

Université de Lille

LILLE 1 – SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de
l'Environnement

Thèse de doctorat

Mention : Molécules et Matières Condensées

Marine Gaillard

**Reformage à sec du méthane à l'aide de
catalyseurs à base de molybdène : vers la
valorisation catalytique du biogaz**

Soutenue le 9 décembre 2016

Composition du jury :

Florence Epron	Directeur de recherche CNRS	Université de Poitiers	Rapporteur
Xavier Carrier	Professeur des Universités	Université Pierre et Marie Curie Paris 6	Rapporteur
Claire Courson	Maître de Conférences	Université de Strasbourg	Examineur
Mirella Virginie	Maître de Conférences	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille	Encadrant
Andrei Khodakov	Directeur de recherche CNRS	Université Lille 1	Directeur de thèse

“Y.O.L.O.”

Milan Kundera, 1984

“Parce que si on n’essaye pas, on saura pas”

Chouquette, reprise de la célèbre phrase de Kundera, 2013.

Je dédie cette thèse à mon papi Guy, pour cette année difficile
traversée avec succès.

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier l'Université de Lille et la Région Nord Pas de Calais pour le support financier qu'elles ont bien voulu accorder à mes travaux de thèse. Je voudrais également remercier le Pr. Lionel Montagne et le Pr. Franck Dumeignil de m'avoir offert l'opportunité de travailler au sein de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide.

Je dois également beaucoup à mes encadrants. Merci à Andrei Khodakov pour son expertise, ses conseils avisés, et sa confiance. Je tiens tout particulièrement à remercier Mirella Virginie pour les longues discussions scientifiques qui ont fait avancer notre projet, mes capacités de réflexion ainsi que mon savoir-être scientifique de manière générale et ce parfois malgré des décalages horaires impossibles et des connexions internet douteuses. Je la remercie tout autant pour les moments moins formels que nous avons eu l'occasion de vivre, dont certains au Brésil.

Je souhaite exprimer ma gratitude à Florence Epron et Xavier Carrier d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. De même, je remercie Claire Courson pour d'avoir accepté de participer au jury de ma défense de thèse.

Puis je voudrais étendre ces remerciements à tous les collègues qui, m'ont beaucoup appris lors de discussions, m'ont fait avancer à travers la réalisation d'analyses ou lors de manipulations au laboratoire. Je pense notamment à Johann, Pascale, Gérard, Svetlana, Joelle à l'Ecole Centrale ou Maxence, Norah et Laurence au C7 ou encore Olivier, Jean-Charles, Martine et Pardis au C3. Enfin pour l'aide lors de la construction laborieuse des bâtis catalytiques, ma reconnaissance infinie va à Benoît, Jorge et Johann encore une fois.

Eu também gostaria de agradecer um outro laboratório no qual tive a oportunidade de trabalhar : o Laboratorio de Reatividade e Catalise na Universidade Federal Rio Grande do Sul. Enorme obrigada a Michèle, por me ter no grupo dela e todas as coisas que aprendi lá. Obrigada também a todas as pessoas que conheci lá, que me acolheram calorosamente e quem eu acho muitas vezes, particularmente o Rodrigo e a Andréa.

J'aimerais remercier tous mes collègues pour leur bonne humeur et leur sympathie. Pour les 53 cris virils résonnants le long des couloirs, les 8 offensives à la pissette, les 2 barbecues, les 3 repas de Noël et les 128 ragots, merci à Mickael, Olivier, Martine, Pardis, Anne-So, Jean-François et Elise. Pour LA danse de ma vie merci à Jean-Seb. Pour le désordre perpétuel, agaçant et réconfortant du bureau merci à Soraya, Anke, Mireille, Abdelali, Simona, Caribou, Ayman, Ossam et Leila. Pour les 5 soirées au Circus, et les autres, les 9 jours en Iran, et les 13 « alors t'as une date ? », merci à Hélori, Yash, Nicho, Yohann, Tong, Xuemei, Mengnan, et Parnian (merci mamnoon). Pour le soutien inconditionnel, les 416 discussions hautement scientifiques, les 2 000 débats interminables, les 311 potins, et l'institution réconfortante du thé-de-16h, merci à Marie et Dim.

Pour les 52 cafés volés, merci à l'équipe du C7. Pour 113 gâteaux glissés gratuitement dans mes poches et pour braver les interdits au service de la productivité, merci à la madame du RU. Pour m'avoir offert une issue quand j'avais autant de travail que de flemme, merci au 4 768 posts de CMD et 14 304 articles de Boredpanda. Pour les 50 poses de la série 1, répétées lors de 48 séances, et pour la découverte du yoga, merci à René.

Pour les 513 repas passés à apprécier la cuisine gastronomique des nombreux restaurants universitaires du campus et à se plaindre, et à peu près autant de soirées, merci à Laura. Pour 2 raclettes inoubliables, 4 pirouettes sur le rocher de la solitude et 450 mots de soutien, merci à mon petit binôme d'amour. Pour les 7 dernières années, les 2 mois à York, les 90 shots, les 36 retours de soirée, les 987 conseils vestimentaires, les 14 weekends, les 860 fou-rires incontrôlables, les 1 000 000 messages et la citation de ma thèse, merci à Choupette, qui malgré les distances, surtout géographiques, reste une constante indissociable de tout ce qui m'arrive.

Pour 26 années de conseils en tout genre, de confiance, d'éducation musicale et littéraire essentielle, 8 années d'études encouragées et énormément de soutien, pour l'intérêt pour mes travaux et les 42 explications vaines mais écoutées avec attention, et leur force, merci à ma famille, mes parents, Laure, à mes grands-parents.

Pour les 136 histoires de buts de foot, rugby, plongée, 10 256 bisous et toute leur énergie, merci à Hugo, Victor, Martin, Paul et Sam, mes bulldozers préférés.

Merci Papuche.

Résumé

Dans le contexte énergétique actuel, de nouvelles filières de production d'énergies renouvelables sont encouragées. En Europe, la méthanisation est une alternative très utilisée car elle produit du biogaz composé de CH_4 et de CO_2 . Le reformage de ce biogaz pourrait conduire à la consommation des deux plus importants gaz à effet de serre, pour la production de syngaz (H_2 , CO) utilisé en synthèse Fischer-Tropsch, et édifiant une technologie « waste-to-liquids ». Un des principaux verrous de cette réaction est la présence de soufre comme impureté dans le biogaz, qui empoisonnent les catalyseurs utilisés.

Ainsi, une série de catalyseurs à base de molybdène a été synthétisée et testée en reformage à sec du méthane. L'influence de plusieurs paramètres a été testée, tels que (i) la charge en molybdène (ii) l'influence de promoteurs (Ni, Co, CeO_2 , MgO) ou (iii) l'utilisation de différents supports (Al_2O_3 , ZrO_2 , Carbone, SiO_2 , MgO). Les catalyseurs ont été analysés au moyen de différentes caractérisations physico-chimiques afin de mettre en évidence des relations structure/activité, d'identifier les causes de désactivation possibles et de conclure sur la formulation la plus stable en présence d' H_2S lors des tests catalytiques.

Abstract

In the worldwide current energy situation, new pathways for renewable energy production are developed. In Europe, methanisation is an alternate way widely implemented since it produces biogas that contains CH_4 and CO_2 . The reforming of this biogas could lead to the consumption of the two main greenhouse gases for the production of syngas (H_2 , CO), which could be industrially attractive for the Fischer-Tropsch process, eventually setting up a promising waste-to-liquids technology. Yet, the main hurdle regarding this reaction is the presence of sulfur in the biogas which poisons the catalysts.

Thus, a set of molybdenum-based catalysts has been synthesized and tested for the dry reforming of methane. The influence of several parameters has been evaluated, such as (i) molybdenum loading, (ii) the addition of promoters (Ni, Co, CeO_2 and MgO) or (iii) the use of different supports (Al_2O_3 , ZrO_2 , Carbone, SiO_2 , MgO). The catalysts have been analyzed *via* several characterization techniques to establish structure/activity relationships, identify the main deactivation phenomena and conclude on the most stable and active composition in presence of H_2S during the catalytic runs.

Symboles, acronymes et abréviations

μ GC	Micro Gas Chromatography
%pds	Pourcentage en poids
ATG	Analyse Thermo Gravimétrique
atm	Atmosphère
BET	Brunett-Hemmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CA	Charbon Actif
CCD	Charge Coupled Device
Con	Conversion
COP21	21ème Conférence des Parties
d	Diamètre
d_{pores}	Diamètre des pores
DRX	Diffraction des Rayons X
E.L.	Energie de Liaison
E_c	Energie cinétique
E_L	Energie de liaison
EnR_{th}	Energie Renouvelable Thermique
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FBR	Fixed Bed Reactor
FIBR	Fluidized Bed Reactor
GES	Gaz à effet de serre
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
hc	Hexagonal compact
HDM	Hydrodémétallation
HDN	Hydrodénitrogénéation
HDS	Hydrodesulfuration
HMA	Heptamolybdate d'ammonium
HTXRD	High Temperature X Ray Diffraction
I	Intensité
ICP	Inductive Coupled Plasma
IMS	Interactions Métal-Support
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
λ	Longueur d'onde de la source émettrice (DRX)
OES	Optical Emission Spectrometer
OSC	Oxygen Storage Capacity
p	Pression
R	Constante universelle des gaz parfaits
Rend	Rendement
RPT	Réduction Programmée en Température
RWGS	Reverse Water Gas Shift
SBET	Surface BET
Sél	Sélectivité
SPARG	Sulfur PAssivated ReforminG process
XPS	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X
T	Température
TCD	Thermal conductivity detector
Téq	Tonne équivalent
th	Théorique
θ	Angle de Bragg
θ_s	Taux de recouvrement
V	Volume
VPT	Volume poreux total
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Structure

Table des matières

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Chapitre 1 – Etude bibliographique	3
---	----------

1. Généralités	5
1.1. Effet de serre, biogaz et reformage du méthane	5
1.2. Chimie du méthane et du dioxyde de carbone.....	10
1.3. Thermodynamique.....	12
1.4. Réacteurs	18
2. Catalyse	21
2.1. Phase active	21
2.2. Influence du support.....	25
2.3. Influence des promoteurs	27
3. Mécanismes de désactivation.....	28
3.1. Frittage.....	29
3.2. Dépôt carboné.....	31
3.3. Empoisonnement au soufre	36
4. Différentes phases actives du molybdène et leur structure	42
5. Conclusions et objectifs	46
6. Références bibliographiques	48

Chapitre 2 – Techniques de caractérisation et protocoles expérimentaux	53
---	-----------

1. Introduction.....	55
2. Synthèse de catalyseurs.....	55

2.1.	Supports.....	55
2.1.1.	Supports commerciaux.....	55
2.1.2.	Synthèses de supports par calcination de précurseurs.....	56
2.1.3.	Synthèses de supports par précipitation.....	57
2.2.	Synthèse des catalyseurs par imprégnation à sec.....	58
3.	Caractérisation physico-chimique des catalyseurs.....	59
3.2.	Physisorption d'azote.....	60
3.3.	Diffraction des rayons X (DRX).....	61
3.4.	Réduction programmée en température (RPT- H ₂).....	64
3.5.	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	65
3.6.	Spectroscopie Raman.....	66
3.7.	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	67
4.	Mesure des performances catalytiques.....	68
5.	Références bibliographiques.....	73

Chapitre 3 – Effet du taux de molybdène et de la nature de la méthode d'activation du catalyseur ; Comparaison au catalyseur de référence

75

1.	Introduction.....	77
2.	Caractérisation du catalyseur de référence calciné – Ni/Al ₂ O ₃	80
2.1.	Propriétés du bulk.....	80
2.1.1.	Composition chimique : Plasma à Couplage Induit (ICP).....	80
2.1.2.	Structure : Diffraction des Rayons X (DRX).....	80
2.2.	Réductibilité : Réduction en Température Programmée (RTP-H ₂).....	81
2.3.	Propriétés texturales : physisorption d'azote.....	82
3.	Caractérisation de la forme oxyde des catalyseurs à base de molybdène	83
3.1.	Propriétés massiques.....	83
3.1.1.	Composition chimique : Plasma à Couplage Induit (ICP).....	83
3.1.2.	Structure : Diffraction des Rayons X (DRX).....	83
3.1.3.	Structure : Spectroscopie Raman.....	85
3.2.	Réductibilité : Réduction en Température Programmée (RTP-H ₂).....	86
3.3.	Propriétés texturales : Physisorption d'azote.....	88
3.4.	Propriétés de surface : Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	89

