

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



Mémoire de Master II

SPECIALITE : Chimie

OPTION : Chimie de l'environnement

Thème :

Reformage à sec du méthane sur des catalyseurs à base de nickel supportés par l'alumine .Effet de la méthode de préparation des catalyseurs sur leurs performances catalytiques

Présenté par :

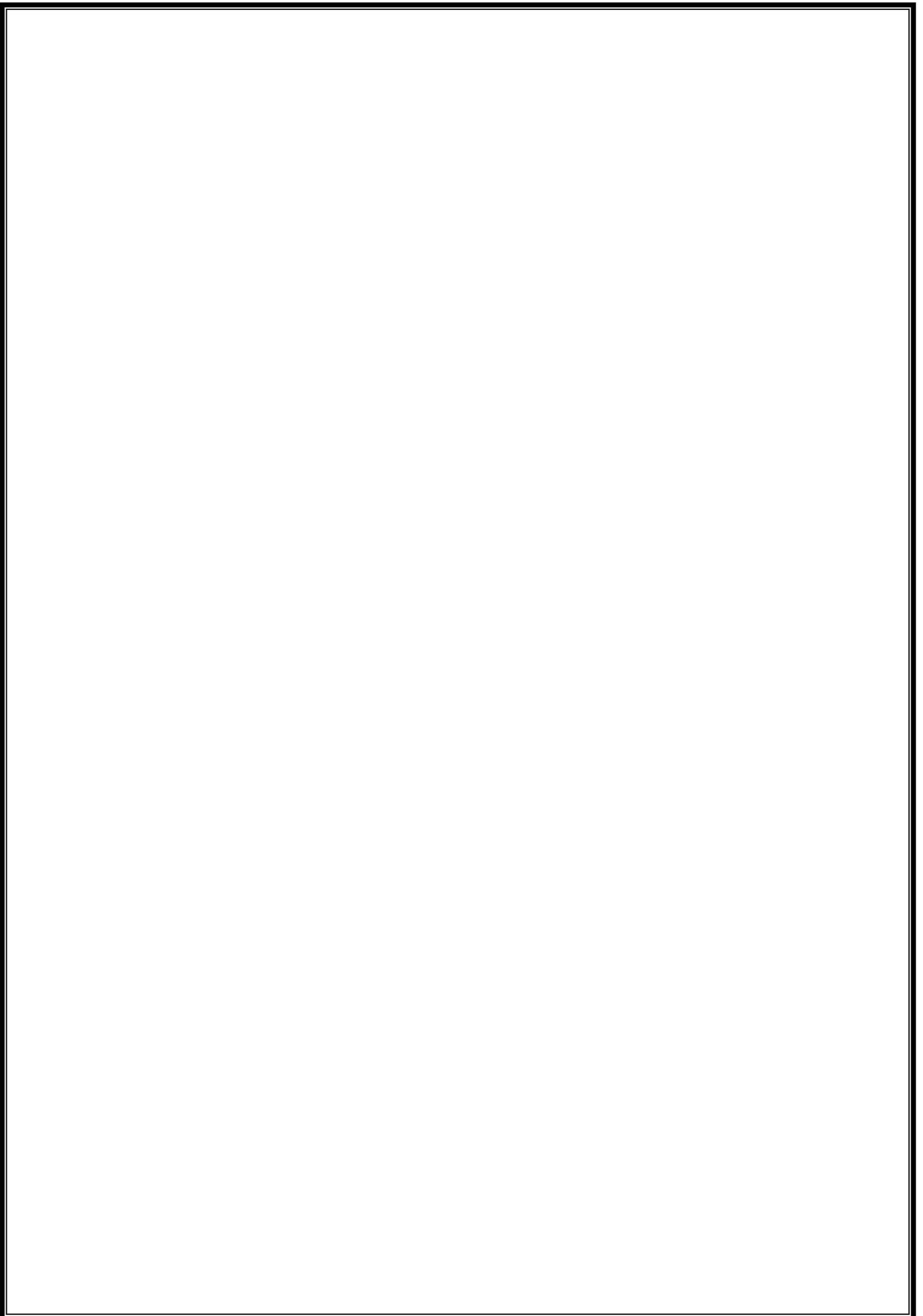
Mr Hedjem Lyes

Ifrah Mouloud

Devant le jury composé de :

<i>Mme Amaouz Nouara</i>	<i>M C Classe A</i>	<i>U.M.M.T.O.</i>	<i>Présidente.</i>
<i>Mme Dekkar Sadia</i>	<i>M A Classe A</i>	<i>U.M.M.T.O.</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mme Sellam Djamila</i>	<i>M C Classe B</i>	<i>U.M.M.T.O.</i>	<i>Examinatrice</i>

Soutenu le 26 / 09 / 2016



DEDECACES

À NOS TRÈS CHERS PARENTS

À NOS FRÈRES ET SŒURS

À TOUTS LES AMIS DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

À TOUS LES GENTS QUI NOUS CONNAISSENT

Remerciements

Ce mémoire de master a été réalisé au laboratoire de chimie Appliquée et de Génie chimique, Faculté des sciences. Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou (UMMTO).

Nous voudrions tout d'abord remercier chaleureusement Madame Dekkar Sadia Maître assistante à L'UMMTO pour la qualité de son encadrement, pour sa disponibilité et sa simplicité dans sa présence, ses longues discussions constructives et ses encouragements durant la période de préparation de ce mémoire.

Nous tenons également à remercier sincèrement monsieur TEZKRAT Said directeur du laboratoire de chimie appliquée et génie chimie, de nous avoir accueilli dans son laboratoire, de la qualité de sa collaboration, sa confiance et pour ses nombreux conseils.

Nous tenons à remercier sincèrement madame Amaouz Nouara, Maître de Conférences à l'université UMMTO, pour l'honneur qu'elle nous a fait de juger ce travail.

Nous sommes honorés de la participation de madame Sellam Djamila, Maître de conférences à l'université UMMTO à notre jury de mémoire que nous remercions vivement, Nous lui sommes également reconnaissants de nous avoir initié dans nos travaux de recherche.

Nous souhaitons remercier également Monsieur HALOUANE Mourad, Maître assistant à l'université de Bouira, pour son aide, ses conseils et ses encouragements.

Nous tenons à remercier Monsieur Amirouche Saïfi, responsable du MEB de l'université UMMTO, pour son aide et sa compréhension.

Nous remercions tout le personnel du laboratoire de chimie appliquée et génie Chimique, pour leur amitié, leur aide et leur soutien.

Un grand merci à Nos amis (es) et camarades de la faculté des sciences, pour leur aide et leur soutien.

SOMMAIRE

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

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Valorisation de gaz naturel.....	3
I.1. Les différentes voies de transformations du méthane.....	4
I.1.2. Le reformage à sec du méthane.....	4
I. 1. 3. Application de gaz de synthèse et de l'hydrogène.....	5
II. Catalyseurs du reformage a sec du méthane.....	6
II.1. Les catalyseurs supportés.....	6
II. 1.1. Nature du métal.....	6
II.1. 2. Effet du support.....	7
II.1. 3. Effet de la méthode, des paramètres de synthèse et le prétraitement catalytique.....	9
II. 2 Les catalyseurs de la structure spinelle en reformage.....	11
II.2.1. La structure spinelle.....	11
II.2.2. Reformage à sec du méthane sur des catalyseurs de structure spinelle.....	13
II.3. La désactivation des catalyseurs du reformage du méthane par CO ₂	13

Chapitre II : Préparation des catalyseurs

I. Les principales méthodes de préparations des catalyseurs.....	18
--	----

I.1. La méthode céramique.....	18
I.2. Les méthodes de chimie douce.....	18
I.2.1. La méthode d'imprégnation.....	19
I.2.2. La méthode de coprécipitation.....	19
I.2.3. La méthode sol-gel.....	19
I.2.4. La méthode de microémulsion	20
II. Synthèse des catalyseurs.....	21
II.1. La synthèse de catalyseur par la méthode sol-gel.....	21
II.1.1 Préparation de 5g du catalyseur à 10% de Ni/Al ₂ O.....	21
II.2. La synthèse de catalyseur par la méthode microémulsion.....	24
II.2.1. Préparation de 5g du catalyseur à 10% de Ni/Al ₂ O ₃	24
II.3. La synthèse de catalyseur par la méthode d'imprégnation.....	27
II.3.1. Préparation de 5g du catalyseur à 10% de Ni/Al ₂ O ₃	27

Chapitre III : Caractérisation des catalyseurs

I. Les techniques de caractérisations des catalyseurs.....	28
I.1. La spectrométrie de fluorescence X.....	28
I.2. La diffraction des rayons X.....	28
I.3. La microscopie électronique à balayage	29
II. Caractérisation des catalyseurs.....	30
II.1. Analyse chimique par fluorescence X.....	30
II.2. Analyse de catalyseur par DRX.....	30
II.3. Analyse de catalyseur par la MEB.....	32

Chapitre IV : Réactivité des catalyseurs

I.	Reformage sec du méthane par CO₂.....	35
	I.1. Dispositif expérimental et conditions opératoires.....	35
	I.2. Les formules de calcul.....	37
II.	Résultats et discussions.....	37
	II.1. Etude de l'activité.....	37
	II.2. Etude de la stabilité.....	43
	Conclusion générale.....	44
	Références bibliographiques.....	46

Introduction Générale

La production de gaz de synthèse à partir du méthane est l'une des méthodes les plus prometteuses pour l'utilisation de gaz naturel, qui est aujourd'hui reconnue comme l'une des ressources de substitution potentielles du pétrole en raison de son stockage abondant dans le monde. Actuellement, les principales technologies pour la production de gaz de synthèse à partir du méthane sont basées sur une réaction endothermique de reformage du dioxyde de carbone (CDR), une réaction exothermique d'oxydation partielle du méthane (POM) et une combinaison de ces deux technologies (CRPOM).

Durant ces dernières années, une grande attention est accordée pour la réaction de reformage du méthane avec le dioxyde de carbone pour des raisons environnementales et industrielles. L'intérêt écologique de cette réaction est l'utilisation et la consommation de deux gaz responsables de l'effet de serre.

La composition du gaz de synthèse obtenu par ce procédé correspond à un rapport CO/H_2 égale à la valeur 1. Ce rapport est fortement souhaité pour la production de méthanol, synthèse de l'ammoniac, la synthèse de Fischer-Tropsch et d'autres applications industrielles. De plus, le gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) et en particulier H_2 , l'une des énergies nouvelles et renouvelables, est considéré comme le carburant du futur en terme de développement des piles à combustibles, des centrales électriques et des nouveaux véhicules non polluants.

Dans ce procédé (reformage du méthane avec le dioxyde de carbone), le méthane réagit avec le dioxyde de carbone pour produire le gaz de synthèse. L'utilisation d'un catalyseur approprié est nécessaire pour accélérer la réaction. Les métaux du groupe VIII du tableau de classification périodique sont actifs pour les réactions de reformage. Cependant, le fer s'oxyde rapidement et le cobalt n'est pas stable dans son état métallique. Les métaux nobles sont plus résistants au dépôt de carbone que le nickel. Cependant, en raison de leur rareté et de leurs prix élevés, le nickel est généralement utilisé. Ainsi les catalyseurs à base de nickel sont les mieux adaptés à cette réaction, car ils présentent une activité élevée, et ils ont l'avantage d'être abondants et peu coûteux. Toutefois, le problème majeur rencontré durant le reformage à sec du méthane sur des catalyseurs à base de nickel est le dépôt de carbone à la surface de ce dernier, qui désactive le catalyseur en bloquant les sites actifs responsables de l'activité.

Introduction Générale

L'activité d'un catalyseur ne dépend pas seulement du métal actif utilisé, elle dépend aussi de la nature du support et notamment des interactions entre le métal et le support.

Par conséquent, il a été montré qu'une bonne dispersion de la phase métallique au sein du support peut réduire ce phénomène de désactivation. L'insertion du nickel dans une structure bien définie telle que la structure spinelle a permis de donner des résultats prometteurs dans les réactions de reformage du méthane par le CO₂ et les réactions d'oxydation partielle en raison de leur grande stabilité à haute température et leur résistance au frittage. L'activité et la sélectivité de ces catalyseurs sont attribuées aux sites métalliques du nickel et l'utilisation d'un mélange de précurseurs d'oxydes mixtes synthétisés par la méthode de microémulsion et la méthode sol-gel permet d'atteindre une plus grande dispersion par rapport à l'imprégnation classique suivie d'une réduction.

Ainsi, le but poursuivi dans le cadre de notre travail est la préparation des catalyseurs à base de Nickel supportée sur l'Alumine, pour la réaction de reformage sec du méthane pour produire le gaz de synthèse. Nous avons choisi d'utiliser comme méthode de préparation de nos catalyseurs les trois techniques suivantes : la microémulsion, sol gel et l'imprégnation.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique.

La première partie de notre travail, présentée au chapitre II, traite de la préparation des catalyseurs par les trois méthodes de synthèse choisies et leurs présentations.

Dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats de leur caractérisation par les différentes méthodes physicochimiques suivantes : la fluorescence X, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage.

La deuxième partie, présentée au quatrième chapitre est consacré à l'étude de la réactivité de nos catalyseurs en reformage sec du méthane et l'influence de la méthode de préparation sur leur activité, sélectivité et stabilité.

Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

I.1. Valorisation de gaz naturel

Le gaz naturel fait partie des sources énergétiques les plus abondantes. Il est la source d'énergie la plus utilisée après le pétrole [1]. Il est l'un des meilleurs compromis énergétique au regard du développement durable par rapport aux autres sources d'énergie non renouvelable. Il est largement utilisé dans l'industrie notamment, pour la fabrication des carburants et la production électrique et dans les utiles domestiques pour son pouvoir calorifique [2].

Le gaz naturel est un combustible fossile, il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures présent naturellement dans des roches poreuses sous forme gazeuse. Malgré l'abondance de ces réserves, le gaz naturel, présentait peu d'intérêt par rapport au pétrole pour des raisons pratiques : difficile à transporter, moins énergétique que le charbon ou le fuel pour un même volume, dangereux à manipuler et il était souvent brûlé à la torche. Cependant, la limitation des réserves mondiales de pétrole et les chocs pétroliers de 1973 et 1979 ont donné l'ampleur pour le commerce du gaz naturel, mais sa valorisation, pour un même contenu énergétique, est toujours très inférieure à celle du pétrole.

Le gaz naturel est préféré à d'autres sources d'énergies pour des raisons d'ordre économique et environnemental. En effet, il peut être totalement désulfuré et sa combustion n'engendre pas de pluies acides ni de poussières. De plus, grâce à sa teneur élevée en hydrogène et à son fort pouvoir calorifique (37500 kJ.m^{-3}), il se brûle en contribuant moins que le pétrole et le charbon à l'effet de serre provoqué par l'accumulation de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Cependant, son transport est beaucoup plus difficile que le pétrole, en raison de son état gazeux induisant une forte compressibilité et une faible densité énergétique. Il peut être transporté des gisements vers les lieux de consommation, par gazoducs sous forme de gaz comprimé, ou par méthaniers sous forme de gaz liquéfié « GNL » à (-162°C) [3] et à pression atmosphérique. Le transport par gazoduc représente la solution la plus simple mais requiert la mise en place d'un réseau de conduites reliant sites de production et sites de réception. Cependant, le grand défi énergétique se situe au niveau du transport du gaz naturel, dont le coût reste élevé (environ dix fois plus élevé que celui du pétrole brut) [4]. Le constituant majoritaire du gaz naturel est le méthane. Il contient également des impuretés, tels que les composés soufrés (H_2S), les composés azotés du dioxyde (CO_2) et des métaux lourds (Hg, Pb, As) qu'il convient d'éliminer avant son utilisation.

L'Algérie possède une grande réserve de gaz naturel dont les principaux gisements sont situés à Hassi R'Mel, In Amenas, Gassi Touil, Tin Fouyé et In Salah. Il constitue l'une des principales matières premières du pays, il contient plus de 80% de méthane, le reste étant constitué d'hydrocarbures plus lourds essentiellement l'éthane, le propane et le butane. Le gaz naturel peut- être transformé sur les lieux de production en produits de plus grandes valeurs ajoutées notamment en gaz de synthèse et en hydrogène. L'industrie chimique actuelle du gaz naturel consiste à le transformer essentiellement en ammoniac et en méthanol via le gaz de synthèse (CO+H₂).

