

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU



FACULTE DE SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse de Doctorat Es Sciences

SPECIALITE : CHIMIE

OPTION : Chimie des Matériaux

Présenté par : YAHY Nora Ep AGHRI

Thème :

**PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS A
BASE DE NICKEL – REACTIVITE CATALYTIQUE EN REFORMAGE
SEC DU METHANE.**

Soutenu le : 04/07/2019, devant le jury composé de :

Mr R. MOUSSAOUI	Professeur	U.M.M.T.O Tizi Ouzou	Président
Mme N. SALHI	Professeur	U.S.D.B. Blida	Examinatrice
Mr A. CHAOUCHI	Professeur	U.M.M.T.O Tizi Ouzou	Examinateur
Mr A. SOUALAH	Professeur	U.A.M.B. Bejaia	Examinateur
Mme O. BENLOUNES	Maître de Conférences A	U.M.M.T.O Tizi-Ouzou	Examinatrice
Mme K. KOUACHI	Maître de Conférences A	U.A.M.B Bejaia	Rapporteur

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

✚ Mes très chers parents,

✚ Mon Mari et Mes rayons de soleil Anis et Neila.

✚ A toute ma famille.

Remerciements

Ce travail a été réalisé en étroite collaboration entre le laboratoire de Chimie Appliqué et Génie Chimique **CAGC** de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et le laboratoire de la Conception Moléculaire des catalyseurs hétérogènes à l'Institut de Catalyse et de Pétrochimie **ICP** (CSIC-Madrid).

Au terme de ce travail, je tiens à remercier toutes celles et tout ceux qui ont participé à sa réalisation.

Je voudrais tout d'abord remercier **Mr Tezkratt Saïd**, Maître de conférence à l'UMMTO de m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'avoir mis à ma disposition tous les produits et matériels nécessaires pour la préparation de mes catalyseurs.

Je tiens également à remercier le Professeur **Inmaculada Rodriguez Ramos**, Directeur de l'unité de recherche «Conception Moléculaire des catalyseurs hétérogènes » à l'institut de catalyse et de pétrochimie (ICP-Madrid) pour m'avoir accueillie au sein de son groupe de recherche, de la qualité de sa collaboration, de sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements. Ma gratitude s'adresse aussi au Professeur Antonio Guerrero Ruiz pour son aide et ses encouragements.

Mes remerciements vont à mon encadreur Madame **Kouachi Kahina**, Maître de conférences à l'Université Abderrahmane Mira de Bejaia pour avoir accepté de diriger ce travail. Je la remercie surtout pour m'avoir aidé, soutenue et encouragée durant les moments délicats que j'ai rencontrés durant la préparation de cette thèse.

Je voudrais remercier chaleureusement Monsieur **Moussaoui Ramdane**, Professeur à l'UMMTO pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury.

Je suis très honoré par la présence de Madame **Salhi Nassima**, professeur à l'université de Blida 1, de Monsieur **Soualah Ahcen**, professeur à l'université de Bejaia, de Madame **Benlounes Ouerda**, Maître de conférences à l'UMMTO, de Monsieur

Chaouchi Ahcen, professeur à l'UMMTO; et je les remercie pour avoir accepté de siéger dans ce jury.

J'exprime ma reconnaissance et toute ma sympathie à l'ensemble de l'équipe de laboratoire de la Conception Moléculaire des catalyseurs hétérogènes à l'Institut de Catalyse et de Pétrochimie ICP: permanents, chercheurs, étudiants, techniciens et personnel administratif qui ont su créer et maintenir autour de moi une excellente ambiance de travail avec beaucoup d'amabilité que j'ai fortement appréciée durant mes séjours.

J'adresse mes vifs remerciements à hanane Akram, Cecillia Mateos Pedrero, Belén Bachiller Baeza ; Miguel Angel Soria, Esteban Gallegos-Suárez, María Soria Sanchez, Ikkour kahina, Salem Djamila : merci pour votre soutien, vos conseils et votre aide.

Un grand merci à mes amis (es) et collègues de l'université de TIZI-OUZOU, de l'université de BOUIRA et de l'université de BLIDA 1 pour leur aide et leur soutien et pour tous les moments inoubliables passés ensemble.

Je remercie énormément ma famille sans laquelle je ne serais pas arrivée à atteindre mon objectif.

J'en oublie certainement. J'ose espérer qu'ils me pardonneront.

Liste des symboles et abréviations

CO₂ : dioxyde de carbone	ME : microémulsion
DRX : diffraction des rayons X	DM : débitmètre massique
MEB : microscope électronique à balayage	T : température (°C)
MET : microscope électronique à transmission	CTAB : Bromure d'hexadécyltriméthylammonium
EDX : spectroscopie dispersive de Rayons X	θ : angle de Bragg
ATG : analyse thermogravimétrique	kV : Kilo Volt
XPS : spectroscopie photoélectronique de rayon X	eV, keV : électron volt
RTP : réduction à température programmée	keV : Kilo électron volt
GN : gaz naturel	mg : milligramme
S : support LaO ₃ (La) ou CeO ₂ (Ce)	ml : millilitre
X : méthode de préparation	g : gramme
La₂O₃ : oxyde de lanthane	nm : nanomètre
CeO₂ : dioxyde de cérium	µm : micromètre
NiO : oxyde de nickel	atm : atmosphère
La₂NiO₄ : spinelle	P : pression
LaNiO₃ : pérovskite	Déb : débit
NTC : nanotubes de carbone	D : désactivation
AT : auto-combustion	Tr : température de réaction
IMP : imprégnation	Tréd : température de réduction
SG : sol gel	tr : temps de réaction (mn)
CP : coprécipitation	TC : température de calcination

Liste des Figures

Chapitre I. Revue Bibliographique

Figure I.1 Mode de préparation par microémulsion: (a) mélange de deux microémulsions; (b) ajout direct de l'agent précipitant (ou réducteur) à la microémulsion.....	7
Figure I.2 Volume de gaz naturel brûlé en 2011	9
Figure I.3 Répartition des réserves mondiales de gaz naturel par continent.....	10
Figure I.4 Domaines de températures de réaction favorisant les principales réactions secondaires pendant le procédé de reformage sec du méthane.....	13
Figure I.5 Effet de la température et de la pression sur la décomposition du méthane (a) et la réaction de Boudouard (b)	19
Figure I.6 Etapes de reformage de CH ₄ sur des catalyseurs à base de nickel.....	24
Figure I.7a Mécanisme de reformage sec du méthane à basse température en présence du catalyseur Ni/ZrLa.....	25
Figure I.7b Mécanisme de reformage sec du méthane à basse température en présence du catalyseur Ni/Ca-ZrLa.....	26
Figure I.8 Cycle catalytique des réactions élémentaires en réaction de reformage sec du méthane.....	26

Chapitre II. Synthèse et Techniques de caractérisation des catalyseurs

Figure II.1 Préparation des catalyseurs par imprégnation (IMP).....	33
Figure II.2 Préparation des catalyseurs par sol-gel (SG).....	34
Figure II.3 Préparation des catalyseurs par microémulsion (ME).....	35
Figure II.4 Préparation des catalyseurs par Auto-combustion (AT).....	36
Figure II.5 Principe de fonctionnement du diffractomètre Siemens en mode $\theta/2$...	39
Figure II.6 Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage..	41
Figure II.7 Principe de fonctionnement de la spectroscopie (XPS).....	43
Figure II.8 Schéma du montage de la réduction à température programmée (RTP).....	44
Figure II.9 Schéma du montage d'analyse thermogravimétrique (ATG).....	45
Figure II.10 Montage de test catalytique.....	46

Chapitre III. Caractérisation et Réactivité des catalyseurs Ni-La X

Figure III.1	Profils RTP des catalyseurs Ni-La X.....	52
Figure III.2	Diffractionogrammes des catalyseurs Ni-La X calcinés à 700°C.....	54
Figure III.3	Diffractionogrammes des catalyseurs Ni-La X après réduction.....	55
Figure III.4	Spectres XPS général des catalyseurs Ni-La X (X : IMP, SG, AT, ME) après calcination à 700°C.....	57
Figure III.5	Spectres XPS « La 3d » des catalyseurs Ni-La X (X : IMP, SG, AT, ME) après calcination à 700°C	58
Figure III.6	Spectre XPS du Lanthane.....	58
Figure III.7	Micrographie MEB des catalyseurs Ni-La X (X : IMP (a) ; SG (b) ; ME (c) ; AT(d)).....	59
Figure III.8	Enthalpies libres en fonction de la température pour les réactions les plus significatives ayant lieu durant la réaction de reformage du méthane. Les courbes indiquées en symboles ouverts sont relatives aux réactions de formation du carbone	61
Figure III.9a	Conversion en CH ₄ , CO ₂ en fonction de la température de réaction (Données thermodynamiques).....	62
Figure III.9b	Activité en CH ₄ , CO ₂ et productivité en CO, H ₂ et H ₂ O en fonction de la température de réaction (Données thermodynamiques).....	63
Figure III.10	Conversion en CH ₄ (a) et CO ₂ (b) en fonction du temps des catalyseurs Ni-La X. [CH ₄ /CO ₂ /He = 1/1/8 ; T _c = 700°C ; Tréd = 600°C, Tréa = 600°C pendant 6 h]	64
Figure III.11	Rendement en CO (a) et H ₂ (b) en fonction du temps des catalyseurs Ni-La X. [CH ₄ /CO ₂ /He = 1/1/8 ; T _c = 700°C ; Tréd = 600°C, Tréa = 600°C pendant 6 h]	65
Figure III.12	Effet de la température de réaction sur les taux de conversions en CH ₄ et CO ₂ (a) et rendement en CO et H ₂ (b) pour les catalyseurs Ni-La X.....	68
Figure III.13	Variation des constantes d'équilibre pour les réactions les plus significatives ayant lieu durant la réaction de reformage du méthane (I, II, III et IV et V) en fonction de la température	70

Figure III.14 Conversion en CH ₄ (a) et CO ₂ (%) (b) en fonction du temps des catalyseurs Ni-La X [CH ₄ /CO ₂ /He = (1/1/8) ; T _c = 700°C ; Tréd = 600°C, Tréa = 600°C pendant 12 h]	71
Figure III.15 Rendement en CO (a) et H ₂ (b) en fonctions du temps des catalyseurs Ni-La X [CH ₄ /CO ₂ /He = 1/1/8 ; T _c = 700°C ; Tréd = 600°C, Tréa = 600°C pendant 12h]	71
Figure III. 16 Désactivation en fonction du temps du catalyseur Ni-La IMP.....	73
Figure III.17 Diffractogrammes des catalyseurs Ni-La X après 12 heures sous flux réactionnelle à 600°C.....	75
Figure III.18 Mécanisme réactionnel proposé par Vaso A. Tsipouriari (S : surface du nickel)....	77
Figure III.19 Clichés MEB des catalyseurs Ni –La AT (a), Ni –La SG (b) et Ni –La IMP (c) après 12 h sous flux réactionnel [CH ₄ /CO ₂ /He = 1/1/8 ; T _c = 700°C ; Tréd = 600°C, Tréa = 600°C]	78
Figure III.20 Analyse TG du catalyseur Ni-La AT après 12 h de réaction.....	78
Figure III.21 Clichés MET des catalyseurs Ni-La AT(a) et Ni-La IMP (b) après 12 heures de test.....	80

Chapitre IV. Caractérisation et Réactivité des catalyseurs Ni-Ce X

Figure IV.1 Profils RTP des catalyseurs Ni-Ce X calcinés à 700°C.).....	86
Figure IV.2 Analyse DRX des catalyseurs Ni-Ce X calcinés avant RTP.....	87
Figure IV.3 Analyse DRX des catalyseurs Ni-Ce X après RTP	89
Figure IV.4 Spectres XPS général des catalyseurs Ni-Ce X après calcination à 700°C.....	91
Figure IV.5 Spectres XPS (Ce 3d, Ni 2p _{3/2} et O1s) du catalyseur Ni-Ce AT après calcination à 700°C.	92
Figure IV.6 Micrographie des catalyseurs Ni-Ce X (a : IMP ; b : SG, c : ME, d : AT)	93
Figure IV.7 Conversion en CH ₄ (a) et CO ₂ (b) en fonction du temps des catalyseurs Ni-Ce X. [CH ₄ /CO ₂ /He = 1/1/8 ; T _c = 700°C ; Tréd = 600°C, Tréa = 600°C pendant 6h.....	94
Figure IV.8 Rendement en CO (a) et H ₂ (b) des catalyseurs Ni-Ce X [CH ₄ /CO ₂ /He = 1/1/8 ; T _c = 700°C ; Tréd = 600°C, Tréa = 600°C pendant 6 h].....	94

Figure IV.9 Influence de la température de réaction sur la conversion (%) en CH ₄ et CO ₂ (a), et le rendement (%) en CO et H ₂ (b) du catalyseur Ni-Ce SG [CH ₄ /CO ₂ /He = 1/1/8] ; T _c = 700°C ; Tréd = 600°C]	97
Figure IV.10 Influence de la température de réaction sur la conversion en CH ₄ et CO ₂ , et le rendement en CO et H ₂ du catalyseur Ni-Ce AT [CH ₄ /CO ₂ /He = 1/1/8 ; T _c = 700°C ; Tréd = 600°C]	98
Figure IV.11 Conversion en CH ₄ et CO ₂ , et rendement en CO et H ₂ en fonction du temps des catalyseurs Ni-Ce SG et Ni-Ce AT [CH ₄ /CO ₂ /He = 1/1/8, Tr = 600° C, T _c = 700° C]	100
Figure IV.12 Taux de désactivation du catalyseur Ni-Ce AT en fonction du temps.....	102
Figure IV.13 Diffractogrammes RX du catalyseur Ni-Ce AT et Ni-Ce SG. (a) : après calcination à 700°C; (b) : après réaction à 600°C	103
Figure IV.14a Cliché MET des catalyseurs Ni-Ce SG frais (a) et usés (b, c).....	105
Figure IV.14b Cliché MET du catalyseur Ni-Ce AT frais (d) et usés (e, f).....	105
Figure IV.15 Analyse EDX des catalyseurs Ni-Ce SG (a) et Ni-Ce AT (b) usés.....	105
Figure IV.16 Courbe thermogravimétrique des catalyseurs Ni-Ce X (X = SG, AT).....	106

Liste des Tableaux

Chapitre I. Revue Bibliographique

<u>Tableau I.1.</u> Procédés de reformage du méthane.....	11
--	----

Chapitre II. Synthèse et caractérisation des catalyseurs

<u>Tableau II.1</u> Produits utilisés.....	32
---	----

<u>Tableau II.2</u> Temps de rétention de chaque gaz analysé.....	48
--	----

<u>Tableau II.3</u> Valeurs des Fr(i) des produits et des réactifs.....	48
--	----

Chapitre III. Caractérisation et Réactivité des catalyseurs Ni-La X

<u>Tableau III.1</u> Teneur réelle des catalyseurs 15% Ni/La ₂ O ₃	50
---	----

<u>Tableau III.2</u> Surfaces spécifiques des catalyseurs Ni-La X	50
--	----

<u>Tableau III.3</u> Taille moyenne des cristallites des catalyseurs Ni-La X calcinés à 700°.....	55
--	----

<u>Tableau III.4</u> Taille moyenne des cristallites des catalyseurs Ni-La X réduits.....	56
--	----

<u>Tableau III.5</u> Condition opératoires.....	64
--	----

<u>Tableau III.6</u> Performances des catalyseurs Ni-La X en fonction de la méthode de préparation [CH ₄ /CO ₂ /He = 1/1/8 ; T _c = 700°C ; T _{réd} = 600°C ; T _{réa} = 600°C pendant 6 h].....	65
--	----

<u>Tableau III.7</u> Variation des performances catalytique en fonction de la température de réaction des catalyseurs Ni-La X [CH ₄ /CO ₂ /He = 1/1/8 ; débit total = 100 mL.min ⁻¹ ; 100 mg en catalyseur ; T _c = 700°C ; T _{réd} = 600°C]	69
---	----

<u>Tableau III.8</u> Variation des performances catalytique en fonction de temps des catalyseurs Ni-La X [CH ₄ /CO ₂ /He = (1/1/8) ; T _c = 700°C ; T _{réd} = 600°C, T _{réa} = 600°C après 12 h]	72
---	----

<u>Tableau III.9</u> Désactivation en fonction du temps du catalyseur Ni-La IMP. [CH ₄ /CO ₂ /He = 1/1/8 ; T _c = 700°C ; T _{réd} = 600°C, T _{réa} = 600°C].....	74
---	----

<u>Tableau III.10</u> Phases cristallines identifiées par DRX des catalyseurs Ni-La X après 12h de test à 600°C.	75
--	----

Chapitre IV. Caractérisation et Réactivité des catalyseurs Ni-Ce X

<u>Tableau IV.1</u> Teneur réelle (% massique) des catalyseurs 15%Ni/CeO ₂ calcinés à 700°C.....	85
<u>Tableau IV.2</u> Surfaces spécifiques des catalyseurs Ni-Ce X calcinés à 700°C.....	85
<u>Tableau IV.3</u> Taille moyenne des particules (nm) calculée par DRX des catalyseurs Ni-Ce X après calcination à 700°C	88
<u>Tableau IV.4</u> Taille moyenne des particules de nickel (nm) calculée par DRX des catalyseurs Ni-Ce X après réduction à température programmée (RTP).....	89
<u>Tableau IV.5</u> Energie de liaison (eV) des éléments de surface en catalyseurs Ni-Ce X	90
<u>Tableau IV.6</u> Concentration atomique (%) à la surface et rapport Ce/Ni des catalyseurs Ni-Ce X.....	92
<u>Tableau IV.7</u> Variation des performances catalytiques (après la première injection :7mn) des catalyseur Ni-Ce X. [CH ₄ /CO ₂ /He = 1/1/8 ; T _c = 700°C ; Tréd = 600°C, Tréa = 600°C]	95
<u>Tableau IV.8</u> Variation des performances catalytiques en fonction de la méthode de préparation du catalyseur Ni-Ce X après 6 h de réaction. [CH ₄ /CO ₂ /He = 1/1/8) ; T _c = 700°C ; Tréd = 600°C, Tréa = 600°]	97
<u>Tableau IV.9</u> Influence de la température sur l'activité des catalyseurs Ni-Ce X en reformage à sec du méthane [CH ₄ /CO ₂ /He = 1/1/8 ; T _c = 700°C ; Tréd = 600.....	99
<u>Tableau IV.10</u> Variation des performances catalytiques en fonction de la méthode de préparation du catalyseur Ni-Ce X après 12h de réaction. [CH ₄ /CO ₂ /He = 1/1/8; T _c = 700°C; Tréd = 600°C, Tréa = 600°C].....	101
<u>Tableau IV.11</u> Désactivation du catalyseur Ni-Ce AT en fonction du temps [CH ₄ /CO ₂ /He = 1/1/8; T _c = 700°C; Tréd = 600°C, Tréa = 600°C].....	102
<u>Tableau IV.12</u> Fraction atomique mesurée par analyse EDX des catalyseurs Ni-Ce AT et Ni-Ce SG usés (après 12 h de réaction).....	105
<u>Tableau IV.13</u> Variation des performances catalytique en fonction de temps du catalyseur Ni-S SG (S = La, Ce) [CH ₄ /CO ₂ /He = 1/1/8 ; T _c = 700°C ; Tred = 600°C ; Tr = 600°C ; tr = 12 h].....	107

SOMMAIRE

Chapitre I. Revue Bibliographique

I. Préparation des catalyseurs métalliques supportés.....	4
I.1. Généralités sur les supports.....	4
I.1.1. Propriétés des supports.....	4
I.1.2. Nature du support	4
I.2. Méthodes de préparation des catalyseurs.....	4
I.2.1. Imprégnation	5
I.2.2. So-gel.....	5
I.2.3. Microémulsion.....	6
I.2.4. Auto-combustion (Explosion).....	7
I.2.5. Hydrothermale.....	8
I.3. Activation du catalyseur.....	8
II. Les différentes voies de transformation du méthane.....	8
II.1. Introduction.....	8
II.2. Valorisation du méthane.....	10
II.2.1. Vaporeformage du méthane.....	11
II.2.2. Oxydation partielle du méthane	11
II.2.3. Reformage sec du méthane.....	12
III. Etude de la réaction de reformage sec du méthane.....	12
III.1. Thermodynamique de la réaction.....	12
III.2. Catalyseurs du reformage sec du méthane.....	13
III.2.1. Nature du métal.....	13
III.1.2. Rôle du support.....	15
III.1.3. Rôle du promoteur	16
III.3. Origine de la désactivation des catalyseurs de reformage du méthane.....	18
III.3.1. Dépôt de coke.....	18
III.3.2. Empoisonnement des sites actifs.....	20
III.3.3. Frittage.....	20
III.3.4. Transformation de phase.....	22
III.4. Mécanisme réactionnel de reformage du méthane.....	22
Références bibliographiques.....	26

Chapitre II. Synthèse et techniques de caractérisation des catalyseurs

I. Préparation des catalyseurs.....	31
I.1. Préparation des catalyseurs par imprégnation (IMP).....	32
I.2. Préparation des catalyseurs par sol-gel (SG).....	33
I.3. Préparation des catalyseurs par microémulsion (ME).....	34
I.4. Préparation des catalyseurs par auto-combustion (AT).....	35
II. Techniques de caractérisation physico-chimique des catalyseurs.....	37
II.1. Fluorescence X	37
II.2. Méthode BRUNAUER –EMMET-TELLER (BET).....	37
II.3. La diffractométrie des rayons X (DRX).....	38
II.4. Microscope électronique à Balayage (MEB)	40
II.5. Microscopie électronique à transmission (MET)	41
II.6. Spectroscopie Photo électronique à rayonnement X (XPS)	42
II.7. Réduction à température programmée (RTP)	43
II.8. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	45
III. Test de reformage sec du méthane.....	46
III.1. Appareillage du test catalytique.....	46
III.2. Formules calculatoires.....	47
III.3. Temps de rétention de chaque gaz analysé.....	47
III.4. III.4. Facteurs de réponse Fr(i) des gaz analysés.....	48
Références bibliographiques.....	49

Chapitre III Caractérisation et Réactivité des catalyseurs Ni-La X

I. CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES CATALYSEURS.....	50
I.1. Fluorescence X.....	50
I.2. Surface spécifique.....	50
I.3. Réduction à température programmée (RTP).....	51
I.4. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX).....	53
<i>a. DRX des catalyseurs calcinés</i>	<i>53</i>
<i>b. DRX des catalyseurs réduits.....</i>	<i>55</i>
I.5. Analyse par spectrométrie photo électronique X (XPS).....	56
I.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	59
II. REACTIVITE DES CATALYSEURS.....	60

II.1. Données thermodynamique	61
II.2. Effet de la méthode de préparation.....	64
II.3. Effet de la température de réaction.....	67
II.4. Etude de stabilité.....	70
II.5. Estimation de la durée de vie du catalyseur Ni-La IMP.....	73
III. CARACTERISATION DES CATALYSEURS APRES TESTCATALYTIQ.....	74
III.1. Diffraction des rayons X.....	74
III.2. Microscope électronique à balayage (MEB).....	77
III.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	78
III.4. Microscopie électronique à transmission (MET).....	79
IV. Conclusion du chapitre.....	80
Références bibliographiques.....	82

Chapitre IV Caractérisation et Réactivité des catalyseurs Ni-Ce X

I. CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES CATALYSEURS.....	85
I.1. Fluorescence X.....	85
I.2. Mesure de la surface spécifique	85
I.3. Réduction à température programmée (RTP).....	86
I.4. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX).....	87
a. DRX des catalyseurs calcinés avant RTP.....	87
b. DRX des catalyseurs après RTP réduits.....	89
I.5. Analyse par spectrométrie photo électronique X (XPS).....	90
I.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	93
II. REACTIVITES DES CATALYSEURS EN REACTION CH ₄ /CO ₂	94
II.1. Influence de la méthode de préparation sur la réactivité catalytique.....	97
II.2. Influence de la température de réaction sur la réactivité des catalyseurs.....	97
II.3. Etude de stabilité.....	100
II.4. Estimation de la durée de vie des catalyseurs	101
III. CARACTERISATION DES CATALYSEURS APRES REACTION.....	103
III.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	103

III.2. Microscopie électronique couplée à l'EDX.....	104
III.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	106
IV. Comparaison des catalyseurs Ni-Ce et Ni-La préparés par sol gel et auto-combustion.....	107
V. Conclusion du chapitre.....	108
Références bibliographiques	110

La catalyse occupe une place importante dans le monde industriel dans divers domaines tels que la production d'énergie, la synthèse de produits chimiques et la protection de l'environnement. Ainsi, près de 80% des réactions chimiques mises en œuvre à l'échelle industrielle nécessitent au minimum une étape catalytique. Dans ce domaine, les catalyseurs hétérogènes sont majoritairement utilisés puisque 80% des procédés catalytiques impliquent des catalyseurs hétérogènes contre 17% de catalyseurs homogènes et 3% de biocatalyseurs.

Le plus souvent, les catalyseurs hétérogènes étudiés sont à base de métaux nobles. Cependant, les contraintes économiques ont stimulé les recherches sur des systèmes à moindre coût comme les catalyseurs à base de métaux de transitions plus particulièrement à base de nickel. Par ailleurs, les performances des catalyseurs sont très sensibles à leur mode de préparation. En effet de nombreuses recherches ont montré que selon la méthode de préparation utilisée, il est possible d'obtenir des systèmes catalytiques de différentes morphologies, des phases de compositions variables, des solides présentant des interactions métal-support plus ou moins importantes. D'autre part, la préparation des catalyseurs hétérogènes se fait généralement par dépôt d'un oxyde ou d'une phase active sur un support en milieu aqueux, pour des raisons économiques et surtout écologiques.

Parmi les réactions utilisant la catalyse hétérogène pour la valorisation du gaz naturel, composé majoritairement du méthane, en gaz de synthèse (mélange H_2 et CO), on trouve la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone. Cette réaction est considérée très prometteuse du fait qu'elle présente un impacte positif sur l'environnement via la conversion des deux gaz à effet de serre (CH_4 et CO_2) en gaz de synthèses [1, 2]. Sur plan industriel cette réaction trouve son intérêt grâce à son rapport CO/H_2 obtenu proche de l'unité, idéal pour la production des produits oxygénés tels que les alcools [3]. De plus, le gaz de synthèse (H_2), est considéré comme le carburant du futur en terme de développement des piles à combustibles, de centrales électriques et de véhicules non polluant [4].

Cependant, le reformage sec du méthane requiert des températures relativement élevées, de ce fait il est impératif de développer des catalyseurs actifs et stables à de plus basses températures possibles. A ce fait plusieurs catalyseurs ont été utilisés, parmi eux ceux à base de nickel qui reste le plus utilisé à cause de sa bonne activité comparable à celle des métaux nobles, sa disponibilité et son prix relativement bas [5]. Toutefois, le problème majeur des catalyseurs à base de nickel est le dépôt de carbone (principal poison

des catalyseurs de reformage), qui influence négativement sur les performances catalytiques.

Actuellement un intérêt particulier est accordé au développement d'un catalyseur à base d'oxyde de lanthane La_2O_3 vu son caractère basique qui rentre dans la suppression du carbone déposé en réaction CH_4/CO_2 [6, 7] et le développement des catalyseurs supportés sur l'oxyde de cérium CeO_2 [8, 9] qui présente une bonne capacité de stockage et /ou de dégazage de l'oxygène [10].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude et la comparaison des performances catalytiques des matériaux à base de nickel supportés sur l'oxyde de lanthane et l'oxyde de cérium dans la réaction de reformage sec du méthane. A ce fait différentes méthodes de préparations ont été utilisées à savoir l'imprégnation, sol-gel, microémulsion et auto-combustion.

Le présent manuscrit est subdivisé en quatre chapitres :

- ↳ Le chapitre I, revue bibliographique, porte sur les généralités sur la préparation des catalyseurs métalliques supportés, les procédés utilisés pour le reformage du méthane, les catalyseurs utilisés ainsi que l'origine de leur désactivation et le mécanisme réactionnel dans le procédé de reformage à sec du méthane.
- ↳ Le chapitre II reporte les protocoles de préparation adoptés pour la synthèse de nos catalyseurs, les techniques de caractérisations physico-chimiques ainsi que la description du test catalytique utilisé relatif au reformage du méthane par le dioxyde de carbone.
- ↳ Les chapitres III et IV exposant respectivement l'étude des systèmes $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ et Ni/CeO_2 préparés par les différentes méthodes. Dans chaque chapitre nous présenterons les résultats des caractérisations physico-chimiques et de la réactivité des catalyseurs en fonction de la méthode de préparation du catalyseur et de la température de réaction. Un test de vieillissement a été réalisé sur les catalyseurs les plus performants. A la fin de chaque chapitre nous exposerons les résultats des caractérisations des catalyseurs après 12h de test sous flux réactionnel.

Références bibliographiques

- [1] H. Arbag. *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 6561-5674.]
- [2] D.A. Wood, C. Nwaoha, B.F. Towler. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 9 (2012) 196-208.
- [3] Z. Taherian, M. Yousefpour, M. Tajally, B. Khoshandam. *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 24811-22822.
- [4] M. Granovskii, I. Dincer, M.A. Rosen. *J. Power. Sources* (2006) 1186-1193.
- [5] M.A.Vasiliades, M.M. Makri, P. Djinović, B. Erjavec, A. Pintar, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B* 197 (2016) 168-183.
- [6] T.H. Nguyen, A. Lamacz, A. Krzton, B. Liszka, G.D. Mariadassou. *Appl. Catal. B* 182 (2016) 385-391.
- [7] X. Li, D. Li, H. Tian, L. Zeng, Z.J. Zhao, J. Gong. *Appl. Catal. B* 202 (2017) 683-694.
- [8] S.S. Kim, S.M. Lee, J.M. Won, H.J. Yang, S.C. Hong. *Chem. Eng. J* 280 (2015) 433-440.
- [9] T. Odedairo, J. Ma, J. Chen, S. Wang, Z. Zhu. *J. Solid State Chemistry* 233 (2016) 166-177.
- [10] H.C. Yao, Y.F.Y. Yao. *J. Catal* 86 (1984) 254-258.

I. Préparation des catalyseurs métalliques supportés

De nos jours, la recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels est un enjeu économique important. Cette recherche est particulièrement orientée vers la préparation de catalyseurs performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité à long terme, activité catalytique élevée, facilité de mise en œuvre et faible coût. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau. Pour cela, différentes méthodes de synthèse des catalyseurs ont fait l'objet de plusieurs publications, ces nombreuses approches témoignent du grand foisonnement que connaît ce domaine. Ci-après, une brève description des différentes méthodes et approches adoptées à cet effet, en introduisant au préalable des généralités sur les supports.

I.1. Généralités sur les supports

Très souvent, l'activité des catalyseurs est liée à la morphologie du support. Les interactions du métal avec le support permettent au métal d'acquérir une certaine stabilité à l'état dispersé [1] et d'augmenter ainsi sa surface active disponible.

I.1.1. Propriétés des supports

L'efficacité d'un support dépend de certaines caractéristiques géométriques et mécaniques [2, 3] :

❖ Caractéristiques géométriques du support:

Il doit :

- offrir une surface et une porosité convenables pour permettre au métal de bien se disperser et d'éviter le phénomène de diffusion dans les pores.
- permettre le passage des gaz sans accroissement exagéré de la contre-pression.

❖ Caractéristiques mécaniques du support :

Il doit posséder une bonne résistance aux chocs thermiques et à l'usure par frottements.

I.1.2. Nature du support

Trois types de supports sont le plus souvent rencontrés :

- les grains d'un oxyde [4, 5] ou de plusieurs oxydes mélangés, de forme sphérique ou cylindrique (alumine, silice, cérine...).
- les monolithes céramiques, à base de cordiérites, ou métalliques, comportant une multitude de petits canaux parallèles généralement de section carrée (structure sous forme de nid d'abeilles).
- les charbons et principalement les charbons actifs appelés ainsi parce qu'ils subissent un traitement thermique qui leur confère une porosité très développée.

I.2. Méthodes de préparation des catalyseurs

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est primordial pour l'obtention de catalyseurs présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir différentes morphologies de phases de compositions variables, des systèmes présentant des interactions métal–support plus ou moins importantes et par conséquent une activité et une stabilité catalytique différentes.

I.2.1. Imprégnation

La méthode d'imprégnation [6] est la technique la moins onéreuse et la plus facile à développer à l'échelle industrielle [7, 8]. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active. L'opération principale de cette technique est le mouillage du support solide, en suspension dans l'eau, par des solutions de sels précurseurs de la phase active, suivie d'un séchage et d'une calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la détermination de la texture finale du catalyseur.

I.2.2. Sol-gel

Le procédé sol-gel représente une autre méthode d'élaboration des matériaux sous forme de poudres et de films [9, 10]. La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen en 1845 [11], qui décrit la conversion de l'acide silicique exposé à l'air humide en verre solide, mais a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie. Depuis ce procédé est développé d'une façon importante et très appliqué pour l'obtention des matériaux inorganiques [12] sous ces différentes formes : monolithes, poudres ou films selon l'application envisagée. Le principe de ce procédé consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation des précurseurs moléculaires en solution. Il est ainsi

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

↳ **La voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures...etc.) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

↳ **La voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

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



I.2.3. Microémulsion

Une microémulsion est un système composé d'eau, d'huile et d'un tensioactif. Ce système est une solution stable thermodynamiquement et optiquement isotrope. A l'échelle macroscopique, la microémulsion ressemble à une solution homogène mais à l'échelle moléculaire, elle semble hétérogène. La structure de la microémulsion permet d'obtenir des nanoparticules bien dispersées et des systèmes bimétalliques avec une composition bien définie. Ainsi, cette nouvelle technique permet d'obtenir des particules métalliques ultrafines d'une grandeur nanométrique ($5 \text{ nm} < \text{diamètre de la particule} < 50 \text{ nm}$) [13]. Il existe deux méthodes de préparation en vue d'obtenir des nanoparticules à partir de la microémulsion : la première est le mélange de deux microémulsions, l'une contenant le précurseur et l'autre l'agent de précipitation (Figure I.1a). La seconde est le mélange de

l'agent précipitant directement à la microémulsion contenant le précurseur métallique (Figure I.1b).

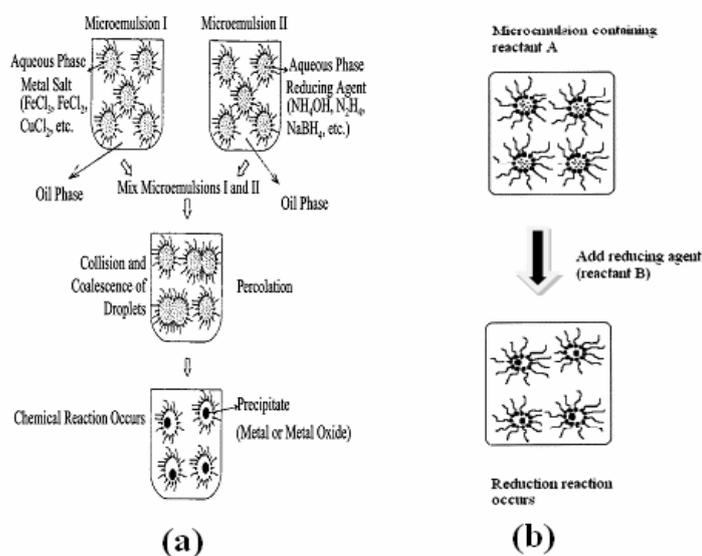


Figure I.1 : Mode de préparation par microémulsion : (a) mélange de deux microémulsions ; (b) ajout direct de l'agent précipitant (ou réducteur) à la microémulsion [13].

I.2.4. Auto-combustion (Explosion)

Cette méthode est généralement utilisée pour la préparation des pérovskites, et utilise les propriétés explosives d'un additif mélangé aux précurseurs de la pérovskite [14] comme l'urée, le nitrate d'ammonium, la glycine ou un surfactant. Après séchage et calcination à 500°C, les pérovskites obtenues présentent des surfaces spécifiques comprises entre 20 et 38 m².g⁻¹.

Les propriétés physiques des composés obtenus ont été comparées à celles des solides de compositions similaires préparés par d'autres méthodes (céramique, co-précipitation et séchage à froid). Seule la méthode de séchage à froid permet l'obtention de surfaces spécifiques comparables. Selon le rapport combustible/précurseur, des surfaces spécifiques pouvant atteindre 20 m²/g [15, 16] peuvent être obtenues. L'ajout d'un sel, NaCl, permet de diminuer aussi bien la taille des agglomérats formés lors de la combustion que la taille moyenne des cristallites obtenues [17]. Ces derniers présentent généralement des tailles de cristallites comprises entre 10 et 20 nm et des surfaces spécifiques élevées (> 15 m².g⁻¹).

I.2.5. Hydrothermale

Il s'agit d'une synthèse à haute température et sous pression réalisée généralement dans des autoclaves bien étanches, ce qui permet de générer une élévation de pression de façon autogène. Dans les méthodes solvothermiques la distinction est faite entre les méthodes hydrolytiques où l'eau est employée comme solvant et les méthodes non-hydrolytiques utilisant généralement des solvants apolaires. Cette technique profite de l'augmentation de la solubilité et de la réactivité des sels de métaux et des complexes présents dans le milieu à haute température et haute pression. Elle permet également d'atteindre des conditions critiques où la tension superficielle de l'interface solide-solvant se trouve largement diminuée alors que la viscosité du solvant et sa capacité de solvation demeurent assez élevées. Les produits obtenus sont cristallins et ne nécessitent pas de traitement thermique ultérieur. Le choix du solvant et du tensioactif employés ainsi que la température et la concentration en précurseur permettent d'obtenir des monodispersions de nanoparticules. Les chimistes travaillant dans le domaine de la synthèse des nanoparticules préfèrent généralement les méthodes de synthèse en phase liquide vu leur caractère modulable et les conditions opératoires requises assez faciles à mettre en œuvre.

I.3. Activation du catalyseur

Généralement les catalyseurs supportés subissent divers traitements d'activation thermique, en l'occurrence une calcination suivie d'une réduction. Dans certains cas, une calcination préalable à la réduction a un effet bénéfique sur la dispersion [18, 19]. Cependant certains auteurs [20, 21] montrent que les conditions de températures dans lesquelles s'effectue le traitement peuvent affecter différemment la réductibilité des espèces formées. Une calcination sous air permet d'éliminer les traces d'humidité qui favorisent généralement le frittage du précurseur métallique. Elle permet également de décomposer le complexe du sel précurseur en un composé plus facilement réductible. Puis le catalyseur subit un traitement en milieu réducteur dans le but de l'amener à l'état métallique.

II. Les différentes voies de transformation du méthane

II.1. Introduction

Le gaz naturel, composé essentiellement de méthane, est incontestablement l'énergie fossile dont la combustion a l'impact le plus faible sur l'environnement. Dans un contexte de réduction des effets néfastes de la consommation d'énergie sur l'environnement (rejets de CO₂, de particules,...), une utilisation du méthane ne peut que contribuer favorablement au respect des engagements de Kyoto (adopté en 1997).

En 2011, un grand volume de gaz naturel a été brûlé à l'échelle mondiale (140 milliards mètre cubique (MMC) et les données de torchage des 20 premières nations ont été données via la Figure I.2 avec la Russie qui prend la part la plus élevée [22]. Deux désavantages ont été causés par le torchage, le premier est le gaspillage d'importantes sources d'hydrocarbures et le second est la pollution par émission de gaz à effet de serre

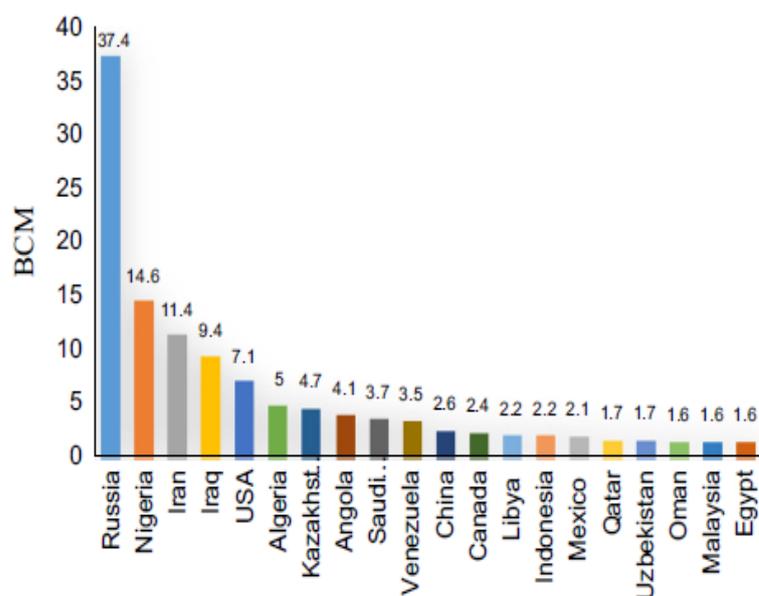


Figure I.2 : Volume de gaz naturel brûlé en 2011 [22]

Le gaz naturel est considéré comme le combustible fossile du siècle vu le rôle énergétique important qu'il joue en raison de ses grandes réserves mondiales prouvées. La revue annuelle de BP Energy Review de World Energy [23] a mis en évidence une augmentation légère des réserves mondiales prouvées de gaz naturel en 2016 de 0,6 % par rapport à 2015 (Figure I.3). Le Moyen-Orient présente 42,5 % des réserves mondiales avec près de la moitié détenue par l'Iran (18 % du total mondial). L'Algérie détenait 2,4 % du total mondial en 2016, pourcentage qui n'a pas changé depuis 2006. Selon, la même revue,

la production et la consommation en gaz naturel en 2016 a augmenté respectivement de 0,3 et 1,5% comparant à l'année précédente.