4.	Caractérisation des catalyseurs après activation	91
4.1.	Catalyseurs activés sous H ₂ S : XPS	91
4.2.	Catalyseurs activés sous H ₂	94
4.2.1.	DRX <i>in situ</i>	94
4.2.2.	XPS quasi <i>in situ</i>	95
5.	Evaluation des performances catalytiques	97
5.1.	Performances catalytiques des catalyseurs réduits	97
5.2.	Performances catalytiques des catalyseurs sulfurés	100
6.	Discussion	102
7.	Conclusion	105
8.	Références bibliographiques	106

Chapitre 4 – Optimisation de la composition du catalyseur ; Effet du support **109**

1.	Introduction	111
2.	Caractérisation des catalyseurs	112
2.1.	Propriétés massiques	112
2.1.1.	Composition chimique : Plasma à Couplage Induit (ICP)	112
2.1.2.	Propriétés texturales : Physisorption d'azote	113
2.1.3.	Structure : Diffraction des rayons X (DRX)	114
2.1.4.	Structure : Spectroscopie Raman	117
2.2.	Réductibilité : Réduction Programmée en Température (RTP-H ₂)	119
2.3.	Propriétés de surface : Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	123
3.	Évaluation des performances catalytiques	125
4.	Discussion	129
5.	Conclusion	131
6.	Références bibliographiques	132

Chapitre 5 - Optimisation de la composition du catalyseur ; Promotion des catalyseurs molybdène **133**

1.	Introduction	135
2.	Caractérisation des catalyseurs	136

2.1.	Propriétés du bulk.....	136
2.1.1.	Composition chimique : Plasma à Couplage Induit (ICP)	136
2.1.2.	Structure : Diffraction des Rayons X (DRX)	137
2.1.3.	Structure : Spectroscopie Raman.....	140
2.2.	Réductibilité : Réduction en Température Programmée (RTP-H ₂).....	142
2.2.1.	Promotion par des espèces métalliques Ni, Co, Pb	142
2.2.2.	Promotion par des espèces oxydes MgO et CeO ₂	144
2.3.	Propriétés texturales : Physisorption d'azote	146
2.4.	Propriétés de surface : Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	147
2.4.1.	Promotion par des espèces métalliques Ni, Co, Pb	147
2.4.2.	Promotion par des espèces oxydes MgO et CeO ₂	150
3.	Evaluation des performances catalytiques	152
4.	Discussion	154
5.	Références bibliographiques	157

Chapitre 6 - Optimisation de la composition du catalyseur ; Etude de la promotion par le Ni et effet du taux de promotion 159

1.	Introduction.....	161
2.	Caractérisation des catalyseurs promus calcinés.....	161
2.1.	Propriétés massiques	161
2.1.1.	Composition chimique : Plasma à Couplage Induit (ICP)	161
2.1.2.	Structure : Diffraction des Rayons X (DRX)	162
2.1.3.	Structure : Spectroscopie Raman.....	163
2.2.	Réductibilité : Réduction en Température Programmée (RTP-H ₂)	165
2.3.	Propriétés texturales : physisorption d'azote.....	168
2.4.	Propriétés de surface : Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS)	169
3.	Caractérisation des catalyseurs promus réduits.....	171
4.	Evaluation des performances catalytiques	172
5.	Discussion	174
6.	Conclusion	177
7.	Références bibliographiques	178

Chapitre 7 - Stabilité des catalyseurs en présence de soufre 179

1. Introduction.....	181
2. Evaluation de la stabilité des catalyseurs en conditions standards.....	182
2.1. Performances catalytiques.....	182
2.2. Caractérisation des catalyseurs après test.....	185
2.2.1. DRX.....	185
2.2.2. ATG.....	187
2.2.3. Hydrogénation du carbone de surface, H ₂ -HTP.....	189
3. Evaluation de la stabilité des catalyseurs en présence de soufre.....	191
3.1. Performances catalytiques.....	191
3.2. Caractérisation des catalyseurs après test.....	194
3.2.1. DRX.....	194
3.2.2. ATG.....	196
3.2.3. Hydrogénation du carbone de surface, H ₂ -HTP.....	200
4. Discussion.....	204
5. Conclusion.....	209
6. Références bibliographiques.....	209

Conclusion **211**

Annexes **215**

Introduction générale

Dans un contexte de raréfaction des ressources à la fois énergétiques et minérales, il est important de sans cesse initier de nouvelles réflexions sur les économies d'énergie, nos méthodes de consommation. Plus particulièrement, il est crucial d'encourager la recherche et le développement de nouvelles filières de production, notamment à partir de ressources renouvelables, afin de permettre la prévention du risque climatique et l'économie d'énergies fossiles. Ce sont ces objectifs qui sont visés par le paquet Climat-Energie, mis en place depuis 2009 au sein de l'Union Européenne et visant à intégrer 23 % d'énergie renouvelable au mix énergétique français d'ici 2020. Plus globalement et récemment, les accords de Paris, créés en 2015 à l'occasion de la COP21, visent à réguler les émissions de gaz à effet de serre (CH_4 , CO_2) pour limiter la hausse des températures à 2 °C par rapport au niveau préindustriel, afin de freiner le réchauffement climatique d'ici la fin du siècle. A ce jour, environ 60 pays ont accepté la ratification de ce traité, dont la Chine et les Etats-Unis depuis Septembre 2016.

La méthanisation ou digestion anaérobie est la transformation de la matière organique en un biogaz, composé principalement de méthane CH_4 et de gaz carbonique CO_2 . La méthanisation est une alternative déjà largement utilisée en industrie pour le traitement de boues de stations d'épuration ou encore de déchets du secteur agroalimentaire. En Europe, elle connaît aujourd'hui une montée en puissance et on peut s'attendre à une intensification de la production du biogaz. En France, la filière est également relancée et encouragée. Cependant, les voies de valorisation du biogaz produit sont aujourd'hui limitées (production d'électricité, utilisation en mélange au gaz naturel ou encore Gaz Naturel Véhicule) et, dans la plupart des cas, il est nécessaire de trouver également des solutions pour la valorisation du dioxyde de carbone.

C'est pourquoi il est pertinent d'étudier de nouvelles pistes d'utilisation, ne nécessitant pas la séparation des deux composants majeurs du biogaz. Le reformage catalytique du

méthane par le dioxyde de carbone est actuellement présenté comme une des solutions les plus prometteuses quant à la consommation de ces deux gaz à effets de serre majeurs. La réaction conduit de plus à la formation d'un gaz de synthèse attractif. D'abord très étudiée pour la production de gaz de synthèse utilisé dans les piles à combustibles, la réaction, et notamment son ratio de production H_2/CO , s'est avérée très intéressante pour certains procédés d'importance énergétique. La possibilité de transformation de ce biogaz en gaz de synthèse dessine ainsi les prémices d'une filière de valorisation du biogaz attractive, qui, couplée au procédé Fischer-Tropsch, serait tournée vers la production de biocarburants liquides.

La réaction de reformage du CH_4 par le CO_2 a déjà été largement étudiée pour le reformage de gaz naturel. Cependant, un manque d'information se fait ressentir quant à la mise en œuvre de la réaction en présence des impuretés communes du biogaz, à savoir le sulfure d'hydrogène, l'eau et certains hydrocarbures. Ce projet de recherche se place dans ce cadre et consiste en le développement et en l'optimisation d'un catalyseur actif et stable en reformage à sec. En particulier, ces catalyseurs doivent être capables de fonctionner en présence des impuretés communes contenues dans le biogaz de méthanisation (principalement H_2S), puisque le catalyseur classique est rapidement empoisonné par celles-ci.

La thèse est constituée de 7 chapitres et de la conclusion générale. Ainsi une étude bibliographique du sujet est présentée suivie de la présentation des techniques expérimentales dans le chapitre 2. La réalisation de caractérisations systématiques et les résultats des tests catalytiques ont permis :

- l'évaluation des potentialités des catalyseurs à base de molybdène en reformage à sec du méthane, de la nature de la phase active à la charge de molybdène ;
- l'optimisation du catalyseur initial par :
 - un screening des possibilités de promotion
 - l'amélioration du rapport métal actif/promoteur ;
 - l'étude de l'influence de supports variés ;
- l'étude de l'incidence de soufre sous forme H_2S sur la réactivité et la stabilité des catalyseurs.

CHAPITRE 1

Etude bibliographique

1. Généralités

1.1. Effet de serre, biogaz et reformage du méthane

1.1.1. Contexte énergétique

Le paquet climat-énergie adopté par le parlement européen en 2008 vise la conjoncture énergétique mondiale et s'attaque aux deux composantes majeures de la crise à laquelle nous faisons face, que sont l'épuisement des ressources pétrolières et la dégradation du climat. Il s'articule autour de deux directives principales, la directive 2009/28/CE qui vise à ce que la part d'énergies renouvelables dans le mix énergétique de chaque état membre soit en accord avec les objectifs nationaux fixés pour 2020 (soit 23 % pour la France) et la décision 406/2009/CE qui statue les objectifs de réduction de 20 % des émissions de gaz à effet de serre (GES) dans chaque état membre. Plus récemment, les accords de Paris, issus des discussions lors de la COP21 (2015), stipulent que les émissions de gaz à effet de serre doivent être régulées au niveau national dans le but de limiter la hausse des températures à 2 °C par rapport au niveau préindustriel, d'ici la fin du siècle. Au regard de la consommation totale d'énergie et de la répartition des émissions de gaz à effet de serre en France en 2014 ^[1] (Figure 1), il apparaît de façon triviale que les enjeux et les solutions graveront autour des thèmes de l'énergie, et plus précisément le transport, premier secteur émetteur de GES. Plus particulièrement, les énergies renouvelables productrices de gaz et d'électricité sont à développer dans le but de s'affranchir du pétrole.

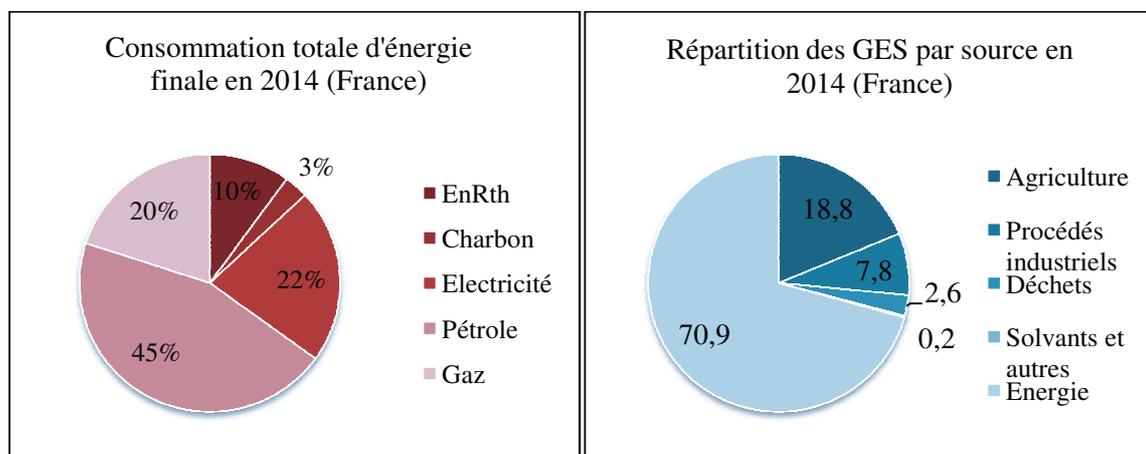


Figure 1 : Consommation totale d'énergie finale et répartition des GES par source en 2014 (France) ^[1].