I.2. Les différentes voies de transformations du méthane

De nombreux travaux de recherches sont menés pour valoriser le méthane, soit par une transformation directe ou indirecte. Bien que la transformation directe du méthane en produits de base pour l'industrie est restée au stade expérimental [3] (l'énergie de la liaison C-H est forte et donc difficile à casser (104 kcal.mol⁻¹ à 298K). Cependant, la seule voie pour la valorisation du méthane est la voie indirecte. Ce processus permet la production d'un mélange de gaz de synthèse (CO + H₂). Ce dernier est un intermédiaire pour former d'autres produits de hautes valeurs ajoutées. Le gaz de synthèse est formé selon les différents procédés résumés dans le tableau 1 [5-6].

Tableau 1. Procédés pour la production du gaz de synthèse

Procédé	Réaction	$\Delta H_{298k}(\text{Kj/mol})$
Reformage à sec	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$ Eq (1)	247
Vaporeformage	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2$ Eq (2)	206
Oxydation partielle	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2$ Eq (3)	-38

I.2.1. Le reformage à sec du méthane

Ce procédé a été développé pour la transformation du CH₄ en utilisant le reformage du méthane. Il a pris de l'importance depuis l'annonce de l'augmentation critique des gaz à effet de serre. Cette réaction consomme deux gaz à effet de serre (CO₂ et CH₄) pour produire le gaz de synthèse (CO+H₂) avec un rapport CO/ H₂ égal à 1[7], utilisable dans plusieurs procédés tels que, l'hydroformylation, les réactions de carbonylation ou de Fischer Tropch [8-9].



Thermodynamiquement, elle est favorable dans le domaine de température au-dessus de 915 K ($\Delta G^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = +173 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta G^{\circ}_{900^{\circ}\text{C}} = -27 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Le reformage à sec n'a pas été industrialisé, car non seulement c'est une réaction très endothermique, elle nécessite des températures situées entre 600 et 1040°C pour éviter la désactivation par dépôt de carbone (réaction de Boudouard). De plus, la réaction de reformage est accompagnée de la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau qui consomme l'hydrogène produit.

En général, la réaction de reformage sec du méthane est suivie de la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau (Eq.2) qui conduit à une conversion globale de CO₂ supérieure à celle de CH₄ et à une production de CO supérieure à celle de H₂, impliquant un rapport H₂/CO inférieur à 1.



Le principal inconvénient de reformage du méthane est le risque d'une formation importante de carbone, principalement par les réactions de dissociation du méthane (Eq. 6), de Boudouard (Eq.7) ou de formation d'eau à partir du gaz de synthèse (Eq.8) ou bien à partir de H₂ et CO₂ (Eq.9).



I.1.3 Application de gaz de synthèse et de l'hydrogène

Le gaz de synthèse (CO+H₂) obtenu est utilisé dans les industries chimiques pour la synthèse de méthanol, alcools supérieurs, aldéhydes, acides carboxyliques, hydrocarbures...etc. Sa transformation en carburant liquide est réalisée par la synthèse de

Fischer-Tropsch. L'hydrogène produit par la réaction de reformage pourrait être utilisé pour la synthèse de l'ammoniac. Il peut être également utilisé dans les piles à combustibles à oxyde solide (SOFC) [10].

La problématique liée au reformage est l'efficacité et le coût des catalyseurs utilisés. En effet, les catalyseurs les plus efficaces sont généralement à base des métaux nobles. Les autres catalyseurs se désactivent rapidement et leur remplacement systématique ne les avantage pas, surtout à l'échelle industrielle [11].

Actuellement de nombreux travaux de recherche aboutissent à des résultats prometteurs pour améliorer l'avenir de cette réaction [12-14], certains sont concentrés sur l'optimisation des catalyseurs pour éviter leur désactivation prématurée. D'autres proposent de combiner un système de reformage à sec avec le reformage à la vapeur [15] [16], mais jusqu'à présent, ils n'ont pas atteint le stade industriel. Toutefois, de nombreux travaux visent à modifier les catalyseurs de vaporeformage afin de favoriser le reformage séparé ou simultané par CO₂ [17]. Les catalyseurs supportés sont les plus utilisés dans le reformage du méthane, généralement constitués d'un métal ou d'un oxyde métallique déposé sur un support réfractaire stable dans les conditions opératoires qui sont souvent sévères avec des températures de réaction trop élevées (entre 650 et 1000 C°). Dans la réaction de reformage du méthane, la phase active est le métal réduit [18,19].

I.2. Catalyseurs du reformage à sec du méthane

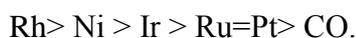
I. 2.1. Les catalyseurs supportés

II.2.1.1. Nature du métal

Les catalyseurs utilisés en reformage à sec du méthane sont à base des éléments du groupe VIII (Rh, Pt, Ni, Co, Fe, Ir...) à l'exception de l'Osmium. Ces métaux sont connus comme étant plus au moins actifs et sélectifs vis-à-vis de la réaction du reformage à sec du méthane [20,21]. Parmi les catalyseurs à base d'élément cités précédemment, celui à base de Rh présente des performances catalytiques intéressantes avec un faible dépôt de coke [22,17]. Bien que les métaux nobles présentent une meilleure activité pour la réaction de reformage à sec du méthane et une meilleure résistance à la formation de coke (principal poison des catalyseurs de reformage), l'utilisation de ces métaux reste limitée à cause de leur coût très élevé. Le nickel reste le catalyseur par excellence des réactions de reformage du méthane à cause de son activité comparable à celle des métaux nobles, sa disponibilité et de son prix relativement plus bas [14]. Toutefois, le problème majeur des catalyseurs à base de nickel est le dépôt de coke, qui influence négativement les performances catalytiques.

Aujourd'hui, de nombreux travaux sont consacrés à la recherche d'une combinaison promoteur et support afin de limiter les problèmes de désactivation par le dépôt de carbone. D'autres métaux non nobles tel que le Mn [23], Cu [24], Re [25], Co et Fe [26] sont utilisés ajoutées, mais ils présentent une activité inférieure à celle des solide à base de Ni. L'ordre décroissant de l'activité catalytique de ces métaux est résumé comme suit : Rh, Ru > Ir > Ni, Pt, Pd > Co > Fe > Cu [24,27].

Ferreira Aparicio et coll. [28] ont mené une étude sur la réaction CH_4/CO_2 à 723 K en présence de métaux de transition, ils ont observé l'ordre d'activité suivant :



D'autre part, Bachari et coll. [29,30] ont étudié l'activité des catalyseurs supportés sur la silice et sur l'alumine en reformage du méthane par CO_2 . Ils ont fait le classement suivant :

. Sur la silice : Rh > Ni > Rh > Pt > Co

. Sur l'alumine : Rh > Ru > Pt

I.2.1.2.Effet du support

La nature d'un support est fortement liée à la surface spécifique et ses propriétés acido-basiques. Ces caractéristiques sont spécifiques à chaque support et influencent les performances catalytiques du catalyseur à cause de l'interaction métal-support. Le choix d'un support d'un catalyseur adéquat est imposé par la nature de la réaction à étudier. Plusieurs études montrent que les catalyseurs de métaux non supportés ou déposés sur des supports inertes sont moins actifs et se désactivent plus rapidement que lorsque le support est modifié pour améliorer son interaction avec le métal [31].

La réaction du reformage à sec du méthane, implique l'adsorption et la dissociation de CO_2 à la surface du catalyseur, cette adsorption dissociative nécessite des sites basiques, vu l'acidité de CO_2 [32-34]. Le support facilite la formation de fines particules métallique, par une bonne dispersion de la phase active et offre une grande surface spécifique.

L'effet du support sur la dispersion du métal et sur sa réductibilité, influence sa stabilité ainsi que son activité [35] S. Garcias-Vargas et coll ont rapporté que l'utilisation de support à base de l'yttrium et de zirconium (YSZ) comme support de Ni augmente la réductibilité du NiO [36]. On retrouve aussi dans les travaux de Laosiripojana et coll que

l'addition de $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ au support $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ d'un catalyseur bimétallique Ni-Fe, augmente significativement son activité en reformage du naphthalène et toluène. [37]

Des travaux effectués sur le catalyseur nickel (17%) / support [38] ont permis de trouver le classement suivant par ordre décroissant d'activité en reformage sec du méthane à 650°C.



L'importance du choix du support a été mise en évidence par Ferriera-Aparicio et coll. qui ont constaté deux séquences différentes pour des supports différents [28] :

. Sur Al_2O_3 : Rh > Ni > Pt > Ru > Ir > Co.

. sur SiO_2 Ni > Ru > Rh, Ir > Co, Pt.

L'importance de choix du support a été aussi mise en relief par les travaux de Tsipouriari et al [39], qui relie les performances catalytiques plutôt à la taille des cristallites de Rh. Il ont constaté l'évolution catalytique suivante :



D'autre part K. Nagoako et coll. [40] ont étudié la réaction CH_4/CO_2 à différentes températures (850, 780, 600°C) en utilisant des catalyseurs à base de platine déposé sur Al_2O_3 et ZrO_2 . Il en découle de cette étude que le Pt/ ZrO_2 présente une bonne activité et stabilité pour toutes les températures ; par contre, le Pt/ Al_2O_3 se désactive partiellement à haute température ($\geq 780^\circ\text{C}$) et perd complètement son activité à faible température ($< 600^\circ\text{C}$).

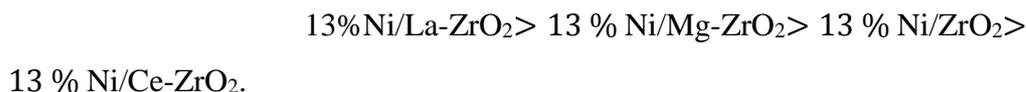
Lercher et coll. [41, 42] ont étudié, un catalyseur à base de Pt déposé sur TiO_2 ainsi que sur Al_2O_3 et ZrO_2 . Ils ont trouvé que ZrO_2 présente de meilleures performances d'un point de vue activité et stabilité. Par ailleurs, il a été montré que des groupes hydroxyles existant à la surface de catalyseur 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 à sec du méthane [43].

Dans une étude sur le reformage du méthane par CO_2 en présence de catalyseurs à base de nickel déposé sur différents supports, Swaan et coll. [44] ont proposé le classement suivant des activités relatives des catalyseurs selon le support utilisé :



X.S.Li et coll. [45] ont montré que l'ajout de promoteur La, Mg et Ce pour le catalyseur Ni/ZrO₂ augmente les performances catalytiques de ce catalyseur dans la réaction CH₄/CO₂ à 750C°. L'ajout de Cérium augmente la mobilité de l'oxygène de surface.

L'ordre d'activité suivant à été établi :



L'influence du support à été également étudié par A.D.Ballarini et coll [46], ces auteurs ont constaté l'ordre décroissant de conversion en méthane suivant :



Le catalyseur Pt/Na 3%-Al₂O₃ présente des performances catalytiques les plus élevées avec une grande stabilité après 5800 min de réaction de reformage du méthane par CO₂ à 800C°. Aucun dépôt de carbone n'a été enregistré durant la réaction pour ce catalyseur.

En plus de la mise en œuvre du métal et de support catalytique, le procédé de synthèse a également une influence sur les performances du catalyseur. Plusieurs études [47], ont indiqué que l'un des paramètres les plus importants pour la synthèse d'un catalyseur performant pour la réaction est les procédures de préparation du catalyseur.

I.1.1.3.Effet de la méthode, des paramètres de synthèse et le prétraitement catalytique

Il est connu que l'activité catalytique et la stabilité sont fortement influencées par les différentes caractéristiques physico-chimiques telles que la surface spécifique, le volume poreux, la distribution des pores, et la distribution de la phase métallique au sein du support. Des études rapportées par Y.H. Hu et coll [48] ont confirmé que le dépôt de carbone sur Ni / Al₂O₃ dépend de la structure du catalyseur, sa composition et les conditions de leur préparation.

Les deux procédés d'imprégnation et la co-précipitation sont décrits dans la littérature pour la préparation du catalyseur Ni-Al₂O₃ [49]. L'imprégnation est la procédure d'ajout d'un précurseur de la phase active sur un support solide qui est ensuite séché pour éliminer le solvant imbibée. La seconde méthode est basée sur la formation d'un précipité cristallin

par l'intermédiaire de trois étapes: une sursaturation, nucléation et croissance. La température et le pH ont été contrôlés durant ces étapes de préparation. Ces derniers paramètres constituent un facteur important dans la structure et la texture de catalyseur [50]. Erhan AKSOYLU et coll [51] ont comparé un catalyseur Ni / Al₂O₃ préparé par coprecipitation à celui préparé par imprégnation. Ils ont démontré que, dans une réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone, le catalyseur coprecipité présente de meilleures performances catalytiques attribuées aux fortes interactions métal -support. Chen, Wang et coll [52] [53], ont également étudié l'influence de la méthode de préparation du catalyseur Ni / Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ sur leurs performances catalytiques dans le reformage à sec du méthane. Ils ont attribué la plus grande activité catalytique des catalyseurs coprecipités à leur surface spécifique élevée et leurs larges pores contrairement à ceux préparés par imprégnation.

Des nanoparticules d'alumines revêtues de nickel ont été préparés par Elham Baktash et coll [54] en utilisant la méthode de dépôt de couches atomiques sur l'oxyde de Nickel (ALD). Le matériau a montré une activité impressionnante et une forte stabilité dans le reformage à sec de méthane à des températures élevées (700°C-800°C) comparé aux nanoparticules de NiO réduites et non couvertes de l'Alumine. La résistance au frittage à haute température est le facteur crucial expliquant la forte activité et stabilité de ce type de catalyseur.

Jaekyeong Yoo et coll [55] ont comparés les performances catalytiques de deux types de catalyseurs méso poreux Ni-Al₂O₃: un aérogel et un Xérogel, préparés par la méthode sol-gel en vue du reformage à sec de méthane. Les résultats obtenus montrent que le meilleur rendement en H₂ est obtenu pour le catalyseur aérogel. Ce dernier présente une surface spécifique, un volume poreux importants et une bonne dispersion de Nickel dans le catalyseur, ce qui explique ses performances catalytiques pour ce type de réaction.

Récemment trois types de poudres d'alumine mésoporeuse ont été préparées par la méthode de microémulsion (ME) avec différentes structures et compositions de microémulsion (divers agents tensioactifs et des phases d'huile) et utilisées comme support pour la préparation de catalyseurs Ni / Al₂O₃ mésoporeux (nanocristaux). Les catalyseurs préparés ont été utilisés dans la réaction de reformage à sec pour la production de gaz de synthèse [56].

Les résultats ont montré que la γ -Al₂O₃ préparés avec des compositions et des formes de microémulsion différentes, possède la structure mésoporeuse avec une grande surface spécifique de 239,7 à 277,7 m² g⁻¹. En outre, le catalyseur à 10wt % Ni / γ -Al₂O₃ présentait une activité élevée et une bonne stabilité dans la réaction de reformage à sec de méthane. Les résultats ont également révélé que la composition de microémulsion a un effet significatif sur les propriétés texturales de catalyseur et influence sur ses performances catalytiques.

Les auteurs Ezgi Bayrakdar et coll [57] ont synthétisés des nanoparticules métalliques Ni petites (<10 nm) supportés sur γ -Al₂O₃ par un procédé de polyol simple dans l'éthylène glycol (EG). Les activités des catalyseurs ont été évaluées pour l'oxydation partielle du méthane. Les résultats indiquent que durant ce processus, l'augmentation du rapport(en poids) PVP/ sel métallique utilisés, en passant de 0: 1 à 5: 1, la taille des particules diminue de 13,10 nm à 8,0 nm, et la conversion du méthane augmente de 69,40% à 92,00% à 800 °C rapport du PVP. Ceci entraîne la formation de petites tailles de cristallites de Ni, une bonne dispersion des métaux et une activité catalytique élevée. L'activité des catalyseurs dans la réaction dépend également du traitement thermique. Les catalyseurs prétraités présentent une activité supérieure à celle d'un catalyseur non prétraité, ce qui suggère que la présence de la matrice organique empêche l'accès aux sites actifs du nickel.

Un nouveau procédé de traitement au plasma suivi d'une calcination a été mis au point pour préparer un catalyseur Ni/Al₂O₃, pour la réaction de reformage de méthane [58]. Le catalyseur préparé avec ce procédé montre une activité améliorée à basse température et une meilleure stabilité par rapport au catalyseur non traité. La conversion du méthane sur ce catalyseur a augmenté de 20% à la même température de réaction. Le catalyseur traité par plasma présente aussi une bonne résistance au dépôt de carbone en particulier à des températures relativement basses (650 à 750 °). Cela est dû à la bonne dispersion des particules de Nickel, générée par ce prétraitement sur le support.