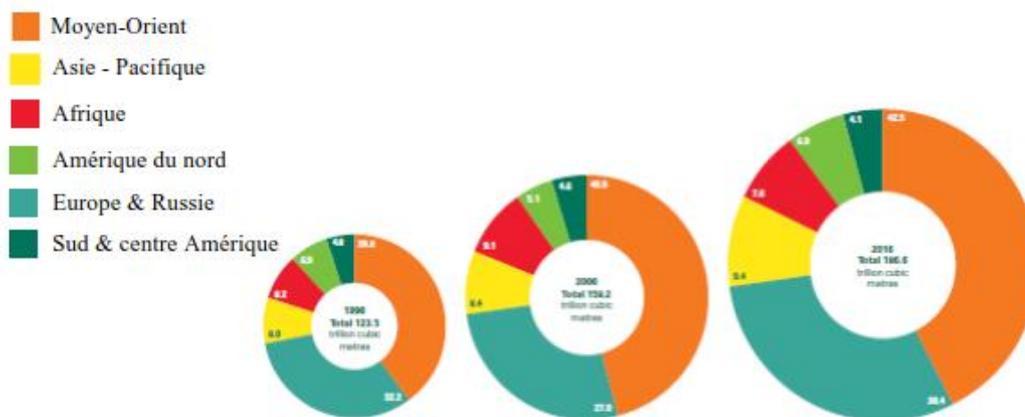


Figure I.3 : Répartition des réserves mondiales de gaz naturel par continent [23]

II.2. Valorisation du méthane

La valorisation du méthane peut se dérouler selon deux voies : conversions directes ou indirectes.

La voie directe implique une transformation en une seule étape entre le méthane et l'oxygène induisant la formation de méthanol ou formaldéhyde. Cependant, cette conversion nécessite des conditions très sévères en raison de la forte liaison C-H qui est très stable est difficile à casser [24]. Par conséquent, cette voie de conversion directe du méthane est d'un intérêt industriel limité.

Actuellement, la seule voie économiquement intéressante pour la valorisation du méthane, passe par le processus indirect qui repose sur la transformation du méthane en gaz de synthèse ($H_2 + CO$). Ce mélange est en quantité variable (identifiée en tant que rapport molaire H_2/CO) suivant le procédé de sa production. Le Tableau I.1 regroupe les différents procédés utilisés pour convertir le méthane en gaz de synthèse, à savoir le vapo-reformage (par H_2O), l'oxy-reformage (par O_2) et le reformage à sec (par CO_2) [25].

Tableau I.1. Procédés de reformage du méthane

Procédé	Réaction	$\Delta H_{25^\circ C}$ (KJ/mol)	H ₂ /CO
Vapo-reformage	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ (1)	206	3
Oxy-reformage	$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$ (2)	-36	2
CO ₂ -reformage	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$ (3)	247	1

Le gaz de synthèse trouve de nombreuses applications dans les industries chimiques : synthèse de méthanol, alcools supérieurs, aldéhydes, acides carboxyliques, hydrocarbures...etc. Sa transformation en carburant liquide est conduite par synthèse de Fischer-Tropsch [26].

II.2.1. Vaporeformage du méthane

Le vaporeformage (équation (1), Tableau I.1 est une réaction endothermique et nécessite une température assez élevée (> 800°C). Dans ce procédé catalytique, la première étape correspond à la réaction du méthane avec l'eau qui produit le CO et de l'hydrogène (gaz de synthèse). La seconde étape est la réaction entre l'eau et le CO (Water Gaz Shift \equiv WGS). Ces réactions conduisent à un mélange de gaz de synthèse riche en hydrogène dans lequel le rapport H₂/CO est supérieur à 3.

Cette réaction malgré son intérêt industriel, elle présente certains inconvénients, telle une production importante de CO₂, une formation importante de carbone via la dissociation du méthane et de CO (réaction de Boudouard) ou la formation d'H₂O à partir du gaz de synthèse ou de H₂ et CO₂. Pour palier ce problème et limiter la formation de carbone, l'utilisation d'un excès d'eau dans le mélange réactionnel est nécessaire dans le but de déplacer l'équilibre vers la formation du gaz de synthèse. En effet, le monoxyde de carbone et l'eau peuvent réagir selon la réaction du gaz à l'eau (Water Gaz Shift \equiv WGS) pour former le dioxyde de carbone et l'hydrogène ($CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$).

II.2.2. Oxydation partielle du méthane

La réaction d'oxy-reformage du méthane (équation (2), Tableau I.1) est exothermique et elle est considérée 13 fois plus rapide que le vaporeformage [27].

Ce procédé présente une composition en gaz de synthèse correspondant à un rapport H₂/CO proche de 2, favorable dans la production d'hydrocarbure via la réaction de

Fischer Tropsch. Cependant, l'inconvénient de cette réaction est lié à sa compétition avec la réaction d'oxydation totale du méthane qui est plus exothermique ($\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = -811$ KJ/mol) conduisant à la formation du dioxyde de carbone et l'eau ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$).

II.2.3. Reformage sec du méthane

Le reformage sec ou CO_2 reformage du méthane (équation (3), Tableau I.1) est une réaction endothermique ($\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = +247$ kJ/mol) dont le domaine de température dans lequel elle est thermodynamiquement favorable, se situe au-dessus de 627°C . Ce procédé à l'avantage de conduire à un rapport H_2/CO égal à 1, très convoité dans l'industrie pétrochimique [28, 29] et pour la synthèse d'hydrocarbures à longue chaîne ou de produits chimiques oxygénés tels que l'acide acétique, le diméthyle éther et oxo-alcools [30, 31].

D'autre part, cette réaction présente un intérêt écologique [32] en raison de la consommation des deux gaz (CH_4 et CO_2) contribuant à effet de serre. De nos jours, de nombreuses études aboutissent à des résultats prometteurs pour l'avenir de ce procédé, mais jusqu'à présent, elles n'ont pas atteint le stade industriel. Actuellement certains travaux visent à modifier les catalyseurs de vaporeformage afin de favoriser le reformage séparé ou simultané par CO_2 [33].

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'étude de la réaction de reformage sec du méthane en mettant en avant les catalyseurs de reformage (nature du métal, effet du support, de l'ajout,...) ainsi que l'origine de désactivation du catalyseur et du mécanisme réactionnel.

III. Etude de la réaction de reformage sec du méthane

III.1. Thermodynamique de la réaction

L'étude de l'aspect thermodynamique de la réaction de reformage sec du méthane est essentielle pour déterminer la température de réaction, la pression et la composition en réactifs les plus appropriés pour atteindre un rendement élevé en gaz de synthèse. Bien que ce procédé soit fortement endothermique, il nécessite toutefois une température élevée pour former les gaz de synthèse comme produit principal et éviter ainsi la formation de produits secondaires. Dans ce cas, l'utilisation de catalyseurs a pour objectif de réduire l'énergie nécessaire pour former un maximum de gaz de synthèse. Le rapport H_2/CO

résultant de cette réaction est le plus souvent égal à 1. Cependant, dans le cas général, la réaction de reformage sec du méthane conduit à un rapport $H_2/CO < 1$, induit par la surproduction de CO au détriment de H_2 via la réaction inverse du gaz à l'eau [34]. Par ailleurs, d'autres réactions secondaires peuvent se produire en fonction du rapport en réactifs CH_4/CO_2 , la température ou la pression, y compris la formation de dépôt de carbone. Ce dernier est formé dans la majorité du temps par la décomposition du méthane ($CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$) et la réaction de Boudouard ($2CO \leftrightarrow C + CO_2$). A ces deux réactions contribuent également la réaction d'hydrogénation de CO_2 ($CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow C + 2H_2O$) et de CO ($CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O$). À signaler, que toutes ces réactions, à l'exception de la décomposition du méthane sont de caractère exothermique. La Figure I.4 représente les domaines de température favorisant les principales réactions secondaires pouvant accompagner la réaction de reformage sec du méthane.

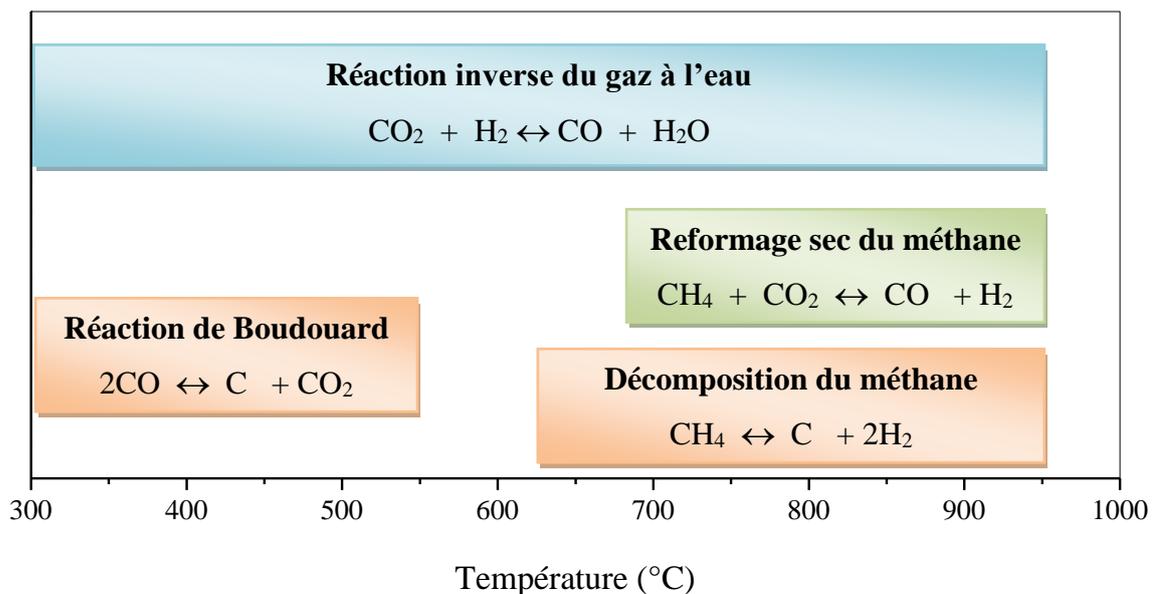


Figure I.4: Domaines de températures de réaction favorisant les principales réactions secondaires pendant le procédé de reformage sec du méthane

III.2. Catalyseurs du reformage sec du méthane

Les catalyseurs supportés sont les plus utilisés dans le reformage du méthane. Généralement, ils sont composés d'un métal ou d'un oxyde métallique déposé sur un support réfractaire stable dans les conditions opératoires qui sont souvent très sévères avec des températures de réactions trop élevées (entre 650°C et 1000°C). A retenir, que dans les réactions de reformage sec du méthane, la phase active est le métal réduit [35, 36].

III.2.1. Nature du métal

Le choix de la phase active affecte considérablement les performances (activité, sélectivité et stabilité) d'un système catalytique, et par conséquent peuvent être un facteur majeur et déterminant pour la commercialisation du procédé catalytique.

Généralement, l'ensemble des éléments du groupe VIII (Rh, Pt, Ir, Ni, Fe, Co, ...) à l'exception de l'osmium sont plus ou moins actifs vis-à-vis de la réaction de reformage sec du méthane. Parmi les éléments cités, ceux à base de métaux nobles présentent une meilleure activité et stabilité pour le reformage sec du méthane. Toutefois, leur utilisation reste limitée en raison de leur disponibilité et surtout leur prix exorbitant. Ainsi, les métaux de transitions, plus particulièrement le nickel, reste le catalyseur par excellence des réactions de reformage du méthane à cause de son activité comparable à celle des métaux nobles et son prix relativement bas [37]. Cependant, le problème majeur de ce type de catalyseur est sa désactivation par dépôt de carbone, qui influe négativement sur les performances catalytiques [38, 39].

Rostrup-Nielson et al. [40] ont étudié le reformage sec sur les métaux du groupe VIII déposé sur MgO. Ils ont constaté que le rhodium et le ruthénium sont plus actifs, sélectifs et résistants au dépôt de coke. Ils ont établi l'ordre d'activité catalytique décroissant suivant : $Ru > Rh > Ni > Ir > Pt > Pd$

Des évolutions similaires ont été observées par différents auteurs ou il a été conclu que parmi les métaux nobles, le catalyseur à base de rhodium (Rh) et ruthénium (Ru) présentent une activité et stabilité la plus élevée, suivi par, le palladium (Pd) et le platine (Pt). La faible stabilité des catalyseurs Pd et Pt a été attribuée au frittage des particules métalliques (grossissement des particules métalliques) à haute température, tandis que la capacité supérieure des autres métaux nobles a été assignée à leur forte dispersion et à la petite taille des particules.

O. Tokunaga et al. [41] ont comparé l'activité et la stabilité des catalyseurs à base de Ni, Co et Fe, ils ont observé l'ordre d'activité suivant : $\text{Ni} > \text{Co} \gg \text{Fe}$

D'autre part, Hala Ay et al. [42] ont étudié l'activité des catalyseurs à base de nickel et cobalt supportés sur la cérine. Ils ont observé une grande activité catalytique et une très bonne dispersion de la phase active sur le catalyseur à base de nickel. Ils ont obtenu le classement suivant : $8\% \text{Ni-CeO}_2 > 8\% \text{Ni-4\%Co/CeO}_2 = 8\% \text{Co/CeO}_2$

III.1.2. Rôle du support

Le rôle du support est aussi important que celui du métal. En effet, le support fournit certaines propriétés texturales et structurales qui jouent un rôle important pour la stabilité de la phase active mais aussi offre la possibilité de bien disperser la phase métallique active. De plus, la sélection du support doit prendre en compte ses propriétés texturales et chimiques telles que la surface, la porosité, les propriétés redox, la basicité de surface et la capacité de stockage de l'oxygène, dans le but d'augmenter l'interaction métal-support et la dispersion des particules métalliques actives, empêcher le frittage ainsi que la formation du coke.

Une étude menée par Y. Asencios et al. [43] sur des catalyseurs à base de nickel (20 % en poids) supportés sur des solutions solides (MgO-ZrO_2 , $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$) a montré que les meilleures conversions en CH_4 et CO_2 sont obtenues avec le catalyseur supporté sur MgO-ZrO_2 . Ces auteurs ont révélé que les bonnes performances catalytiques sont dues à la faible taille des particules (22 nm) qui réduit la formation de coke et améliore l'activité catalytique.

Des travaux antérieurs à notre laboratoire [44] sur des catalyseurs 25%Ni/oxydes a permis d'établir un ordre d'activité suivant : $\text{MgO} > \text{MgO-ZrO}_2 (\text{Mg} : \text{Zr} = 10/1) > \text{MgO-ZrO}_2 (\text{Mg} : \text{Zr} = 1/1)$. Par ailleurs, un classement selon leurs résistances au coke est comme suit : $\text{MgO-ZrO}_2 (10/1) > \text{MgO-ZrO}_2 (1/1) > \text{MgO}$.

De même une étude sur des catalyseurs à base de Rh menée par Zhang et al. [45] a montré que les performances catalytiques de ce métal dépendent énormément du support utilisé dont l'activité évolue comme suit :

$\text{YSZ} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{MgO}$. (YSZ = ZrO_2 avec 8% mol de Y_2O_3)

Une autre étude de la réaction CH_4/CO_2 sur des catalyseurs à base de nickel supportés sur différents oxydes ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO , La_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , BaO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) a

donné l'ordre décroissant suivant de l'activité [46] : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{TiO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{BaO}$.

Swann et al. [47] ont étudié des catalyseurs à base de nickel déposés sur différents oxydes (La_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , MgO et TiO_2), ils ont établi le classement suivant des activités selon le support utilisé : $\text{SiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{TiO}_2$.

D'autre part, Davydov et al. [48] ont montré que l'activité catalytique des oxydes en reformage du méthane dépendait de la basicité des sites oxygénés de surface et que certains supports pouvaient être classés par ordre de basicité croissante : $\text{MgO} < \text{SnO}_3 < \text{La}_2\text{O}_3 < \text{CaO}$. Horiuchi et al. [49] et Yamazaki et al. [50] suggèrent que le dépôt de carbone peut être minimisé par l'utilisation des oxydes métalliques de forte basicité de Lewis car cela va augmenter l'adsorption de CO_2 et éliminera la dismutation de CO . De même, Slagtern et al. [51] et Bradford et al. [52] ont recommandé, suite à leur travaux, d'utiliser des supports à caractère basique afin d'inhiber le dépôt de carbone.

Une étude de Makri et al. [53] en présence des catalyseurs à base de 5%Ni supportés sur $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{CeZr}_{0.8}\text{O}_2$ et $\text{CeO}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ a montré que la composition de support a une influence directe sur l'activité catalytique et la résistance au dépôt de coke. Le catalyseur $\text{Ni/Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_2$ présente les meilleures performances catalytiques avec une bonne stabilité même après 50 h de réaction sous flux réactionnel CH_4/CO_2 . Ces auteurs ont aboutit à l'ordre d'activité décroissant suivant : $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_2 > \text{CeZr}_{0.8}\text{O}_2 > \text{CeO}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. De même l'ajout de CeO_2 à l'alumine augmente de manière significative les performances catalytiques. C'est ainsi que S.Wang [54] a examiné de plus près une série de catalyseurs $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, Ni/CeO_2 et $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. Cet auteur a reporté que CeO_2 peut être un dopant ou un support adéquat, pour le nickel. Il a conclu que le système $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ montre de meilleurs résultats en terme d'activité catalytique et stabilité comparé à Ni/CeO_2 .

Les travaux de M. Rezaei et al. [55, 56] affirment que l'addition des oxydes CeO_2 , La_2O_3 et K_2O au catalyseur 5%Ni/ ZrO_2 améliore l'activité et de la stabilité du catalyseur sans aucune diminution de la conversion du méthane même après 50 h à 700°C .

III.1.3. Rôle du promoteur

Le dépôt de coke dépend fortement de la taille des particules du métal actif, il est donc intéressant d'augmenter la dispersion de la phase active par ajout d'élément promoteur (K, Mg, Ca, Sn, Cu, La, Mn, S et Ce [57, 58]).

K. Kouachi et al. [59] ont étudié l'influence de la charge de l'ajout du cérium sur les propriétés du catalyseur Ni/SiO₂ dans le reformage sec de méthane. Ces auteurs ont établi un ordre décroissant des performances catalytiques comme suit : Ni-Ce(5%) > Ni-Ce(4%) > Ni-Ce(3%) > Ni-Ce(2%) > Ni-Ce(1%) > Ni.

D'autre part, K. Ikkour et al. [60] ont constaté que l'ajout du cérium et du magnésium au catalyseur Ni/γ-Al₂O₃ présente un effet promoteur sur la phase active. Ces deux promoteurs permettent d'augmenter la sélectivité en CO ainsi que la résistance au dépôt de carbone.

L. Wenying et al. [61] ont comparé l'activité et la stabilité du catalyseur Ni/γ-Al₂O₃ en fonction de plusieurs ajouts : LaO₃, CeO₂, PrO₁₁, Nd₂O₃. Ils ont conclu que le dépôt de carbone peut être minimisé en variant les promoteurs dans l'ordre suivant : Ni-Nd > Ni-Pr > Ni-Ce > Ni-La > Ni. De plus, ils ont montré que Ni-Nd/γ-Al₂O₃ se révèle le plus actif et le plus résistant au dépôt de carbone même après 48 h, tandis que Ni-Pr/γ-Al₂O₃ se montre le plus sélectif en gaz de synthèse.

D'autre part, il a été constaté par T. Horiuchi et al. [62] et C. Huang et al. [63] que l'ajout des alcalins ou alcalino terreux (K, Na, Ca, Mg) sur le catalyseur à base de nickel exerce différents effets sur les propriétés physicochimiques du solide. Ils ont montré que cet ajout influence sur les propriétés électroniques des particules de la phase active et ses dimensions, modifie l'activité de la surface du support et l'enrichit par le CO₂ et stabilise cette dernière par la formation de carbonates. Miyuki et al. [64] ont également étudié l'effet de l'ajout de K et Ca aux catalyseurs à base de nickel supportés sur α-Al₂O₃. Ils ont observé que l'ajout du potassium à caractère basique diminue la gazéification de CH₄ ainsi que le dépôt de coke. De plus, l'effet synergique de K et Ca sur Ni/α-Al₂O₃ entraîne une augmentation de la dispersion de Ni et retarde le frittage de la phase active. Un ordre décroissant de la conversion en réactifs CH₄ et CO₂ à 800°C ainsi que le dépôt de carbone suit respectivement l'ordre suivant :



Une autre étude menée par J.H. Lee et al. [65] a montré que l'addition de 1%Cu au catalyseur Ni/γ-Al₂O₃ conduit à une augmentation de l'activité et sélectivité catalytique. Ce comportement a été expliqué par la formation de l'alliage Cu-Ni qui réduit le dépôt de carbone. Cependant, au-delà de cette teneur métallique une désactivation plus rapide comparé au catalyseur Ni/γ-Al₂O₃ a été observée. Le même résultat a été obtenu lorsque le catalyseur est supporté sur la silice testé à 700-800°C, ainsi, une exaltation de la

conversion du méthane et du dioxyde de carbone (~ 90%) avec une grande stabilité durant 100 h ont été observés pour le catalyseur 8%Ni-1%Cu/SiO₂ [66].

Dans une étude sur le reformage du méthane par CO₂ en présence du catalyseur Ni/SiO₂, L.Yao et al. [67] ont montré que l'ajout de Zr rend le catalyseur plus actif à basse température (400°C). Ces auteurs ont montré que la présence de Zr entraîne un changement de la nature des centres actifs, de sorte que la présence simultanée de Zr et Ni diminue l'énergie d'activation de CH₄ et CO₂ à basse température et facilite la réaction de reformage à sec du méthane.

De même, la modification du catalyseur bimétallique Ni-Co/ γ -Al₂O₃ (5%Co, 5%Ni) par l'ajout de strontium à différente teneur s'est traduite par une augmentation de la conversion en CH₄ dans ce procédé est suit l'ordre suivant [68]: 5Ni-5Co > 5Ni-5CoSr_{0,25} > 5Ni-5CoSr_{0,75} > 5Ni-5CoSr_{0,5} > 10Co > 5Ni-5CoSr_{1,0} > 10Ni.

Cette étude a montré que les catalyseurs Ni-Co/ γ -Al₂O₃ promus par Sr montrent une grande résistance au coke et cela est dû à la basicité de Sr. La meilleure stabilité au cours du temps à été observée en présence du 5Ni-5CoSr_{0,75}/ γ -Al₂O₃.

III.3. Origine de la désactivation des catalyseurs de reformage du méthane

L'un des principaux problèmes liés à la catalyse hétérogène est la perte d'activité du catalyseur au cours du temps. Ce processus résulte de différents mécanismes, aussi bien chimiques que physiques, et peut se produire simultanément avec la réaction principale. La désactivation est inévitable à long terme mais elle peut être ralentie ou empêchée et certaines de ces conséquences peuvent être évitées. Les causes de la désactivation sont généralement divisées en quatre classes, à savoir : le cokage ou l'encrassement, l'empoisonnement, l'agglomération et la transformation de phase [69, 70].

III.3.1. Dépôt de coke

Pour les réactions catalytiques impliquant des hydrocarbures (ou même des oxydes de carbone), des réactions secondaires se produisent à la surface du catalyseur menant à la formation de résidus carbonés, désignés sous le nom de coke ou de carbone, qui tendent à couvrir physiquement la surface active. Les dépôts de coke peuvent s'élever à 15 ou même 20% (w/w) du catalyseur et ils peuvent désactiver totalement le catalyseur par recouvrement des sites actifs, ou par blocage des pores. Habituellement, le carbone est engendré soit par la dismutation de CO en C et CO₂ (réaction de Boudouard) [71, 72] soit

par la décomposition du méthane [73] telle schématisée (Figure I.5a et Figure I.5b) respectivement par les deux réactions ci-dessous. La première réaction est favorisée à faible température et à haute pression, contrairement à la seconde qui est favorisée à haute température et à faible pression, tandis que le coke est considéré comme résultant de la décomposition ou la condensation des hydrocarbures.

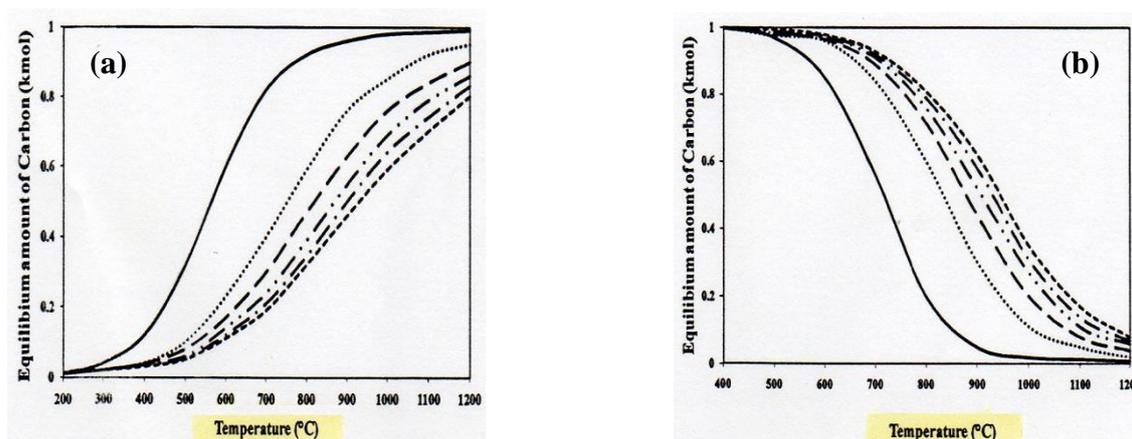


Figure I.5 : Effet de la température et de la pression sur la décomposition du méthane (a) et la réaction de Boudouard (b) [74].

Les mécanismes du dépôt de carbone et la formation de coke sur des catalyseurs métalliques ont été détaillés dans de nombreuses revues [75, 76]. Dans la pratique, le dépôt de coke peut être limité dans une certaine mesure en employant une composition optimale du catalyseur et une combinaison appropriée des conditions du processus de préparation et de fonctionnement de catalyseur. Pendant la réaction, un équilibre est atteint entre le taux de production de coke et le taux de sa disparition par gazéification par des agents tels que H₂, H₂O et O₂ qui éliminent le coke produit à partir de CH₄ et CO, de sorte que des conditions d'équilibre, correspondant à un certain niveau de coke à la surface de catalyseur, soient aussi atteintes. A retenir, que si la vitesse de dépôt de coke est plus élevée que celle de sa destruction, un procédé approprié de régénération doit être régulièrement appliqué.

En général, dans beaucoup de processus, la composition du mélange de gaz est maintenue aussi loin que possible des conditions dans lesquelles la formation de carbone est thermodynamiquement favorisée. Evidemment, c'est une condition nécessaire mais non suffisante, du fait que les réactions de formation du carbone peuvent devenir plus rapides que les réactions de destruction.

III.3.2. Empoisonnement des sites actifs

L'empoisonnement est la perte d'activité due à une forte chimisorption des impuretés présentes dans les réactifs sur les sites actifs du catalyseur. Un exemple d'empoisonnement est la chimisorption d'un composé basique sur un catalyseur acide.

Le poison peut aussi agir simplement par effet géométrique en bloquant des sites actifs, ou essentiellement par un effet électronique après adsorption d'autres espèces. Il peut également modifier la nature chimique des sites actifs ou résulter de la formation de nouveaux composés. On distingue :

- Les poisons et les inhibiteurs : habituellement les poisons sont des substances dont l'interaction avec les sites actifs est très forte et réversible, tandis que les inhibiteurs sont généralement faiblement et réversiblement adsorbés sur la surface du catalyseur.
- Les poisons sélectifs ou non-sélectifs : dans le premier cas, seuls quelques sites spécifiques sont concernés. Dans le deuxième cas, la chimisorption du poison se produit d'une façon uniforme sur des sites bien répartis.
- Les poisons réversibles ou irréversibles : dans le premier cas, le poison n'est pas trop fortement adsorbé et on peut l'enlever réversiblement et régénérer le catalyseur comme c'est le cas, par exemple, des composés oxygénés tels que H_2O et CO_x pour les catalyseurs de synthèse de l'ammoniac. Ces espèces gênent l'adsorption de l'azote, et limitent ainsi l'activité du catalyseur, mais ces composés peuvent être par avance éliminés des réactifs et la réduction par l'hydrogène détruit l'oxygène adsorbé. Cependant, l'oxydation brutale par l'oxygène mène à un changement en volume qui n'est pas facile à inverser. Dans ce cas, l'empoisonnement est dit irréversible.

Lors d'un empoisonnement, l'activité globale du catalyseur peut être diminuée sans affecter la sélectivité, mais souvent celle-ci est également affectée, puisque certains des sites actifs ne le sont plus tandis que d'autres sont pratiquement inchangés. C'est le cas des catalyseurs multifonctionnels qui possèdent des sites actifs de nature différente et qui favorisent, simultanément, différentes transformations chimiques.

III.3.3. Frittage

Le frittage ou l'agglomération est un processus physique fréquent [77, 78], thermiquement actif, qui entraîne une perte de la surface active et une modification structurale du catalyseur. Elle se produit dans les catalyseurs métalliques supportés ou non. Elle provoque le remplacement de petites cristallites métalliques par de plus grosses avec un rapport surface/volume plus petit. Il a été proposé deux modèles pour expliquer le phénomène de frittage des catalyseurs métalliques supportés : la migration atomique et les modèles de migration de cristallite.

En fait, le frittage des métaux supportés implique des phénomènes physiques et chimiques complexes qui font de sa compréhension une tâche difficile. Les observations expérimentales ont montré que les taux d'agglomération des catalyseurs métalliques sur support sont fortement affectés par la température et, à un degré moindre, par l'atmosphère. Pour les catalyseurs de platine supporté, plusieurs auteurs [79] ont montré que sous une atmosphère oxydante l'agglomération est plus forte que sous une atmosphère inerte ou réductrice. Cependant, Bartholomew [80] a observé que ce n'est pas un cas général, puisque le taux de dispersion dépend également d'autres facteurs tels que la charge en platine. Ces effets peuvent être liés aux changements de la structure de la surface due à l'espèce adsorbée tels que H^{\bullet} , O^{\bullet} ou OH^{\bullet} dans une atmosphère contenant respectivement H_2 , O_2 ou H_2O . Ceci confirme le rôle de l'énergie de surface qui dépend de la composition en gaz et de la cinétique des réactions de surface. De plus, la présence des interactions fortes support-métal affecte la diffusion, le mouillage et la redispersion des métaux supportés. En conséquence, en raison de l'interaction forte de NiO avec des supports oxydes, NiO/SiO₂ est thermiquement plus stable à l'air que Ni/SiO₂ dans H₂ [81].

La rugosité du support et la taille des pores, les impuretés présentes dans le support ou dans le métal, espèces telles que le carbone, l'oxygène, Ca, Ba, Ce ou Ge, peuvent faire diminuer la mobilité des atomes métalliques tandis que d'autres comme Pb, Bi, Cl, F ou S peuvent faire augmenter cette mobilité. Les oxydes de terres rares comme CeO₂ et La₂O₃ ont été suggérés pour fixer les atomes de métaux nobles par une interaction chimique forte et localisée dans les catalyseurs de pots d'échappement des véhicules à moteur (pots catalytiques) [82].

L'insertion de l'espèce active dans une structure bien définie est aussi un remède au phénomène de frittage par conséquent de diminuer la formation de coke [83, 84] : l'espèce active est répartie d'une manière assez homogène dans la structure, donc bien dispersé,

avec un control de l'espèce active. Cette dernière est en interaction forte avec la structure, donc moins mobile qu'à la surface d'un support classique. La structure sert de réservoir de l'espèce active qui peut s'activer progressivement par une réduction in-situ conduisant à l'obtention des sites métalliques.

III.3.4. Transformation de phase

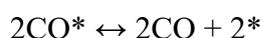
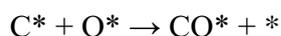
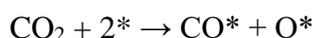
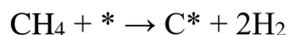
La transformation de phase est un processus de désactivation qui peut être considéré comme une forme extrême d'agglomération irréversible se produisant à température élevée et menant à la transformation d'une phase cristalline en une autre phase distincte. Ces processus peuvent impliquer aussi bien les catalyseurs métalliques supportés que les catalyseurs à base d'oxydes métalliques. Dans le premier cas, nous pouvons observer l'incorporation du métal dans le support, telle que l'incorporation de Ni métallique dans le support Al_2O_3 aux températures proches de 1000°C avec formation d'aluminate de nickel inactif, ou réaction de Rh_2O_3 avec l'alumine pour former $\text{Rh}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ inactif [85]. Dans le second cas, il s'agit de la transformation d'une phase cristalline en une autre phase différente (conversion de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec une diminution par étapes de la surface spécifique).

III.4. Mécanisme réactionnel de reformage du méthane

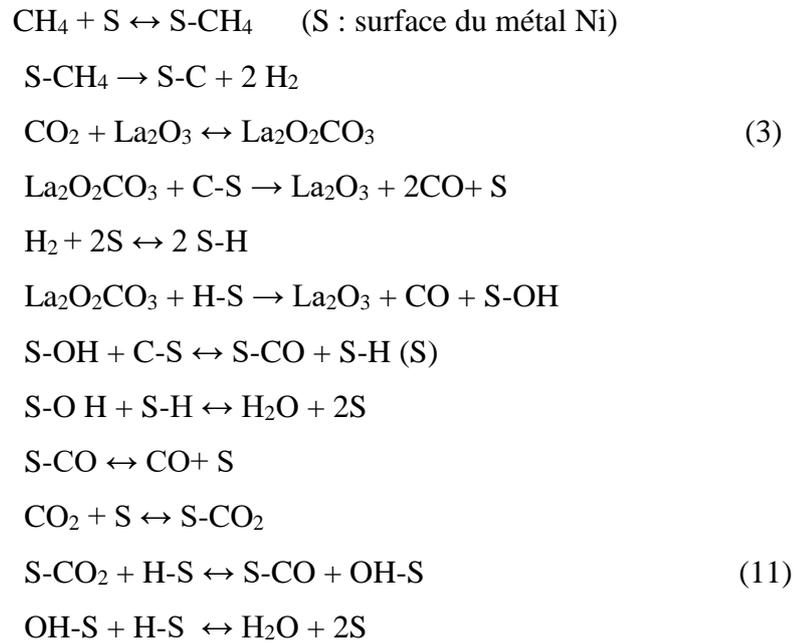
Le mécanisme de conversion du méthane en gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) a été un sujet d'étude de plusieurs chercheurs [86, 87]. Divers schémas réactionnels ont été proposés.

De nombreux mécanismes ont été suggérés et parmi eux celui proposé par K. Ahmed et al. [88] qui suggère, pour l'activation du méthane, l'adsorption dissociative de CH_4 en CH_x et en hydrogène gazeux : $\text{CH}_4 + * \rightarrow \text{CH}_x + ((4-x)/2) \text{H}_2$

Mark et al. [89] et Lercher et al. [90] proposent l'approche mécanistique suivante:

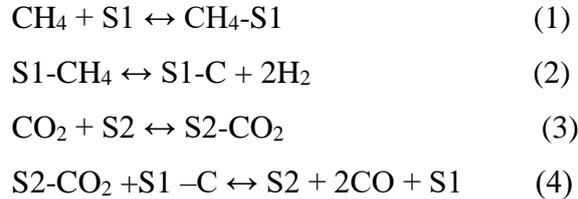


Un autre mécanisme a été proposé par X.E.Verykios et al. [91] pour les catalyseurs à base de nickel supportés sur La_2O_3 dans la réaction CH_4/CO_2 donné ci après :



Les réactions (3) et (11) sont les étapes déterminantes du mécanisme.

Sierra Gallego [92] proposent le mécanisme suivant :



S1 et S2 représentent respectivement le site actif de nickel et du support La_2O_3 . La réaction (1) correspond à l'adsorption du méthane sur les sites métalliques Ni° (S1) qui conduit au craquage du méthane pour produire le carbone déposé et l'hydrogène. La réaction (2) de craquage du méthane est une réaction lente, l'étape d'adsorption du méthane est à l'équilibre. Simultanément, le CO_2 réagit avec La_2O_3 (S2) pour former l'espèce oxycarbonate $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ représentée par S2-CO_2 dans la réaction (3). Cette dernière est une étape rapide. Initialement, l'espèce $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ réagit avec le carbone formé par la décomposition du méthane sur les cristallites du nickel à l'interface métal-support pour libérer le CO et en même temps régénérer la surface métallique active (réaction (4)).

Wei et al. [93] récapitulaient le mécanisme de reformage de méthane par CO_2 et H_2O par la séquence réactionnelle illustrée par la Figure I.6. Les radicaux CH_x^* (CH_3^* , CH_2^* ..) et le carbone de surface actif C^* sont formés, à partir du méthane, par abstraction

des atomes d'hydrogène un par un [94]. La première abstraction nécessite une forte énergie de 142 kJ/mol, les autres abstractions sont par contre moins énergétiques et ne demandent environ qu'une énergie de 25 à 40 kJ/mol. La faible énergie de dissociation des radicaux CH_x^* prévoit une formation importante de carbone actif C^* . La réaction entre le carbone adsorbé et les réactifs CO_2 et H_2O conduit à la formation du gaz de synthèse $\text{CO} + \text{H}_2$.

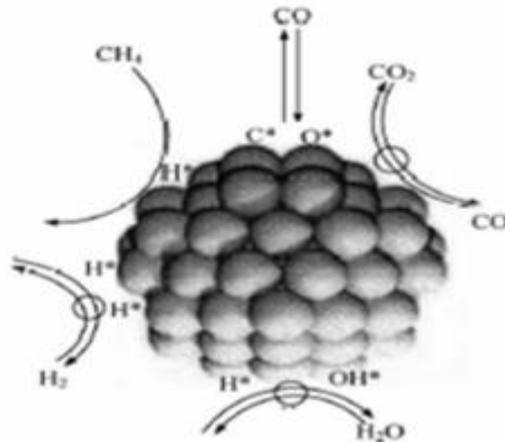


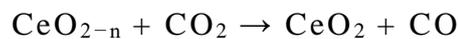
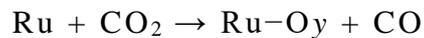
Figure. I.6 : Etapes de reformage de CH_4 sur des catalyseurs à base de nickel.

J. Chen et al. [95] ont proposé un mécanisme pour la réaction CH_4/CO_2 sur des catalyseurs à base de Ru supportés $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ comme suit :

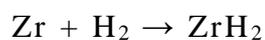
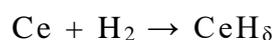
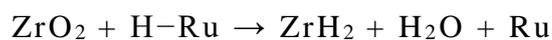
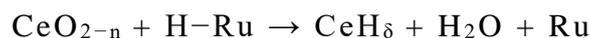
➤ **Dissociation de CH_4**



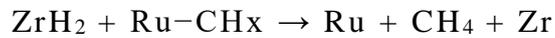
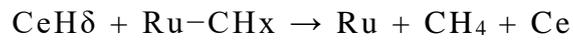
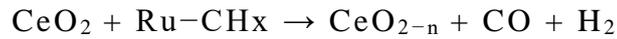
➤ **Dissociation de CO_2**



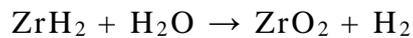
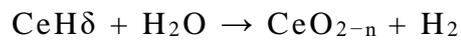
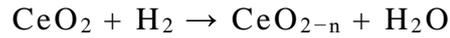
➤ **Formation de CeH_δ and ZrH_2 ($\delta = 0.3$)**



➤ *Elimination de CH_x*



D'autres réactions de surface sont possibles :



B. Bachiller et al. [96] ont fait une étude sur le mécanisme de reformage sec du méthane en présence des catalyseurs Ni-CaO/ZrO₂-La₂O₃ et ils ont proposé le mécanisme présenté par la Figure I.7a et I.7b.

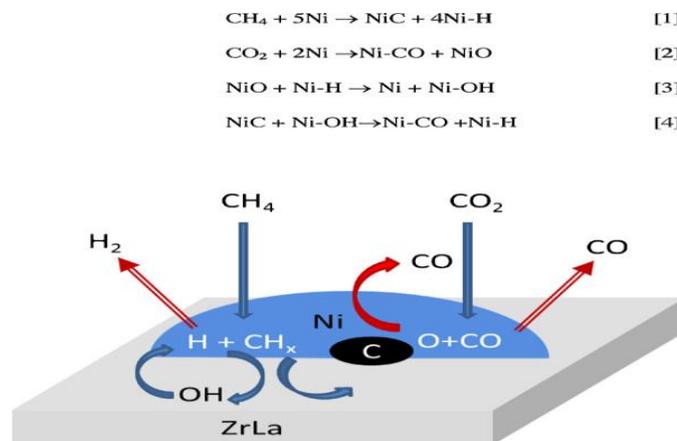


Figure. I.7a : Mécanisme de reformage sec du méthane à basse température en présence du catalyseur Ni/ZrLa

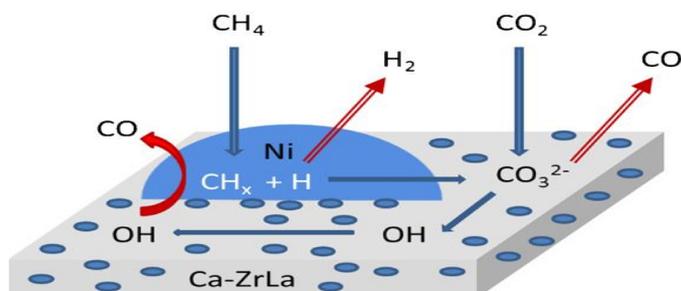
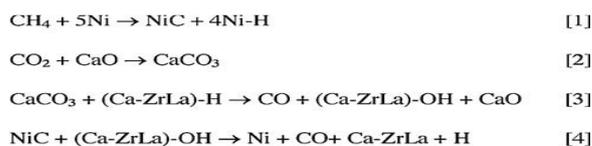


Figure. I.7b : Mécanisme de reformage sec du méthane à basse température en présence du catalyseur Ni/Ca-ZrLa.

