Ni > Ru > Rh ≈ Ir > Co ≈ Pt.

Les travaux d'Uchijima et al. [53], de Nakamura et al. [54] vont dans le même sens et ont montré qu'à 893 K, Rh déposé sur Al_2O_3 était 18 fois plus actif que quand il est déposé sur SiO_2. Ils ont abouti à la séquence suivante d'activités décroissantes :

$Rh/ Al_2O_3 > TiO_2 > /SiO_2$.

Cependant**,** Uchijima et al. [53] déclarent dans la même étude que le catalyseur supporté sur SiO_2 pourrait être amélioré par ajout de Al_2O_3 ou de TiO_2.

Une autre étude menée sur le reformage sec du méthane par S. Menad et al. [55], qui ont également étudié l'effet du support sur des catalyseurs à base de nickel, ils ont classé les solides étudiés selon l'ordre décroissant de l'activité :

α-Al_2O_3 > δ-Al_2O_3 > SiO_2 > α-Al_2O_3- SiO_2 > δ-Al_2O_3, ZrO_2, MgO.

De nombreux groupes de travail ont focalisé leur attention sur les supports TiO_2 et ZrO_2. Ils ont constaté que sur ces supports, le Pt atteint des activités beaucoup plus élevées que quand il est supporté par Al_2O_3 et SiO_2 [56]. De leur part Bradford et Vannice [57] ont étudié les catalyseurs à base de nickel et platine supportés sur la réaction CH_4/CO_2, ils ont conclu que le dépôt de carbone peut être éliminé en utilisant ZrO_2 ou TiO_2 comme supports.

Lercher et al. [58,59] ont étudié, un catalyseur à base de Pt déposé sur TiO_2 ainsi que sur Al_2O_3 et ZrO_2. Ils ont trouvé que parmi ces trois supports, ZrO_2 conduit à de meilleures performances d'un point de vue activité et stabilité.

De son coté N.Yahi [60] a étudié la réaction de reformage du méthane sur une série de catalyseurs de Ni déposé sur l'oxyde de magnésium MgO et modifiés par l'ajout de différents pourcentages de zirconium. Elle a conclu que l'addition de zirconium avec un rapport (Mg : Zr =10 :1) améliore remarquablement la résistance au dépôt de carbone.

Par ailleurs, il a été montré que les groupes hydroxyles existant à la surface du catalyseur ZrO_2 interagissent très fortement avec CO_2 et génèrent des bicarbonates et des formiates qui sont reconnus comme étant les intermédiaires réactionnels principaux dans la réaction de reformage sec du méthane [61].

Slagtern et al. [62] et Bradford et al. [57] ont recommandé suite à leur travaux, d'utiliser des supports à caractère basique afin d'inhiber le dépôt de carbone. Ce constat va dans le même sens du travail de Davydov et al [63]**,** qui ont montré que l'activité catalytique des oxydes en reformage du méthane dépendait de la basicité des sites oxygénés de surface et que certains supports pouvaient être classés par ordre de basicité croissante :

MgO < SnO_3 < La_2O_3 < CaO

Par ailleurs, la littérature a reporté que CeO_2 peut être un dopant ou un support adéquat pour le nickel [64]. Il a été montré ces dernières années que, CeO_2 additionné à l'alumine augmente de manière significative les performances catalytiques. C'est ainsi que Wang [64] a examiné de plus près une série de catalyseurs Ni /Al_2O_3 , Ni/ CeO_2 et Ni / Al_2O_3-CeO_2 . Il a trouvé que Ni / Al_2O_3-CeO_2 montre de meilleurs résultats d'un point de vue activité catalytique et stabilité par rapport a Ni/CeO_2 seul (sans alumine), utilisé comme support du nickel.

Dans son étude, K.Kouachi et al [65] ont étudié l'influence de la charge du prometteur cérium sur les propriétés catalytiques de catalyseur Ni/ SiO_2 dans le reformage sec de

méthane. La variation du pourcentage du cérium influe sur la réactivité catalytique et l'ordre décroissant des performances est le suivant :

Ni-Ce(5%) > Ni-Ce(4%) > Ni-Ce(3%) > Ni-Ce(2%) > Ni-Ce(1%) > Ni.

L'effet de l'ajout du promoteur (LaO_3, CeO_2, PrO_{11}, Nd_2O_3) au catalyseur Ni/γ-Al_2O_3 utilisé pour la réaction CH_4/CO_2 a été étudié par L. Wenying et al [66] ils ont conclu que le dépôt de carbone peut être en variant les promoteurs.

Ni- Nd > Ni –Pr > Ni-Ce > Ni-La > Ni

Avec Ni- Nd /γ-Al_2O_3 on se retrouve avec une très petite quantité de carbone même après 48h de la réaction CH_4/CO_2 et donne la plus grande activité par contre Ni –Pr /γ-Al_2O_3 montre le plus grand rendement.

Bouarab et al. [67,68] ont montré que l'addition de MgO et La_2O_3 au système catalytique Co/SiO_2 améliore les performances du catalyseur de base. Ils ont expliqué l'effet de l'ajout de MgO par la formation de la phase Mg_2SiO_4 qui favorise la dispersion des particules de Co mais aussi prévoit leurs frittages.

Par ailleurs, dans l'étude réalisée par Menad et al. [55], Ils ont observé une chute de l'activité catalytique lors de l'ajout d'un alcalin tel que le sodium ou le potassium sur 1,2%Ni/α-Al_2O_3. Ce comportement a été expliqué par le masquage des sites de Ni par l'entité alcaline, ce qui les rend inaccessible aux gaz réactants. Ils ont établi l'ordre décroissant de l'activité suivant : Ni > Ni-Na > Ni-K.

Cependant, l'étude du J.Juan et al. [69] a montré un effet promoteur du potassium sur l'activité du catalyseur à base de nickel. Ainsi, une exaltation de la conversion du méthane (63%) avec un faible dépôt de carbone (30 mg C/g de catalyseur, durant 6 heures de réaction) ont été observés lors de l'addition de 0,2% K_2O. La caractérisation par RTP-H_2 et par EXAFS des catalyseurs, a montré que l'ajout du potassium facilite la réduction de l'espèce NiO due à la modification de l'interaction métal-support.

Dans de nombreux travaux, il a été question de l'utilisation de zéolithes comme éventuels supports pour la réaction du reformage sec. Ainsi, il a été montré que l'introduction de métaux de transition dans les zéolithes par échange ionique permet d'avoir d'excellentes prédispositions catalytiques [70,71]**.** Crisafulli et al. [72] ont comparé un support zéolithique (ZSM-5) à un support classique (SiO_2) et ont constaté que quand le nickel est déposé sur SiO_2, il donne de meilleurs résultats en termes d'activité et stabilité. Cependant, Ru déposé sur SiO_2 présente une plus faible activité que lorsqu'il est supporté sur ZSM-5.

4-4-Influence de la méthode de préparation

La méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable pour l'activité et la stabilité catalytiques, de nombreuses études ont été faites dans se sens (sur les effets de la méthode de préparation des catalyseurs) [73,74]. Dans la littérature, on trouve que la coprécipitation et l'imprégnation sont les méthodes les plus utilisées pour la préparation des catalyseurs supportés. La différence entre ces deux méthodes est que les catalyseurs obtenus par imprégnation présentent la plus grande résistance mécanique en réacteur industriel, selon S.Bouglimina et al [75] cela est du au fait que la faible résistance des catalyseurs coprécipités vient de faibles liaisons hydriques qui sont facilement détruites par l'eau et le dioxyde de carbone.

Par contre, Potdar et al. [76] ont étudié le reformage sec du méthane sur des catalyseurs Ni-Ce-ZrO_2 préparés par co-précipitation et imprégnation. Ils ont observé une très bonne activité et stabilité du catalyseur co-précipité, la conversion du gaz réactant atteint les 97% durant 100 heures sans désactivation par dépôt de carbone. Cet effet a été expliqué par la présence du support $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ de structure cubique, produisant une forte interaction avec les nano-cristallites de NiO_x.

De même Osaki et al. [77] confirment ce fait et montrent que le catalyseur NiO-Al_2O_3, préparé par coprécipitation, est très actif et résistant au dépôt de carbone que celui préparé par imprégnation. De même sur des catalyseurs Ni/SiO_2 préparés par imprégnation et précipitation homogène (HPG), Tomiyama et al. [78] ont observé une bonne stabilité thermique ainsi qu'une bonne dispersion de la phase métallique sur le catalyseur préparé par HPG, ce qui explique la forte activité, qui peut atteindre 95% à 900°C.

Ces dernières années un grand intérêt est donné à l'application de la technique de microémulsion pour la préparation des catalyseurs. Magali Boutonnet et al. [79,80] ont regroupés les principaux travaux de l'application de cette technique dans la catalyse hétérogène. Ils ont constaté que c'est une méthode puissante pour la préparation des catalyseurs, vu que la majorité des catalyseurs obtenus à partir des microémulsions montrent une activité catalytique élevée. Les avantages principaux de l'application de la technique de microémulsion dans la préparation des matériaux catalytiques sont liés à la possibilité de commander des propriétés telles que la dimension et la morphologie des particules. Malgré cela, la technique n'est pas utilisée dans la production industrielle des catalyseurs dus au coup trop élevé du procédé.

De leur coté, S.Menad et al. [81,82] ont étudié l'effet de la méthode de préparation du support sur les propriétés catalytiques des catalyseurs à base de ruthénium supportés sur ZrO_2-CeO_2, cette étude a montré que les catalyseurs supporté par des oxydes préparés par microémulsion Rh / $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ a montré d'excellentes propriétés catalytiques en réaction CH_4/CO_2 en les comparant à ceux préparés par imprégnation et cela à été expliqué par la grande mobilité de l'oxygène du réseau.

Par contre, Kouachi [83] n'a pas obtenu pour le support ZrO_2 préparé par microémulsion une activité et une stabilité supérieures à celles observées dans le cas de la zircone préparée par calcination de l'hydroxyde de zirconium. Mais pour le catalyseur supporté sur CeO_2 préparé par microémulsion une activité et résistance au coke appréciable sont observées après 12 heures sous mélange réactionnel.

4-5-Origine de la désactivation des catalyseurs

Le principal problème des catalyseurs de reformage des hydrocarbures, par O_2, H_2O ou CO_2, est leur désactivation par le coke. Ainsi pour le reformage du méthane, on note la formation du carbone soit par la décomposition du méthane qui est une réaction endothermique, soit par la réaction de Boudouard qui est une réaction exothermique.

$CH_4 + * \leftrightarrow C* + 2H_2$ $\Delta H°_{298} = 75 K/mol$ (Eq.8)

$2CO* + * \leftrightarrow C* + 2CO_2$ $\Delta H°_{298} = -172 K/mol$ (Eq.9)

Les calculs de Reintmeier et al. [84] ont montré que la constante d'équilibre de la réaction de disproportion de CO diminue quand la température augmente, et inversement la constante d'équilibre de la réaction de décomposition de CH_4 augmente quand la température augmente. Ce résultat suggère la principale contribution au dépôt de carbone, durant la réaction, et la disproportion du monoxyde de carbone.

La désactivation des catalyseurs de reformage du méthane est assimilée à la diminution de la surface active qui résulte de phénomène de frittage des particules métalliques, ce qui favorise la formation de carbone inactif [85]. Ce frittage entraîne une diminution de la dispersion de l'espèce active par migration et agglomération des particules métalliques. L'accumulation de carbone et la formation de coke (espèces carbonées hydrogénées) contribuent à la désactivation des catalyseurs de reformage sec de méthane par blocage des sites actifs. D'autre part, Tsipauriari et al [85] suggèrent que ce dépôt de coke est d'origine de CO_2. Cependant, Rustrup-Nielson et al [86] ont montré que le dépôt de carbone sur les catalyseurs à base de Ni, Ru, Pd, Rh et Pt supportés par MgO est dû à la décomposition du méthane.

Sacco et al. [87], Koerts et al. [88], Jablonski et al. [89] ainsi que Zhang et al. [90] ont identifié trois types de carbone sur des métaux de transition supportés : Cα, Cβ, Cγ. Parmi ces types de carbone, le Cα, qui est une espèce active, serait responsable de la formation du CO alors que le Cβ, Cγ moins actifs seraient responsables de la désactivation du catalyseur. Koerts et al. [88] affirment que le Cα appelé aussi carbone carbidique, peut être hydrogéné à une température inférieure à 323 K et le Cβ ou carbone amorphe, est réduit entre 373 K et 573 K alors que le Cγ que l'on appelle communément carbone graphitique est réduit à une température supérieure à 673 K.

Les études, sur les catalyseurs de reformage du méthane, ainsi que les différents paramètres influencent leurs performances, sont très nombreuses, c'est pourquoi, il ne nous est pas possible de citer de manière exhaustive tous les travaux de la littérature, nous nous sommes contentés donc de citer quelques résultats principaux.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] J Rifkin, the Hydrogen Economy: The Creation of the World-Wide Energy Web and the Redistribution of Power on Earth. Penguin Putnam éd, 2002.

[2] C. Michaut, La pile à hydrogène. La Recherche, 2002.

[3] Le pétrole et après ? Science et Vie,1025, 2003.

[4] Appleby A.J., J. power sources, 37, n°1-2, 1992.

[5] Stéphane His, IFP, L'Hydrogène, vecteur énergétique du futur ?, 2003.

[6] Heinzel A and al., Journal of Power Sources, vol. 105, pp. 202-207, 2002.

[7] Kei Yamashita et Leonardo Barreto, IIASA, Integrated Energy Systems for the 21th Century: Coal Gasification for Co-producing Hydrogen, Electricity and Liquid Fuels, 2003.

[8] Sylvain Miachon, thèse de doctorat, l'Université Joseph Fourier - Grenoble I, France 1995.

[9] G. Sattler, Fuel cells going on-board. Journal of Power Sources, 2000.

[10] BP Statistical Review of World Energy June 2010.

[11] J. A. Labinger et K. C. Ott, J. Phys. Chem., 91, 2682 (1987).

[12] J. H. Lunsford, Angew. Chem, Int. Ed. Engl., 34, 970 (1995).

[13] H. D. Gesser, N. R. Hunter et C. B. Prakash, Chem. Rev., 85, 235 (1985).

[14] 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).

[15] 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).

[16] A. P. E. York, T. Xiao et M. L. H. Green, Topics in Catalysis, 22(2003).

[17] Maryam Safariamin, Lucette H. Tidahy, Edmond Abi-Aad, Stéphane Siffert, Antoine Abouka, C. R. Chimie vol 12, N°6 (2009).

[18] U.L. Portugal Jr., C.M.P. Marques, E.C.C. Araujo, E.V. Morales, M.V. Giotto, J.M.C. Bueno, Appl. Catal. A : Gen., 193 (2000).

[19] S. Yamauchi, A. Satsuma, S. Komai, T. Asakawa, T. Hattori, Y. Murakami, Stud. Surf. Sc. Catal. , 84 (1994).

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

[21] V.R. Choudhary, V.H. Rane et A. M. Rajput, Catal. Lett., 22(1993).

[22] N. R. Udengaard, J.H. B. Hansen, D.C. Hanson , J.A. Stal , *Oil & Gas* , 90 (1992).

[23] A. Erdöhely, J. Cserényi , E.Papp , F. Solymosi, Appl. Catal. A Gen., 108 (1994).

[24] C.Tsang, J.B. Claridge , M.L.H. Green , Catal. Today, 23 (1995) 3.

[25] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A. K. Cheetam , A.T. Ashcroft, Catal. Today, 13 (1992).

[26] A.T. Ashcroft, A. K. Cheetam, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, Nature, 352 (1991).

[27] J.R. Rostrup-Nielson, J.H. Bak Hansen, J. Catal., 144, 38 (1993).

[28] O.Tokunaga and.S. Ogasawara, react. kinet. Lett. 39 (1998).

[29] Anna R.S. Darujati and William J. Thomson, Chem. Eng. Sci, 61(13)(2006).

[30] Anna R.S. Darujati and William J. Thomson, Appl. Catal. A Gen.l, 296(2)(2005).

[31] M. Haruta, J. Lemaitre, F. Delannay and B. Delmon, J. Colloid Interface Sci.,101 (1984).

[32] M. Andres, H. Charcosset, P. Chiche, L. Davignon, G. Djega-Mariadassou, J.P. Joly and S. Pregermain, Fuel, 62 (1983).

[33] B.E. Gushee, L. Katz, et R. Ward, J. Am. Chem. Soc., 79, 5601 (1957).

[34] L.B. Sis, G.P. Wirtz, J. Appl. Phys., 44, 5553 (1973).

[35] J. Mona, S.N. Kale, A.B. Gaikwad, A. Vadivel-Murugan, V, Ravi, Mat. Lett., 60, 1425 (2006).

[36] T. Shishido, M. Yamamato, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. San, K. Takehira, Appl. Catal. A, 303, 62 (2006).

[37] V. Calvino-Casilda, R. Martin-Aranda, I. Sobczak, M. Ziolek, Appl. Catal. A., 303, 121 (2006).

[38] S.P. Jiang, Mat. Eng. A., 418, 199 (2006).

[39] G.C. Bond, S.N. Namijo, J.S. Wakeman, J. Catal., 305, (1990).

[40] M. Amara, M.M. Bettahar, L. Gingembre, D. Olivier, Appl. Catal., 35, 153 (1987).

[41] M. Chen, H. Zheng, C. Shi, R. Zhou, X. Zheng, Synthesis of nanoparticle Ce–Mg–O mixed oxide as efficient support for methane oxidation, J. Mol. Catal. A: Chem. 237 (2005).

[42] L. Le Bihan, C. Mauchausse, E. Payen, L. Duhamel,J. Grimblot, J. SoleGel Sci. Technol. 2 (1994).

[43] I. Capek, Advances in Colloid and Interface Science 110 (2004) 49–74.

[44] M. Jayne Lawrenc , Gareth D. Rees Advanced Drug Delivery Reviews 45 (2000).

[45] P.K. Gallaher, D.W. johnson, Thermochim. Acta., 4, 283, (1972).

[46] Y. Tanaka, T. Takeguchil, R. Kikuchi, K. Eguchi, Appl. Catal. A., 279, 59, (2005).

[47] V. Ponec, G. C. Bond, in Catalysis by Metals and Alloys, Elsevier, Amsterdam 1996.

[48] G.C. Bye, M. Mac Evoy, M.A. Matati, J. Chem. Tech. Biotechnol., 32, 888 (1982).

[49] P. Ferreira-Aparicio, M. Benito, K. Kouachi, S. Menad, J. Catal.231 (2005).

[50]M. Rezaei, , S.M. Alavi,b S. Sahebdelfarc and Zi-Feng Yan ; Scripta Materialia 61 (2009).

[51] M. Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdelfar, Peng Bai, Xinmei Liu, Zi-Feng Yan, Applied Catalysis B: Environmental 77 (2008).

[52] P. Ferreira–Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Appl. Catal. A : Gen. 170 (1998).

[53] T. Uchijima, J. Nakamura, K. Saito, K. Aikawa, K. Kubushiro, K. Kunimori, Elsevier Sci. , B.V. Natural Gaz Conversion, II (1994).

[54] J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato , T. Uchijima, Catal. Lett., 25 (1994).

[55] R. Bouarab, S.Menad, D.Halliche, O.Cherifi et M.M.Bettahar, Natural gas and conversion V . Stud.Surf. Sci. Catal, 119 (1998).

[56] S.M. Stagg, E.Romeo, C.Padro , D.E. Resasco, J. Catal., 178 (1998).

[57] M. C. J. Bradford and M.A. Vannice. Appl. Catal.A, 142(1996).

[58] J.H. Better, K. Seshan, J.A. Lercher, J. Catal.,171 (1997).

[59] J.A. Lercher, J.H. Better, W Hally, W. Niessen , K. Seshan, Stud. Surf. Sci. Catal., 101 (1996).

[60] Nora Yahi, these de magister, UMMTO (2008).

[61] J.H. Better, K. Seshan, J.A. Lercher, J. Catal.,171 (1997).

[62]A. Slagtern, Y. Schuurman, C. Leclerq, X.E. Verykios, C. Mirodatos, J.Catal.,172 (1997).

[63]A. Davydov, M. L. Shepotko et A. A. Budneva, Catal. Today, 24 (1995).

[64]S.Wang, G.Q. Lu, Appl. Catal. B, 19 (1998).

[65]K. Kouachi, S. Menad, S. Tazkrat, O. Cherifi, j. Soc. Alger. Chim, 12 (1) (2002).

[66] L. Wenying, F . Jie, X. Kechang, React. Kinet. Lett. 64 (1998).

[67] R. Bouarab, O. Akdim, A. Auroux, O. Cherifi, C. Mirodatos, Appl. Catal. A, 264, 161 (2004).

[68] R. Bouarab, O. Cherifi, A. Auroux, Therm. Chim. Acta., 434, 69 (2004).

[69] J. Juan-Juan, M. C. Roman-Martinez, M. J. Illan-Gomez, Appl. Catal. A., 301, 9 (2006).

[70] D. Halliche, O. Cherifi, A. Auroux, J.Thermal Analys. Cal., 68(2002).

[71] D. Halliche, A. Auroux, O. Cherifi, J. Soc. Alger. Chim., 14(2) (2004).

[72] C. Crisafulli, S. Scirè, S. Minicò , L. Solarino, , Appl. Catal. A Gen., 225 (2002).

[73] L. B. Backman, A. Rantiainen, A. O. I. Krause, M. Lindblad, Catal. Today, 43, 11 (1998).

[74] N. Sahli, C. Petit, A. C. Roger, A. Kiennemann, S. Libs; M. M. Bettahar, Catal. Today, 113,187 (2006).

[75] S. Bouglimina, Z. Rassoul, thèse de magister, USTHB, (1994).

[76] H. S. Potdar, H.yun-Seog. Roh, Ki-Won Jun, Min Ji, Zhong-Wen Liu, Catal. Lett., 84, 95 (2002).

[77] T. Osaki, T. Horiuchi, T. Sugiyana, K. Suzuki, T. Mori, Catal. Lett., 52, 171 (1998).

[78] S. Tomiyama, R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, S. Yoshida, Appl. Catal., A. 241, 349 (2003).

[79] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rosas, M. Boutonnet, Appl. Catal. A, 265, 207 (2004).

[80] M. Boutonnet, S. Logdberg, E.E. Svensson, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 265, 207 (2007).

[81] S.Menad, P.Ferreira-Aparicio, O. Cherifi, A.Guerrero-Ruiz, and I.Rodriguer –Ramos, Catal. Lett , 89 (2003).

[82] Saliha Menad, These de doctorat, USTHB 2007.

[83] Kahina Kouachi, These de doctorat, USTHB 2008.

[84] R.E. Reitmeier, K. Atwood, H.A. Bennet, J.r. et H.M. Baugh, Ind. Eng. Chem, 40, 620 (1948).

[85] V. A. Tsipouriari, A. M. Efstathiou, Z. L. Zhang, X. E ; Verykios, Catal. Today. 21 (1994).

[86] J. R. Rostrop-Nielsen, J. H. Bak-Hansen, J. Catal, 144 (1993).

[87] A. Sacco, Jr., F.W.A.H. Geurts, G.A. Jablonski, S.Lee , R.A. Gatell, J. Catal., 119 (1989).

[88] T.Koerts, R.A. Van Santen, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1991).

[89] G.A. Jablonski , F.W.A.H. Geurts, A. Sacco, R.R. Birdmann, Carbon 30 (1992).

[90] Z.L. Zhang, X.E. Verykios, Catal. Today, 21 (1994).

Chapitre II: Techniques Expérimentales

Dans ce chapitre nous allons présenter les techniques expérimentales de préparations et de caractérisations des catalyseurs. Dans une première partie, nous avons développé deux méthodes de préparation, la méthode conventionnelle sol-gel est choisie pour sa simplicité de mise en œuvre et à priori la plus facile à développer à l'échelle industrielle et la méthode microémulsion, est une nouvelle technique de préparation permet d'obtenir des nanoparticules bien dispersées et des systèmes bimétalliques avec une composition bien définie [1]. Dans une seconde partie, nous avons exposé les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de nos catalyseurs et en dernière partie on a fait la description du montage du test catalytique.

1- Méthodes expérimentales de préparation de catalyseurs

Les catalyseurs métalliques supportés sont constitués de petites particules d'un composant actif du point de vue catalytique généralement les métaux de transition des groupes VIIIB et IB de la classification périodique dispersées sur un support de grande surface comme par exemple l'alumine, silice, charbon, cérine,…etc.

Les principales qualités que doit réunir la méthode de préparation d'un catalyseur sont les suivantes:

- La répartition du composé actif de manière homogène sur la totalité de la surface du support.
- Permettre d'obtenir un catalyseur dans la mesure du possible actif, sélectif et stable.
- Il doit aussi avoir le moindre coût.
- Être parfaitement reproductible.

La préparation des catalyseurs supportés comporte généralement les étapes suivantes :

- L'imprégnation du support avec un précurseur
- Le séchage
- La calcination

Nous avons préparé des catalyseurs sous forme d'oxydes simples de 25%Ni/Al_2O_3, 25%Co/Al_2O_3 et 25%Cu/Al_2O_3 par deux méthodes sol-gel et microémulsion présentées ci-dessous.

1-1- Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel représente une autre méthode d'élaboration des matériaux sous forme de poudres et de films. La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen en 1845, qui décrivit la conversion de l'acide silicique exposé à l'air humide en verre solide, mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie. Depuis

ce procédé est développé d'une façon importante et très appliqué pour l'obtention des matériaux inorganiques sous ces différentes formes : monolithes, poudres ou films selon l'application envisagée.

Le principe de ce procédé consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation des précurseurs moléculaires en solution. Il est ainsi possible d'obtenir des espèces plus ou moins condensées qui forment à partir des "sols", des "gels", d'où le nom du procédé. Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques et d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals. Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement (figure 1). Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- Voie inorganique ou colloïdale: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures…etc.) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- Voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH (Eq 1) puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M (Eq 2).

$$M\text{-}OR + H_2O \longrightarrow M\text{-}OH + R\text{-}OH \qquad \text{Eq 1}$$

$$M\text{-}OH + YO\text{-}M \longrightarrow M\text{-}O\text{-}M + Y\text{-}OH \quad (Y=H \text{ ou } R) \qquad \text{Eq 2}$$

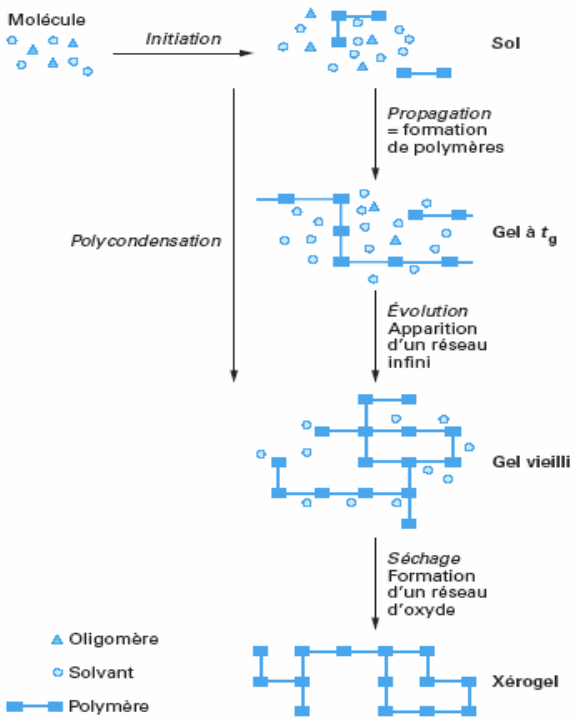


Figure 1 : Description schématique du processus de polymérisation sol-gel.