1.1.2. La filière biogaz

1.1.2.1. Production du biogaz

Les sources de matière organique sont multiples et sont facilement mobilisables pour la digestion. En effet, tout produit organique peut être digéré par le processus de méthanisation qui consiste en la transformation anaérobie de la matière organique en un biogaz composé principalement de méthane, de dioxyde de carbone et de quelques impuretés ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{azote} \dots$). Les substrats organiques plus utilisés actuellement sont les boues de stations d'épuration, les déchets provenant de l'agriculture et l'élevage (fumier, lisier, et autres résidus végétaux), ou encore les déchets des industries agroalimentaires. Ces déchets sont ensuite regroupés dans des cuves hermétiques thermostatées ($30\text{-}50\text{ }^\circ\text{C}$). Au sein du méthaniseur, la matière organique est alors digérée par un consortium microbien fonctionnant en anaérobiose qui va dégrader les molécules lourdes en molécules plus simples, jusqu'à l'obtention du biogaz d'une part et du digestat (résidus non digérés) de l'autre. Le procédé est décrit Figure 2.

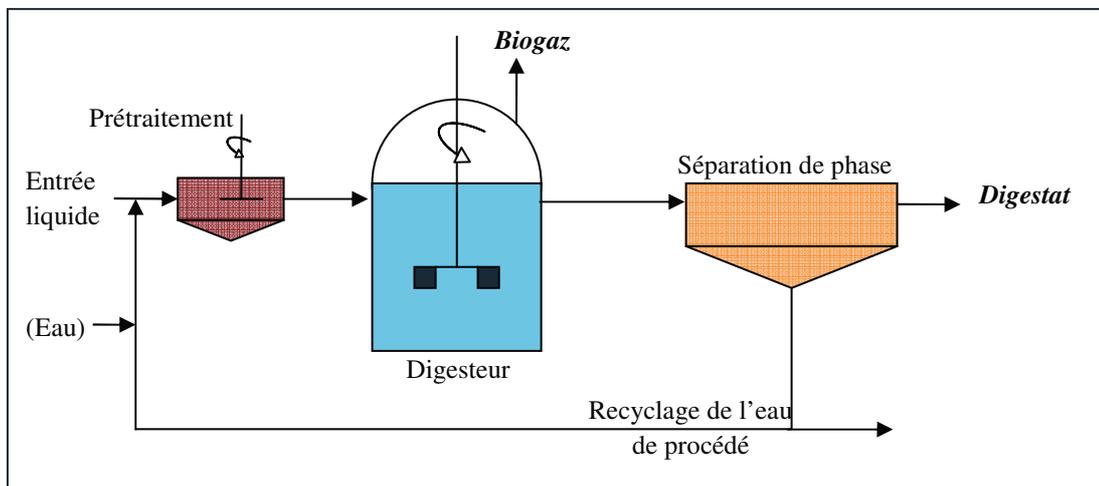


Figure 2 : Processus de méthanisation.

Lors de la digestion de la matière, les réactions enzymatiques transforment les macromolécules organiques complexes par minéralisation, ce qui peut être décrit par les étapes détaillées Figure 3. Ainsi, en fin de procédé il est obtenu un mélange de méthane CH_4 et de dioxyde de carbone CO_2 .

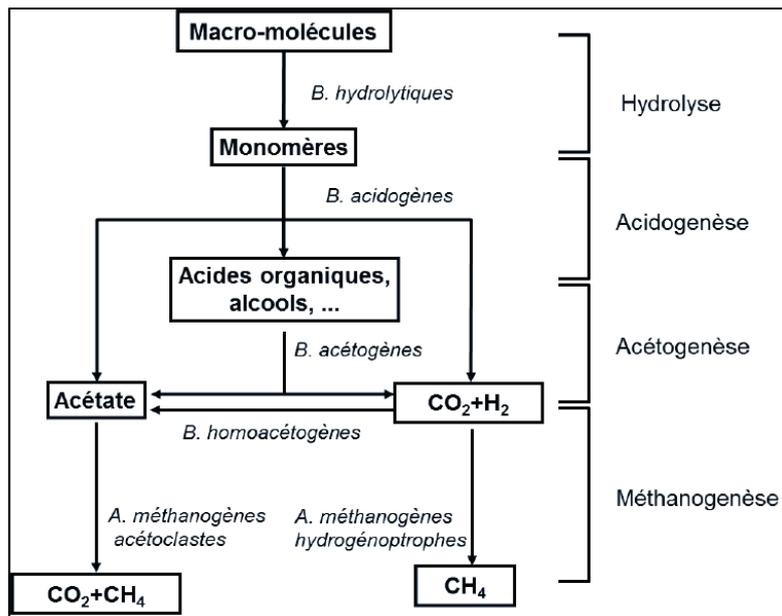


Figure 3 : Les grandes étapes de la digestion anaérobie ^[2].

1.1.2.2. Les impuretés du biogaz

B. Tjaden *et al.* ^[3] ont décrit la composition du biogaz (CH_4 et CO_2 principalement) suivant le type d'intrant utilisé lors de la digestion anaérobie et montrent que cette composition varie énormément d'une source d'intrant à l'autre (Tableau 1). En outre, la présence de composés potentiellement toxiques est mise en exergue.

Ces poisons prennent la forme de composés azotés ou oxygénés, de vapeur d'eau ou encore d'hydrogène. En particulier, les impuretés les plus problématiques sont celles à base de soufre : H_2S mais encore COS , SO_2 , SO_3 , CS_2 , ou encore le méthanthiol. Ces composés soufrés sont présents dans tous les organismes vivants, ainsi que dans les plantes qui puisent ces éléments du sol. Ils sont ensuite naturellement réémis dans l'atmosphère, lors de la digestion anaérobie, sous forme d' H_2S majoritairement, COS et mercaptans.

Dans majorité des procédés de valorisation du biogaz, une étape de purification préalable est mise en place, afin d'éliminer le soufre H_2S . Les techniques sont multiples ^[4] : traitement biologique, injection oxydante d' O_2 , adsorption sur des oxydes de métaux ou adsorption sur charbon actif. Cependant, les systèmes d'extraction de l' H_2S ne sont pas nécessairement efficaces sur les autres composés soufrés ^[3]. Il est également primordial de noter que les traitements ne sont pas parfaitement performants et que le taux d' H_2S en sortie peut s'élever jusqu'à 30 ppm ^[5]. Le soufre est donc l'impureté principale du biogaz, qu'il faut

tendre à maîtriser puisque c'est un poison très virulent pour les procédés d'utilisation du biogaz (voir 3.3.).

Tableau 1 : Composition du biogaz suivant le type d'intrant ^[3].

Composition	Gaz naturel	Biogaz			
		Eaux usées	Déchets agroalimentaires	Lisier	Décharges
CH ₄ (%vol)	80-100	50-60	50-70	45-60	40-55
CO ₂ (%vol)	< 3	30-40	25-45	35-50	35-50
N ₂ (%vol)	< 3	< 4	< 4	< 4	< 20
O ₂ (%vol)	< 0,2	< 1	< 1	< 1	< 2
H ₂ S (ppm)	< 0,1	< 400	< 10 000	< 300	< 200
Autres composés soufrés (ppm)	< 10	< 1	< 1 000	< 30	< 30
Halogènes (ppm)	< 0,1	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 100
H ₂ O (%)	< 0,02	≈ 3	≈ 3	≈ 3	≈ 3

1.1.2.3. Utilisation du biogaz

La méthanisation incarne donc une filière clé de production d'énergie verte. En amont, elle répond d'abord aux enjeux énergétiques avec la double valorisation de la matière organique et de l'énergie, mais également aux enjeux agricoles avec la production du digestat qui peut être utilisé comme fertilisant et enfin, de gestion des déchets.

En aval, le biogaz est très polyvalent. En effet, il peut être utilisé sous forme d'énergie électrique ou thermique via la cogénération. De plus, après une épuration poussée, il peut être utilisé comme carburant comme c'est le cas pour la flotte de bus de la ville de Lille depuis 2002 ou injecté dans le réseau existant de gazoducs.

Enfin, c'est également le rôle déterminant que peut avoir la méthanisation dans la limitation des émissions de GES qui rend cette filière intéressante. En effet, l'utilisation du biogaz empêche le relâchement dans l'atmosphère du méthane (CH₄), gaz à effet de serre 11 fois plus puissant que le CO₂. En parallèle, les rejets concernant le CO₂ sont également limités. Ainsi, il est considéré que la valorisation du biogaz améliore le bilan carbone ^[6] et GES puisque :

- Le captage du biogaz évite les scénarios dans lesquels il peut être remis dans l'atmosphère (stockage de compost, fumiers, boues)
- La valorisation du biogaz forme une alternative se substituant à l'utilisation des énergies fossiles.

Pour une unité agricole de méthanisation produisant 100 m³/h de biométhane, les émissions de GES ont été estimées à environ 300 TéquCO₂/an (électricité, transport du substrat, transport du digestat, épandage du digestat, émissions dues aux fuites) [7]. Evidemment, le bilan GES total dépend des modes de valorisation : pour les voies injection ou cogénération il est considéré qu'environ 2500 TéquCO₂/an sont évitées si l'on considère la substitution à l'énergie fossile (gaz ou électricité), l'économie d'engrais minéraux, les émissions évitées par le transport des déchets et leur stockage.

En France la filière biogaz est bien représentée (Figure 4) et alimente à hauteur de 2 % le mix énergétique renouvelable :

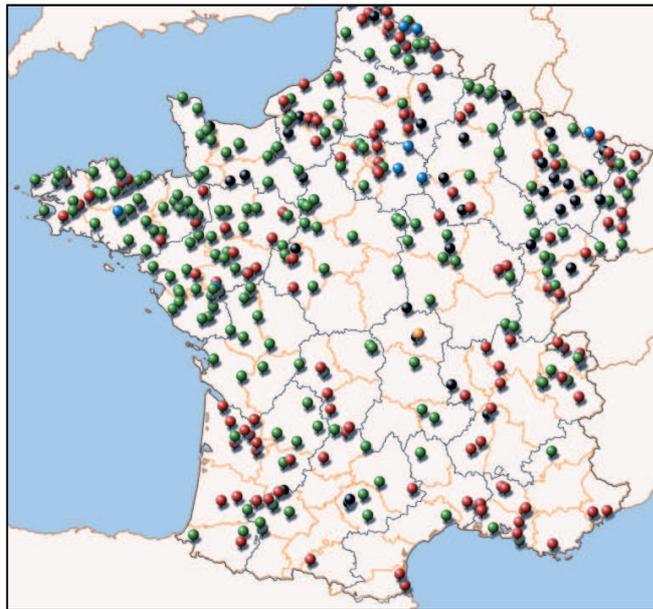


Figure 4 : Liste des unités de méthanisation par type de valorisation, chaudière (rouge), cogénération (vert), injection (bleu), carburant (jaune), non précisé (noir).

La méthanisation est présente de façon homogène sur le territoire mais de fortes disparités apparaissent quant au mode de valorisation choisi pour le biogaz. En effet, la cogénération et la valorisation chaudière sont les voies dominantes alors que l'injection est très peu représentée. Enfin, seulement une unité valorise le biogaz sous forme de carburant

alors que le secteur des transports est largement concerné par les directives européennes. Ces inégalités émanent de plusieurs verrous qui subsistent encore autour de l'utilisation du biométhane carburant (épuration poussée du biogaz, transport, sécurité...).

Dans ce cadre il convient de mener une réflexion innovante autour de ces thèmes de valorisation du biogaz et de production de carburants propres et faciles d'utilisation.

1.2. Chimie du méthane et du dioxyde de carbone

Le reformage à sec du méthane, par le dioxyde de carbone, a été étudié pour la première fois en 1928 par Fischer et Tropsch^[8] et se montre intéressant puisque la réaction répond à un besoin grandissant d'impulser un renouveau dans la chimie du C1. Le système peut être résumé comme suit (1) :



D'autres possibilités d'obtention du gaz de synthèse à partir du méthane existent^[9], et parmi celles-ci, il est important de rappeler le reformage à la vapeur (2) ainsi que l'oxydation partielle du méthane (3) :



De plus, des réactions « hybrides » sont également possibles telles que le reformage autotherme^[10], combinaison du reformage à la vapeur et de l'oxydation partielle du méthane, et le tri reformage^[11-13], mélange de reformage à la vapeur, d'oxydation partielle et de reformage à sec du méthane. Dans le cadre de notre étude, la voie la plus intéressante reste celle du reformage à sec puisqu'elle permet l'utilisation des deux composants principaux du biogaz : le méthane et le dioxyde de carbone.