Récemment une étude menée par Tri Huu Nguyen et al. [97] confirme que les sites actifs des catalyseurs Ni/La₂O₃ dans la réaction de reformage à sec du méthane sont les particules de nickel métallique (Ni⁰), ils résument le mécanisme réactionnel via la Figure I.8.

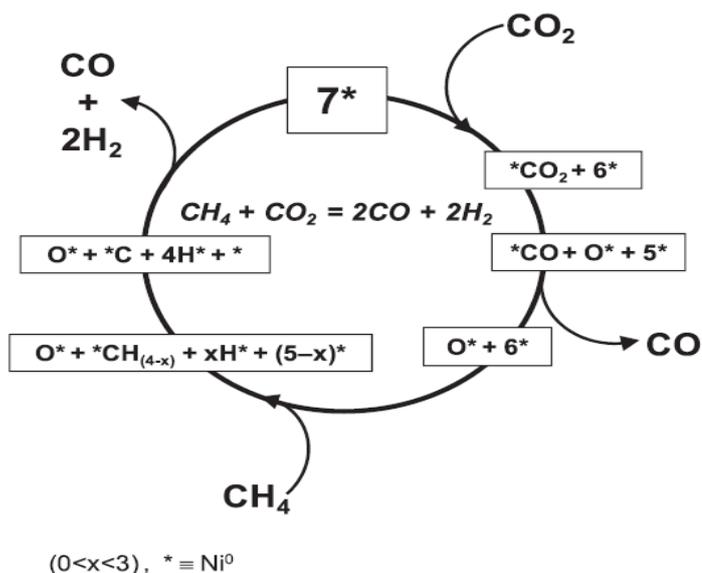


Figure I.8 : Cycle catalytique des réactions élémentaires en réaction de reformage sec du méthane.

Références bibliographiques

- [1] R. Maurel, M. Granlier. *Actualité Chimique* 1 (1973) 8.
- [2] C. Sivaraj, C. Contescu, J.A. Shwarz. *J. Catal* 132 (1991) 422-431.
- [3] K. Masuda, T. Sano, F. Misukami, T. Takesaki, K. Kuno. *Appl. Catal. B* 4 (1994) 187-193.
- [4] L. Mercadante, G. Neri, C. Milone, A. Donato and S. Galvagno. *J. Mol. Catal. A* 15 (1996) 93-101.
- [5] R. Bachir, E. Lafitte, P. Marécot, B. Didillon, J. Barbier. *J. Chim. Phys* 94 (1997) 1906-1913.
- [6] Z.L. Zhang, X.E. Verykios. *J. Chem. Soc. Chem. Commun* (1995) 71-72.
- [7] V. Calvino-Casilda, R. Martin-Aranda, I. Sobczak, M. Ziolk. *Appl. Catal. A* 303 (2006) 121-130.
- [8] S.P. Jiang, *Mat. Eng. A* 418 (2006) 199-210.
- [9] E.F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken. *Stud. Surf. Sci* 93(1995) Chap.1,3.
- [10] L.C. Klein. Noyes Publications. Park Ridge (1988).
- [11] J. Ebelmen. *Ann. Chim. Phys* 3 (1846) 319-355.
- [12] J. Livage, *Les procédés sol-gel, Verre, Vol.6, n°5* (2000), disponible à l'adresse suivante : <http://www.institutduverre.fr/vol%206-5/livage.pdf>
- [13] I. Capek. *Advances in Colloid and Interface Science* 110 (2004) 49-74.
- [14] L. Wachowski. *Surf. Coat. Technol* 29 (1986) 303-311.
- [15] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia. *J. Catal* 217 (2003) 367-375.
- [16] Z. X. Wei, L. Wei, L. Gong, Y. Wang, C.W. Hu. *J. Hazard. Mater* 177 (2010) 554-559.
- [17] W. Chen, J. Hong, Y. Li, *J. All. Comp* 484 (2009) 846-850.
- [18] A. Kribii. Thèse Université de Poitiers (1986).
- [19] J.M. Dumas, C. Geron, A. Kribii, J. Barbier. *Appl. Catal* 47, L5 (1989).
- [20] M. Del Arco, A. Caballero, P. Malet, V. Rives. *J. Catal* 113 (1988) 120-128.
- [21] H. Agaras, G. Cerrela. *Appl. Catal* 45 (1988) 53-60.
- [22] Global gas flaring reduction public-private partnership (GGFR). Estimated flared volumes from satellite data, 2007–2011; (2011).
- [23] Source BpP Energy Review of World Energy juin (2017).
- [24] R. Horn, R. Schlogl, *Catal. Lett* 145 (2015) 23-39.
- [25] A.P.E. York, T. Xiao, M.L.H. Green. *Topics in Catalysis* 22 (2003) 345-358.

- [26] M.A. Nieva, M.M. Villaverde, A. Monzón, T.F. Garetto, A. J. Marchi. *Chem. Eng. J* 235 (2014) 158-166.
- [27] W.J.M. Vermeiren, E. Blosma et P.A. Jacobs. *Catal. Today* 13 (1992) 427-436.
- [28] H.Wu, G. Pantaleo, V. La Parola, A.M. Venezia, X. Collard, C. Aprile, L.F. Liotta, *Appl. Catal. B* 156–157 (2014) 350-361.
- [29] A. Sternberg, C.M. Jens, A. Bardow. *Green Chem* 19 (2017) 2244-2259.
- [30] T. D. Gould, A. Izar, A.W. Weimer, J.L. Falconer, J.W. Medlin. *ACS Catal* 4 (2014) 2714-2717.
- [31] X. Xie, T. Otremba, P. Littlewood, R. Schomäcker, A.Thomas. *ACS Catal* 3 (2013) 224-229.
- [32] N.A.K. Aramouni, J.G.Touma, B.A.Tarboush, J. Zeaiter, M.N. Ahmad. *Renew. Sustain. Energy Rev* 82 (2018) 2570-2585.
- [33] T.J. Siang, H.T. Danh, S. Singh, Q.D. Truong, H.D. Setiabudi, D.Viet N.Vo. *Chem. Eng. Trans* 56 (2017) 1129-1134.
- [34] A. Iulianelli, G. Manzolini, M. De Falco, S. Campanari, T. Longo, S. Liguori. *Int.J Hydrogen. Energ* 35 (2010) 11514-11524.
- [35] V.R. Choudhary, V.H. Rane, A. M. Rajput. *Catal. Lett* 22 (1993) 287-299.
- [36] K. Huszar, G. Racz, G. Szekely, *Acta chim. Acad. Sci. Hungar* 70 (1971) 287.
- [37] M.A.Vasiliades , M.M. Makri, P. Djinić, B. Erjavec, A. Pintar, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B* 197 (2016) 168-183.
- [38] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima. *Int. J. Hydrogen. Energ* 31 (2006) 555-561.
- [39] Y. J. O. Asencios, E. M. Assaf, *Fuel. Process. Technol* 106 (2013) 247-252.
- [40] J.H. Rostrup-Nielsen, J.H. Bak-Hansen. *J. Catal.* 141(1993) 287-299.
- [41] O. Tokunaga, S. Ogasawara. *React. Kint. Lett* 39 (1998) 39-55.
- [42] H. Ay, D. Oner. *Appl.Catal B* 179 (2015) 128-138.
- [43] Y. Asencios, M. Assaf. *Fuel Process Technol* 106 (2013) 52-62.
- [44] N. Yahi. Thèse de Magister. UMMTO (2008).
- [45] Z.L. Zhang, V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, X.E. Verykios. *J. Catal* 158 (1996) 51-63
- [46] K. Ikkour. These de Magister. UMMTO (2004).
- [47] H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos. *Catal. Today* 21 (1994) 571-589
- [48] A. Davydov, M. L. Shepotko, A. A. Budneva. *Catal. Today* 24 (1995) 225-230.

- [49] T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, T. Mori. *Appl. Catal. A. Gen* 144 (1996) 111-120.
- [50] O. Yamazaki, T. Nozaki, K. Omata, K. Fujimoto. *Chem. Lett* (1992) 1953-1954.
- [51] A. Slagtern, Y. Schuarman, C. Leclerq, X.E. Verykios, C. Mirodatos. *J. Catal* 172 (1997) 118-126.
- [52] M. C. J. Bradford, M.A. Vannice. *Appl. Catal. A* 142 (1996) 73-96.
- [53] M.M. Makri, M.A. Vasiliades, K.C. Petallidou, A.M. Efstathiou. *Catal. Today* 259 (2015) 150-164.
- [54] S. Wang, G.Q. Lu. *Appl. Catal B* 19 (1998) 267-277.
- [55] M. Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdehfar, P. Bai, X. Liu, Z.F. Yan. *Appl. Catal B* 77 (2008) 346-354.
- [56] M. Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdehfar, Zi-Feng Yan. *Scripta Materialia* 61 (2009) 173-176.
- [57] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng. *Appl. Catal A* 273 (2004) 75-82.
- [58] J.H. Lee, E.G. Lee, O.S. Joo, K.D. Jung. *Appl. Catal A* 269 (2004) 1-6.
- [59] K. Kouachi, S. Menad, S. Tazkrat, O. Cherifi. *J. Soc. Alger. Chim* 12 (1) (2002) 79.
- [60] K. Ikkour, D. Sellam, S. Menad, H. Bourahla, S. Tezkraat. *Proceeding of The 6th International Workshop on Catalytic Combustion. Ischia. Italy* (2005).
- [61] L. Wenying, F. Jie, X. Kechang. *React. Kinet. Lett* 64 (1998) 381-388.
- [62] T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, T. Mori. *Appl. Catal. A* 144 (1996) 111-120.
- [63] C.P. Huang, J.T. Richardson. *J. Catal* 51 (1978) 1-8.
- [64] T. Miyuki, M. Toshihiro, N. Shichi. *Catal. Lett* 69 (2000) 195-198.
- [65] J.H. Lee, E.G. Lee, O.S. Joo, K.D. Jung. *Appl. Catal A* 269 (2004) 1-6.
- [66] H.W. Chen, C.Y. Wang, C.H. Yu, L.T. Tseng, P.H. Liao. *Catal. Today* 97 (2004) 173-180.
- [67] L. Yao, J. Shi, H. Xu, W. Shen, C. Hu. *Fuel Processing Technology* 144 (2016) 1-7.
- [68] A. Alfetesh. *J. Kig. Saud university. Eng. Sci* 27 (2015) 101-107.
- [69] P. Forzati, L. Lietti. *Catal Today* 52 (1999) 165-171
- [70] M. Usman, W.M.A. Wan Daud, F. Hazzim Abbas. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45 (2015) 710-744.
- [71] H.M. Swan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos. *Catal. Today* 21 (1994) 571.
- [72] K. Ikkour. *These de Magister. UMMTO* (2004).

- [73] N.R. Udengaard, J.H.B. Hansen, D.C. Hanson. *J. A. Stal. Oil & Gas* 90 (1992) 62-67.
- [74] A. Shamsi, C.D.J. Johnson. *Catal.Today* 84 (2003)17-27.
- [75] C.H. Bartholomew. *Catal. Rev. Sci. Eng* 24 (1982) 67-112
- [76] M.M. Yung, W.S. Jablonski, K.A. Magrini-Bair. *Energy & Fuels* 23 (2009) 1874-1887.
- [77] J.T. Richardson, S.A. Paripatyadar. *Appl. Catal* 61 (1990) 293-309.
- [78] V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, Z.L. Zhang, X.E. Verykios. *Catal. Today* 21 (1994) 579-587.
- [79] P.C. Flynn, S.Wanke. *J. Catal* 37 (1975) 432-448.
- [80] C.H. Bartholomew. *Catal. Rev. Sci. Eng* 24 (1982) 67-112
- [81] C.H. Bartholomew. *Sur. Sci. Cat Elsevier* 88 (1994)1-18.
- [82] J. Chen, R. M.Heck, R.J. Farrauto. *Catal. Today* 11 (4) (1992) 517-546.
- [83] M. Araki, V. Ponc. *J. Catal* 44 (1976) 439-448
- [84] I. Alustup, M.T. Tavers. *J. Catal* 139 (1993) 439-451.
- [85] S. Chettibi. *These de Doctorat. UFMC (2006).*
- [86] I.M. Bodrov, L.O. Apelbaum. *Kinet. Catal* 8 (1967) 326
- [87] I.M. Bodrov, L. O. Apelbaum, M.I. Temki.n. *Kinet. Catal* (1964) 614.
- [88] K. Ahmed, K. Foger. *Catal. Today* 63 (2000) 479-487.
- [89] M.F. Mark, W.F. Maier, *Angew. Chem. Int. Eds. Eng* 33 (1994) 1657-1660.
- [90] J.A. Lercher, J.H. Bitter, W. Hally, W. Niessen, K. Seshan. *Stud. Surf. Sci. Catal* 101 (1996) 463-472.
- [91] X. E.Verykios, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 1045-1063.
- [92] G. Sierra Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, F. Mondragon. *Ind. Eng. Chem. Res* 47 (2008) 9272-9278.
- [93] J. Wei, E. Iglesia. *J. Catal* 224 (2004) 370-383.
- [94] H. Burghgraef, A.P.J. Jansen, R.A. Van Santen. *Stud. Surf. Sci* 324 (1995) 345-356.
- [95] J. Chen, C. Yao, Y. Zhao, P. Jia. *Int. J. hydrogen Energy* 35 (2010) 1630-1642.
- [96] B. Bachiller-Baeza, C. Mateos-Pedrero, M.A. Soria, A. Guerrero-Ruiz, U. Rodemerck, I. Rodríguez-Ramos. *Appl. Catal B* 129 (2013) 450-459.
- [97] T.H. Nguyen, A. Lamacz, A. Krzto, B. Liszka, G. Mariadassou. *Appl Catal B* 182 (2016) 385-391.

Très souvent, les propriétés des catalyseurs sont liées à la méthode dont ils sont synthétisés [1]. En effet, selon la méthode de préparation utilisée, il est possible d'obtenir des catalyseurs de différentes morphologies, des phases de composition variables, des systèmes présentant des interactions métal-support plus ou moins importantes et par conséquent une activité et stabilité catalytiques différentes. De plus, le choix du support est aussi important que celui de la méthode de préparation [2], de sorte qu'il peut jouer un double rôle : celui d'agent dispersant et également celui de promoteur pour un fonctionnement optimal du catalyseur.

Dans ce chapitre sont reportés la préparation des catalyseurs par différentes méthodes ainsi que les techniques de caractérisation physico-chimiques pour l'étude des propriétés structurales et texturales des matériaux élaborés. En dernier une description est donnée sur le montage du test catalytique étudié relatif à la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone.

I. Préparation des catalyseurs

Deux séries de catalyseurs sont préparés à partir des nitrates de nickel (15% massique) en solution aqueuse. Ce pourcentage massique du nickel a été choisi sur la base des travaux de recherche qui ont montré que 15% en nickel est la valeur optimale pour atteindre la meilleure activité et stabilité du catalyseur dans la réaction de reformage sec du méthane, en utilisant l'oxyde de lanthane et l'oxyde de cérium comme support [3, 4]. A partir de là, nous avons opté pour la synthèse des deux séries en adoptant quatre méthodes de préparation, allant de la plus classique et simple : l'imprégnation et sol-gel, à la plus originale : la microémulsion et l'auto-combustion.

Les données techniques liées à l'ensemble des réactifs utilisés sont présentées dans le Tableau II.1. Les différentes synthèses ont permis l'obtention de 5 g de catalyseur.

Tableau II.1. Produits utilisés

Produits	Formule	Fournisseur	Pureté (%)
Nitrate de Lanthane	$\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	99,5
Nitrate de Nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	99,8
Nitrate de Cérium	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	99,5
Oxyde de Lanthane	La_2O_3	Fluka	99
Oxyde de Cerium	CeO_2	BDH Chemicals	99
Cyclohexane	C_6H_{12}	Carlo Erba Réactifs SDS	99,8
Butan-1-ol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Riedel-Haën	99,5
Hydroxyde d'ammonium	NH_4OH	Panreac	30
Acide Stearique	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	Rectapur	98
Acétone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Merck	99,8
Cetyltri ammoniumbromid (CTAB)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	Biochem	99

I.1. Préparation des catalyseurs par imprégnation (IMP)

Les supports utilisés sont : La_2O_3 ($S_{\text{BET}} = 16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et CeO_2 ($S_{\text{BET}} = 52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

La technique d'imprégnation à sec, très pratique et non coûteuse, est utilisée pour préparer les catalyseurs $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ et Ni/CeO_2 . Le protocole opératoire, illustré sur la Figure II.1, consiste à dissoudre une quantité connue de sel métallique dans un volume approprié d'eau distillée, ce mélange est introduit par la suite, goutte à goutte, dans un bécher contenant la poudre de support. Sous une agitation régulière, l'eau est évaporée à température ambiante. Le support imprégné est par la suite séché pendant 24 heures à l'étuve à 110°C avant d'être calciné à 700°C .

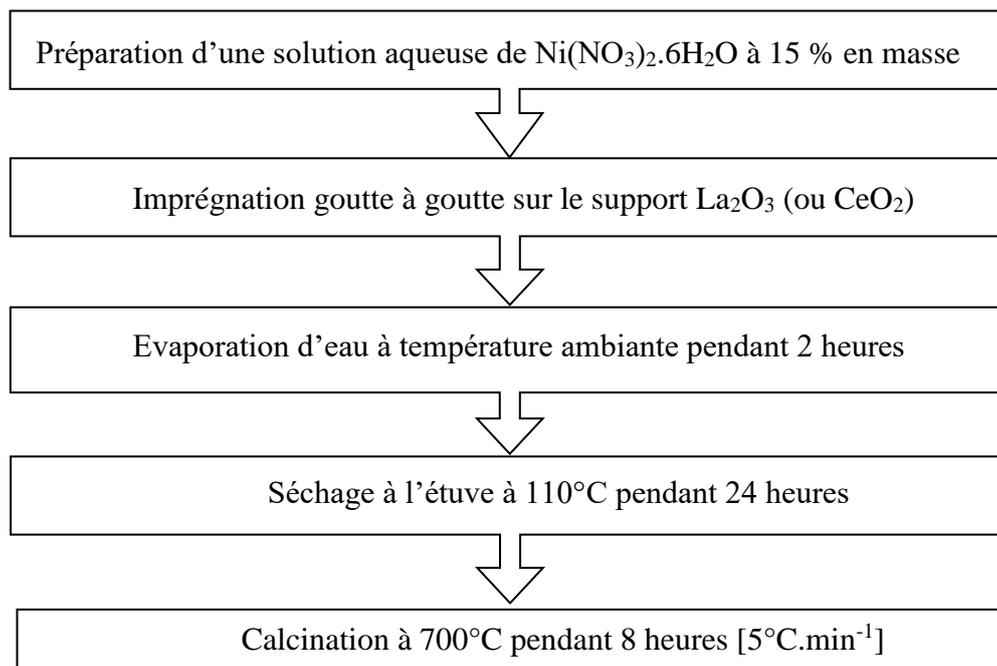


Figure II.1 : Préparation des catalyseurs par imprégnation (IMP).

I.2. Préparation des catalyseurs par sol-gel (SG)

Pour cette préparation, deux solutions aqueuses sont mises en place avant d'être mélangées, l'une contenant le sel précurseur métallique et l'autre le précurseur du support lanthane (ou cérium) en quantité désirée. Le mélange s'effectue à température ambiante sous agitation magnétique. Une solution saturée d'acide stéarique est par la suite ajoutée progressivement au mélange est maintenue sous vive agitation pendant 5 heures à 80°C jusqu'à formation d'un gel verdâtre. Ce dernier est séché et calciné dans les mêmes conditions que celles adoptées pour la préparation des catalyseurs par imprégnation. Les étapes de préparation sont résumées sur la Figure II.2.

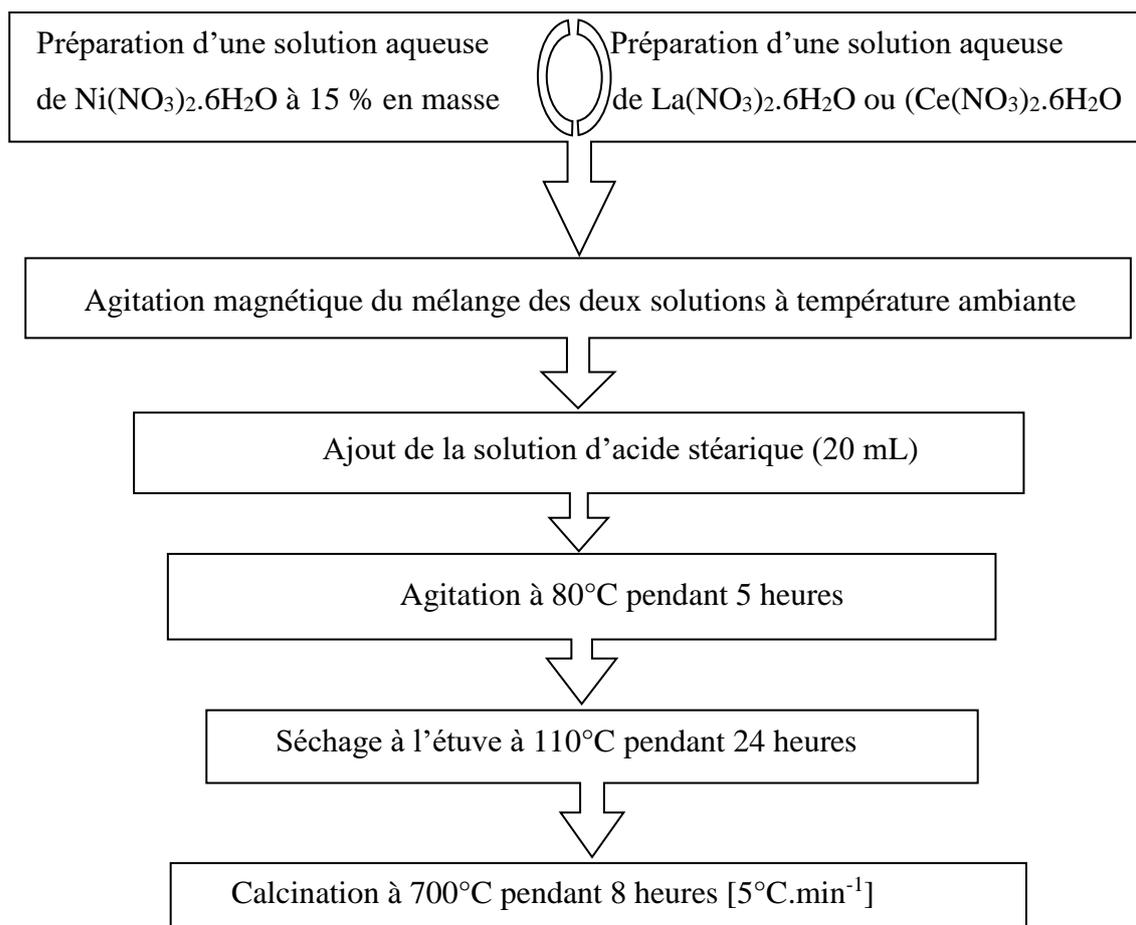


Figure II.2 : Préparation des catalyseurs par sol-gel (SG).

I.3. Préparation des catalyseurs par microémulsion (ME)

Les étapes de la préparation des catalyseurs par microémulsion inverse, sont décrites sur la Figure II.3. La première étape consiste à préparer deux microémulsions :

- Une microémulsion inverse contenant le précurseur métallique de nickel et le précurseur de support lanthane (ou cérium) obtenu en mélangeant 15% de la phase aqueuse contenant Ni et La (ou Ce) avec la phase organique (14,5% CTAB, 12,5% butan-1-ol et 58% cyclohexane). Ce mélange est préparé à température ambiante sous agitation magnétique.
- Une microémulsion contenant l'agent précipitant obtenu en mélangeant 15% de la solution aqueuse en ammoniacale avec la phase organique (CTAB, butan-1-ol, cyclohexane).

Après une heure, sous agitation, la microémulsion contenant l'agent précipitant est ajoutée à celle contenant le précurseur métallique/support. La microémulsion résultante est par la suite

maintenue sous agitation à température ambiante pendant 22 heures avant d'être filtrée et lavée plusieurs fois à l'éthanol et l'acétone dont le but d'éliminer le reste de surfactant. Le solide obtenu est traité thermiquement dans les mêmes conditions utilisées pour les catalyseurs décrits ci-dessus.

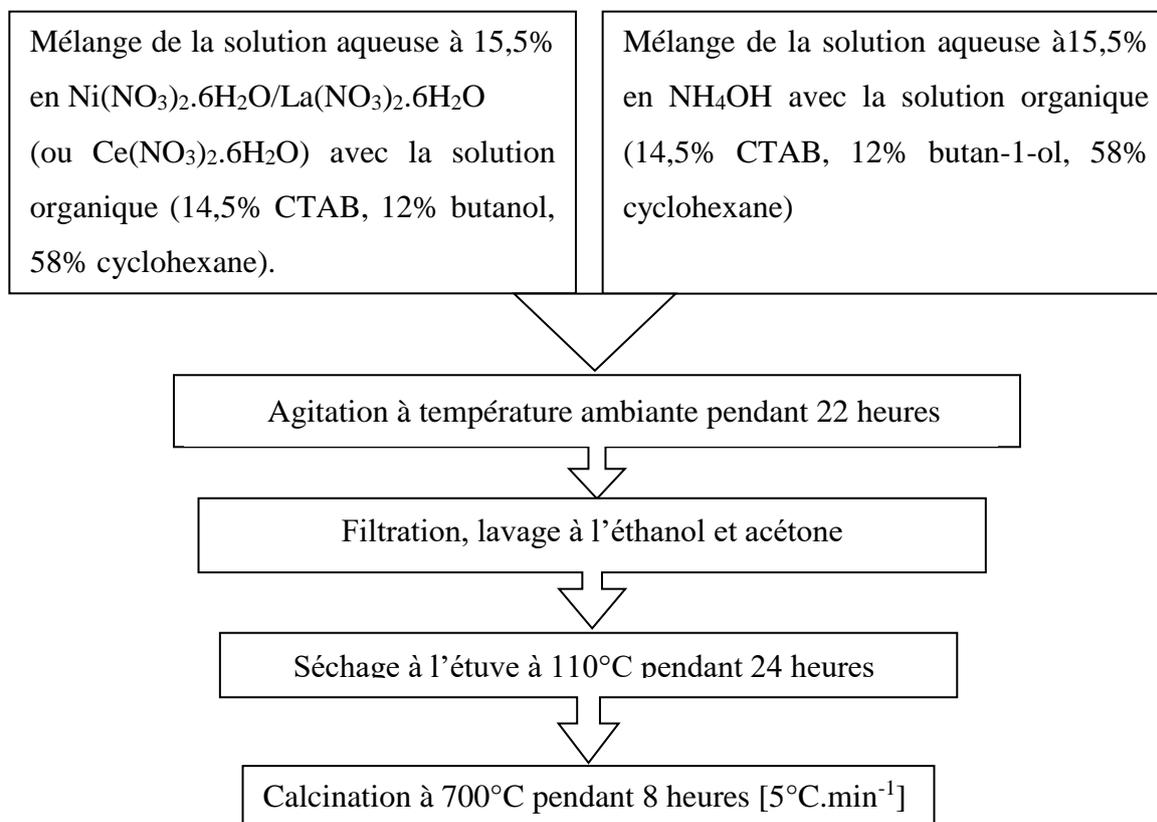


Figure II.3: Préparation des catalyseurs par microémulsion (ME).

I.4. Préparation des catalyseurs par auto-combustion (AT)

Cette méthode, exothermique, repose sur les propriétés explosives de certain composé chimique tel que l'urée, le nitrate d'ammonium, la glycine ou un surfactant (Decyltrimethylammonium) [5]. La synthèse des catalyseurs par cette méthode est basée sur la réaction de combustion entre un combustible (un surfactant) et un comburant (nitrates et l'oxygène de l'air). Le mode opératoire adopté, décrit sur la Figure II.4, est comme suit :

- Les précurseurs nitrates de nickel et de support (La et Ce) sont dissous respectivement dans 20 mL d'eau distillée.

- L'acide stéarique et le surfactant CTAB dans les quantités désirées sont par la suite ajoutés au mélange obtenu.

Après 5 heures, sous vive agitation à 80°C, le gel formé est chauffé brusquement jusqu'à 280°C afin d'initier l'auto-ignition du surfactant. Le gel entre alors en ébullition puis s'enflamme spontanément pour former un solide. Ce dernier subit par la suite une calcination à 700°C afin d'éliminer les résidus carbonés provenant d'une combustion incomplète du surfactant lors de la synthèse.

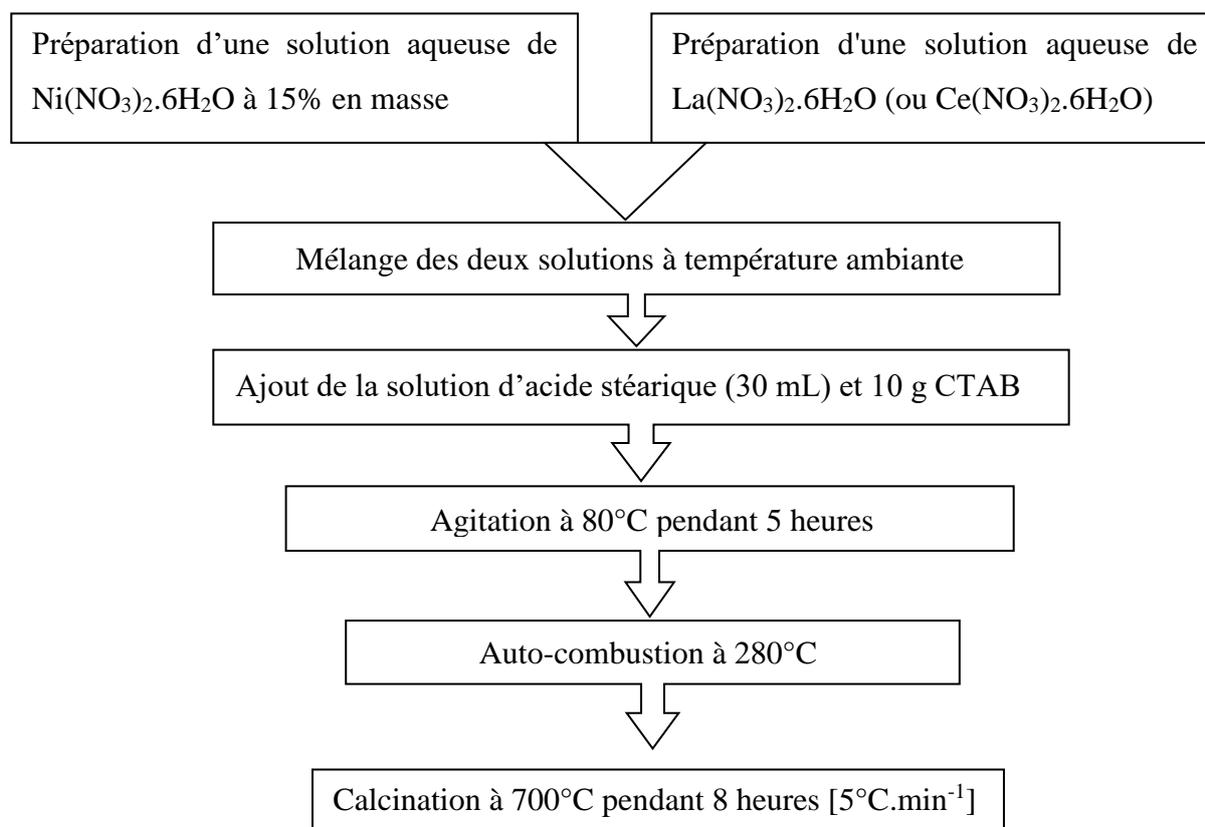


Figure II.4 : Préparation des catalyseurs par Auto-combustion (AT).

Dans la suite de notre travail, les catalyseurs synthétisés sont codifiés sous la forme : Ni-S X

Avec : S : le support LaO_3 (noté La) ou CeO_2 (noté Ce)

X : méthode de préparation (Imprégnation (IMP) ; Sol-Gel (SG) ; Microémulsion (ME) et Auto-combustion (AT)).

II. Techniques de caractérisation physico-chimique des catalyseurs

Cette partie est consacré à la présentation des différentes techniques de caractérisation des catalyseurs réalisées au sein du laboratoire : Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie, 2 L10, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain. Ces techniques sont la fluorescence X, diffraction des rayons X (DRX), adsorption-désorption de N₂ via la méthode BET, microscopie électronique à transmission (MET), analyse thermogravimétrique (ATG), spectroscopie photo électronique à rayonnement X (XPS) et la réduction à température programmée (RTP). Quant à la microscopie électronique à balayage (MEB), elle a été réalisée au sein du laboratoire de chimie physique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou.

II.1. Fluorescence X

Cette technique est une méthode d'analyse chimique élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous forme de rayon X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayon X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition élémentaire, en analysant ce spectre, on peut déduire la composition élémentaire, c'est à dire les concentrations massiques en éléments. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un spectromètre de fluorescence XSRS 3400 de Marque SIMENS.

II.2. Méthode BRUNAUER –EMMET-TELLER (BET)

La structure poreuse d'un solide est déterminée par les grandeurs suivantes : sa surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) représentant la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains.

- son volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) comprenant le volume intra et extra granulaire.
- la forme des pores. Bien que ce paramètre soit difficile à évaluer, il est possible d'après J.H. De Boer [6], de classer les échantillons en différentes catégories selon la forme des isothermes d'adsorption et de désorption.
- la distribution de la taille des pores, correspondant à la distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores. Ce paramètre est très important en catalyse. La surface spécifique d'un adsorbat est sa caractérisation la plus importante : c'est la surface offerte par les pores d'un gramme de solide. On la détermine à l'aide de la théorie BET, d'après

l'isotherme d'adsorption d'un corps déterminé. Elle nous permet de déterminer la texture des catalyseurs quand un gaz rare est mis en contact avec un solide, une partie des molécules gazeuses se fixent à la surface du solide. En s'y adsorbant, l'interaction relativement faible entre le solide et un gaz, appelé adsorption physique réalisée aux basses températures. Ce phénomène physique est régi par la relation :

$$\left(\frac{P}{P_0}\right) / (V * (1 - P/P_0)) = 1/(V_m * C) + (C - 1) * (P/P_0) / V_m * C$$

P : pression d'adsorption à l'équilibre.

P₀: pression de vapeur du gaz dans les conditions de l'adsorption.

V : volume de gaz adsorbé à la pression d'équilibre.

V_m: volume du gaz adsorbé pour former une couche mono moléculaire.

C : constante reliée au gaz adsorbé.

En traçant (P/P₀)/V (1-P/P₀) en fonction de P/P₀, on obtient une droite pour un rapport de pression P/P₀ compris entre 0,05 et 0,35. La pente de la droite 1/V_m permet de déterminer la valeur de V_m. connaissant V_m et l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote (σ), la surface spécifique est donnée par la relation :

$$S (m^2/g) = \frac{(V_m * N * \sigma)}{22414}$$

σ : surface de la section moyenne d'une molécule d'azote (σ = 16,2 Å² pour N₂ à -196°C)

V_m : volume molaire dans les conditions normales de température et pression (0°C et 1 bar)

N : nombre d'Avogadro (6,02.10²³)

Un prosimètre Coulter SA 3100 nous a permis d'obtenir de manière automatisée les isothermes d'adsorption à 77 K. Les échantillons subissent un dégazage d'une demi-heure à 250°C sous vide avant de démarrer les mesures d'adsorption.

II.3. Diffractométrie des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide qui doit présenter une succession de plusieurs mailles pour former des raies de diffraction visibles. En effet, un faible nombre de mailles constituant les cristallites conduirait plutôt à la détection de larges raies de diffraction. Cette propriété permet

dans certains cas de déterminer la taille des cristallites du fait que les longueurs d'ondes des rayons X, de l'ordre de l'Angström, sont proches des distances interatomiques des solides à analyser. Pour une famille de plans réticulaires (hkl) parallèles et équidistants de (d_{hkl}) et une onde plane incidente de longueur d'onde λ avec un vecteur d'onde k_o , faisant avec les plans un angle θ appelé angle de Bragg, tous les points d'un même plan réticulaire diffusent des ondes en phase dans une direction k correspondant aux conditions de réflexion.

La loi de Bragg ($n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$) comporte deux paramètres expérimentaux variables, θ et λ , dont un seul peut être fixé arbitrairement afin de réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl) [7, 8]. Pour la caractérisation de nos échantillons, nous avons utilisé un diffractomètre à poudre Xpert Pro X-ray équipé d'une anticathode de cuivre (raie $K\alpha$, $\lambda = 0,0154$ nm) et d'un monochromateur de graphite, l'élimination de la radiation $K\beta$ se fait par un filtre de nickel (Figure II.5). Les positions et les intensités des raies de diffraction observées sont comparées à celles données par les fiches de références JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Tous les diagrammes de diffraction ont été enregistrés selon le programme suivant : 45 kV et 40 mA avec une vitesse de balayage de 0,033 par seconde dans la plage des angles de Bragg (2θ) comprise entre 4 et 80°.

La taille moyenne des particules est donnée par la relation de Debye Scherrer :

$$t = 0,9\lambda / \beta \cos \theta$$

Avec θ l'angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian) et β la largeur du pic à mi hauteur.

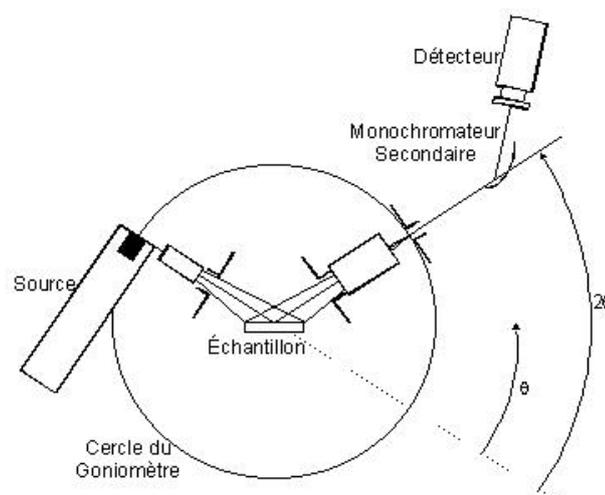


Figure II.5 : Principe de fonctionnement du diffractomètre Siemens en mode $\theta/2\theta$

II.4. Microscope électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) nous permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides, de contrôler l'homogénéité des préparations étudiées et d'évaluer la fréquence et la répartition des différents facteurs morphologiques à l'échelle microscopique.

Un canon à électrons soumis à une tension accélératrice de l'ordre de 20-30 kV produit un faisceau d'électrons qui est ensuite focalisé sur l'échantillon par plusieurs lentilles électromagnétiques (condenseur). La sonde est déplacée sur l'objet par un système de déflection réalisé par quatre bobines électromagnétiques, ce qui génère un balayage du faisceau électronique dans un plan parallèle à la surface étudiée.

L'échantillon, balayé par la sonde électronique, est le siège de divers phénomènes donnant naissance à différents rayonnements électromagnétiques. La MEB analyse les électrons réfléchis secondaires, qui possèdent une énergie faible (< 50 eV). Ces électrons, provenant de la couche superficielle des échantillons (quelques dizaines d'Angströms d'épaisseur), sont déviés par le champ du collecteur et accélérés jusqu'au scintillateur. Le signal obtenu est amplifié par un photomultiplicateur et visualisé à l'écran. L'émission des électrons secondaires augmente lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue. Le nombre d'électrons réfléchis est plus important sur les reliefs en arêtes et en pointes, qui apparaîtront alors plus brillants à l'écran (Figure II.6). Cette technique permet donc d'obtenir une visualisation tridimensionnelle de la surface de l'échantillon.

Les analyses par MEB de nos échantillons sont réalisées avec un microscope de type Phillips ESEM à filament de tungstène couplé à un système de microanalyse par dispersion d'énergie EDS X.

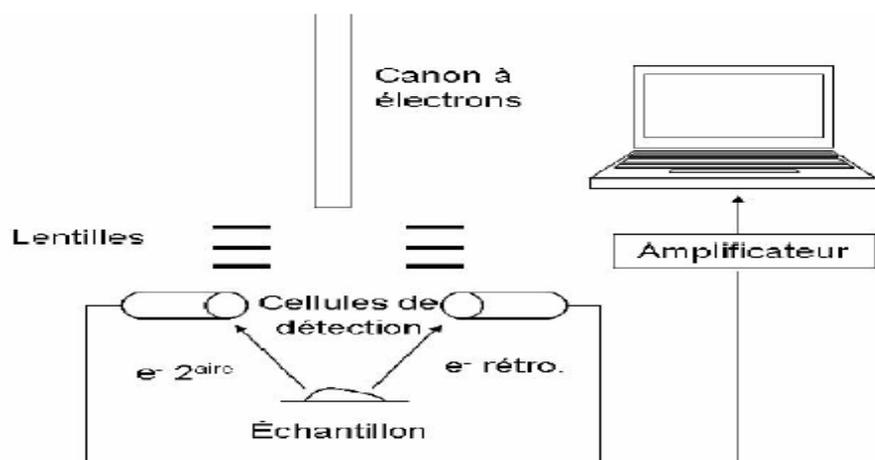


Figure II.6 : Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage

II.5. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission permet l'observation à échelle nanométrique et sous-nanométrique sans altération du matériel. Le principe consiste à envoyer un flux d'électrons de haute énergie sur l'échantillon qui devrait présenter une épaisseur suffisamment fine pour être traversée par les électrons. La magnitude de l'image MET peut être amplifiée d'un facteur supérieur à 10^6 avec une haute résolution traitée point par point pouvant atteindre 2 nm. L'interaction du flux d'électrons avec les échantillons donne lieu également à l'émission de radiation X d'une longueur d'onde caractéristique de chaque élément, l'analyse des photons générés, à travers un analyseur d'énergie dispersive de radiation X (EDX) permet de réaliser une analyse chimique qualitative des composants de l'échantillon.