De nombreux travaux de recherche ont utilisés cette technique pour la préparation des catalyseurs [2] [3]. Dans le cadre de ce travail cette méthode est utilisée pour la préparation d'une série de trois catalyseurs à base de Nickel, Cuivre et Cobalt déposé sur l'Alumine. Pour cela, on a utilisé comme précurseur les nitrates de ces métaux et comme agent chélatant l'acide citrique qui se comporte aussi comme rédacteur des ions nitrates [4].

1-2- Méthode de la microémulsion

C'est une nouvelle technique, qui permet la préparation des particules métallique ultrafine d'une grandeur nanométrique (5 nm < diamètre de la particule <50 nm) [1]. Le concept de la microémulsion a été connu depuis longtemps puisqu'elle est définie pour la première fois par Rodowald en 1928 [5] et ensuite par Schulman et Friend dans les années 40 [6].

Les microémulsions sont des dispersions très fines d'huile dans l'eau, la dimension de gouttelettes est de l'ordre de 6 à 80 nm, transparentes et thermodynamiquement stables, stabilisées par une couche interfaciale d'un mélange tensioactif et cotensioactif (alcool). A l'échelle macroscopique, la microémulsion ressemble à une solution homogène mais elle semble être hétérogène à l'échelle moléculaire. Pour une concentration en eau élevée, la structure interne de la microémulsion consiste à de petites gouttelettes d'huile suspendues

dans une phase aqueuse dites micelles. Dans le cas contraire, où la phase aqueuse est minoritaire, la microémulsion est dite micelle inverse connue sous le nom de water-in-oil microémulsion (w/o). Dans les régions intermédiaire, où les proportions de huile et d'eau sont équivalentes, la microémulsion est dite bicontinue (figure 2). Le diagramme de phase pseudo-ternaire hypothétique du système d'huile /surfactant /eau (figure 3), nous montre les champs d'existence des phases de microémulsion (Φ1) et d'émulsion (Φ2) ainsi que les microémulsions huile/eau ou micelles conventionnelles (H/E), les micelles inverse ou les microémulsions inverse (E/H) et les microémulsions bicontinue [1].

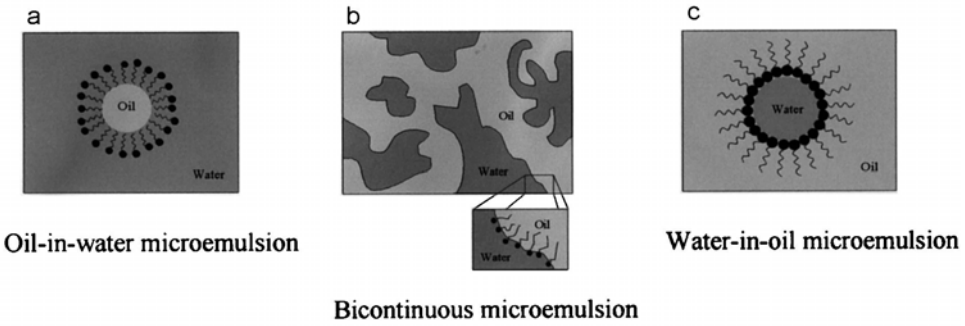


Figure 2 : Représentation schématique des trois microstructures les plus généralement produites de microémulsion : (a) huile/eau, (b) bicontinue, et (c) microémulsion d'eau/huile.

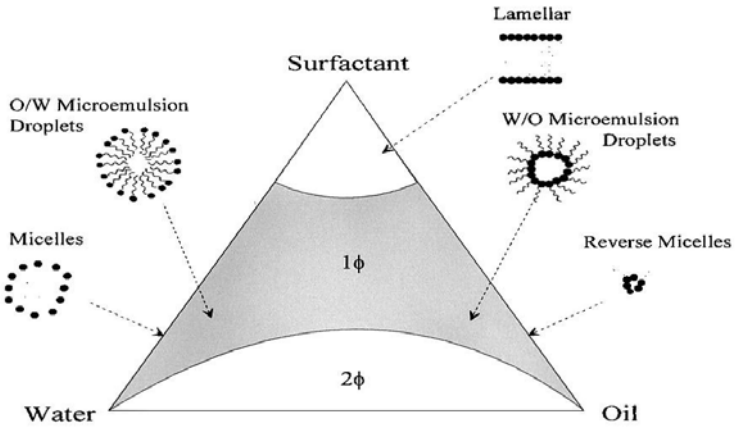


Figure 3: diagramme de phase pseudo-ternaire hypothétique du système d'huile /surfactant /eau

La formation des catalyseurs supportés bien-dispersés de nanoparticules est importante pour la catalyse hétérogène. L'idée d'employer les microémulsions pour la préparation de catalyseurs a été proposée la première fois par C. Corolle Ur et al. [7]. Ils ont étudié le rapport entre la dimension des particules d'un catalyseur à base d'un métal de transition et la sélectivité dans les réactions de l'hydrogenolyse et la d'isomérisation des hexanes. Depuis, l'application de cette technique dans la catalyse hétérogène se généralise de plus en plus, les

principaux travaux impliquant cette technique de préparation sont rassemblés dans les publications de M.Boutonnet et al. [8, 9] qui servent de références de rappels bibliographiques. Cependant, de nombreux facteurs influencent dans cette technique, la taille des particules final métalliques dépend de la taille des gouttelettes dans la microémulsion qui dépendra elle aussi du rapport eau / agent tension actif de l'agent précipitant et de la nature du surfactant ainsi que de sa concentration [10,11]**.**

Le principe de cette méthode pour transformer le sel métallique en précipité inorganique et synthétiser ainsi les nanoparticules est basé sur deux voies :

- ✓ Soit par le mélange de deux solutions de microémulsions, l'une contenant le précurseur métallique et l'autre l'agent précipitant (ou réducteur).
- ✓ Soit par l'ajout direct de l'agent précipitant (ou réducteur) à la microémulsion contenant le précurseur métallique.

2- Les Techniques de caractérisations des catalyseurs

La caractérisation des catalyseurs hétérogènes est une mesure quantitative de leurs propriétés physiques et chimiques. Cette mesure est très importante pour la préparation et l'optimisation d'un catalyseur ainsi que pour l'élucidation du mécanisme de désactivation et la préparation ultérieure des catalyseurs.

Il faut définir très précisément les propriétés physiques comme : la dimension des pores, la surface spécifique, la morphologie et la géométrie du support et aussi la composition, la structure et la nature de la phase active.

Pour l'analyse de nos catalyseurs, plusieurs techniques ont été utilisées : analyse par la spectrométrie de fluorescence X**,** la surface spécifique par la méthode BET (Brunnauer-Emmet-Teller), la microscopie électronique à balayage, la diffraction de rayons X, la microscopie électronique à transmission, la température programmer de réduction TPR et les testes catalytiques.

2-1- La spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse qualitative et quantitative qui permet de déterminer et de quantifier la composition élémentaire des constituants d'un échantillon. C'est une méthode spectroscopique non destructive de l'échantillon. Elle permet de mesurer des échantillons très variés : minéraux, métaux, huiles, eau, ciments, polymères, verres…etc.

Principe de la technique

Cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X). L'ionisation des atomes, préalable à l'émission de fluorescence, est assurée par irradiation de l'échantillon par un rayonnement X primaire ou par bombardement d'électrons (5 à 60 keV). Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition élémentaire, en analysant ce spectre, on peut déduire la composition élémentaire, c'est-à- dire les concentrations massiques en éléments. En théorie, ce type de spectroscopie permet d'identifier tous les éléments chimiques à partir du bore (Z = 5). En réalité, cette technique est limitée par deux phénomènes :

- La technologie et la précision des capteurs limitent la détection des photons à faible niveau d'énergie (numéro atomique inférieur à 22).
- La puissance de la source limite la possibilité d'éjecter un électron d'un atome Lourd.

  Les technologies actuelles nous offrent deux possibilités pour la source :

  - Les sources radioactives permanentes, en général ces sources sont à base de cobalt ou de cadmium.
  - Les sources radioactives non permanentes (tube à rayon X, équipant l'appareil FX).

Nos analyses chimique ont été faite à l'aide d'un spectromètre de fluorescence XSRS 3400 de marque SIMENS (ex : BRUKER).

2-2- Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) est la plus connue des méthodes cristallographiques permet la détermination et l'étude des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. L'utilisation de cette technique, dans notre cas, a pour objectif de déterminer les phases formées ainsi que le degré de cristallinité du matériau au cours des différents traitements.

Principe de la méthode

Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre (Energie du rayonnement : 8047 eV ; Longueur d'onde (Kα 1) : 1.5405 A). Le rayonnement émis est défini par un système de fentes situées avant et après l'échantillon. Ces rayons peuvent être

diffractés par les plans réticulaires à un angle 2θ (figure 5) si la loi de Bragg (Eq 3) est satisfaite.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \qquad \text{(Eq 3)}$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X.
d : distance de deux plans réticulaires.
θ : angle d'incidence de rayon X.
n **:** ordre de la diffraction.

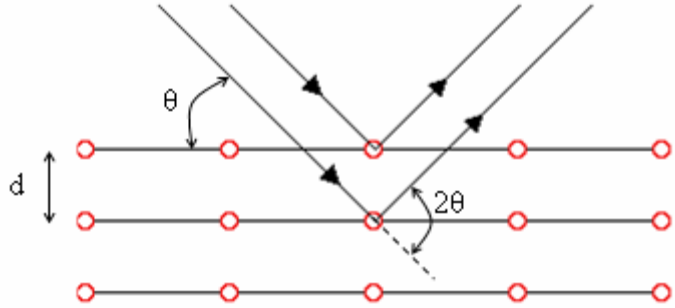


Figure 4 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plan réticulaires.

Un détecteur ou compteur mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Le tracé de l'évolution de l'intensité détectée en fonction de 2θ forme le diffractogrammes, qui est caractéristique de chaque structure cristalline. Le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances interréticulaire **d** aux angles **2θ** enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé.

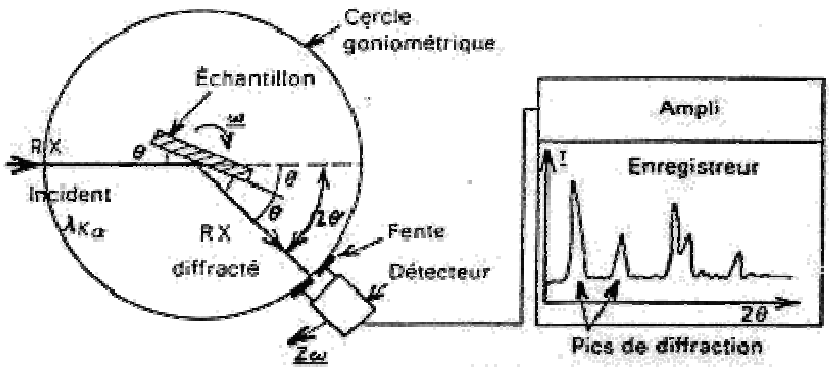


Fig.5 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.

L'étude cristallographique de nos catalyseurs a été effectuée sur un diffractomètre D8-ADVANCE. La variation de θ se fait par la variation de la position de l'échantillon. L'onde monochromatique provient d'une anticathode de Cu (λ = 1.54A°).

Un logiciel spécialisé et efficace (X'pert) permet le traitement des diffractogrammes.

2-3- Surface spécifique BET (Brunauer, Emmet et Teller)

La mesure de la surface spécifique de même que la dimension des pores, volume et diamètre, est basée sur l'adsorption et la désorption d'un gaz (typiquement azote, argon ou krypton) à la surface et dans les pores de l'échantillon à basse température (77 K). Ce phénomène est appelé physisorption régi par la relation de BET (Brunauer, Emmet et Teller) (Eq 4).

$$\frac{P}{V(P^{\circ}-P)} = \frac{1}{cVm} + \frac{c-1}{cVm}\frac{P}{P^{\circ}}$$

Eq 4**:** Equation BET

P : pression d'adsorption (mm Hg).

P° : pression à saturation (mm Hg).

V : volume de gaz adsorbé (cm^3, CNTP).

VM : volume adsorbé à la monocouche (cm^3, CNTP).

C : constante.

Principe de la méthode

Les gaz en dessous de leur température critique (les gaz au-dessus de leur température critique ne peuvent se condenser par des variations de pression) ont tendance à être adsorbés sur un solide, résultant des forces de Van der Waals et/ou de l'interaction dipolaire.

L'adsorption est l'augmentation de la concentration des molécules de gaz à la surface du solide par rapport à la quantité totale de gaz. Les molécules de gaz sont fortement immobilisées à la surface du solide (Figure 6). L'adsorption des molécules de gaz sur la surface du solide continue jusqu'à un équilibre. La désorption est le mouvement des molécules de gaz s'éloignant de la surface du solide, donc la diminution de la concentration des molécules de gaz à la surface par rapport à la concentration totale du gaz.

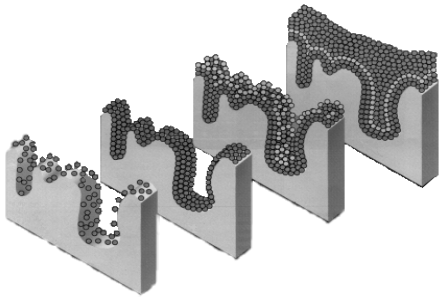


Figure 6: Schéma d'adsorption du gaz sur la surface du solide

A partir de la représentation graphique de P/ [V (P°-P)] en fonction de P/P°, une régression linéaire pour des valeurs de pression relative P/P0 comprises entre 0,05 et 0,35. La pente de la droite $1/V_m$ permet de déterminer la valeur de V_m. La surface spécifique peut alors être calculée à l'aide de cette relation :

$$\mathbf{S_{BET} = (\sigma\ Vm\ NA) / VM} \qquad \text{Eq 5}$$

Vm : volume occupé par une mole de gaz (22414 cm3/mol).

NA : nombre d'Avogadro (6,0224.10-23/mol).

σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat (16,2 $Å^2$ à -196°C pour l'azote).

Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type «Coulter 3100 SA». Les échantillons (100 mg) sont soumis au préalable à un dégazage à pression réduite (10–4 torr), à une température comprise entre 160 et 210°C (généralement à 200°C) pendant 60 minutes. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide soit -196°C.

2-4- Microscopie électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyses, qui peut nous fournir rapidement des informations sur la morphologie, la taille des cristaux et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique.

Principe de la méthode

Cette technique de caractérisation repose sur l'analyse des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés issus du bombardement de l'échantillon à l'aide d'un canon à électron soumis à une tension accélératrice de 10 à 20 kV. L'origine de ces électrons est la couche superficielle de l'échantillon à étudier (environ quelques dizaines d'Angström). Le phénomène de visualisation traditionnellement observé à l'écran s'explique par l'accroissement du nombre d'électrons secondaires lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue. En d'autres termes, le nombre d'électrons réfléchis augmente sur les reliefs en arêtes et en pointes. La détection des électrons secondaires s'effectue grâce à un détecteur dont on doit le principe à Everhart et Thornley (1960). Ce détecteur utilise un des meilleurs systèmes d'amplification de courant : le photomultiplicateur. Par contre Le détecteur d'électrons rétrodiffusés est constitué de diodes silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface (A=B) et pour l'analyse EDS le détecteur de rayons X est un détecteur en énergie. Il s'agit d'une diode silicium dopé au lithium. La formation

d'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon.

Les analyses par MEB de nos échantillons ont été réalisées avec un microscope Environnemental de marque Philips. Le vide nécessaire dans l'environnement de la cathode est de 10^{-3} Pa. Les poudres à analyser sont maintenues sur le porte échantillon en laiton à l'aide d'un scotch de carbone.

2-5- Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique particulièrement puissante pour la caractérisation des matériaux. Elle permet une observation directe de la morphologie de l'échantillon à l'échelle nanométrique. Des informations structurales peuvent également être obtenues en mode diffraction. L'identification et le dosage des éléments présents dans l'échantillon sont possibles grâce à une sonde EDX.

Principe de la technique

Un faisceau d'électrons, extraits d'un filament par chauffage (ou effet de champ) et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon, est focalisé par des champs magnétiques de l'ordre du tesla. Les électrons du faisceau peuvent être traités soit comme des particules, soit comme des ondes. Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonction suivant que l'on obtient une image ou un cliché de diffraction :

- Mode image : Le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, les électrons sont plus ou moins absorbés. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut, par transparence, observer une image de la zone irradiée. C'est ce principe qui est utilisé, en autre, en biologie, pour observer des cellules ou des coupes minces d'organes.

- Mode diffraction : Cette technique est basée sur le principe d'onde associée (Louis. De Broglie). Chaque cliché obtenu représente une section plane du réseau réciproque de diffraction passant par l'origine, il s'observe sur un écran perpendiculaire au faisceau d'électrons. La connaissance de la constante de caméra ($L\lambda$=24,46 mm.Å) et des angles entre les différents plans nous permet de calculer la distance interréticulaire dhkl entre la tache centrale (plan 000) et les taches des faisceaux diffractés. Par la suite, en utilisant le logiciel pcpdfwin V2.3, on recherche les différentes possibilités existantes quant à la

nature du métal à l'aide des d_{hkl} calculés. Puis sur la base de données ICSD (Inorganic crystal structure database) et le logiciel Carine cristallography V3.1, on reconstruit le diagramme de la structure théorique et on le compare avec le cliché expérimental.

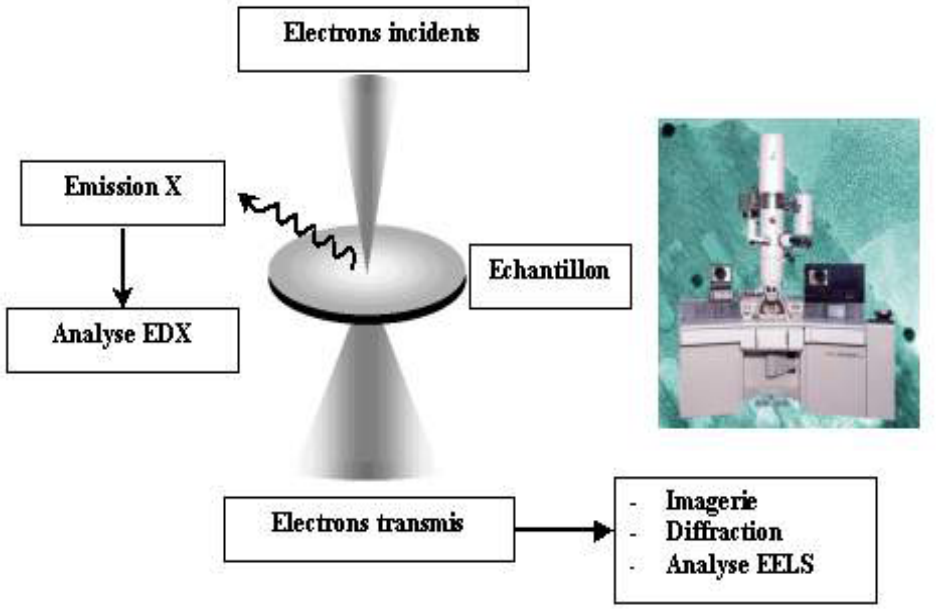


Figure 7 : Schéma du principe de la Microscopie Electronique à Transmission.

Préparation de l'échantillon

Avant observation, les échantillons doivent être conditionnés. La poudre est broyée et mise-en suspension dans l'éthanol sous ultrasons afin de bien disperser le solide. Une goutte de la suspension est déposée sur la grille porte-objet en cuivre préalablement recouverte d'un film de carbone. La grille est ensuite placée sous une lampe infrarouge pour évaporer l'éthanol. Le diamètre moyen en nombre est calculé à l'aide un comptage de quelques centaines de particules selon la formule :

$$\mathbf{d = \Sigma\ nidi\ /\Sigma\ ni} \qquad \text{Eq. 6}$$

(d : diamètre moyen ; n_i : nombre des particules de diamètres d_i).

2-6- Réduction en Température Programmée (TPR)

La TPR consiste à mesurer la consommation d'hydrogène nécessaire à la réduction d'un oxyde soumis à une rampe de température constante. Dans des conditions expérimentales données, la connaissance de la quantité d'hydrogène consommé durant la

T.P.R. ainsi que de la température correspondant aux maxima de réduction constituent une véritable empreinte du matériau solide [12].

Description du montage et mode opératoire

Le montage de la T.P.R. (Figure 8) est composé :

- De deux arrivées de gaz (Ar et H_2) reliées à un débitmètre massique qui régule les flux entrant, par l'intermédiaire de vannes. L'argon est utilisé comme gaz de dilution, car sa conductibilité thermique est très différente de celle de l'hydrogène, ce qui permet une meilleure quantification de l'hydrogène consommé, qu'avec l'utilisation d'hélium comme gaz diluant. Par contre, la mesure de la quantité d'eau produite nécessiterait l'emploi d'hélium comme gaz de dilution.
- D'un réacteur (tube en quartz en forme de U de 6,6 mm de diamètre interne) contenant l'échantillon à analyser placé dans un four programmable.
- D'un système de détection (un catharomètre TCD). Sa réponse est proportionnelle à la différence de conductibilité thermique entre le flux entrant et le flux en sortie de réacteur
- D'un système d'intégration des données (PC). La température et la quantité d'hydrogène consommé sont enregistrées de manière continue.

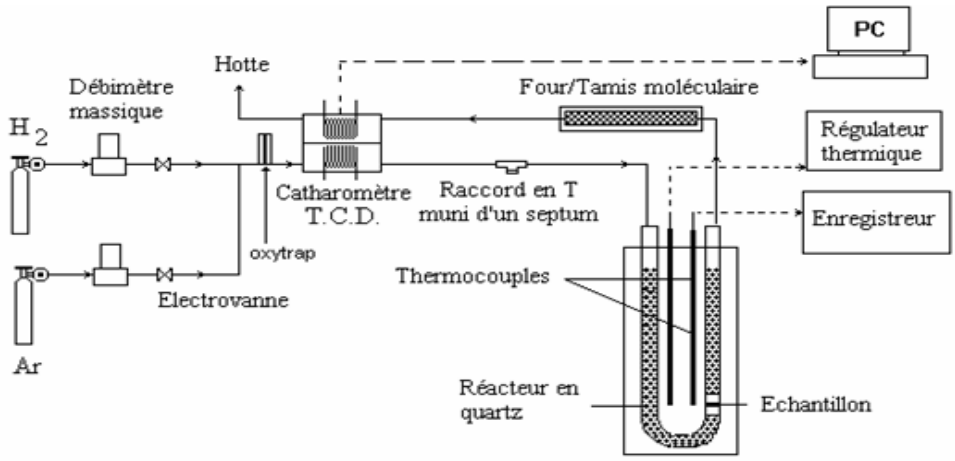


Figure 8 : Schéma du montage de TPR

L'étude de réduction a été réalisée sur une masse connue de catalyseurs séchés (de 100 mg) placée dans un tube en quartz entre deux morceaux de laine de quartz entourés de billes de quartz, afin d'obtenir un lit fixe. Le catalyseur est tout d'abord prétraitée sous un flux d'argon pendant 90 min à une température de 400°C (vitesse de chauffage étant de 3°C/min) puis refroidie jusqu'à température ambiante. L'échantillon est ensuite réduit sous un mélange H_2 (1 % /Ar) dans un domaine de température allant jusqu'à 973°C (θ=3°C/min). L'eau

produite lors de la réduction est condensée dans un piège à eau. Une vanne d'injection automatique prélève un échantillon d'effluant toutes les 82 secondes et l'introduit sur le détecteur à conductibilité thermique (catharomètre).

3- Tests Catalytiques

L'application de nos catalyseurs pour la réaction de reformage du méthane est réalisée dans le banc catalytique, représenté sur la Figure 2 se compose de trois parties principales :

- Un système d'introduction et de régulation des réactifs.
- Le réacteur catalytique.
- Un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés.

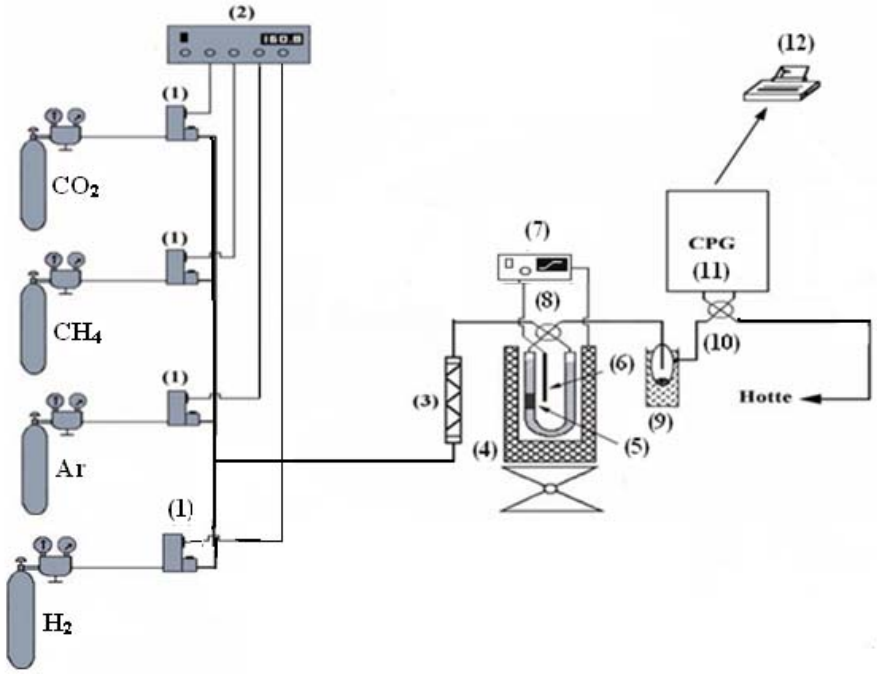


Figure 9 : Schéma du banc catalytique.

(1) débitmètres massiques, (2) régulateur de débit des réactifs gazeux, (3) mélangeur, (4) four, (5) réacteur contenant le catalyseur, (6) thermocouple, (7) régulateur de température du four, (8) vanne (by-pass), (9) condenseur (piège à eau), (10) vannes d'injection des CPG, (11) CPG, (12) intégrateur.