Cependant, la réaction présentant l'inconvénient d'être endothermique, la demande en énergie est très élevée. De plus, il faut considérer la présence de deux phénomènes parasites : l'occurrence de la réaction de Reverse Water Gas Shift (4) et la formation de carbone, principalement par décomposition du méthane (5) et par la réaction de Boudouard (6).

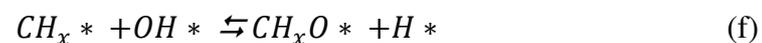
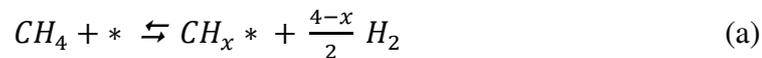




Les réelles difficultés de la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone résident dans l'activation du CH_4 et du CO_2 qui sont des molécules stables et dont la stimulation, même sous catalyse, est délicate. En effet, l'énergie de liaison C-H dans la molécule de méthane est de 439 kJ/mol et l'énergie de liaison H-H dans l'hydrogène est de 436 kJ/mol. La réaction se pose dès lors comme difficile mais J.R. Rostrup-Nielsen *et al.* ^[14] l'affirment néanmoins possible en présence d'une entité oxydante forte. Bien qu'aucun consensus n'ait été établi sur les mécanismes d'activation du méthane, Bradford et Vannice ^[15] ont montré par le calcul que l'adsorption dissociative du méthane serait dictée par l'électro-donation de l'orbitale moléculaire haute occupée du métal catalyseur. Par conséquent, un des paramètres influents serait la géométrie de la distribution des sites à la surface du métal, qui impacte son habilité à transférer ses électrons.

La chimisorption de CO_2 est elle aussi gouvernée par un transfert d'électron entraînant la formation d'une espèce CO_2^{-} ^[15]. Cette dissociation est dépendante de l'espèce catalyseur, dans le sens où l'intermédiaire chimisorbé sera différent selon la surface sur laquelle il s'adsorbe ^[16]. Un autre phénomène qui est également à prendre en compte dans l'activation du CO_2 est la physisorption ce celui-ci, qui a lieu à basse température ou également à haute température lors de la présence de défauts de sites, coins ou encore d'espèces alcalines.

De ces considérations, ainsi que d'un certain nombre d'études cinétiques, il a été établi un mécanisme de réaction du reformage à sec du méthane plutôt bien relayé dans la littérature ^[17] :





Dans ce mécanisme, le symbole * représente un site et par conséquent il est utilisé également pour indiquer qu'une espèce est adsorbée. Les réactions (b) à (e) et (h) permettent d'inclure la réaction inverse de gaz à l'eau dans le mécanisme. Les étapes de réaction ici définies ne peuvent s'appliquer que si l'on considère des catalyseurs inhibant la formation de carbone, c'est-à-dire pour lesquels la balance de formation et de disparition des espèces CH_x est équilibrée.

1.3. Thermodynamique

Afin de comprendre la réaction que nous nous proposons d'étudier, les limites de sa faisabilité ainsi que l'influence des différents paramètres opératoires sur son équilibre, on peut s'appuyer sur les travaux de M. Nikoo et al^[18], également relayé par Lavoie^[19], qui proposent une analyse thermodynamique théorique du reformage à sec du méthane.

1.3.1. Réactions

En s'appuyant sur les enthalpies libres de réaction, un certain nombre de réaction est susceptible de se produire lors du reformage à sec du méthane, de façon plus ou moins spontanée. Elles sont regroupées dans le Tableau 2.

La réaction principale, qui est la réaction entre le méthane et le dioxyde de carbone (3) est fortement endothermique du fait de la stabilité de la molécule de CO_2 . En ce qui concerne les autres réactions, leur dépendance vis-à-vis de la température permet de les considérer négligeables. Plus particulièrement, les réactions 7 à 18 seront défavorisées. En revanche l'attention devra être portée plus principalement sur les réactions de RWGS (4), et les réactions de décomposition du méthane (5) et de Boudouard (6), concernant la formation de carbone. A noter que la réaction inverse de la réaction de Boudouard (6) consiste en la gazéification du carbone de surface par le CO_2 .

Tableau 2 : Réactions thermodynamiquement probables lors du reformage à sec du méthane ^[18].

Réaction n°	Réaction	ΔH_{298} (kJ/mol)
8	$2 \text{CH}_4 + 2 \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	284
12	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 3 \text{CO} + 3 \text{H}_2$	258,4
1	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	247
13	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$	204,8
9	$\text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	136
10	$3 \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \leftrightarrow 2 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2$	136
7	$2 \text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	106
5	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$	74,9
4	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41
11	$2 \text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-37
16	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49,1
14	$\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-90
15	$\text{CO} + 2 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-90,6
17	$\text{H}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}$	-131,3
18	$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-165
6	$2 \text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-172,4
2	$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206,2

1.3.2. Influence de la température et du ratio CO_2/CH_4 sur les taux de conversion

1.3.2.1. Conversion du méthane

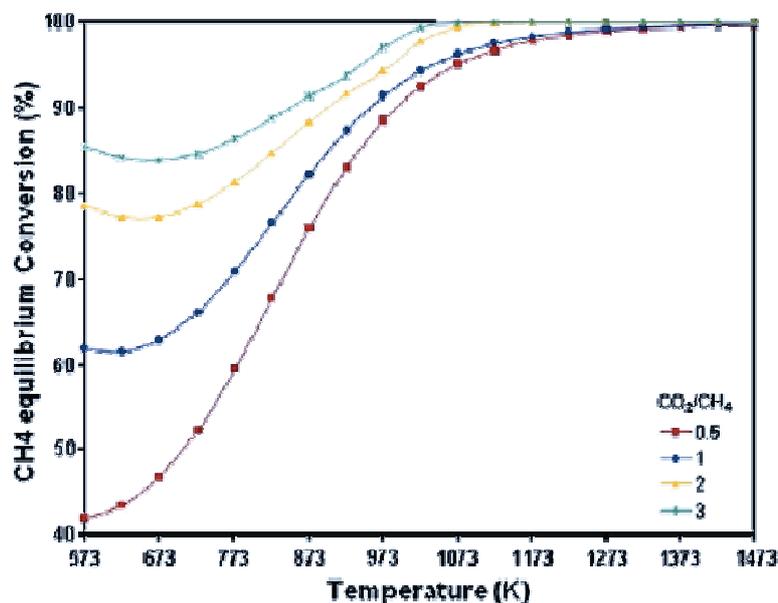


Figure 5 : Courbe de conversion du méthane en fonction de la température et du ratio CO_2/CH_4 à $P = 1 \text{ atm}$ ^[18].

Indépendamment du ratio CO_2/CH_4 , il est montré que la conversion du méthane est favorisée par l'augmentation de la température (Figure 5) ^[18,20]. L'augmentation du ratio CO_2/CH_4 peut légèrement affecter la conversion en CH_4 de façon positive, grâce à l'effet oxydant du dioxyde de carbone. Cependant, si le ratio CO_2/CH_4 est supérieur à 1, la conversion en méthane est affectée par des réactions parasites. Nous pouvons donc conclure que du point de vue de la conversion du méthane, il est préférable que le ratio CO_2/CH_4 soit proche de 1. Néanmoins, il existe une plage de température entre 1073 et 1273 K sur laquelle le ratio CO_2/CH_4 n'a qu'un effet négligeable sur la conversion.

1.3.2.2. Conversion du dioxyde de carbone

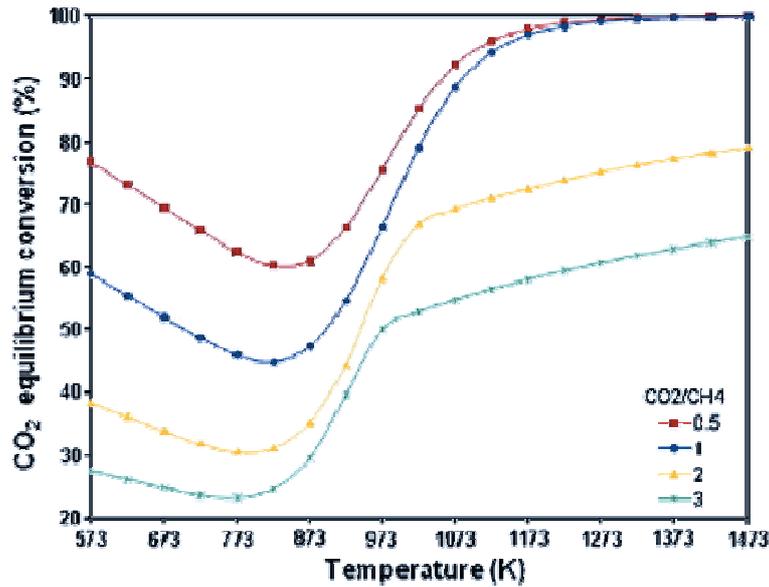
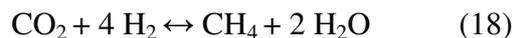
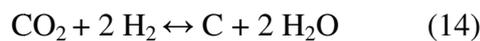


Figure 6 : Courbe de conversion du CO₂ en fonction de la température et du ratio CO₂/CH₄ à P = 1 atm.

Deux tendances ont été mises en évidence concernant l'effet de la température sur la conversion du dioxyde de carbone (Figure 6). En effet, jusque 873 K, l'augmentation de la température induit une diminution de la conversion, ce qui est dû à la prédominance des réactions 14 et 18 sur le système.



Au-delà de 873 K, les réactions de reformage à sec (1) et RWGS (4) redeviennent prédominantes et la conversion en CO₂ augmente avec la température pour atteindre un maximum de conversion entre 1273 et 1473 K. Il est important de noter cependant que la conversion est quasi maximale à partir de 1073 K pour un ratio CO₂/CH₄ égal à 1. Contrairement à la conversion du méthane (1.3.2.1.), l'augmentation du ratio CO₂/CH₄ est défavorable à la conversion du dioxyde de carbone.

1.3.2.3. Production de gaz de synthèse

Concernant la production du gaz de synthèse, l'influence du ratio CO_2/CH_4 est importante (Figure 7 et Figure 8) :

- S'il est inférieur ou égal à 1, la production d' H_2 et CO augmente avec l'augmentation de la température
- S'il est supérieur à 1, la production d' H_2 augmente aux basses températures pour atteindre un maximum entre 973 et 1023 K et diminuer légèrement aux hautes températures, alors que la production de CO augmente jusqu'à 1473 K.

De façon générale, l'augmentation du ratio CO_2/CH_4 est défavorable à la production d' H_2 . D'autre part, la production de CO passe par un optimum au ratio $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$.