Dans le présent travail, une petite quantité de l'échantillon à analyser est broyée dans un mortier en agate, puis dispersée dans l'éthanol à l'aide d'un ultrason pendant cinq minutes. Ensuite, quelques gouttes de cette suspension sont déposées sur la grille en cuivre, recouverte d'un film très mince de carbone amorphe puis placées dans des porte-échantillons. Les observations sont réalisées avec un microscope électronique JEOL, model JEM-2000FX, ayant un voltage d'accélération de 200 kV.

II.6. Spectroscopie Photo électronique à rayonnement X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy) permet d'accéder aux informations concernant :

- la composition chimique et la concentration relative des différents constituants de l'échantillon dans les premières couches superficielles (5-50 Å)
- l'environnement chimique des différents éléments (distinction entre un métal et ses oxydes).

Le principe consiste à bombarder l'échantillon à analyser par un rayonnement électromagnétique d'énergie $h\nu$ similaire aux rayons X (1 à 2 keV). Les photons absorbés par les atomes donnent lieu à une émission d'électrons, appelés photoélectrons. Ces derniers provenant des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments sont analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié. L'énergie cinétique (E_C) mesurée est directement reliée à l'énergie de liaison (E_L) des électrons sur les différentes orbitales atomiques par la relation fondamentale de la conservation de l'énergie (1), ce qui permet de remonter à la nature des éléments.

$$h\nu = E_C + E_L + \phi_e \quad (1)$$

Où ϕ_e est le potentiel d'extraction nécessaire aux électrons pour être éjectés dans le vide (en général entre 4-6 eV).

La mise à la masse entre l'échantillon et l'analyseur égalise les niveaux de Fermi. Elle peut exister une différence entre le potentiel d'extraction de l'échantillon ϕ_e et celui de l'analyseur ϕ_a , ce qui entraîne une légère variation entre l'énergie cinétique mesurée par l'analyseur (E_C') et celle du photoélectron éjecté (E_C). La relation (1) se transforme alors en (2).

$$h\nu = E_C' + E_L' + \phi_a \quad (2)$$

Où ϕ_a est une constante de l'appareillage appelée fonction de travail du spectromètre. Même si les photons incidents ont un pouvoir de pénétration de l'ordre de 1 à 10 μm , la profondeur de l'analyse liée au libre parcours moyen des photoélectrons est limitée à quelques dizaines d'Angströms. La gamme de l'énergie cinétique variant de 400 à 1400 eV permet d'étudier les électrons des niveaux de cœur des composés. Lors de l'analyse des échantillons faiblement ou non conducteurs, l'éjection de photoélectrons induits à la surface l'apparition de charges positives, qui diminuent l'énergie cinétique apparente des photoélectrons. Cela se traduit par

un déplacement des pics vers les énergies de liaisons plus élevées. Afin de recalibrer les spectres, nous utilisons comme référence le pic $1S_{1/2}$ du carbone de contamination étalonné à 284,6 eV. Le spectrophotomètre utilisé pour nos analyses est un spectromètre Omicron ESCAPROBE P opérant sous vide de $1,33 \cdot 10^{-4}$ mbar (Figure II.7). Il est constitué d'une chambre de préparation et d'une chambre d'analyse reliées par un soufflet métallique. L'échantillon, sous forme de pastille déposée sur une grille, est dégazé à température ambiante dans la chambre de préparation avant d'être analysé. Le rayonnement X utilisé provient de la raie $K\alpha$ de Magnésium (Mg). L'analyseur est couplé à un système informatique permettant de traiter les spectres.

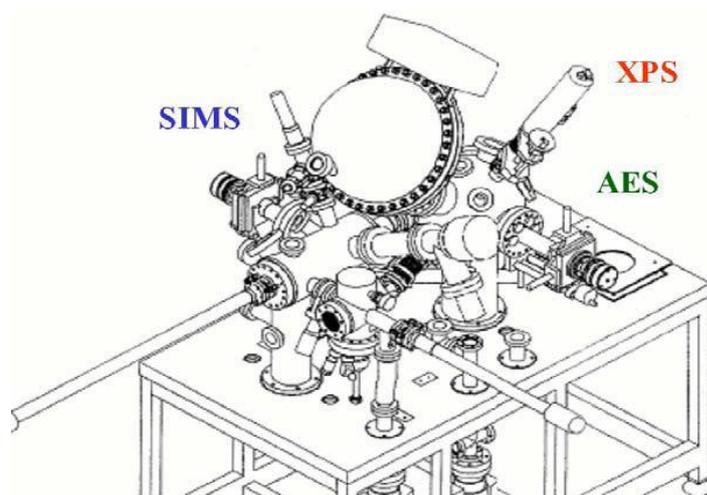


Figure II.7 : Principe de fonctionnement de la spectroscopie XPS

II.7. Réduction à température programmée (RTP)

La Réduction à Température Programmée (RTP) permet d'étudier la réduction par l'hydrogène de phases massiques ou supportées, soit via l'hydrogène consommé, soit l'eau produite, en fonction de la programmation de montée en température choisie et pour des conditions expérimentales données. Le profil de la quantité d'hydrogène consommée durant la RTP ainsi que de la température correspondant au maximum de réduction constituent une véritable empreinte du matériau solide. Ainsi, l'exploitation du spectre RTP peut renseigner sur la stabilité des matériaux en atmosphère réductrice et permet également de contrôler la reproductibilité des préparations.

Le montage de la RTP utilisé est constitué d'un système de contrôle des débits gazeux (Ar et H₂) comprenant un débitmètre massique de type BROOKS 5878 qui régule les flux entrant, par l'intermédiaire de vannes commandées par des BROOKS 5850 TR. Ceci est connecté à un réacteur contenant l'échantillon à analyser placé dans un four programmable, d'un système de détection et d'un système d'intégration des données (Figure II.8). La température et la quantité de l'hydrogène consommé sont enregistrées de manière continue.

Le réacteur utilisé est un tube en quartz en forme de U de 6,6 mm de diamètre interne, dans lequel on place l'échantillon (0,2 g) entre deux morceaux de laine de quartz, afin d'obtenir un lit fixe. L'argon est utilisé comme gaz de dilution, car sa conductibilité thermique est très différente de celle de l'hydrogène. Le réacteur est couplé à un chromatographe de gaz (Varian 3400) équipé d'une vanne automatique d'injection et d'un détecteur de conductivité thermique, la séparation a lieu grâce aux colonnes Chromosorb 102 et Porapak Q connectées en série (Figure II.8).

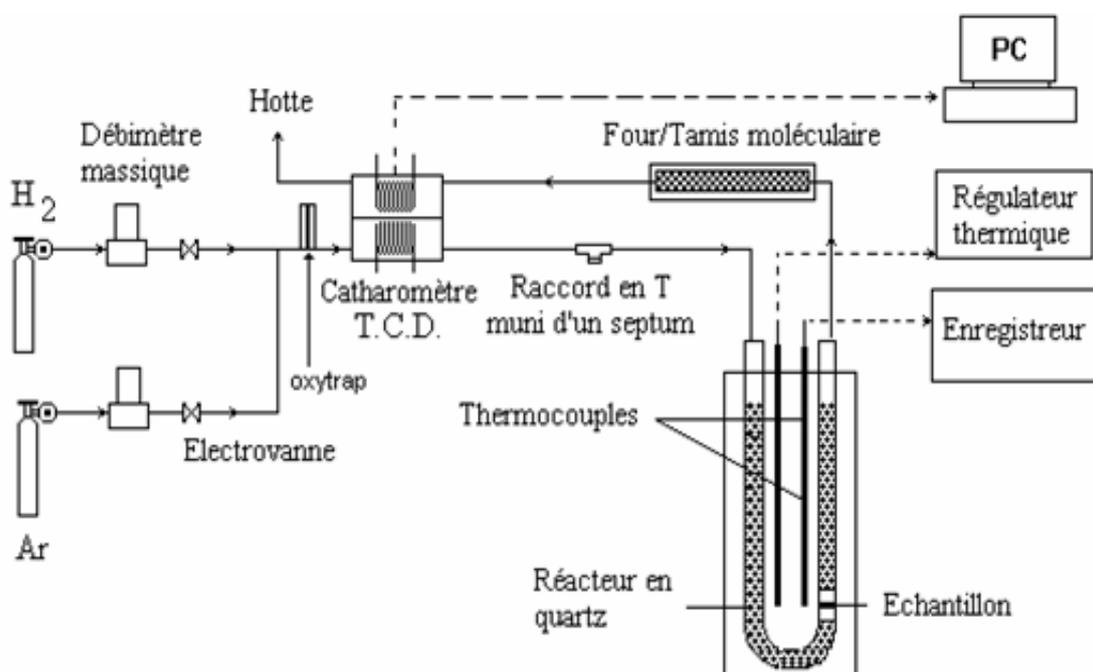


Figure. II.8 : Schéma du montage de la réduction à température programmée (RTP)

II.8. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer in-situ les pertes de masse subites par un solide lors d'un traitement thermique et ce en fonction de la température et de la nature du gaz utilisé. Ces phénomènes résultent d'une augmentation du mouvement moléculaire, atomique et ionique, produisant le dégagement d'une substance (eau, CO₂..) ainsi que des changements au niveau de la structure cristalline des échantillons. Les mesures ont été réalisées sur une balance thermogravimétrique de type C.I. Electronics Ltd, MK2-MC5 composée d'une balance à compensation électromagnétique, installée dans une chambre thermo régulée (25°C à 800°C) étanche permettant un balayage gazeux (flux d'air : 50 cm³ .min⁻¹). L'échantillon, dont la masse initiale est préalablement mesurée avec précision, est placé dans un creuset en quartz. La mesure de la variation de la masse de l'échantillon est faite par un ordinateur équipé d'une carte d'acquisition des données Multicard III.



Figure II.9 : Schéma du montage d'analyse thermogravimétrique (ATG)

III. Test de reformage sec du méthane

III.1. Appareillage du test catalytique

L'appareillage du test catalytique, illustré sur la Figure II.10 se compose de trois parties principales :

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

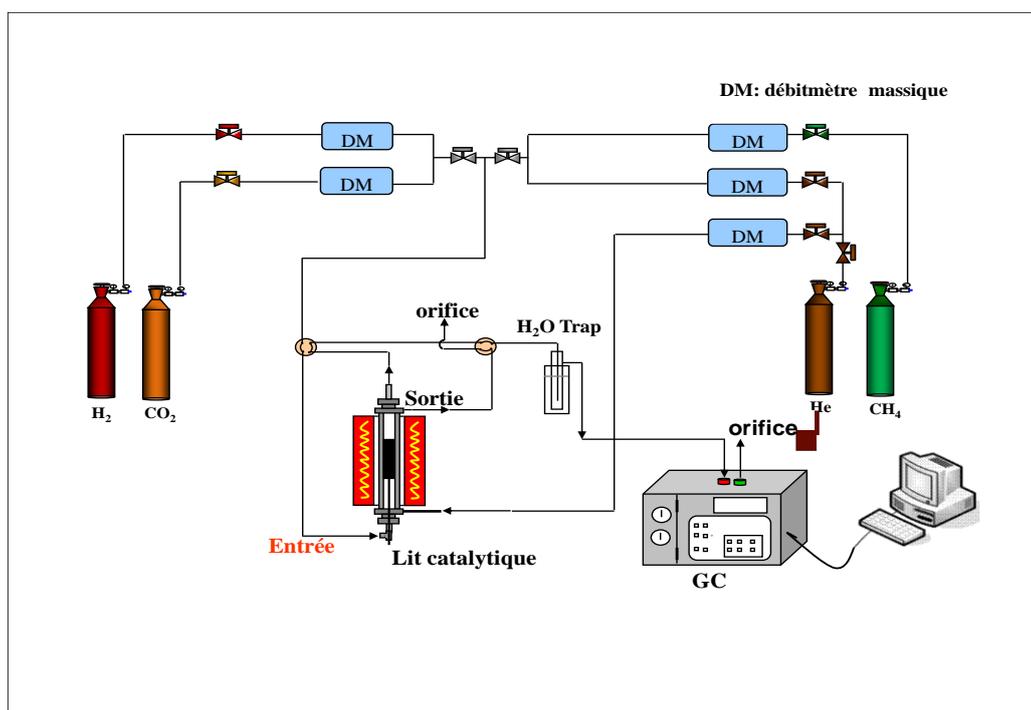


Figure II.10 : Montage de test catalytique

Les catalyseurs élaborés sont testés dans la réaction de reformage sec du méthane avec un rapport volumique CH₄/CO₂/He = 1/1/8 à une pression de 1 bar en utilisant un réacteur tubulaire à lit fixe d'un diamètre interne de 9,5 mm. Une masse catalytique de 100 mg (taille des particules entre 150-250 µm) est diluée dans le carbone silice (SiC) pour obtenir 50 mm d'hauteur de lit catalytique placé au milieu du réacteur. Le réacteur est par la suite placé à l'intérieur d'un four électrique. La température est contrôlée par un thermocouple de type K placé au centre du lit catalytique. Avant chaque réaction le catalyseur est préalablement réduit à pression atmosphérique avec un mélange de 25 % vol. H₂ et d'He avec un débit total de 100 mL.min⁻¹ à 600°C (température opératoire maximale) pendant 2 h. On balaye l'hydrogène par

un flux d'hélium pendant 30 min, puis on envoie le mélange réactionnel CH₄, CO₂ et He (CH₄/CO₂/He=1/1/8) avec un débit total de 100 mL.min⁻¹. Les réactifs restant après réaction, ainsi que les produits formés sont analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse GC (Varian 3400) équipé d'un détecteur TCD. Porapaq Q et Chromosorb 102 colonnes sont utilisés pour séparer les gaz (CH₄, H₂, CO and CO₂). L'activité catalytique est mesurée à 450, 500, 550 et 600°C. Une expérience préliminaire a été faite à fin de vérifier si le support est inerte et l'absence de la diffusion dans les conditions expérimentales. Nous avons trouvé que le bilan en carbone été de 100 %.

III.2. Formules calculatoires :

- Taux de conversion (X) en réactifs CH₄ et CO₂

$$X_{CH_4}(\%) = (\text{moles de CH}_4 \text{ convertis}) * \frac{100}{\text{moles of CH}_4 \text{ entrants}}$$

$$X_{CO_2}(\%) = (\text{moles de CO}_2 \text{ convertis}) * \frac{100}{(\text{moles de CO}_2 \text{ entrants})}$$

Rendement (Y) en produit (CO et H₂) de réaction et rapport CO/H₂

$$Y_{H_2}(\%) = ((\text{moles de H}_2 \text{ produites}) * \frac{100}{2 \text{ moles of CH}_4 \text{ entrants}})$$

$$Y_{CO}(\%) = ((\text{moles de CO produites}) * \frac{100}{\text{moles of CH}_4 \text{ entrants} + \text{moles of CO}_2 \text{ entrants}})$$

$$H_2 / CO = Y_{H_2} / Y_{CO}$$

- Désactivation

$$D\% = [X_{CH_4}(\text{initial}) - X_{CH_4}(12h)] * 100 / X_{CH_4}(\text{initial})$$

III.3. Temps de rétention de chaque gaz analysé

Le temps qui s'écoule entre l'injection du gaz et l'apparition du sommet du pic correspondant au temps de rétention, et est déterminé en faisant l'étalonnage pour chaque gaz à l'aide d'un gaz étalons. Le temps de rétention (Tableau II.2) nous permet d'identifier chaque élément analysé (CH₄, CO₂, CO et H₂)

Tableau II. 2 : Temps de rétention de chaque gaz analysé

Gaz	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
Temps de rétention (min)	1,571	2,041	3,08	6,81

III.4. Facteurs de réponse Fr(i) des gaz analysés

Le facteur de réponse d'un composé « i » est la réponse du détecteur vis-à-vis de ce composé, basé sur la différence de conductivité thermique et varie en fonction de la nature du gaz considéré (Tableau II. 3), on le définit par la relation suivante :

$$Fr(i) = \frac{Si}{Xi * 1000}$$

Xi : Pourcentage du composé i dans le mélange étalon.

Si : Surface du pic du composé « i » par l'intégrateur.

Tableau II. 3 : Valeurs des Fr(i) des produits et des réactifs

Gaz	Fr (CH ₄)	Fr (H ₂)	Fr (CO)	Fr (CO ₂)
Facteur de réponse Fr(i)	35585	708,99	41462	39794

Les conditions de l'analyse chromatographique en phase gazeuse (CG) sont les suivantes :

- Colonne utilisée : Porapak Q
- Température de l'injecteur : 175°C
- Température du détecteur : 175°C
- Température de la colonne : 50°C

Références Bibliographiques

- [1] R.J. Bell, G.J. Millar, J. Drenman. Sol. St. Ion 131 (2000) 211-220.
- [2] J.H. Bitter, W.Hally, K. Seshan, J.G. Van Ommen, J.A. Lercher. Catal. Today 29 (1996) 349-353.
- [3] H.S. Potdard, H.S. Roh, K.W. Jun, M. Ji, Z.W. Liu. Catal. Lett. 84 (2002) 95-100.
- [4] H.S. Roh, H.S. Potard, K.W. Jun. Catal. Today 93 (2004) 39-44.
- [5] M. Ghobeiti Hassab, S.A. Seyyed Ebrahimi, R.Dehghan. Inter.J. Modern Physics: Conference Series Vol. 5 (2012) 744-751.
- [6] D.H. Everett, F.S. Stone, Ed. J.H De Boer, The structure and Properties of Porous Materials, London (1958) 68-94.
- [7] Y. Iwata, K. Sato, T. Yoneda, Y. Miki, Y. Sugimoto, A. Nishijima .Catal.Today 45 (1998) 353-359.
- [8] H. Nava,C. Ornelas, A. Aguilar, G. Berhault, S. Fuentes, G. Alonso. Catal. Lett. 86 (2003) 257-265.

I. CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES CATALYSEURS

I.1. Fluorescence X

La composition chimique des catalyseurs 15%Ni/La₂O₃ préparés par différentes méthodes (X: IMP ; SG ; ME ; AT), notés Ni-La X, calcinés à 700°C est déterminée par fluorescence X. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Teneur réelle des catalyseurs Ni-La X.

Catalyseurs	Ni-La IMP	Ni-La SG	Ni-La ME	Ni-La AT
Teneur réelle (%massique)	15,16	15,16	16,21	15,12

Il ressort des résultats (Tableau III.1), que la teneur réelle est proche de la teneur théorique. Ceci montre les bonnes conditions de préparation des catalyseurs. Toutefois, il faut signaler que le faible écart observé dans le cas du catalyseur préparé par ME, pourrait s'expliquer par une légère perte du précurseur lanthane au cours de la préparation du solide.

I.2. Surface spécifique

Les surfaces spécifiques ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) des catalyseurs, sont déterminées par la méthode développée par Brunauer, Emmet et Teller (BET) afin d'expliquer l'activité catalytique en fonction de la surface spécifique. Sachant que plus la surface spécifique est élevée, plus la surface de contact est importante et meilleure sera l'activité catalytique. Les résultats obtenus pour les différents catalyseurs sont regroupés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Surfaces spécifiques des catalyseurs Ni-La X

Catalyseurs	Ni-La IMP	Ni-La SG	Ni-La ME	Ni-La AT
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	4	11	27	20

Dans un premier temps, nous pouvons remarquer que l'imprégnation du support lanthane par le précurseur de nickel entraîne une forte baisse de l'aire spécifique ($16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le support La₂O₃ contre $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour Ni-La IMP). Par ailleurs, la comparaison des aires BET de l'ensemble des catalyseurs révèle une plus grande surface spécifique pour les

catalyseurs préparés par microémulsion et auto-combustion, comparés à leurs homologues préparés par imprégnation et sol gel. Ce résultat est en accord avec les travaux de Xu et al. [1] relatifs au catalyseur Ni/Al₂O₃. Ces auteurs ont montré que la surface spécifique varie avec la méthode de synthèse et diminue dans l'ordre : ME > SG > IMP.

I.3. Réduction à température programmée (RTP)

Afin de déterminer la réduction des différentes espèces et oxydes réductibles présents dans les catalyseurs, nous avons suivi la consommation du réducteur (H₂ dans Ar) via la réduction en température programmée (RTP). Cette analyse RTP permet aussi d'étudier l'interaction entre les espèces nickel et le support, de sorte que plus la température de réduction d'une même phase est élevée, plus les forces d'interactions sont plus prononcées. Les expériences sont réalisées sur 200 mg d'échantillon, dans un domaine de température compris entre 25°C et 700°C (8°C.min⁻¹), sous une atmosphère de 25% (volume) d'hydrogène dilué dans l'Argon pour un débit de 100 mL.min⁻¹. Les résultats correspondants obtenus pour les catalyseurs Ni-La X calcinés à 700°C sont représentés sur la Figure III.1.

On peut observer via les profils RTP obtenus la présence d'un premier pic de réduction situé vers 377°C pour les catalyseurs préparés par IMP et ME, et vers 397°C pour le catalyseur préparé par AT. Ce pic de consommation d'hydrogène est attribué à la réduction de l'oxyde de nickel en interaction avec le support lanthane pour donner le nickel métallique ($\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$), sachant que l'oxyde de nickel non supporté se réduit à 280°C [2]. Ce résultat s'accorde avec les données de la littérature lié aux catalyseurs Ni/La₂O₃ préparés par imprégnation [3]. Un second pic situé vers 500°C est observé dans le cas des catalyseurs IMP et AT, attribué à la réduction de NiO en forte interaction avec le support [4, 5]. Il est à noter, que la quantité en hydrogène consommée pour le catalyseur AT est plus importante à celle de son homologue IMP. Quant à la consommation d'hydrogène observée à 590°C pour ce même catalyseur, elle serait probablement assignée à la réduction de Ni⁺² de la phase spinelle La₂NiO₄ en Ni⁰ [6] ($\text{La}_2\text{NiO}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$). C. Batiot et al. [7] a montré que la phase La₂NiO₄ se réduit entre 600°C et 700°C pour le catalyseur Ni/La₂O₃ préparé par auto-combustion et calciné à 700°C pendant 6h.

Concernant le catalyseur Ni-La SG, le profil RTP montre la présence de deux pics de réduction attribués à la réduction de la structure LaNiO₃. Le premier pic à 364°C

représente la réduction de Ni^{+3} en Ni^{+2} pour former $\text{LaNiO}_{2.5}$ ($\text{LaNiO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{LaNiO}_{2.5}$). Cette réaction est probablement accompagnée de la réduction de l'oxyde de nickel NiO [4]. Le second pic à 521°C correspond à la réduction de Ni^{+2} en Ni^0 ($\text{LaNiO}_{2.5} + \text{H}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$). Au cours de leur étude, S. Lima et al. [8] ont observé deux pics de réduction à 341°C et 397°C pour le catalyseur LaNiO_3 préparé par précipitation [9]. De même, des travaux réalisés au sein de notre laboratoire montrent que la réduction de la pérovskite LaNiO_3 préparé par auto-combustion [10] s'effectue en deux étapes avec une première et une seconde température de réduction à 310°C et 440°C respectivement [11]. Ainsi, on conclut que la réductibilité des catalyseurs dépend de la méthode de préparation qui peut influencer à son tour sur la structure cristalline et les forces d'interaction entre support et phase active.

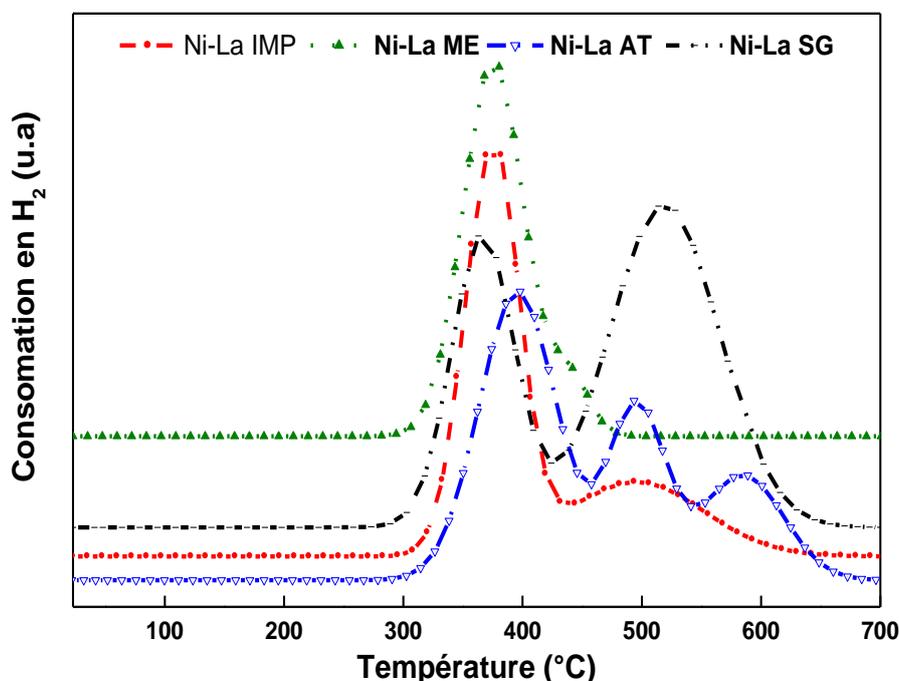


Figure III.1: Profils RTP des catalyseurs Ni-La X

I.4. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse DRX des échantillons est réalisée après calcination et réduction en température programmée dans le but d'identifier la structure des phases formées lors des différents traitements thermiques.

a. DRX des catalyseurs calcinés

Les diffractogrammes obtenus pour les catalyseurs Ni-La X calcinés à 700°C, sont représentés sur la Figure III.2.

L'analyse des spectres de diffraction montre, quelle que soit la méthode de préparation, la présence de raies caractéristiques du support La_2O_3 de structure monoclinique ($2\theta = 24,81^\circ ; 30,57^\circ ; 39,23^\circ ; 45,73^\circ ; 47,73^\circ ; 49,52^\circ ; 51,15^\circ$ et $59,09^\circ$ [PE (00 -022-0641)]) pour les catalyseurs préparés par IMP et ME, et hexagonale ($2\theta = 26,32^\circ ; 29,33^\circ ; 30,05^\circ ; 39,75^\circ ; 46,18^\circ ; 52,40^\circ ; 53,84^\circ ; 55,61^\circ ; 62,42^\circ ; 72,25^\circ ; 75,20^\circ$ et $79,13^\circ$ [P-3m1(01-083-1344)]) pour leurs homologues préparés par SG et AT. D'autre part, l'ensemble des diffractogrammes, à l'exception de celui du catalyseur Ni-La SG, montrent la présence de la phase NiO cristallisée dans une structure cubique ($2\theta = 37,44^\circ$ et $63,20^\circ$ (Fm3m (00-001-1239))) pour les catalyseurs préparés par IMP et ME, et dans une structure hexagonale ($2\theta = 48,68^\circ ; 53,76^\circ ; 71,37^\circ$ (R-3m (01-089-3080))) pour le catalyseur préparé par AT. Il faut préciser que l'absence de raies caractéristiques à la phase NiO pour le catalyseur SG n'exclut pas leurs présences mais peut être lié à une bonne dispersion de NiO de petites tailles non détectées par DRX [8] ou à leurs incorporations dans la structure du support. De plus, contrairement à cet échantillon, des pics caractéristiques de la phase spinelle La_2NiO_4 cristallisée dans une structure orthorhombique est identifiée sur les échantillons IMP et ME ($2\theta = 32,54^\circ ; 43,75^\circ ; 54,56^\circ ; 55,55^\circ ; 68,06^\circ ; 72,19^\circ ; 73,30^\circ$ [Bmab ; 01-087-0217]) et une structure tétragonale sur celui préparé par AT ($2\theta = 32,74^\circ ; 47,03^\circ ; 55,35^\circ ; 58,42^\circ$ et $75,27^\circ$ [I4/mmm]). En revanche, pour le catalyseur Ni-La SG la phase pérovskite LaNiO_3 de structure rhomboédrique est identifiée ($2\theta = (23,14^\circ ; 32,75^\circ ; 33,14^\circ ; 40,54^\circ ; 41,20^\circ ; 47,30^\circ ; 53,61^\circ ; 58,49^\circ$ et $79,15^\circ$ [R (00-034-1028)]). Ces résultats confortent ceux obtenus par RTP qui traduisent la présence de la phase LaNiO_3 pour le catalyseur SG, la phase spinelle pour le catalyseur AT et l'oxyde de nickel pour les catalyseurs IMP, ME et AT.

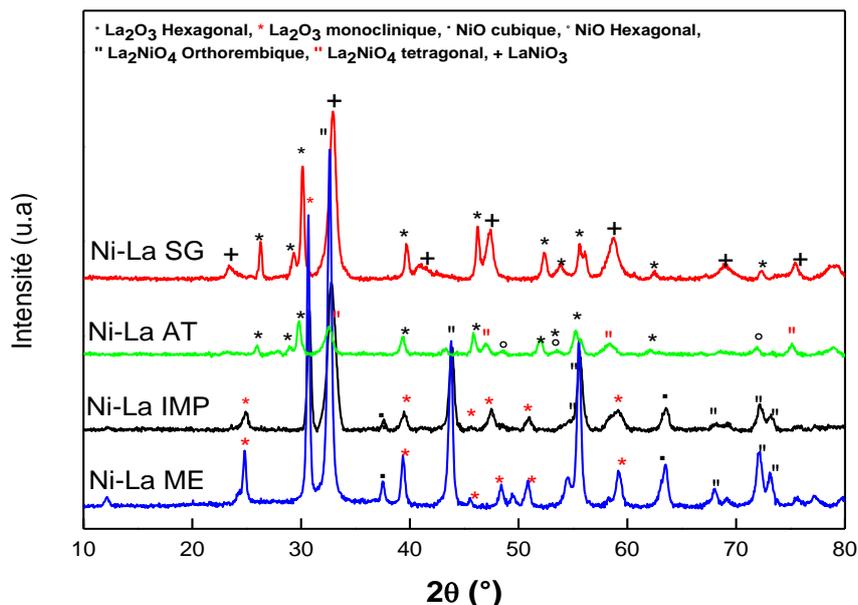


Figure III.2: Diffractogrammes des catalyseurs Ni-La X calcinés à 700°C.

La taille moyenne des particules pour chacun des catalyseurs préparés et calcinés à 700°C, est calculée par la relation de Debye-Scherrer. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III.3.

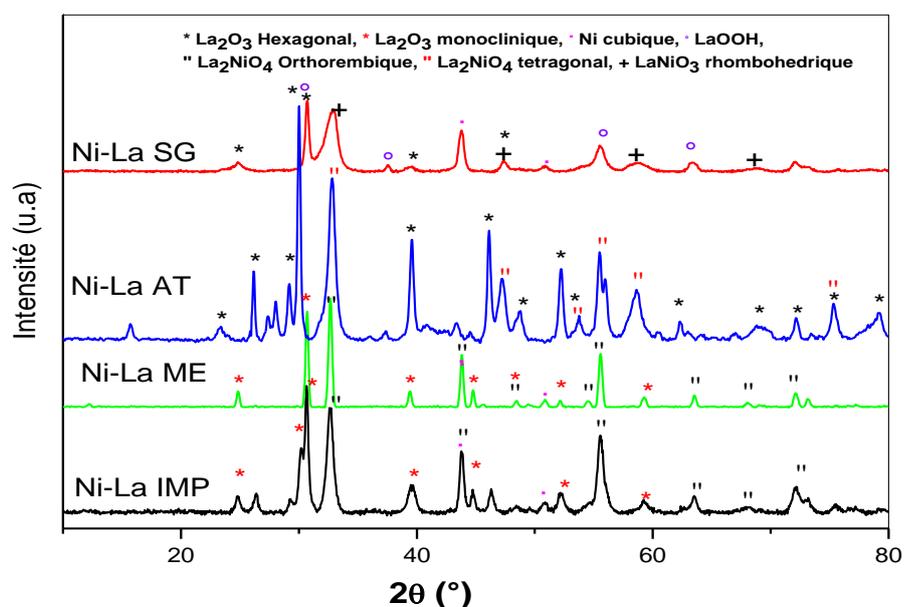
Il ressort de la comparaison des résultats (Tableau III.3) que la taille moyenne des cristallites d'oxydes de lanthane est plus élevée sur le catalyseur préparé par SG. En effet, elle est de l'ordre 35 nm pour Ni-La SG comparé à 22 nm pour ses homologues préparés par IMP, AT et ME. Cette différence pourrait s'expliquer par un changement de cristallinité et/ou une agglomération des particules. Quant à la taille des cristallites NiO et La_2NiO_4 , elle apparaît plus ou moins identique pour les catalyseurs préparés par IMP et AT (~23 nm et ~18 nm) alors qu'elle est légèrement plus grande lorsque le catalyseur est préparé par ME (~28 nm et 27 nm). Ce comportement pourrait être attribué au phénomène de nucléation et croissance de particules induite au cours de la préparation par microémulsion. Quant à la taille des cristallites LaNiO_3 identifiées sur le catalyseur Ni-La SG, elle est de l'ordre de 18 nm. R. Perineguez et al. [12] ont préparé LaNiO_3 rhomboédrique par la méthode de pyrolyse par pulvérisation [13]. Ces auteurs, ont obtenu une taille moyenne des cristallites de l'ordre de 31 nm, supérieure à celle obtenue avec notre solide Ni-La SG. Cependant S. Lima et al. [8] ont réussi à préparer par précipitation une pérovskite LaNiO_3 rhomboédrique de faible taille (8,8 nm).

Tableau III.3: Taille moyenne des cristallites des catalyseurs Ni-La X calcinés à 700°C.

Catalyseur	Phases identifiées	Taille des particules (nm)
Ni-La IMP	La ₂ O ₃ monoclinique	22
	NiO cubique	23
	La ₂ NiO ₄ orthorhombique	16
Ni-La ME	La ₂ O ₃ monoclinique	23
	NiO cubique	28
	La ₂ NiO ₄ orthorhombique	27
Ni-La SG	La ₂ O ₃ hexagonal	35
	LaNiO ₃ romboédrique	18
Ni-La AT	La ₂ O ₃ hexagonal	22
	NiO hexagonal	22
	La ₂ NiO ₄ tétragonal	19

b. DRX des catalyseurs réduits

Les catalyseurs traités sous flux d'hydrogène ($T_{\text{réduction}} = 700^{\circ}\text{C}$; 25% d'H₂ dans Ar avec un débit total de 100 mL.min⁻¹) sont analysés par la technique de diffraction par rayons X afin de visualiser la disparition et/ou l'apparition de nouvelles phases. Les résultats obtenus sont regroupés sur la Figure III.3 et dans le Tableau III.4.

**Figure III.3:** Diffractogrammes des catalyseurs Ni-La X après réduction**Tableau III.4 :** Taille moyenne des cristallites des catalyseurs Ni-La X réduits.

Catalyseurs	Ni-La IMP	Ni-La SG	Ni-La ME	Ni-La AT
Taille de Ni° (nm)	19,0	18,0	19,5	-

Nous pouvons constater via cette caractérisation correspondant aux catalyseurs Ni-La X réduits, la disparition de la phase NiO et l'apparition de la phase Ni° cristallisée dans une structure cubique ($2\theta = 44,09^\circ, 51,02^\circ$ Fm-3m (03-065-0380)). Ce résultat indique que l'oxyde de nickel présent est totalement réduit à 600°C. Par ailleurs, l'absence de pics caractéristiques à Ni° dans le cas du catalyseur préparé par AT peut être liée à la faible taille des cristallites non détectée par DRX [8]. D'autre part, la phase LaOOH ($2\theta = 30,5, 37,67, 55,46, 63,57^\circ$) (00-019-0656) est clairement identifiée pour le catalyseur préparé par SG.

Le calcul de la taille moyenne des cristallites Ni° (Tableau III.4) via la relation de Debay Scherrer, montre que celle-ci soit peu influencée par la méthode de préparation. En effet, elle reste dans un ordre moyen de 19 nm pour les échantillons préparés par IMP, SG et ME. X.Li et al. [14] ont trouvé une taille des particules Ni° de l'ordre de 17,3 nm après réduction du catalyseur 5% Ni/La₂O₃ préparé par imprégnation, ce dernier étant caractérisé par une surface spécifique de 9,2 m²·g⁻¹.

I.5. Analyse par spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Les catalyseurs calcinés ont fait l'objet d'une caractérisation par XPS afin d'étudier leurs surfaces (profondeur analysée entre 1nm et 10 nm) et déterminer par conséquent les degrés d'oxydation du nickel présent à la surface de chaque catalyseur. Toutes les énergies de liaison calculées sont référencées au pic C1s (C-C, C-H) du carbone adventice fixé à 284,6 eV qui correspond au carbone de contamination. Les spectres XPS obtenus sont représentés sur les Figures III.4 et III.5.

L'analyse des spectres XPS (Figures III.4 et III.5) montre l'absence totale de pics caractéristiques au nickel Ni 2p (855 eV) dans la zone [848-888 eV]. Ce résultat peut être expliqué soit par la ségrégation d'un élément comme le lanthane à la surface [15] et/ou à la juxtaposition du signal de nickel à celui du lanthane dû à sa forte concentration à la surface, soit aux valeurs très proches des énergies de Ni 2p_{3/2} et La (3d_{3/2}) [16].

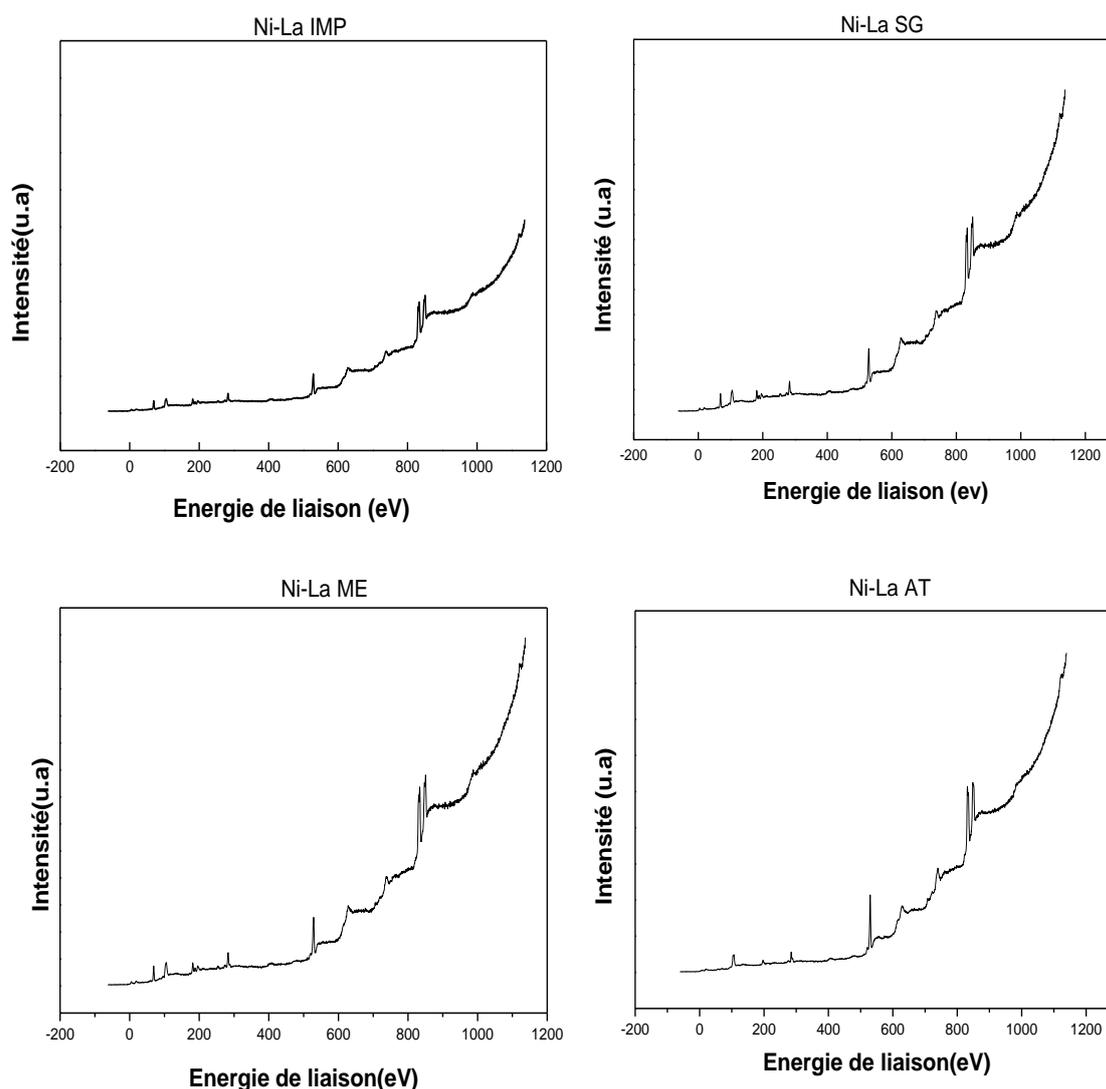


Figure III.4 : Spectres XPS général des catalyseurs Ni-La X (X : IMP, SG, AT, ME) après calcination à 700°C.

Les spectres situés dans la zone [820-860 eV] présentent un profil caractéristique à la phase La_2O_3 avec un doublet à 833,3 ($3d_{5/2}$) et 849,8 ($3d_{3/2}$) eV pour le catalyseur IMP, un doublet à 832,5 ($3d_{5/2}$) et 849,3 ($3d_{3/2}$) eV dans le cas du catalyseur SG et 831,5-848,3 eV, et 830,6-847,4 eV en présence du catalyseur AT et ME respectivement. Il faut noter par ailleurs, que les catalyseurs préparés par IMP et SG présentent des énergies de liaison La 3d plus élevées à celles de leurs homologues préparés par ME et AT.