3-1- Description du montage

a) Introduction et régulation des gaz

Les flux des gaz introduits (CH_4, CO_2, CO, H_2 et Ar) sont limités grossièrement par les manomètres fixés sur les bouteilles de gaz sous pression, puis régulés précisément à l'aide de débitmètres massiques. Le débit volumique total des gaz introduits, ainsi que le débit

volumique du méthane sont gardés constants pour l'ensemble des tests catalytiques. Ils ont été fixés respectivement à 6.0 $l.h^{-1}$. Le rapport gazeux des réactifs et diluant (CH_4 : CO_2 : Ar) égal à (10 :10 :80).

b) Le réacteur catalytique

Le réacteur catalytique est un tube en quartz en forme de U de 6,6 mm de diamètre interne, dans lequel on place l'échantillon dans la partie linéaire d'une des branches entre deux morceaux de laine de quartz entourés de friture de quartz, afin d'obtenir un lit fixe. Cette friture de quartz remplit le volume mort du réacteur, de manière à fixer la position du lit catalytique. Le réacteur est placé dans un four vertical doté d'un système de régulation de température de précision (au degré prés), relié à un thermocouple placé contre le réacteur au niveau du lit catalytique. Les orifices du four sont bouchés avec de la laine de quartz, afin de limiter les pertes de chaleur et d'assurer une meilleure régulation de la température.

c) Détection et quantification des produits formés

L'analyse des réactifs CH_4, CO_2 et des produits CO, H_2 de réaction est réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur catharométrique (TCD) de type GC-14B marque SHIMADZU.

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) constitue une méthode de choix pour la séparation et la quantification des composés gazeux. La séparation du mélange de gaz H_2, CO_2, CO etCH_4 est effectuée dans une colonne à remplissage en inox (longueur 2 m, diamètre 1/8 pouce) contenant un tamis moléculaire de 5Å (80-100 mesh). Le système de détection consiste en un catharomètre, fonctionnant par la mesure de la tension de déséquilibre d'un pont de Wheastone. Sa réponse est proportionnelle à la différence de conductibilité thermique entre le flux entrant et le flux en sortie de réacteur. Le signal de détecteur est traité et enregistrer à l'aide de l'intégrateur. Ainsi pour chaque gaz, la surface du pic chromatographique est proportionnelle à la concentration molaire de ce gaz dans le mélange. Il est donc nécessaire d'étalonner la réponse du détecteur pour les différents gaz que nous souhaitons quantifier, ce qui revient à calculer les facteurs de réponse molaires des différents gaz par rapport à un étalon selon la formule suivante:

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

Où $S_{étalon}$ et S_i sont les surfaces des pics chromatographiques de l'étalon et du gaz i, et $V_{étalon}$ et Vi sont les volumes ou débits volumiques de l'étalon et du gaz i, assimilés parfaits.

3-2- Le mode et conditions opératoires

La réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone est réalisée en phase gazeuse sous pression atmosphérique. Le catalyseur de masse connue (50 mg) placé dans un réacteur de forme U, de 6,6 mm de diamètre interne, est tout d'abord dégazé à température ambiante sous hélium, puis réduit sous flux d'hydrogène (1,2 $L.h^{-1}$) avec une augmentation linéaire de température de 25 à 550°C à raison de 5°$C.min^{-1}$ pendant 2 heures. L'échantillon est ensuite purgé sous argon (6 $L.h^{-1}$) pendant 1 heure [10°$C.min^{-1}$] jusqu'à la température de réaction (650°C) avant d'admettre le flux du mélange réactionnel. Le rapport gazeux des réactifs et diluant CH_4 : CO_2 : He étant fixé à 10 : 10 : 80. Ce traitement semble nécessaire pour réduire les oxydes des métaux MO en espèce métallique M qui présente la forme la plus active du catalyseur [13,14]. L'analyse du mélange réactionnel à la sortie du réacteur est effectuée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse toutes les 20 mn.

3-3- Les formules de calcul

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

a) Conversion du réactif R :

$$Taux\ de\ conversion = \frac{n_{R_{ent}} - n_{R_{sort}}}{n_{R_{ent}}} X100 = \frac{S_{R_{ent}} - S_{R_{sort}}}{S_{R_{ent}}} X\ 100$$

$n_{R\ ent}$ et $n_{R\ sort}$: nombres de moles respectifs du réactif R entrant et sortant du réacteur.

$S_{R\ ent}$ et $S_{R\ sort}$: surfaces des pics analysées par CPG respectives du réactif R entrant et sortant.

b) Sélectivité en produits P :

$$sélectvité\ P = \frac{(n_{P_{formé}} - n_{P_{init}}) * a_R}{n_{R_{ent}} * a_P} X100 = \frac{(S_{P_{formé}} - S_{P_{init}}) * f_P * a_R}{S_{R_{ent}} * f_R * a_P} X\ 100$$

- $n_{R\ ent}$, $n_{P\ formé}$ $n_{P\ init}$: nombres de moles respectifs du réactif R entrant et ceux du produit P initialement présent et formé.
- $S_{R\ ent}$, $S_{P\ init}$ et $S_{P\ formé}$: surfaces des pics analysées par CPG respectives du réactif R entrant et celles du produit P initialement présent et formé.
- f_R et f_P : facteurs de réponse du chromatographe pour le réactif R et le produit P.
- a_R et a_P : coefficients stœchiométriques de R et P à l'équilibre de la réaction.

c) Activité en µmol/g.s

Les activités de chacun des gaz, H_2, CO, CH_4 et CO_2 sont estimées par les relations suivantes :

$$A_i = \frac{D_i^s}{m_{cata} * n_{i_s}} Xn_{ie}$$

Avec :
A_i : Activité du compose « i » en µ mol/g.s .
D^S_i : Débit de composé (i) à la sortie du réacteur en µ mol/s.
m_{cata} : Masse du catalyseur en gramme.
Xn_{ie} : Nombre de moles de CH_4 ou de CO_2 à l'entrée du réacteur.
n_{is} : Nombre de moles du composé « i » à la sortie du réacteur.
i : CH_4, CO_2, CO, H_2

3-4- Bilan théorique des produits carbonés (X_C) :

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

$$X_C(\%) = \frac{n_{CO_{2\,e}} + n_{CH_{4\,e}} + n_{CO_s}}{n_{CO_{2\,e}} + n_{CH_{4\,e}}} X100$$

Avec :

- X_C : Bilan théorique des produits carbonés.
- nCH_{4e} : Nombre de moles de CH_4 à l'entrée du réacteur.
- nCO_{2e} : Nombre de moles de CO_2 à l'entrée du réacteur.
- nCH_{4s} : Nombre de moles de CH_4 à la sortie du réacteur.
- nCO_{2s} : Nombre de moles de CO_2 à la sortie du réacteur.
- nCO_s : Nombre de moles de CO formés.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] I. Capek, Advances in Colloid and Interface Science 110 (2004).

[2] Maha Hadj-Sadok Ouaguenouni, Amel Benadda , Alain Kiennemann, Akila Barama ; C. R. Chimie, vol 12, N° 6-7(2009).

[3] Yongxin Li, Yuhua Guo, Bing Xue ; Fuel Processing Technology 90 (2009).

[4] Cécil Lalanne , thèse doctorat, Ecole doctoral des sciences chimiques Bordeaux, 2005.

[5] Chems Eddine Chitour, physico-chimie des surfaces, volume 1les interfaces liquide-liquide et gaz liquide ; éd. opw Alger 1992.

[6] J.H. Schulman, J.A. Friend, J. Colloid Interface Sci. 4 (1949).

[7] C. Corolleur, D. Tomanova, F.G. Gault, J. Catal. 24 (1972).

[8] M. Boutonnet, S. Logdberg, E.E. Svensson, Current Opinion in Colloid & Interface science, 265, 207 (2007).

[9] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rosas, M. Boutonnet, Appl. Catal. A, 265, 207 (2004).

[10] I. Lisiecki, M.P. Pileni, J. Am. Chem. Soc., 115, 3887 (1993).

[11] D.H. Chen, S.H. Wu, Chem. Mater., 12, 1354 (2000).

[12]Jones, A.; McNicol, B. D. Chemical Industries Series, Vol. 24. Marcel Dekker. (1986).

[13] J. Lynch, Manuel pratique de caractérisation, «Analyse Physico-chimique des Catalyseurs Industriels» 2001.

[14] A. Guinier, «Théorie et technique de la radiocristallographie», (3^{th} Ed). Dunod, Paris, (1964).

Chapitre III :

Synthèse et Caractérisations des Catalyseurs

1- Synthèse des catalyseurs

Les catalyseurs synthétisés sont des catalyseurs monométalliques à base de Nickel (Ni), de Cobalt (Co) et de Cuivre (Cu) supportés sur l'oxyde métallique qui est l'Alumine (Al_2O_3). Ces solides vont être utilisés dans la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone. Les catalyseurs doivent être stables dans les conditions opératoires de la réaction et la phase active doit être bien dispersée sur le support.

Nous avons synthétisé trois catalyseurs différents : 25%Ni/Al_2O_3, 25%Co/ Al_2O_3 et 25%Cu/ Al_2O_3, avec deux techniques de préparation la méthode conventionnelle sol-gel et la microémulsion exposées dans le chapitre II, afin de choisir le système catalytique adéquat pour la production des gaz de synthèses (H_2, CO) via le reformage sec du méthane (CH_4 + CO_2) dans un réacteur fluidisé.

1-2- La synthèse des catalyseurs par la méthode sol-gel

La synthèse de 10 g de chaque catalyseur Ni/Al_2O_3, Co/ Al_2O_3 et Cu/ Al_2O_3 à 25% par la méthode sol-gel se déroule en une étape. Dans un bécher de 400 ml une quantité calculée des sels métalliques correspondant aux constituants de chaque catalyseur dissoute dans un volume d'eau bidistillé est mélangée avec une quantité appropriée de la solution d'acide citrique. Le mélange est maintenu sous agitation régulière à 80°C, puis le gel se forme progressivement jusqu'à que l'agitation deviennent alors difficile. Ensuite nous laissons le gel se former à température ambiante pendant une heure. Après nous le mettons dans une étuve pour sécher à 110°C pendant une nuit. Enfin, la poudre recueillie est calcinée dans un four à 900°C pendant 2 heures avec une montée en température de 3°C par minute pour former l'oxyde métallique et éliminer les composés organiques résiduels.

La quantité de chaque précurseur est calculée de façon à ce que les catalyseurs finaux aient une teneur massique de 25% en Nickel, Cobalt et Cuivre. Les données nécessaires pour préparer ces catalyseurs sont :

1-2-1- Préparation de 10 g du catalyseur à 25%Ni/Al_2O_3

Nous avons dissout 12.38g de $Ni(NO_3)_2$. $6H_2O$ et 55,15 g de $Al(NO_3)_3$. $9H_2O$ dans 30 ml d'eau bidistillé ensuite nous avons ajouté une quantité appropriée de l'acide citrique, puis nous laissons la suspension sous agitation régulière à 80°C jusqu'à la formation du gel. Les quantités des précurseurs sont calculées en suivant ces étapes :

Dans 10g de catalyseur à 25% de Ni/ Al_2O_3 on trouve 2.5g de Ni et 7.5g de Al_2O_3.

Donc, la quantité du précurseur de nickel ($Ni(NO_3)_2.\ 6H_2O$) nécessaire pour avoir 2.5 g de Ni est de :

$$1mol\ Ni(NO_3)_2.\ 6H_2O \longrightarrow 1mol\ Ni$$
$$290.81\ g \longrightarrow 58.7g$$
$$m_{nitrate\ de\ Ni} \longrightarrow 2.5\ g$$

Donc la masse (m) de $Ni(NO_3)_2.\ 6H_2O$ nécessaire pour avoir 2.5 g de Ni est de 12.38 g.
En suite, on calcule la masse du précurseur du support approprié, pour cela nous avons :

$$1\ mol\ Al_2O_3 \longrightarrow 2\ mol\ Al$$
$$102\ g \longrightarrow 54\ g$$
$$7.5\ g \longrightarrow m_{Aluminium}$$

La masse d'aluminium dans le support est de 3.97 g, donc la quantité du précurseur d'aluminium nécessaire est de :

$$Une\ mol\ de\ Al(NO_3)_3\ 9\ H_2O \longrightarrow une\ mol\ de\ Al$$
$$375.13\ g \longrightarrow 27\ g$$
$$m_{nitrate\ d'Al} \longrightarrow 3.97\ g$$

La masse de nitrate d'aluminium nécessaire pour avoir 3.97 g d'Al est de 55.15g.
Calcul de la quantité de l'acide citrique appropriée pour la formation du gel. On a pour :

$$1\ mol\ de\ Ni \longrightarrow \frac{1}{2}\ mol\ de\ C_6H_8O_7.\ H_2O$$
$$1\ mol\ Al \longrightarrow \frac{3}{4}\ mol\ de\ C_6H_8O_7.\ H_2O$$

$$n\ de\ Ni = \frac{2.5}{58.7} = 4.25\ 10^{-2}\ mol \quad et \quad n\ d'Al = \frac{3.97}{27} = 1.47\ 10^{-1}\ mol.$$

Donc le nombre de mol d'acide citrique nécessaire est égal à :

$$n\ C_6H_8O_7.\ H_2O = \frac{1}{2}\ n\ de\ Ni^{2+} + \frac{3}{4}\ n\ d'Al^{3+}$$
$$n\ C_6H_8O_7.\ H_2O = \frac{1}{2}\ 4.25\ 10^{-2} + \frac{3}{4}\ 1.47\ 10^{-1}$$
$$n\ C_6H_8O_7.\ H_2O = 1.31\ 10^{-1}\ mol.$$

D'ou la masse de $C_6H_8O_7.\ H_2O$ est égal à 27 g.

1-2-2- Préparation de 10 g du catalyseur à 25%Co/Al_2O_3

De la même façon nous avons calculé les quantités des précurseurs nécessaires pour préparer 10 g du catalyseur Co/Al_2O_3 à 25%. Pour cela, nous avons dissout 12.35g de nitrates de Cobalt Co (NO3)2. $6H_2O$ et 55,15 g de nitrates d'Aluminium $Al(NO_3)_3$. $9H_2O$ dans 30 ml d'eau bidistillée mélangé avec une quantité appropriée de l'acide citrique et laissé sous agitation à 80°C jusqu'à la formation du gel.

1-2-3- Préparation de 10 g du catalyseur à 25% Cu/Al_2O_3

Nous avons calculé de la même manière les quantités des précurseurs nécessaires pour préparer 10 g du catalyseur Cu/Al_2O_3 à 25%. Pour cela nous avons dissout 9.5g de nitrates de Cuivre Cu (NO3)2. $3H_2O$ et 55,15 g de nitrates d'Aluminium $Al(NO_3)_3$. $9H_2O$ dans 30 ml d'eau bidistillé mélangé avec une quantité appropriée de l'acide citrique et laissé sous agitation à 80°C jusqu'à la formation du gel.

Les étapes de préparation des catalyseurs Ni/Al_2O_3, Co/Al_2O_3 et Cu/Al_2O_3 par la méthode sol-gel sont rassemblées dans le schéma ci-dessous :

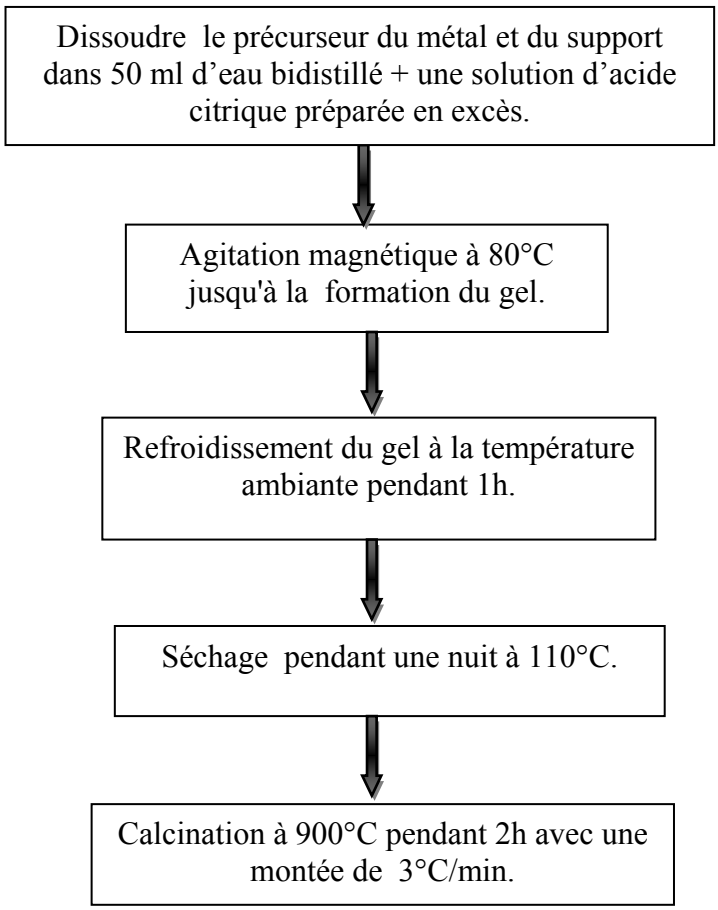


Figure 1 : Etapes de préparation des catalyseurs Ni/Al_2O_3, Co/Al_2O_3 et Cu/Al_2O_3 à 25% en masse par la méthode sol-gel.

1-1- La synthèse des catalyseurs par la méthode microémulsion

La synthèse de 10 g de chacun des catalyseurs Ni/Al_2O_3, Co/ Al_2O_3 et Cu/ Al_2O_3 à 25% par la méthode microémulsion se déroule en deux étapes. La première étape consiste à mettre en place deux microémulsions inverses. La première microémulsion inverse est constituée de :

- La phase aqueuse dans laquelle nous avons dissout une quantité déterminée des précurseurs du métal (Ni, Co ou Cu) et du support d'alumine dans l'eau bidistillée.
- Nous avons utilisé le cyclohexane comme phase huileuse ou bien organique.
- Un tensioactif qui est le cetyl-triméthyl-ammonium-bromure (CTAB).
- Un cotensioactif qui est le butanol-1.

La deuxième microémulsion est préparée de la même façon que la première microémulsion à l'exception de la phase aqueuse, les sels précurseurs sont remplacés par une quantité appropriée d'agent précipitant qui est une solution de l'hydroxyde d'ammonium. Chaque microémulsion est maintenue sous agitation magnétique régulière à température ambiante pendant une heure jusqu'à ce que le mélange devienne limpide.

La deuxième étape consiste à mélanger progressivement la microémulsion II avec la microémulsion I, la microémulsion engendrée est maintenue sous agitation régulière à température ambiante pendant 24 heures. En suite le précipité formé est séparé par filtration sous vide et lavé avec du méthanol plusieurs fois pour éliminer le tensioactif. Après nous le mettons dans une étuve pour sécher à 110°C pendant une nuit. Enfin, la poudre recueillie est calcinée dans un four à 900°C pendant 2 heures avec une montée en température de 3°C par minute pour former l'oxyde métallique.

Les quantités des précurseurs nécessaires sont calculées en suivant le même résonnement développé dans la méthode sol-gel et pour les fractions massiques des différents constituants de la microémulsion nous avons suivi les proportions données dans les travaux de S. Nassos et al. [1] et Jahangeer Ahmed et al. [2] avec une petite modification des proportions rapportées dans leurs travaux.

Les étapes de préparation des catalyseurs par la méthode microémulsion sont résumées dans la figure 2.

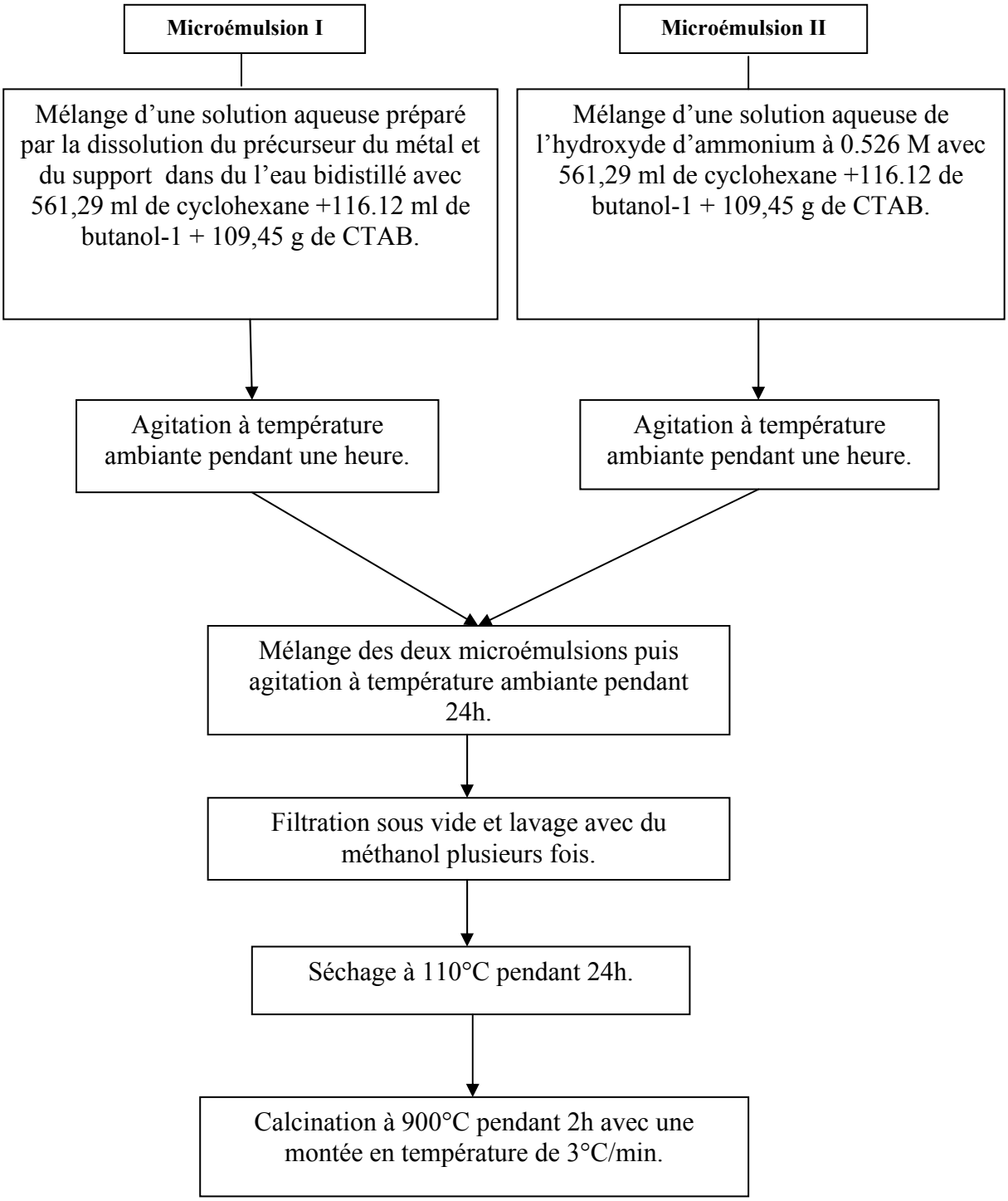


Figure 2 : Différentes étapes de préparation des catalyseurs Ni/Al_2O_3, Co/ Al_2O_3 et Cu/ Al_2O_3 à 25% en masse par la méthode microémulsion inverse.

Les produits utilisés pour la synthèse de nos catalyseurs dans les deux méthodes sont reportés sur le tableau 1 ci-dessous :

Tableau 1 : Caractéristiques des produits utilisés.

Produits	Formule	Fournisseurs	Pureté (%)
Nitrate de Nickel	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Riedel-Haën	97
Nitrate de Cobalt	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Riedel-Haën	97
Nitrate de cuivre	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Riedel-Haën	99
Nitrate d'aluminium	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	Riedel-Haën	98.5
Acide citrique	$C_6H_8O_7.H_2O$	Riedel-Haën	100
CTAB	$C_{19}H_{42}BrN$	Chimophorma	99
Butanol-1	$C_4H_{10}O$	Riedel-Haën	99.5
Méthanol	C_4H_3OH	Fluka	99
Cyclohexane	C_6H_{12}	Carlo Erba Réactifs SDS	99.8
Hydroxyde d'ammonium	NH_4OH	Panreac	30

2- Caractérisations des catalyseurs

2-1- Analyse chimique par fluorescence X

Nous avons examiné la teneur réelle de nos solides catalytiques par la méthode de fluorescence X, les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2 : les teneurs théoriques et réelles des catalyseurs Ni/Al_2O_3 ME, Co/Al_2O_3 ME et Cu/Al_2O_3 ME.

Catalyseur	Teneur théorique	Teneur réelle
Ni 25%/Al_2O_3 ME	25 %	25.5%
Co 25%/Al_2O_3 ME	25%	24.4%
Cu 25%/Al_2O_3 ME	25%	24.2%

ME : microémulsion

Nous constatons que pour tous les catalyseurs les valeurs réelles sont proches des teneurs théoriques fixées au départ. Ceci montre les bonnes conditions de préparation de nos solides catalytiques par la méthode microémulsion.

2-2- Mesure de la surface spécifique des catalyseurs

Les surfaces spécifiques (m^2/g) de nos catalyseurs, ont été déterminées par la méthode développée par Brunauer, Emmet et Teller (BET). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau3.

Tableau 3: Surfaces spécifiques des catalyseurs

Catalyseurs	La surface spécifique en m^2/g
Ni 25%/Al_2O_3 ME	123.9
Co 25%/Al_2O_3 ME	144. 0
Cu 25%/Al_2O_3 ME	126.3
Ni 25%/Al_2O_3 SG	42.8
Co 25%/Al_2O_3 SG	19.4
Cu 25%/Al_2O_3 SG	18.2

ME : Microémulsion ; SG : Sol-gel

A partir des valeurs mentionnées dans le tableau 3, nous constatons que les surfaces spécifiques des catalyseurs préparés par la méthode microémulsion sont plus grandes que celles des catalyseurs préparés par la méthode sol-gel. Ce résultat concorde avec le travail présenté par Xu et al. [3] qui stipule que la surface spécifique varie selon la méthode de préparation et l'ordre décroissant est le suivant ME > sol–gel >IMP, contrairement à ce qu' a été rapporté dans les travaux de S. Menad [4] et K.Kouachi [5]. Elles ont observé une grande diminution de la surface spécifique quand le support est préparé par microémulsion par rapport à ceux préparés par imprégnation. D'ailleurs, les micrographies MEB montre bien la différence de morphologie des catalyseurs préparés par microémulsion inverse est ceux que nous avons préparé par sol-gel.

Par ailleurs, nous constatons aussi que la surface spécifique varie selon la nature du métal déposé sur le support. Ainsi, dans le cas des catalyseurs préparés par microémulsion inverse, nous avons observé une diminution de la surface spécifique dans l'ordre suivant :

Co 25%/Al_2O_3 (144 m^2/g) > Cu 25%/Al_2O_3 (126.3 m^2/g) > Ni 25%/Al_2O_3 (123.9 m^2/g).