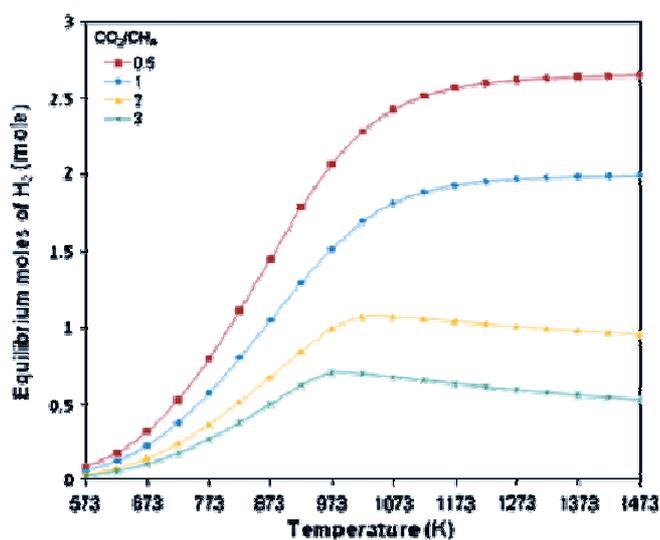


Figure 7 : Production d'hydrogène en fonction de la température et du ratio CO_2/CH_4 à $P=1\text{atm}$

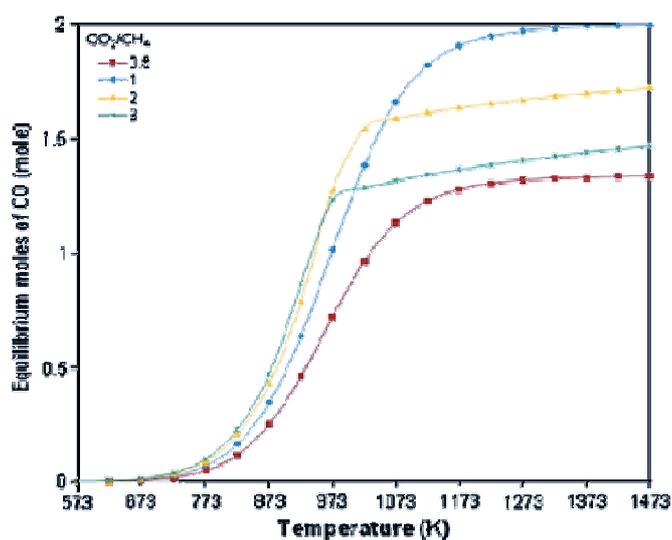


Figure 8 : production de CO en fonction de la température et du ratio CO_2/CH_4 à $P=1\text{atm}$

En ce qui concerne les conditions opératoires pour la mise en œuvre du catalyseur, le ratio CO_2/CH_4 doit préférentiellement être fixé entre 0,5 et 1, pour correspondre au ratio de ces deux gaz dans le biogaz réel. Ces conditions, c'est à dire pression atmosphérique et des températures avoisinant les 1073 K, sont optimales pour favoriser thermodynamiquement la production de gaz de synthèse avec un ratio H_2/CO compris entre 1 et 2.

1.3.3. Influence de la pression

La pression joue un rôle très important sur le système puisque le reformage à sec du méthane est accompagné d'une expansion de volume. Les basses pressions favorisent donc la conversion du méthane et du dioxyde de carbone, suivant le principe de Le Chatelier.

Une augmentation de pression se résume à une production d'eau plus importante (RWGS), un ratio H_2/CO plus élevé, ainsi qu'une augmentation du dépôt de carbone. Comme le montre la Figure 9, les plus hautes conversions sont obtenues à basse pression : il suffit de chauffer à 550 °C à 0,01 atm pour atteindre 90 % de conversion contre 700 °C à 0,1 atm.

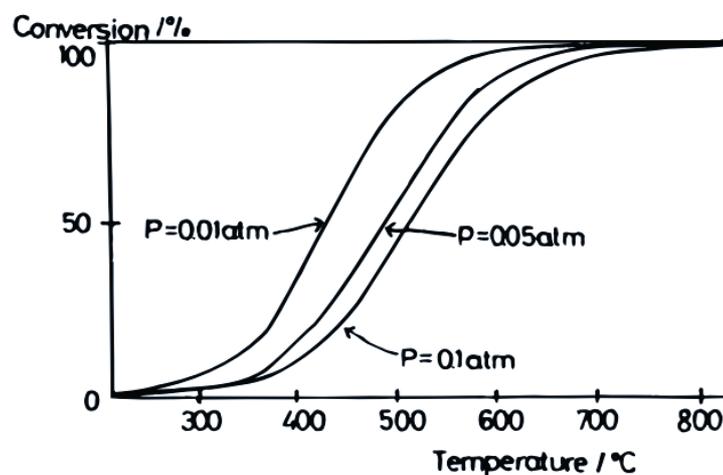


Figure 9 : Evolution de la conversion en CH_4 à l'équilibre en fonction de la pression et de la température. $CO_2/CH_4 = 1$ ^[21].

1.3.4. Conclusion

La thermodynamique du système met en exergue l'influence importante de la température et du ratio CO_2/CH_4 sur le système et la difficulté de la maîtrise du dépôt de carbone.

La stabilité de la molécule de méthane empêche la réaction à des températures inférieures à 500 °C, et toutes les études sur le sujet convergent vers les mêmes conditions optimales de travail. Le ratio CO_2/CH_4 devrait être fixé proche de 1 pour pouvoir satisfaire un possible post-procédé Fischer-Tropsch ($1 < H_2/CO < 2$), il faudrait à pression atmosphérique se placer au-delà de 800 °C pour obtenir un rendement maximal en gaz de synthèse de 90 % et des productions minimales en carbone et en eau.

En s'appuyant sur l'étude thermodynamique livrée ici, les conditions de mise en œuvre de la réaction ont pu être précisées. Il a été choisi de travailler à des températures supérieures à 650 °C et à pression atmosphérique. De plus, pour satisfaire au mieux les conditions d'utilisation d'un biogaz réel, un rapport CH_4/CO_2 proche de 1 a été retenu.

1.4. Réacteurs

Au-delà des considérations thermodynamiques de la réaction de reformage du CH_4 par le CO_2 , d'autres effets sont à prendre en compte en ce qui concerne l'activité des catalyseurs. En effet, la cinétique joue un rôle important et est grandement influencée par la configuration du réacteur considéré. En général, le choix de celui-ci est une étape primordiale dans la mise en œuvre d'un catalyseur puisque les deux facteurs (catalyseur et réacteur) fonctionnent ensuite en synergie, de façon optimisée.

A l'échelle de la recherche laboratoire, les réacteurs les plus couramment mis en place sont les réacteurs à lit fixe (FBR – Fixed Bed Reactor – Figure 10) du fait de leur simplicité d'utilisation, leur coût modéré de fabrication et leur pertinence lors de l'utilisation de charges faibles de catalyseurs. De plus, se sont également les réacteurs les plus utilisés dans l'industrie.

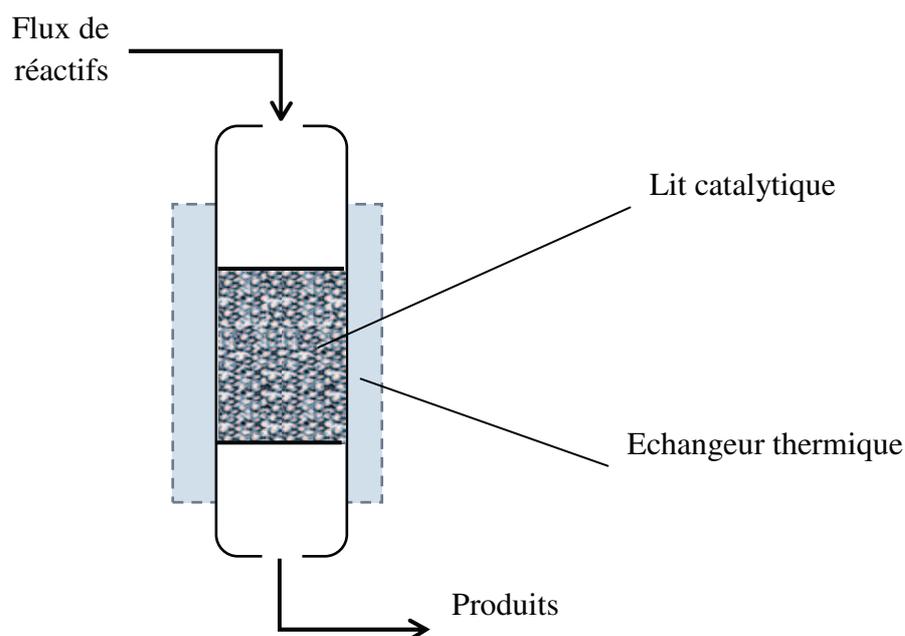


Figure 10 : Schéma d'un réacteur à lit fixe

Dans ce type de réacteur, les paramètres les plus influents sont les phénomènes de transfert de chaleur, de masse ainsi que les caractéristiques d'écoulement. De nombreuses études portent sur l'évaluation de la fiabilité de ce type de réacteur pour le reformage à sec du méthane [22-25]. Bien que les réacteurs à lit fixe puissent être optimisés selon un nombre varié de critères que sont généralement les dimensions, le mode de remplissage ou encore les conditions opératoires, ils présentent tout de même des inconvénients majeurs face aux besoins de la réaction de reformage à sec. En effet, en raison du caractère endothermique important de la réaction, l'utilisation d'un lit fixe est souvent synonyme de limitations concernant les transports de masse et de chaleur [25]. Ces limitations se traduisent par un gradient de température et la création de points froids gênant l'efficacité du catalyseur et favorisant la formation de carbone [26]. La perte de charge importante occasionnée lors de l'utilisation de réacteurs à lit fixe fait également partie des inconvénients majeurs.

Un autre type de technologie potentiellement utilisable est le réacteur à lit fluidisé (FIBR - Fluidized Bed Reactor – Figure 11). Le principe est très proche de celui du réacteur à lit fixe à ceci près que le flux de réactif est injecté par le bas de façon à mettre en mouvement les grains de catalyseurs et ainsi faciliter la mise en contact du fluide de réactifs avec ceux-ci.

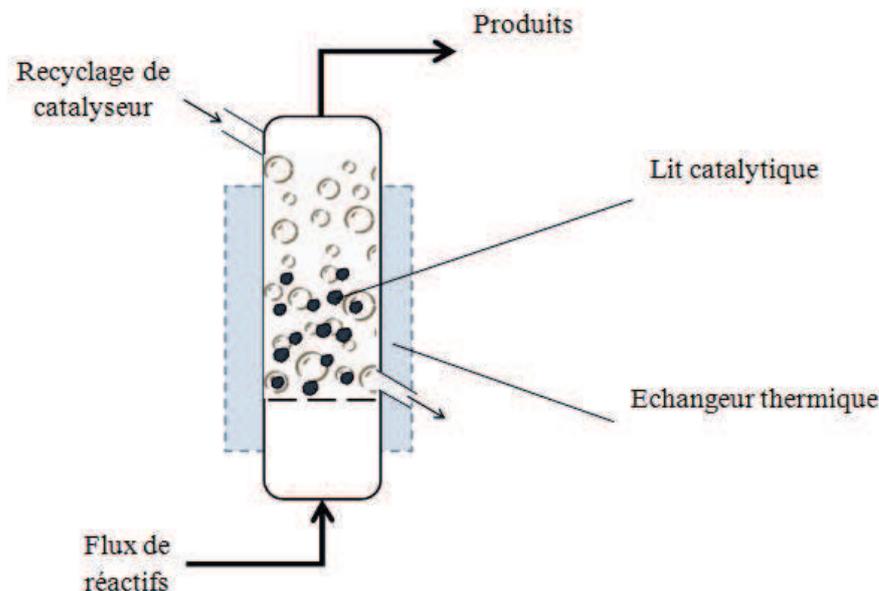


Figure 11 : Schéma d'un réacteur à lit fluidisé.

De nombreuses études montrent une amélioration des performances des catalyseurs par l'utilisation de ces systèmes. En effet, la conversion augmente de 15 % pour un catalyseur

Ni/Al₂O₃ mis en œuvre dans un FIBR par rapport à son utilisation en FBR, grâce à l'augmentation notamment de la surface active accessible ^[27]. De plus, l'élimination du carbone issu du cokage est accélérée, ce qui résulte en une amélioration considérable de la stabilité du catalyseur. De façon similaire, il a été montré qu'avec un catalyseur Ni/SiO₂ la conversion en méthane est augmentée de 7 % en lit fluidisé, et qu'ainsi la quantité de carbone formées est diminuée ^[26]. Ces améliorations sont à attribuer à la qualité de la fluidisation, qui contribue à :

- La réduction des effets de passage préférentiel ;
- Une meilleure efficacité de contact gaz/solide ;
- La réduction de la formation de carbone.

Cependant il est également important de rappeler certains inconvénients de l'utilisation de lits fluidisés. Notamment, l'entraînement des particules peut entraîner leur dégradation rapide (effritement) de même que la circulation des particules peut endommager le réacteur par abrasion.