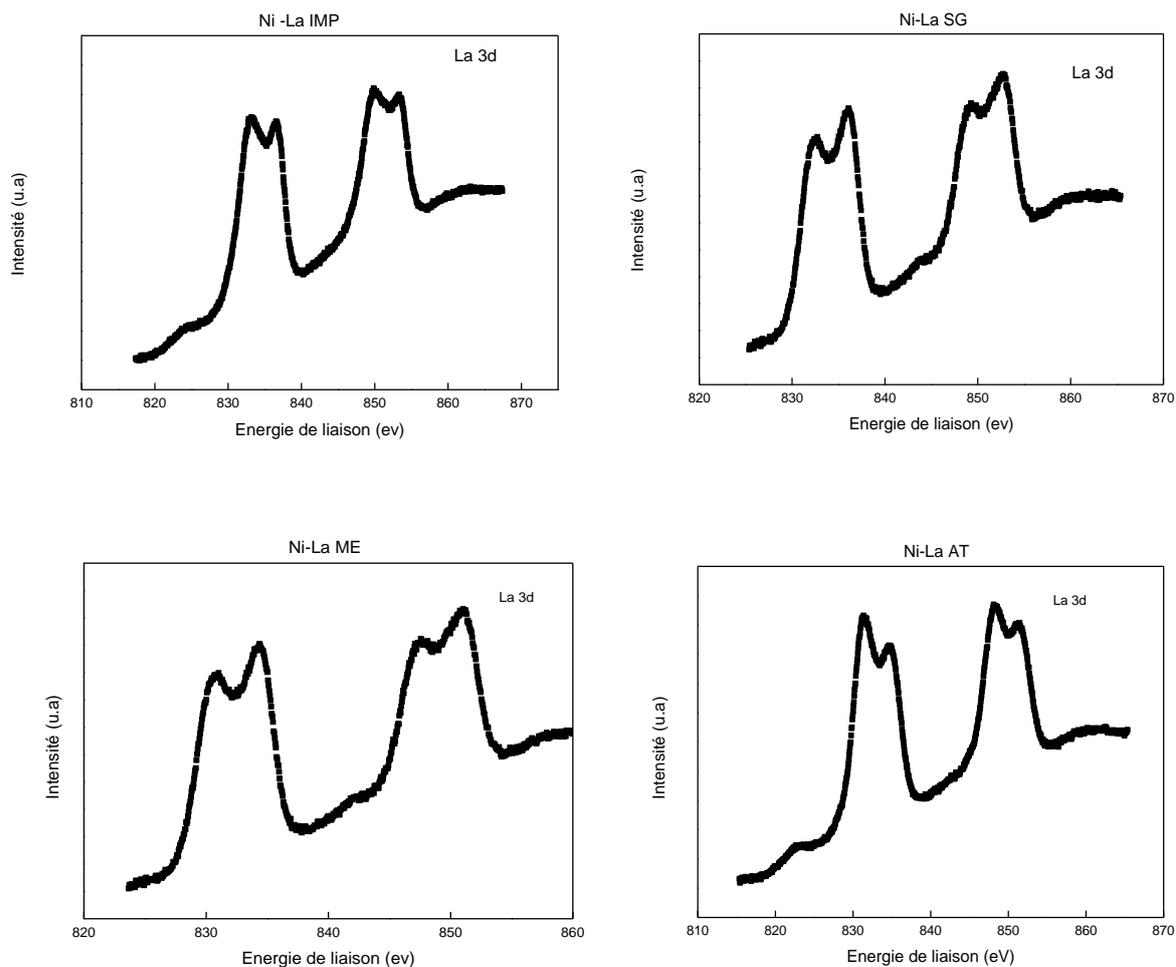


Figure III.5 : Spectres XPS « La 3d » des catalyseurs Ni-La X (X : IMP, SG, AT, ME) après calcination à 700°C.

La distance entre chaque doublet d'un même catalyseur est égale à 16,8 eV correspondant au spectre du lanthane en référence à la littérature [16] (Figure III.6). Ces doublets sont attribués à la séparation provoquée par le couplage spin-orbite.

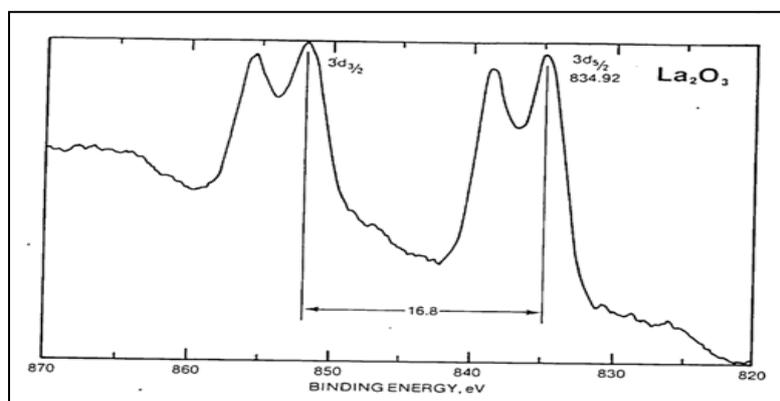


Figure III.6 : Spectre XPS du Lanthane [16].

I.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les catalyseurs calcinés à 700°C sont caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'apprécier la morphologie des particules de nickel sur le support.

L'observation directe des clichés MEB, des catalyseurs préparés par IMP et SG (Figures III.7a et III.7b), montre que la plupart des particules se présentent sous forme d'amas avec une faible porosité à leur surface. En revanche, pour le catalyseur préparé par ME (Figure III.7c), une porosité bien visible est observée comparée à son homologue préparé par AT, dont la surface des particules contient de plus gros pores et présente un aspect spongieux dû au dégagement de gaz au moment de la combustion du gel (Figure III.7d). Cette différence de porosité pourrait contribuer à l'interprétation des résultats de la surface spécifique de nos catalyseurs. En effet, la porosité varie dans le même sens que la surface spécifique, de sorte qu'elle est plus faible sur les catalyseurs IMP et SG comparés à leurs homologues préparés par ME et AT.

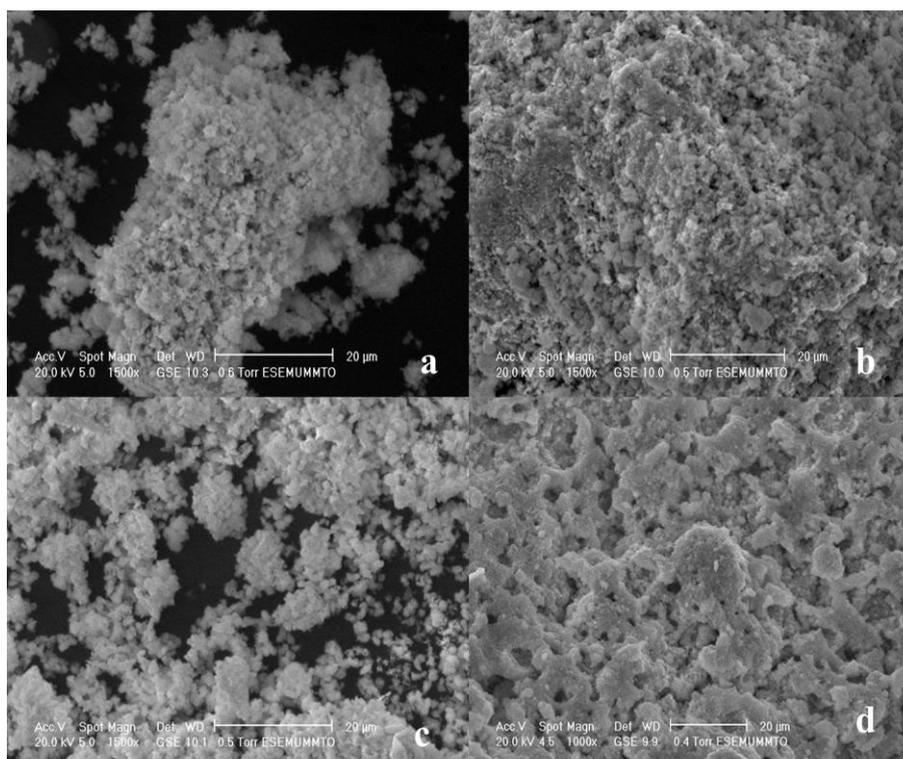


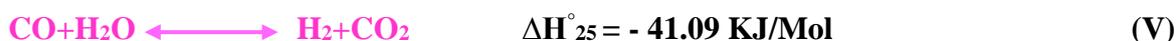
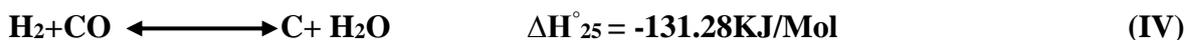
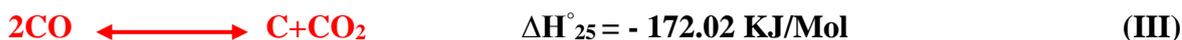
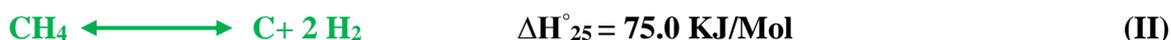
Figure III.7: Micrographie MEB des catalyseurs Ni-La X (X : IMP (a) ; SG (b) ; ME (c) ; AT(d)).

II. REACTIVITE DES CATALYSEURS

La réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone (reformage à sec : réaction I), est l'une des voies les plus importantes de conversion indirecte du méthane en gaz de synthèse (mélange de CO + H₂). Ce dernier est très utilisé dans l'industrie pétrochimique [17, 18] grâce au rapport CO/H₂ proche de l'unité ; rapport très recherché dans la synthèse de Fischer Tropsch dans le cas des longues chaînes carbonées (gazoline et diesel ...) [20, 21] et de composés oxygénés (alcools, esters...) [22, 23].



Cette réaction est souvent accompagnée par des réactions secondaires (moins favorables à la production du gaz de synthèse) conduisant à la formation d'un résidu carboné et schématisée par les équations suivantes :



La réaction (II) est favorable à haute température et basse pression, alors que les réactions (III) à (V) sont favorables à basse température et haute pression.

Pour des raisons environnementales, une grande attention a été accordée à l'étude de la réaction de reformage à sec du méthane, vu son rôle dans la réduction des émissions de deux gaz à effet de serre : CH₄ et CO₂. De plus, ce procédé génère de l'hydrogène; vecteur énergétique du future, classé parmi les sources d'énergie les plus intéressantes de ce siècle. En effet, l'hydrogène permet la production de l'électricité utilisée dans les piles à combustibles (PAC). Actuellement, 90% de la synthèse d'hydrogène est issue de l'oxydation des hydrocarbures. Plusieurs travaux ont été donc menés pour produire de l'hydrogène via les réactions de reformage notamment à partir du gaz naturel; composé essentiellement du méthane [24, 25].

II.1. Données thermodynamique

Les enthalpies libres (ΔG) des réactions les plus significatives ayant lieu durant le reformage à sec du méthane sont données en fonction de la température et représentées sur la Figure III.8 [26, 27]. Il apparaît clairement que l'activation du méthane en gaz de synthèse est fortement endothermique et que les réactions sont donc favorables à haute température (627-1000°C).

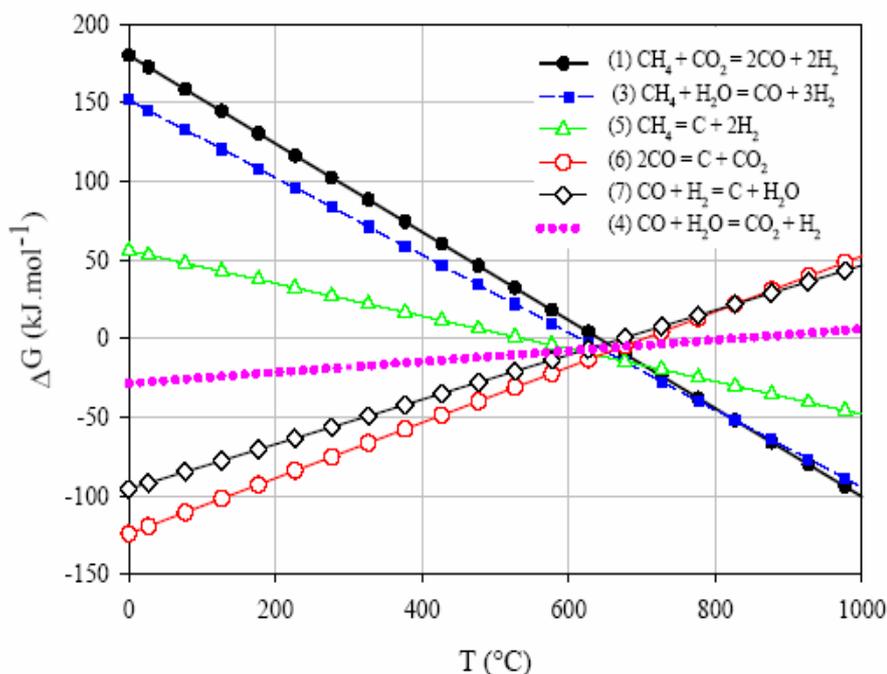


Figure III.8 : Enthalpies libres en fonction de la température pour les réactions les plus significatives ayant lieu durant la réaction de reformage du méthane. Les courbes indiquées en symboles ouverts sont relatives aux réactions de formation du carbone [23].

Dans ces conditions opératoires très drastiques (627-1000°C), les catalyseurs connaissent au cours du temps, une désactivation rapide liée au dépôt de coke par craquage du méthane, réaction thermodynamiquement favorable à haute température [27, 28]. Cette désactivation entraînerait un bouchage progressif du réacteur et nécessiterait par conséquent des arrêts fréquents des installations industrielles ce qui rend le procédé très onéreux. Ce problème peut être remédié par un processus de gazéification du carbone soit par ajout de la vapeur d'eau [29, 30], soit de l'oxygène [31] aux flux réactionnels permettant de brûler in-situ le coke formé. Cependant, l'eau semble l'agent le plus efficace pour la gazéification du coke. Un autre remède au phénomène de désactivation consiste à

travailler à basse température ($< 550^{\circ}\text{C}$), température thermodynamiquement favorable à la limitation de formation du coke par décomposition du méthane [32]. Par ailleurs, une autre réaction de production du carbone semble être tout aussi favorable à basse température, en l'occurrence la réaction de Boudouard (III). Une des solutions envisageables est l'utilisation d'un réacteur membranaire à lit fixe permettant d'extraire l'hydrogène et de déplacer l'équilibre dans le sens de sa formation [33, 34].

En utilisant un logiciel ASPEN-HYSYS pour le calcul des données, nous avons calculé les conversions en CH_4 et CO_2 ainsi que les rendements en CO et H_2 à l'équilibre thermodynamique de la réaction CH_4/CO_2 en utilisant un rapport : $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He} = 1/1/8$. Il est à noter que la réaction inverse du gaz à l'eau (Water Gaz Shift (RWGS)) a été prise en considération dans nos différents calculs. Pour cela, un réacteur de Gibbs a été employé pour le calcul de la composition des produits de la réaction dans les conditions de minimisation de l'énergie libre de Gibbs [35]. L'équation d'état de Peng Robinson a été utilisée car elle est largement appliquée en termes de température et de pression et elle est souhaitable pour les systèmes contenant des hydrocarbures, l'eau, l'air et les gaz combustibles [36]. Les conversions des réactifs (CH_4 , CO_2) et les activités en produits (H_2 et CO) sont reportées respectivement sur les Figures III.9a et III.9b.

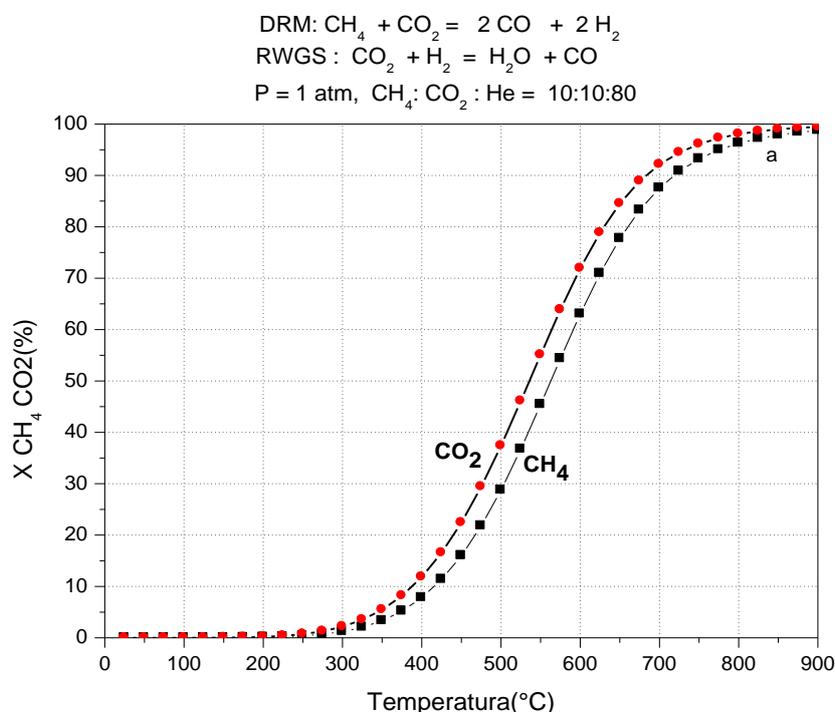


Figure III.9a : Conversion en CH_4 , CO_2 en fonction de la température de réaction (Données thermodynamiques) [36].

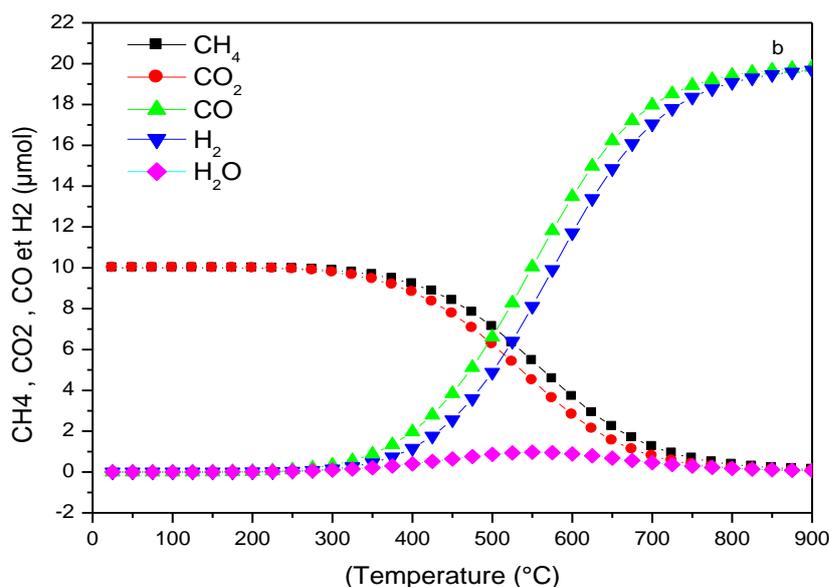


Figure III.9b : Activité en CH₄, CO₂ et productivité en CO, H₂ et H₂O en fonction de la température de réaction (Données thermodynamiques) [36].

Les résultats de la Figure III.9a affirment l'endothermicité de la réaction de reformage à sec du méthane. En effet, la conversion des réactifs apparaît à partir de 400°C pour atteindre une conversion totale (100%) dès 900°C. Parallèlement, l'activité en CO et H₂ augmente progressivement dans le domaine 400°C et 900°C (Figure III.9b). D'autre part, un léger épaulement attribué à H₂O comme produit secondaire est observé entre 400°C et 700°C. Ce résultat suggère la contribution de la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau ($\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) qui tend à augmenter la conversion de CO₂ et également le rendement en CO dans cet intervalle de température comme le montre la Figure III.9b.

Dans cette partie du travail, nous allons étudier l'effet de la méthode de préparation des catalyseurs Ni-La X, la température et du temps de réaction sur les propriétés catalytiques des solides préparés en reformage à sec du méthane. Les conditions réactionnelles adoptées sont regroupées dans le Tableau III.5.

Le choix de la température de réduction et de réaction est basé sur les données de l'analyse RTP (Figure III.1), de sorte que la réduction du nickel s'effectue à une température < 600°C est cela en partant du principe que le nickel métallique est la phase active au cours de la réaction CH₄/CO₂.

Tableau III.5 : Conditions réactionnelles

Paramètre	Abréviation	Valeur
Température de réduction (°C)	T _{réd}	600°C
Température de réaction (°C)	T _{réa}	450-600
Débit volumique total (L.h ⁻¹)	D	6
Pression (atm)	P	1
Température de calcination (°C)	T _{cal}	700
Temps de réaction (h)	t _{réa}	6 et 12
Rapport réactifs et diluant	CH ₄ /CO ₂ /He	1/1/8

II.2. Effet de la méthode de préparation

Les premiers tests de réactivité réalisés dans le but de déterminer l'effet de la méthode de préparation (X : IMP, ME, SG et AT) sur le comportement catalytique de Ni-La X. Les résultats sont illustrés sur les Figures III.10 et III.11 et regroupés dans le Tableau III.6 après 6 heures de test à 600°C.

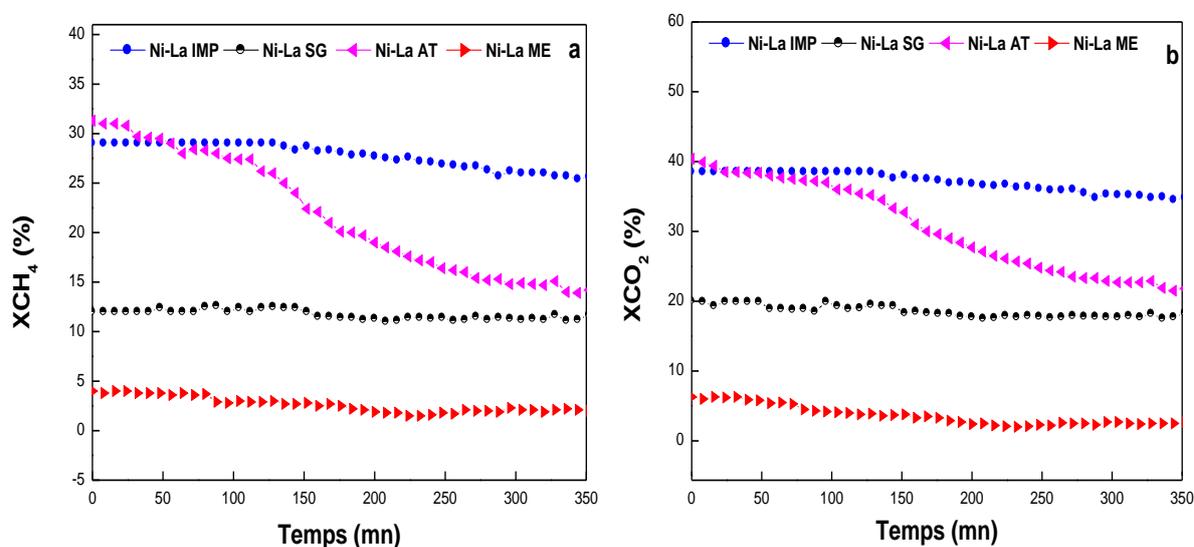


Figure III.10 : Conversion en CH₄ (a) et CO₂ (b) en fonction du temps des catalyseurs Ni-La X. [CH₄/CO₂/He = 1/1/8 ; T_c = 700°C ; T_{réd} = 600°C, T_{réa} = 600°C pendant 6 h]

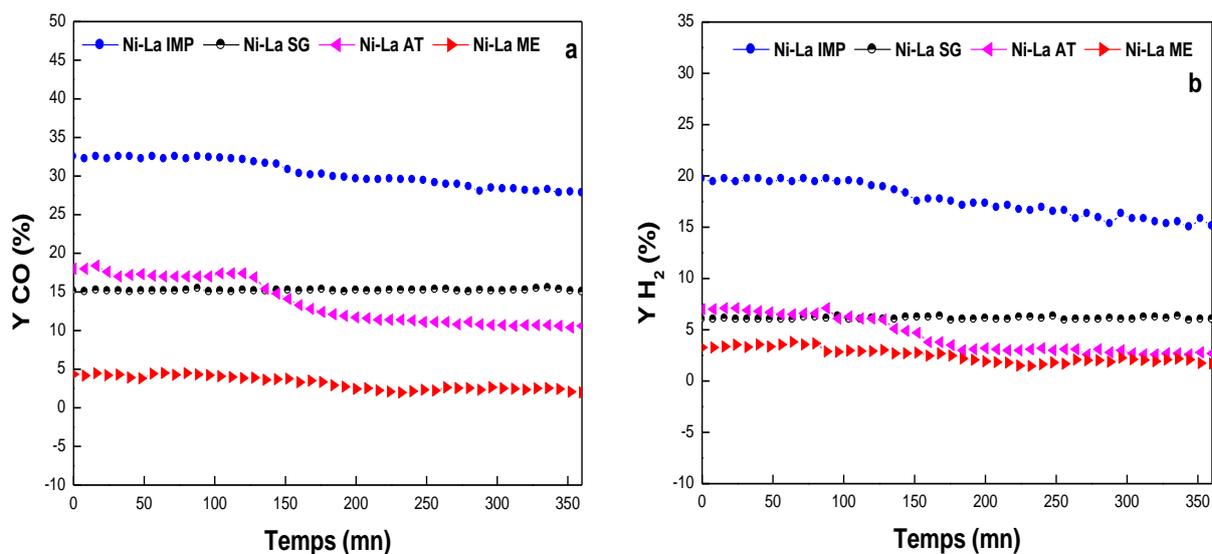


Figure III.1 : Rendement en CO (a) et H₂ (b) en fonction du temps des catalyseurs Ni-La X. [CH₄/CO₂/He = 1/1/8 ; T_c = 700°C ; Tréd = 600°C, Tréa = 600°C pendant 6 h]

Tableau III.6 : Performances des catalyseurs Ni-La X en fonction de la méthode de préparation [CH₄/CO₂/He = 1/1/8 ; T_c = 700°C ; Tréd = 600°C ; Tréa = 600°C après 6 h]

Catalyseur	XCH ₄ (%)	XCO ₂ (%)	YCO (%)	YH ₂ (%)	CO/H ₂	D(%)
Ni-La IMP	25	34	28	15	1,8	14
Ni-La SG	12	19	15	6	2,5	0
Ni-La AT	14	22	11	03	3,6	55
Ni-La ME	02	03	1,9	1,7	1,1	50

Les courbes reportées sur la Figure III.10 montrent que les conversions en CH₄ et CO₂ sont élevées en présence des catalyseurs préparés par IMP et AT comparés à leurs homologues préparés par SG et ME (31, 40% et 29, 38% contre 12, 20% et 4, 6% respectivement). Il est à noter par ailleurs que l'échantillon IMP se révèle le plus actif comparé à l'échantillon AT. Au niveau des rendements en gaz de synthèses (Figure III.11 et Tableau III. 6), le catalyseur Ni-La IMP se montre le plus performant (32% en CO et 19% en H₂) que l'ensemble des catalyseurs étudiés. Ce comportement n'est probablement pas lié à la surface spécifique du catalyseur. En effet, la caractérisation des catalyseurs par

la méthode BET (Tableau III.2) montre la plus faible surface spécifique pour le catalyseur IMP ($4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Ce comportement est à l'inverse des données de la littérature, où la conversion en réactifs est proportionnelle à la surface spécifique du catalyseur Ni/La₂O₃ au cours du reformage sec du méthane [6]. Cependant, cette bonne activité du catalyseur IMP peut être attribuée à une meilleure dispersion des sites actifs, après réduction des deux types d'oxyde de nickel (en interaction et en forte interaction avec le support) (analyse RTP, Figure III.1) entraînant une augmentation du nombre de sites actifs. Un classement de la conversion en réactifs et rendement en produits après 6 heures sous flux réactionnel a été établi comme suit :

- Conversion en CH₄ et CO₂ : IMP >> AT > SG >> ME
- Rendement en CO et H₂ : IMP > AT ≈ SG > ME

D'autre part, pour l'ensemble des catalyseurs, le rendement en CO apparaît plus élevé à celui en H₂ (Figure III.11 et Tableau III.6), ce qui se traduit par un rapport CO/H₂ > 1 éloigné de la valeur théorique (CO/H₂ = 1). Cet écart entre le rapport théorique et expérimental suggère probablement la présence d'une compétition entre la réaction de reformage sec du méthane et la réaction inverse du gaz à l'eau (CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O ≡ WGSR-inverse) [33], ce qui explique la conversion élevée du CO₂ par rapport à CH₄ et le rendement en CO par rapport à H₂. Cependant, il est important de signaler, que la valeur du rapport CO/H₂ la plus élevée (CO/H₂ = 3,6) est obtenue avec le catalyseur préparé par auto-combustion (AT). Cette différence de comportement pourrait probablement être liée à un effet structural de NiO et/ou La₂NiO₄. En effet, l'analyse DRX (Tableau III.3) a révélé pour le catalyseur préparé par AT la formation de la structure hexagonale et tétragonale de NiO et La₂NiO₄ respectivement qui pourrait éventuellement favoriser plus la réaction du WGS comparés à la structure cubique de NiO et orthorhombique de La₂NiO₄ identifiée sur ses homologues préparés par IMP et ME. Par ailleurs, la préparation du catalyseur par ME conduit un rapport CO/H₂ le plus bas (1,1) ce qui suppose que la réaction de reformage sec du méthane est dominante.

Quant à la désactivation des catalyseurs (Tableau III.6), celle-ci est plus marquée sur le catalyseur préparé par AT (55%). Ce phénomène peut être provoqué par réoxydation de la phase métallique Ni⁰ par H₂O formée par la réaction inverse du gaz à l'eau, par dépôt de carbone sur les particules métalliques, ou encore par frittage dû à la réduction simultanée des deux types d'oxydes de nickel et la phase spinelle La₂NiO₄ tétragonale (analyse RTP, Figure III.1). Dans le cas du catalyseur Ni-La ME, une désactivation de 50%

est observée et cela malgré une très faible conversion en CH₄ (2%) et CO₂ (3%) (Tableau III.6). Ce comportement peut être attribué à la non réductibilité de la phase spinelle La₂NiO₄ orthorhombique conduisant à une agglomération des particules, donc leur grossissement, ce qui provoquerait une dégradation des propriétés catalytiques du solide et induit ainsi sa désactivation. D'autre part, aucune désactivation n'a été enregistrée sur le catalyseur préparé par SG. Cette bonne stabilité du catalyseur serait probablement liée à la présence de la structure LaNiO₃ rhomboédrique. Dans une étude réalisée par B.S.Liu et al. [6] il a été montré que le catalyseur Ni/La₂O₃ préparé par sol gel (utilisant les réactifs : acide nitrique, acide acétique, éthylène glycol et nitrate de lanthane) est plus stable que son homologue préparé par imprégnation en réaction CH₄/CO₂ à 700°C. Leurs résultats ont révélé des conversions en CH₄ et CO₂ de 93% et 99% respectivement avec un faible dépôt de carbone après 80 h de réaction. Ces auteurs ont attribué cette excellente activité et stabilité à la présence exclusive de la phase La₂NiO₄ de structure tétragonale, ce qui empêcherait l'agglomération et le frittage de la phase active Ni⁰ même après 80 h sous flux réactionnel (CH₄/CO₂ = 1/1). De plus, ils ont suggéré que la présence des phases La₂O₃ et LaNiO₄ empêcherait la transition du métal, ce qui empêcherait son agglomération et augmente par conséquent la dispersion des particules de la phase métallique.

II.3. Effet de la température de réaction

L'étude de la réactivité des catalyseurs Ni-La X en fonction de la température de réaction à été réalisée en faisant varier la température de 450°C à 600°C. Les Figures III. 12a et III. 12b représentent, respectivement, l'évolution de la conversion en réactifs (CH₄/CO₂) et le rendement en produits (CO/H₂) pour chaque catalyseur. Le Tableau III.7 regroupe l'ensemble des résultats obtenus et comparés à ceux des données thermodynamiques. A noter, qu'un catalyseur ne permettra en aucun cas de modifier la thermodynamique d'une réaction, son effet n'apparaît qu'au niveau de la cinétique de celle-ci [37].

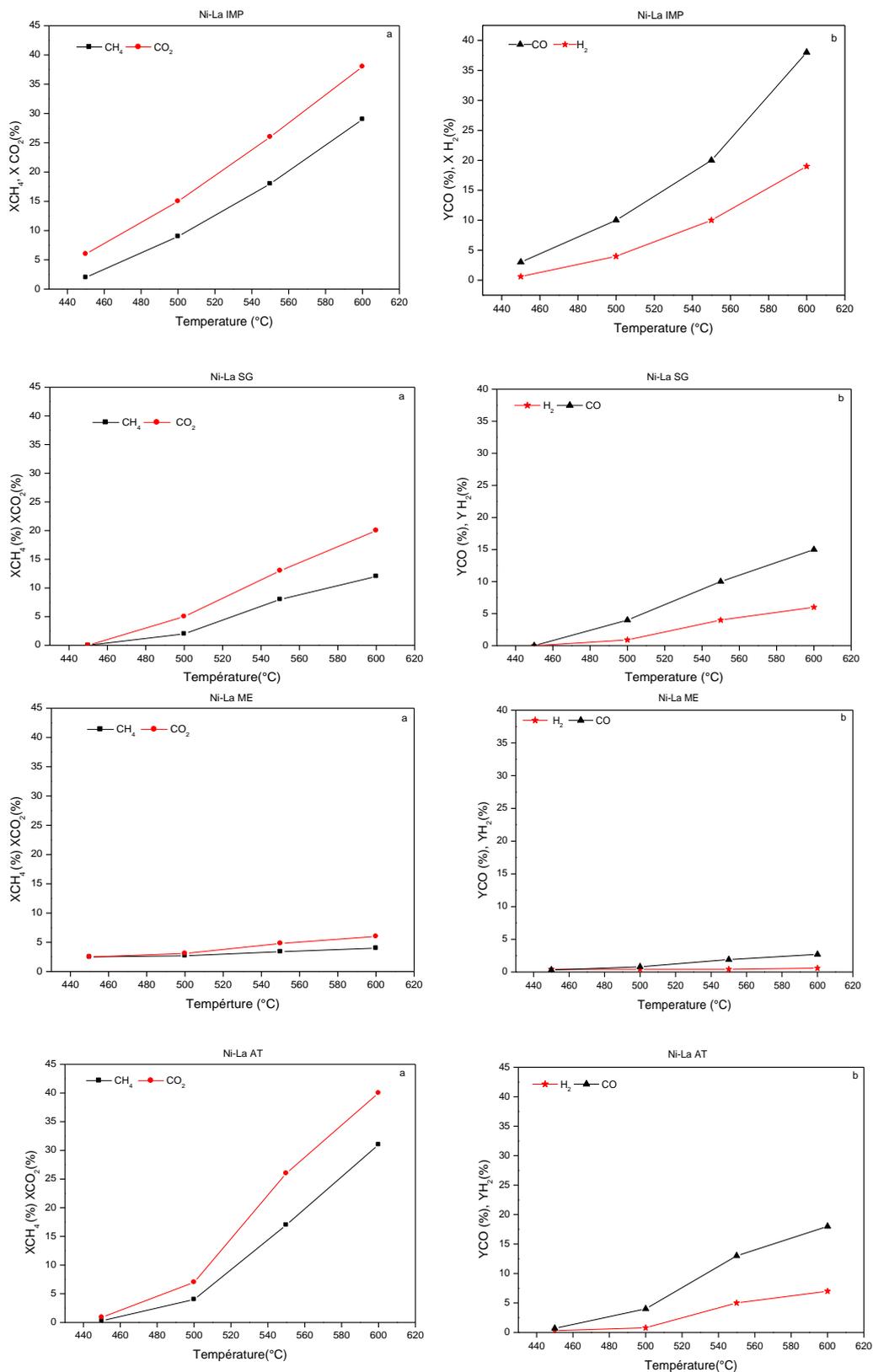


Figure III.12 : Effet de la température de réaction sur les taux de conversions en CH₄ et CO₂ (a) et rendements en CO et H₂ (b) pour les catalyseurs Ni-La X.

Tableau III.7 : Variation des performances catalytiques en fonction de la température de réaction des catalyseurs Ni-La X [$\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He} = 1/1/8$; débit total = $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 100 mg du catalyseur ; $T_c = 700^\circ\text{C}$; $T_{\text{réd}} = 600^\circ\text{C}$]

Catalyseur	450°C					500°C				
	XCH ₄ (%)	XCO ₂ (%)	YH ₂ (%)	YCO (%)	CO/H ₂	XCH ₄ (%)	XCO ₂ (%)	YH ₂ (%)	YCO (%)	CO/H ₂
Ni-La IMP	02	06	0,6	03	5	09	15	04	10	2,5
Ni-La SG	0,2	1,4	0	0,8	-	02	05	0,9	04	4,4
Ni-La AT	0,3	0,9	0,3	0,7	2,3	04	07	0,8	04	05
Ni-La ME	2,5	2,5	0,3	0,4	1,3	2,7	3,1	0,4	0,8	2,0
*	16	22	13	19	1,5	29	37	24	33	1,4
Catalyseur	550°C					600°C				
	XCH ₄ (%)	XCO ₂ (%)	YH ₂ (%)	YCO (%)	CO/H ₂	XCH ₄ (%)	XCO ₂ (%)	YH ₂ (%)	YCO (%)	CO/H ₂
Ni-La IMP	18	26	10	20	2,0	29	38	19	32	1,7
Ni-La SG	08	13	04	10	2,5	12	20	06	15	2,5
Ni-La AT	17	26	05	13	2,6	31	40	07	18	2,6
Ni-La ME	3,4	4,8	0,4	1,9	4,7	04	06	03	04	1,3
*	45	55	40	50	1,3	63	72	58	67	1,1

* Données Thermodynamiques [36].

L'observation directe des Figures III.12a montre, quel que soit le catalyseur, que les conversions des réactifs augmentent avec la température de réaction. Ce résultat est prévisible et confirme clairement l'endothermicité de la réaction de reformage à sec du méthane.

Zhang et al. [38] dans leur étude ont évalué la variation des constantes d'équilibre pour les réactions ((I), (II), (III) et (IV) et V) en fonction de la température (Figure III.13). Ils ont constaté que la constante d'équilibre de la réaction de décomposition de CH_4 (réaction (II)) augmente considérablement avec l'augmentation de la température de réaction. Ainsi, la conversion élevée du méthane est favorisée à haute température. Les deux autres réactions qui favorisent le dépôt de carbone (réaction de Boudouard et la réaction inverse de gazéification du carbone (III et IV), sont exothermiques et thermodynamiquement défavorables à des températures élevées (Figure III.13).

Il ressort des résultats du tableau III.7 que les valeurs expérimentales sont loin des données thermodynamiques, probablement causés par des réactions parasites (réactions III et IV) qui accompagnent la réaction de reformage. D'autre part, il faut remarquer qu'au-delà de 450°C, les conversions du CO₂ restent supérieures à celles de CH₄. Ceci plaide en faveur d'une participation importante de la réaction inverse du gaz à l'eau favorisée à basse température (Figures III.13 et III.9b). De plus, les rapports CO/H₂ obtenus sont supérieurs à ceux donnés en équilibres thermodynamiques (Figure III.13). Il faut signaler, que le catalyseur Ni-La IMP a donné les meilleures conversions en méthane par rapport à ses homologues probablement liées à la vitesse d'activation des sites catalytiques par l'hydrogène produit et/ou à une meilleure dispersion des sites actifs sur le support.

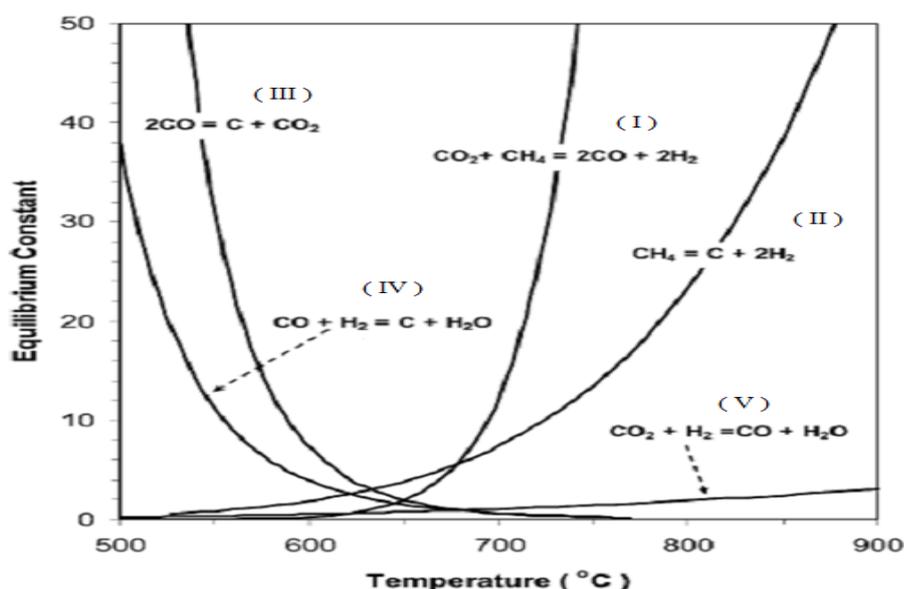


Figure III.13 : Variation des constantes d'équilibre pour les réactions les plus significatives ayant lieu durant la réaction de reformage du méthane (I, II, III et IV et V) en fonction de la température [38].

II.4. Etude de stabilité

Les tests de stabilité ont été menés sur le catalyseur préparé par IMP, SG et AT pendant environ 12 heures sous flux réactionnel à 600°C. Les résultats obtenus sont illustrés sur les Figures III.14 et III.15 et regroupés dans le Tableau III.9.