Cependant dans le cas des catalyseurs préparés par sol-gel la surface spécifique varie comme suit :

Ni 25%/Al_2O_3 (42.8 m^2/g) > Co 25%/Al_2O_3 (19.4 m^2/g) > Cu 25%/Al_2O_3 (18.2 m^2/g).

2-3- Morphologie du catalyseur (analyse MEB)

La morphologie des catalyseurs frais, après calcination, sont observés par le microscope électronique à balayage (MEB) et les micrographies obtenues sont présentées sur les figures 3 et 4. Les catalyseurs préparés par la méthode microémulsion présentent des petites particules de forme irrégulière réparties d'une manière aléatoire et une porosité bien visible. On observe sur la surface des particules du catalyseur à base de nickel des gros pores contrairement au catalyseur à base de cuivre qui présente un nombre plus grand de petits pores (voir les micrographies B et D). Par contre les micrographies (F) du catalyseur à base de cobalt ne montrent pas de porosité à la surface des particules, mais montre la présence de particules brisées dont leur cœur est caractérisé par un nombre important de petits pores. Cette variation de la porosité explique la différence de la surface spécifique mesurée par la méthode BET et l'ordre établi.

D'autre part, les micrographies MEB (H, J et L) des catalyseurs préparés par sol-gel montrent aussi une morphologie des particules de forme irrégulière. Mais nous n'observons pas de porosité visible même avec un agrandissement fort, par contre des fissurations sont apparentes à la surface des particules. L'absence de porosité explique la diminution de leur surface spécifique par rapport aux catalyseurs préparés par microémulsion observée dans l'analyse BET.

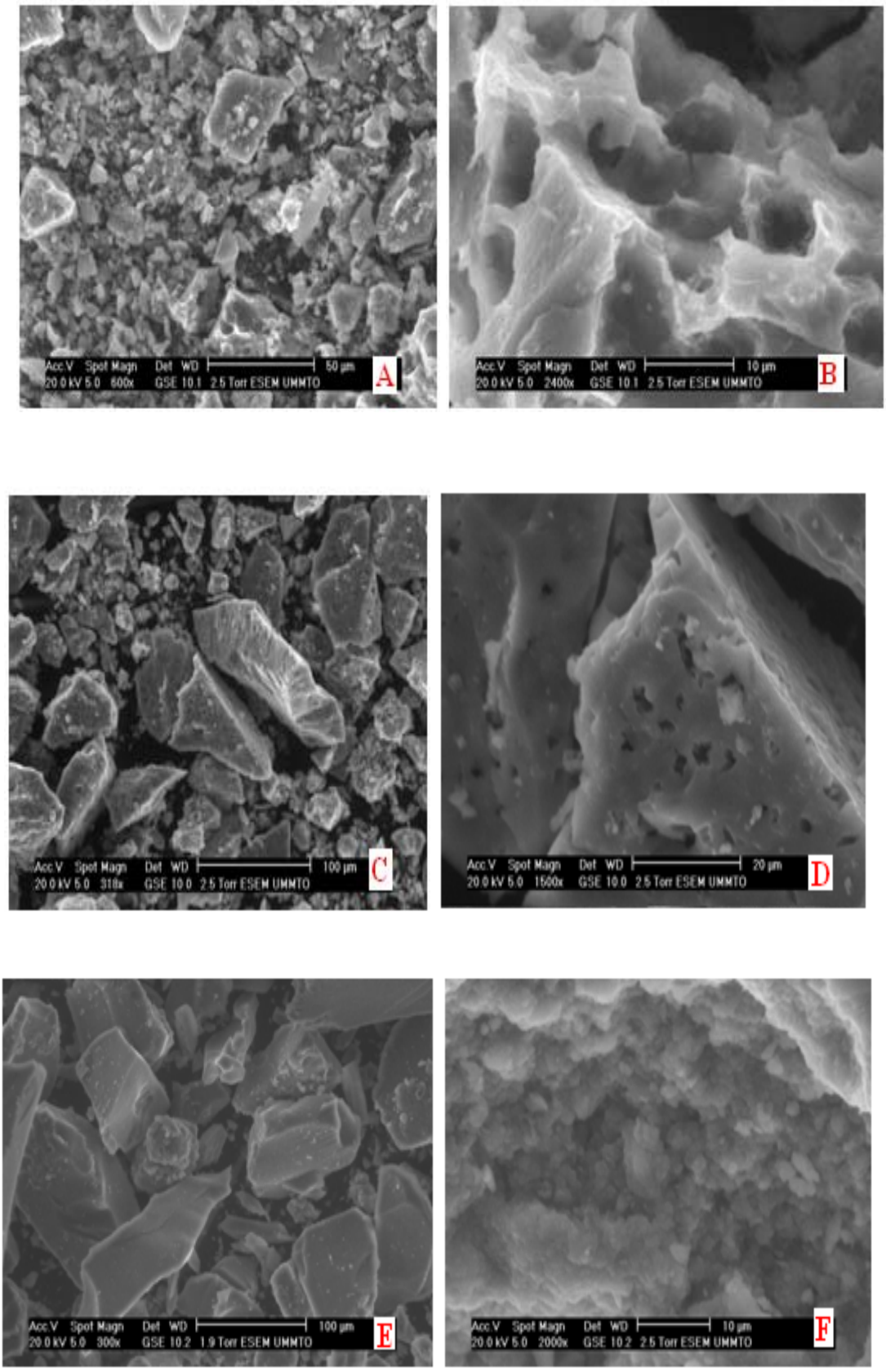


Figure 3 : Micrographies MEB des catalyseurs préparés par microémulsion A et B Ni/Al_2O_3 ; C et D Cu/Al_2O_3 ; E et F Co/Al_2O_3.

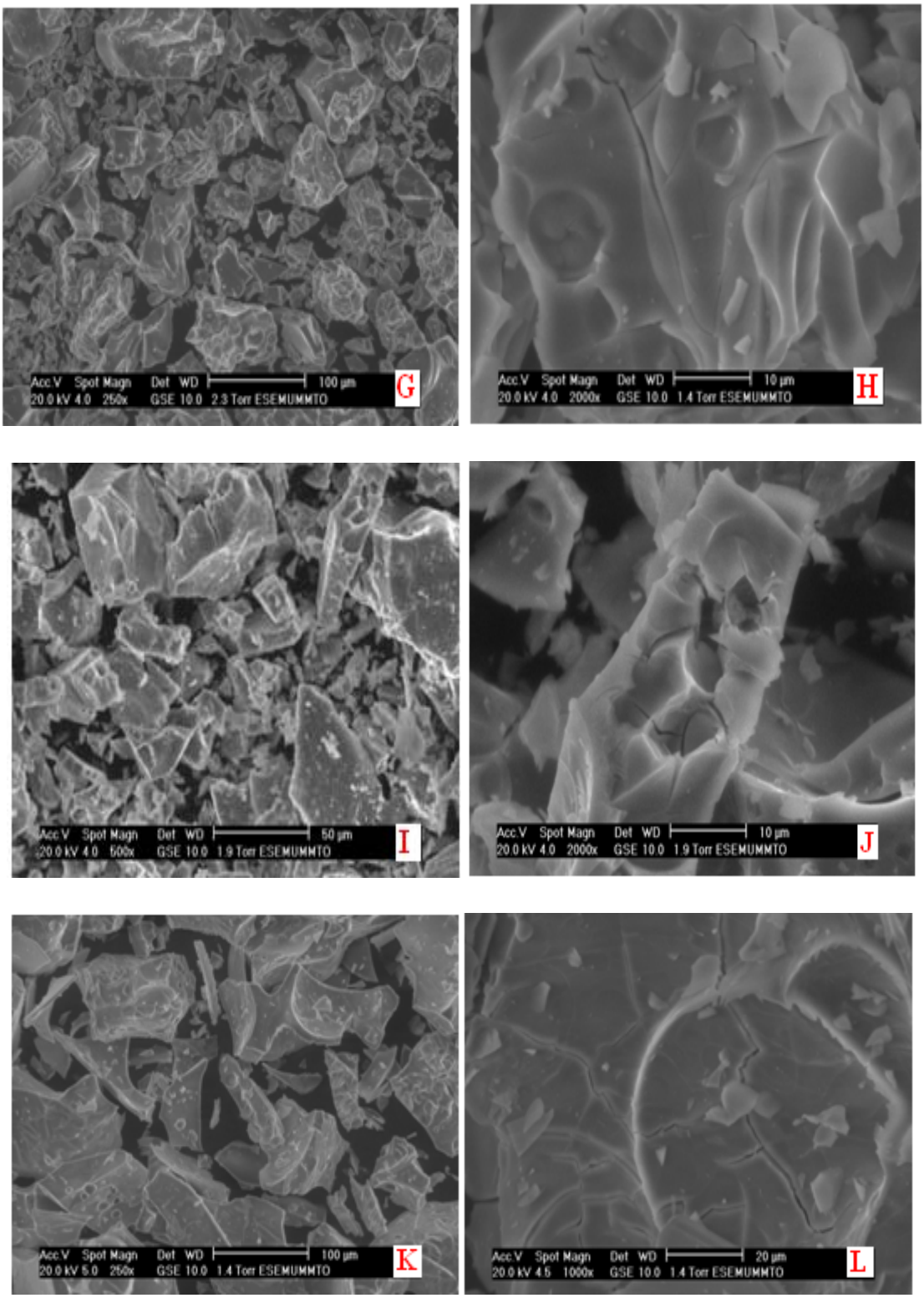


Figure 4 : Micrographies MEB des catalyseurs préparés par Sol-gel
G et H Ni/Al_2O_3 ; I et J Cu/Al_2O_3 ; K et L Co/Al_2O_3

2-4- Analyse des catalyseurs par DRX et diffraction électronique

Nous avons caractérisé nos échantillons préparés par les méthodes sol-gel et par microémulsion par la Diffraction des Rayons X afin de déterminer la nature des phases cristallines et la taille approximative des particules. Les diffractogrammes obtenus sont donnés sur les figures 5, 6 et 7.

Après exploitation des spectres et identification des phases à l'aide du logiciel X'pert menu d'une base de données associée au programme Search. Les spectres obtenus montrent pour l'ensemble des catalyseurs, la formation de la structure spinelle **M**Al_2O_4 (M : Ni, Co ou Cu) cubique dont les principaux pics sont observé vers les angles 2θ = 31, 37, 45, 59 et 65°.

Dans les diffractogrammes du catalyseur Ni/Al_2O_3 (figure5), seules les rais attribuées a la structure spinelle $NiAl_2O_4$ sont observée. La phase NiO n'est pas détectée en raison probablement de sa grande dispersion à la surface du catalyseur. Ce résultat est confirmé par diffraction électronique exemple de la figure 6. Nous constatons aussi que la solution solide formée possède un degré de cristallinité élevé avec la température de calcination de 900°C. La structure obtenue est similaire à la structure du même catalyseur préparé par C. Otero Arean et al. par la méthode céramique à température élevée [6] et par la méthode sol-gel à 900°C [7].

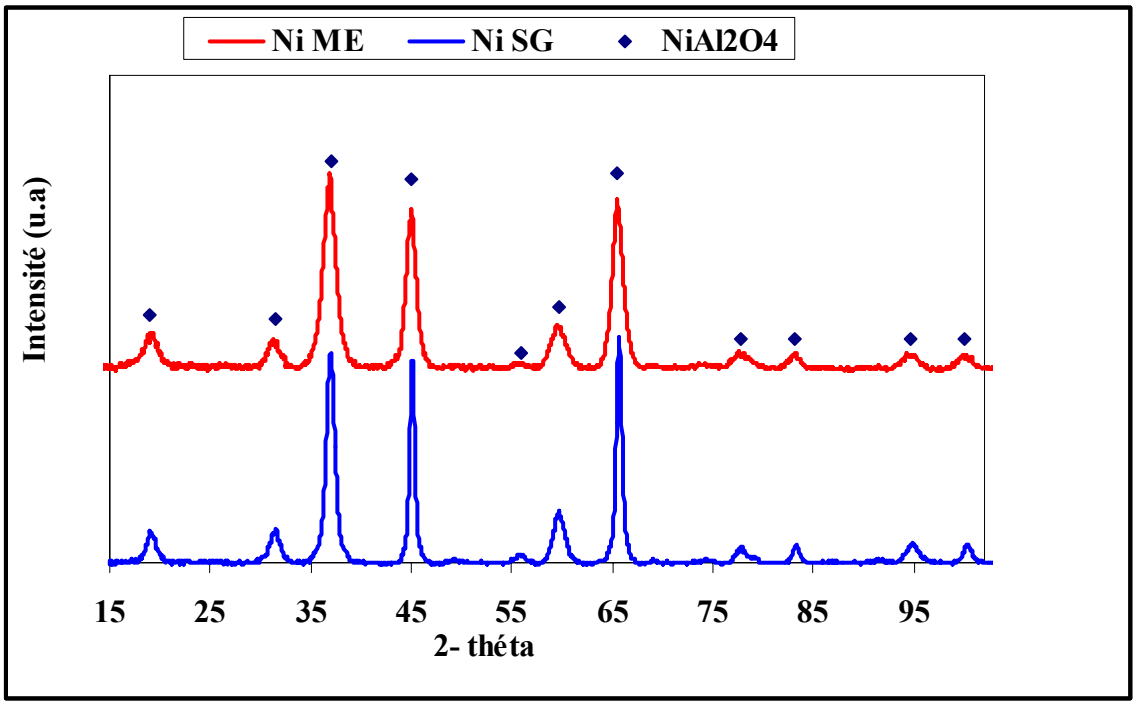


Figure 5: spectres DRX du catalyseur à 25% de Ni/Al_2O_3 préparé par la méthode microémulsion (ME) et sol-gel (SG).

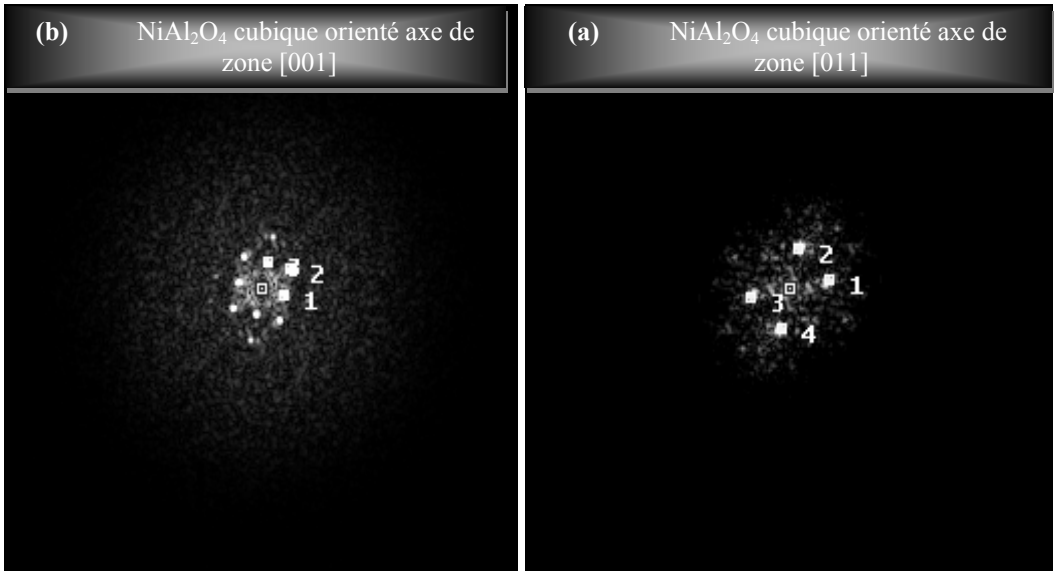


Figure 6 : Cliché de diffraction électronique des catalyseurs (a) Ni//Al_2O_3 ME, (b) Ni//Al_2O_3 SG.

Cependant, les diffractogrammes des catalyseurs Co/Al_2O_3 et Cu/Al_2O_3 montrent autre les raies attribuées aux spinelles ($CoAl_2O_4$, $CuAl_2O_4$), la présence de la phase alumine Al_2O_3 sous forme de trace dans le cas du catalyseur à base de cobalt et la présence des pics de faible intensité attribués à la phase alumine et l'oxyde de cuivre CuO dans le cas du catalyseur à base de cuivre. Cependant l'analyse par la diffraction électronique (figure 7) du catalyseur Co/Al_2O_3 montre la présence seulement de la phase spinelle $CoAl_2O_4$. Les spectres DRX des catalyseurs Co/Al_2O_3 et Cu/Al_2O_3 (figures 8 et 9), montrent une baisse de degré de cristallinité par rapport à celui du catalyseur Ni/Al_2O_3, ce qui provoque la diminution des paramètres de maille dû à la migration de certains atomes d'une des phases vers une autre.

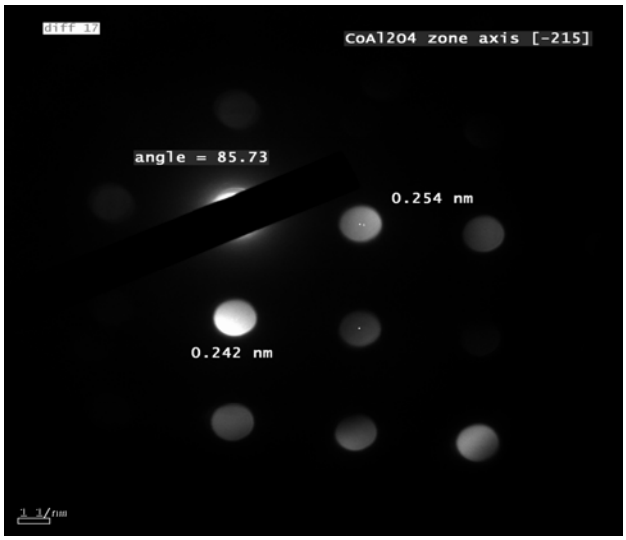


Figure 7 : Cliché de diffraction électronique du catalyseur Co/Al_2O_3 ME

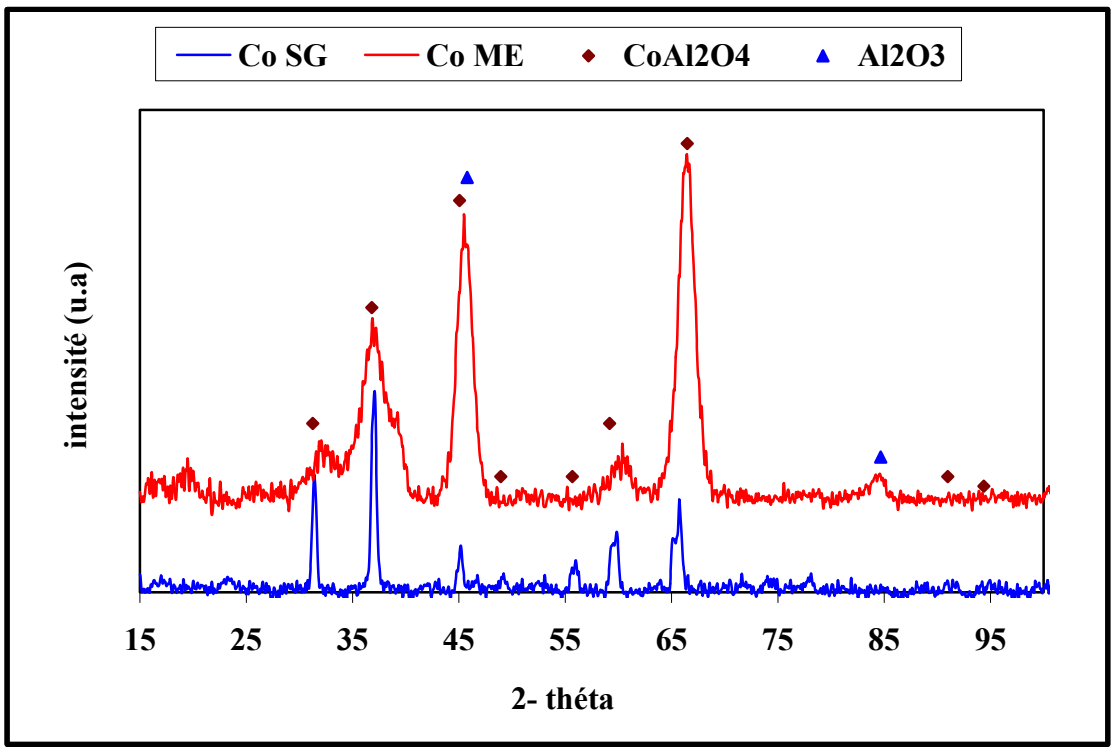


Figure 8 : spectres DRX du catalyseur à 25% de Co/Al_2O_3 préparé par la méthode microémulsion (ME) et sol-gel (SG).

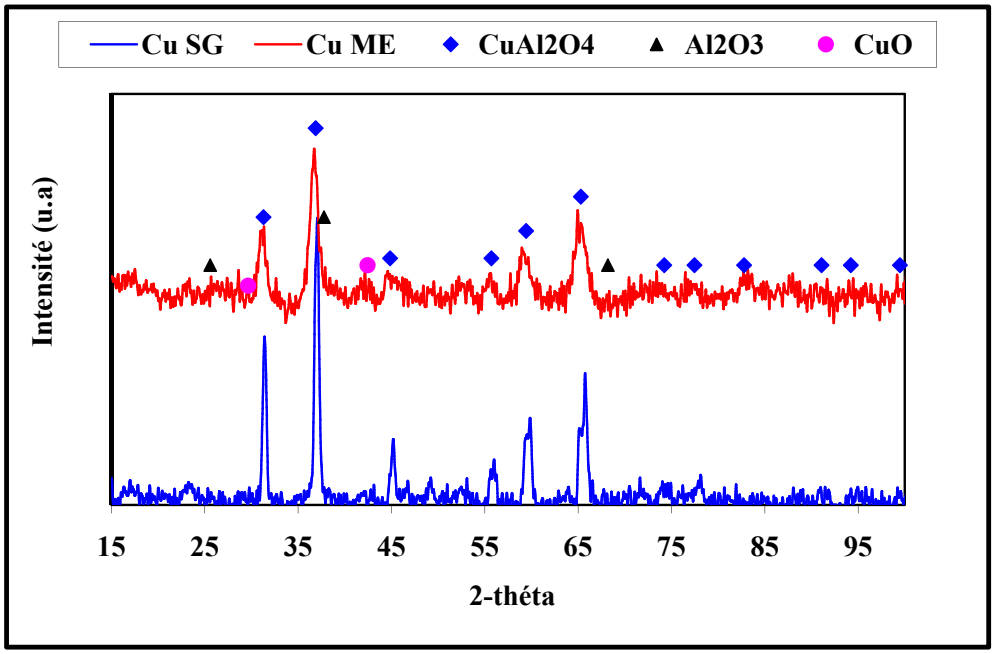


Figure9 : spectres DRX du catalyseur à 25% de Cu/Al_2O_3 préparé par la méthode microémulsion (ME) et sol-gel (SG).

Afin d'étudier l'effet de la méthode de préparation sur la structure de la phase. Nous avons comparé les spectres obtenus des catalyseurs préparés par les deux méthodes. Nous constatons que les catalyseurs préparés par la méthode microémulsion présentent les mêmes phases avec ceux préparés par la méthode sol-gel. Ainsi dans le cas du catalyseur à base de nickel les deux spectres se superpose parfaitement la seule différence c'est l'intensité de certaines pics ainsi que la largeur des pics. Par contre, dans les spectres des catalyseurs à base de cobalt et de cuivre nous constatons en plus des différences au niveau de l'intensité et de la largeur des pics, des différences dans le degré de cristallinité. Les catalyseurs préparés par sol-gel sont mieux cristallisés par rapport à leurs homologues préparés par microémulsion.

D'autre part, la largeur des pics observés dans les catalyseurs préparés par la méthode microémulsion indique probablement une diminution de la taille des particules. Cependant, d'autres facteurs en particulier des défauts de structure ou existence d'inhomogénéités locales de composition peuvent aussi conduire à un élargissement des pics.

Les tailles moyennes des particules obtenues sont portées dans le tableau (4) ci-dessous. Elles ne dépassent pas les 24 nm. Nous constatons aussi que l'ordre décroissant des catalyseurs selon leurs tailles de particules suit la même logique des résultats des surfaces spécifiques obtenues par la méthode BET. La surface spécifique est inversement proportionnelle à la taille des particules.

Tableau 4 : Taille moyenne des particules (nm) calculée par la relation de Debye-Scherrer

Les catalyseurs	La taille des particules en nm
Ni/Al2O3 ME	11.3
Co/Al2O3 ME	8,5
Cu/Al2O3 ME	10.8
Ni/Al2O3 SG	14.6
Co/Al2O3 SG	23.9
Cu/Al2O3 SG	23.7

ME: microémulsions et SG: sol-gel

2-5- Caractérisation des catalyseurs par microscopie électronique à transmission couplée aux rayons X (MET-EDX).

Nos catalyseurs ont également été caractérisés par microscopie électronique à transmission (MET) couplée à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

Cette technique va nous permettre de déterminer la nature et l'abondance des différents éléments chimiques présents dans la zone étudiée et d'avoir une estimation sur l'homogénéité. Ainsi elle nous permet de définir la morphologie du solide et la taille des cristallites. Les particules du métal peuvent être distinguées par un contraste plus sombre sur la surface du support.

Sur l'ensemble des analyses que nous avons fait sur les catalyseurs Ni/Al_2O_3 ME, Ni/Al_2O_3 SG et Co/Al_2O_3 ME, nous avons choisi les clichés et les résultats de l'analyse EDS les plus représentatifs. Les résultats observés sont représentés sur les figures 10,11,12,13,14 et 15.

L'observation du cliché MET du catalyseur à base de nickel préparé par microémulsion (figure 10) montre bien la répartition homogène des particules de nickel sur le support du catalyseur. Le cliché de la figure (10 b) met en évidence les tailles moyennes des particules de nickel inférieures à cinq nanomètres. L'analyse qualitative et quantitative par EDS à10 kx (figure 11 a et b) confirme la présence en surface, de l'oxygène, l'aluminium et du nickel et montre une bonne régularité dans les teneurs en Ni avec un rapport Al/Ni semble homogène et l'absence de l'oxyde de nickel libre. Ceci affirme la formation d'une solution solide et confirme ainsi le résultat de l'analyse par DRX.