I.2.2 Les catalyseurs de structure spinelle en reformage

I.2.1. La structure spinelle

Les spinelles sont des oxydes dont la structure cristalline est celle du minéral MgAl₂O₄, le tout premier spinelle naturel connu. La formule générale d'un spinelle est AB₂X₄, avec A représentant un métal cationique divalent, B est un métal cationique trivalent et le X est un anion qui représente généralement l'oxygène, mais on peut trouver quelques autres atomes tels que : S, Se, Te. La structure spinelle est cubique avec des sites tétraédriques occupés par le cation A et des sites octaédriques occupés par le cation B (Figure

I-1). Le spinelle a un réseau de Bravais cubique à faces centrées. Toutefois, les spinelles montrent un certain désordre au niveau de la position des cations ; d'où la notion de spinelle normale et spinelle inverse. Dans un spinelle normal, l'atome A est dans un site tétraédrique et les deux atomes B sont dans des sites octaédriques ; tandis que pour un spinelle inverse, un atome B est dans un site tétraédrique et un atome de A et un atome de B sont dans des sites octaédriques. Cependant, on ne retrouve pas que ces deux extrêmes, il peut y avoir une inversion partielle, qui est caractérisée par le degré d'inversion dont la valeur représente la fraction de B dans les sites tétraédriques, le degré d'inversion à une valeur de 0 si le spinelle est normal, une valeur de 1 s'il est inverse et une valeur de $2/3$ si les cations sont arrangés aléatoirement.

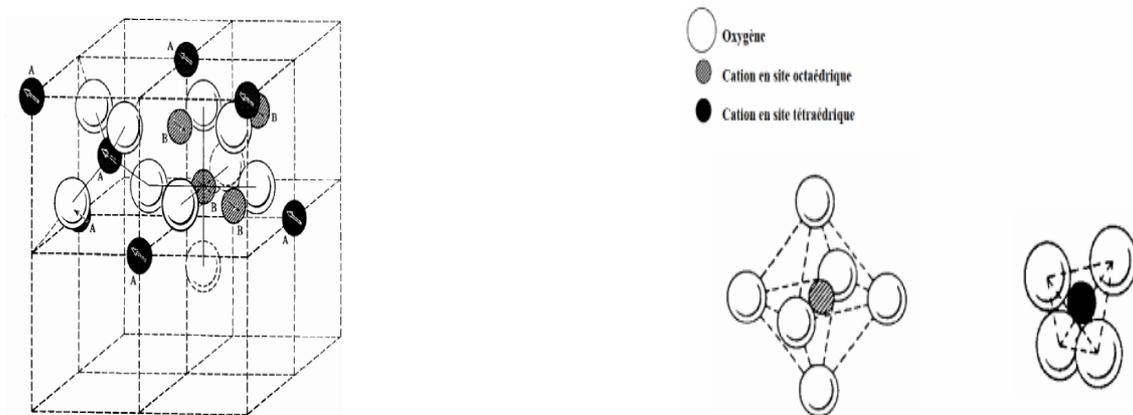


Figure I-1 Schéma caractéristique de la maille du spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents [59].

L'inversion d'un spinelle est principalement causée par cinq facteurs : la température, la contribution électrostatique à l'énergie du réseau, le rayon cationique, la charge cationique et l'effet du réseau cristallin [60].

Il est important d'augmenter la dispersion de l'espèce active au sein d'un catalyseur par l'insertion de la phase métallique dans une structure bien définie telle que la structure : spinelle AB_2O_4 [61]. La forte interaction existant entre les différents éléments de la structure permet de limiter le frittage de l'espèce active et par conséquent de diminuer la formation de carbone.

Le catalyseur spinelle Ni-Al a été développé et breveté par le groupe de recherche de Nicolas Abatzoglou [62]. Ce catalyseur possède des caractéristiques qui le différencient du reste des catalyseurs de nickel.

Le spinelle $MgAl_2O_4$ a souvent été utilisé comme support pour certains catalyseurs et particulièrement le Ni. L'utilisation du $MgAl_2O_4$ est principalement due à sa résistance au frittage et sa stabilité à haute température durant les réactions de reformage. [63-66]. On retrouve aussi d'autres types de spinelle utilisés comme supports pour le Ni dont le $Ni(La_{1.8}, Sr_{0.2})O_4$, pour le reformage à sec du méthane [67] et le $CaAl_2O_4$ pour le reformage à la vapeur du méthane [68].

Certaines recherches ont affirmés que le spinelle inverse est plus stable à haute température, car il prévient la transformation de $\gamma-Al_2O_3$ en $\alpha-Al_2O_3$. Cependant cette stabilité engendre une perte de surface spécifique par conséquent une désactivation plus rapide [69-70].

Autre que leur utilisation comme supports catalytiques les spinelles sont aussi employés comme catalyseurs. En effet, plusieurs recherches portent sur l'utilisation de spinelles préparés avec les quantités stoechiométriques ; on retrouve parmi celles-ci les travaux de Hull et Trawczyński qui utilisent des spinelles à base de Zn : $ZnAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ et $ZnCo_2O_4$, pour le reformage de l'éthanol. Les résultats obtenus ont montré une grande activité et une très bonne stabilité durant 8 h de réaction. Leur activité a été liée aux propriétés acido-basiques de la surface [71].

L'utilisation des spinelles comme catalyseurs passe souvent par une étape de réduction, c'est le cas des travaux de Salhi et coll [72] qui ont testé l'activité d'un catalyseur spinelle $NiAl_2O_4$ pour le vaporeformage du méthane, et ils ont procédé à une étape de réduction avant le test. Les résultats ont montré que le spinelle offrait une grande distribution de particules de nickel de petite taille (20-30 nm), ce qui a engendré une faible formation de carbone [72].

Lopez-Fonseca et coll [73] ont aussi utilisé un catalyseur de spinelle $NiAl_2O_4$ non supporté qu'ils ont comparé à un catalyseur Ni/Al_2O_3 et des catalyseurs commerciaux Pt/Al_2O_3 et Rh/Al_2O_3 pour l'oxydation partielle du méthane. Les catalyseurs passent par une étape de réduction afin de former des particules de nickel métallique de petite taille (de l'ordre de 30 nm) à la surface. Ils ont conclu que le catalyseur de spinelle était très actif et sélectif pour l'hydrogène [73].

II.2.2.Reformage à sec du méthane sur des catalyseurs de structure spinelle

Dans le reformage du méthane par CO_2 , le spinelle $NiAl_2O_4$ a été utilisé comme catalyseur pour réduire la formation de coke [69] [74]. Tsygank et coll [75] ont montré que

les catalyseur Ni-Mg-Al sont très actifs et présentent une bonne stabilité dans la réaction de reformage sec du méthane. De même, Gadalla et Bower [76] ont trouvé que le spinelle $MgAl_2O_4$ est plus stable thermodynamiquement que Al_2O_3 .

D'autre part, H djaidja et coll ont montré [77] que l'utilisation des catalyseurs (Ni-Mg)/Al augmente à la fois l'activité et la stabilité dans les réactions de reformage du méthane par CO_2 ou H_2O . Ce résultat est expliqué par la forte interaction existant entre Ni et Mg-Al grâce à la formation des spinelles $NiAl_2O_4$ ou bien $MgAl_2O_4$.

II.3. La désactivation des catalyseurs du reformage du méthane par CO_2

Le choix d'un catalyseur repose sur son activité, sa stabilité et sa sélectivité. Sa désactivation affecte ces trois propriétés ; il est par conséquent nécessaire d'étudier tous les paramètres qui en sont la cause afin d'éviter les conséquences directes dues à sa désactivation, par conséquent, augmenter sa durée de vie [77]. Généralement, la désactivation des catalyseurs de reformage sec du méthane, est entraînée par la diminution de la surface active [20,39]. Cette diminution est due soit au frittage des particules métalliques ou bien à la diminution des sites actifs par déposition des espèces carbonées à la surface du catalyseur [78,79]. La raison principale du dépôt de carbone, est assimilée à la décomposition du méthane [20] d'une part et à la réaction de Boudouard d'autre part, schématisées respectivement, par deux réactions suivant [12, 44,80].



Les coûts de remplacement des catalyseurs dans l'industrie sont élevés ; de ce fait, plusieurs études se sont intéressées à leur désactivation. Ces études permettent la conception de catalyseurs plus stables, ainsi que l'optimisation des processus catalytiques, pour prévenir et retarder leur désactivation.

I.4. Objectif du travail

Dans ce travail, trois catalyseurs Ni / Al_2O_3 , préparés respectivement par les techniques suivantes : sol-gel, imprégnation sèche et microémulsion, sont comparés afin de corréler leur activité catalytique avec les propriétés catalytiques. Les résultats vont contribuer à l'optimisation d'un catalyseur performant pour la réaction de reformage sec du méthane pour produire le gaz de synthèse.

Références Bibliographiques.

- [1] J.A. Labinger, K. C. ott, J. Phys. Chem, 91 (1987) 2682-2684
- [2] B. Dudley, BP Statistical Review of World Energy (2013)20-29
- [3] K.Aasberg-Petersen , I.Dybkjær , Journal of Natural Gas Science and Engineering 3 (2011) 423-459.
- [4] A.Rojey, rev IFP51 (5) (1996)653
- [5] R. H. Mitchell, Perovskites - Modern and ancient, Almaz Press (2002)
- [6] K. Bachari, R. Bouarabet, Rev. Energy. Ren. 4 (2001) 101-105
- [7] N. Salhi, A. Boulahouache, J.Soc.Alger.Chim, 20 (2010) 121-131

- [8] P.Ph. Courty, . Chaumette, *Energy Progress*7 (1987) 23-30
- [9] V.M.H. Van Wechem, M.M.G. Senden, *Stud. Surf. Sci. Catal* 81 (1994) 43
- [10] P.Stevens , F.C .Novel-Cattin.,*Technique de l'ingénieur* (2000)
- [11] K.Díaz ,V.García , *Fuel* 86 (2007) 1337-1344
- [12] J. R. Rostrup-Nielsen, J. H. Bak Hansen, *J. Catal* 144 (1993)38
- [13] M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, *Catal. Today* 13 (1992) 417-426
- [14] A.K. M.L.H Green P.D.F. Vernon,, *Catal. Lett* 13 (1992) 470
- [15] L.Barelli, Ottaviano, A. *Energy* 71 (2014) 118-129
- [16] P .Gangadharan, K.C. Kanchi., *Chemical Engineering Research and Design* 90(2012) 1956-1968
- [17] A.T. Ashcroft, M.L.H. Green. *Nature* 352 (1991) 225-226
- [18] V.R. Choudhary, V.H. Rane , *Catal. Lett* 22 (1993) 289-297
- [19] K. Huszár, G. Rácz , *Acta. Chim. Acad. Sci. Hungar* 70 (1971) 287-299
- [20] N. R. Udengaard, J.H. B. Hansen, *Oil & Gas* 90 (1992)265
- [21] A. Erdöhely, J. Cserényi , *Appl. Catal. A Gen* 108 (1994) 205
- [22] C.Tsang, J.B. Claridge , *Catal. Today* 23 (1995) 3-15
- [23] S.R. Mirzabekova, A.K. Mamedov, *Kinet. Catal* 33 (1999)467
- [24] M.C.J. Bradford, M.A Vanice, *Catal. Rev-Sci.Eng* 41 (1999)1-42
- [25] J.B. Claridge, M.L.H. Green, *Catal. Today* 21 (1994) 455-460
- [26] K. Asami, X. Li, K. Fujimoto, *Catal. Today* 84 (2003) 27-31
- [27] G. Valderrama, M.R. Goldwasser, *Catal. Today* 785 (2005) 107-108
- [28] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, *Appl. Catal* 452 (1999) 225
- [29] K. Bachari, R. Bouarab , *J. Soc. Alger. Chim* 11 (2001) 85
- [30] K. Bachari, R. Bouarab , *Rev. Energ. Ren* 4 (2001) 101-105
- [31] N.Laosiripojana. , *Sutthisripok, Fuel Processing Technology* 127 (2014) 26-32
- [32] S. Wang, G. Q. Max Lu, *Energy and Fuels* 10 (1996) 896-904
- [33] Z. Xu, Y.Li, *Appl Catal A Gen* 210 (2001) 45-53
- [34] JZ.Luo, ZL Yu, *J Catal* 194 (2000) 198-210
- [35] M.Sánchez-Sánchez, . C. Navarro, *Catalysis Today* 129 (2007) 336-345
- [36] J.García-Vargas, M.. Valverde, *Journal of Molecular Catalysis A* 395 (2014) 108-116
- [37] N. Laosiripojana., W. Sutthisripok, , *Fuel Processing Technology*127 (2014) 26-32
- [38] S.H. Seok, S.H. Choi, *J.Catal* 209 (2002) 6-15
- [39] V. A. Tsipouriari, A.M. Estathiou, *Catal. Today* 21(1994) 579-587
- [40] K. Nagaoka, K. Seshan, K. J. *Catalysis* 197 (2001) 34-42

- [41] J.H. Better, K. Seshan, J. Catal 171 (1997) 279-286
- [42] J.A. Lercher, J.H. Better, Stud. Surf. Sci. Catal 101 (1996) 463-472
- [43] Z. Cheng, Q. Wu, Catal. Today 30 (1996) 147
- [44] H. M. Swan, V. C. H. Kroll, Catal. Today 21 (1994) 571-578
- [45] X.S. Li, J.S. Chang, Appl. Organometal. Chem 15 (2001) 109-112
- [46] A.D. Ballarini, S.R. de Miguel, Catalysis Today 481 (2005) 107-108
- [47] M.Campanati, .G.Fornasari, .Catalysis Today, volume 77 (2003) 299-314
- [48] Y.H. Hu, E. Ruckenstein, Adv. Catal. 48 (2004) 297-345
- [49] Li.G.Hu, L. Hill, J. Applied Catalysis A: General 301 (2006) 16-24
- [50] M.Campanati, ., G.Fornasari, ., Catalysis Today 77 (2003) 299-314
- [51] A.Erhan Aksoylu, İlsenÖnsan, Applied Catalysis A : General 164 (1997)1-11
- [52] Chen. J. Wu, Q. Zhang, Fuel 87(2008) 2901-2907
- [53] Wang. W, Wang. Y, Inter J of Hydrogen Energy 34(2009) 5382-5389
- [54] E. Baktash, P. Littlewood, Applied catalysis 179 (2015) 122-131
- [55] Y.J.Yoo, . Bang, journal of Molecular Catalysis A: Chemical 410 (2015) 74-80
- [56] M. Hossein, A. Shiraz, international Journal of Hydrogen Energy 41 (2016) 6353-6361
- [57] E. Bayrakdar, T.Gürkaynak Altınçekiç, Fuel Processing Technology 110(2013) 167-175
- [58] D. Cheng, X. Zhu, Catalysis Today 115 (2006) 205-210
- [59] K. Belakroum, Magnétisme et structure dans le système spinelle $Cu_yCr_zZr_{2-y}Se_4$ ($1.00 \leq y \leq 1.30$) frustration et comportement verre de spin. Docotorat en physique, Université Mentouri (2009) - Constantine, Algérie.
- [60] K. Sickafus, E J.M. Wills, J. of the American Ceramic Society 82 (1999) 3279-3292
- [61] Y. S. Han, J. B. Li, Mat. Sci. and Eng A 369 (2004) 241-244
- [62] N. Abatzoglou, C. Fauteux-Lefebvre, EP2467454 A1(2009)
- [63] C.Y.King, D. L. Roh, J. of Catalysis 244 (2006) 153- 162
- [64] E. L. Foletto, R. W Alves 161 (2006) 531 1-534
- [65] Guo. J, Lou. H, Applied Catalysis A. General 273 (2004) 75-82
- [66] J. Sehested., J.Gelten, Journal of Catalysis 223 (2004) 432-443
- [67] J. W .Nam, H. Chae, Studies in Surface Science and Catalysis 119 (1998) 843-848
- [68] M. A.Soliman, A. M Adrisn, J. of Chemical Technology & Biotechnology 55 (1992) 131-138
- [69] Z.Boukha, C. Jiménez-González Applied Catalysis B: Environmental, 158 (2014) 190-201

-
- [70] Y. Kathiraser , W. Thitsartarn., Journal of Physical Chemistry C 117 (2013) 8120-8130
- [71] S.Hull , J .Trawczyński , Inter.Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 4259-4265
- [72] N. Salhi, A .Boulahouache , Inter Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 11433-11439
- [73] R.López-Fonseca. , C.Jiménez-González. Applied Catalysis A: General (2012) 53- 62
- [74] N. Sahli, C. Petit, Catal.Today, 113 (2006) 187-193
- [75] A. I. Tsyganok, T. Tsunoda, J. Catal 213 (2003) 191-203
- [76] A.M. Gadalla , B. Bower, Chem. Eng. Sci 43 (1988) 3094
- [77] A. Djaidja, S. Libs, Catal. Today, 113 (2006) 194-200
- [78] C. H .Bartholomew, Applied Catalysis A: General 212 (2001)17-60
- [79] H. M. Swan, V. C. H. Kroll, Catal. Today 21 (1994) 571
- [80] M. C. J. Bradford, M. A. Vannice , Appl. Catal A : General. 142 (1996) 73-96

I. Les principales méthodes de préparation des catalyseurs

La synthèse d'un catalyseur, les traitements et les opérations qu'il subit sont la clé de son activité, de sa sélectivité et de sa stabilité. De ce fait, la connaissance des réactions et des procédés mis en jeu pour la synthèse d'un catalyseur, ses propriétés physico-chimiques ainsi que toutes ses caractéristiques, sont des informations de valeur pour une utilisation optimale [1].