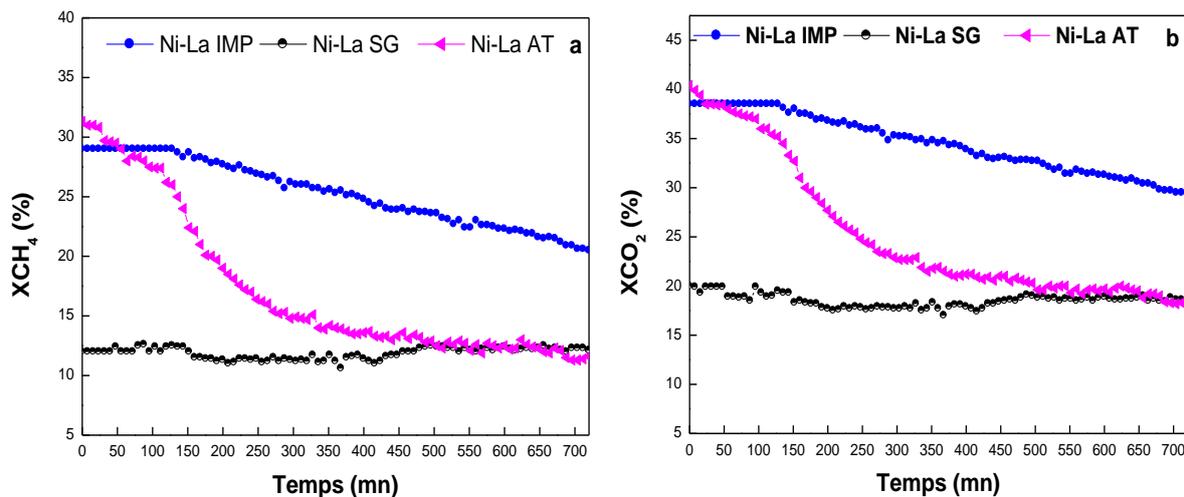


Figure III.14 : Conversion en CH₄ (a) et CO₂ (%) (b) en fonction du temps des catalyseurs Ni-La X [CH₄/CO₂/He = (1/1/8) ; T_c = 700°C ; Tréd = 600°C, Tréa = 600°C pendant 12 h]

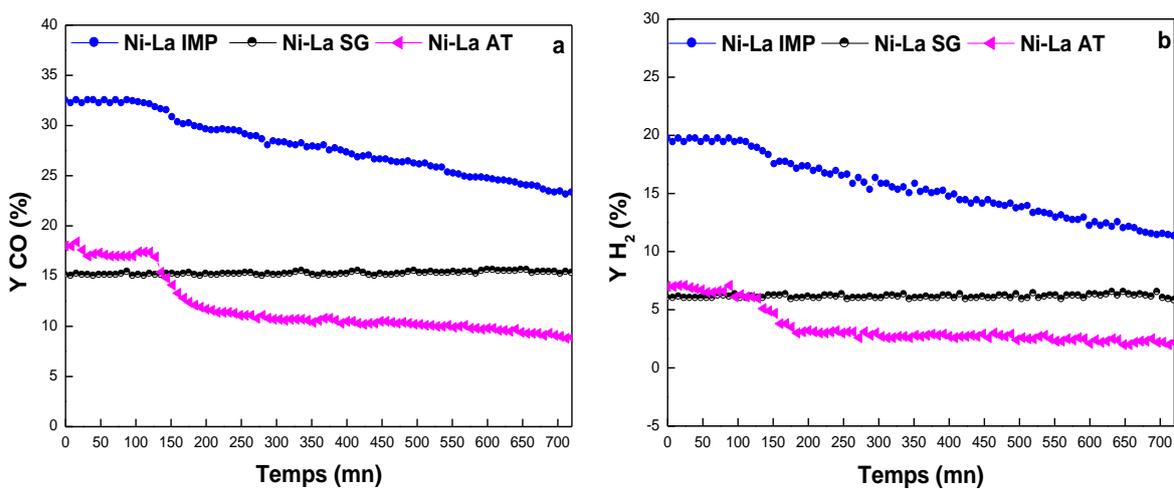


Figure III.15 : Rendement en CO (a) et H₂ (b) en fonctions du temps des catalyseurs Ni-La X [CH₄/CO₂/He = 1/1/8 ; T_c = 700°C ; Tréd = 600°C, Tréa = 600°C pendant 12h]

Tableau III.8 : Variation des performances catalytiques en fonction de temps des catalyseurs Ni-La X [$\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He} = (1/1/8)$; $T_c = 700^\circ\text{C}$; $T_{\text{red}} = 600^\circ\text{C}$, $T_{\text{rea}} = 600^\circ\text{C}$ après 12 h]

Catalyseur	XCH ₄ (%)	XCO ₂ (%)	YCO (%)	H ₂ (%)	CO/H ₂	D(%)
Ni-La IMP	21	30	23	11	2,0	29
Ni-La AT	12	18	09	02	4,5	61
Ni-La SG	12	18	15	06	2,5	-

L'allure des courbes reportées sur la Figure III.14a met en évidence une activité catalytique (évaluée par la conversion en CH₄ et CO₂) pratiquement inchangée pour le solide synthétisé par SG après 12 heures de test comparé à ceux préparés par IMP et AT. Toutefois, le catalyseur IMP maintient sa bonne activité comparé à ses homologues malgré que celle-ci chute progressivement tout le long du test. Ce résultat, pourrait s'expliquer par la présence de la phase spinelle La₂NiO₄ orthorhombique de faible taille (16 nm). Un comportement similaire a été reporté dans la littérature [39] ou il a été montré que la structure La₂NiO₄ est plus réactive que la structure LaNiO₃ après réduction sous hydrogène à 700°C. Dans un travail de G. Sierra Gallego [40] sur les catalyseurs de type La₂NiO₄, il a été constaté que la formation de petites particules de nickel métallique après réduction de La₂NiO₄ (de taille moyenne de 7 nm) serait responsable de la bonne activité du catalyseur La₂NiO₄.

Quand à la désactivation des catalyseurs (Tableau III.8), celle-ci est quasi absente sur le catalyseur préparé par SG. Ce résultat est peut être lié à la présence de la pérovskite LaNiO₃ rhomboédrique de faible taille (18nm) et/ou à une bonne dispersion de la phase métallique de petite taille non détectée par DRX (Tableau III. 3). En revanche, il apparaît que le catalyseur préparé par AT présente une désactivation plus importante que son homologue préparé par IMP (61% contre 29% respectivement) malgré que son activité soit moindre. D'après de nombreux travaux, la désactivation des catalyseurs serait liée à la formation du carbone intervenant lors du reformage du méthane est attribuée soit à la disproportion de CO (réaction de Boudouard : $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) soit à la décomposition du méthane ($\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) [41, 42]. Dans notre cas, il est par ailleurs possible que la présence de la phase La₂NiO₄ tétragonale et/ou NiO hexagonale pourrait contribuer à ces deux réactions secondaires.

II.5. Estimation de la durée de vie du catalyseur Ni-La IMP

Pour l'étude de ce paramètre, nous avons sélectionné le catalyseur Ni-La IMP. Le choix de ce solide est motivé par sa bonne performance catalytique dans le temps. Ainsi, nous avons tracé la désactivation du catalyseur en fonction du temps à laquelle on a adopté un modèle mathématique adéquat via le logiciel origine 7.5. Il en résulte que la désactivation est proportionnelle en temps de réaction (Figure III.16) est correspond à une équation linéaire dont la relation de calcul (via le modèle d'ajustement) est donnée par la relation suivante :

$$D(\%) = -3,937 + 0,046 \times t$$

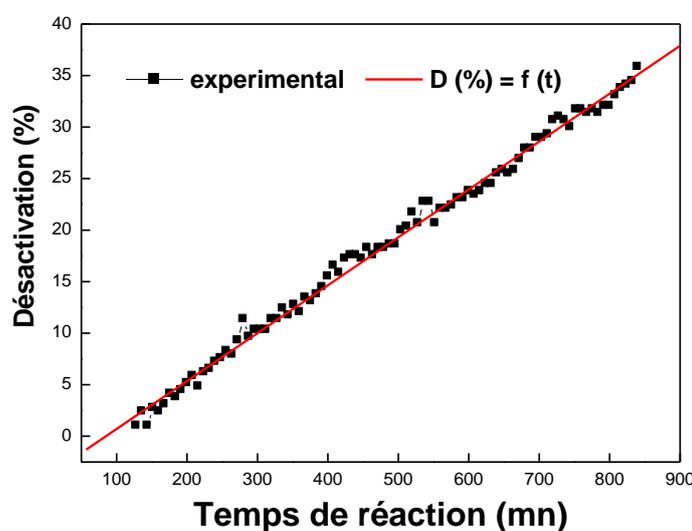


Figure III.16 : Désactivation en fonction du temps du catalyseur Ni-La IMP.

D'autre part, la comparaison des résultats de la stabilité du catalyseur (Tableau III.9) met en évidence une désactivation au cours du temps. En effet, nous pouvons constater que la désactivation est presque deux fois plus marquée après 12 heures de test que celle enregistrée après 6 heures (13% contre 29% respectivement). De plus, ce phénomène est d'autant plus marqué au-delà de 20 heures pour atteindre une limite (100% de désactivation) après 37 heures de test. Ce comportement pourrait probablement être lié soit à un grossissement des particules métalliques par agglomération (frittage), soit au blocage des sites métalliques par le dépôt de carbone inactif et par conséquent au bouchage du réacteur.

Tableau III.9 : Désactivation en fonction du temps du catalyseur Ni-La IMP. [CH₄/CO₂/He = 1/1/8 ; T_c = 700°C; Tréd = 600°C, Tréa = 600°C]

Temps de réaction (h)	Désactivation (%)
06	12,6
12	29,1
20	54,2
30	78,8
37h40mn	100

III. CARACTERISATION DES CATALYSEURS APRES TEST CATALYTIQUE

Les catalyseurs Ni-La X (X : IMP, SG, AT) ont été caractérisés après 12 heures sous flux réactionnel par différentes techniques de caractérisation (DRX, MEB, MET et ATG). Cette étude a pour objectif de mettre en évidence l'évolution de la structure et de la morphologie des systèmes catalytiques au cours du reformage à sec du méthane et d'apporter éventuellement des explications au comportement catalytique des solides étudiés ainsi que l'identification de la nature du dépôt de carbone formé. Il faut signaler que les caractérisations, après test catalytique, ont été réalisées ex-situ, donc on doit s'attendre à une réoxydation partielle du solide pendant la remise à l'air.

III.1. Diffraction des rayons X

Les spectres de diffractions obtenus par DRX de tous les catalyseurs sont rassemblés sur la Figures III.17 et les phases identifiées sont résumées dans le Tableau III. 10. A retenir que les catalyseurs ont été tamisés au préalable afin d'éliminer le carbone silice SiC.

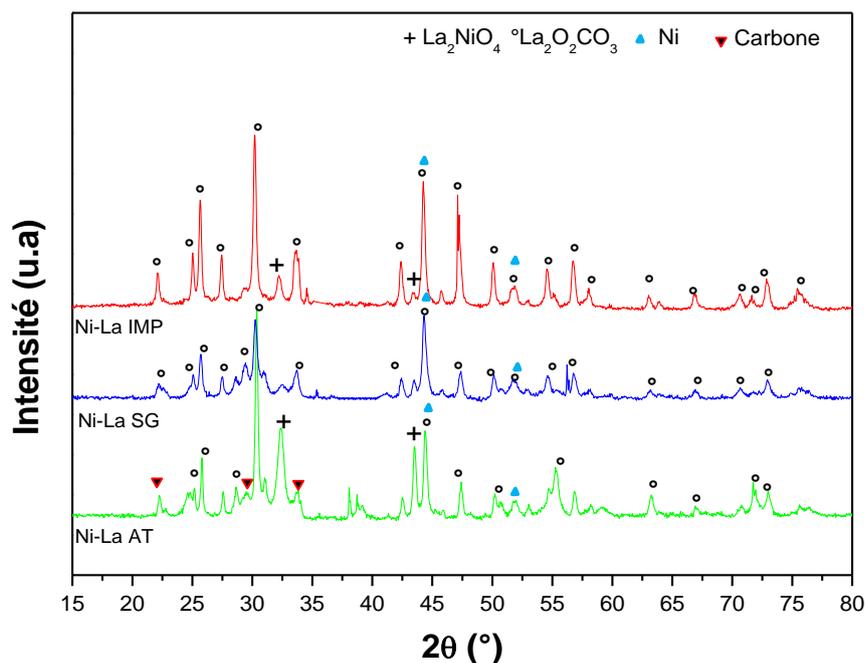


Figure III.17 : Diffractogrammes des catalyseurs Ni-La X après 12 heures sous flux réactionnelle à 600°C.

Tableau III.10 : Phases cristallines identifiées par DRX des catalyseurs Ni-La X après 12h de test à 600°C.

Catalyseur	Phases identifiées
Ni-La IMP	Ni ; La ₂ NiO ₄ ; La ₂ O ₂ CO ₃
Ni-La SG	Ni ; La ₂ O ₂ CO ₃
Ni-La AT	Ni ; La ₂ NiO ₄ ; La ₂ O ₂ CO ₃ ; Carbone

L'examen des résultats de l'analyse DRX (Figure III.17 et Tableau III.10) révèle, pour l'ensemble des catalyseurs usés (après 12 heures de réaction), la présence de la phase métallique Ni⁰ ($2\theta = 44,24^\circ$ et $51,69^\circ$) et la phase La₂O₂CO₃ ($2\theta = 22,05 ; 25,82 ; 27,47^\circ ; 29,48^\circ ; 29,95 ; 33,73^\circ ; 42,71^\circ ; 44,47^\circ ; 47,08^\circ$ et $54,63^\circ$). Cependant, pour le catalyseur préparé par IMP et AT, outre les phases Ni⁰ et La₂O₂CO₃, la phase La₂NiO₄ est détectée ($2\theta = 32,37^\circ$ et $43,58^\circ$). Ce comportement suppose que, durant la réaction de reformage sec du méthane, la réduction du nickel n'est pas totale et que seulement une partie est sous forme métallique. De plus, il est également observé que le catalyseur préparé par AT

présente des pics supplémentaires caractéristiques au carbone ($2\theta = 22,15^\circ ; 29,48^\circ$ et $33,85^\circ$), ce qui expliquerait sa désactivation plus prononcée comparée à ses homologues.

La différence de stabilité observée sur les catalyseurs étudiés serait liée à la formation de la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. En effet, il a été montré dans la littérature que le La_2O_3 réagit in-situ avec le CO_2 pour donner $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [11, 43] qui contribue positivement à la stabilité du catalyseur en empêchant le dépôt de carbone qui cause la désactivation des espèces actives de nickel selon l'équation : $\text{C-Ni} + \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{COg} + \text{Ni} + \text{La}_2\text{O}_3$. Ceci favorise la régénération de la surface active et par conséquent de préserver l'activité catalytique [44, 45]. Ainsi, la forte stabilité ($D(\%) = 0$) du catalyseur préparé par SG pourrait être attribuée à la présence d'une quantité plus importante de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. En effet, la transformation totale du lanthane (La_2O_3 et LaNiO_3) permet de prémunir la surface du catalyseur avec plus d'espèces oxygénées formées à partir de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ qui inhibe la désactivation du catalyseur.

En ce basant sur de nombreux travaux, qui traitent les catalyseurs contenant le nickel et l'oxyde de lanthane en reformage du méthane, il a été montré que la présence de la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ joue un rôle important dans la résistance au dépôt de carbone [39, 46] et s'accorde avec le mécanisme donné sur Figure III.18 rapporté par Vaso A.Tsipouriari [47].

D'autre part, il est important de signaler que l'utilisation des précurseurs oxydes mixtes de type pérovskite ABO_3 , dans la réaction de reformage à sec du méthane, contribue à inhiber la désactivation du catalyseur [48, 49]. De sorte que la présence des pérovskites sont non seulement stables, mais les propriétés réductibles du cation B permettent d'obtenir après réduction, des particules métalliques bien dispersées et stables thermiquement. Des études sur les pérovskites CaRuO_3 [50], LaCoO_3 [51] et LaNiO_3 [30] montrent que par un traitement réducteur, les métaux réduits (Ru, Co, Ni) restent dispersés sur une matrice composée de l'oxyde en position A.

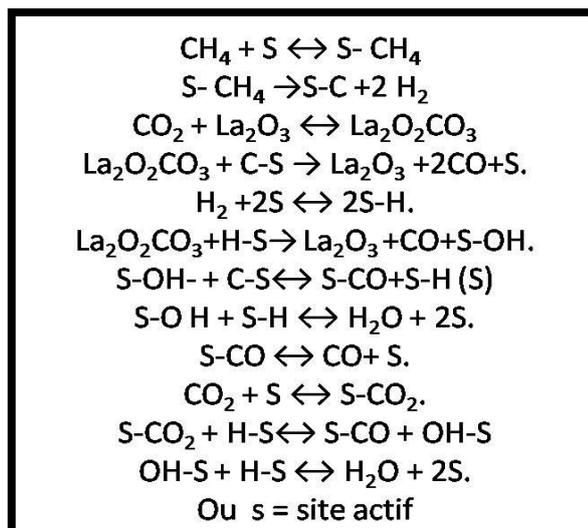


Figure III.18 : Mécanisme réactionnel proposé par Vaso A. Tspouriari [49] (S : surface du nickel ; les réactions 3 et 11 sont les étapes déterminantes du mécanisme)

D'après ce mécanisme, la réaction de reformage sec du méthane a lieu à l'interface métal-support grâce aux rôles complémentaires du nickel et de l'oxyde de lanthane. Le mécanisme serait de type bi-fonctionnel : le nickel constitue le site actif pour le craquage des molécules de méthane, alors que La_2O_3 aux propriétés basiques prononcées, adsorbe préférentiellement le CO_2 . Le La_2O_3 permet également la diminution de la formation de coke en masquant partiellement les agrégats de nickel et en atténuant ainsi leur taille [52, 53].

III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par MEB a permis de comparer la morphologie des catalyseurs Ni-La X (X = IMP, SG et AT) après les mesures d'activité en réaction de reformage sec du méthane. Les micrographies obtenues sont illustrées sur la Figure III.19.

Le cliché MEB du catalyseur préparé par AT (Figure III.19a) montre la présence d'une structure tubulaire attribuée au carbone formé après 12 h sous flux réactionnel. Ce résultat s'accorde avec ceux obtenus par DRX après réaction montrant la présence de cette espèce (Figure III.19). On peut conclure que l'une des causes principales de la désactivation du catalyseur préparé par auto-combustion (61%) est la formation de ce carbone. En revanche, pour le catalyseur préparé par IMP l'analyse du cliché MEB (Figure III.19c) ne révèle aucune présence d'espèce carbonée. Cette absence rend compte que la

désactivation du catalyseur Ni-La IMP serait liée soit à une autre forme de carbone, soit à un changement de taille des particules métalliques entraînant le phénomène de frittage des particules durant la réaction de reformage.

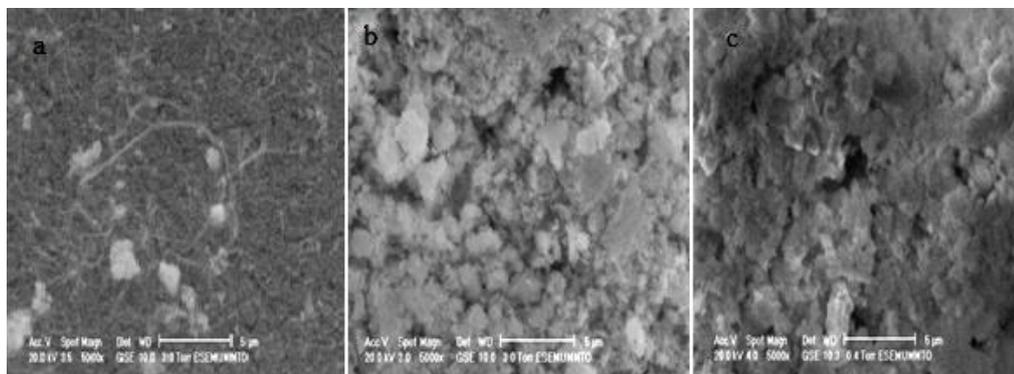


Figure III.19 : Clichés MEB des catalyseurs Ni –La AT (a), Ni –La SG (b) et Ni –La IMP (c) après 12 h sous flux réactionnel [$\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He} = 1/1/8$; $T_c = 700^\circ\text{C}$; $\text{Tréd} = 600^\circ\text{C}$, $\text{Tréa} = 600^\circ\text{C}$]

III.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin de quantifier et d'identifier le type de carbone formé sur le catalyseur Ni-La AT et de confirmer les résultats DRX et MEB obtenus après 12 heures de réaction, nous avons effectué une analyse thermogravimétrique (TG) sous pression atmosphérique dans un intervalle de température 25°C - 800°C avec une vitesse de chauffe de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les résultats obtenus sont donnés sur la Figure III.20.

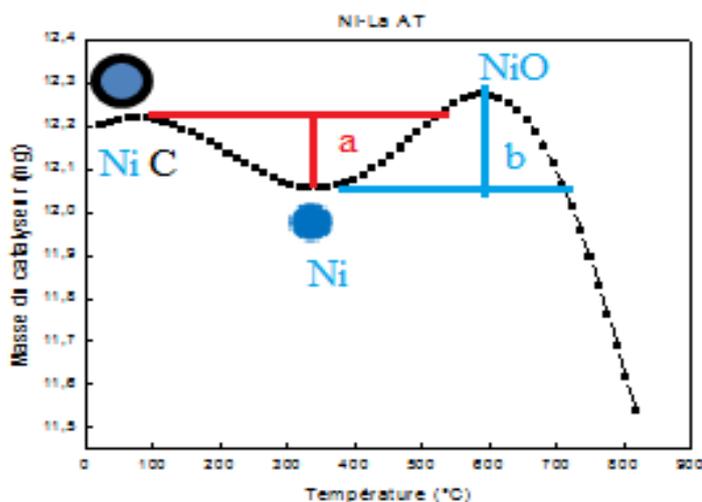
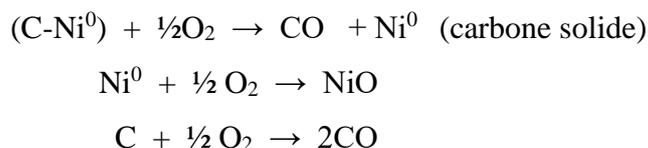


Figure III.20 : Analyse TG du catalyseur Ni-La AT après 12 h de réaction.

L'allure de la courbe obtenue (Figure III.20) montre que le phénomène d'oxydation de carbone se déroule entre deux intervalles de température. La première perte de masse enregistrée entre 120°C et 305°C est attribuée à la réduction de NiC (le carbone est solide) suivi de l'oxydation du nickel métallique. Ce résultat est confirmé par le rapport $a/b = 0,23/0,17$ (Figure III.20) proche du rapport $\text{NiC}/\text{NiO} = 1,6$ (rapport entre masse molaire). La seconde perte commence à 600°C est probablement attribuée à la combustion des filaments de carbones tels observés par l'analyse MEB.

Par le biais de ces observations, on peut proposer le mécanisme d'oxydation du carbone comme suit :



Zhang et al. [54] ont rapporté au cours d'une étude de la réaction de reformage sec du méthane en présence du catalyseur Ni-Al₂O₃, que le carbone généralement formé après test catalytique est le carbone graphite. Cependant, dans le cas des catalyseurs Ni-La₂O₃, plusieurs types de carbone peuvent se former à la surface du catalyseur [54, 55].

III.4. Microscopie électronique à transmission (MET)

Afin d'apporter une explication à la nature de la désactivation du catalyseur Ni-La IMP et voir si le frittage contribue à la désactivation du catalyseur Ni-La AT, nous avons réalisé une analyse par microscopie électronique à transmission (MET) sur ces deux catalyseurs usés.

L'observation directe des clichés MET, représentés sur la Figure III.21, mettent en évidence la présence d'une masse qui entoure les particules de nickel pour les deux catalyseurs. Ce phénomène peut être assigné au carbone amorphe non détectable par DRX, probablement formé au cours de la réaction de Boudouard ($2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$). Ce type de carbone, semble encercler les particules métalliques et les rend inaccessibles aux réactifs entraînant une chute de l'activité [56, 57]. D'autre part, une taille des particules métalliques plus marquée est observée (80 nm) pour le catalyseur préparé par AT, comparé à son homologue préparé par IMP dont la taille des particules varie peu (entre 10 nm et 13 nm). Ce résultat laisse supposer que la désactivation du catalyseur AT est dû à la fois au dépôt de carbone et au phénomène de frittage. Tandis que pour le catalyseur IMP, elle serait plutôt liée à un dépôt de carbone amorphe.

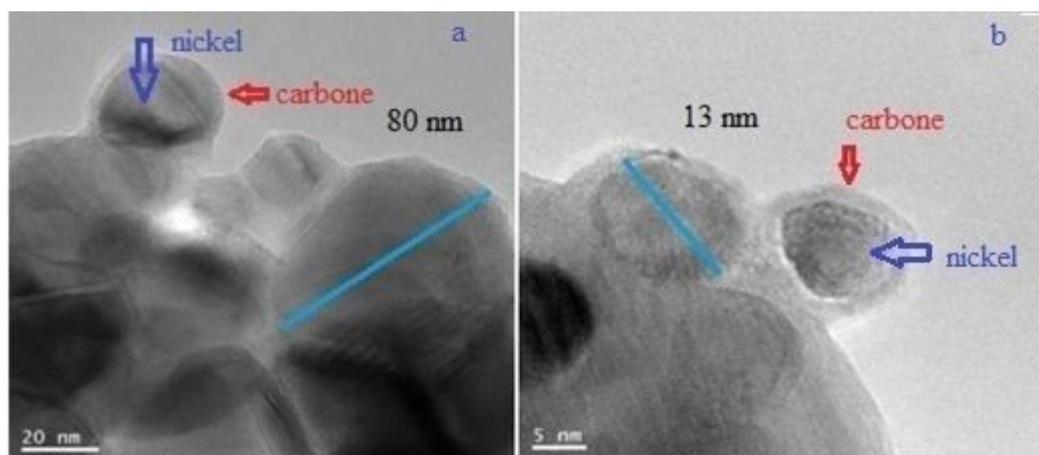


Figure III.21 : Clichés MET des catalyseurs Ni-La AT (a) et Ni-La IMP (b) après 12 heures de test

IV. Conclusion du chapitre

Ce chapitre décrit, l'effet de la méthode de préparation sur les propriétés texturales et structurales du catalyseur à base de nickel supporté sur l'oxyde de lanthane. Les méthodes de préparation utilisées sont l'imprégnation (IMP), sol-gel (SG), microémulsion (ME) et auto-combustion (AT). Les propriétés catalytiques des catalyseurs élaborés ont été par la suite évaluées en reformage sec du méthane.

Les caractérisations physico-chimiques des catalyseurs calcinés à 700°C, ont conduit aux principales observations suivantes :

- La surface spécifique varie avec la méthode de préparation du catalyseur. La plus faible aire est obtenue avec la méthode IMP ($4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) à l'inverse de la méthode ME qui conduit à une surface spécifique la plus élevée de l'ordre de $27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- L'analyse RTP-H₂ a permis de donner la nature des espèces présentes à la surface du catalyseur préparé différemment. La température la plus élevée (590°C) assignée à la réduction du spinelle La₂NiO₄ est obtenue avec la méthode AT. Des températures plus basses (~380°C) attribuées à la réduction de l'oxyde de nickel sont observées via les méthodes IMP, ME et AT. Dans le cas de la méthode SG la consommation d'hydrogène à 365°C et 521° est liée à la réduction de la phase LaNiO₃.
- L'analyse structurale par DRX des catalyseurs calcinés à 700°C a révélé que pour le solide préparé par IMP, ME et AT, on observe la présence des phases NiO, La₂NiO₄ et

La₂O₃, avec un changement de structures cristallines dans le cas du catalyseur AT. Tandis que les phases LaNiO₃ rhomboédrique et La₂O₃ hexagonale ont été obtenues via la préparation par SG. L'absence de NiO pourrait être attribuée à sa bonne dispersion. Par ailleurs, après RTP, seule la phase Ni⁰ cubique est identifiée quelle que soit la méthode de préparation du catalyseur.

- Les clichés MEB ont montré une agglomération des particules avec une faible porosité à la surface pour l'échantillon préparé par IMP et SG. D'autre part, contrairement au solide préparé par ME, une surface à grands pores est observée via la méthode AT.
- L'analyse XPS effectuée pour les catalyseurs Ni-La₂O₃ montre une absence totale de pics attribués au nickel métallique dans la zone [848-888 eV]. Ce résultat peut être expliqué par la ségrégation d'un élément comme le lanthane à la surface ou le signal de nickel est confondu avec celui du lanthane dû à sa forte concentration à la surface.

L'étude comparative des catalyseurs Ni-La X vis-à-vis de leur réactivité dans la réaction de reformage sec du méthane a montré que les performances catalytiques varient avec la méthode de préparation (X = IMP, ME, SG et AT) et la température de réaction.

Le catalyseur préparé par IMP et AT est relativement plus actif que celui préparé par ME et SG. Cependant, la plus grande stabilité est enregistrée sur le catalyseur préparé par sol gel dont aucune désactivation n'est observée après 12 h à 600°C sous flux réactionnel. Ce comportement peut être attribué à la formation de plus petites particules de nickel bien dispersées en plus d'une quantité plus importante de La₂O₂CO₃ qui inhibe le dépôt de carbone sur la surface active.

L'analyse par MEB des catalyseurs, après réaction, a montré la présence de filament de carbone sur le catalyseur préparé par AT. De plus, l'analyse MET a révélé pour ce même catalyseur la présence de carbone amorphe qui entoure les particules de nickel avec une augmentation de taille de ces derniers. Quand à l'analyse TG, elle révèle deux zones de perte de masse. La première à 350°C probablement liée à la réduction de l'espèce NiC et la seconde à 593°C supposée due à la combustion des filaments de carbone tels observés par analyse MEB.

Références bibliographiques

- [] S. Xu, R. Zhao, X. Wang, Fuel Process Technol 86 (2004) 123-133.
- [2] T.L. Lai, Y.Y. Shu, G.L. Huang, C.C. Lee, C.B. Wang. J. Alloy. Compd 450 (2008) 318-328.
- [3] H. Song, J. Yang, J. Zhao, L. Chou, Chin. J. Catal 31 (2010) 21-23.
- [4] D.G. Cheng, X. Zhu, Y. Ben, F. He, L. Cui, C.J. Liu. Catal. Today 115 (2006) 205-210.
- [5] H.S. Roh, K.W. Jun, W.S. Dong, J.S. Chang, S.E. Park, Y.I. Joe. J. Mol. Catal. A. Chem 181(2002)137-142.
- [6] B.S. Liu, C.T. Au. Catal. Lett 85 (2003) 165-170.
- [7] C. Batiot-Dupeyrat, G. Valderrama, A. Meneses, F. Martinez, J. Barrault, J.M. Tatibouet. Appl.Catal. A 248 (2003) 143-153.
- [8] S.M. Lima, A. Silva, L. Costa, J.M. Assaf, G. Jacobs, B.Davis, L.Mattos, F. Noronha. Appl. Catal. A 377 (2010) 181-190.
- [9] S.M. Lima, J.M. Assaf. Mater. Res 05 (2002) 329-335.
- [0] D. Berger, C. Matei, F. Papa, G. Voicu, V. Fruth. Prog. Sol. Stat. Chem 35 (2007) 183-191.
- [1] D. Selam, Thèse de Doctorat. UMMTO (2013).
- [2] R. Pereñíguez, V.M. Gonzalez-Delacruz, J.P. Holgado, A. Caballero. Appl.Catal B 93(2010) 346-353.
- [3] E. Lopez-Navarret, M. Ocana, J. Eur. Ceram. Soc 22 (2002) 353-359.
- [4] X. Liu, D. Li, H.Tian, L. Zheng, Zian. Jhao, J. Gong. Appl. Catal B 202 (2017) 683-694.
- [5] Z. Xu, M. Zhen, Y.Bi, K. Zhen .Catal Lett 64 (2000) 157-161.
- [6] C.D. Wagner, V. M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder Handbouk of X-ray photoelectron spectroscopy , Physical Electronic Division (1979).
- [7] H.S. Roh, K.W. Jun, S.C. Baek, S.E. Park. Catal. Lett (2002) 147-151.
- [18] Z.W. Liu, H.S. Roh, K.W. Jun, H.S. Potard, M. Ji, J. Ind. Eng. Chem 9 (2003) 576-583.
- [19] M.M. Souza, DA. Aranda, M.Schmal. J. Catal 204 (2001) 498-511.
- [20] S. Wang, GQ. Lu, GJ. Millar. Energy & Fuels 10 (1996) 896-904.
- [21] S. He, H. Wu, W. Yu, L. Mo, H. Lou, X. Zheng. Int. J. Hydrogen. Energ 34 (2009) 839-843.

- [22] M.S. Fan, A.Z. Abdullah, S. Bhatia. *Int. J. Hydrogen Energ* 36 (2011) 4875-4886.
- [23] P. Ferreira-Aparicio, M. Benito, K. Kouachi, S. Menad. *J. Catal* 213 (2005) 331-343.
- [24] L. Paturzo, F. Gallucci, A. Basile, G. Vitulli, P. Pertici. *Catal. Today* 82 (2003) 57-65.
- [25] E. Kikuchi. *Catal. Today* 56 (2000) 97-101.
- [26] Y. Kathiraser, U. Oemar, E. Toon Saw, Z. Li, S. Kawi. *J. Chem. Eng* 278 (2015) 62-78.
- [27] K. Nagaoka, K. Seshan, K-I. Aika, J.A. Lercher. *J. Catal* 197 (2001) 34-42.
- [28] M.M. Barroso-Quiroga, A.E. Castro-Luna. *Int. J. Hydrogen. Energ* 35 (2010) 6052-6056.
- [29] S.C. Baek, J.W. Bae, J. Cheon, K.W. Jun, K.Y. Lee. *Catal. Lett* 141 (2011) 224-234.
- [30] V.R. Choudhary, A.M. Rajput. *Ind Eng Chem Res* 35 (1996) 3934-3939.
- [31] V.R. Choudhary, A.M. Rajput, B. Prabhakar. *Catal. Lett* 32 (1995) 391-396.
- [32] M.K. Nikoo, N.A.S. Amin. *Fuel Process. Technol* 92 (2011) 678-691.
- [33] A. Iulianelli, G. Manzolini, M. De Falco, S. Campanari, T. Longo, S. Liguori. *Int. J. Hydrogen. Energ* 35 (2010) 11514-11524.
- [34] A. Basile, S. Campanari, G. Manzolini, A. Iulianelli, T. Longo. *Int. J. Hydrogen. Energ* 36 (2010) 1531-1539.
- [35] S. Ozkara-Aydinoglu, A.E. Aksoylu. *Int. J. Hydrogen Energ* 35 (2011) 2950-2959.
- [36] M. Soria, P. Mateos, C. Ruiz, I. Rodriguez-Ramos. *Int. J. Hydrogen. Energ* 36 (2011) 15212-15220.
- [37] F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez. *Annales de chimie - Science des matériaux* 26 (2001) 98.
- [38] Y. Zhang, Z. Wang, J. Zhou, J. Liu, K. Cen. *Int. J. Hydrogen. Energ* 34 (2009) 8792-8798.
- [39] G. Sierra Gallego, F. Mondrago, J. Barrault, J.M. Tatibouet, C. Batiot-Dupeyrat. *Appl. Catal. A* 311 (2006) 164-171.
- [40] G. Sierra Gallego, F. Mondrago, J. Barrault, J.M. Tatibouet, C. Batiot-Dupeyrat. *Catal. Today* 133-135 (2008) 200-209.
- [41] K. Ikkour, Thèse de Magister, UMMTO (2004).
- [42] H.M. Swan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos. *Catal. Today* 21 (1994) 571-578.
- [43] G. Sierra Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, F. Mondragon. *Ind. Eng. Chem. Res* 47 (2008) 9272-9272.

- [44] J.P Dacquin, D. Sellam, C. Batiot-Dupeyrat, A. Tougeriti, D. Duprez, S.bastien Royer ChemSusChem 7 (2014) 631-631.
- [45] X.E. Verykios. Chem. Ind 56 (2002) 238-255.
- [46] C. Batiot-Dupeyrat, G. Sierra Gallego, F. Mondragon, J. Barrault, J.M. Tatibouet. Catal. Today 107–108 (2005) 467-473.
- [47] V.A. Tsipouriari, X.E. Verykios. Catalysis Today 64 (2001) 83-90.
- [48] J.L.G. Fierro, L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro (Eds). Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides, Marcel Dekker, New York (1992).
- [49] E. Pietri, A. Barrios, O.G onzalez, M.R. Goldwasser, M.J. Pérez-Zurita, M.L. Cubeiro, J. Goldwasser, L. Leclercq, G. Leclercq, L. Gingembre. Stud. Surf. Sci. Catal. 136 (2001) 381-386.
- [50] A. Reller, G. Davoodabady, A. Portmann, H.R. Oswald. Proceedings of the 8th European Congress on Electron Microscopy, Budapest (1984).
- [51] M. Crespín, W.K. Hall. J. Catal. 69 (1981) 359-370.
- [52] Z.L. Zhang, X.E. Verykios, Stud. Surf. Sci. Catal. 107 (1997) 511-516.
- [53] U. Olsbye, T. Wurzel, L. Mleczko, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 5180-5188.
- [54] Z. Zhang, X.E. Verykios, S.M. MacDonall, S. Affrossman. J. Phys. Chem. 100 (1996) 744-754.
- [55] C. Materos, A. Ochoa, P. Castano, J. Belbao, A.G. Gayobo. J. Catal 331 (2015) 181-198.
- [56] N. Salhi. These de Doctorat. USTHB (2006).
- [57] W.J. Shan, M.F. Luo, P.L. Ying, W.J. Shen, C. Li. Appl. Catal. A 246 (2003) 1-9.

I. CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES CATALYSEURS

I.1. Fluorescence X

La teneur réelle obtenue par fluorescence X des catalyseurs Ni-Ce X (X = IMP, SG, ME et AT) est donnée dans le Tableau IV.1

Tableau IV.1 : Teneur réelle (% massique) des catalyseurs 15%Ni/CeO₂ calcinés à 700°C

Catalyseurs	Ni-Ce IMP	Ni-Ce SG	Ni-Ce ME	Ni-Ce AT
Teneur réelle	14,80	14,70	14,90	15,20

On remarque que la teneur réelle, quelle que soit la méthode de préparation, est proche de la teneur théorique. Ceci révèle les bonnes conditions de travail.

I.2. Mesure de la surface spécifique

Les surfaces spécifiques (m².g⁻¹) des catalyseurs Ni-Ce X sont regroupées dans le Tableau IV.2

Tableau IV.2 : Surfaces spécifiques des catalyseurs Ni-Ce X calcinés à 700°C.

Catalyseurs	Ni-Ce IMP	Ni-Ce SG	Ni-Ce ME	Ni-Ce AT
S_{BET} (m².g⁻¹)	9	45	49	34

La comparaison des aires BET des catalyseurs Ni-Ce X, révèle une plus grande surface spécifique lorsque le catalyseur est préparé par microémulsion (ME) et sol gel (SG) (49 m².g⁻¹ et 45 m².g⁻¹ respectivement) comparée à leurs homologues préparés par auto-combustion (AT) et imprégnation (IMP) (34 m².g⁻¹ et 9 m².g⁻¹ respectivement). Ce résultat peut être expliqué par l'incorporation du nickel dans le support ce qui entraîne une diminution de la croissance de la cérine [1].

D'autre part, la faible surface enregistrée sur le catalyseur IMP serait probablement due à un changement de la cristallinité des particules et/ou de la porosité du support CeO₂ [2]. Ce résultat est à l'inverse des travaux de S. Pangranich et al. [3] en présence du catalyseur 15%Ni/CeO₂ préparé par imprégnation et testé dans la réaction d'oxydation partielle du méthane. Ces auteurs, ont trouvé une surface spécifique plus élevée de l'ordre de 65 m².g⁻¹. D'autre part, une étude menée par Perez-Hernandez et al. [4] a révélé pour le

catalyseur 3%Ni/CeO₂ imprégné, une surface spécifique de 47 m².g⁻¹ ; une valeur plutôt équivalente à celle obtenue avec nos catalyseurs préparés par ME et SG. Par ailleurs, une surface similaire de l'ordre 9,2 m².g⁻¹ a été observée par M. Pakulska et al. [5] en présence du catalyseur 5%Ni/CeO₂ calciné à 400°C, préparé par mélange mécanique de NiO (résultant de la précipitation de NiCl₂.7H₂O) et CeO₂ (résultant de la calcination de Ce(OH)₄ à 900°C) [6].

I.3. Réduction à température programmée (RTP)

La RTP des catalyseurs est effectuée dans les mêmes conditions que celles de la série supportée sur lanthane : une masse de 200 mg d'échantillon est chauffée de 25°C à 700°C sous un flux d'H₂ (25% vol. dans l'Ar). Les profils de réduction obtenus sont illustrés sur la Figure IV.1.