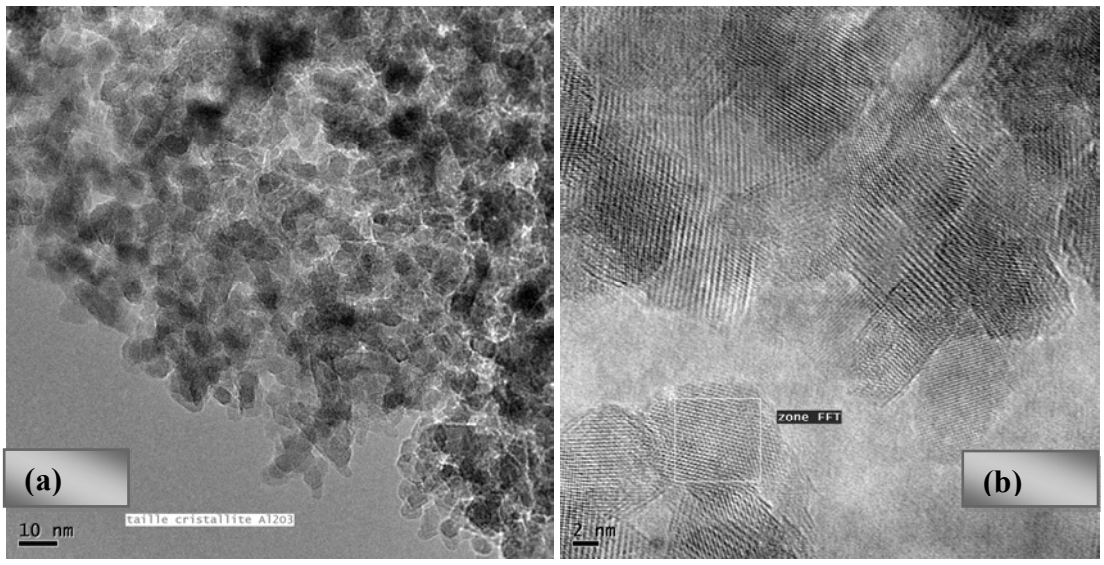


Figure 10 : Clichés MET du catalyseur Ni/Al_2O_3 Ni, (b)image de la taille des cristallites (b) image haute résolution de la zone FFT de la phase $NiAl_2O_4$

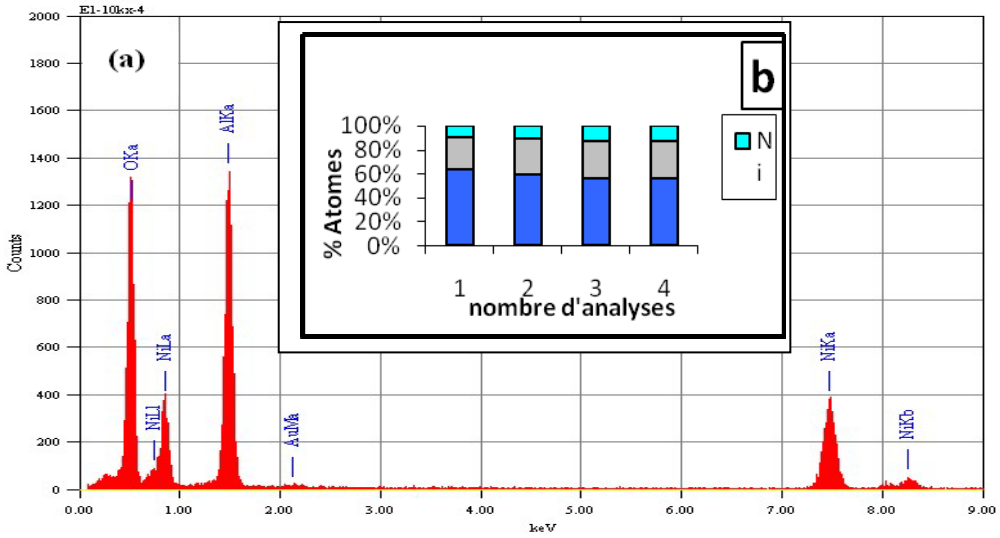


Figure 11 : Analyse EDX du catalyseur Ni /Al_2O_3 ME (a) analyse qualitative (b) analyse quantitative

Par contre, dans le cas du catalyseur Ni/Al_2O_3 préparé par sol-gel, nous distinguons une distribution hétérogène des particules de nickel sur le support que nous pouvons observer directement sur le cliché de la figure (12c) par la différence du contraste sur les différentes zones du cliché. Nous observons aussi une petite augmentation des tailles des particules par rapport au même catalyseur préparé par microémulsion. Les analyses à 10 kx par EDS montrent bien une certaine hétérogénéité dans les teneurs en Ni, le rapport Al/Ni n'est pas homogène donc possibilité de la présence à coté de la phase principale $NiAl_2O_4$, d'une autre phase NiO de très faible concentration dispersée sur le support et qui n'est pas détectée par DRX.

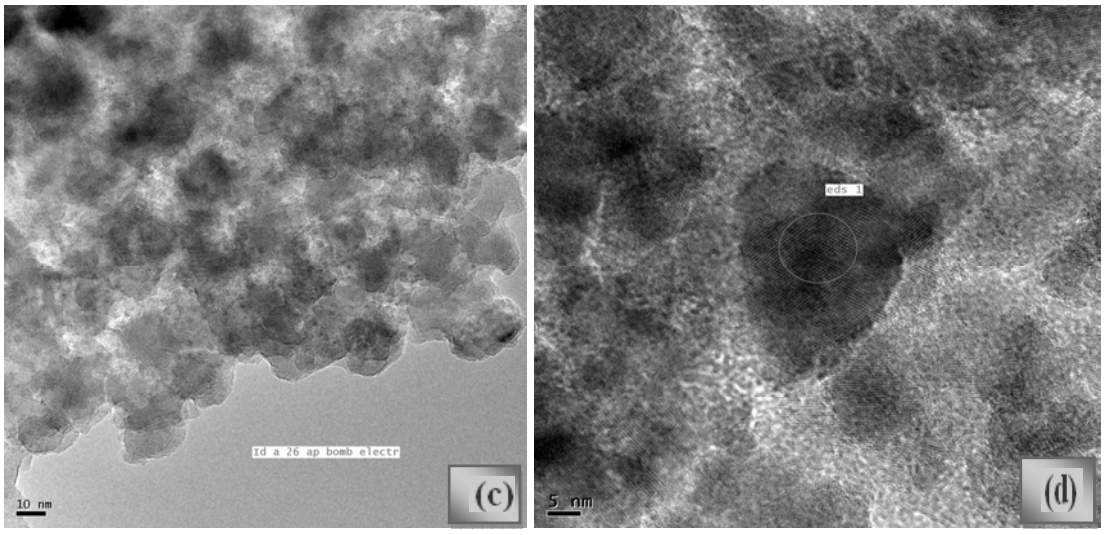


Figure 12 : Clichés MET du catalyseur Ni/Al_2O_3 SG (c)image de la taille des cristallites, (d) image haute résolution de la zone FFT de la phase $NiAl_2O_4$.

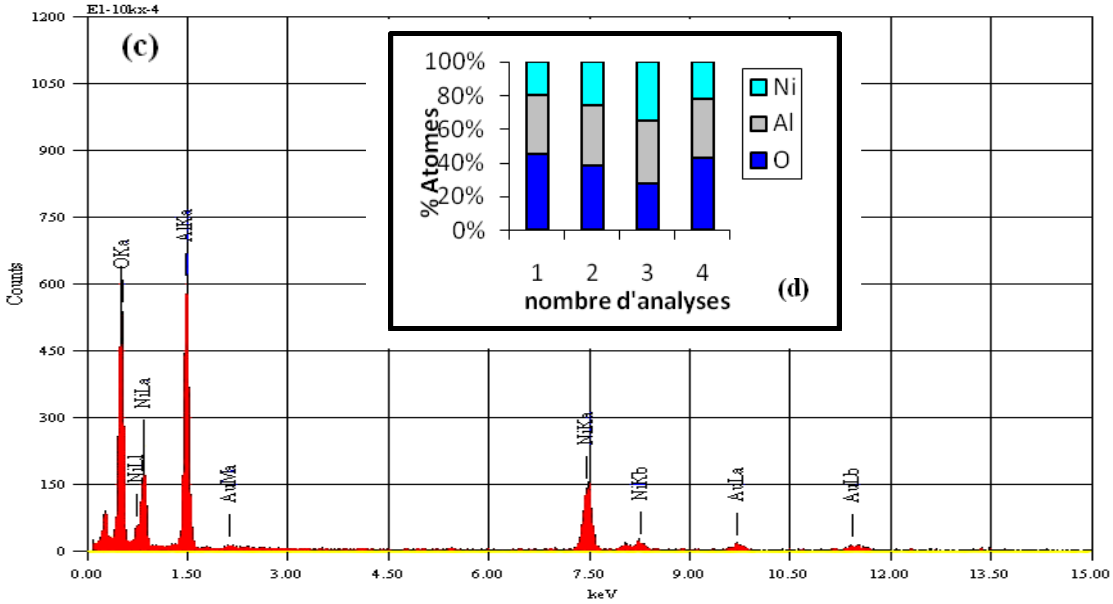


Figure 13: Analyse EDX du catalyseur Ni /Al_2O_3SG, (c) analyse qualitative, (d) analyse quantitative

En ce qui concerne le catalyseur Co/Al_2O_3 ME, les analyses à 10 kx en EDS (figure 15) montrent une certaine homogénéité dans les rapports Al/Co. Le cliché MET à haut résolution de la figure (14 f) met en évidence la phase $CoAl_2O_4$. La figure (14e) montre la présence de petites particules de forme sphérique uniforme avec une distribution homogène sur le support. Contrairement au travail de K.Kouachi [5], qui a observé pour le catalyseur à base de cobalt dont le support est préparé par microémulsion la formation de deux types de formes de particules : sphérique et bâtonnet. Elle a conclu que cette différence est attribuée à la méthode de préparation. De notre par on peut dire donc que cette différence est lié à la nature du support.

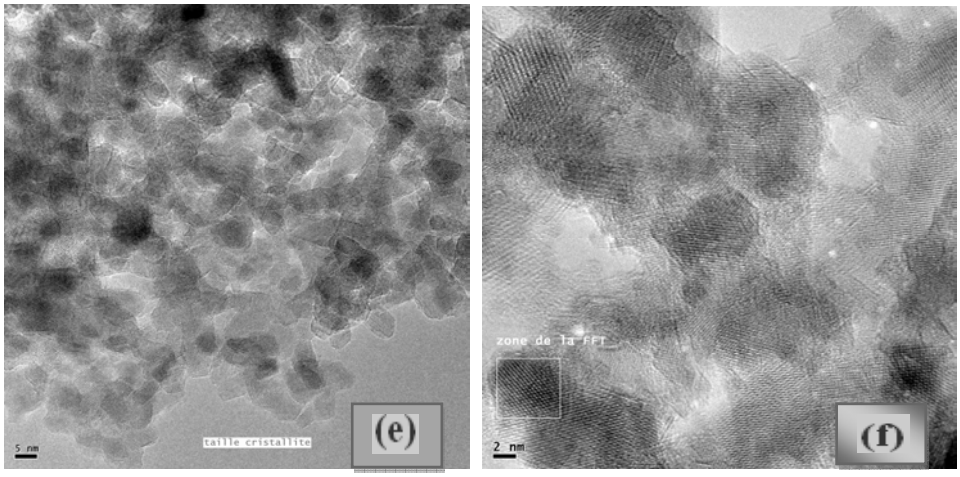


Figure 14 : Clichés MET du catalyseur Co/Al_2O_3 Ni (e)image de la taille des cristallites (f) image haute résolution de la zone FFT de la phase $CoAl_2O_4$.

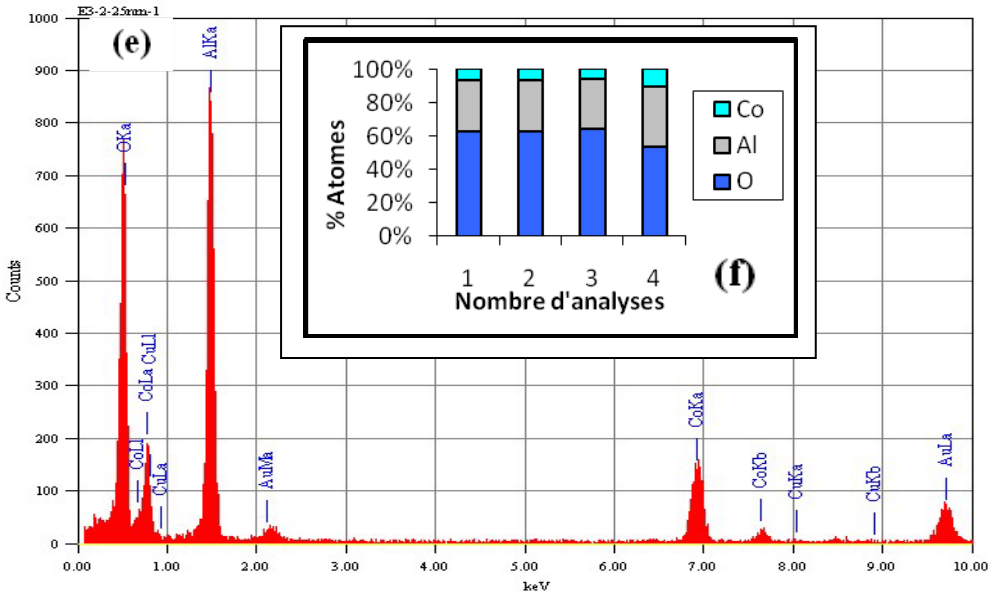


Figure 15 : Analyse EDX du catalyseur Co /Al_2O_3 ME, (e) analyse qualitative, (f) analyse quantitative

2-6- Réduction en température programmée (RTP)

La RTP consiste à mesurer la consommation d'hydrogène nécessaire à la réduction d'un oxyde soumis à une rampe de température constante. Les expériences ont été effectuées sur les catalyseurs, dans le domaine de températures de 33 °C- 750°C, sous un mélange H_2:N_2 en proportion 1 :10 pour un débit total de 50 ml/min. Les profils RTP obtenus sont donnés sur les figures 16,17 et 18.

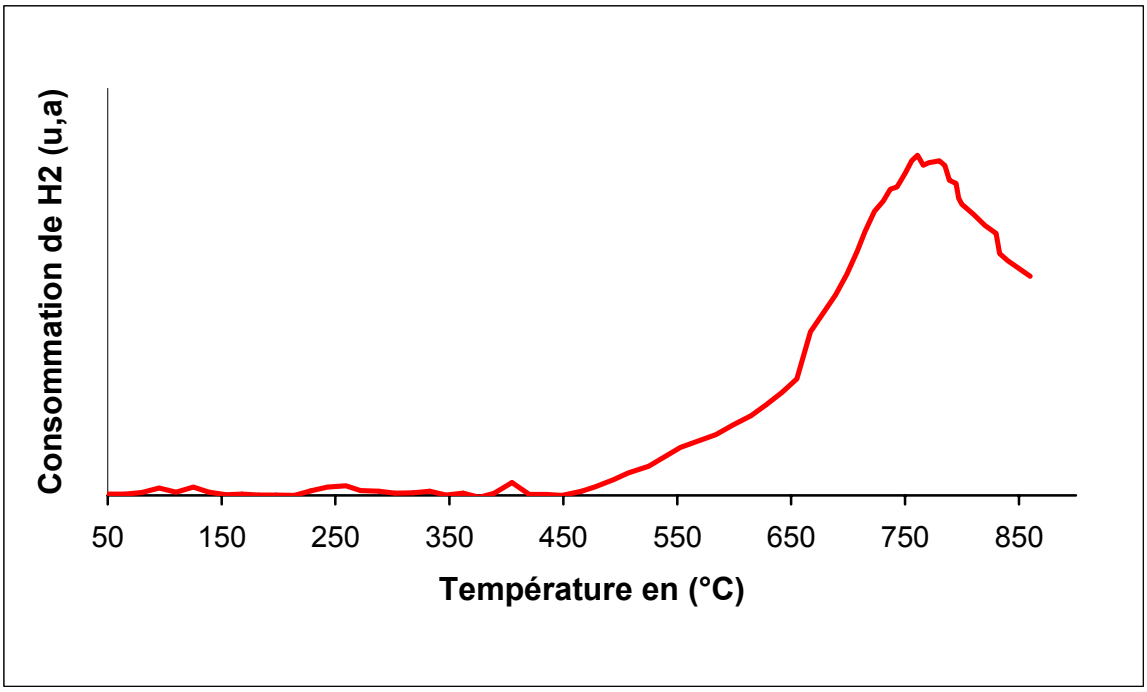


Figure 16 : profile de TPR du catalyseur à 25% de Ni / Al_2O_3

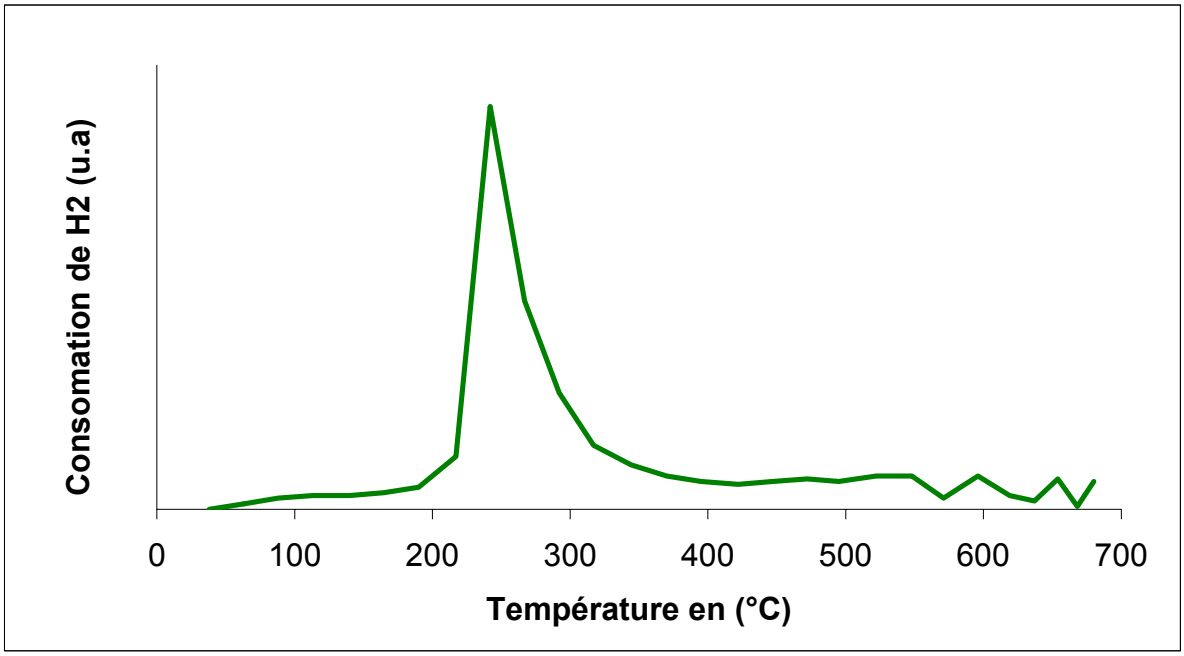


Figure 17 : Profile de TPR du catalyseur à 25% de Co/ Al_2O_3.

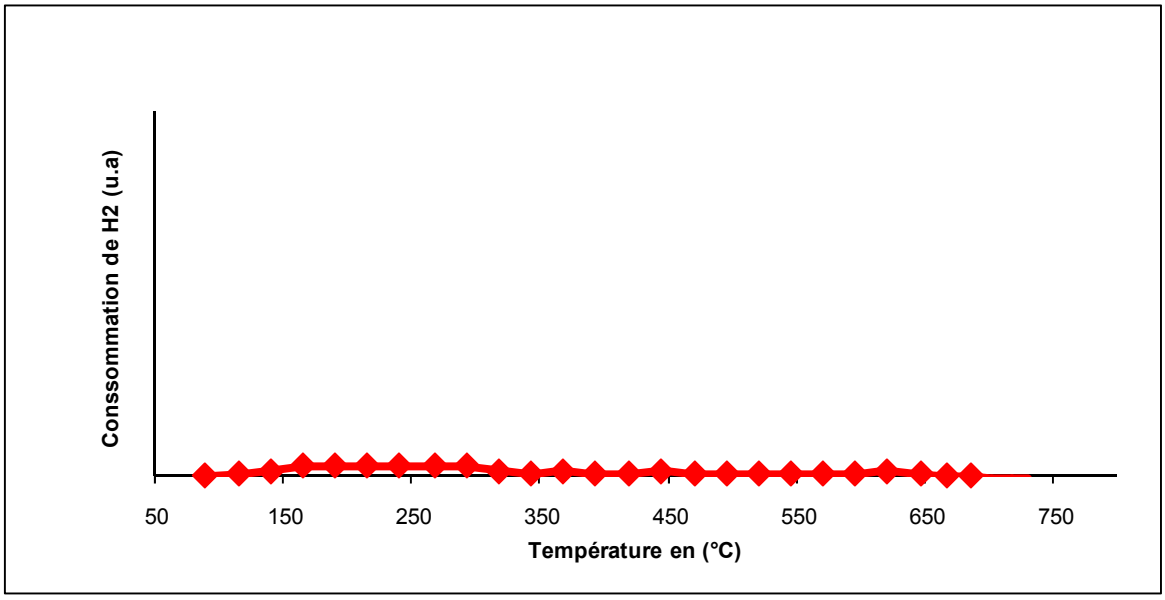


Figure 18 : Profile de TPR du catalyseur à 25% de Cu/ Al_2O_3.

Le catalyseur à base de Ni est caractérisé par deux pics de réduction (figure 16). Le premier pic de réduction détecté à 405°C d'une intensité réduite est attribué à la phase NiO libre qui n'est pas détecté par les DRX en raison soit de sa très faible concentration ou bien par sa bonne dispersion à la surface du catalyseur. La réduction maximale du nickel est

observée vers 780°C lié à la réduction de l'espèce Ni^{+2} d'aluminate de nickel $NiAl_2O_4$. Les deux pics observés indiquent que les espèces du nickel ont un degré différent d'interaction avec le support [8]. Nous constatant aussi que la forme du pic principal est très large, ceci a été expliqué par la bonne dispersion des espèces de nickel dans le catalyseur [9].

Les profils RTP de la figure 17, ont montré que le catalyseur Co/Al_2O_3 est caractérisé par une faible température de réduction, le pic correspond à cette dernière est situé à 242°C, attribué à la réduction de la phase CoO. Ceci peut être expliqué par le manque d'interaction entre cette phase et le support, donc on suggère que le catalyseur est composé de CoO, Al_2O_3 et $CoAl_2O_4$.

Dans le cas du catalyseur de Cu/Al_2O_3 (figure 18) aucun pic de consommation d'hydrogène n'est apparu. Ceci signifie que l'oxyde de cuivre n'est pas réductible en dessous de 750°C.

3- Conclusion

Nous avons synthétisé trois catalyseurs à 25 % de charge en métal actif Ni/Al_2O_3, Co/Al_2O_3, Cu/Al_2O_3 avec deux techniques de préparation différentes: la méthode microémulsion et la méthode sol-gel.

L'analyse chimique par fluorescence X des catalyseurs après calcination à 900°C, révèle que la composition réelle est très proche de la composition théorique. Ceci montre les bonnes conditions de préparation des catalyseurs.

La caractérisation par la technique BET des catalyseurs calcinés à 900°C, montre que la surface spécifique des catalyseurs préparés par la méthode microémulsion est plus grande que celle des catalyseurs préparés par la méthode sol-gel. De plus, l'ordre de variation de la surface spécifique selon la nature du métal est différent dans le cas des catalyseurs préparés par la microémulsion est ceux préparés par sol-gel.

ME: Co 25%/Al_2O_3 (144 m^2/g) > Cu 25%/Al_2O_3 (126.3 m^2/g) > Ni 25%/Al_2O_3 (123.78 m^2/g).

SG: Ni 25%/Al_2O_3 (42.78 m^2/g) > Co 25%/Al_2O_3 (19.41 m^2/g) > Cu 25%/Al_2O_3 (18.26 m^2/g).

Les micrographies MEB montrent que Les catalyseurs préparés par la méthode microémulsion présentent des petites particules de forme irrégulière réparties d'une manière aléatoire et une porosité bien visible. Par contre, les micrographies des catalyseurs préparés par sol-gel montrent une morphologie différente. Nous n'observons pas de porosité visible même avec un agrandissement fort, mais des fissurations sont apparentes à la surface des

particules. Ceci explique la diminution de leur surface spécifique par rapport aux catalyseurs préparés par microémulsion.

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons calcinés à 900°C, montre la présence de la phase spinelle cubique **M**Al_2O_4 quelque soit la méthode de préparation. Dans le cas du catalyseur Ni/Al_2O_3, seules les raies attribuées à la structure spinelle $NiAl_2O_4$ sont observée. La phase NiO n'est pas détectée en raison probablement de sa grande dispersion à la surface du catalyseur. L'analyse par diffraction électronique a confirmé ce résultat. Par ailleurs, les diffractogrammes des catalyseurs à base de cobalt et de cuivre révèlent la présence des raies attribués à l'alumine (Al_2O_3) dans le cas du catalyseur à base de cobalt bien que la diffraction électronique du catalyseur Co/Al_2O_3 affirme la présence seulement de la phase spinelle $CoAl_2O_3$. Par contre, pour le catalyseur Cu/Al_2O_3 les diffractogrammes DRX montrent la présence en faible intensité des phases Al_2O_3 et CuO.

La caractérisation des catalyseurs Ni/Al_2O_3 ME, Ni/Al_2O_3 SG et Co/Al_2O_3 ME par microscopie électronique à transmission couplée aux rayons X (MET-EDX) a révélé que les catalyseurs présentent des particules de forme sphérique uniforme du métal. Les analyses eds des catalyseurs préparés par la méthode microémulsion ont montré un rapport Al/M homogène ce qui veut dire une distribution uniforme du métal sur la surface du catalyseur avec des tailles inférieures à cinq nanomètre contrairement à celui préparé par sol-gel. De plus les analyses MET-EDX ont confirmé la formation seulement de la solution solide MAl_2O_4 dans le cas des catalyseurs préparé par la méthode microémulsion.

Les profils RTP ont montré que le catalyseur Co/Al_2O_3 est caractérisé par une faible température de réduction, le pic correspond à cette dernière est situé à 242°C, attribuée à la réduction de la phase CoO. Cependant, le catalyseur Ni/Al_2O_3 montre deux pics de réduction, le premier pic de réduction détecté à 405°C est attribué à la phase NiO libre qui n'a pas été détectée par DRX en raison probablement de sa grande dispersion à la surface du catalyseur. Le deuxième pic est observé vers 780°C lié à la réduction de l'espèce Ni^{+2} d'aluminate de nickel $NiAl_2O_4$. Dans le cas du catalyseur de Cu/Al_2O_3 aucun pic de consommation d'hydrogène n'est apparu.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] S. Nassos, E. Elm Svensson, M. Nilsson, M. Boutonnet, S. Järas ; Applied Catalysis B: Environmental 64 (2006).

[2] Jahangeer Ahmed, Tokeer Ahmad, Kandalam V. Ramanujachary, Samuel E. Lofland, Ashok K. Ganguli Journal of Colloid and Interface Science 321 (2008).