Il existe dans la littérature différentes méthodes de préparation des catalyseurs. Parmi elles celles qui sont les mieux et les plus utilisées pour l'élaboration des systèmes catalytiques avec les caractéristiques recherchées, d'où l'importance de choix d'une méthode de préparation adéquate est essentielle pour l'obtention d'un système catalytique présentant ces caractéristiques physiques et chimiques. Selon la méthode de préparation choisie, il est possible d'obtenir une meilleure dispersion de la phase métallique sur le support utilisé, des catalyseurs avec des différentes morphologies et des compositions de phase variables. Ceci aura une forte incidence sur l'activité, la sélectivité et la stabilité catalytique.

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

I. 1. La 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 [2]. Elle consiste à broyer intimement une quantité stœchiométrique des 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 broyage 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.

I. 2. Les méthodes de chimie douce

Les méthodes de chimie douce consistent à la préparation d'un mélange, à l'échelle moléculaire, des différents cations par un passage en solution des sels métalliques. Ceci permet l'obtention de phases cristallisées, homogènes à de basses températures. Les méthodes les plus utilisées actuellement sont : l'imprégnation [3], la co-précipitation [4,5] la méthode sol-gel [6,7], et la microémulsion [8,9].

I.2.1. La méthode d'imprégnation

La préparation des catalyseurs par imprégnation est la méthode la moins onéreuse et à priori la plus facile à développer à l'échelle industrielle. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active. L'opération principale de cette préparation est le mouillage du support solide, en suspension dans l'eau, par les solutions des sels précurseurs de la phase active, suivie d'un Séchage et d'une calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la texture du catalyseur.

I.2.2. Méthode de coprécipitation

Cette méthode consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportions stœchiométriques, généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tel que : un hydroxyde (NaOH, KOH) [10], l'acide oxalique [11,12] ou bien l'ammoniaque [13]. Le précipité obtenu est le précurseur du catalyseur. Il est filtré puis lavé, ensuite calciné pour former un oxyde métallique.

I.2.3. Méthode sol-gel

Le principe de la méthode sol-gel est de produire une solution colloïdale, dont les micelles sont séparées grâce aux forces de répulsion créées par leurs charges de surface dans la solution. Les micelles contiendraient les nanoparticules de la nouvelle phase (oxyde de métal). La gélification de la solution peut prendre quelques minutes ou bien des heures : la durée dépend de la température, du pH et de la concentration des micelles. Les deux étapes qui mènent à la gélification sont l'hydrolyse et la condensation. L'homogénéité du gel dépend de la solubilité du réactif dans le solvant, la séquence à laquelle le réactif est ajouté, la température et le pH. La taille des micelles, les conditions de maturation et de séchage, déterminent l'aire de surface du solide final. Cette méthode est très utilisée, car elle permet de contrôler quasiment tous les aspects du solide final [14].

La gélation est généralement suivie par l'étape de maturation ; durant celle-ci le gel peut subir beaucoup de changements dont [15]:

- La polymérisation : présence de plus en plus de liaisons dans le réseau, par condensation, hydrolyse ou estérification.
- Synérèse : due à la condensation, il en résulte le resserrement du réseau et l'expulsion du liquide dans les pores.
- Grossissement de la taille des pores : implique la diminution de l'aire de surface.

- Ségrégation : inhomogénéité due à la séparation de phase ou à la cristallisation.

Il est utile de mettre le gel à maturation pour éviter le craquage durant le séchage [15]. Le meilleur moyen d'éviter la destruction de la structure, durant l'étape de séchage, est d'opérer à une température supérieure à la température critique du solvant [14].

I.2.4. Méthode de la microémulsion

C'est une technique, qui permet la préparation des nanoparticules métalliques possédantes de tailles homogènes (5 nm < diamètre de la particule < 50 nm) [8]. Une microémulsion est un système composé d'eau, d'huile et d'un tensioactif. Le principe de cette méthode est la transformation d'un sel métallique en précipité inorganique et synthétiser ainsi des catalyseurs sous forme de nanoparticules. La préparation des catalyseurs par cette méthode peut être réalisée par deux voies différentes :

- Soit par mélange de deux solutions de microémulsions, l'une contenant le précurseur métallique et l'autre l'agent précipitant (ou réducteur) (figure 1-a)
- Soit par l'ajout direct de l'agent précipitant (ou réducteur) à la microémulsion contenant le précurseur métallique (figure 1-b)

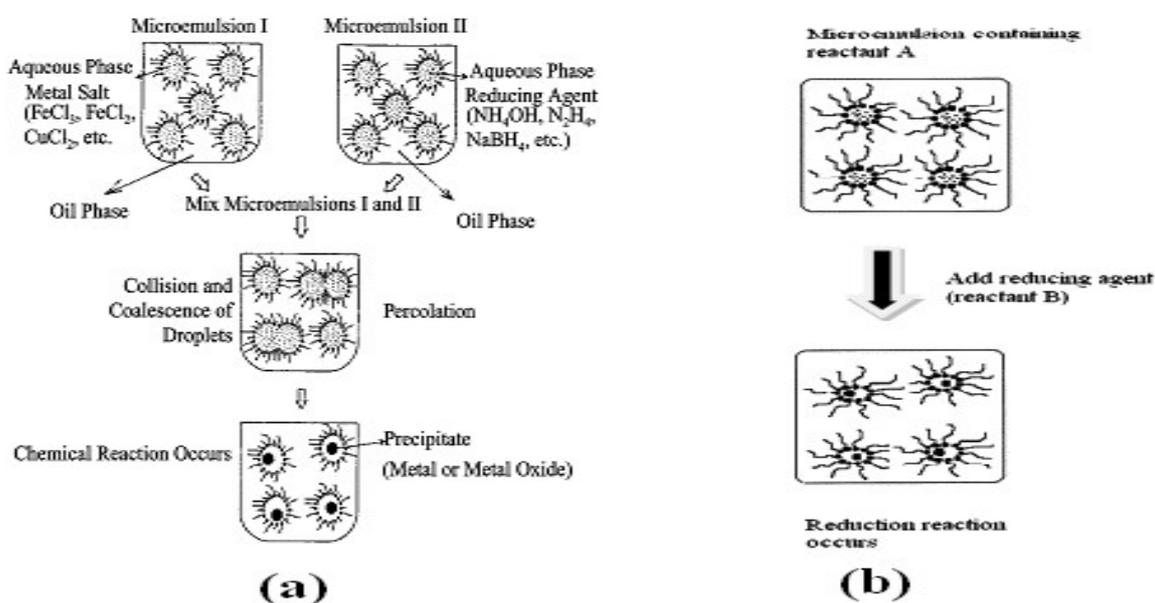


Figure 1 : Mode de préparation par microémulsion : (a) mélange de deux microémulsions ; (b) ajout direct de l'agent précipitant (ou réducteur) à la microémulsion.

Les trois méthodes de préparation passent par une étape qui est le séchage et qui sert à éliminer le solvant des pores du solide. Par la suite une calcination à haute température dont le degré dépend des phases cristallines désirées à avoir.

II. Synthèse des catalyseurs

Les catalyseurs supportés sont généralement préparés par quatre principales méthodes qui sont : la coprécipitation, l'imprégnation humide, la méthode sol-gel et la microémulsion.

Dans ce présent travail, nous avons préparé une série de catalyseurs à base de Nickel(Ni) supporté sur l'oxyde métallique qui est l'Alumine (Al_2O_3), en utilisant trois méthodes de synthèse différentes à savoir : la méthode d'imprégnation sèche, sol-gel et la méthode de microémulsion .La teneur en Ni est de 10 %. Ces catalyseurs seront utilisés par la suite dans la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone afin de choisir le système catalytique adéquat pour la production des gaz de synthèses (H_2 , CO) via cette réaction ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$).

Désignation des catalyseurs

Les catalyseurs préparés dans ce travail, en utilisant les méthodes d'imprégnation ,sol-gel et la microémulsion sont désignés respectivement par Ni-imp, Ni-SG et Ni-ME.

II.1.La synthèse de catalyseur par la méthode sol-gel

La synthèse de 5 g de catalyseur Ni/ Al_2O_3 à 10 % de Ni par la méthode sol-gel est réalisée en une seule étape. Dans un bécher de 500 ml une quantité calculée de sel métallique correspondant aux constituants de ce catalyseur dissoute dans un volume d'eau bi distillée est mélangée avec une quantité appropriée de la solution d'acide citrique. Le mélange est maintenu sous agitation régulière à 80°C , le gel se forme progressivement jusqu'à ce que l'agitation devienne difficile. Le gel formé à température ambiante pendant une heure est ensuite séché dans une étuve à 110°C pendant une nuit. Le produit recueilli est calciné dans un four à 800°C et 900°C pendant 5 heures de temps avec une montée en température de 5°C par minute ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) pour éliminer les composés organiques résiduels et former l'oxyde métallique désiré.

La quantité de précurseur est calculée de façon à ce que le catalyseur final aurait une teneur massique de 10 % en Nickel. Les données nécessaires pour préparer ce catalyseur sont les suivantes :

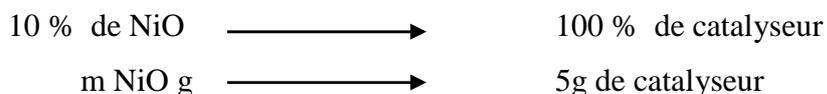
II.1.1 Préparation de 5 g du catalyseur à 10 % de Ni- Al_2O_3

Une masse de 1,93g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 33,06 g d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est dissoute dans 50 ml d'eau bidistillée et 10 ml de triton X, une quantité appropriée de l'acide citrique est ajoutée dans la solution préparée, la suspension est maintenue sous agitation régulière à 80°C jusqu'à la formation du gel.

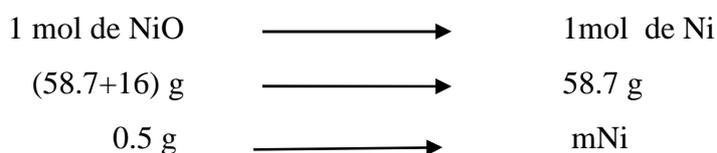
La quantité de précurseur a été calculée en suivant ces étapes :

Une quantité de 5g de catalyseur à 10 % Ni/ Al₂O₃ contient 0.5g de NiO et 4.5 g de Al₂O₃.

Calcul de la masse de l'oxyde de nickel (NiO) qu'il faut utiliser

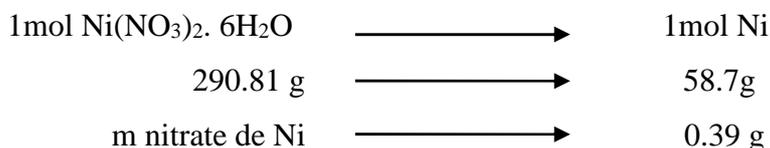


$$m \text{ NiO} = 5 * 10/100 = 0.5\text{g.}$$



$$m\text{Ni} = 0.5 * 58.7/ 74.7 = 0.39 \text{ g.}$$

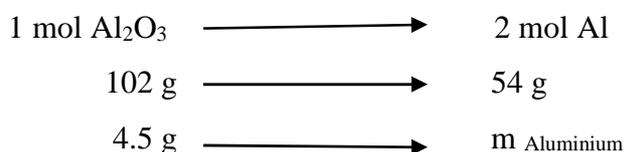
Calcul de la quantité de Ni(NO₃)₂. 6H₂O nécessaire pour avoir 0.39 g de Ni .



$$m \text{ nitrate de Ni} = 0.39*290.81/58.7 = 1.93\text{g.}$$

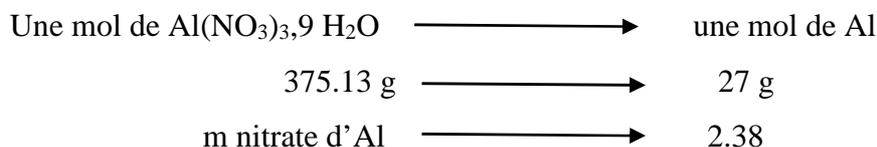
La masse (m) de Ni(NO₃)₂. 6H₂O nécessaire pour avoir 0.39 g de Ni est de 1.93 g.

Calcul de la masse du précurseur du support approprié



$$m \text{ Aluminium} = 4.5*54/102 = 2.38 \text{ g.}$$

La masse d'aluminium dans le support est de 2.38 g, donc la quantité du précurseur d'aluminium nécessaire est de :

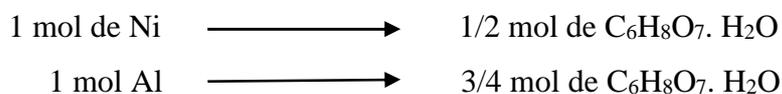


$$m \text{ nitrate d'Al} = 2.38*375.13/27 = 33.06 \text{ g.}$$

La masse de nitrate d'aluminium nécessaire pour avoir 2.38 g d'Al est de 33.06g.

Calcul de la quantité de l'acide citrique appropriée pour la formation du gel.

On a pour :



$$n \text{ de Ni} = 0.39/58.7 = 0.0066 \text{ mol}$$

$$n \text{ d'Al} = 2.38/27 = 0.088 \text{ mol.}$$

Calcul de nombre de mol d'acide citrique nécessaire

$$n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} n \text{ de Ni}^{2+} + \frac{3}{4} n \text{ d'Al}^{3+}$$

$$n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} 0.0066 + \frac{3}{4} 0.088$$

$$n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0.069 \text{ mol.}$$

$$m = M \cdot n = 210 \cdot 0.069 = 14.55 \text{ g}$$

D'où la masse de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est égal à 14.55 g.

Les étapes de préparation de catalyseur 10 % Ni- Al_2O_3 par la méthode sol-gel sont rassemblées dans le schéma ci-dessous :

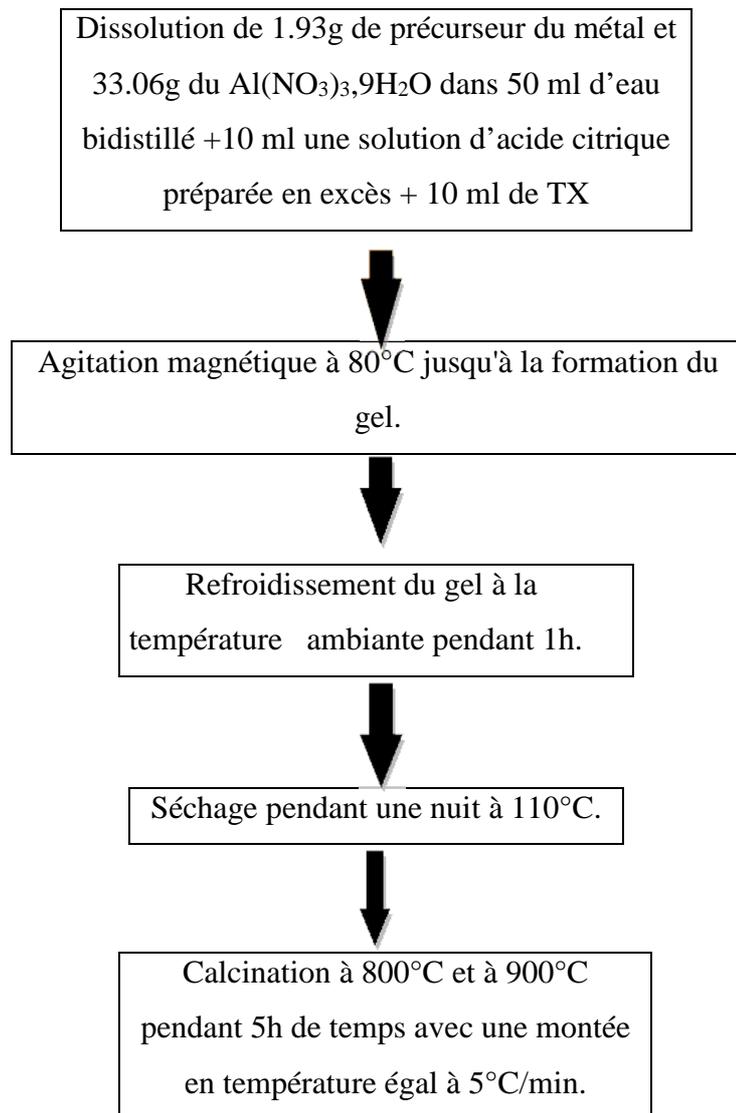


Figure (2) :étapes de préparation de catalyseur 10 % Ni- Al_2O_3 par la méthode sol-gel.