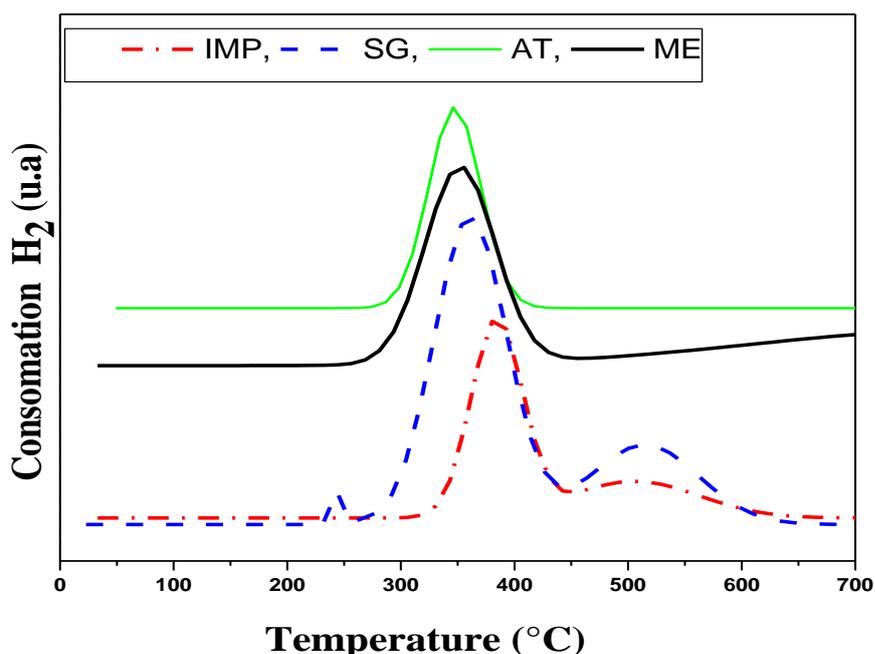


Figure IV.1: Profils RTP des catalyseurs Ni-Ce X calcinés à 700°C.

L'observation des profils RTP des catalyseurs montre, indépendamment de la méthode de préparation, la présence d'un pic principal de réduction situé respectivement à 355°C, 349°C, 355°C et 360°C pour le catalyseur préparé par IMP, SG, ME et AT. Cette forte consommation d'hydrogène est attribuée à la réduction des particules NiO en Ni⁰ [7, 8]. Par ailleurs, d'autres pics de faibles intensités apparaissent pour le catalyseur IMP et

SG. En effet, pour le catalyseur IMP, au-delà du pic principal, une très faible consommation apparaît entre 455°C et 560°C, probablement due à la réduction de l'espèce NiO en interaction avec le support CeO₂. Dans le cas du catalyseur SG deux pics secondaires sont observés : (i) un petit pic de consommation d'hydrogène centré à 244°C, associé soit à la réduction de surface non-stœchiométrique Ni⁺³ présent à la surface [9, 10], soit de NiO libre [11] ou à l'effet de l'hydrogène spillover [12] ; (ii) un second pic situé entre 450°C et 600°C, probablement lié à la réduction de NiO en interaction avec le support [13] et/ou à un début de réduction partielle du support CeO₂ de surface [14-16]. Il faut par ailleurs, signaler que le catalyseur ME manifeste une consommation d'hydrogène au-delà de 627°C qui laisse supposer une réduction du support CeO₂ massique [17, 18].

I.4. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

a. DRX des catalyseurs calcinés avant RTP

Les diffractogrammes des catalyseurs sont représentés sur la Figure IV.2.

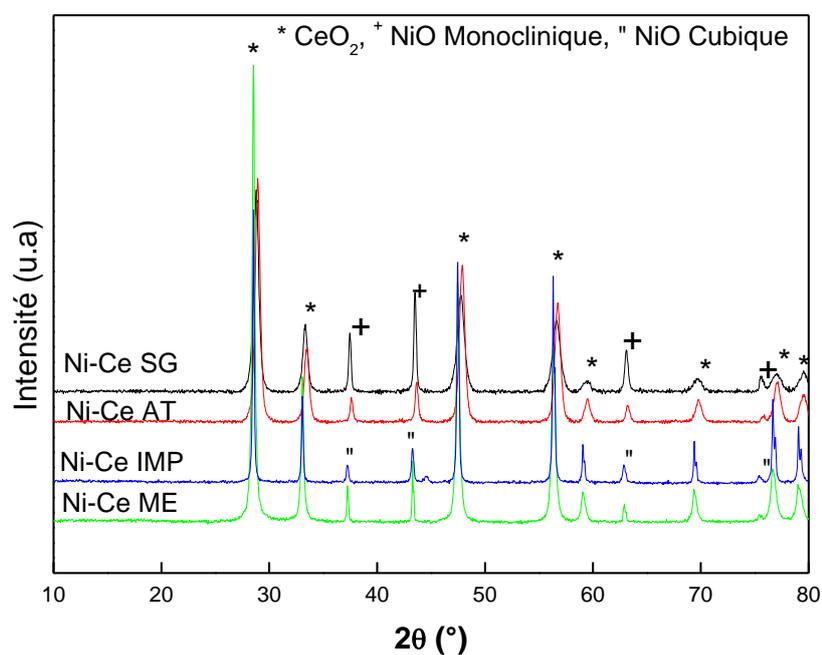


Figure. IV.2 : Analyse DRX des catalyseurs Ni-Ce X calcinés avant RTP.

Les diffractogrammes obtenus montrent, quelle que soit la méthode de préparation, des raies intenses bien définies correspondant au support cérine cristallisée dans une structure cubique ($2\theta = 28,68^\circ, 33,28^\circ, 47,83^\circ, 56,78^\circ, 59,59^\circ, 69,58^\circ, 76,80^\circ$ et $79,07^\circ$).

(Fm-3m, $a = 5.41\text{Å}$ (01-081-0792)). De même, la phase NiO est clairement identifiée sur l'ensemble des échantillons. Cependant, cette phase apparaît sous une structure cubique ($2\theta = 37,23^\circ, 43,26^\circ, 62,24^\circ$ et $75,37^\circ$ (Fm-3m, $a = 4,17\text{Å}$)) pour les catalyseurs IMP et ME, et sous une structure monoclinique ($2\theta = 37, 79^\circ, 43,6^\circ, 63, 25^\circ$ et $77, 22^\circ$ (C_2/m) ($a = 5,11$; $b = 2,95$, $C = 2,95\text{Å}$) (03-065-6920)) pour les catalyseurs SG et AT.

D'autre part, le calcul de la taille moyenne des cristallites par la relation de Deby Scherer (Tableau IV. 3) montre que les catalyseurs préparés par SG et AT présentent une faible taille des cristallites NiO (11nm) comparés à leurs homologues IMP et ME (~34 nm). Ce résultat est similaire à celui obtenu par V.M. Gonzalez-DelaCruz [19] avec le catalyseur 26%Ni/CeO₂ ($S_{\text{BET}} = 16 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) préparé par auto-combustion (10 nm). Il faut noter que ces variations ne semblent pas être directement liées à la surface spécifique. D'autre part, la taille des cristallites de CeO₂ se révèle identique pour les catalyseurs IMP, ME et SG de l'ordre de 11 nm, nettement plus faible à celle enregistrée sur le catalyseur AT (34 nm). Ce résultat est à l'inverse des travaux de M.M. Pakulska et al. [5] relative au catalyseur 5%Ni-CeO₂ préparé par mélange mécanique de NiO (résultant de la précipitation de NiCl₂.7H₂O) et CeO₂ (résultant de la calcination de Ce(OH)₄ à 900°C) [6], où la taille des particules NiO est inversement proportionnelle à la surface BET.

Ces résultats montrent une fois de plus l'influence de la méthode de préparation sur les propriétés structurales et texturales du catalyseur.

Tableau IV.3 : Taille moyenne des particules (nm) calculée par DRX des catalyseurs Ni-Ce X après calcination à 700°C

Catalyseur	Phases détectées	Structure de la phase	Taille des particules (nm)
Ni-Ce IMP	NiO	(Cubique, Fm-3m)	35
	CeO ₂	(Cubique, Fm-3m)	11
Ni-Ce SG	NiO	(Monoclinique, C ₂ /m)	11
	CeO ₂	(Cubique, Fm-3m)	11
Ni-Ce ME	NiO	(Cubique, Fm-3m)	34
	CeO ₂	(Cubique, Fm-3m)	11
Ni-Ce AT	NiO	(Monoclinique, C ₂ /m)	11
	CeO ₂	(Cubique, Fm-3m)	34

b. DRX des catalyseurs après RTP

L'analyse DRX des catalyseurs Ni-Ce X après réduction à température programmée (RTP) montre une disparition totale de NiO et une apparition de nouveaux pics attribués au nickel métallique (Ni^0) appartenant au système cubique ($2\theta = 44,60^\circ$ et $51,97^\circ$ (01-070-0989)) (Figure IV.3 et Tableau IV.4). D'autre part, quelle que soit la méthode de préparation du catalyseur, la taille moyenne des particules Ni^0 se révèle identique de l'ordre de 11 nm. Ce comportement est probablement lié à la quantité importante en cérium (85% en masse de catalyseur) qui contribue à augmenter la dispersion des particules [20].

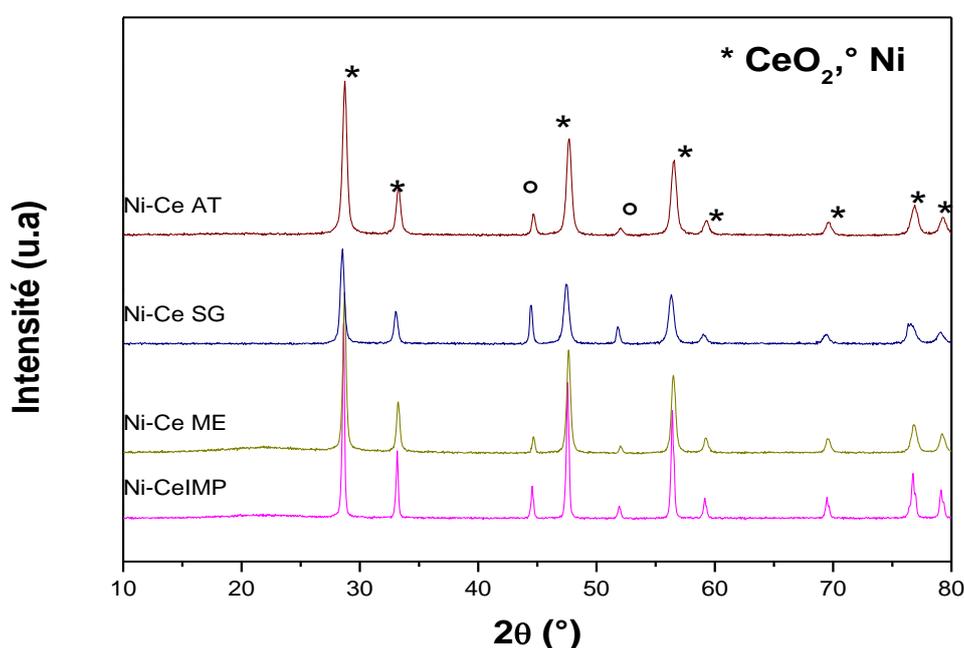


Figure. IV. 3 : Analyse DRX des catalyseurs Ni-Ce X après RTP

Tableau IV. 4 : Taille moyenne des particules de nickel (nm) calculée par DRX des catalyseurs Ni-Ce X après réduction à température programmée (RTP).

Catalyseurs	Ni-Ce IMP	Ni-Ce SG	Ni-Ce ME	Ni-Ce AT
Taille de Ni (nm)	11	11	11	12

S. Wang [20] a montré que l'oxyde de cérium augmente la dispersion des particules de la phase métallique du catalyseur $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ce qui engendre une faible taille des

particules de nickel. Selon cet auteur, la caractérisation du catalyseur par DRX après analyse RTP, montre une taille de particules de nickel inversement proportionnelle à la quantité de cérium dans le support (Al_2O_3). Celle-ci, est de l'ordre de 10,8 nm, 9,3 nm et 6,9 nm pour les catalyseurs Ni/1wt%CeO₂-Al₂O₃; Ni/5wt%CeO₂-Al₂O₃ et Ni/10wt%CeO₂-Al₂O₃ respectivement comparé à 13,5 nm pour le catalyseur Ni/ γ -Al₂O₃. Ce même auteur [20] a étudié le catalyseur 5%Ni-CeO₂ IMP calciné à 400°C pendant 4 h ($S_{\text{BET}} = 30 \text{ m}^2/\text{g}$), et a montré une absence totale du nickel métallique après RTP. Ce comportement a été attribué aux propriétés dispersives et réductives de l'oxyde de cérium. D'autre part, Sanchez et Gazquez [21] ont montré que la structure fluorite de la cérine ne favorise pas la pénétration du métal dans le support.

I.5. Analyse par spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X nous a permis d'étudier l'état de surface de nos systèmes catalytiques. Elle nous permet de connaître les concentrations relatives des différents constituants d'un système dans les premières couches superficielles (15-50Å), les degrés d'oxydation des éléments présents et la nature des liaisons entre certains éléments. Dans notre cas, nous avons étudié par cette technique les éléments Ni, O et Ce. Les énergies de liaisons des éléments de surface de nos catalyseurs sont données dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Energie de liaison (eV) des éléments de surface en catalyseurs Ni-Ce X

Catalyseurs	Ni-Ce IMP	Ni-Ce SG	Ni-Ce ME	Ni-Ce AT
O1s	527,8	527,1	528,6	534,2
Ni 2p _{3/2}	851 ,1	850,3	857,7	858,0
Ce 3d _{3/2}	894,5	893,2	884,6	902,0

Il ressort des résultats obtenus (Tableau IV.5) que les valeurs des énergies de liaisons du nickel à la surface pour l'ensemble des échantillons, la présence d'un spectre Ni 2p_{3/2} situé à 857,7 ; 850,3 ; 858,0 et 851,1 eV pour le catalyseur préparé respectivement par ME, SG, AT et IMP, en plus d'un spectre Ni 2p_{1/2} situé à environ 865-870 eV. Ceci indique que le nickel se trouve avec le degré d'oxydation +2 (Ni^{2+}) [22]. Ces résultats confortent ceux obtenus par RTP ou un pic de réduction de la phase NiO a été détecté sur

l'ensemble des catalyseurs (Figure IV.1). Quand aux valeurs des énergies de liaison de l'oxygène situées à 527,8 ; 527,1 ; 528,6 et 534, 2 eV (Tableau IV.5), elles indiquent que ce dernier est présent avec le degré d'oxydation (-2) pour tous les échantillons. D'autre part, les spectres XPS caractéristiques au cérium, montrent via les valeurs des énergies de liaisons la présence de doublet Ce3d_{3/2} situés à environ 884,6 ; 893,2 ; 902,0 et 894,5 eV. Ce résultat révèle la présence du cérium avec la valence + 4 [23,24], ce qui affirme qu'on a préparé Ni/CeO₂ et pas Ni/Ce₂O₃. Ce résultat est en accord avec celui de l'analyse DRX (Figure IV.2).

Par ailleurs, les surfaces des pics obtenues par la méthode XPS pour les éléments Ni, O et Ce des catalyseurs Ni-Ce X (Figures IV.4 et IV.5), nous ont permis de déterminer les concentrations relatives des différents constituants à la surface de nos solides (Tableau IV.6). Le calcul des concentrations de ces éléments a été fait selon de la relation suivante :

$$i (\%) = C_i / \sum C_i \quad \text{avec } C_i = I_i / FKS\sigma_i L(\theta)$$

Donc :
$$i (\%) = I_i \sigma_i / \sum I_i \sigma_i \quad \text{avec } \sigma_i \text{ cross section).}$$

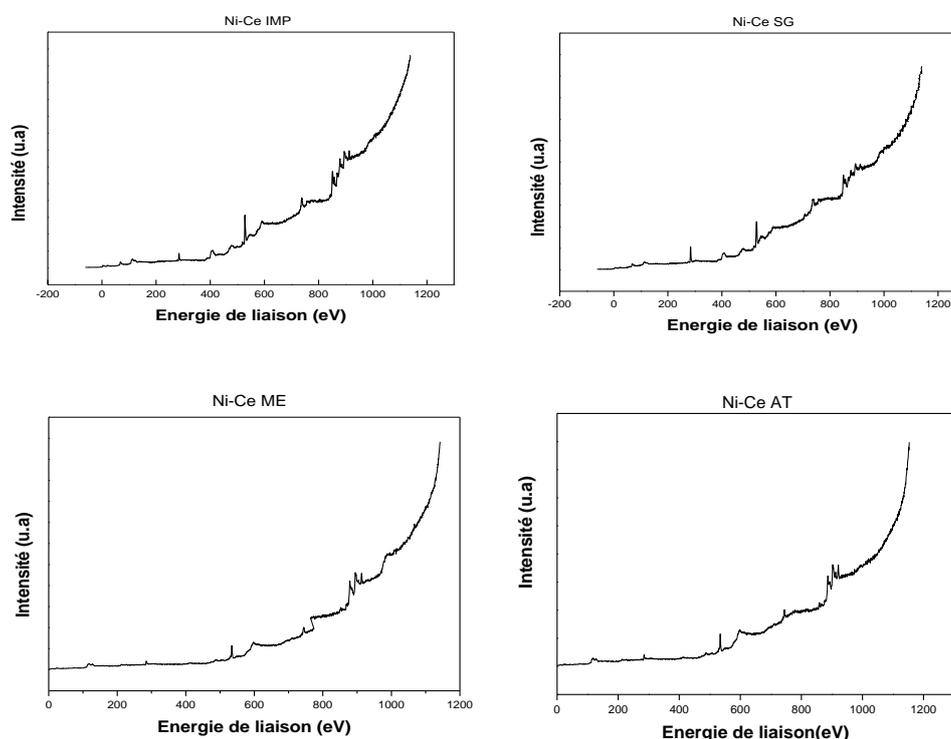


Figure IV.4 : Spectres XPS général des catalyseurs Ni-Ce X après calcination à 700°C.

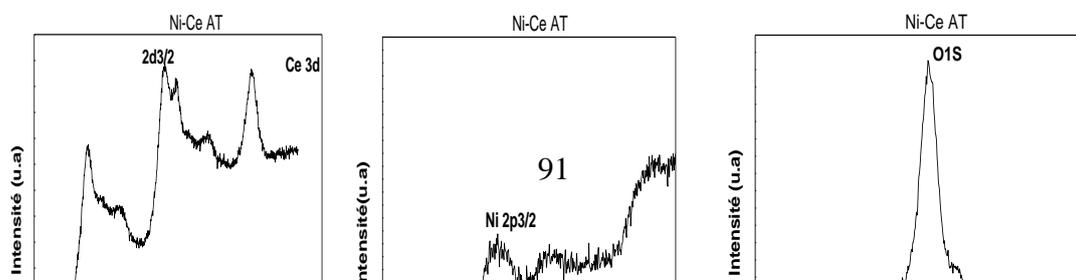


Figure IV.5 : Spectres XPS (Ce 3d, Ni 2p_{3/2} et O1s) du catalyseur Ni-Ce AT après calcination à 700°C.

Tableau IV.6 : Concentration atomique (%) à la surface et rapport Ce/Ni des catalyseurs Ni-Ce X

Catalyseurs	Ni-Ce IMP	Ni-Ce SG	Ni-Ce ME	Ni-Ce AT
O1s	81,07	83,80	38,66	82, 55
Ni 2p _{3/2}	4,58	3,05	2,86	2,64
Ce 3d	14,63	13,14	58,47	14,48
Ce/Ni	3,2	4,3	20,4	5,5
Ce/Ni théorique	2,37	2,37	2,37	2,37

Il ressort de ces résultats (Tableau IV.6) que les concentrations du nickel à la surface des catalyseurs est faible comparée à celle présente dans tout le catalyseur est confirmé par les rapports Ce/Ni (Tableau IV.6). A signaler que le catalyseur préparé par ME présente le rapport Ce/Ni le plus élevé (Ce/Ni = 20) comparé a ces homologues préparés par IMP, SG et AT (Ce/Ni = 3,2 ; 4,3 et 5,5 respectivement) résultant de la concentration atomique élevée du cérium à la surface (58,47%). Ce rapport se révèle très supérieur au rapport théorique (2,37) (Tableau IV.6). La faible concentration de nickel à la surface de nos solides peut être due à la ségrégation du cérium à la surface [25]. Il faut retenir que la surface du catalyseur Ni-Ce ME se montre pauvre en oxygène (38,66%).

I.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation par microscopie électronique à balayage des catalyseurs Ni-Ce X calcinés à 700°C (Figure IV.6) met en évidence l'hétérogénéité de ces matériaux, aussi bien du point de vue de la taille des pores que de leur distribution.

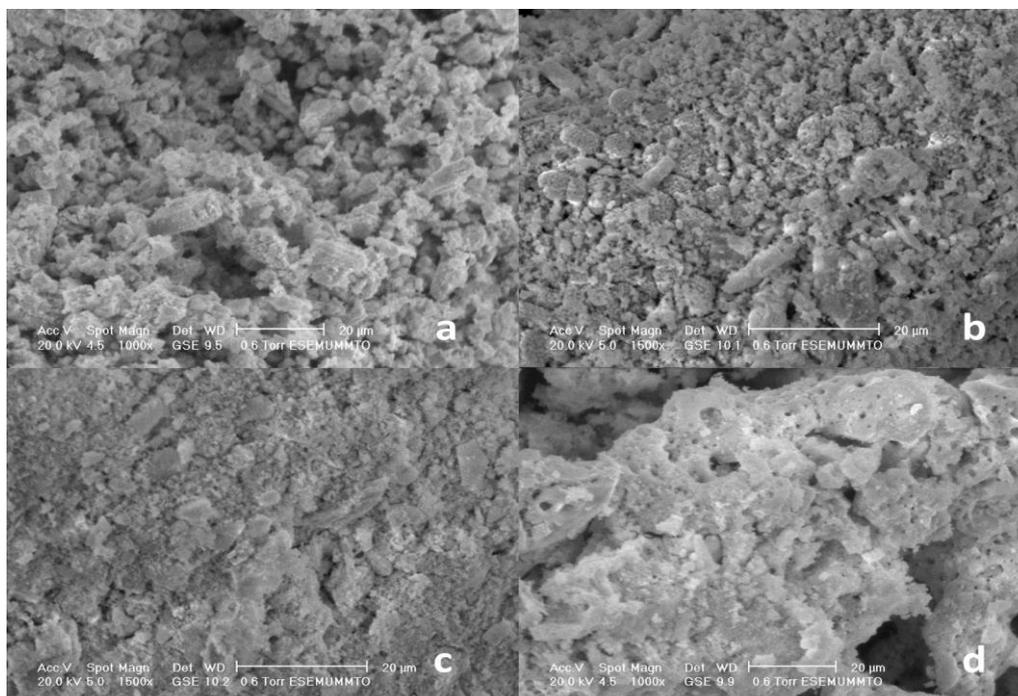


Figure IV.6 : Micrographie des catalyseurs Ni-Ce X (a : IMP ; b : SG, c : ME, d : AT)

Cependant, la comparaison des clichés MEB indique clairement que la taille des pores est plus importante sur le catalyseur AT. Ceci peut être dû à une taille plus élevée des particules de CeO_2 (34 nm) (Tableau IV.3) qui entraîne une surface spécifique plus faible [5]. Ce résultat est en accord avec les travaux menés par Victor M. Gonzalez-Delacruz et al. [26]. Ils ont montré que la surface spécifique des catalyseurs Ni-Ce est inversement proportionnelle à la taille des particules de CeO_2 . Quand au catalyseur Ni-Ce AT, une surface caractérisée par un aspect spongieux est observée liée probablement au dégagement de gaz au moment de la combustion du gel.

II. REACTIVITES DES CATALYSEURS EN REACTION CH_4/CO_2

II.1. Influence de la méthode de préparation sur la réactivité catalytique

L'influence de la méthode de préparation (X = IMP, ME, SG et AT) sur l'activité et la stabilité du catalyseur Ni-Ce X a également été examinée après un prétraitement dans les mêmes conditions que celles adoptées pour le système supporté sur lanthane. Les résultats sont donnés sur les Figures IV.7 et IV.8 et regroupés dans le Tableau IV.7.

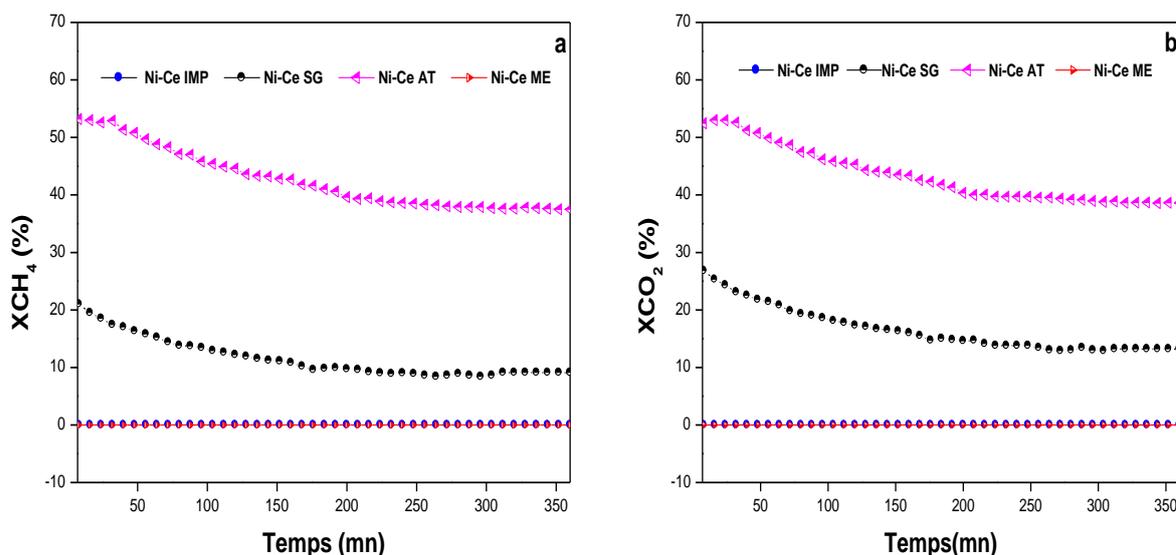


Figure IV.7: Conversion en CH₄ (a) et CO₂ (b) en fonction du temps des catalyseurs Ni-Ce X. [CH₄/CO₂/He = 1/1/8 ; T_c = 700°C ; Tréd = 600°C, Tréa = 600°C pendant 6h]

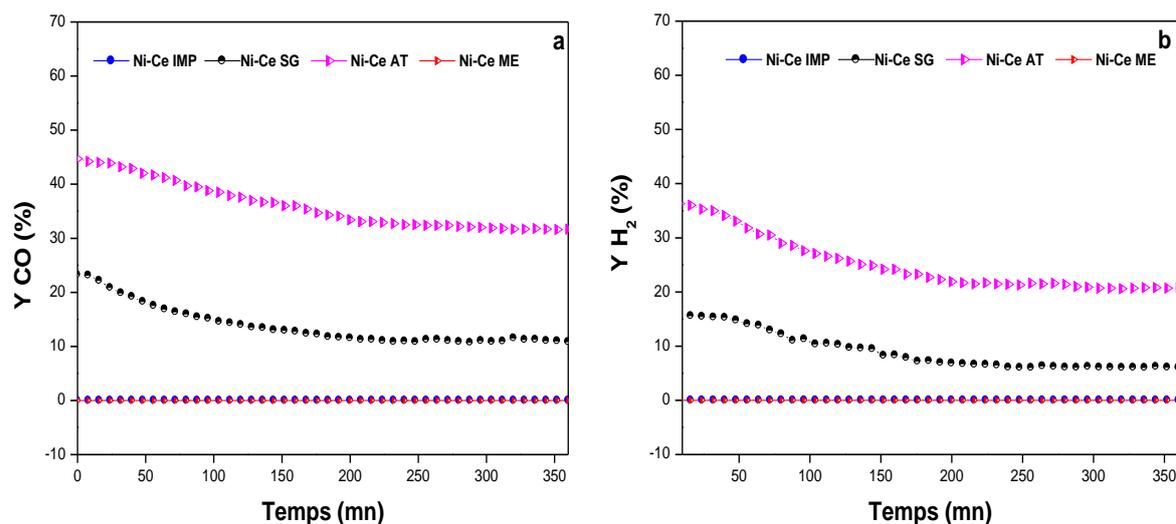


Figure IV.8 : Rendement en CO (a) et H₂ (b) des catalyseurs Ni-Ce X [CH₄ /CO₂/He = 1/1/8 ; T_c = 700°C ; Tréd = 600°C, Tréa = 600°C pendant 6 h]

Tableau IV.7 : Variation des performances catalytiques (après la première injection :7mn) des catalyseur Ni-Ce X. [$\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He} = 1/1/8$; $T_c = 700^\circ\text{C}$; $T_{\text{red}} = 600^\circ\text{C}$, $T_{\text{rea}} = 600^\circ\text{C}$]

Catalyseur	XCH ₄ (%)	XCO ₂ (%)	YCO (%)	H ₂ (%)	CO/H ₂
Ni-Ce IMP	-	-	-	-	-
Ni-Ce SG	22	28	23	15	1,5
Ni-Ce AT	53	53	44	36	1,2
Ni-La ME	-	-	-	-	-

Les résultats reportés sur la Figure IV.7 et le Tableau IV.7 révèlent que les catalyseurs préparés par IMP et ME sont quasiment inactifs comparés à leurs homologues préparés par SG et AT. Ce comportement peut être dû à la présence de la phase NiO cubique (analyse DRX, Figure IV.2) et/ou à la faible concentration du nickel à la surface du catalyseur Ni-Ce ME accompagné de son appauvrissement en oxygène (analyse XPS, Tableau IV.6). Par ailleurs, le catalyseur Ni-Ce AT présente les plus grandes conversions en réactifs (XCH₄ et CO₂ = 53%) et rendements en produits (XCO et H₂ = 44 % et 36% respectivement) à celles obtenus sur le catalyseur préparé par SG (XCH₄, CO₂, CO et H₂ de l'ordre de 22 ; 28 ; 23 et 21% respectivement). Cette meilleure activité et sélectivité du catalyseur AT peut être expliquée par la présence de cristallites NiO monocliniques de faible taille (11 nm) (Tableau IV.4) et probablement à la bonne dispersion de l'oxyde de nickel sur le support et/ou aux fortes interactions entre support et phase active traduites par les énergies de liaisons Ni 2p_{3/2} les plus élevées (858,0 eV) comparées au catalyseur SG (850,3 eV) [27]. De plus, au niveau du taux de nickel à la surface (Tableaux IV.5 et IV.6) le catalyseur AT se montre avec un taux ~ 1,5 moins élevé à celui du catalyseur SG. Ce comportement pourrait contribuer à diminuer le phénomène de frittage des particules métalliques.

Quant à la valeur du rapport CO/H₂, elle s'éloigne de la valeur théorique (CO/H₂ = 1) pour les deux méthodes de préparation et reste plus élevée sur le catalyseur préparé par SG (CO/H₂ = 1,5). Ce résultat peut s'expliquer par une surproduction de CO via la réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS) qui accompagne généralement la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone [28, 29]. Il est connu, que la RWGS affecte le rapport CO/H₂ vu que sa vitesse est plus importante que celle de la réaction de reformage à sec du méthane [30]. Une étude menée par Djinović et al. [31] révèle que pour minimiser la

réaction de RWGS, il faut travailler à une température supérieure à 700°C ou augmenter le rendement en hydrogène par l'augmentation du rapport des réactifs ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 > 1$), ce qui n'est pas sans conséquence sur l'augmentation du dépôt de carbone et nécessite par conséquent un autre système pour séparer et récupérer le surplus du méthane [32]. L.H Wang [33] dans son étude de la réaction RWGS en présence des catalyseurs Ni-CeO₂ préparés par co-précipitation, a conclu que le principal site actif pour la réaction inverse de WGS, est l'oxygène vacant et la bonne dispersion du nickel sur le support CeO₂.

Au vu des résultats obtenus, nous avons suivie la stabilité des catalyseurs SG et AT après 6 heures de test dans les mêmes conditions réactionnelles. Il ressort du Tableau IV.8, que le catalyseur SG présente une désactivation plus importante que son homologue AT (D = 59% contre 28% respectivement), entraînant une diminution des conversions en réactifs (XCH_4 et $\text{CO}_2 = 9$ et 13 %) avec un rapport $\text{CO}/\text{H}_2 = 1,8$. Cette désactivation est très probablement induite par un dépôt de carbone inactif. D'après de nombreux travaux, la désactivation via la formation de coke intervenant lors du reformage sec du méthane est liée soit à la disproportion de CO (équilibre de Boudouard : $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) soit à la décomposition du méthane ($\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) [34, 35]. La disproportion du CO est exothermique et la constante d'équilibre diminue quand la température augmente, inversement, la décomposition du méthane est endothermique et la constante d'équilibre augmente quand la température augmente. Tsipouriari et al. [36] et Swaan et al. [34] de façon indépendante, utilisant le marquage isotopique et la TPO (Température Programmée d'Oxydation) en vue de mettre en évidence la formation de carbone lors de la réaction CH_4/CO_2 , suggèrent que la décomposition de CH_4 n'est pas le mécanisme dominant dans la formation du carbone. La disproportion de CO, comme voie principale de la formation de coke durant le reformage du méthane, a été confirmée par Neeft et al. [37] qui révèle que le carbone formé lors de cette réaction est souvent sous forme de filaments. D'autre part, Rodriguez et al. [38] ont rapporté que l'étape déterminante de la vitesse de formation de ces filaments de carbone était la diffusion du carbone à travers une particule métallique. La force d'entraînement de ce procédé de diffusion était considérée comme étant la chaleur générée par un procédé exothermique de surface tel que la disproportion de CO. Ce raisonnement reste également valable si on considère que l'étape limitante est la diffusion du carbone à la surface.

Tableau IV.8 : Variation des performances catalytiques en fonction de la méthode de préparation du catalyseur Ni-Ce X après 6 h de réaction. [$\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He} = 1/1/8$; $T_c = 700^\circ\text{C}$; $\text{Tréd} = 600^\circ\text{C}$, $\text{Tréa} = 600^\circ\text{C}$]

Catalyseur	XCH ₄ (%)	XCO ₂ (%)	YCO (%)	H ₂ (%)	CO/H ₂	D (%)
Ni-Ce AT	38	39	32	21	1,5	28
Ni- Ce SG	09	13	11	06	1,8	60

En conclusion, les catalyseurs Ni/CeO₂ préparés par SG et AT sont exclusivement les plus actifs et les plus sélectifs en gaz de synthèse (H₂ + CO) que les catalyseurs préparés par IMP et ME pour le reformage sec du méthane, dans nos conditions expérimentales. Ainsi, les catalyseurs préparés par SG et AT sont retenus pour la suite de notre étude.

II.2. Influence de la température de réaction sur la réactivité des catalyseurs

Nous avons étudié le comportement catalytique de nos catalyseurs sélectionnés en reformage sec du méthane en fonction de la température de réaction. Les Figures IV.9 et IV.10 représentent, respectivement, l'évolution des conversions en réactifs (CH₄ et CO₂) et les rendements en produits (H₂ et CO) des deux échantillons en fonction de la température de réaction. Le Tableau IV.9 regroupe les résultats obtenus.

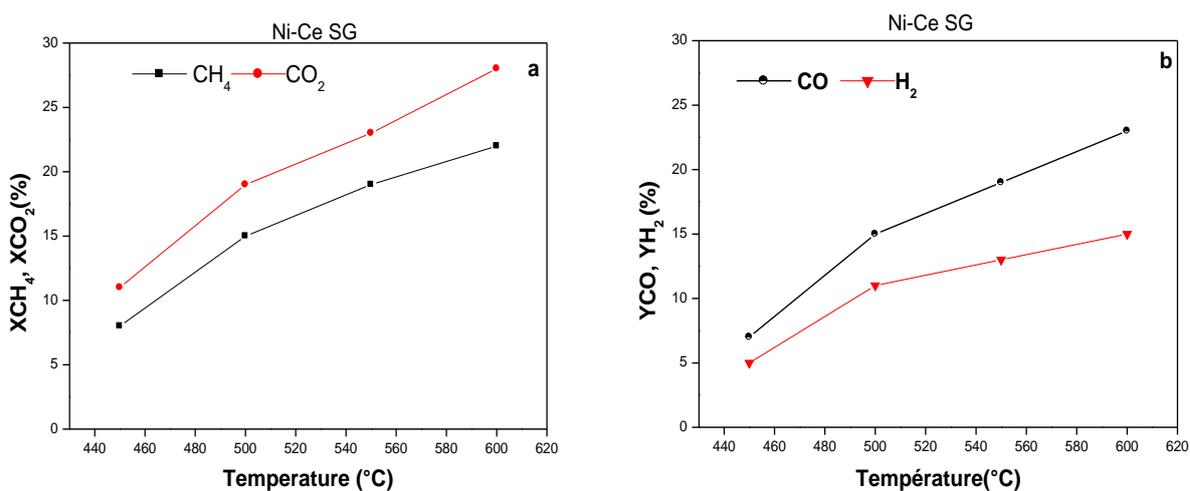


Figure IV.9 : Influence de la température de réaction sur la conversion (%) en CH₄ et CO₂ (a), et le rendement (%) en CO et H₂ (b) du catalyseur Ni-Ce SG [$\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He} = 1/1/8$; $T_c = 700^\circ\text{C}$; $\text{Tréd} = 600^\circ\text{C}$]

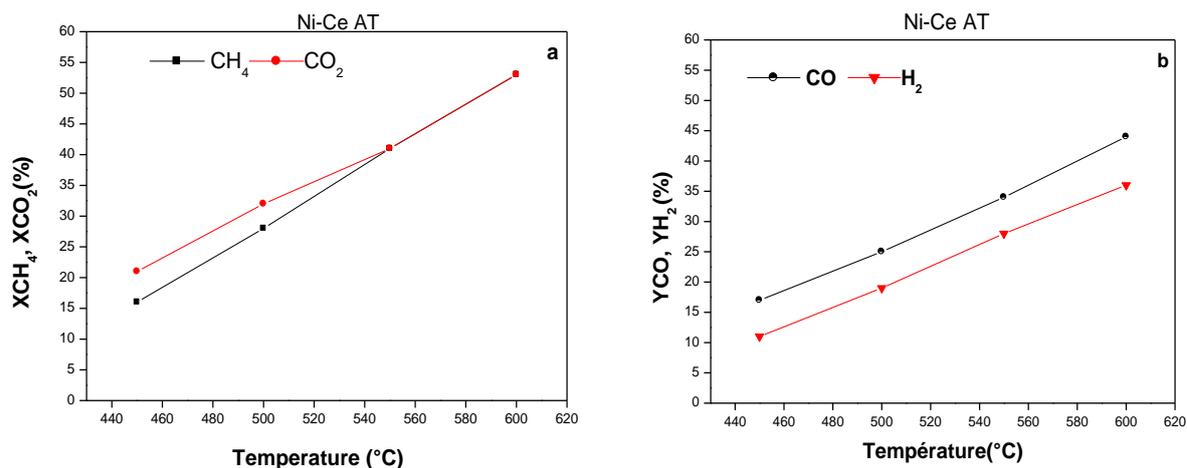


Figure IV.10 : Influence de la température de réaction sur la conversion en CH₄ et CO₂, et le rendement en CO et H₂ du catalyseur Ni-Ce AT [CH₄/CO₂/He = 1/1/8 ; T_c = 700°C ; Tréd = 600°C]

Les différentes courbes obtenues (Figures IV.9 et IV.10) montrent que les performances catalytiques de nos échantillons augmentent avec la température de réaction. Il est à noter par ailleurs, que les conversions globales obtenues avec le catalyseur AT restent plus élevées à celles du catalyseur SG dans l'intervalle de température étudié [450°C-600°C]. Le même comportement est observé concernant les rendements en gaz de synthèse (CO + H₂). D'autre part, on remarque que les conversions en CH₄, CO₂ et rendements en CO et H₂, dans l'intervalle de température 450°C et 550°C, sont très proches des valeurs thermodynamique (Tableau IV.9) avec des rapports CO/H₂ identiques à ceux obtenus via l'étude thermodynamique (1,5 et 1,3 respectivement). Par ailleurs, dans l'intervalle de température 550°C-600°C, les conversions en CH₄, CO₂ sont identiques avec un rapport CH₄/CO₂ = 1 (Tableau IV.9), ce qui traduit que la réaction de reformage à sec du méthane est dominante.

Tableau IV.9 : Influence de la température sur l'activité des catalyseurs Ni-Ce X en reformage à sec du méthane [$\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He} = 1/1/8$; $T_c = 700^\circ\text{C}$; $T_{\text{red}} = 600^\circ\text{C}$]

Catalyseur	450°C					500°C				
	XCH ₄	X CO ₂	YH ₂	YCO	CO /H ₂	XCH ₄	X CO ₂	YH ₂	YCO	CO /H ₂
Ni-Ce AT	16	21	11	17	1,5	28	32	19	25	1,3
Ni-Ce SG	08	11	05	07	1,4	15	19	11	15	1,5
*	16	22	13	19	1,5	29	37	24	33	1,3
Catalyseur	550°C					600°C				
	XCH ₄	X CO ₂	YH ₂	YCO	CO /H ₂	XCH ₄	X CO ₂	YH ₂	YCO	CO /H ₂
Ni-Ce AT	41	41	28	34	1,2	53	53	44	36	1,2
Ni-Ce SG	19	23	13	19	1,4	22	28	15	23	1,5
*	45	55	40	50	1,2	63	72	58	67	1,5

* Données Thermodynamiques [39].

Quand au rapport CO/H₂, en fonction de la température de réaction, il est compris entre 1,2 et 1,5 (> 1 = valeur théorique), ce qui suggère un défaut en hydrogène ou une surproduction en CO. Cette dernière résulte de la réaction citée précédemment (RWGS). Ce résultat est en accord avec les travaux de M.M. Makri et al. [40] sur les catalyseurs Ni/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O₂, Ni/CeZr_{0.8}O₂ et Ni/CeO_{0.5}Zr_{0.5}O₂ dans l'intervalle de température 550°C-750°C et testés en reformage sec du méthane. Ces auteurs ont montré que les conversions en CH₄ et CO₂ augmentent avec la température de réaction, néanmoins avec des conversions de CO₂ supérieures à celles de CH₄. Quand au rapport CO/H₂, il varie entre 2,5-1,72 dans l'intervalle de température 550°C-600° et entre 0,82-1,2 au delà de 600°C.