[3] Shan Xu, Rui Zhao, Xiaolai Wang, Fuel Processing Technology 86 (2004).

[4] Saliha Menad, these de doctorat, USTHB (2007).

[5] Kahina Kouachi, these de doctorat, USTHB (2008).

[6] C. Otero Arean, C. Mas Carbonell, G. Turnes Palomino, J.B. Parra Soto, J. Catal. 148 (1994).

[7]C. Otero Arean, M. Penarroya Mentruit, A.J. Lopez Lopez, J.B. Parra Soto, Colloid Surf. A 180 (2001).

[8] Angeliki A. Lemonidou, Iacovos A. Vasalos, Applied Catalysis A: General 228 (2002).

[9] Jixiang Chena, Rijie Wang, Jiyan Zhang, Fei He, Sen Han, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 235 (2005).

Chapitre IV :
Réactivété des Catalyseurs

1- Introduction

Comme nous l'avons exposé dans l'étude bibliographique du chapitre I, la réaction de reformage du méthane par CO_2, équation (1), est endothermique. Le domaine de températures, dans lequel cette réaction est thermodynamiquement favorable, se situe au-dessus de 640°C ($\Delta G^{\circ}_{25°C}$ = +173 kJ.mol^{-1} et $\Delta G_{800°C}$ = -44 kJ.mol^{-1}). La composition du gaz de synthèse produit par cette réaction correspond à un rapport H_2 / CO égal à 1. Cette valeur est très recherchée pour la fabrication de l'ammoniac et d'autres applications industrielles. De plus, cette réaction revêt un intérêt écologique, car elle détruit deux des gaz contribuant à l'effet de serre le CH_4 et le CO_2.

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H°_{(800°C)} = 260 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (1)$$

Généralement la réaction de reformage sec du méthane est suivie de la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau (WGSR = Water Gas Shift Reaction, équation 2) qui conduit à une conversion du CO_2 supérieure à celle du CH_4 et à une production de CO supérieure à celle d'H_2, impliquant un rapport H_2/CO inférieur à 1.

$$H_2 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + H_2O \qquad \Delta H°_{(800°C)} = 34 \text{ kJ mol-1} \quad (2)$$

Cependant, l'un des grands challenges de la commercialisation du procédé CH_4 / CO_2 est le développement des catalyseurs qui permettent le déroulement de la réaction sans désactivation notoire par dépôt de carbone. L'ensemble des éléments du groupe VIII (Ru, Rh, Pt, Ni, Co, Fe, Ir…) à l'exception de l'Osmium sont connus comme étant plus au moins actifs vis- à- vis de la réaction du reformage sec du méthane [1]. C'est pour cette raison que les travaux de recherche se sont focalisés essentiellement sur le développement de catalyseurs actifs mais aussi résistants à la désactivation par dépôt de carbone. Leur activité peut dépendre principalement de la nature du métal. Rostrup-Nielsen et al. [2] ont étudié la réaction de reformage du méthane 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. Sauf que, les contraintes économiques ont poussé les recherches sur des systèmes à faible coût comme Ni, Co et Fe supportés, qui représentent une assez bonne alternative au rhodium pour cette réaction [3].

Il arrive même que certains catalyseurs à base de nickel présentent des activités comparables à celles obtenues avec les métaux nobles [4] particulièrement les systèmes NiO-MgO.

D'autre part, leur stabilité semble dépendre remarquablement de la nature et de la composition du support [5]. Par ailleurs, peu d'attention a été accordée à la méthode de

préparation des catalyseurs. Plusieurs auteurs ont montrés que l'effet de la méthode de préparation de catalyseurs peut mener à une meilleure dispersion de la phase métallique [6,7]. Ces dernières années un grand intérêt est donné à l'application de la technique de microémulsion pour la préparation des catalyseurs. Magali Boutonnet et al. [8,9] ont constaté que c'est une méthode puissante pour la préparation des catalyseurs, vu que la majorité des catalyseurs obtenus à partir des microémulsions montrent une activité catalytique élevée.

Ce chapitre débutera par des généralités sur les mécanismes réactionnels et la formation du carbone du reformage sec du méthane. Les conditions opératoires et la procédure expérimentale seront également précisées. Nous comparerons les performances catalytiques de nos trois catalyseurs préparés par les deux méthodes microémulsion et sol-gel. Nous étudierons également l'influence de certains paramètres (la nature du métal, effet de la température ; vieillissement et régénération des catalyseurs et la méthode de préparation) sur les performances des catalyseurs.

2- Mécanismes réactionnels du reformage sec du méthane

Le mécanisme de la conversion du méthane en gaz de synthèse (H_2+CO) a été étudié par plusieurs chercheurs [10-18]. Différents schémas réactionnels ont été proposés. La première proposition d'un mécanisme réactionnel, pour le reformage de CH_4 a été faite par Bodrov et al. en 1967 [19]. Le mécanisme proposé s'apparente à celui de la réaction du vaporeformage du méthane sur des catalyseurs à base de nickel [20], il comporte les étapes suivantes:

- $CH4 + * \rightarrow CH2* + H2$
- $CO2 + * \leftrightarrow CO + O*$
- $O* + H2 \leftrightarrow H2O + *$
- $CH2* + H2O \leftrightarrow CO* + 2H2$
- $CO* \leftrightarrow CO + *$

Où * correspond à un site d'adsorption.

Plus tard, de nombreuses autres propositions de mécanisme réactionnel ont été suggérées dans la littérature. Celle de Nakamura et al. [21] est tout à fait similaire à celle de Bodrov. Par contre, le schéma réactionnel décrit par Erdöhelyi et al. [22,23] et Rostrup-Nielsen et al.[24], bien qu'il présente des ressemblances avec celui de Bodrov, fait intervenir d'autres intermédiaires réactionnels. Ainsi:

- $CH_4 + 2* \leftrightarrow CH_3* + H*$

- $CH^* + (3-x)^* \leftrightarrow CH_x^* + (3-x)H^*$
- $CO_2 + H^* \leftrightarrow CO + HO^*$
- $2HO^* \leftrightarrow H_2O + O^* + *$
- $CH_x^* + O^* + (x-2)^* \leftrightarrow CO + xH^*$

Par ailleurs, Mark et al. [25] et Lercher et al. [26] ont proposé la séquence suivante pour décrire le mécanisme réactionnel de la réaction de reformage de CH_4 par le dioxyde de carbone:

- $CH_4 + * \rightarrow C^* + 2H_2$
- $CO_2 + 2^* \leftrightarrow CO^* + O^*$
- $C^* + O^* \leftrightarrow CO^* + *$
- $2CO^* \leftrightarrow 2CO + 2^*$

Ces étapes réactionnelles ont été mises en évidence après une série d'expériences utilisant des catalyseurs à base de nickel. Elles se résument par la décomposition du méthane en carbone de surface et H_2 gazeux. La réaction entre le carbone formé et CO_2 conduit à la formation de monoxyde de carbone [25,27].

Récemment, Wei et al.[28] ont résumé le mécanisme de la réaction de reformage du méthane (par CO_2 ou H_2O) par les séquences réactionnelles illustrées sur la figure 1.

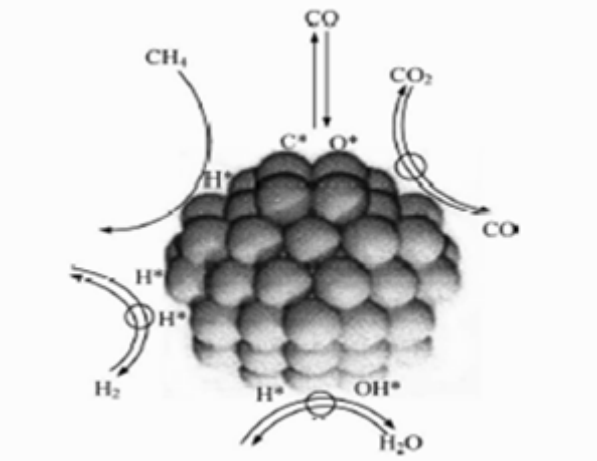


Figure 1 : Etapes de reformage du méthane en gaz de synthèse sur des catalyseurs à base de Ni.

3- Formation de carbone dans le reformage sec de méthane

Le principal inconvénient du reformage du méthane est le risque d'une formation importante de carbone, principalement par les réactions de dissociation du méthane (5), de Boudouard (6) ou de formation d'eau à partir du gaz de synthèse (7) ou à partir de H_2 et CO_2 (8).

- $CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$ $\Delta H°_{(800°C)} = 91$ kJ mol-1 (5)
- $2CO \leftrightarrow C + CO_2$ $\Delta H°_{(800°C)} = -170$ kJ mol-1 (6)
- $CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O$ $\Delta H°_{(800°C)} = -136$ kJ mol-1 (7)
- $CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow 2H_2O + C$ $\Delta H°_{(800°C)} = -103$ kJ mol-1 (8)

L'utilisation d'un excès d'agent oxydant (H_2O ou CO_2) permet toutefois de limiter la formation de carbone, néfaste au bon fonctionnement des unités. Le problème de formation de carbone peut être considéré comme un problème de sélectivité. Il doit être résolu en développant un catalyseur dont la sélectivité en produits désirés est suffisante pour défavoriser la formation de carbone.

4- Dispositif expérimental et conditions opératoires

La réaction de reformage sec du méthane a été réalisée à pression atmosphérique sur le banc catalytique décrit dans le Chapitre II paragraphe III.1.1. Les catalyseurs ont été placés dans un réacteur en forme de U. Le débit volumique total des réactifs et diluant introduits, est gardé constant pour l'ensemble des tests catalytiques et a été fixé respectivement à 6.0 $l.h^{-1}$ pour 50 mg de catalyseur sous forme de poudre. Le rapport gazeux des réactifs et diluant (CH_4 : CO_2 : Ar) égal à (10 :10 :80). Les catalyseurs sont préalablement activés sous flux d'hydrogène (1,2 $L.h^{-1}$) à 550°C pendant deux heures (montée en température = 5°C.min^{-1}), puis purgés sous argon (6 $L.h^{-1}$) pendant une heure avant d'être amenés à la température de réaction (650°C). Les catalyseurs activés sont soumis au flux du mélange réactionnel pendant environ 4 heures. Les réactifs (CH_4 et CO_2) et les produits (CO et H_2) de réaction ont été quantifiés par analyse chromatographique en phase gazeuse.

Pour déterminer les paramètres responsables de l'activité et de la sélectivité des solides catalytiques à 25% de nickel, cobalt et de cuivre déposé sur l'alumine nous avons étudié leur réactivité en fonction :

- La nature du métal
  - En fonction du temps
  - En fonction de la température de la réaction
- La méthode de préparation de nos catalyseurs

- En fonction du temps
- En fonction de la température de la réaction

5- Résultats des testes catalytiques

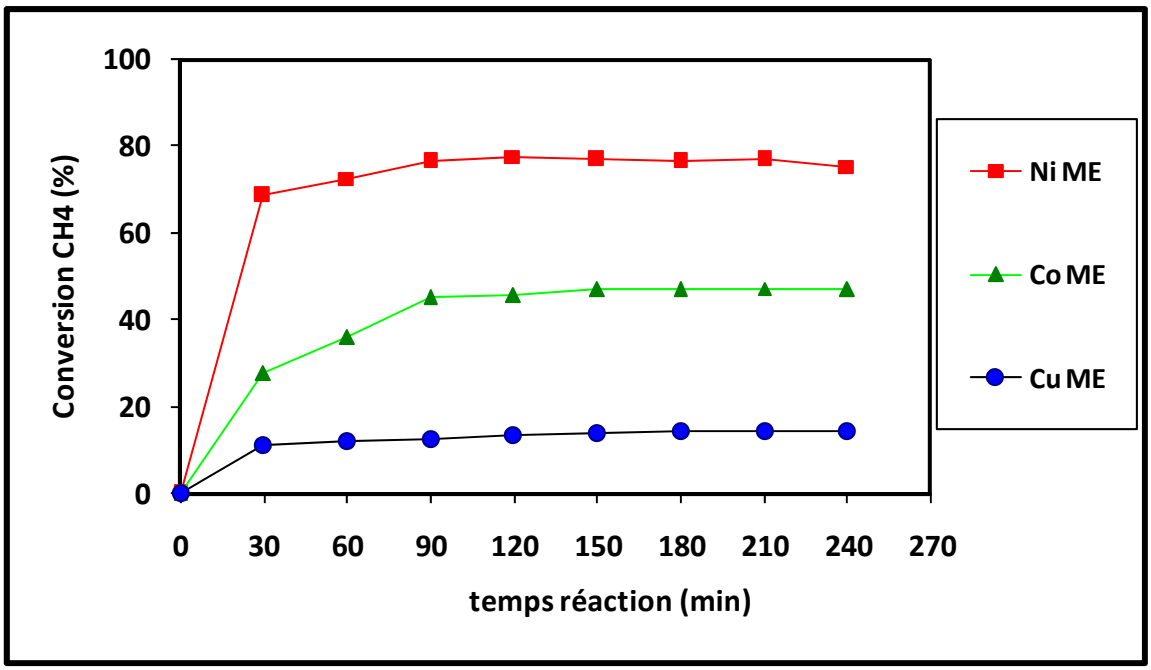
5-1- Etude en fonction de la nature du métal

Nous avons étudié dans un premier temps, la stabilité des catalyseurs préparés par microémulsion selon la nature du métal à 650°C après 4h de réaction. L'évolution des conversions du méthane et du dioxyde de carbone dans le temps est illustrée dans le tableau 1 et la figure 2.

Tableau 1 : Variation des performances catalytiques en fonction de la nature du métal après 4 heures de test. [CH_4:CO_2:Ar = 10:10:80 ; D_{MR} = 6 $L.h^{-1}$; $T_{réaction}$ = 650°C].

catalyseurs	Conversion (%)		Activité (µmol/g.s)		Xc (%)	CO/H_2
	CH_4	CO_2	H_2	CO		
25%Ni/Al_2O_3	75.1	75.2	167.5	178.1	97.1	1.06
25%Co/Al_2O_3	42.7	43.4	50.4	52.5	98.4	1.04
25%Cu/Al_2O_3	13.1	13.3	20.8	30.1	96.8	1.44

A la lumière de ces résultats, nous constatons que nos catalyseurs affichent une activité dés le début de la réaction ainsi que une stabilité catalytique après 4 heures de réaction. Les conversions de CH_4 atteignent 75.1 %, 42,8 % et 13.1% respectivement pour les catalyseurs à base de Nickel, Cobalt et Cuivre. De même, les conversions de CO_2 subissent la même évolution elles atteignent respectivement des conversions de l'ordre de 75.2%, 43.4% et 13.3 %. Les résultats de la réactivité de ces catalyseurs montrent que les conversions de CH_4 sont pratiquement du même ordre de grandeur que celles de CO_2. Le catalyseur à base de nickel montre une excellente activité tout au long du test catalytique du reformage sec du méthane par apport aux catalyseurs à base de cobalt et de cuivre. Ce résultat est en parfait accord avec les données de la littérature. Ainsi T.O.kunaga et al. [29] ont classé les catalyseurs à base de Ni ; Co ; Fe déposé sur l'alumine selon l'ordre décroissant de l'activité : Ni> Co >> Fe. De même, K. Kouachi [30] a rapporté que le catalyseur à base de nickel est plus actif que celui à base de cobalt.



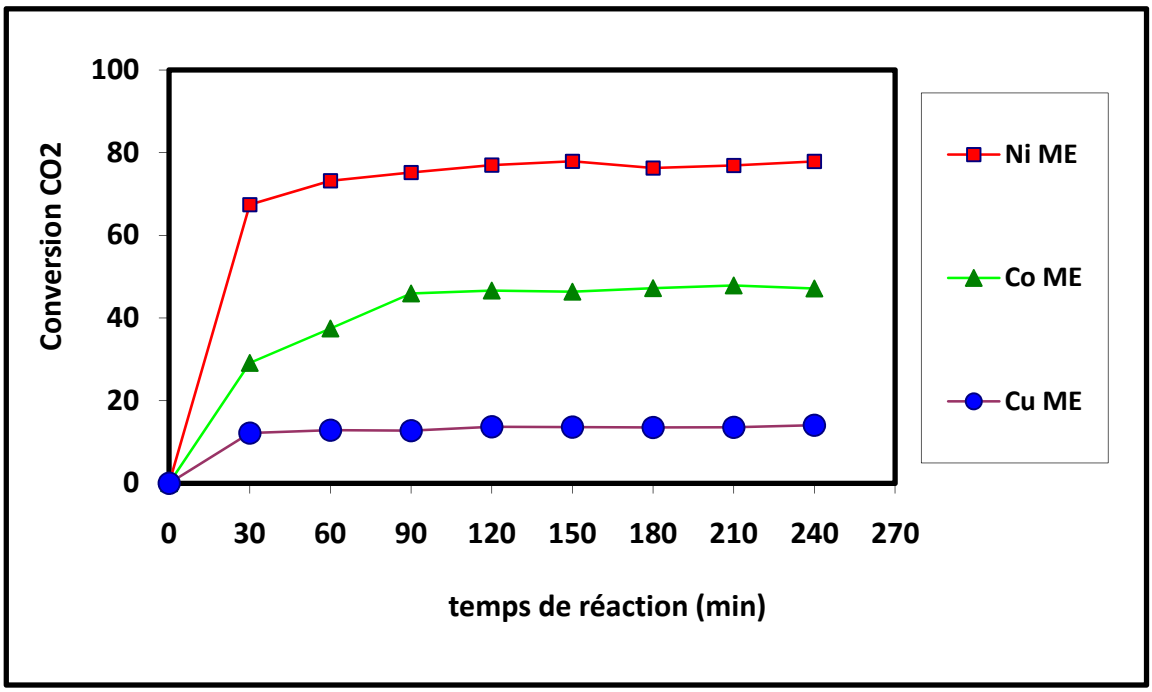


Figure 2 : Evolution des conversions de CH_4 et de CO_2 en fonction du temps de réactions en fonction du métal Ni, Co et Cu. [CH_4:CO_2:Ar = 10:10:80 ; D = 6 $L.h^{-1}$; $T_{réaction}$ = 650°C].

De point de vue sélectivités en H_2 et CO, l'ensemble des catalyseurs montrent une activité en gaz de synthèse H_2 (n H_2) et CO (n CO) dés les premières minutes de la réaction. Mais le catalyseur à base de nickel affiche la plus grande activité par apport aux catalyseurs à base de cobalt et de cuivre comme le montre le tableau 1. Quant à la valeur du rapport CO/H_2, elle varie en fonction de la nature du métal. La valeur la plus éloignée de la valeur théorique (CO/H_2=1) est observée pour le catalyseur à base de cuivre elle est de 1.44.

Cependant, au regard des bilans de carbone, il apparaît que les catalyseurs affichent des bilans proche de 100% ce que explique la stabilité de ces catalyseurs dans le temps sans aucune désactivation par le dépôt de carbone.

En conclusion, le catalyseur 25%Ni/Al_2O_3 est plus actif et plus sélectif en gaz de synthèse (H_2 + CO) que les catalyseurs 25%Co/Al_2O_3 et à 25% Cu/Al_2O_3 pour le reformage sec du méthane, dans nos conditions expérimentales.

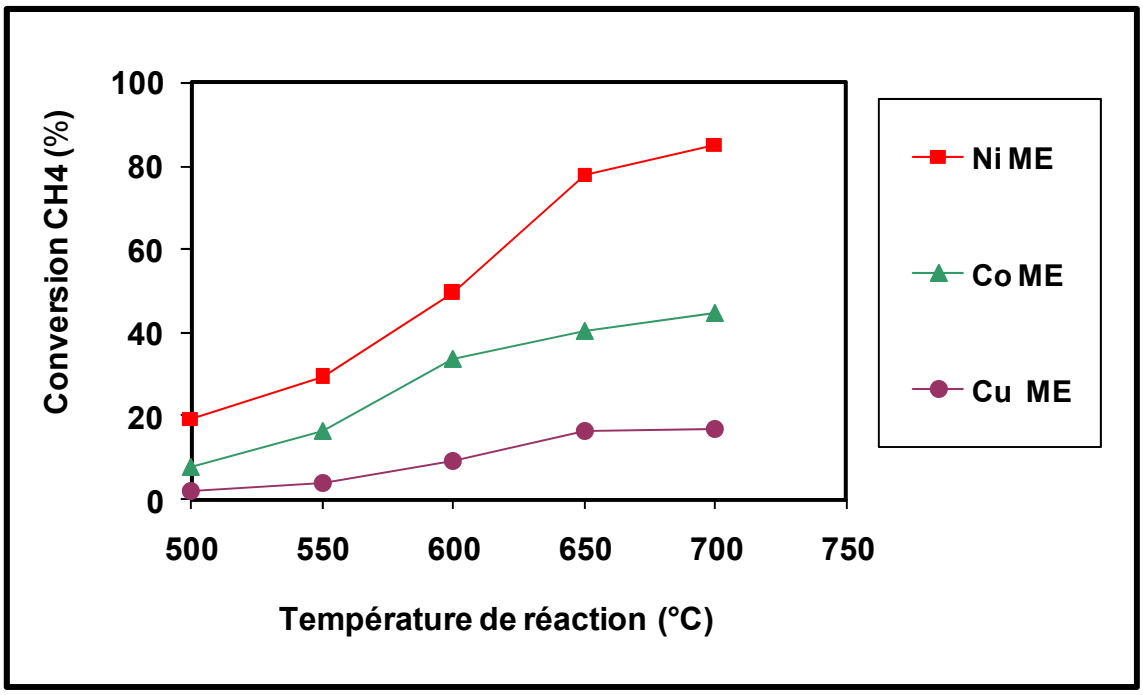
5-2- Influence de la température de réaction

Nous avons étudié ensuite l'évolution des performances catalytiques de nos catalyseurs en fonction de la température de réaction dans les mêmes conditions opératoires ($T_{réact}$ = 500-700°C, D_{MR}=6l/h, CH_4:CO_2:Ar =10 :10:80).

Les tableaux 2 et les figures 3 et 4 illustrent l'évolution des conversions du méthane et du dioxyde de carbone en fonction de la température ainsi que la sélectivité en H_2 et CO.

Tableau 2 : Variation des performances catalytiques des catalyseurs en fonction de la température. [CH_4:CO_2:Ar = 10:10:80 ; D_{MR} = 6 $L.h^{-1}$].

catalyseurs	T (°C)	Conversion (%)		Activité (µmol/g.s)		Xc (%)	CO/H_2
		CH_4	CO_2	H_2	CO		
25%Ni/Al_2O_3	500	19.5	20.9	35.9	38.7	99	1.07
	550	29.3	30.7	46.3	47.9	97.4	1.03
	600	49.6	50.8	66.2	67.9	95.3	1.03
	650	78.0	79.2	159.1	161.9	94.2	1.02
	700	85.1	86.0	189.4	194.6	94.7	1.03
25%Co/Al_2O_3	500	7.8	9.4	9.9	10.7	99.4	1.08
	550	16.6	16.6	17.0	18.3	97.6	1.07
	600	33.6	35.1	40.2	44.1	95.6	1.09
	650	40.2	42.4	90.3	92.8	96.0	1.03
	700	44.5	43.0	109.8	111.3	96.1	1.01
25%Cu/Al_2O_3	500	2.1	2.8	1.4	2.0	98.7	1.47
	550	3.8	4.4	3.6	5.3	98.1	1.46
	600	9.2	10.4	9.6	13.1	95.7	1.36
	650	16.6	17.6	22.9	31.2	96.6	1.36
	700	17.0	18.5	28.6	38.2	97.0	1.33



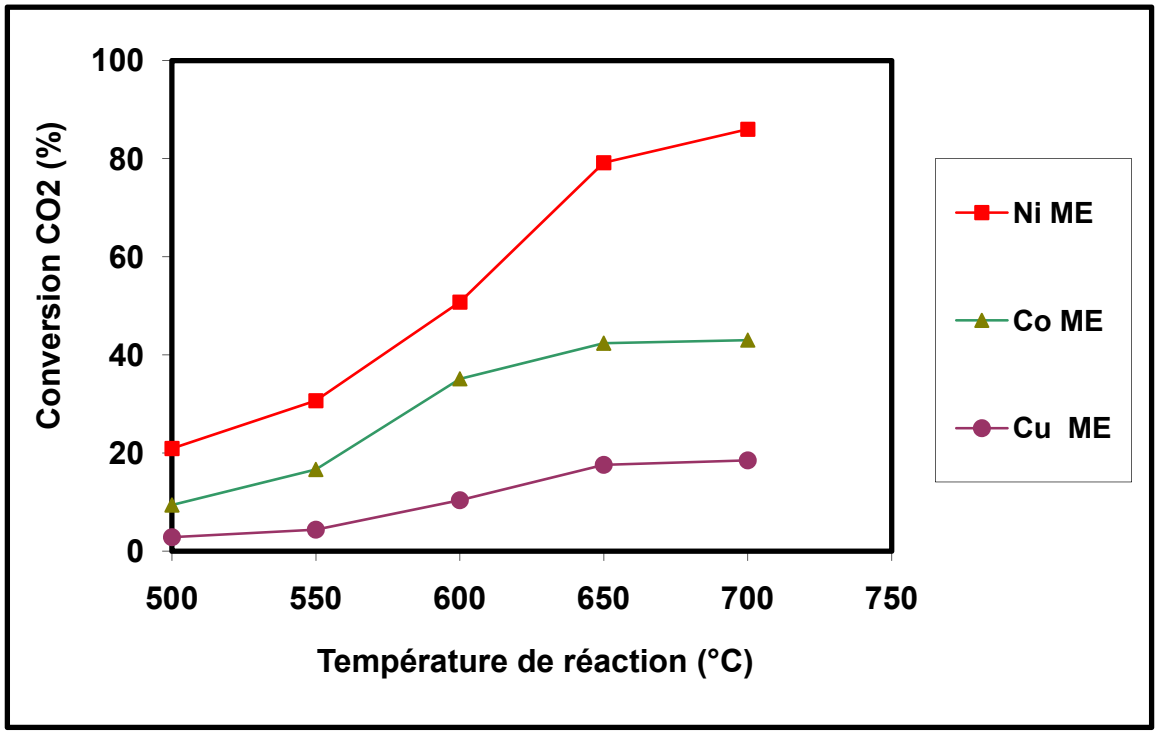
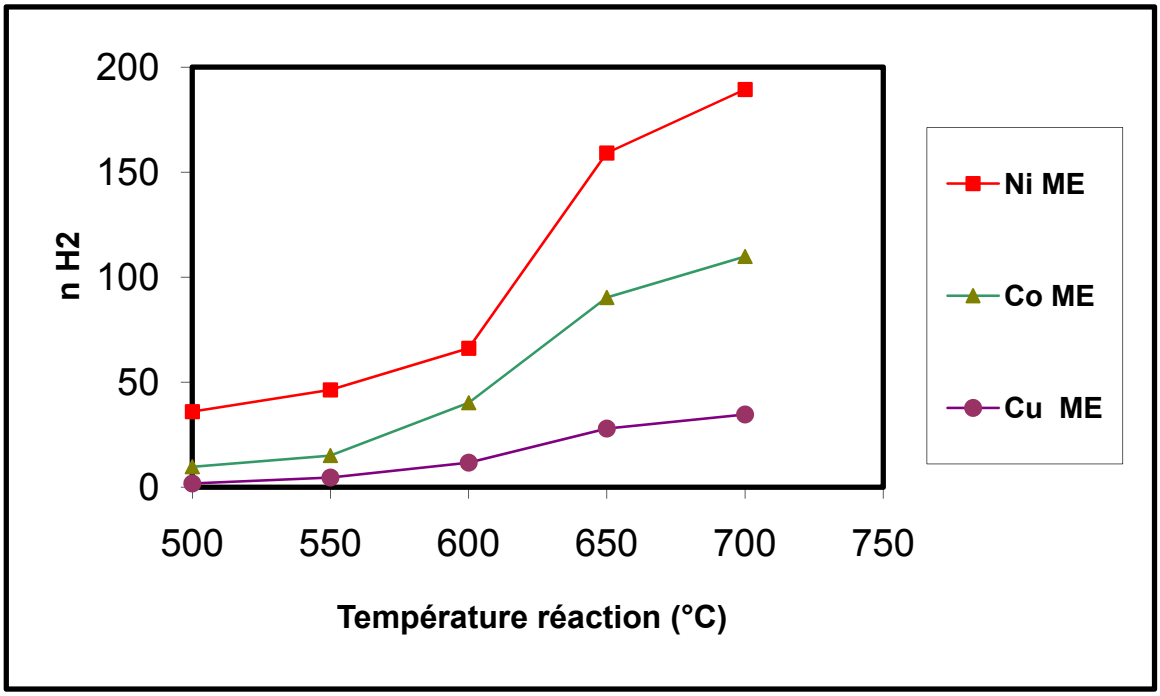


Figure 3 : Evolution des conversions de CH_4 et CO_2 selon la nature du métal et en fonction de la température. [CH_4:CO_2:Ar = 10:10:80 ; D = 6 $L.h^{-1}$].