D'autre part, les réacteurs à membranes (Figure 12) présentent des fonctionnalités intéressantes quant aux exigences de la réaction.

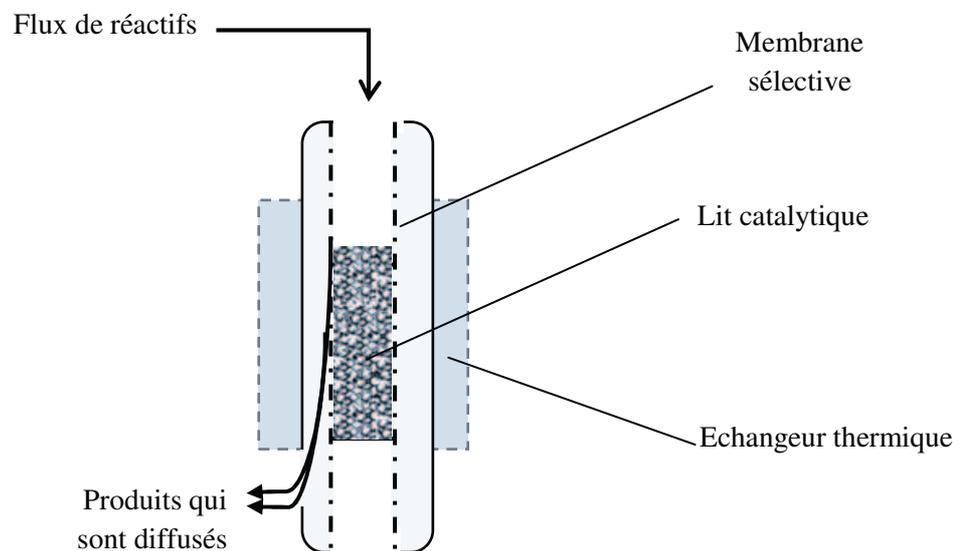


Figure 12 : Schéma d'un réacteur membranaire

En effet, les réacteurs à membranes sont connus pour opérer à des températures plus basses, et pour mobiliser des quantités de catalyseur plus faibles que les autres réacteurs précédemment décrits. Leur utilisation est pertinente dans le cas de réactions thermodynamiquement limitées ou occasionnant des réactions secondaires non désirées. Ici, la réaction de reformage à sec du méthane étant parasitée par la réaction de Reverse Water Gas Shift ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$), l'élimination de l' H_2 du milieu réactionnel permet de limiter la probabilité de réalisation de la réaction non désirée. En comparant les résultats obtenus pour un réacteur à membrane et un réacteur à lit fixe, il a été montré que l'élimination des produits intervenant dans les réactions secondaires permet de déplacer les équilibres thermodynamiques favorablement vers la production de gaz de synthèse ^[28].

Dans notre cadre, l'utilisation de faibles charges catalytiques et d'un faible volume de réacteur nous ont orientés vers l'utilisation d'un réacteur à lit fixe FBR. De plus, ce type de réacteur est le plus utilisé industriellement.

2. Catalyse

2.1. Phase active

Historiquement, les métaux utilisés comme phase active pour le reformage à sec du méthane sont les métaux du groupe VIII (Rh, Ru, Ni, Pt, Pd, Ir, Co, Fe) parce qu'ils montrent une bonne activité pour la réaction. Une première vague d'intérêt s'est portée vers l'étude des métaux nobles ^[29] qui présentent une très bonne activité pour la réaction, et qui sont peu affectés par le phénomène de cokage. Cependant, leur coût a modéré leur attractivité, au profit de l'étude de métaux moins onéreux. Parmi eux, le nickel montre la plus grande activité ^[30]. De plus, sa disponibilité et son prix en font le métal le plus étudié en reformage à sec du méthane. Cependant, cette phase est sujette à une désactivation très rapide par dépôt de carbone et frittage (voir 3. Mécanismes de désactivation). D'autres métaux moins onéreux du groupe VIII tels que le fer ou le cobalt ont également été testés pour leur intérêt économique. Cependant, ni leur activité ni leur stabilité ne leur permettent de rester compétitifs ^[31]. Enfin l'émergence de phases actives non conventionnelles est à étudier avec grand intérêt. Les catalyseurs sont regroupés dans le

Tableau 33. Les métaux sont utilisés comme phases actives sous forme métallique, oxyde, ou autre, et sont généralement déposés sur des supports oxydes. Enfin, l'association de deux ou plusieurs métaux permet la promotion du métal actif.

Tableau 3 : Inventaire des catalyseurs existant pour le reformage à sec du méthane ^[20].

Phase active	Promoteurs (seul ou combinés)	Support (seul ou combinés)	Références
• A base de Ni			
- Ni, NiO, NiAl ₂ O ₄ , LaNi _{1-x} Ru _x O ₃	Ru, Pt, Pd, Rh K Ce Mo, W	Al ₂ O ₃ , Na ₂ O, K ₂ O, MgO, CaO, MnO _x /MnAl ₂ O ₄ -MnO, La ₂ O ₃ , CeO ₂ , ZrO ₂ , SiO ₂ , TiO ₂ , SrO, BaO, BaTiO ₃ , Yttrium dopé au Cérium, Sm ₂ O ₃ , SiC, Zéolithes USY, A, X, Y, ZSM-5, HY	[21, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 34, 42, 15, 45, 20, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 29, 50, 51, 30, 52, 53, 54, 55, 56, 45, 55, 71, 59, 60, 61]
• A base de Co			
- Co	K, Sr	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, CaO, SrO, BaO, TiO ₂ , silice-alumine macroporeuse	[43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 29, 50, 51, 44, 46, 49, 51, 62, 63]
- Métaux nobles			
- Rh, Pt, Ir, Pd, Ru		Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , SiO ₂ , La ₂ O ₃ , ZrO ₂ , YSZ, Nb ₂ O ₅ , TiO ₂ , mousse céramique, zéolithe NaY, HY	[21, 47, 62, 63 50, 51]
- Autres types			
- Mo ₂ C		bulk, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , MgO	[58]
- MoS ₂			[66, 67]
- Charbon			
- CeO ₂			

En résumé, si l'on prend en compte à la fois l'activité du métal vis-à-vis de la phase active et ses potentialités de résistance au cokage et au frittage on obtient l'ordre suivant d'efficacité :



De nombreux travaux ont porté sur l'optimisation des catalyseurs à base de nickel, aussi bien sur la forme d'utilisation que sur les méthodes de synthèse.

Ainsi, ce métal a été utilisé en reformage à sec du méthane sous plusieurs formes. Métallique, pour lequel il se révèle être le plus actif mais également sous forme de pérovskite et enfin de spinelle d'aluminates NiAl_2O_4 . Le Ni, sous forme métallique s'est premièrement révélé actif en reformage dans une étude menée par Rostrup-Nielsen *et al.* ^[32]. Ils démontrent que le nickel présente une activité équivalente à celle des métaux nobles. D'autres équipes, plus tard enregistrent des conversions en méthane proches de l'équilibre (environ 90 %) et des sélectivités quasi-parfaites avec des ratios H_2/CO proches de l'unité, pour des températures entre 750 et 800 °C. Par exemple, il a été enregistré avec un catalyseur 13 % $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, testé à une GHSV de $60\,000\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ et à 790 °C, près de 95 % de conversion après 40 h de réaction ^[33]. De façon similaire, il a été obtenu avec un catalyseur 14 % $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ testé à 750 °C et une GHSV $44\,800\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ une conversion en méthane de 90 % après 5 h de réaction ^[34]. De manière générale, la phase nickel métallique est très active et les efforts sont adressés en particulier à l'amélioration de la stabilité de celui-ci.

Ces techniques d'amélioration passent entre autre par la mise au point de techniques de préparations alternatives visant à améliorer certains facteurs que sont les propriétés physiques des catalyseurs (surface spécifique, tailles et volumes des pores...) mais également la dispersion des particules de Ni ou encore leur taille. Les paramètres sur lesquels influencer sont multiples et de nombreuses publications ont vu le jour à ce sujet. Par exemple, l'utilisation de différents solvants permet de localiser les particules de Ni à l'intérieur (utilisation d'éthanol) ou à l'extérieur des pores du support (remplissage de ceux-ci par du diméthylbenzène avant de procéder à l'imprégnation) ^[35]. Ainsi, la localisation précise de la position de la phase métallique sur le support mène à des résultats catalytiques différents, les particules étant plus stables si elles sont situées à l'intérieur des pores. L'étude d'autres possibilités de solvant révèle que l'utilisation de polyols comme solvant et matrice de localisation de la phase métallique permet l'obtention de particules plus fines et mieux dispersées sur le support ^[36]. L'utilisation d'une matrice a également été reprise pour incorporer le Ni dans une structure

spinelle lors de la préparation^[37]. Celui-ci est ensuite libéré lors de la calcination à haute température sous forme de particules très stables, permettant une très bonne résistance du catalyseur à cette température. D'autres méthodes plus conventionnelles ont aussi été utilisées telles que l'adsorption contrôlée, l'auto combustion, la méthode sol-gel ou encore la microémulsion et il a été mis en avant l'influence de ces différentes méthodes de synthèse sur les propriétés des catalyseurs^[38,39]. Enfin, les réactifs utilisés ont également leur importance. Par exemple, une étude sur la comparaison de différents sels précurseurs de nickel, sous forme nitrate, acétate et chlorure, a montré l'intérêt des précurseurs nitrate pour la formation de particules de Ni. Le sel de nitrate mène à une meilleure homogénéisation du nickel à la surface du support^[40].

Au-delà des modifications des méthodes de préparation, il existe également des travaux concernant l'utilisation du nickel sous des formes différentes que la forme métallique. En effet, l'incorporation du nickel à des structures pérovskites $\text{LaRu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_3$ mène à une conversion en CH_4 de 85 % pour un ratio H_2/CO de 0,6 à une GHSV de $72\,000\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ à 750 °C ^[61]. D'autre part, d'autres travaux portent sur l'utilisation de structures types spinelles NiAl_2O_4 , qui se révèlent intéressantes par la mise en place d'interactions métal/support renforcées, menant à une stabilité accrue^[34,41].

Il existe donc de nombreuses techniques visant à améliorer les paramètres de synthèse des matériaux et ainsi permettre d'augmenter la stabilité des catalyseurs à base de nickel. En parallèle, nombre d'équipes se penchent sur le développement de catalyseurs à base d'autres phases moins conventionnelles, afin de répondre au mieux aux problématiques de résistance et d'empoisonnement au carbone.

En ce sens, les carbures (de molybdène principalement) sont également des catalyseurs attractifs^[58] puisque non sujets à l'empoisonnement par dépôt carboné. De plus, leur grande aire spécifique est un avantage non négligeable en termes d'activité. Enfin, leur préparation est plutôt simple. Cependant, leur activité et stabilité dépendent de la pression : à pression atmosphérique l'activité est bonne mais ils subissent une désactivation par oxydation alors qu'à haute température, ils gagnent en stabilité et perdent en activité.

Enfin, on note une vague d'attention envers les catalyseurs à base de sulfure de molybdène ou tungstène^[66], ou de catalyseurs nickel passivés au soufre^[15,42]. Bien que l'activité de ces phases soit inférieure à celle des catalyseurs au nickel sous forme métallique ou spinelle, les possibilités de résistance au soufre qu'offre la sulfuration sont très

intéressantes. De plus, la présence des disulfures, grâce à leur caractère basique, favorise la décomposition du dioxyde de carbone par rapport au méthane, ce qui représente un avantage vis-à-vis du dépôt carboné ^[67].

Le référencement des phases actives déjà étudiées pour le reformage à sec du méthane montre le monopole de l'utilisation des métaux nobles dans un premier temps, puis du nickel. Ainsi, il semble qu'une opportunité d'innovation se présente en ce qui concerne les phases moins conventionnelles. Il a été choisi d'orienter notre travail vers l'étude de catalyseurs à base de molybdène, puisque cette phase a déjà montré un intérêt. De plus, bien que le reformage et l'hydrodésulfuration soient deux réactions très différentes, ce dernier offre de nombreuses données concernant la synthèse et la caractérisation du molybdène en présence de soufre qui constituent une base intéressante.