II.2. La synthèse de catalyseur par la méthode de microémulsion

La synthèse de 5 g de catalyseur Ni/Al₂O₃ à 10 % par la méthode microémulsion est réalisée 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 une quantité déterminée de précurseur du métal (Ni) et du support d'alumine est dissoute dans l'eau bidistillée.
- Le cyclohexane est utilisé comme phase huileuse ou bien organique.
- Un tensioactif qui est le triton X.
- 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, le sel précurseur est remplacé 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. Le précipité formé est séparé par filtration sous vide, lavé avec du l'éthanol absolu plusieurs fois pour éliminer le tensioactif et séché dans une étuve à 100°C pendant une nuit. L'étape finale consiste à la calcination de la poudre recueillie dans un four à 800°C et 900°C pendant 5 heures de temps avec une montée en température égale à 5°C par minute (5°C/min) pour former l'oxyde métallique.

La quantité de précurseur nécessaire est calculée en suivant le même raisonnement développé dans la méthode sol-gel et pour les fractions massiques des différents constituants de la microémulsion.

Les étapes de préparation des catalyseurs par la méthode microémulsion sont résumées dans la figure 3.

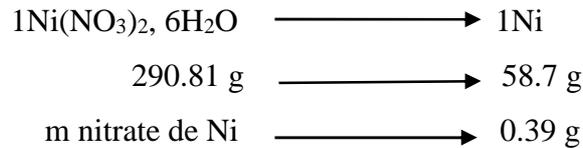
II.2.1. Préparation de 5 g du catalyseur à 10 % de Ni-Al₂O₃

$$\begin{array}{l}
 10\% \text{ de NiO} \quad \longrightarrow \quad 100\% \text{ de catalyseur} \\
 m \text{ NiO} \quad \longrightarrow \quad 5 \text{ g} \\
 m \text{ NiO} = 5 * 10 / 100 = 0.5 \text{ g.}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ mol de NiO} \quad \longrightarrow \quad 1 \text{ mol de Ni} \\
 (58.7 + 16) \text{ g} \quad \longrightarrow \quad 58.7 \text{ Ni} \\
 0.5 \text{ g} \quad \longrightarrow \quad m \text{ Ni} \\
 m \text{ Ni} = 0.75 * 58.7 / 74.7 = 0.39 \text{ g.}
 \end{array}$$

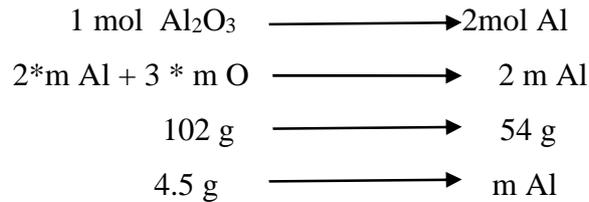
La masse de support : $5 - 0.5 = 4.5$ g.

Calcul de la masse de nitrates de nickel qu'il faut utiliser



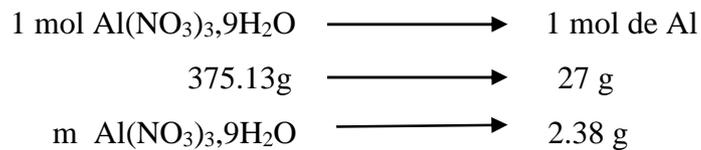
$$m \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O} = 0.39 * 290.81/58.7 = 1.93 \text{ g}$$

Calcul de la masse de l'aluminium dans le support Al_2O_3



$$m \text{ Al} = 4.5 * 54 / 102 = 2.38\text{g}$$

Calcul de la masse de nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{H}_2\text{O}$)



$$m \text{ Al}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O} = 2.38 * 375.13/27 = 33.06 \text{ g}.$$

Calcul le nombre de mole de NH_4OH (l'hydroxyde d'ammonium)

Une molécule de NH_4OH réduit une seule charge.

$$n \text{ NH}_4\text{OH} = n * 2\text{Ni} + n * 3 \text{ Al} \quad (n = m/M)$$

$$n \text{ NH}_4\text{OH} = 2 * 0.39/58.7 + 3 * 2.38/27 = 0.013 + 0.26 = 0.273 \text{ mol}$$

$$n \text{ NH}_4\text{OH} = 0.273 \text{ mol}$$

Calcul de la masse de NH_4OH :

$$m \text{ NH}_4\text{OH} = M * n \text{ NH}_4\text{OH} = 35.05 * 0.273 = 9.56 \text{ g}$$

Calcul le volume de NH_4OH : $d = m/v$ d'où $V = m/d = 9.56 / 0.89$

$$V \text{ NH}_4\text{OH} = 10.74 \text{ ml} = 10.74.$$

$$\text{Dans } 100 \text{ ml de la solution} \longrightarrow 34 \% \text{ NH}_4\text{OH}$$

$$X \longrightarrow 10.74 \text{ ml}$$

$$V \text{ NH}_4\text{OH} = 10.74 * 100/34 = 31.58 \text{ ml} \quad V \text{ NH}_4\text{OH} = 31.58 \text{ ml}$$

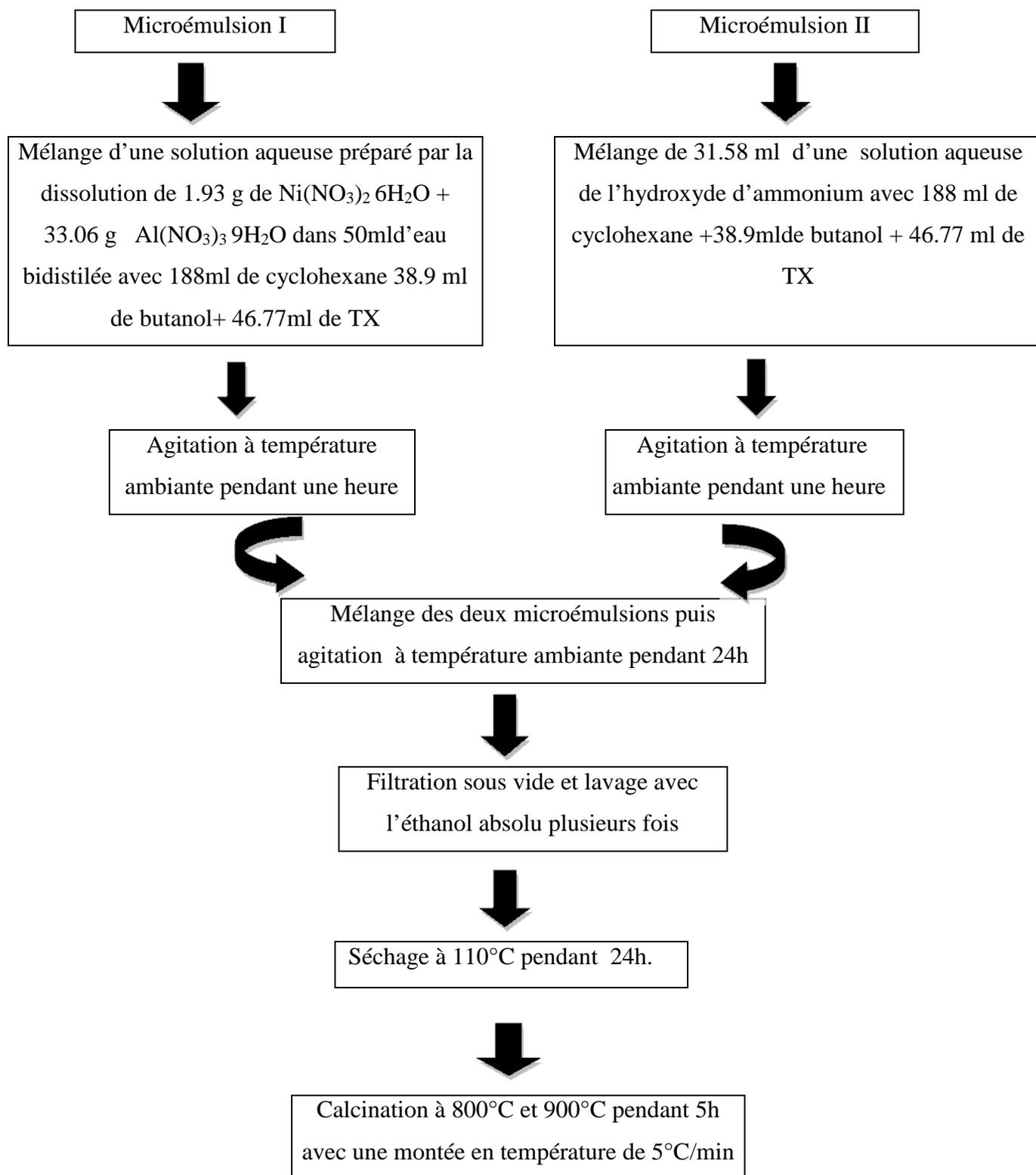


Figure (3) : différentes étapes de préparation de catalyseur 10 % Ni-Al₂O₃ par la méthode de microémulsion inverse.

II.3. La synthèse de catalyseur par la méthode d'imprégnation

La synthèse de 5g de catalyseur Ni/Al₂O₃ à 10 % par la méthode d'imprégnation est réalisée en trois étapes :

1) La dissolution

La première étape consiste à dissoudre une quantité de sel métallique correspondant à ce catalyseur dans un volume d'eau bidistillé sous agitation simple.

2) L'imprégnation et le séchage

La deuxième étape est l'imprégnation goutte à goutte de support qui y est l'Alumine avec la solution de nitrate de nickel, puis le séchage dans une étuve à 110°C pendant une nuit pour éliminer le solvant (l'eau).

3) La calcination

La calcination est réalisée à températures (800°C et 900°C) pendant 5h avec une montée en température de 5°C/min dans le but d'éliminer les nitrates et d'avoir la structure finale de nos oxydes.

II.3.1. Préparation de 5g du catalyseur à 10% Ni/Al₂O₃

$$\begin{array}{l} 10 \% \text{ NiO} \longrightarrow 100 \% \text{ de catalyseur} \\ m\text{NiO} \longrightarrow 5 \text{ g} \end{array}$$

$$m\text{NiO} = 5 \cdot 5 / 100 = 0.5 \text{ g.}$$

Calcul de la masse de Ni

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol NiO} \longrightarrow 1 \text{ mol de Ni} \\ (58.7+16) \text{ g} \longrightarrow 58.7 \text{ g Ni} \\ 0.5 \text{ g} \longrightarrow m \text{ Ni} \end{array}$$

$$m \text{ Ni} = 0.5 \cdot 58.7 / 74.7 = 0.39 \text{ g.}$$

Calcul la masse de nitrate du nickel Ni(NO₃)₂,6H₂O

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1 \text{ mol de Ni} \\ 290.81 \text{ g} \longrightarrow 58.7 \text{ g} \\ m (\text{Ni(NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}) \longrightarrow 0.58 \end{array}$$

$$m (\text{Ni(NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}) = 290.81 \cdot 0.39 / 58.7 = 1.93 \text{ g}$$

$$m (\text{Ni(NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}) = 1.93 \text{ g}$$

Calcul de la masse du support:

$$m \text{ support} = m \text{ de catalyseur} - m \text{ Ni} = 5 - 0.5 = 4.5 \text{ g} \quad \text{d'où} \quad m \text{ support} = 4.5 \text{ g.}$$

I. Les techniques de caractérisations des catalyseurs

La caractérisation physicochimique des catalyseurs est une mesure très importante permettant de déterminer les propriétés quantitatives et qualitatives optimales d'un catalyseur. Elle permet aussi d'élucider le mécanisme de préparation ultérieure et de désactivation d'un catalyseur. Ces propriétés se résument en caractérisation texturales et structurales à savoir la détermination de : la taille des pores, la surface spécifique, la morphologie, la géométrie et la structure du support ainsi que la composition, la structure et la nature de la phase active.

Dans ce présent travail, nous avons analysé nos différents catalyseurs par les techniques suivantes : la spectrométrie de fluorescence X, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage.

I.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(en % d'oxyde de l'élément) 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 k eV). Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition élémentaire. L'analyse de ce spectre, nous permet d'avoir 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 ($Z = 5$).

L'appareil utilisé pour l'analyse chimique de nos catalyseurs est un spectromètre de fluorescence XSRS 3400 de marque SIMENS (ex : BRUKER).

I.2. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) est la plus connue des méthodes cristallographiques. Elle 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 de nos oxydes étudiés.

Principe de la méthode

L'échantillon de type oxyde est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatique et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre (Energie du rayonnement : 8047 eV ; Longueur d'onde ($K\alpha_1$) : 1.5405Å). 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 si la loi de Bragg (Eq1) est satisfaite.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Eq1}$$

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.

I.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse, qui nous donne 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 se base 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 ($A=B$). 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 échantillon 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.

II. Caractérisation des catalyseurs

II.1. Analyse chimique par fluorescence X

Nous avons examiné la teneur réelle de nos solides catalytiques préparés par les trois méthodes : l'imprégnation (imp), sol-gel (SG) et microémulsion (ME) par la technique d'analyse de fluorescence X, les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau1 : Composition massique des catalyseurs

Catalyseur	Oxyde de métal (%)			
	Teneur théorique	Teneur réelle	Teneur théorique	Teneur réelle
	NiO	NiO	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Ni10%Al₂O₃(imp.)	10	10.98	90	78,73
Ni 10% Al₂O₃ (S.G)	10	10.37	90	81.92
Ni 10%Al₂O₃ (M.E)	10	10.78	90	71.79

Nous constatons pour tous les catalyseurs que les valeurs réelles sont proches des teneurs théoriques fixées pour cette synthèse. Ceci montre les bonnes conditions de préparation de nos solides catalytiques par ces trois méthodes l'imprégnation (imp), sol-gel (SG) et microémulsion (ME) et que le Nickel est bien fixé par le support et ainsi nous n'avons pas de perte de masse lors de lavage dans le cas de la préparation par la microémulsion.

II.2. Analyse de catalyseur par DRX

Les figures1 et 2 montrent les diagrammes de DRX de différents catalyseurs après calcination à 800°C et 900 °C pendant 5h de temps.

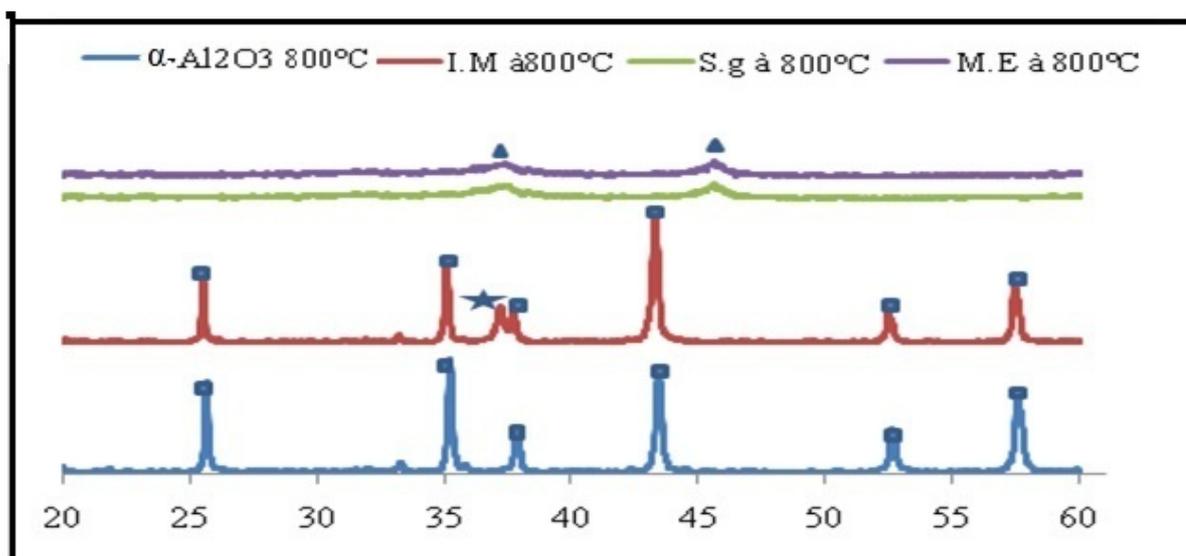


Figure (1) : Diagrammes DRX du catalyseur à 10 % Ni / Al₂O₃ préparé par la méthode d'imprégnation (I.M), sol-gel (S.G) et microémulsion (M.E) à 800 °C.