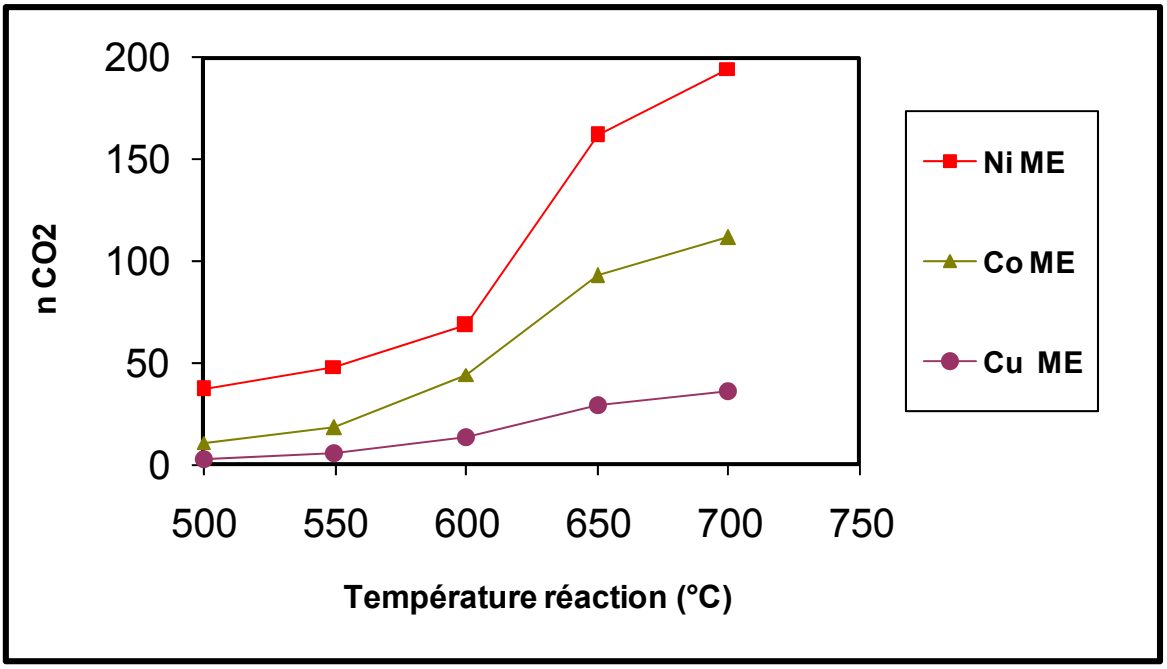


Figure 4 : Evolution de la sélectivité en H_2 et en CO selon la nature du métal et en fonction de la température. [CH_4:CO_2:Ar = 10:10:80 ; D = 6 $L.h^{-1}$].

Les résultats de la réactivité de nos catalyseurs montrent une amélioration des performances catalytiques en fonction de la température de réaction. Ainsi, les conversions

en CH_4 et CO_2 sont d'autant plus importantes que les températures de réaction sont élevées, ce qui explique le caractère fortement endothermique de la réaction CH_4/CO_2.

L'évolution des conversions de CH_4 et CO_2 sont de l'ordre de 19.5% /20.9%, 7.8%/9.4% et 2. %/2.8% en présence respectivement des catalyseurs a base de Nickel, Cobalt et Cuivre à 500 °C. Elles atteignent, à plus haute température (700°C), des valeurs de l'ordre de 85%/86%, 43.5 %/43% et 17 %/18.5% respectivement. Nous constatons que le catalyseur Ni/Al_2O_3 affiche des meilleurs activités catalytiques par apport aux catalyseurs Co/Al_2O_3 et Cu/Al_2O_3 dés 500°C.

Par ailleurs, au niveau des sélectivités en H_2 et CO (figure 3), le catalyseur 25% Ni/Al_2O_3 se montre aussi plus performant que les catalyseurs à base de cobalt et cuivre. Ainsi, la productivité en gaz de synthèse H_2 (n H_2) et CO (n CO) pour le catalyseur à base de nickel augmente avec l'augmentation de la température elle passe de 35.9 (500°C) à 189.4µmol/g.s (700°C) pour H_2 et de 38.7 (500°C) à 194.6 µmol/g.s (700°C) pour CO. Quant à la valeur du rapport CO/H_2 du catalyseur à base de nickel, elle est proche de la valeur de l'unité elle est de 1.02 pour le catalyseur à base de nickel. De même pour le catalyseur à base de cobalt, par contre celui de cuivre elle est de 1.4 loin de la valeur théorique. Ce résultat peut s'expliquer par une surproduction de CO via la réaction inverse du gaz à l'eau ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \equiv$ WGSR-inverse) qui accompagne généralement la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone [31,32]. Cette réaction consomme de grandes quantités de CO_2 et de H_2 mais produit aussi beaucoup de CO et d'eau.

D'autres parts, quand la température de réaction passe de 500°C à 700°C, le bilan des produits carbonés passe de 99% à 94.7 pour Ni/Al_2O_3, de 99.4 à 96.1 pour le Co/Al_2O_3 et de 98.7 à 97.0 pour le catalyseur Cu/Al_2O_3. Ce résultat indique un léger dépôt de carbone pour le catalyseur à base de nickel, dont l'origine pourrait être la décomposition du CH_4 [33], ou à la réaction de dismutation de CO [34].

En conclusion, le catalyseur 25%Ni/Al_2O_3 est plus actif et plus sélectif en gaz de synthèse (H_2 + CO) que les catalyseurs 25%Co/Al_2O_3 et 25% Cu/Al_2O_3 pour le reformage sec du méthane.

5-3- L'effet de la méthode de préparation sur l'activité catalytique.

L'effet de la méthode de préparation, sur le comportement catalytique des matériaux en reformage sec du méthane, a fait l'objet de nombreux travaux [35,36].

Dans notre cas, nous avons comparé les performances catalytiques des catalyseurs à base de nickel, cobalt et cuivre préparés par la méthode microémulsion aux mêmes catalyseurs préparés par la méthode sol-gel en fonction du temps à 650°C et en fonction de la température. Les tests catalytiques sont réalisés dans les mêmes conditions de prétraitement et de réaction fixées auparavant.

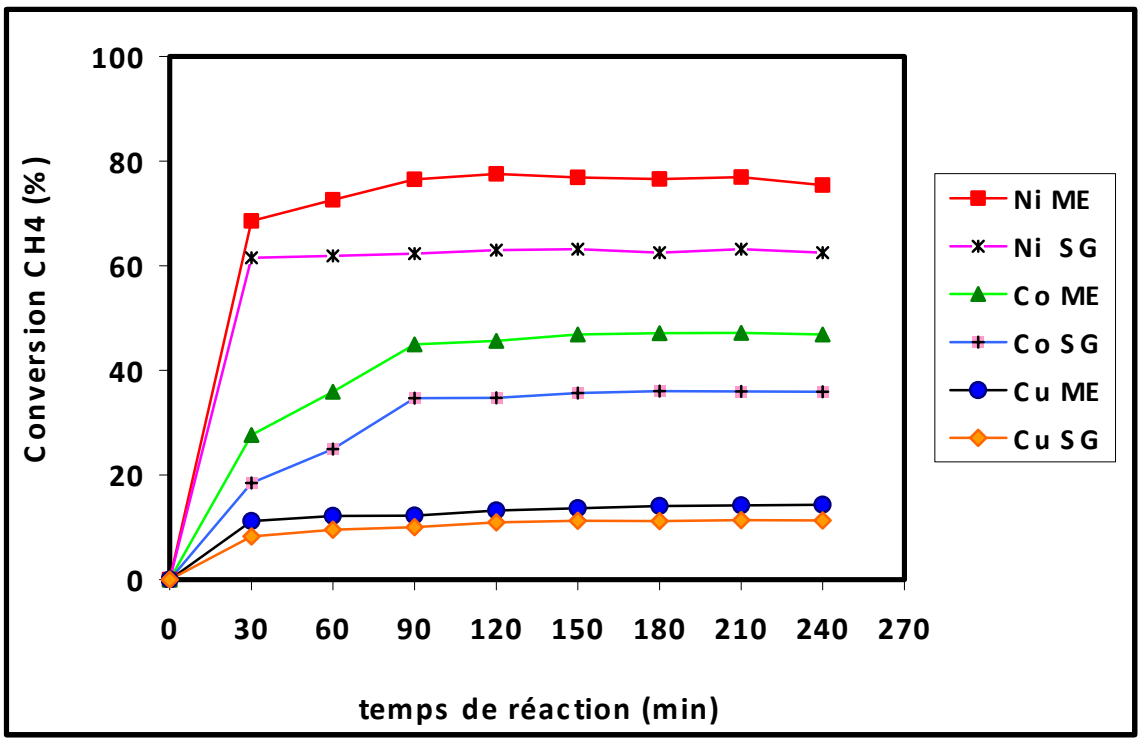
a) L'étude en fonction du temps à 650°C.

Les résultats de cette étude sont représentés dans le tableau 3 et la figure 5.

Tableau 3 : Variation des performances catalytiques en fonction de la méthode de préparation des catalyseurs après 4 heures de test à 650°C.

catalyseurs	Conversion (%)		Activité (µmol/g.s)		X c (%)	CO/H_2
	CH_4	CO_2	H_2	CO		
25% Ni/Al_2O_3 ME	75.1	75.2	167.9	177.2	97.1	1.05
25% Ni/Al_2O_3 SG	62.5	62.2	86	91.1	94.8	1.06
25% Co/Al_2O_3 ME	42.8	43.4	49.9	52.4	96.5	1.05
25% Co/Al_2O_3 SG	32.0	33.1	31.6	32.7	96.,4	1.04
25% Cu/Al_2O_3 ME	13.,1	13.3	22.1	30.8	96.6	1.39
25% Cu/Al_2O_3 SG	12.5	10.6	13.1	17.3	95.6	1.32

ME : Microémulsion ; SG : Sol-gel



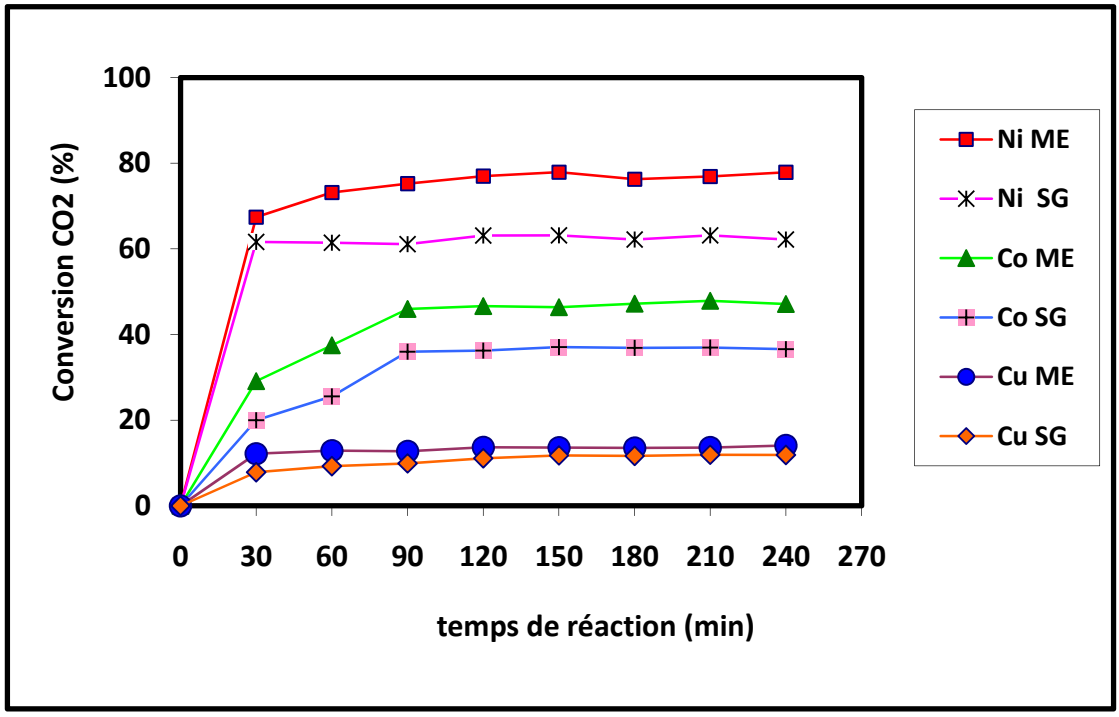


Figure 5 : Evolution des conversions de CH_4 et CO_2 en fonction du temps. [CH_4:CO_2:Ar = 10:10:80 ; D_{MR} = 6 $L.h^{-1}$; $T_{réaction}$ = 650°C].

A partir de ces résultats, nous constatons que l'ensemble des catalyseurs montrent une stabilité catalytique toute au long de la réaction et quelle que soit la méthode de préparation. Mais, de point de vue activité catalytique, les catalyseurs préparés par la méthode

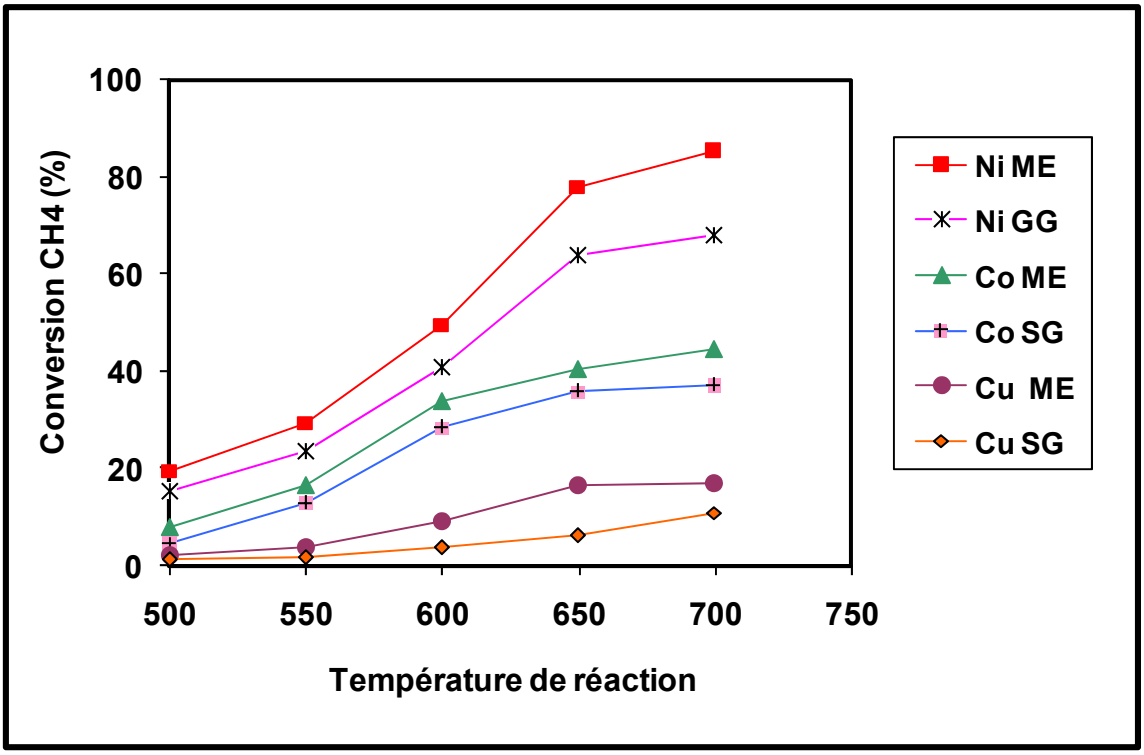
microémulsion montrent des conversions en CH_4 et en CO_2 et même des sélectivités de H_2 et CO meilleures par apport à leurs homologues préparés par la méthode sol-gel. Ainsi, pour le catalyseur Ni/Al_2O_3 préparé par la méthode microémulsion, nous avons enregistré des conversions en CH_4 et en CO_2 à 650°C de l'ordre de 75.12% et 75.23% respectivement, contre 62.50% et 62.24% pour celui préparé par sol-gel. De même pour les sélectivités de H_2 et de CO on a enregistré respectivement des valeurs de l'ordre de 167.99 et 177.23 µmol/g.s pour Ni/Al_2O_3 ME contre 86 et 91.1 µmol/g.s pour Ni/Al_2O_3 SG.

Ce constat est le même pour les catalyseurs Co/Al_2O_3 et Cu/Al_2O_3. Sauf que, pour le catalyseur à base de cuivre, nous n'avons pas observé une grande différence d'activité catalytique (figure 5).

Pour ce qui concerne le rapport CO/H_2, nous n'avons pas constaté une différence entre les catalyseurs préparés par la méthode microémulsion et ceux de sol-gel. Les résultats portés dans le tableau 3 montrent que le rapport CO/H_2 est proche de l'unité pour les catalyseurs à base de nickel et de cobalt pour les deux méthodes et loin de l'unité pour le catalyseur à base de cuivre. De même pour les bilans carbones, nous n'avons pas observé une différence entre les catalyseurs de microémulsion et leurs homologues de sol-gel. Sauf pour le catalyseur à base de nickel une légère différence est observée ainsi, on a calculé 97.11% pour Ni/Al_2O_3 ME contre 94.87 Ni/Al_2O_3 SG.

b) Etude en fonction de la température de réaction

Pour une meilleure comparaison entre les deux méthodes nous avons suivi l'évolution de l'activité catalytique de nos catalyseurs préparés par les deux méthodes en fonction de la température de la réaction dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats de cette comparaison sont présentés dans les figures 6 et 7.



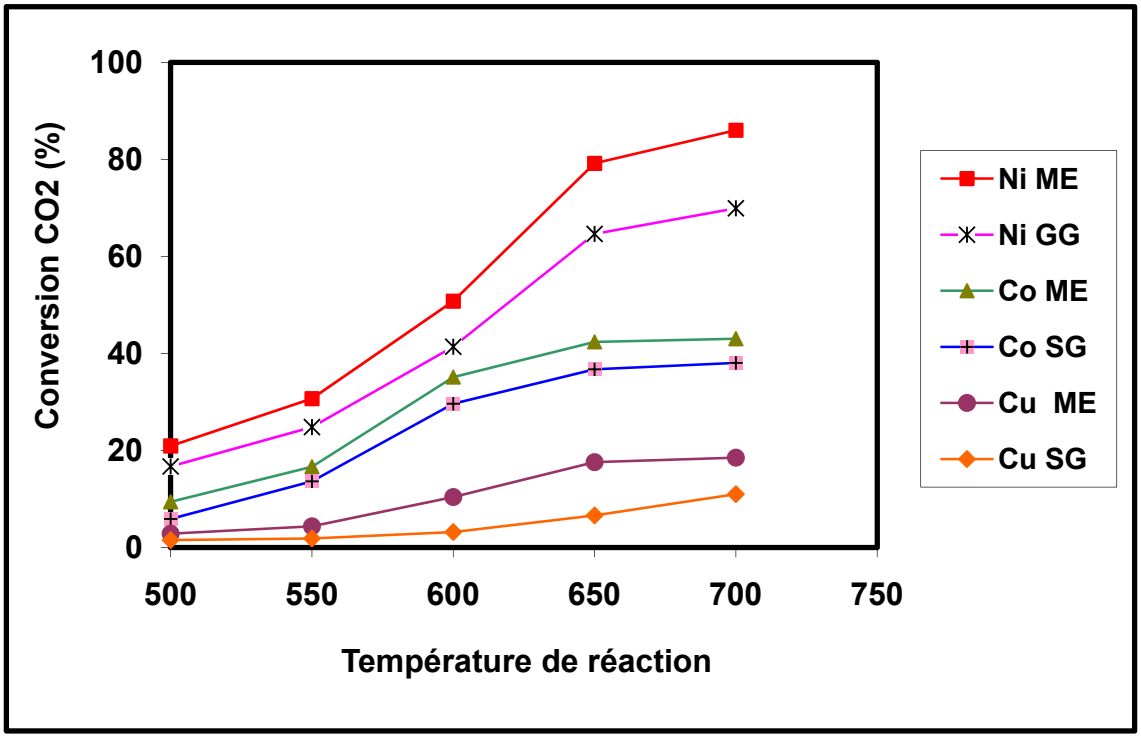
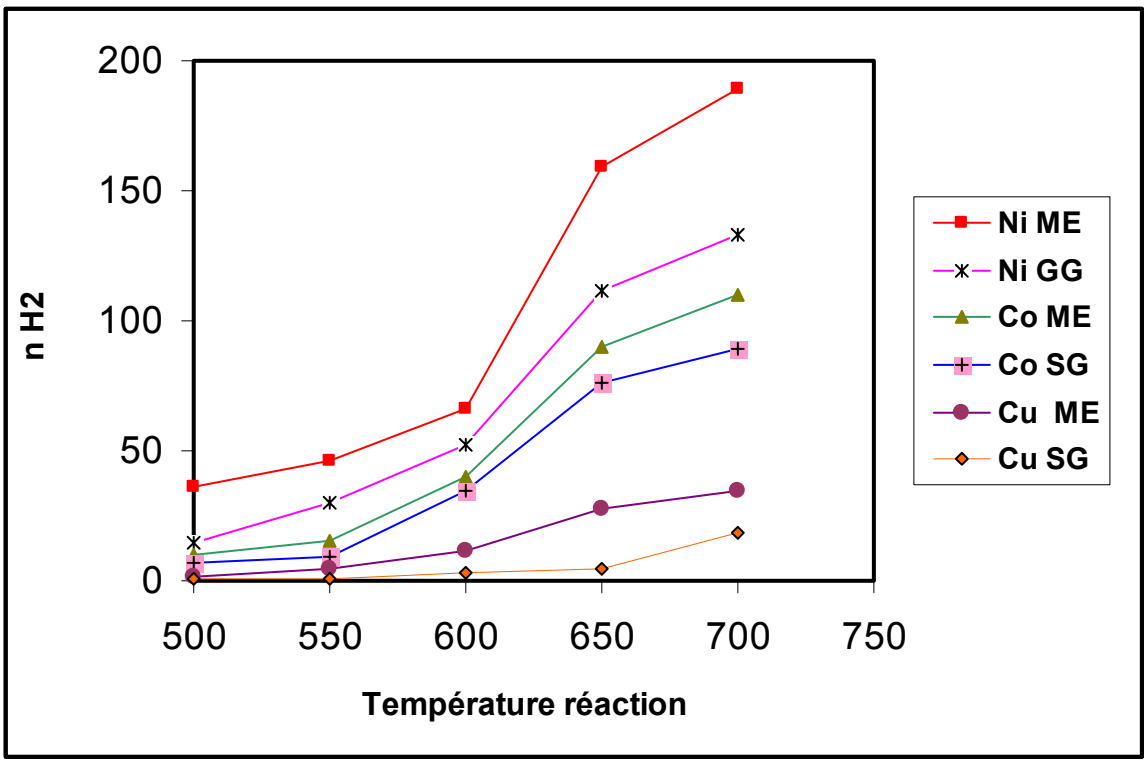


Figure 6 : Evolution des conversions de CH_4 et CO_2 en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs préparés par la microémulsion et sol-gel [CH_4:CO_2:Ar = 10:10:80 D = 6 $L.h^{-1}$].



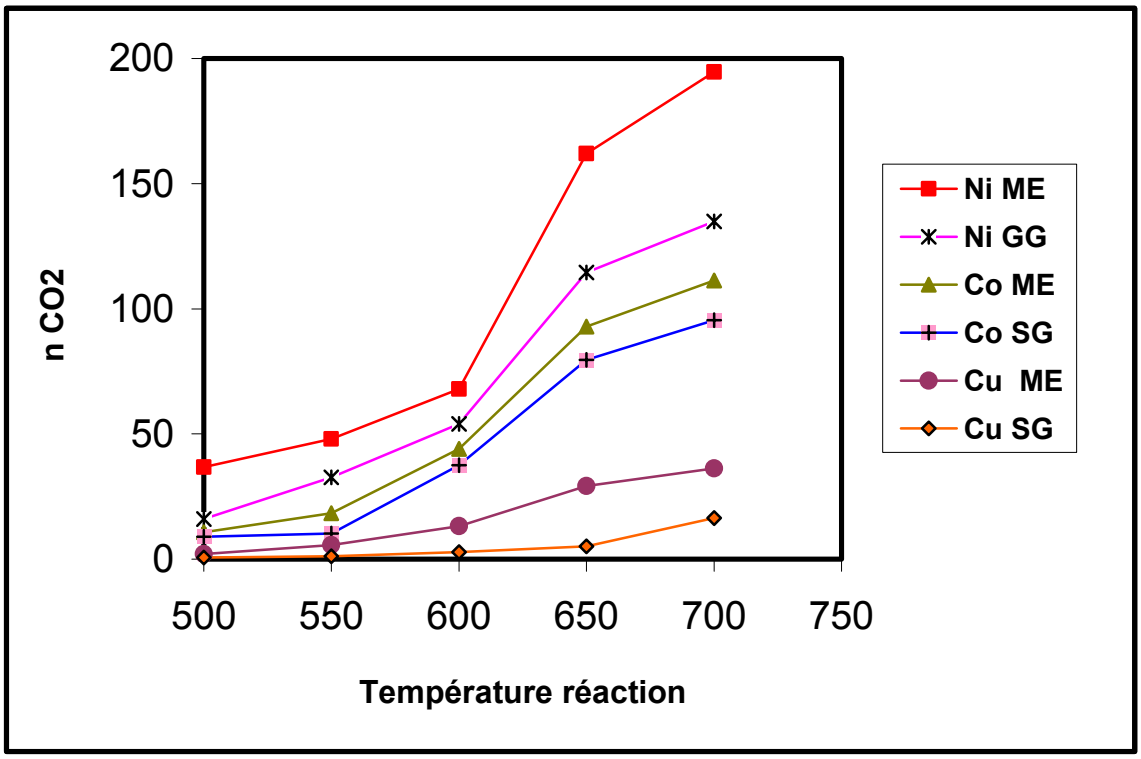


Figure 7 : Evolution de l'activité en H_2 (nH_2) et en CO (n CO), en fonction de la température, en présence des catalyseurs préparés par la microémulsion et sol-gel.[CH_4:CO_2:Ar = 10:10:80; D = 6 $L.h^{-1}$].