2.2. Influence du support

L'influence du support sur l'efficacité de la phase active à base de métaux noble est moins marquée que lors de l'utilisation de métaux de transition ^[20]. En revanche pour ces derniers, le support apporte beaucoup par ses propriétés physico chimiques, acido-basiques ou encore le type d'interactions métal/support qu'il peut induire. Le Tableau 4 recense les différentes propriétés connues de supports fréquemment utilisés.

Afin de limiter la désactivation par dépôt de carbone, il est nécessaire de favoriser l'adsorption et l'activation du CO₂. En effet, un support basique accélère l'élimination du carbone à la surface du catalyseur et freine le cokage. De façon générale les formes oxygènes du support interviennent dans la décomposition du CH₄ et du CO₂ ^[43]. C'est pourquoi des supports tels que des oxydes de magnésium, calcium, ou cérium ont été testés ^[44] et ont montré les bénéfices de leur utilisation sur la stabilité du catalyseur, les oxydes de magnésium ou cérium présentant les meilleurs résultats ^[45].

La composition des sels de précurseurs influent sur les caractéristiques du support ^[68]. Ainsi peuvent varier les paramètres de maille ou la taille des cristallites, ce qui a des répercussions sur la migration des espèces de Ni en surface du matériau et sur leur stabilité. Une autre étude sur les supports à base de MgO a démontré leur action bénéfique sur la stabilité des métaux supportés par leur caractère basique (de Lewis) ^[46]. Dans un autre

registre, différents oxydes ont été comparés en tant que support de la phase Pt et il a été statué que la stabilité évolue dans l'ordre $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2 < \text{ZrO}_2$ [47]. En effet la zircone utilisée comme support a montré une capacité importante de dissociation du dioxyde de carbone [48]. L'action du ZrO_2 a par ailleurs été renforcée par de l'oxyde de calcium CaO [49], ce qui a pour résultat de rapprocher les espèces de Ni des lacunes d'oxygène du support, facilitant d'une part l'activation du CO_2 et l'élimination du carbone formé. Egalement dans le but de favoriser les capacités de stockage/déstockage de l'oxygène du support, quelques travaux ont vu le jour sur le couplage des oxydes de zirconium et de cérium [64,65], visant à augmenter les défauts de surface pour faciliter le transport et la dissociation des intermédiaires oxygénés. Enfin, une étude [29] révèle que l'utilisation de l'oxyde de zirconium sous forme de nano composites montre une efficacité et une stabilité encore plus importantes grâce à l'augmentation de l'aire spécifique et de la porosité de ce support. En effet, une structure mésoporeuse permet une meilleure dispersion des particules de métal actif et de même qu'une meilleure conversion et résistance face au frittage ainsi qu'au dépôt carboné [50].

Tableau 4 : Recensement des propriétés des supports courants.

Oxyde	Propriétés
Al_2O_3	Amphotère, sites acides faibles (Brönsted), sites basiques et nucléophiles forts [69]
ZrO_2	Stabilité thermique élevée, Amphotère, Capacité de Stockage de l'Oxygène (OSC) [69,70]
CeO_2	Capacité élevée de Stockage de l'Oxygène [70]
SiO_2	Sites acides faibles (Brönsted), [69], relativement inerte, faibles interactions métal-support (MSI) [71]
Charbon actif	Propriétés acides ou basiques suivant le traitement appliqué [72,73], résistance mécanique élevée [73]
Al-MCM41	Sites acides (Brönsted) [69]
HY	Sites acides forts (Bronstéd si forme protonée) [69]

L'influence des caractéristiques physiques de supports de type zéolithe a également été étudiée sur la phase Ni : Silicalite 1, MCM-41 et ITQ-6 [51]. Il ressort que la zéolithe déaluminée ITQ-6 permet une meilleure dispersion ainsi qu'une meilleure résistance face au frittage des particules métalliques. Ces catalyseurs, de plus, ne présentent aucun signe de

dépôt carboné. Enfin, un autre paramètre a son importance : le type d'interactions métal/support (IMS) créé. En effet des IMS faibles vont permettre une dispersion importante ce qui peut dans certains cas favoriser le frittage du catalyseur, alors que des IMS fortes favoriseront la migration des particules du support vers la surface, diminuant l'activité globale. Par exemple la formation d'une solution solide ($\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ou Ni-MgO) peut stabiliser les particules de Ni sur le long terme ^[37,68].

Comme il l'a été démontré, le support a une influence non négligeable sur les performances de la phase supportée. Nous avons choisi d'étudier des supports tels que les oxydes Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , CeO_2 et SiO_2 , mais également le charbon actif et des supports structurés de types Al-MCM41 et zéolite Y pour nos catalyseurs à base de molybdène.

2.3. Influence des promoteurs

L'ajout de promoteur est également un moyen d'augmenter l'activité catalytique du métal choisi pour la phase active ou de conférer à celle-ci des propriétés désirées, notamment en termes de résistance au carbone ou au soufre. Ces deux aspects étant abordés plus en détails dans la suite du chapitre (3.2 et 3.3. respectivement), nous nous intéressons ici simplement à répertorier les promoteurs les plus couramment utilisés. Si l'on résume les nombreuses études concernant les potentiels promoteurs en reformage à sec du méthane, les espèces qui sont utilisées sont des métaux nobles, des espèces alcalines, des terres rares ou encore d'autres métaux du groupe VIII.

De nombreux exemples de la promotion du nickel par les métaux nobles sont disponibles dans la littérature. En effet, la résistance au carbone de ces métaux est ainsi combinée à l'efficacité et au prix du nickel. Lors de la préparation du catalyseur, l'étape de réduction permet de réduire simultanément le métal actif et le métal noble, résultant en l'apparition de phénomènes géométriques de dilution intéressants (rapprochement des deux métaux dans différentes configurations). L'activation du CO_2 se fait alors sur le métal noble, améliorant ainsi la stabilité de tout le système catalytique ^[30,52]. En effet, lors de la promotion du système 10 % $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ par 5 % de Ru, Rh, Pt ou encore Pd ^[30], il est observé une meilleure dispersion des deux phases métalliques, en particulier avec Rh.

Par ailleurs, le choix de promoteurs basiques portera plutôt sur des espèces comme le calcium ou le potassium, qui permettent d'augmenter la stabilité des catalyseurs. La promotion d'un catalyseur 3 % Ni/Al₂O₃ par 0,3 % de Ca, Ce et Zr^[52], a permis de montrer que le cérium est l'espèce la plus intéressante, bien qu'un couplage calcium/cérium offre une grande efficacité et améliore la sélectivité de la réaction. Cependant parmi les promoteurs en considération, le potassium semble être le plus efficace, assurant à la fois un accroissement de l'activité et de la stabilité du catalyseur^[53]. En effet, d'après une autre étude^[54], sa présence permettrait le ralentissement de la réaction de craquage du méthane, ce qui limite la désactivation du catalyseur.

L'effet des promoteurs basiques et notamment du potassium a par ailleurs été comparé à l'effet des terres rares sur le système catalytique Co/Al₂O₃^[62]. Il a été montré que le potassium et le strontium ont le même effet sur l'activité du catalyseur mais que la présence de l'alcalin améliore d'avantage la stabilité. Cependant, l'effet du strontium est d'améliorer la sélectivité en hydrogène^[63]. Enfin, les terres rares ont une autre action : elles permettent l'augmentation des oxygènes de surface qui activent les liaisons C-H du méthane et poussent la production vers l'hydrogène. Ces oxygènes permettent également l'adsorption du CO₂. Le promoteur le plus utilisé pour cette propriété est le cérium sous forme métallique^[55] ou oxyde^[56,45].

En outre, le molybdène peut également être utilisé comme promoteur du nickel et améliore globalement la stabilité du catalyseur^[57,58]. Par exemple, il est établi que la promotion d'un catalyseur 15 % Ni/Al₂O₃ par 0,5 % de Mo est permet la diminution des interactions Ni-support et améliore la réductibilité de Ni, donc la mobilité des oxygènes à la surface du catalyseur. De plus, la présence de Mo entraîne la stabilisation des espèces CH_x adsorbées. Il a également été démontré que l'ajout de faibles quantités de Mo dans un catalyseur 15 % Ni/Al₂O₃ améliore la dispersion des particules de nickel en agissant comme diluant^[59]. En parallèle, des résultats similaires ont été obtenus avec la promotion de ces systèmes par le tungstène^[60].

Nos travaux portent sur l'étude de phases Mo supporté. Ainsi, plusieurs promoteurs tels que les métaux Ni et Co, ou encore les oxydes basique MgO et CeO₂ ont retenu notre attention.

3. Mécanismes de désactivation

L'étude de l'activité des catalyseurs et *a fortiori* de l'optimisation de celle-ci se fait donc par l'amélioration des procédés utilisés ainsi que par un screening exhaustif des possibles phases actives, de même que des couplages avec d'éventuels promoteurs ou supports. Cependant, il est un point auquel nombre de travaux s'adressent : la stabilité du catalyseur lors de la réaction catalytique. En effet, la vitesse de désactivation du catalyseur est très importante dans l'industrie puisque de celle-ci dépend l'intérêt non pas catalytique mais économique du procédé. Cette désactivation est majoritairement due à la complexité des charges, contenant de nombreux réactifs et impuretés, ainsi qu'aux conditions généralement drastiques qui sont appliquées. Une fois désactivé le catalyseur peut être régénéré dans la mesure du possible, utilisé pour d'autres procédés ou rejeté. Cependant, des rejets fréquents de catalyseurs ainsi que la production de nouveaux chargements catalytiques entraînent des conséquences néfastes d'un point de vue environnemental et économique. Il est donc nécessaire d'améliorer également la stabilité des catalyseurs développés. Dans le cas du reformage à sec du méthane, trois mécanismes de désactivation principaux sont à noter : la désactivation par frittage des particules métalliques, le dépôt de carbone ou l'empoisonnement par les impuretés présentes dans le gaz (le soufre notamment).

3.1. Frittage

3.1.1. Mécanisme de désactivation par frittage

Lorsqu'un catalyseur est soumis à de fortes températures, les particules métalliques dispersées à la surface peuvent fritter, c'est-à-dire s'agglomérer. Se forment alors de plus grosses particules, entraînant la perte de surface réactive accessible et une baisse importante de l'activité catalytique. Ce phénomène, non réversible, est dominé par deux mécanismes intriqués ^[74].

Premièrement, le vieillissement d'Oswald est un phénomène observé dans le cas de structures inhomogènes. Il consiste en une réorganisation des fines particules sous forme de particules plus larges. Les larges particules attirant les plus petites, la croissance se produit au détriment de ces dernières. Ce mécanisme est spontané et favorisé thermodynamiquement. En effet, les atomes au cœur d'une particule métallique sont plus stables que les atomes se situant

en périphérie. De ce fait plus une particule a un diamètre important et plus elle sera stable énergétiquement.

Le second mécanisme intervenant dans le phénomène de frittage est la migration et la coalescence des particules métalliques, dont le mécanisme est plus dynamique et régit par des considérations cinétiques. Afin de minimiser l'énergie de surface, les particules d'un même matériau ont tendance à migrer, se regrouper et coalescer en particules plus grosses. Les phénomènes de frittage sont, de plus, encouragés suivant les conditions opératoires appliquées sur les catalyseurs. La présence d'eau, certains flux gazeux, certaines configurations de réacteurs ou encore la pression favorisent l'agglomération des particules métalliques.

3.1.2. Lutte contre le frittage

A l'heure actuelle, certains travaux portent sur la différenciation des mécanismes de frittage suscités sans qu'aucun consensus n'ait pu être établi. En revanche, de nombreuses publications portent sur la minimisation du frittage des catalyseurs dans le but d'améliorer leur stabilité.