■ α-Al₂O₃, ▲ Ni Al₂O₄, ★ NiO

On distingue clairement trois phases NiO, Al₂O₃ et NiAl₂O₄ dans l'intervalle 2θ (20-60°).

La structure α-Al₂O₃ apparaît dans le cas de catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation caractérisée par des pics situés à 2θ = 25.50° ; 35.20° ; 37.70° ; 43.50° ; 53.30° ; 57.10°.

A ces pics s'ajoute un autre pic qui apparaît à 2θ = 37.50°.Ce dernier correspond à l'oxyde de Nickel (NiO).Par contre,dans le cas des catalyseurs préparés par les deux méthodes sol -gel et la microémulsion, nous constatons l'apparition de la structure spinelle NiAl₂O₄ pure (absence d'autres pics caractérisant d'autres structures), dont les pics de diffraction sont situés à 2θ = 37.50° ; 45.50°, ce qui suggère que les atomes de Nickel ont été combinés avec les atomes du support Al₂O₃ pour former la phase spinelle NiAl₂O₄[16].Ce résultat est en accord avec le résultat trouvé sur des catalyseurs NiO-Al₂O₃ préparés par le procédé sol-gel et calcinés à température 650°C [17] et 800°C [18].

Les diffractogrammes des catalyseurs obtenus par la méthode de microémulsion se superposent parfaitement avec ceux obtenus par la méthode sol-gel. Ils sont plus larges et moins intenses que les pics correspondants à la structure NiO et Al₂O₃ cela peut être expliqué

par la bonne dispersion de la phase de NiO dans la phase du support pour former la structure spinelle.

L'intensité des pics caractérisant toutes les phases ainsi que leur taux de cristallinité augmente légèrement avec la température de calcination en passant de 800°C à 900°C.

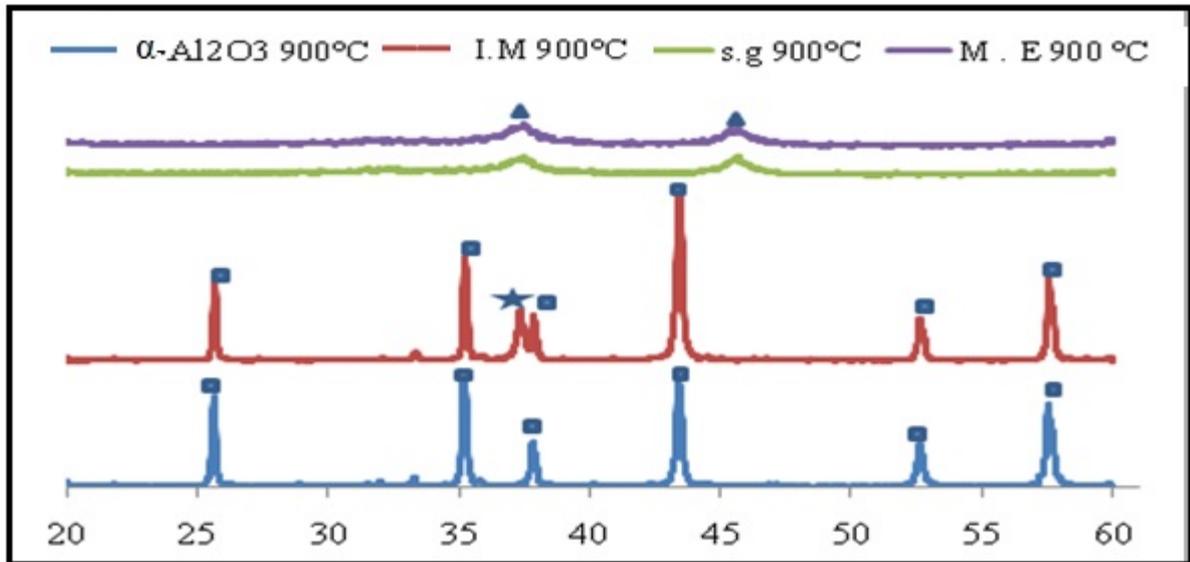


Figure (2) : Diagrammes DRX du catalyseur à 10 % Ni / Al₂O₃ préparé par la méthode

d'imprégnation (I.M), sol-gel (S.G) et microémulsion (M.E) à 900°C.

■ α-Al₂O₃ ▲ NiAl₂O₄ ★ NiO

II .3. Analyse de catalyseur par MEB

Nous avons étudié l'effet de la méthode de préparation de nos catalyseurs sur leur morphologie de surface par microscopie électronique à balayage, figures 3,4 et 5.

Il apparaît que la texture de catalyseur dépend fortement de la méthode de préparation de catalyseur étudié.

Les micrographies (A et B) de catalyseur Ni/Al₂O₃, préparé par la méthode d'imprégnation calciné à différentes températures (800°C et 900°C) montre la formation d'agglomérats de forme et de tailles différentes. Cette formation est accentuée avec la température de calcination, micrographie (B), cela pourrait être du à la croissance et le frittage des particules à haute température.

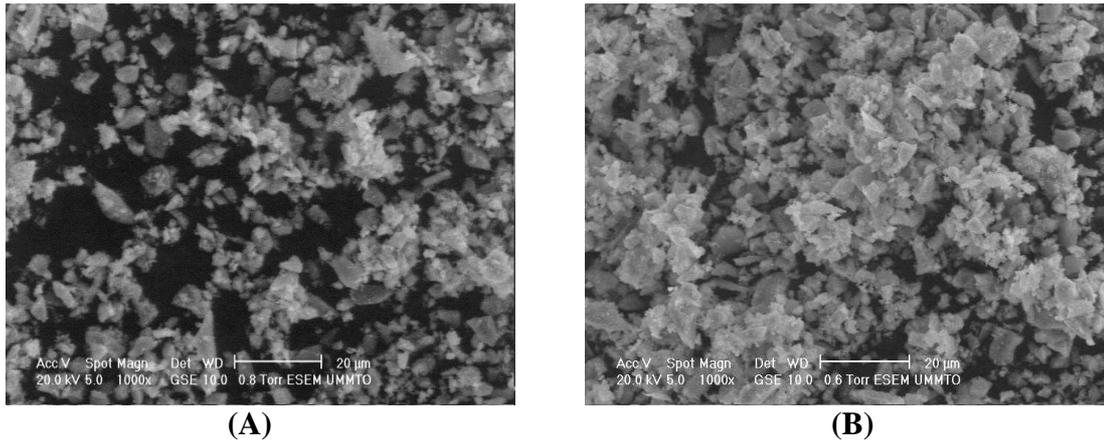


Figure (3) : Micrographies MEB de catalyseur Ni/Al₂O₃ préparé par la méthode d'imprégnation calciné à différentes températures (A à 800°C et B à 900 °C).

Pour les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel et la microémulsion, l'analyse montre la formation des plaques d'agglomérats de forme irrégulières avec des particules micrométriques de l'oxyde de nickel bien dispersées dans leur surface figures (4,5) (C et D) et (E et F). En outre la bonne interaction entre l'oxyde de Nickel et Al₂O₃ conduit à la cristallisation d'une nouvelle structure spinelle NiAl₂O₄ comme il a été observé par la DRX, ce qui donne une morphologie complètement différente de celle de catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation.

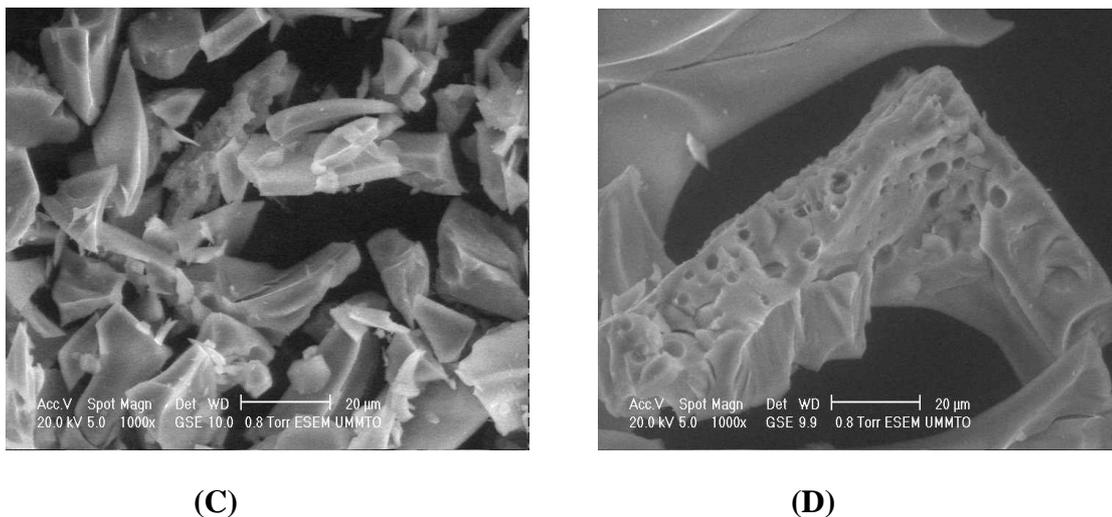


Figure (4) : Micrographies MEB de catalyseur Ni/Al₂O₃ préparés par la méthode sol-gel calciné à différentes températures (C à 800°C et D à 900°C).

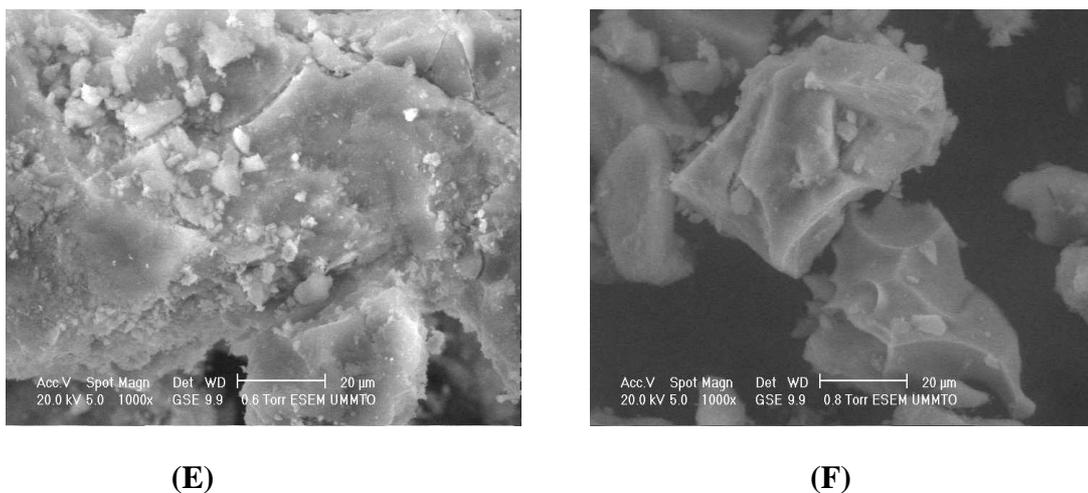


Figure (4) : Micrographies MEB de catalyseur Ni/Al₂O₃ préparés par la méthode microémulsion calciné à différentes températures (E à 800°C, F à 900°C)

I. reformage sec du méthane par CO₂

Dans ce chapitre, nous avons étudié la réactivité des catalyseurs à base de Nickel supportés par l'Alumine et préparés par trois méthodes de synthèse différentes à savoir : la microémulsion, sol-gel et l'imprégnation, dans la réaction de reformage à sec du méthane pour la production de gaz de synthèse.

I.1. Dispositif expérimental et conditions opératoires

Le dispositif expérimental a été conçu pour permettre d'étudier la réaction de reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse (H₂ + CO). Il est composé de trois parties principales :

- Un système d'introduction et de régulation de gaz.
- Un réacteur catalytique avec un régulateur de température.
- Un système analytique de détection et de quantification des produits.

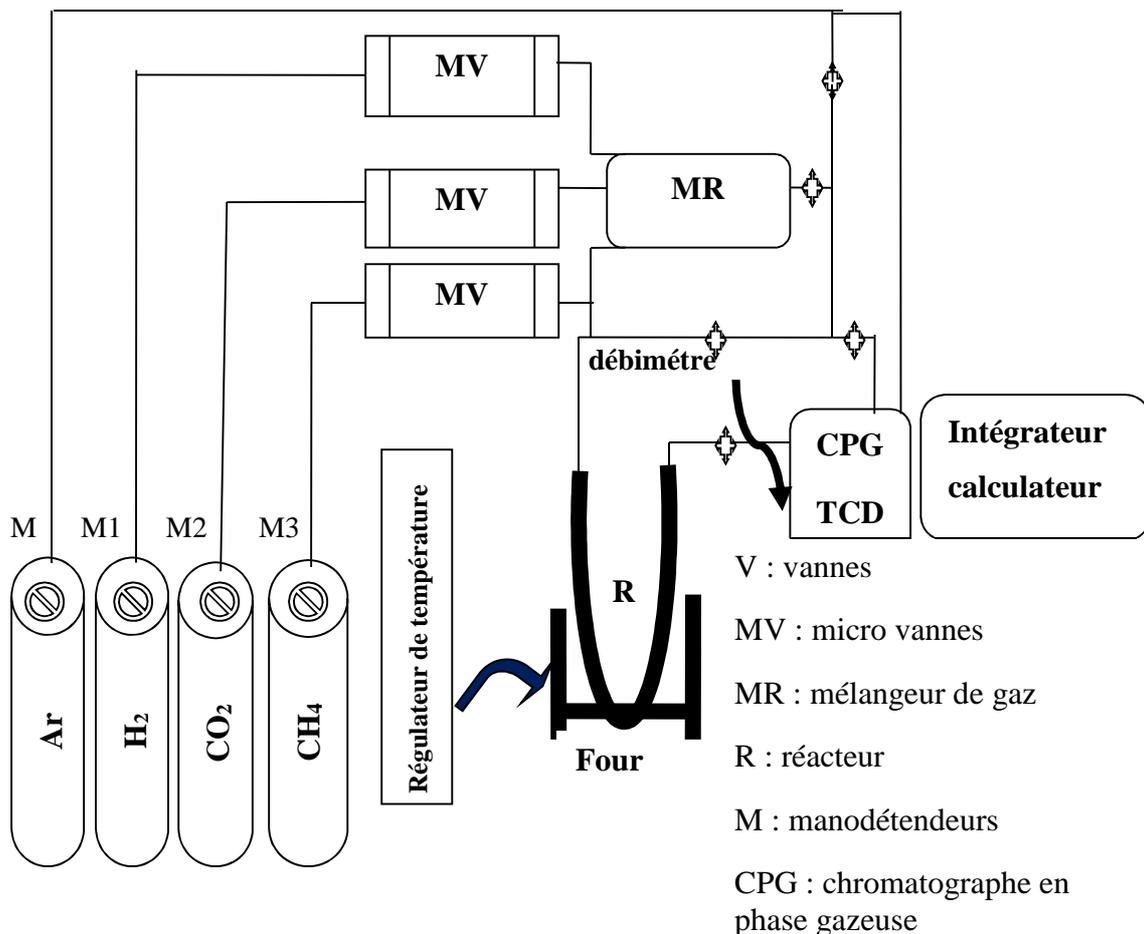


Figure 1 : Dispositif utilisé pour les tests catalytiques

Les circuits d'alimentation de gaz sont constitués de méthane, de dioxyde de carbone, d'hydrogène et d'argon (CH₄, CO₂, H₂, Ar). Les flux des gaz introduits sont

contrôlés par des manomètres fixés sur les bouteilles de gaz sous pression, puis contrôlés précisément à l'aide des micro-vannes.

Un débitmètre à bulle de savon est utilisé pour mesurer le débit volumique des gaz.