D'après les résultats des figures 6 et 7, nous constatons une nette progression de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction pour les deux types de catalyseurs, que ce soit ceux préparés par la méthode microémulsion, ou bien ceux de sol-gel. Aissi dans le cas du catalyseur Ni/Al_2O_3ME, des conversions en CH_4 et en CO_2 passe de 19.53% et 20.91 % à 500°C pour atteindre à 700°C des conversions de l'ordre 85.09% et 86.03 % respectivement. De même pour les sélectivités en H_2 et en CO, une amélioration remarquable est observée pour tous les catalyseurs en fonction de la température.

Cependant, nous constatons que les catalyseurs préparés par la méthode microémulsion présentent une meilleure évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de la réaction par rapport aux catalyseurs préparés par la méthode sol-gel, surtout dans le cas du catalyseur à base de nickel, une nette différence est observée a partir de 600°C. Ainsi, les conversions en CH_4 et en CO_2 passent de 19.53% et 20.91 (500°C) à 85.09% et 86,03 % (700°C) respectivement pour le catalyseur Ni/Al_2O_3ME contre 15.26% et 16.69% à 68.01% et 69.91% aux mêmes températures de réaction pour le catalyseur Ni/Al_2O_3SG. Pour le même catalyseur préparé par imprégnation S.Therdthianwong et al [37] ont trouvés des conversions de 63.4 et 66.9 % respectivement à 700°C.

De même pour les catalyseurs à base de cobalt et de cuivre, les conversions en CH_4 et CO_2 passent de 7.77% et9.40% (500˚C) à 44.51% et 43.02% (700˚C) ; 2.15 et 2.85% (500˚C) à 17.05 et 18.5% (700˚C) respectivement pour les catalyseurs Co/Al_2O_3ME et Cu/Al_2O_3ME contre 4.66 et 8.88% (500˚C) à 37.04 et38.04% (700˚C) ; 1.3 et 1.4% (500˚C) à 10.89 à 11.01(700˚C) pour les catalyseurs Co/Al_2O_3SG et Cu/Al_2O_3SG (figure6).

En ce qui concerne la productivité en gaz de synthèse, elle suit la même évolution que celle décrite pour les conversions de CH_4 et de CO_2, et le meilleur résultat est obtenu avec le catalyseur Ni/Al_2O_3ME ainsi l'activité en H_2 et en CO passe de 35.98 et 36.75 µmol/g.s à 189.43 et 149.6 µmol/g.s respectivement.

5-4- Discussion des résultats

Lors de l'étude de la stabilité des catalyseurs dans le temps nous avons remarqué que le catalyseur à base de nickel, est de loin celui qui donne des meilleures conversions en CH_4 et CO_2 (77.57 et 77.87%) et sélectivités en H_2 et CO (167.49 et 178.11µmol/g.s) par rapport aux catalyseurs à base de cobalt et de cuivre. Ce résultat est en parfait accord avec les données de la littérature [29].

Nous avons constaté aussi que les trois catalyseurs à base de nickel, cobalt et cuivre ont montré une résistance au dépôt de carbone avec un bilan carbone de 97.11%,96.52 et 96.65 respectivement. Cette résistance peut être attribuée à la présence des solutions solide spinelle **M**Al_2O_4 observé par DRX pour les trois métaux (voir chap. III). Par ailleurs, des études ont montré que le nickel est relativement cokant [38]. Selon N.Salhi et al la résistance au dépôt de carbone peut être attribuée à la structure spinelle ($NiAl_2O_4$) du catalyseur testé pour le vaporeformage du méthane [7]. Dans leur étude A.Djaidja et al [39] Ont montré dans le cas des catalyseurs (Ni-Mg)/Al que la formation des spinelles $NiAl_2O_4$ et $MgAl_2O_4$ renforce l'interaction entre le Ni et Mg-Al et ainsi augmente à la fois l'activité et la résistance à la désactivation du catalyseur dans la réaction CH_4/CO_2. L'analyse par DRX de nos catalyseurs, a confirmé la présence d'une seule phase qui est le spinelle avec des tailles moyennes des particules de l'ordre nanométrique (de 25 à 8nm) et selon les données de la littérature, plus la taille des particules est grosse, plus la vitesse de déposition du carbone est importante [40].

L'analyse par microscope électronique à balayage (MEB) des catalyseurs après la mise en régime confirme l'absence des fibres de carbone à la surface des catalyseurs. D'après la comparaison de micrographies obtenues avec celles des catalyseurs frais (chap. III), nous ne constatons pas, ni un changement au niveau de morphologie, ni formation de carbone, sous forme de filaments sur ces catalyseurs, ce qui justifie la stabilité des performances observées pendant toute la durée du test.

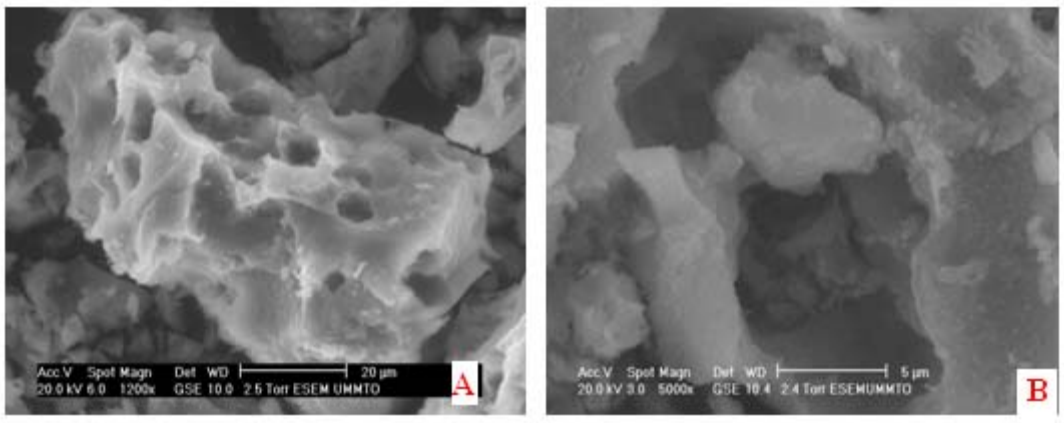


Figure 8 : Micrographies MEB du catalyseur Ni/Al (A) frais, (B) après le test

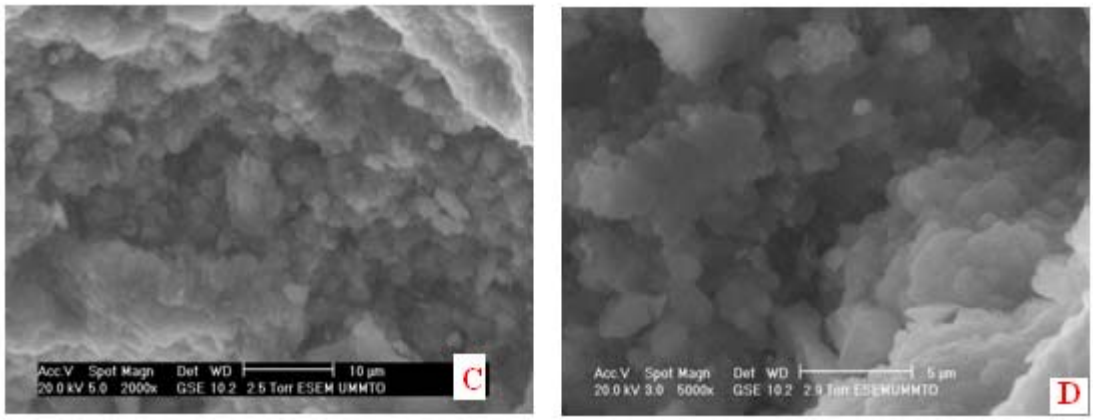


Figure 9: Micrographies MEB du catalyseur Co/Al (C) frais, (D) après le test

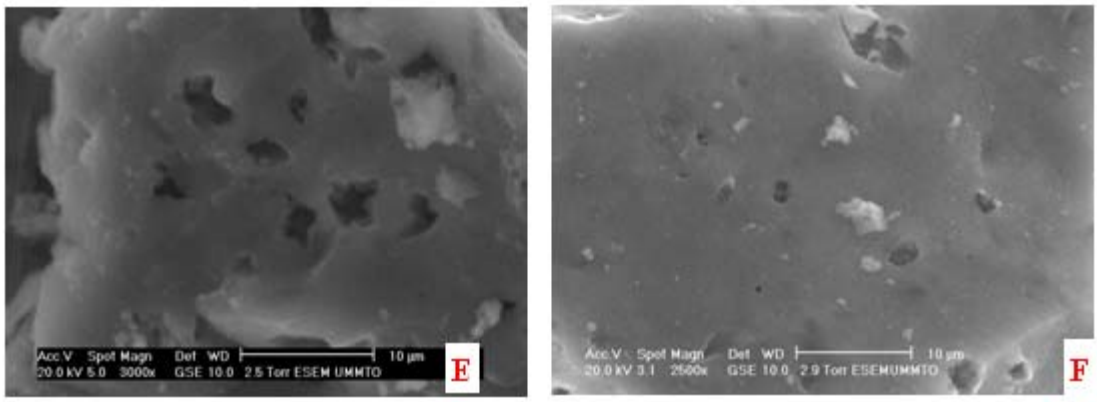


Figure 10: Micrographies MEB du catalyseur Cu/Al (E) frais, (F) après le test

Dans l'étude de l'effet de la température de réaction sur l'activité catalytique, nous avons constaté que les catalyseurs présentent des améliorations des activités catalytiques en fonction de la température de réaction et nous avons remarqué que le catalyseur Ni/Al_2O_3 présente des conversions en CH_4 et CO_2 de l'ordre de 19.53 et 20.91% respectivement à 500°C malgré le caractère endothermique de la réaction de reformage de méthane et la structure spinelle du catalyseur qui sont peut active à des basses températures, sachant que les résultats de TPR montrent des pics de réduction à des températures plus importantes. Ceci peut être expliqué par la présence d'espèces de nickel (NiO non détectés par les DRX) à la surface du catalyseur réduit après le prétraitement, ce qui enclenche la réduction du catalyseur au fur et à mesure de la réaction. Surtout que le mélange réactionnel est un milieu plutôt réducteur, le CH_4 est un agent réducteur et le CO_2 est un faible oxydant ce que favorise la réduction des espèces métallique au cours de la réaction.

L'étude de l'effet de la méthode de préparation sur l'activité catalytique a révélé que les catalyseurs préparés par la méthode microémulsion présentent des performances catalytiques meilleures que leurs homologues préparés par la méthode sol-gel. Ceci peut être expliqué par la différence de la structure de nos catalyseurs. Ainsi lors de la caractérisation de nos catalyseurs par les différentes techniques (BET, MEB, DRX), nous avons constaté que les catalyseurs préparés par microémulsion présentent des surfaces spécifiques 3 fois plus grandes (123.78m2/g pour Ni/Al_2O_3ME et 42.78 m^2/g pour Ni/Al_2O_3SG). Nous constatons la présence des pores à la surface des catalyseurs microémulsion contrairement à ceux préparés par sol-gel (voir micrographies MEB chap.III). Par ailleurs les tailles moyennes des particules de ces mêmes catalyseurs sont plus petites par rapport à leurs homologues préparés par sol-gel (8.5 nm pour Co/Al_2O_3ME et 23.9 nm pour Co/Al_2O_3SG). Cet écart des tailles de particules peut engendrer une diminution de la surface active dans ces derniers et expliquer cette différence d'activité entre ces catalyseurs préparés par ces deux méthodes.

6- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les performances catalytiques des catalyseurs à base du nickel, du cobalt et du cuivre supporté sur l'alumine, préparé par la méthode microémulsion ensuite nous les avons comparé à leurs homologues préparés par sol-gel en reformage du méthane par le dioxyde de carbone. Les conclusions sont les suivantes :

L'étude du l'effet de la nature du métal sur l'activité catalytique en fonction du temps a montré que les trois catalyseurs présentent une activité dés le début de la réaction ainsi que une stabilité catalytique après 4 heures de réaction. Les conversions de CH_4 et CO_2 sont pratiquement du même ordre de grandeur, elles atteignent à 650°C, 75.1 % et 75.2 %, 42.8% et 43.5% et 13.1% et 13.3% respectivement pour les catalyseurs a base de Nickel, Cobalt et Cuivre. De même, les sélectivités en gaz de synthèse subissent la même évolution avec un rapport CO/H_2 très proche de l'unité pour les catalyseurs de composition Ni/Al et Co/Al (1.06 et 1.04) et loin de l'unité pour le catalyseur à base de cuivre 1.4.

Au regard des bilans carbone, il apparaît que les catalyseurs affichent des bilans de 97.1, 98.4 et 96.8% respectivement pour les catalyseurs Ni/Al, Co/Al et Cu/Al, ce que explique la stabilité de ces catalyseurs dans le temps sans désactivation par le dépôt de carbone. Les micrographies MEB de ces catalyseurs après les testes montrent bien l'absence des filaments de carbone à la surface du catalyseur. Cette résistance au dépôt de carbone peut être attribuée à la structure spinelle de nos catalyseurs.

L'étude de l'effet de la nature du métal en fonction de la température a révélé que les conversions en CH_4 et CO_2 ainsi que, les sélectivités en H_2 et CO sont d'autant plus importantes que les températures de réaction sont élevées, ce qui explique le caractère fortement endothermique de la réaction CH_4/CO_2.

A l'issu de ces deux études nous avons conclu que le catalyseur Ni/Al_2O_3 présente des meilleures conversions en CH_4 et CO_2 (85% et 86% à 700°C) et des meilleures activités en CO et H_2 (194.6 µmol/g.s et 189.4 µmol/g.s à 700°C) dans le temps et en fonction de la température de réaction par rapport aux catalyseurs Co/Al et Cu/Al. Ce résultat est en parfait accord avec la littérature.

L'étude de l'effet de la méthode de préparation sur l'activité catalytique a révélé que les catalyseurs préparés par la méthode microémulsion présentent des meilleures performances catalytiques que leurs homologues préparés par la méthode sol-gel. Cette différence, entre les propriétés catalytiques des solides, serait due probablement à la différence de la dispersion de la phase métallique dans le catalyseur. Ainsi nous avons trouvé que les catalyseurs préparés par la microémulsion présentent des surfaces spécifiques plus grandes et des tailles de particules petites par rapport à ceux préparés par la méthode sol-gel. Donc, cette différence de structure explique la différence des performances catalytiques de ces catalyseurs.

Références Bibliographiques.

[1] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz , I. Rodriguez-Ramos, Appl. Catal. 170 (1998).

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

[3] A.T. Ashcroft, A. K. Cheetam, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, Nature, 352 (1991).

[4] V.C.H. Kroll, H.M. Swaan , C. Mirodatos, J. Catal., 161 (1996).

[5] N. Matsui, K. Anzai, N. Akamatsu, K. Nakagawa, N. Ikenaga , T. Suzuki, Appl.Catal. A: Gen. 179 (1999).

[6] L. B. Backman, A. Rantiainen, A. O. I. Krause, M. Lindblad, Catal. Today, 43, 11 (1998).

[7] N. Sahli, C. Petit, A. C. Roger, A. Kiennemann, S. Libs; M. M. Bettahar, Catal. Today, 113, 187 (2006).

[8] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rosas, M. Boutonnet, Appl. Catal. A, 265, 207 (2004).

[9] M. Boutonnet, S. Logdberg, E.E. Svensson, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 265, 207 (2007).

[10] S. Wang et G. Q. Lu, React. Eng. Pollut. Prev., (2000).

[11] S. Bebelis, A. Zeritis, C. Tiropani et S. G. Neophytides, Ind. Eng. Chem. Res., 39(2000).

[12] K. Hou et R. Hughes, J. Chem. Eng., 82(2001).

[13] V. A. Tsipouriari et X. E. Verykios, Catal. Today, 64(2001).

[14] A. Becerra, M. E. Iriarte et A. E. Castro-Luna, React. Kinet. Catal. Lett.,79(2003).

[15] R. W. Stevens et S. S. C. Chuang, J. Phys. Chem. B., 108(2004).

[16] K. Takehira, T. Shishido et P. Wang, J. Catal., 221(2004).

[17] X. E. Verykios, Appl. Catal. A., 255(2003).

[18] A. Shamsi et C. D. Johnson, Catal. Today, 84(2003).

[19] I. M. Bodrov et L. O. Apelbaum, Kinet. Catal., 8(1967).

[20] I. M. Bodrov, L. O. Apelbaum et M. I. Temkin, Kinet. Catal., 5(1964).

[21] J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato et T. Uchijima, Catal. Lett., 25(1994).

[22] A. Erdöhelyi, J. Cserenyi et F. Solymosi, J. Catal., 141(1993).

[23] A. Erdöhelyi, J. Cserenyi, E. Papp et F. Solymosi, Appl. Catal. A., 108(1994).

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

[25] M. F. Mark et W. F. Maier, Angew. Chem. Int. Eds. Engl., 33(1994).

[26] J. A. Lercher, J. H. Bitter, W. Hally, W. Niessen et K. Seshan, Stud. Surf. Sci. Catal., 101(1996).

[27] D. B. Clarke, I. Suzuki et A. T. Bell, J. Catal., 142(1993).

[28] J. Wei et E. Iglesia, J. Catal., 224(2004).

[29] O. Tokunaga, S. Ogasawara, React. Kinet. Lett., 39, 67 (1989).

[30] K. Kouachi , these de doctorat, USTHB (2008).

[31] K. Kouachi. S. Menad, S.Tazkrit and O.Cherifi , Stud. Surf. Sci. Catal., 138, 405 (2001).

[32] J.–S. Choi, K.-Ik. Moon, Y.-G. Kim, J.-S. Lee, C.-H and D.L. Trimm, Catal. Lett., 52, 43 (1998).

[33]-R. Bouarab, O. Cherifi, A. Auroux. Thermochimica Acta.,434 (2005).

[34]-G. S. Gallego, C. Batiot Dupeyrat, J. Barrault, E. Florez, F. Mondragón. Appl Catal., 334(2008).

[35] Hyun- Seog Roh, H.S. Potdar, Ki-Won Jun, Catal. Today, 93-95 (2004).

[36] H.S. Potdar, Hyun- Seog Roh, Ki-Won Jun, Min Ji, Zhong-Wen Liu, Catal. Lett., 84(1-2)(2002).

[37] Supaporn Therdthianwong Chairut Siangchina, Apichai Therdthianwong, fuel processing technology 89 (2008).

[38] L. M. Aparicio, J. Catal., 165(1997).

[39] A. Djaidja, S. Libs, A. Kiennemann et A. Barama, Catal. Today, 113(2006).

[40] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, Catal. Lett., 89, 121 (2003).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Nous avons synthétisé trois catalyseurs à 25 % de charge en métal actif Ni/Al_2O_3, Co/Al_2O_3, Cu/Al_2O_3 avec deux techniques différentes de préparation : la méthode microémulsion et la méthode sol-gel.

L'analyse chimique par fluorescence X des catalyseurs après calcination à 900°C, montre que la composition réelle est très proche de la composition théorique. Ceci montre les bonnes conditions de préparation des catalyseurs.

La caractérisation par la technique BET des catalyseurs calcinés à 900°C, montre que la surface spécifique des catalyseurs préparés par la méthode microémulsion est plus grande que celle des catalyseurs préparés par la méthode sol-gel. De plus, l'ordre de variation de la surface spécifique selon la nature du métal est différent dans le cas des catalyseurs préparés par la microémulsion est ceux préparés par sol-gel. Ceci est dû certainement à la différence dans leur taille de particules ainsi que dans leur morphologie.
ME: Co 25%/Al_2O_3 (144 m^2/g) > Cu 25%/Al_2O_3 (126.3 m^2/g) > Ni 25%/Al_2O_3 (123.78 m^2/g).
SG: Ni 25%/Al_2O_3 (42.78 m^2/g) > Co 25%/Al_2O_3 (19.41 m^2/g) > Cu 25%/Al_2O_3 (18.26 m^2/g).

Les micrographies MEB montrent que les catalyseurs préparés par la méthode microémulsion présentent des petites particules de forme irrégulière réparties d'une manière aléatoire et une porosité bien visible. Par contre les micrographies des catalyseurs préparés par sol-gel montrent une morphologie différente. Nous n'observons pas de porosité visible même avec un agrandissement fort, mais des fissurations sont apparentes à la surface des particules. Ceci explique la diminution de leur surface spécifique par rapport aux catalyseurs préparés par microémulsion.

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons calcinés à 900°C, montrent la présence de la phase spinelle cubique $\mathbf{M}Al_2O_4$ quelque soit la méthode de préparation. Dans le cas du catalyseur Ni/Al_2O_3, seules les raies attribuées à la structure spinelle $NiAl_2O_4$ sont observé. La phase NiO n'est pas détectée en raison probablement de sa grande dispersion à la surface du catalyseur. L'analyse par diffraction électronique a confirmé ce résultat. Par ailleurs, les diffractogrammes des catalyseurs à base de cobalt et de cuivre révèlent la

présence des phases attribués à l'alumine (Al_2O_3) dans le cas du catalyseur à base de cobalt bien que la diffraction électronique du catalyseur Co/Al_2O_3 affirme la présence seulement de la phase spinelle $CoAl_2O_3$. Par contre le catalyseur Cu/Al_2O_3 les diffractogrammes DRX montre la présence en faible intensité des phases Al_2O_3 et CuO.

La Caractérisation des catalyseurs Ni/Al_2O_3 ME, Ni/Al_2O_3 SG et Co/Al_2O_3 ME par microscopie électronique à transmission couplée aux rayons X (MET-EDX) a révélé que les catalyseurs présentent des particules du métal de forme sphérique uniforme. Les analyses eds des catalyseurs préparés par la méthode microémulsion ont montré un rapport Al/M homogène ce qui veut dire une distribution uniforme du métal sur la surface du catalyseur avec des tailles inférieur à dix nanomètre contrairement à celui préparé par sol-gel. De plus les analyses MET-EDX) ont confirmé la formation seulement de la solution solide MAl_2O_4 dans le cas des catalyseurs préparé par la méthode microémulsion.

Les profils RTP ont montré que le catalyseur Co/Al_2O_3 est caractérisé par une faible température de réduction, le pic correspondant à ce dernier est situé à 242°C, attribuée à la réduction de la phase CoO. Cependant, le catalyseur Ni/ Al_2O_3 montre deux pics de réduction, le premier pic de réduction détecté à 405°C est attribué à la phase NiO libre qui n'a pas été détectée par DRX en raison probablement de sa grande dispersion à la surface du catalyseur.. Le deuxième pic est observé vers 780°C lié à la réduction de l'espèce Ni^{+2} d'aluminate de nickel $NiAl_2O_4$.

Nous avons étudié les performances catalytiques des catalyseurs à base de nickel, de cobalt et de cuivre supportés sur l'alumine, préparés par la méthode microémulsion ensuite nous les avons comparés à leurs homologues préparés par sol-gel en reformage du méthane par le dioxyde de carbone. Les conclusions sont les suivantes :

L'étude de l'effet de la nature du métal sur l'activité catalytique en fonction du temps a montré que les trois catalyseurs présentent une activité dés le début de la réaction ainsi qu'une stabilité catalytique après 4 heures de réaction. Les conversions de CH_4 et CO_2 sont pratiquement du même ordre de grandeur, elles atteignent à 650°C, 75.1 % et 75.2 %, 42.8% et 43.5% et 13.1% et 13.3 % respectivement pour les catalyseurs à base de Nickel, Cobalt et Cuivre. De même pour les sélectivités subissent la même évolution avec un rapport CO/H_2 très proche de l'unité pour les catalyseurs de Ni/Al et Co/Al (1.06 et 1.04) et loin de l'unité pour le catalyseur à base de cuivre 1.4.

Au regard des bilans carbone, il apparaît que les catalyseurs affichent des bilans de 97. 1, 98.4 et 96.8% respectivement pour les catalyseurs Ni/Al, Co/Al et Cu/Al. Ceci explique la stabilité de ces catalyseurs dans le temps sans désactivation par dépôt de carbone. Les micrographies MEB de ces catalyseurs après les tests catalytiques montrent bien l'absence des filaments de carbone à la surface du catalyseur. Cette résistance au dépôt de carbone peut être attribuée à la structure spinelle de nos catalyseurs.

L'étude de l'effet de la nature de métal en fonction de la température a révélé que les conversions en CH_4 et CO_2 ainsi que, les sélectivités en H_2 et CO sont d'autant plus importantes que les températures de réaction sont élevées, ce qui explique le caractère fortement l'endothermique de la réaction CH_4/CO_2.

A l'issu de ces deux études nous avons conclu que le catalyseur Ni/Al_2O_3 présente des meilleures conversions en CH_4 et CO_2 (85.1% et 86% à 700°C) et des meilleures activités en CO et H_2 (194.6 µmol/g.s et 189.43 µmol/g.s à 700°C) dans le temps et en fonction de la température de la réaction par apport aux catalyseurs Co/Al et Cu/Al. Ce résultat est en parfait accord avec la littérature.

L'étude de l'effet de la méthode de préparation sur l'activité catalytique a révélé que les catalyseurs préparés par la méthode microémulsion présentent des meilleures performances catalytiques que leurs homologues préparés par la méthode sol-gel. Cette différence, entre les propriétés catalytiques des solides, serait due probablement à la différence de la dispersion de la phase métallique sur le catalyseur. Ainsi nous avons trouvé que les catalyseurs préparé par la microémulsion présentent des surfaces spécifiques plus grandes et des tailles de particules petites par apport à ceux préparés par la méthode sol-gel. Donc cette différence de structure explique la différence des performances catalytiques de ces catalyseurs.