II.3. Etude de stabilité

Nous avons examiné la stabilité des catalyseurs Ni-Ce SG et AT pendant 12 heures de réaction. Les résultats sont reportés sur la Figure IV.11 et dans le Tableau IV.10.

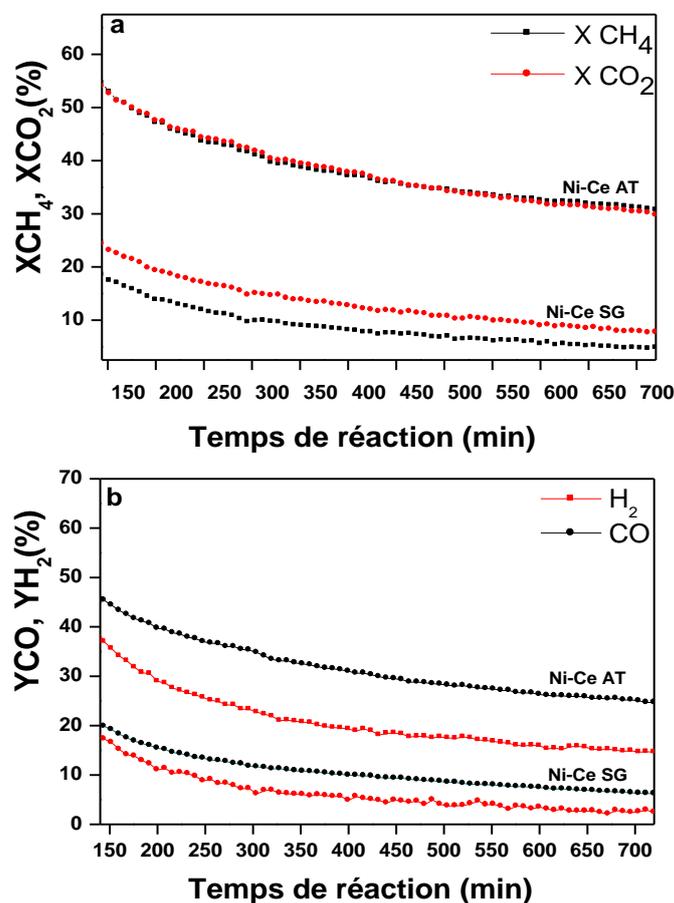


Figure IV.11 : Conversion en CH₄ et CO₂, et rendement en CO et H₂ en fonction du temps des catalyseurs Ni-Ce SG et Ni-Ce AT [CH₄/CO₂/He = 1/1/8, Tr =600° C, Tc= 700° C].

Les résultats reportés sur la Figure IV.11 révèlent que l'échantillon préparé par AT reste plus actif que celui préparé par SG après 12 heures de test. De plus, pour le catalyseur Ni-Ce AT, les conversions en CH₄ et CO₂ sont identiques et subissent une diminution avant de se stabiliser à 31% tout le long du test. En revanche, pour le catalyseur Ni-Ce SG, la conversion en CO₂ reste plus élevée à celle de CH₄ et chute progressivement pour conduire à une faible valeur (8%) après 12h de test (Tableau IV.10). Cette différence de comportement, peut s'expliquer par un dépôt de carbone inactif et/ou au phénomène de frittage plus important sur le catalyseur SG ainsi que la réaction inverse de gaz à l'eau [41]. De plus, au niveau des rendements en CO et H₂ (Figure IVb.11) le catalyseur AT se

montre plus performant. Il faut signaler pour un même catalyseur que le rendement en CO est plus élevé à celui en H₂, avec un rapport CO/H₂ ≥ 1,6 qui s'éloigne de la valeur théorique.

Tableau IV.10 : Variation des performances catalytiques en fonction de la méthode de préparation du catalyseur Ni-Ce X après 12h de réaction. [CH₄/CO₂/He = 1/1/8 ; T_c = 700°C ; Tréd = 600°C ; Tréa = 600°C].

Catalyseur	XCH ₄ (%)	XCO ₂ (%)	YCO (%)	H ₂ (%)	CO/H ₂	D (%)
Ni-Ce SG	05	08	06	03	2,0	78
Ni- Ce AT	31	31	25	15	1,6	42

Au niveau de la désactivation des échantillons (Tableau IV.10), celle-ci est plus faible sur le catalyseur préparé par AT (42%). Ce phénomène pourrait être lié à la bonne dispersion du nickel à la surface du catalyseur et aux forces d'interactions (analyse XPS) et/ou à la porosité de sa surface (analyse MEB, Figure IV.4). Comme il pourrait être lié à la mobilité de l'oxygène de surface qui va oxyder le carbone formé [42].

II.4. Estimation de la durée de vie des catalyseurs

Dans le but de déterminer la durée de vie du catalyseur le plus actif, à savoir Ni-Ce AT, nous avons tracé la désactivation en fonction du temps de réaction ($D (\%) = f (t)$) et comparé les résultats aux données expérimentales (Figure IV.12).

L'équation utilisée pour le calcul de D, donnée ci-dessous, est déterminée par ajustement via le logiciel origine 7.5. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau IV.11.

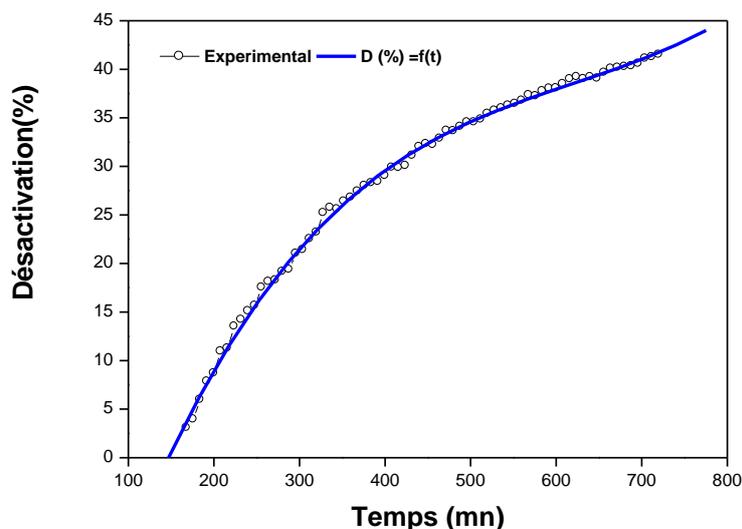


Figure IV.12 : Taux de désactivation du catalyseur Ni-Ce AT en fonction du temps

Tableau IV.11 : Désactivation du catalyseur Ni-Ce AT en fonction du temps [CH₄/CO₂/He = 1/1/8 ; T_c = 700°C ; Tréd = 600°C ; Tréa = 600°C].

Temps de réaction (h)	Désactivation (%)
12	41,7
18	74,3
19	86,2
19h 40	96,0
19h 55	100

$$D(t) = -35.116 + 0,297t - 4.320 * 10^{-4} * t^2 + 2,323 * 10^{-7} * t^3$$

A la lumière de ces résultats, on constate que la désactivation est proportionnelle au temps de réaction. En effet, elle passe de 42% après 12 h de réaction au double (86%) après 19 h de réaction pour atteindre les 100% après 20 h. Cette dernière se révèle une durée de vie maximale du catalyseur Ni-Ce AT.

D'autre part, la comparaison de ce résultat à celui obtenu avec le catalyseur Ni-La IMP (durée de vie = 37h 40), il apparaît que la technique de préparation par imprégnation avec le support lanthane soit plus prometteuse pour le reformage sec du méthane selon nos conditions réactionnelles.

III. CARACTERISATION DES CATALYSEURS APRES REACTION

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Dans le but d'apporter une explication au phénomène de désactivation du catalyseur préparé par SG et AT, nous les avons caractérisés dans un premier temps par DRX. La Figure IV.13 représente les diffractogrammes des catalyseurs frais calcinés à 700°C et ceux usés après 12 sous flux réactionnel.

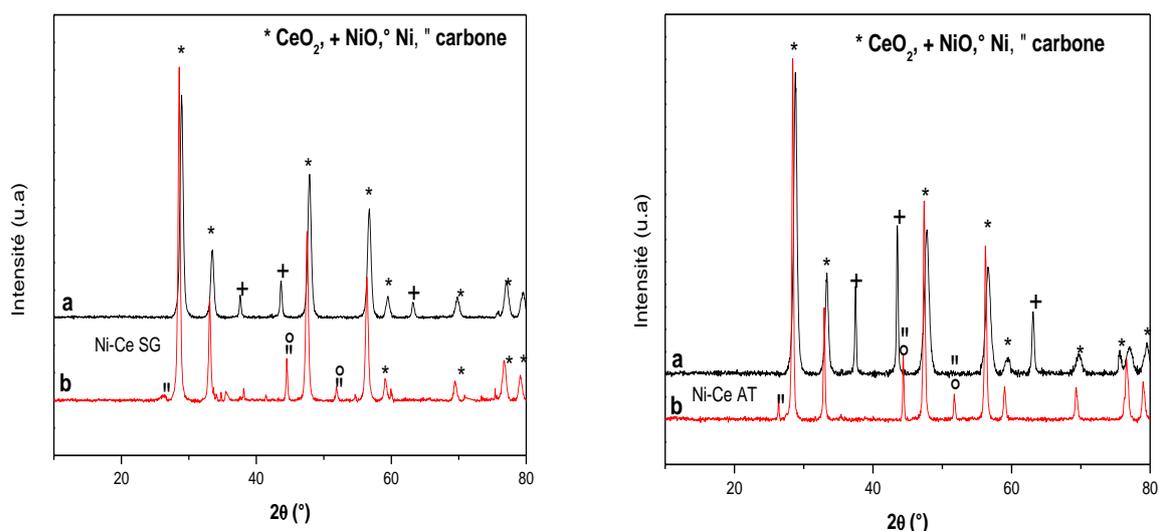


Figure IV.13 : Diffractogrammes RX des catalyseurs Ni-Ce AT et Ni-Ce SG. (a) : après calcination à 700°C ; (b) : après réaction à 600°C

L'analyse des Diffractogrammes des catalyseurs SG et AT usés (Figure IV.13) montre la présence de pics caractéristiques au carbone (01-075-1621) à $2\theta = 26,22^\circ$ et $44,36^\circ$. La formation de cette espèce permet d'expliquer en partie l'origine de la désactivation des catalyseurs. D'autre part, il faut noter la présence de pics caractéristiques au nickel métallique ($2\theta = 44,5^\circ$; $51,84^\circ$ et $76,37^\circ$) même après 12 h de test catalytique. Ce résultat suppose qu'une partie de cette phase est toujours active.

III.2. Microscopie électronique couplée à l'EDX

Les catalyseurs Ni-Ce SG et Ni-Ce AT usés ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission (MET) afin d'apprécier la morphologie des solides après test catalytique. La MET est couplée à la spectrométrie des rayons X (EDX), cette dernière permet de déterminer la composition chimique locale des catalyseurs. Les Figures IV.14a et IV.14b représentent les clichés MET des catalyseurs frais et usés et la Figure IV.15 et le Tableau IV.12 celle de la composition des catalyseurs usés.

L'observation directe des clichés MET met en évidence, quelle que soit la méthode de préparation, la présence de carbone qui entoure les particules métalliques et sous forme de nanotubes (NT). Ce résultat conforte ceux obtenus par l'analyse DRX. Il faut par ailleurs remarquer, que le catalyseur préparé par SG présente une densité en NT plus importante à celle du catalyseur préparé par AT (Figure IV.14a et 14b) ce qui est confirmé par analyse EDX (Figure IV.15). En effet, le rapport Ni/C évalué via l'analyse EDX passe de 0,15 pour le catalyseur Ni-Ce SG à $0,39 \cdot 10^{-2}$ pour le catalyseur Ni-Ce AT (Tableau IV.12). La présence de ce carbone pourrait expliquer la perte d'activité des catalyseurs via l'encapsulation des particules métalliques qui les rendent ainsi inaccessibles aux réactifs. A retenir, que l'ampleur de la désactivation dépend de l'importance du phénomène d'encapsulation. Ceci induit, un dépôt de carbone plus important sur le catalyseur SG, ce qui se traduit par de plus faibles propriétés catalytiques.

Trovarelli et al. [43] ont rapporté lors d'une étude de la réaction d'oxydation en présence du catalyseur Ni-CeO₂ préparé par imprégnation, la formation de carbone sous une forme oxydée. Cette dernière se révèle la moins active, de sorte qu'elle recouvre les sites actifs conduisant ainsi à une désactivation rapide du catalyseur. D. San-José et al. [44] ont observé que la position des particules dans le filament de carbone joue un rôle dans la stabilité des catalyseurs. Ces auteurs ont montré que si les particules métalliques sont au bout du filament, cela n'engendre aucune désactivation, car elles restent en contact avec les réactifs, contrairement si elles étaient emprisonnées dans le support. Dans notre étude, les particules de nickel se situent au bout du filament dans le cas du catalyseur Ni-Ce AT et à l'intérieur du filament pour le catalyseur SG (Figure IV.14).

D'autre part, une augmentation de la taille des particules est observée pour les deux échantillons. Dans le cas du catalyseur Ni-Ce SG, la taille des particules est doublée après réaction, en effet elle passe de 15 nm (catalyseur frais) à 30 nm (catalyseur usé). Il en est de même pour le catalyseur Ni-Ce AT, dont la taille des particules passe de 20 nm à 44 nm.

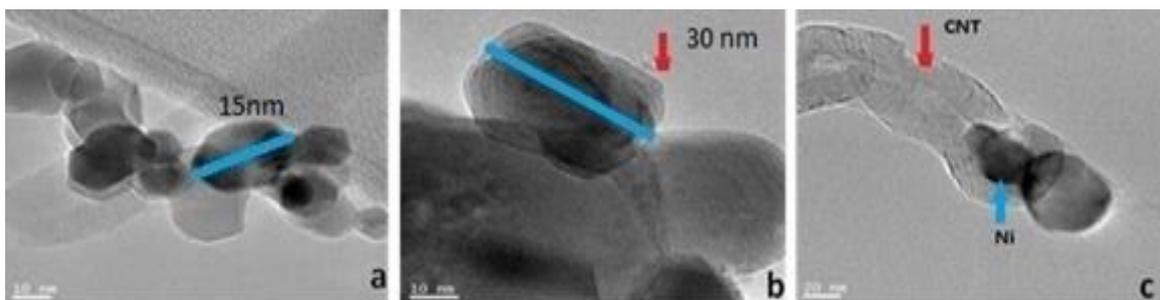


Figure IV.14a : Cliché MET des catalyseurs Ni-Ce SG frais (a) et usés (b, c)

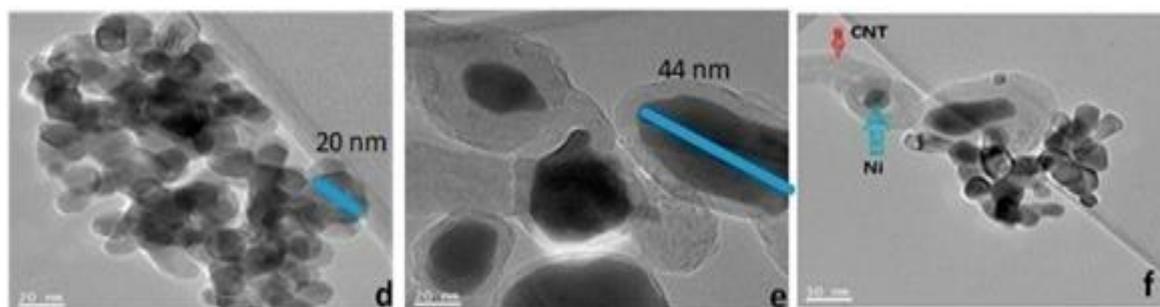


Figure IV.14b : Cliché MET du catalyseur Ni-Ce AT frais (d) et usés (e, f)

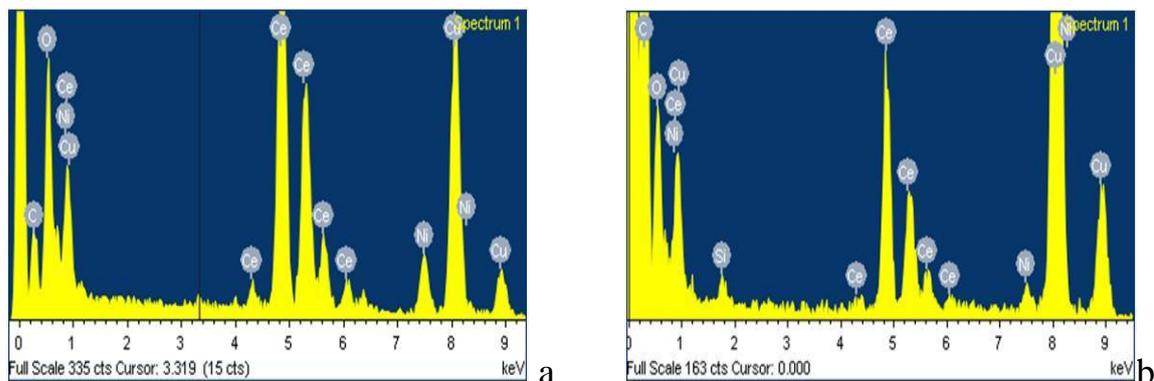


Figure IV.15 : Analyse EDX des catalyseurs Ni-Ce SG (a) et Ni-Ce AT (b) usés

Tableau IV.12 : Fraction atomique mesurée par analyse EDX des catalyseurs Ni-Ce AT et Ni-Ce SG usés (après 12 h de réaction)

Catalyseur	C (% atomique)	Ni (% atomique)	Ni/C
Ni-Ce SG	74,32	0,25	0,15
Ni-Ce AT	19,37	2,96	$0,39 \cdot 10^{-2}$

III.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin de déterminer la perte de masse (quantifier le carbone formé) après 12 heures de test, les catalyseurs Ni-Ce SG et Ni-Ce AT ont subi une analyse thermogravimétrique sous un flux d'aire, avec une vitesse de chauffage de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 25°C - 800°C . Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure IV.16.

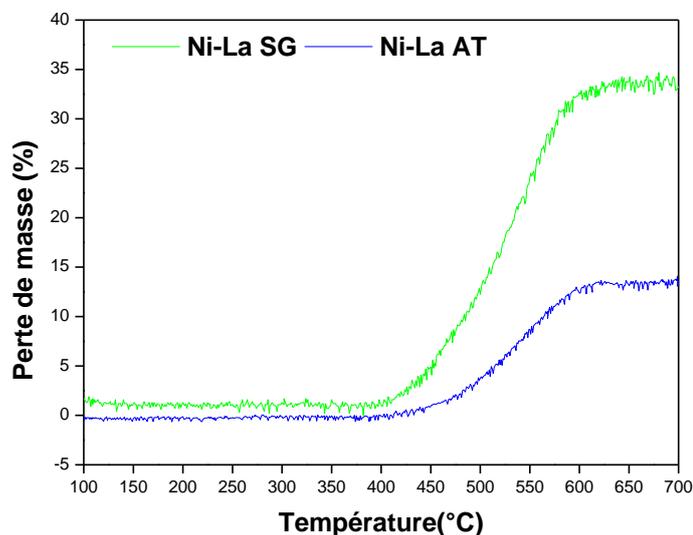


Figure IV.16 : Courbe thermogravimétrique des catalyseurs Ni-Ce X (X = SG, AT)

Il ressort des courbes obtenues (Figure IV.16) une perte de masse de 33 % dans l'intervalle de température $[400^{\circ}\text{C}$ - $600^{\circ}\text{C}]$ pour le catalyseur Ni-Ce SG et de 13% dans l'intervalle de température $[425^{\circ}\text{C}$ - $600^{\circ}\text{C}]$ pour le catalyseur Ni-Ce AT. Ce résultat traduit la présence d'une proportion plus élevée en carbone sur le catalyseur préparé par SG, ce qui est en accord avec les résultats de l'EDX. Cette perte de masse peut être attribuée à l'oxydation des nanotubes de carbone [45]. D'autre part, le petit écart de température enregistré sur la perte de masse entre les deux catalyseurs dans l'intervalle $[400^{\circ}\text{C}$ - $600^{\circ}\text{C}]$ et $[425^{\circ}\text{C}$ - $600^{\circ}\text{C}]$ peut être lié à une différence du diamètre [46, 47], de la longueur [48] des nanotubes de carbone et/ou à la taille des particules utilisées pour former ces nanotubes [49, 50]. Une étude réalisée par J. H. Lehman et al. [45] sur le catalyseur 8%Ni/CeO₂ préparé par imprégnation calcinés à 700°C et 900°C a révélé via l'analyse thermogravimétrique la présence de deux type de carbone : amorphe pour le solide calciné à 700°C et nanotube à parois multiples pour celui calciné à 900°C [45]. Ces auteurs ont montré que le carbone amorphe s'oxyde à basse température $[200^{\circ}\text{C}$ - $300^{\circ}\text{C}]$, alors que les nanotubes de carbone à une seul et multiples parois s'oxydent dans l'intervalle de température $[350^{\circ}\text{C}$ - $500^{\circ}\text{C}]$ et $[400^{\circ}\text{C}$ - $650^{\circ}\text{C}]$ respectivement. D.B. Jacques et al. [51] ont

rapporté que le carbone graphite présente une grande stabilité thermique comparé aux nanotubes de carbone à parois multiples, donc il s'oxyde à haute température.

En référence à la littérature, nous supposons que la désactivation de nos catalyseurs est probablement due d'une part aux nanotubes de carbone à parois multiples et d'autre part au phénomène de frittage des particules métalliques.

IV. Comparaison des catalyseurs Ni-Ce et Ni-La préparés par sol gel et auto-combustion

Le Tableau IV.13 regroupe les performances catalytiques obtenues sur les catalyseurs Ni-Ce et Ni-La préparés par SG et AT après 12 h sous flux réactionnel. Il faut remarquer que, pour une même méthode de préparation, les performances varient avec le support. En effet, dans le cas des catalyseurs préparés par SG, les conversions et les rendements sont plus élevés en présence du support lanthane comparés à son homologue cérium ($X_{CO_2} = 18\%$ et $Y_{CO} = 15\%$ pour Ni-La contre $X_{CO_2} = 8\%$ et $Y_{CO} = 6\%$ pour Ni-Ce). En revanche, un comportement inverse est observé lorsque les catalyseurs sont préparés par AT ($X_{CO_2} = 31\%$ et $Y_{CO} = 25\%$ pour Ni-Ce contre $X_{CO_2} = 12\%$ et $Y_{CO} = 9\%$ pour Ni-La).

Tableau IV.13 : Variation des performances catalytiques en fonction de temps du catalyseur Ni-S SG (S = La, Ce) [$CH_4/CO_2/He = 1/1/8$; $T_c = 700^\circ C$; $T_{red} = 600^\circ C$; $T_r = 600^\circ C$; $t_r = 12$ h].

Catalyseur	X_{CH_4} (%)	X_{CO_2} (%)	Y_{CO} (%)	Y_{H_2} (%)	CO/H ₂	D(%)
Ni-La SG	12	18	15	06	2,5	-
Ni-Ce SG	05	08	06	03	2,0	78
Ni-La AT	12	11	09	02	4,5	61
Ni-Ce AT	31	31	25	15	1,6	42

Quand à la comparaison de la stabilité des catalyseurs, nous pouvons remarquer que celle-ci est de 100% (absence totale de la désactivation) en présence du catalyseur Ni-La SG comparé à son homologue supporté sur cérium, qui a montré une désactivation la plus élevée (78%) après 12h de réaction. Cette différence de stabilité est probablement liée à la

structure pérovskite (Chapitre III, Figure III.2), accompagnée des fortes interactions entre la phase active et le support [52] renforcé par le caractère basique du support lanthane qui inhibe le dépôt de carbone au cours de la réaction [53]. Par ailleurs, ce comportement est à l'inverse lorsque les catalyseurs sont préparés par AT. De sorte que, quelque soit le support, nous avons observé une désactivation qui reste plus élevée sur le catalyseur Ni-La (61%) comparé à Ni-Ce (42%).

Ces observations tendent à montrer que la méthode de préparation par SG permet d'obtenir les caractéristiques voulues pour le catalyseur Ni-La, qui seraient responsables à la forte stabilité du catalyseur malgré son activité et sélectivité modérées. Tandis que la méthode de préparation par AT permet plutôt d'atteindre les meilleures performances en terme d'activité avec le catalyseur Ni-Ce.

V. Conclusion du chapitre

- La mesure de la surface spécifique montre que les plus grandes aires sont obtenues avec les catalyseurs Ni-Ce ME et Ni-Ce SG (49 et 45 m².g respectivement).
- La RTP des catalyseurs montre, à l'exception du catalyseur préparé par IMP, un pic de réduction de NiO en Ni⁰.
- L'analyse par diffraction des rayons X a montré la présence des phases CeO₂ et NiO cubique pour tous les catalyseurs calcinés à 700°C. A signaler, que dans le cas des catalyseurs SG et AT la phase NiO est de structure monoclinique. D'autre part, la taille des particules NiO sont plus faibles avec les catalyseurs SG et AT (11 nm) comparés à leurs homologues IMP et ME (35 nm). Par ailleurs, cette même analyse réalisée après réduction à 600°C a révélé, outre la présence de la phase CeO₂ cubique, l'identification de la phase métallique Ni⁰ cubique pour l'ensemble des catalyseurs.
- L'analyse MEB des catalyseurs calcinés à 700°C montre, quelle que soit la méthode de préparation une répartition hétérogène sur la forme et la taille des particules à la surface du support.
- L'XPS des catalyseurs a révélé un degré d'oxydation de +2, -2 et +4 respectivement pour le nickel de surface, l'oxygène et le cérium. La concentration la plus faible en nickel a été observée sur le catalyseur préparé par ME.

- Au cours du reformage sec du méthane, il a été constaté, que les catalyseurs les plus performants sont ceux préparés par SG et AT, probablement dû à la bonne dispersion du nickel métallique parvenant de la réduction de NiO de structure monoclinique. Toutefois le catalyseur Ni-Ce AT se montre plus actif (conversion en réactifs proches de l'équilibre thermodynamique entre 450°C-600°C) et plus stable que son homologue SG. Ce comportement a été expliqué par une bonne stabilité de la phase active liée à une forte interaction entre le support et la phase active traduite par une énergie de liaison Ni 2p_{3/2} la plus élevée (858 eV pour AT contre 850,3 eV pour SG). ainsi que le taux de nickel le moins important (5.5% en Ni-Ce AT et 4.3% en Ni-Ce SG), ce qui va diminuer le phénomène de frittage de nickel en Ni-Ce AT.
- L'analyse par MET, après test, a permis de mettre en évidence la présence de nanotubes de carbone sur les catalyseurs préparés par SG et AT. Elle montre aussi une augmentation de la taille des particules métalliques enrobées (encapsulées) dans les nanotubes de carbone. Par ailleurs, l'analyse thermogravimétrique a mis en évidence une perte de masse plus élevée pour le catalyseur préparé par SG, attribuée à l'oxydation des nanotubes de carbone à parois multiples. Par conséquent la désactivation des catalyseurs Ni-Ce SG et Ni-Ce AT est attribuée au phénomène de frittage et au dépôt de nanotubes de carbone.
- L'étude comparative des catalyseurs préparés par SG et AT a révélé que ceux supportés sur cérium sont plus actifs comparés à ceux supportés sur lanthane. Cependant, la méthode SG confère au catalyseur Ni-La une stabilité meilleure au cours du reformage sec du méthane dans nos conditions réactionnelles.

Références bibliographiques

- [1] W.J. Shan, M.F. Luo, P.L. Ying, W.J. Shen, C. Li. *Appl. Catal. A* 246 (2003)1-9.
- [2] S.B. Wang, G.Q. Lu. *Appl. Catal B* 19 (1998) 267-277.
- [3] S. Pangranich, V. Meeyou, T. Rirksomboon. *Catal. Today* 93-95 (1998) 95-105.
- [4] R.P. Hernandez, A.G. Martinez, J. Palacios, M.V. Hernandez, V.R. Lugo. *Inter. J. hydrogen Energ* 36(2011) 6601-6608.
- [5] M.M. Pakulska, C.M. Grgicak, J.B. Giorgi. *Appl. Catal A* 322 (2007) 124-129.
- [6] C.M. Grgicak, R.G. Green, J.B. Giorgi. *J. Mater. Chem* 16 (2006) 885-897.
- [7] K. Junichiro, V. Subramani, C.Tong, M. Engelhard, Y.Chin. *J. Catalysis* 238 (2006) 430-440.
- [8] A.M. Diskin, R.H. Cunningham, R.M. Ormerod. *Catal. Today* 46 (1998)147-154.
- [9] F. Arena, A. Licciardello, A. Parmaliana. *Catal. lett* 6 (1990) 139-149.
- [10] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, S. Donato, G. Bonura, S. Cavallaro. *Int.J. hydrogen Energ* 31(2006) 2193-2199.
- [11] H.S. Roh, KW. Jun, W. Dong, J. Chang, S.E. Park, Y. Joe. *J. Mol. Catal A* 181 (2002)137-142.
- [12] S. Pengpanich, V. Meeyoo, T. Rirksomboon, K. bunyakiat. *Appl. Catal A* 234 (2002) 221-233.
- [13] Q. Shi, C. Liu, W.J. Chen. *Rare Earth* 27 (2009) 948-956.
- [14] B.S. Léiu, CT. Au. *Catal. Lett* 85 (2003) 165-170.
- [15] V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Fréty, L. Tournayan, O. Touret. *J.Chem. Soc. Faraday Trans* 90 (1994) 773.
- [16] F. Fajardie, J.F. Tempere, J.F. Manoli, G. Djega-Mariadassou, J. Chem. Soc. Faraday Trans 94 (1998) 3727-3735.
- [17] S. Wang, GQ. Lu. *Energy Fuels* 12 (1998) 248-256.
- [18] J. Barrault, A. Alouche, V. Paul. Boncour, L. Hilaire, A. Percheron. *Guegan. Appl. Catal* 46 (1989) 269-279.
- [19] V.M. Gonzalez-DelaCruz, J. P. Holgado, R. Pereniguez, A. Caballeroal. *J. Catal* 257 (2008) 307-314.
- [20] S. Wang, G.Q. (Max) Lu. *Appl. Catal B* 19 (1998) 267-277.
- [21] M. Sanchez, J. Gazquez, *J. Catal* 104 (1987) 120-155.
- [22] C.D. Wagner, V.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder *Handbouk of X-ray photoelectron spectroscopy* , Physical Electronic Division (1979).

- [23] S. Watanabe, X. Ma, C. Song. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14067-14582
- [24] X. Liao, Y. Zhanga, M. Hill, X. Xia, Y. Zhao, Z. Jiang. *Appl. Catal. A* 488 (2014) 256-264.
- [25] S.A. Shin, Y.S. Noh, G.H. Hong, J.I. Park, H.T. Song, K.Y. Lee, D.J. Moon. *J. Taiwan. Inst Chem. Eng* 000 (2017) 1-9.
- [26] V.M. Gonzalez-Delacruz, F. Ternero, R. Pereniguez, A. Caballero, J.P. Holgado. *Appl. Catal A* 384 (2010) 1-9.
- [27] M. Li, A.C. Van Veen. *Appl. Catal B* 237 (2018) 641-648.
- [28] M.K. Nikoo, N.A.S. Amin. *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 678-691.
- [29] B. Bachiller-Baeza, C. Mateos-Pedreroa, M.A. Soria, A. Guerrero-Ruiz, U. Rodemerck, I. Rodríguez-Ramos. *Appl. Catal B* 129 (2013) 450-459.
- [30] J. Wei, E. Iglesia. *J. Catal* 224 (2004) 370-383.
- [31] P. Djinović, IG. Osojnik Črnivec, B. Erjavec, A. Pintar A. *Appl. Catal B* 125(2012) 259-270.
- [32] M.C.J. Bradford, M.A.Vannice. *Catal Rev Sci. Eng* 41 (1999) 1-42.
- [33] L.H. Wang, *Journal of rare earths* 26 (2008) 66-70.
- [34] H.M. Swan, V.C. H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos. *Catal. Today* 21(1994) 571-589.
- [35] N.R. Udengaard, J.H.B. Hansen, D.C. Hanson, J.A. Stal. *Oil & Gas* 90 (1992) 62-67.
- [36] V.A. Tsipouriari, A.M. Estathiou, Z. L. Zhang, X.E. Verykios. *Catal. Today* 21(1994) 579-587.
- [37] J.P.A. Neeft, H.A.M. Knoef, P. Onaji, *Novem Report No. 9919. Energy from Waste and Biomass (EWAB), Netherlands (1999).*
- [38] N.M. Rodriguez, M.S. Kim, R.T.K. Baker. *J. Phys. Chem* 98(1994) 131-154.
- [39] M. Soria, P.Mateos, C. Ruiz, I. Rodriguez-Ramos. *Int. J. Hydrogen Energ* 36 (2011) 15212-15220.
- [40] M.M. Makri, M.A. Vasiliades, K.C. Petallidou, A.M. Efstathiou. *Catal Today* 259 (2015)150-164.
- [41] N. Yah, S. Menad, I. Rodríguez-Ramos. *Green Processing and Synthesis* 4(2015) 479-486.
- [42] S. Menad, *These de Doctorat. USTHB (2007).*
- [43] A. Trovarelli. *Catal. Rev.-Sci. Eng* 38(1996) 439-520.
- [44] D.S. José-Aanso, J. Juan-Juan, M.J. Illan-Gomez, M.C.Romain-Martinez. *Catal.Appl. A* 371 (2009) 54-59.

- [45] J.H. Lehman, M.Terrones, E. Mansfield, K.E. Hurst, V. Meunier. Carbon 49 (2011) 2581-2602.
- [46] D.K. Singh, P.K. Lyer, P.K. Giri. Appl. Phys 108 (2010) 084313-084323.
- [47] H. Zhang, Y. Chen, G. Zeng, H. Huang, Z. Xie, X. Jie. Sci. Eng. A.464 (2007)17-22.
- [48] D.Y. Kim, Y.S.Yun, S.M. Kwon, H.J. Jin. Liq. Cryst 79 (2009) 501-510.
- [49] G.S.B. Mckee, C.P. Deck, K.S. Vecchio. Carbon 47 (2009) 2085-2094.
- [50] H. Li, N. Zhao, C. Shi, X. Du, J. Li. Sci. Eng. A 473 (2008) 355-359.
- [51] D.B. Jacques, J. Anthony, B. Chen, M.S. Meier, J.P. Selegue. Nano Lett 2 (6) (2002) 615-619.
- [52] S. Tomiyama, R. Takahashi , S. Sato, T. Sodesawa, S. Yochida. Appl. Catal. 241(2003) 349-361.
- [53] A.F. Lucrédio, J. M. Assaf, EM. Assaf. Appl Catal A 400 (2011) 65-156.

I. Conclusion Générale

L'objectif du travail de recherche effectué dans le cadre de cette thèse repose sur la synthèse de deux séries de catalyseurs à base de nickel supporté sur l'oxyde de lanthane et l'oxyde de cérium par différentes méthodes (X) : imprégnation (IMP), microémulsion (ME), sol-gel (SG) et auto-combustion (AT). L'étude physico-chimique des catalyseurs préparés avant et après réaction en reformage sec du méthane a été réalisée par différentes techniques d'analyses (BET, RTP, DRX, MEB, MET et XPS). Les propriétés catalytiques dans le procédé de reformage ont été examinées et discutées en fonction du temps et de la température de réaction. Une étude du vieillissement du catalyseur le plus performant a également été réalisée pour évaluer la durée de vie moyenne du système catalytique.

↳ Système Ni-La X

La caractérisation par la technique BET des catalyseurs, calcinés à 700°C, a montré que la surface spécifique la plus faible ($4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est observée pour le catalyseur préparé par IMP et elle diminue dans l'ordre suivant : $\text{ME} > \text{AT} > \text{SG} \gg \text{IMP}$

L'analyse structurale par DRX des catalyseurs calcinés à 700°C, a révélé la présence de la phase NiO et l'oxyde de support. Toutefois, la taille et la structure cristalline de NiO change avec la méthode de préparation. Elle apparaît avec une taille plus au moins similaire et dans une structure cubique avec la méthode IMP et ME, et hexagonal via la méthode AT. De plus, la phase La_2NiO_4 apparaît via les méthodes de synthèses : IMP, ME et AT, et la phase LaNiO_3 par SG. D'autre part, cette analyse structurale des solides après réduction à 600°C a permis d'identifier la présence de la phase Ni° cubique pour l'ensemble des catalyseurs, en plus de la phase LaOOH dans le cas du catalyseur préparé par SG.

L'étude de la réductibilité des systèmes par analyse RTP- H_2 , a révélé en général, que NiO se réduit en Ni° à des températures modérées ($\sim 350^\circ\text{C}$) à plus élevée ($\sim 550^\circ\text{C}$) suivant l'interaction métal-support et de la phase formée.

L'analyse XPS des catalyseurs a révélé un degré d'oxydation de +2, -2 et +4 respectivement pour le nickel, l'oxygène et le cérium.

L'étude des performances catalytiques de Ni-La X, dans la réaction de reformage du méthane par le CO_2 , a montré que la méthode de préparation IMP et AT conduit à une meilleure activité du catalyseur comparé à leurs homologues ME et SG. En revanche, le solide Ni-La SG se montre le plus stable après 12 h de réaction à 600°C comparé aux

autres échantillons. Ce comportement serait probablement lié à la présence de la pérovskite en plus de la formation de la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ au cours de la réaction. Cette phase contribuerait à l'élimination du carbone formé à la surface ($\text{C-Ni}^\circ + \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{CO} + \text{Ni}^0 + \text{La}_2\text{O}_3$) et régénère par conséquent les sites actifs.

L'étude du vieillissement des catalyseurs après 12 h de réaction a révélé que l'échantillon préparé par SG est plus stable que ces homologues, lié probablement à la présence d'une quantité plus importante d'oxyde de lanthane (La_2O_3) qui peut réagir avec le CO_2 pour former $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Ce dernier est bien identifié par DRX sur l'échantillon après réaction.

Les résultats DRX du catalyseur Ni-La AT ont montré la présence de pics correspondant au carbone. Ce phénomène est confirmé par l'analyse MEB par l'apparition de filaments de carbone. Quand à l'analyse TG, elle a mis en évidence une faible perte de masse via deux zones : la première à basse température (350°C) attribuée à la réduction de NiC et la seconde à température plus élevée (593°C) assignée à la combustion des filaments de carbone observés par analyse MEB. Il semblerait donc que la désactivation de ce catalyseur est due à l'accumulation de carbone et/ou au phénomène de frittage. Contrairement, au catalyseur préparé par IMP dont sa désactivation serait liée essentiellement au dépôt de carbone amorphe.

↳ Système Ni-Ce X

Les mesures BET ont révélé des surfaces spécifiques plus élevées avec les catalyseurs préparés par ME et AT et diminue dans le même ordre établi pour le système supporté sur lanthane.

L'analyse DRX après RTP jusqu'à 700°C a montré, une réduction totale des oxydes formés après calcination en espèces Ni° de structure cubique avec une taille identique de l'ordre de 11 nm.

L'étude de la réactivité des catalyseurs Ni-Ce X en réaction CH_4/CO_2 montre que les catalyseurs synthétisés par AT et SG sont les plus actifs avec des conversions en CH_4 et CO_2 très proches des valeurs thermodynamiques dans l'intervalle de température [$450-600^\circ\text{C}$] pour le catalyseur Ni-Ce AT. Toutefois, les meilleurs résultats en termes d'activité et de stabilité sont obtenus dans le cas de l'échantillon préparé par AT par rapport à SG, lié probablement aux fortes interactions entre support et phase active traduite par les énergies de liaisons Ni $2p_{3/2}$ et Ce $3d_{3/2}$ les plus élevées.

L'examen du vieillissement des catalyseurs après 12h de réaction a révélé que l'échantillon préparé par AT est plus stable que ces homologues.

Les résultats DRX des échantillons après 12 h sous flux réactionnel a révélé la présence de pics caractéristiques au carbone pour les catalyseurs préparés par SG et AT. De plus, l'analyse MET-EDX a mis en évidence, pour ces deux échantillons, la présence de nanotubes de carbone avec une quantité plus marquée sur l'échantillon Ni-Ce SG.

L'analyse TG des catalyseurs usés a montré une perte de masse de 33% et 13 % respectivement via la synthèse de Ni-Ce par SG et AT, indiquant une existante en carbone plus marquée sur le catalyseur Ni-Ce SG.

La comparaison des deux systèmes étudiés laisse apparaître que les performances catalytiques selon nos conditions réactionnelles dépendent de la nature du support et de la méthode de préparation. Pour une même méthode de préparation (SG ou AT) le catalyseur supporté sur CeO_2 est plus actif que sur La_2O_3 . Par ailleurs, pour un même support, les performances sont nettement meilleures via la méthode AT. Quand à la stabilité des systèmes, celle-ci est de loin la plus élevée après 12h de réaction avec le catalyseur Ni-La SG comparé à l'échantillon Ni-Ce SG (78% de désactivation). D'autre part, pour la même méthode de préparation AT le système Ni-Ce se désactive moins que Ni-La.

I. Perspectives

Pour une meilleure compréhension des performances des systèmes catalytiques étudiés Ni-S X (S = La_2O_3 et CeO_3 ; X = IMP, SG, ME, AT) des suites seront apportés à cette étude :

- Des caractérisations plus poussées des solides après test catalytique
- L'influence de l'ajout de l'élément lanthane dans la composition catalytique de Ni-Ce AT sur sa stabilité dans la réaction de reformage sec du méthane.
- Effet de l'ajout du cérium sur la réactivité du catalyseur Ni-La SG
- L'étude de ses systèmes catalytiques dans une autre réaction comme l'oxydation partielle du méthane.