La réaction de reformage sec du méthane a été réalisée à pression atmosphérique. 0.2g de catalyseur sous forme de poudre a été placé dans un réacteur en quartz qui a la forme U de 6.6mm de diamètre interne, entre deux bouts de laines en quartz. Le réacteur placé verticalement dans un four de telle manière que le catalyseur soit situé au milieu. Le four utilisé permet d'atteindre des températures élevées appropriées à nos tests catalytiques et permet une régulation au degré près, grâce à un régulateur (minicor) relié à un thermocouple placé contre le réacteur au niveau du lit catalytique. Les orifices du four sont bouchés avec de la laine en quartz, afin de limiter les pertes de chaleur et d'assurer une meilleure régulation de la température.

Le débit volumique total des réactifs introduits (CO_2 et CH_4) ainsi que le débit volumique de CH_4 et CO_2 ont été fixés respectivement à 100 ml/min et 50ml/min. Le rapport gazeux des réactifs ($\text{CH}_4 : \text{CO}_2$) est égal à (50 :50). Les catalyseurs sont préalablement activés sous flux d'hydrogène (30ml/min) à 700°C pendant une heure.

Cette réduction est poursuivie jusqu'à température de réaction (avec une montée en température = $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), puis purgés sous argon (30 ml/min) pendant 15 min pour éliminer le reste de l'hydrogène de réduction dans les conduites de gaz avant d'être amenés à la température de réaction (800°C). Les catalyseurs activés sont soumis au flux du mélange réactionnel pendant environ 24 heures. Les réactifs (CH_4 et CO_2) et les produits (CO et H_2) de réaction ont été analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse de type GC-14B marque SHIMADZU équipé d'un détecteur catharométrique (TCD) et muni d'un intégrateur. Ce dernier permet l'enregistrement des pics chromatographiques. Pour chaque gaz, la surface du pic chromatographique est proportionnelle à la concentration molaire de ce gaz dans le mélange.

L'activité catalytique de nos catalyseurs a été évaluée à 800°C pendant 6h de temps. Cette température est la plus utilisée dans la majorité des travaux de la littérature. Elle est suffisante pour obtenir une conversion quasi- totale de méthane en gaz de synthèse en utilisant des systèmes catalytiques performants.

Le test de stabilité a été effectué à 800°C pendant 24h de temps.

I.2. 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.

La conversion en méthane et en dioxyde de carbone, notées X_{CH_4} et X_{CO_2} respectivement.

$$X_{CH_4} = \frac{D_e * S_{(CH_4)_e} - D_s * S_{(CH_4)_s}}{D_e * S_{(CH_4)_e}} * 100$$

$$X_{CO_2} = \frac{D_e * S_{(CO_2)_e} - D_s * S_{(CO_2)_s}}{D_e * S_{(CO_2)_e}} * 100$$

Le rendement en hydrogène et en monoxyde de carbone, notés R_{H_2} et R_{CO} , respectivement.

$$R_{H_2} = \frac{D_s * S_{(H_2)_s}}{2D_e * S_{(CH_4)_e}} * 100$$

$$R_{CO} = \frac{D_s * S_{(CO)_s}}{D_e * (S_{(CO_2)_e} + S_{(CH_4)_e})} * 100$$

$$\text{Bilan de carbone : } BC = \frac{D_s * (S_{(CH_4)_s} + S_{(CO_2)_s} + S_{(CO)_s})}{D_e * (S_{(CH_4)_e} + S_{(CO_2)_e})} * 100$$

Avec :

D_s , D_e : Débit totale (s) sortant et entrant (e), respectivement.

$S_{(i)_s}$, $S_{(i)_e}$: Surface du pic du composé « i » sortant et entrant, respectivement.

II-Résultats et discussions

II.1. Etude de l'activité

Les activités catalytiques de nos catalyseurs Ni-Al₂O₃- ME, Ni-Al₂O₃- SG et Ni/Al₂O₃ - imp à température de réaction 800 ° C sont données dans le tableau (1) et présentées dans les figure (1, 2), (3,4) et (5,6).

Sous les conditions expérimentales utilisées, les catalyseurs préparés par la microémulsion et sol- gel sont plus actifs et plus sélectifs que celui préparé par la méthode d'imprégnation.

Le catalyseur préparé par la méthode sol- gel a montré la plus grande activité tout au long de test catalytique de reformage sec du méthane. Les conversions de CH₄ et de CO₂ sont égales à 80% et 84% respectivement. Le catalyseur préparé par la méthode de microémulsion affiche également une bonne activité et sélectivité tout au long de la durée de test. Les conversions des deux gaz réactifs CH₄ et de CO₂ sont égales à 75 %. Soit un

rapport $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$. Les rendements en CO et H_2 sont de 66% et 74% respectivement. Soit un rapport $\text{H}_2/\text{CO} = 1.08$.

Le catalyseur préparé par imprégnation présente une faible conversion en CO_2 et qui est égale à 58% et 80% de conversion en CH_4 avec un rapport $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1.38$. Pour ce catalyseur, les conversions de CH_4 sont supérieures à celles de CO_2 qui peuvent être expliquées par la présence de la réaction secondaire de craquage de méthane :

$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$, qui est favorisée à haute température et qui explique la formation d'une grande quantité 42% (tableau 1) de carbone.

Tableau 1: performances catalytiques des catalyseurs préparés par imprégnation (Ni/Al₂O₃-imp), microémulsion (Ni-Al₂O- ME) et sol-gel (Ni/Al₂O₃-SG) après 2h et 24h de test. Tréd = 700°C ; Tréact = 800°C ; rapport $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$

catalyseur	Conversion (%)				Rendement (%)				X_c		H_2/CO	
	2h	24h	2h	24h	2h	24h	2h	24h				
	CH_4		CO_2		H_2		CO					
Ni-Al ₂ O ₃ - ME	75	69	75	75	74	66	66	58	97	88	1.08	1.12
Ni-Al ₂ O ₃ - SG	80	76	84	85	80	78	66	66	80	82	1.20	1.18
Ni/Al ₂ O ₃ - imp	80	70	58	48	31	30	40	36	58	62	0.8	0.82

Par contre les conversions respectives de CO_2 (84%) et (75%), pour les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel et la microémulsion sont respectivement légèrement supérieures ou égales à celles de CH_4 , (80%) et (75%). (tableau 1), soit un rapport Conv (CH_4/CO_2) égal à 0.95 (tableau 1). Les rendements en H_2 et CO obtenus sont de 80 et 66 % respectivement soit un rapport H_2/CO égal à 1.20 (tableau 1).

Cet écart par rapport à la stoechiométrie de la réaction peut impliquer soit une transformation de CO via la réaction de Boudouard ($2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) ou bien une surproduction d'hydrogène via la réaction de décomposition du méthane ($\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$). La valeur faible de la quantité de coke formée et la conversion du CO_2 légèrement supérieure à celle de CH_4 (tableau 1) plaident en faveur d'une prépondérance de la réaction

de craquage du méthane sur celle de Boudouard. De plus, les données de la thermodynamique montrent que la réaction de Boudouard est favorisée à plus basses températures (<700°C). Compte tenu de ces résultats, on peut penser que le RMC est, pour l'essentiel, la réaction qui a lieu sur le catalyseur préparé par la microémulsion et la méthode sol-gel et que les réactions secondaires (réactions de craquage du méthane et de Boudouard) citées précédemment, sont négligeables.

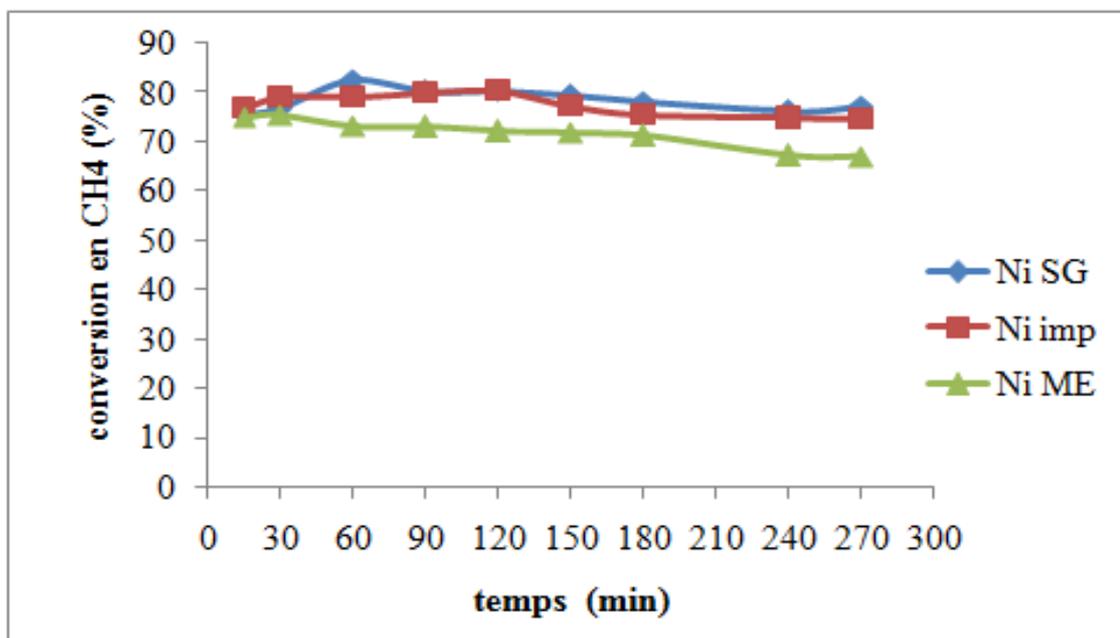


Figure 1 : Evolution de la conversion de CH₄ en fonction du temps de catalyseur Ni/Al₂O₃ préparé par la méthode sol-gel (SG), l'imprégnation (imp) et la méthode microémulsion (ME).

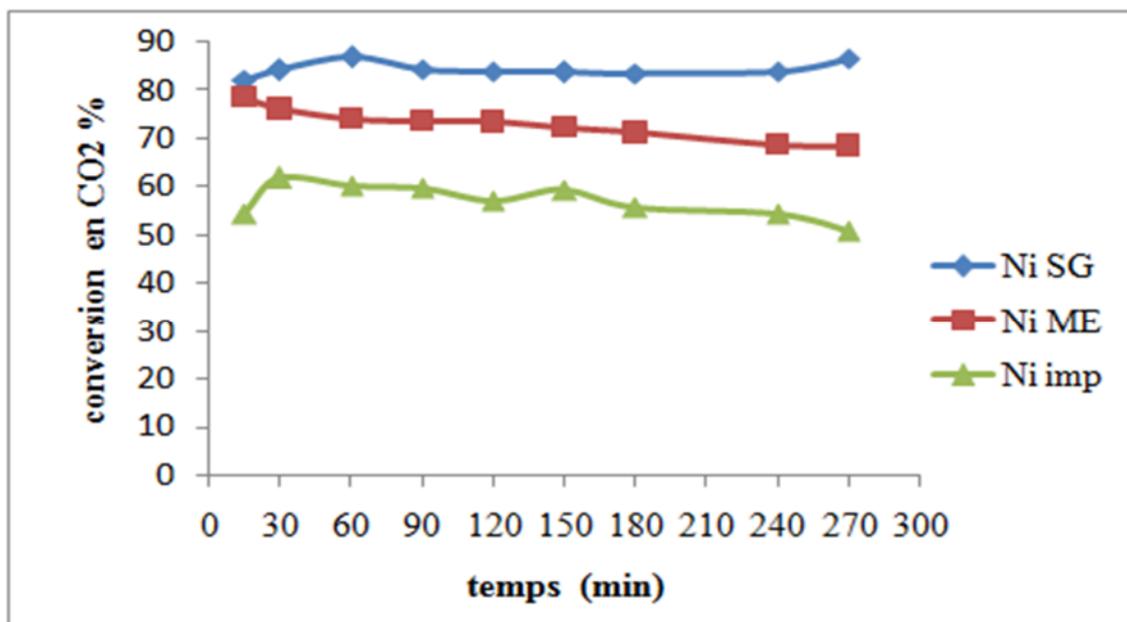


Figure 2 : Evolution de la conversion de CO₂ en fonction du temps de catalyseur Ni/Al₂O₃ préparé par la méthode sol-gel (SG), l'imprégnation (imp) et la méthode microémulsion (ME).

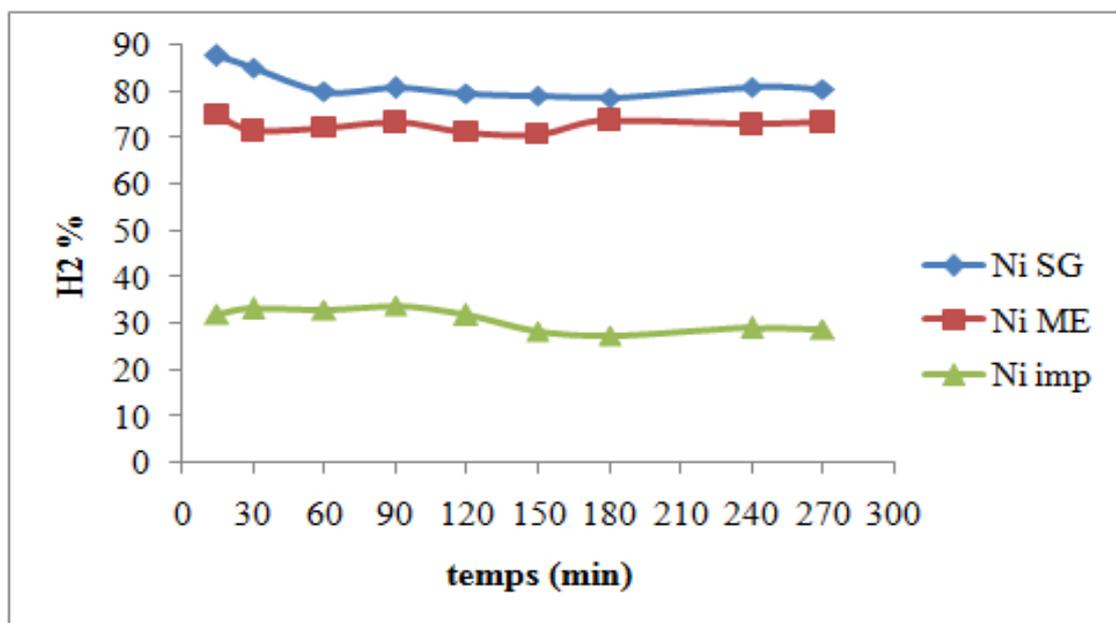


Figure 3 : Evolution des sélectivités en H₂ en fonction de temps de catalyseur Ni/Al₂O₃ préparé par la méthode microémulsion (ME), la méthode sol-gel et l'imprégnation (imp).

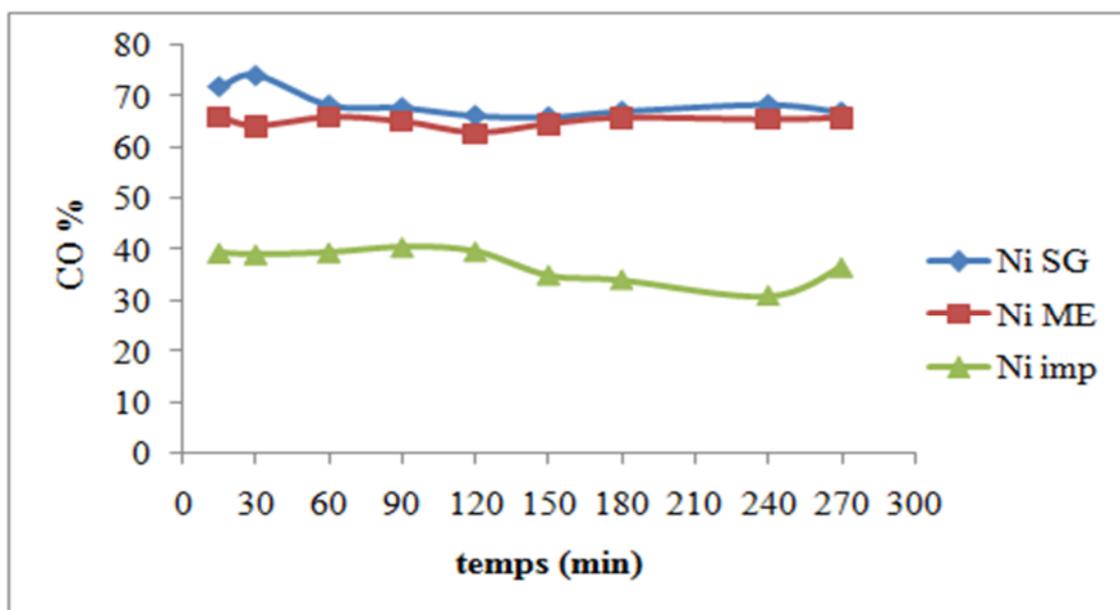


Figure 4 : Evolution des sélectivités en CO en fonction de temps pour le catalyseur Ni/Al₂O₃ préparé par la méthode microémulsion (ME), la méthode sol-gel et l'imprégnation (imp).

En revanche, pour le catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation sèche, la contribution des deux réactions citées précédemment ne peut être exclue à cause du dépôt de coke relativement important et de l'écart observé entre les valeurs des rapports conversion. (CH₄/CO₂) et H₂/CO et la valeur théorique. La formation d'un taux élevé de carbone indiqué par le bilan carbone (tableau 1) dans le cas de catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation pourrait être due au nickel présent avec un taux important, comme indiqué par les résultats de la DRX, à la surface de support qui s'agglomère au cours de la réaction pour former des particules de taille importante favorisant ainsi la formation de carbone. Zhigang Hao et coll [16] ont étudié l'effet de la teneur en Nickel des catalyseurs aérogel préparés par la méthode sol-gel sur l'activité et la sélectivité de la réaction de reformage sec du méthane par le CO₂ et le meilleur résultat est obtenu avec le catalyseur à 10 % en Nickel.

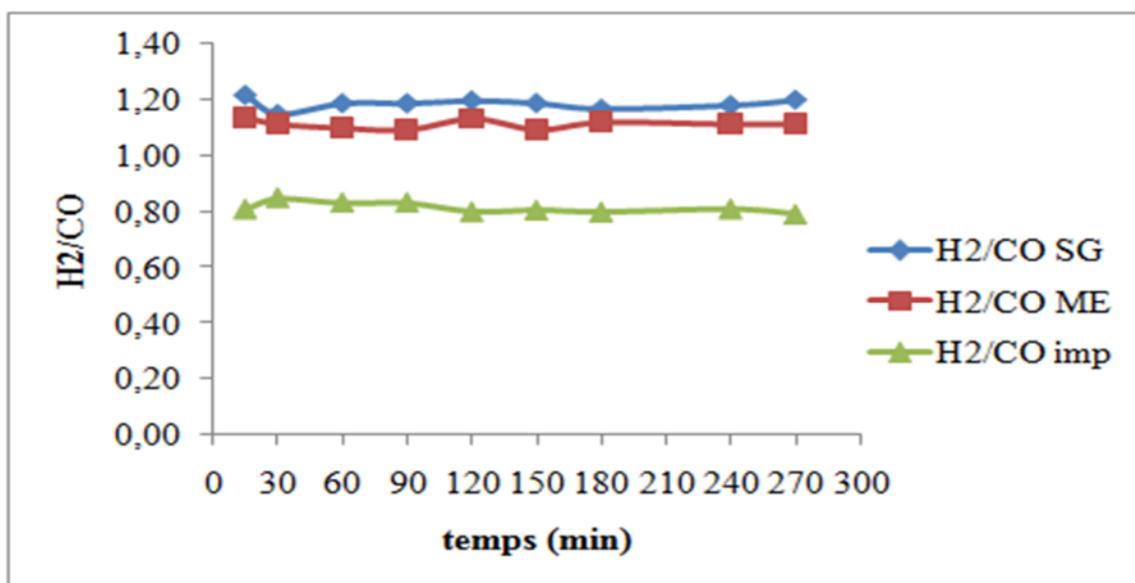


Figure 5 : Evolution de rapport H₂/CO en fonction de temps de catalyseur Ni/Al₂O₃ préparé par la méthode sol-gel (SG), l'imprégnation (imp) et la méthode microémulsion (ME).

Dans le même contexte, ces auteurs ont comparé les performances catalytiques de ce dernier par rapport au catalyseur synthétisé par l'imprégnation et ont trouvé que le catalyseur aérogel à 10 % en Ni est plus actif, plus sélectif et plus stable (pendant 48h de temps) que le catalyseur préparé par imprégnation cela est dû aux fortes interactions entre le Nickel et Al₂O₃, conduisant ainsi à la formation de la structure stable NiAl₂O₄ comme elle apparaît en DRX où les particules de nickel métalliques, obtenues après réduction, sont fines et bien dispersées dans le système catalytique. Cela confirme qu'une bonne dispersion de la phase active contribue largement à l'amélioration de l'activité catalytique en RMC avec une faible formation de carbone. N.Salhi et coll[18] ont étudié l'effet de rapport Ni/Al sur la structure spinelle de NiAl₂O₄ et l'ont suggéré comme un facteur important lié à la formation de petites particules métalliques présentant de bonnes performances catalytiques en limitant la formation de coke dans la réaction de reformage à sec du méthane pour produire les gaz de synthèse.

A partir de ces résultats nous pouvons conclure que les bonnes performances catalytiques de catalyseurs préparés par microémulsion et sol-gel sont liées à la forte interaction entre Ni et Al₂O₃ qui conduit à la formation de la structure stable NiAl₂O₄ où les particules de nickel métalliques, obtenues après réduction, sont fines et bien dispersées dans le système catalytique.

II.2. Etude de la stabilité

Pour une meilleure comparaison entre nos différents catalyseurs, nous avons étudié la stabilité de leurs performances catalytiques dans le temps pendant 6h et 24h. Les résultats sont donnés dans le tableau 1 et représentés par les figures (1.2).(3.4).(5.6).

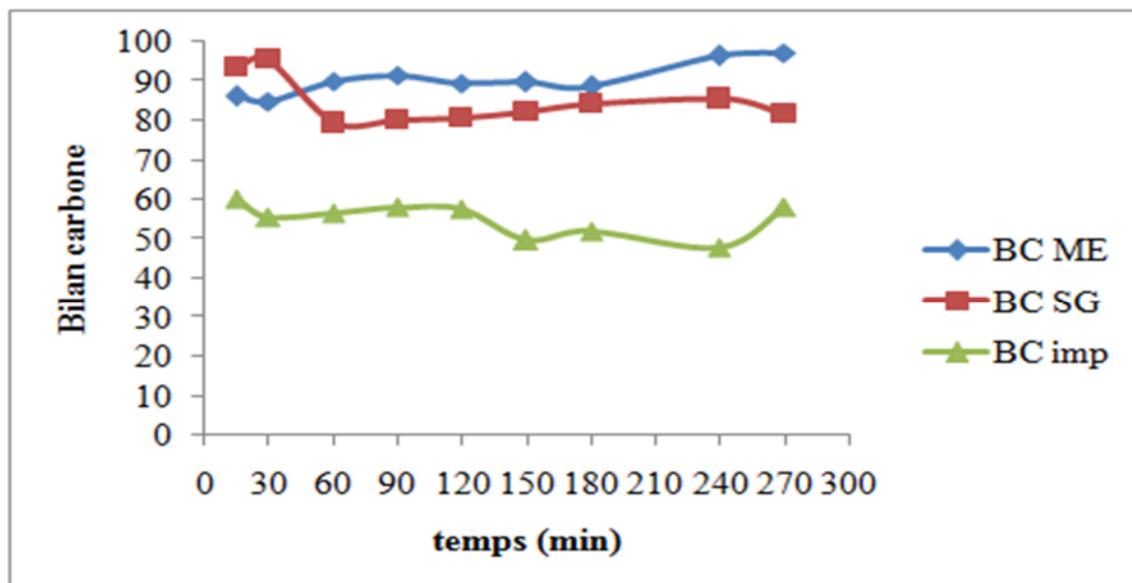


Figure 6 : Evolution de bilan de carbone en fonction du temps de catalyseur Ni/Al₂O₃ préparé par la méthode sol-gel (SG), l'imprégnation (imp) et la méthode microémulsion (ME).

Les catalyseurs préparés par les deux méthodes : sol-gel et microémulsion sont stables durant 6h et 24h de temps de réaction. Leurs rendements en CO et H₂ restent de même stables durant le test. Leur stabilité diminue légèrement après 24h de test mais elle n'est pas significative. Par contre le catalyseur préparé par imprégnation se désactive après 24h de temps de réaction et son activité chute de 10%. Les conversions en CO₂ et CH₄ passent de 80 % et 58% à 70 % et 48% respectivement. Les bonnes performances catalytiques en terme d'activité, sélectivité et stabilité des deux catalyseurs préparés par sol-gel et microémulsion est dû aux fortes interactions entre le Nickel et Al₂O₃, conduisant ainsi à la formation de la structure stable NiAl₂O₄ où les particules de nickel métalliques, obtenues après réduction, sont fines et bien dispersées dans le système catalytique. Cela confirme qu'une bonne dispersion de la phase active contribue largement à l'amélioration de l'activité catalytique en RMC avec une faible formation de carbone. R. Lamber et coll [19,20] ont montré que la formation de la structure spinelle dans le cas des catalyseurs Ni-Al₂O₃ limite la formation de carbone et augmente la stabilité des catalyseurs en reformage sec de méthane.

Références bibliographiques

[1] J. Ed. Regalbuto, science and engineering 52 (2007)297 -318

- [2] V. Calvino-Casilda, R. Martin-Aranda , Appl. Catal. A 303(2006)121-130
- [3] A. Jasik, R. Wojcieszak , Catal. A , 242 (2005)81-90
- [4] J. et R. Paris, « Les composés oxygénés des éléments de transition à l'état solide » , Colloque du CNRS (1964)100
- [5] M. Bolognini, F. Cavani , Catal. Today 75 (2002) 103-111
- [6] E. F. Vansant, P. Van Der Voort , Stud. Surf. Sci. et Catal 93(1995)
- [7] J. C. Bernier , Powd. Met. Int 18(1986)164-168
- [8] I. Capek, Advances in Colloid and Interface Science 110 (2004) 49-74
- [9] M. Jayne Lawrence ,Gareth D. Rees ,Advanced Drug Delivery Reviews 45(2000)89-121
- [10] P. K. Gallagher, D. W. Johnson, J.Catal 21(1977)277-282
- [11] P. K. Gallaher , D. W. Johnson , Thermochim. Acta 4(1972)283-289
- [12] W. S. Clabaugh, E. M. Swiggard ,J. Res. Nat. Bur. Std 56(1956)289
- [13] Y. Tanaka, T. Takeguchi, Appl. Catal. A 279 (2005) 59-66
- [14] Campanati, M., Fornasari, G, Catalysis Today 77(2003)299-314
- [15] G. W Scherer , Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988)77-92
- [16] Zhigang Hao , Qingshan Zhu, fuel processing technology 90(2009)131-121
- [17] G. Garbarino , C.Wang , Applied Catalysis B: Environmental 174 (2015) 21–34
- [18] N. Salhi, A. Boulahouache , J.Soc.Alger.Chim20 (2010)121-131
- [19] R. Lamber, G. Schulz-Ekloff; Surf. Sci. 258 (1991) 107–118.
- [20] R. Lamber, G. Schulz-Ekloff; J. Catal. 146 (1994) 601–607.

Conclusion Générale

Nous avons synthétisé un catalyseur à 10 % de charge en Nickel supportés par Al_2O_3 avec trois techniques de préparation différentes : la méthode microémulsion, la méthode sol-gel et l'imprégnation.

L'analyse chimique par fluorescence X des catalyseurs après calcination à 800°C et 900°C , montre que la composition réelle est très proche de la composition théorique. Ceci montre les bonnes conditions de préparation des catalyseurs.

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons de catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinés à 800°C et 900°C , montrent la présence de deux structures $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et NiO qui apparaissent dans le cas de catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation. Par contre, dans le cas des catalyseurs préparés par les deux méthodes : sol-gel et la microémulsion, nous constatons l'apparition de la structure spinelle NiAl_2O_4 pure, ce qui suggère que les atomes de Nickel ont été combinés avec les atomes du support Al_2O_3 pour former la phase spinelle NiAl_2O_4 .

Les micrographies MEB de catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, préparé par la méthode d'imprégnation calciné à différentes températures (800°C et 900°C) montre la formation d'agglomérats de forme et de tailles différentes. Cette formation est accentuée avec la température de calcination, cela pourrait être dû à la croissance et le frittage des particules à haute température. Pour les catalyseurs préparé par la méthode sol-gel et la microémulsion, l'analyse montre la formation des plaques d'agglomérats de forme irrégulières avec des particules micrométriques de l'oxyde de Nickel bien dispersées dans leur surface. En outre la bonne interaction entre l'oxyde de Nickel et Al_2O_3 conduit à la cristallisation d'une nouvelle structure spinelle NiAl_2O_4 comme il été observé par la DRX, ce qui donne une morphologie complètement différente de celle de catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation.

L'étude de l'effet de la méthode de préparation sur l'activité catalytique a révélé que le catalyseur préparé par la méthode microémulsion et celui préparé par la méthode sol-gel présente des meilleures performances catalytiques en terme d'activité, rendement et stabilité par rapport à leur homologue préparé par la méthode d'imprégnation. Les bonnes performances catalytiques de ces deux catalyseurs préparés par sol-gel et microémulsion sont

dû aux fortes interactions entre le Nickel et Al_2O_3 , conduisant ainsi à la formation de la structure stable NiAl_2O_4 où les particules de nickel métalliques, obtenues après réduction, sont fines et bien dispersées dans le système catalytique. Cela confirme qu'une bonne dispersion de la phase active contribue largement à l'amélioration de l'activité catalytique en RMC avec une faible formation de carbone.

Résumé

L'objectif de ce travail de mémoire est d'étudier les propriétés catalytiques d'une série de trois catalyseurs à base de Nickel supportés par l'Alumine et synthétisés en utilisant les trois techniques de préparation suivantes : l'imprégnation, sol-gel et la microémulsion dans la réaction de reformage sec du méthane pour produire le gaz de synthèse.

Nos solides ont été caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques d'analyse. La teneur en Nickel fixée en pourcentage de NiO dans nos catalyseurs est confirmée par l'analyse par FX. L'analyse par DRX a montré, pour les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel et la méthode de microémulsion, la formation de la structure spinelle NiAl_2O_4 pure, qui apparaît à 800°C et qui explique les fortes interactions entre la phase active NiO et le support de catalyseur. Dans le cas de catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation nous avons remarqué la présence des deux phases l'oxyde NiO et Al_2O_3 . l'analyse par la MEB a montré des morphologies complètement différentes entre les surfaces des catalyseurs préparés par les méthodes sol-gel et microémulsion et celle de catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation. Dans le cas de catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparé par l'imprégnation, des agglomérats de forme et de tailles différentes ont été formés, Cependant, Pour les catalyseurs préparé par la méthode sol-gel et la microémulsion, l'analyse a montré la formation des plaques d'agglomérats de forme irrégulières avec des particules micrométriques de l'oxyde de Nickel. L'étude de la réactivité des catalyseurs préparés par les deux méthodes sol-gel et microémulsion présentent de meilleurs performances catalytiques en terme d'activité, rendement en H_2 et CO et sélectivité par rapport au catalyseur préparé par l'imprégnation, cela est du à la bonne dispersion de la phase active NiO dans le support, résultat des fortes interactions entre la phase active NiO et le support de catalyseur.

Abstract

The objective of this working memory is to study the catalytic properties of a series of three Nickel-based catalysts supported by alumina and synthesized using the following three preparation techniques: impregnation, sol-gel and the microemulsion, in the dry reforming reaction of methane to produce synthesis gas. Our solids were characterized by different physico-chemical methods of analysis. The nickel content fixed percentage of NiO in our catalysts is confirmed by the analysis by FX. The XRD showed, for the catalysts prepared by the sol-gel method and the microemulsion method, the formation of the pure spinel NiAl_2O_4 , which appears at 800°C and which explains the strong interactions between the active phase NiO and the catalyst support. In the case of catalyst prepared by the impregnation method we noticed the presence of two phases NiO and Al_2O_3 oxide. the SEM analysis showed completely different morphologies between the surfaces of the catalysts prepared by sol-gel and microemulsion methods and the catalyst prepared by the impregnation method. In the case of $\text{Ni} / \text{Al}_2\text{O}_3$ prepared by the impregnation, agglomerates of different shapes and sizes have been formed, however, for the catalysts prepared by the sol-gel method and the microemulsion, the analysis showed the formation of irregularly shaped agglomerates plates with micrometric particles of nickel oxide. Study of the reactivity of the catalysts prepared by the two methods sol-gel and microemulsion have better catalytic performances in terms of activity, yield of H_2 and CO and selectivity relative to the catalyst prepared by impregnation, this is due to the good dispersion of the active phase NiO in the support, result of the strong interactions between the active phase and the NiO catalyst support.