Premièrement, plusieurs travaux traitent de l'amélioration des méthodes de synthèse, visant à améliorer la dispersion initiale des particules et/ou le renforcement des interactions métal-support afin de limiter la migration des particules métalliques. Par exemple, l'utilisation d'une méthode de synthèse par évaporation d'ammoniac pour préparer un catalyseur Ni/SBA15, a permis de créer des particules de l'ordre de 5 nm, stables jusqu'à 100 h à 700 °C ^[75]. De même, l'utilisation d'une matrice organique lors de la préparation mène à la formation de nanoparticules de Ni d'environ 5 nm testées en reformage pendant 100 h à 700 °C ^[76]. L'utilisation de supports mésostructurés voire hiérarchisés peut s'avérer intéressante ^[77]. L'incorporation du nickel dans des structures hydrotalcites permet de stabiliser le nickel en maintenant la structure stable tout au long du test catalytique (750 °C, 6 h). De la même façon, le dépôt de nickel sur une alumine mésoporeuse mène à l'obtention d'un catalyseur stable 30 h à 750 °C ^[78]. Enfin, d'autres équipes étudient l'influence de la promotion au platine sur la diminution de la taille des particules de nickel, ce qui se révèle bénéfique dans la lutte contre le frittage ^[79].

Une autre solution réside dans le renforcement des interactions métal-support par la création de solution solides. En effet, il a été montré que la formation d'une phase NiMoO_x, permet la stabilisation du nickel sans pour autant en diminuer l'activité ^[80]. De façon

similaire, l'incorporation du nickel dans une phase aluminatée NiAl_2O_4 a également été étudiée. Après réduction, la structure spinelle permet le relâchement de nickel sous forme de fines particules^[81]. Celles-ci se sont révélées stables pendant 6 h à 630 °C. La réduction de structures spinelles de type MAl_2O_4 (M = Ni, Co, Cu) a aussi été étudiée. La réduction in situ de ces matériaux à 900 °C a mené à la formation de particules métalliques de l'ordre de 100 nm, dont l'activité est maintenue pendant 12 heures^[37,82].

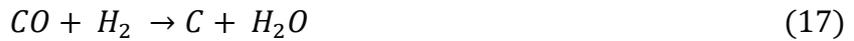
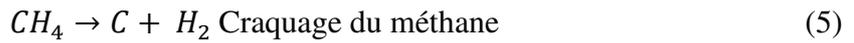
Une dernière tendance semble également se détacher : la protection des particules métalliques actives par des oxydes. En effet, l'encapsulation des particules de nickel de 5 nm sous une couche d'alumine poreuse est une solution intéressante pour les stabiliser^[83]. Les réactifs et produits diffusent parfaitement au travers de cette couche protectrice, le métal reste actif et les particules ne frittent pas (test à 700 °C pendant 40 h). D'autres travaux similaires portent également sur l'immobilisation de nanoparticules de nickel sous une couche de silice, protégeant ainsi le métal de l'agglomération et conférant au catalyseur une grande stabilité^[84-86].

3.2. Dépôt carboné

3.2.1. Mécanisme de désactivation par le carbone

Un autre phénomène responsable de la désactivation du catalyseur, et probablement le plus problématique en ce qui concerne le reformage à sec du méthane, est la désactivation par formation/dépôt de carbone, communément appelé cokage du catalyseur. A l'heure actuelle, et comme s'accordent à le rappeler plusieurs travaux, les modalités de la formation de coke ne sont pas définies précisément. J. Rostrup-Nielsen *et al.*, ainsi que P. Gronchi *et al.* rappellent que la formation de carbone provient d'un déséquilibre entre les vitesses de décomposition du méthane et du dioxyde de carbone^[87,88]. En effet, la décomposition du CH_4 se faisant précisément sur les particules métalliques, alors que celle du CO_2 se produisant sur le support ou aux interfaces particules/support, leurs vitesses peuvent différer. Ainsi, lorsque que la décomposition du CH_4 est plus rapide que celle du CO_2 , le carbone formé n'est plus gazéifié et s'accumule à la surface du catalyseur, causant sa désactivation. La gazéification du carbone de surface peut avoir lieu lors de sa réaction avec le CO_2 non réagit (inverse de la réaction de Boudouard – 16).

Un certain nombre de réactions secondaires ont été identifiées comme menant à la production de coke^[18,89] :



Au travers de ces réactions, le carbone produit peut prendre plusieurs formes, notamment celle de filaments de carbone ou de carbone encapsulant les particules métalliques. La formation préférentielle d'un de ces types de carbone dépend des conditions opératoires utilisées, de même que de la structure des particules métalliques supportées, ce qui influe sur la prédominance de l'une ou l'autre des réactions de formation du carbone.

Ainsi, à basse température, le carbone sera formé par la réaction de craquage du méthane (8) qui prédomine thermodynamiquement ^[90]. Les différentes voies de formation du carbone sont résumées Figure 13 :

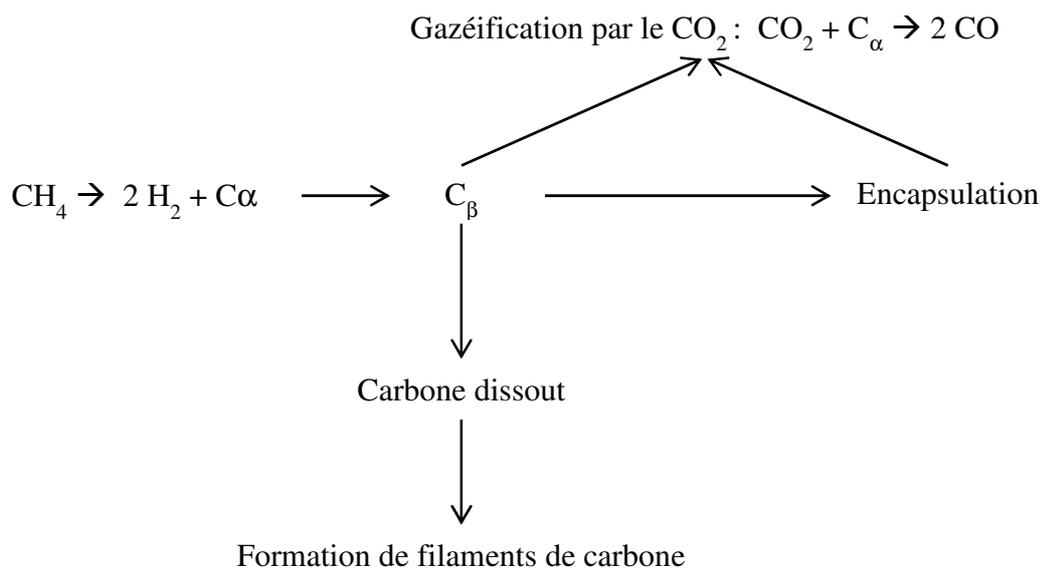


Figure 13 : Voies de formation de carbone par la réaction de craquage du méthane ^[91].

La décomposition d'hydrocarbures, ici du méthane, mène à la formation d'espèces C_α qui consistent en du carbone atomique très réactif, et qui sont généralement éliminées par gazéification. Cependant, dans le cas d'un déséquilibre entre leur formation et leur élimination, elles peuvent polymériser et se réarranger en espèces polymérisées moins réactives C_β ^[91,92]. Dans ce cas, la désactivation a pour origine le recouvrement des sites métalliques par le carbone.

La formation de filaments carbonés peut être favorisée lors de l'occurrence de la réaction de craquage du méthane à haute température si la réaction de Boudouard prédomine sur le système. Elle est fondée sur l'adsorption dissociative du méthane et la déshydrogénation graduée des espèces de méthane adsorbées sur le catalyseur, menant à la formation d'espèces méthyliques CH_x ($0 \leq x \leq 3$)^[93-95]. Le mécanisme peut être décrit comme suit (Figure 14):

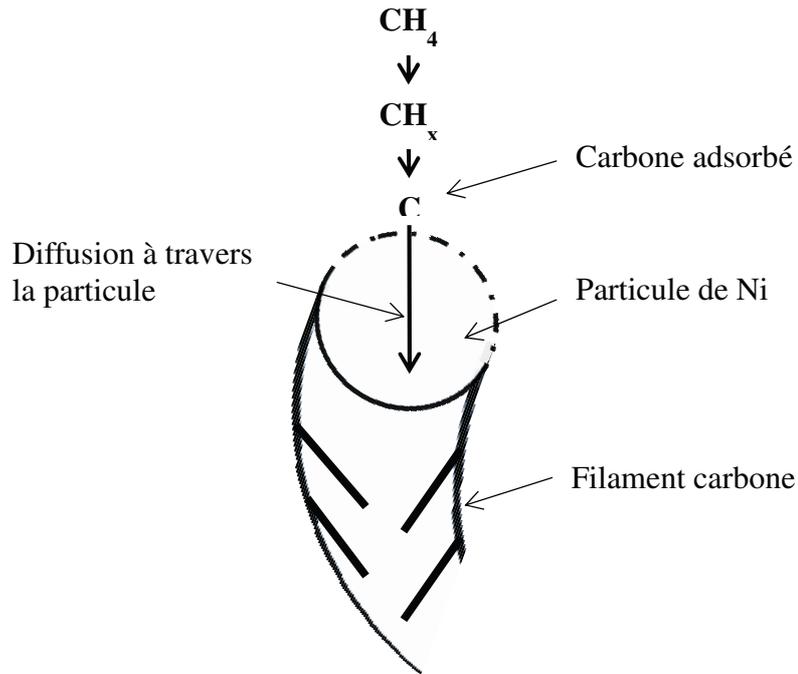


Figure 14 : Mécanisme de formation des filaments carbonés par craquage du CH_4 ou réaction de Boudouard^[93].

Le carbone est donc formé à partir des espèces méthyliques et migre en surface des particules de Ni. Ces atomes de carbone formés diffusent ensuite au travers des particules métalliques pour se loger et s'accumuler sous celles-ci. Les filaments se forment et croissent au fur et à mesure de l'accumulation du carbone. La désactivation provient alors de la destruction possible de la structure du catalyseur par la croissance des filaments ou encore de l'éloignement des particules du support.

Ces phénomènes de dépôt de carbone étant favorisés par la thermodynamique aux températures de mise en œuvre de la réaction, il est difficile d'y faire face, cependant il est possible de les limiter.

3.2.2. Lutte contre le dépôt carboné

La littérature consacrée au reformage à sec du méthane regorge de travaux concernant la lutte contre le dépôt de coke, ce qui montre à quel point les avancées dans ce domaine sont cruciales.

L'ajout au catalyseur d'espèces promotrices est l'axe le plus étudié dans la littérature et un grand nombre de promoteurs sont concernés. Les promoteurs les plus performants en termes de résistance au carbone sont les espèces amenant un caractère basique au catalyseur. Ainsi, le dopage de catalyseur Ni par des terres rares CaO, MgO et BaO ^[44], résulte en une suppression du coke dans le cas de l'ajout de 3 % de MgO. L'ajout bénéfique d'espèces au caractère basique est attribué à une meilleure décomposition du CO₂, et donc à une meilleure balance entre la formation de carbone par craquage du méthane et la gazéification de celui-ci par le CO₂. Par ailleurs, d'autres équipes ont travaillé sur l'ajout de métal noble aux systèmes catalytiques. L'ajout de 0,5 % de platine à un catalyseur 10 % Ni/Al₂O₃, montrent l'influence bénéfique du métal noble sur le nickel au-delà de 100 h de procédure, grâce à la réduction de la formation de carbone ^[96]. Enfin, d'autres promoteurs ont été envisagés. L'utilisation du Mo pour promouvoir un catalyseur 2 % Ni/Al₂O₃ apparaît intéressante puisque la formation du carbone est ralentie, bien que l'activité soit diminuée également ^[58]. Une autre étude montre également que la promotion par 5 % Mo d'un catalyseur Ni diminue la formation de carbone de 8 % à 3 % après 25 h de test à 850 °C ^[97]. La diminution du dépôt de coke qui résulte de la combinaison de ces deux métaux est expliquée d'une part par la formation de carbure de molybdène Mo₂C, également par la diminution de la solubilité du carbone dans la solution solide Ni-Mo formée et enfin par la limitation de la déshydrogénation du CH₄ (Figure 14).

En ce qui concerne le dopage des supports catalytiques, la majorité des travaux traitent de l'ajout d'oxydes de cérium ou magnésium. La comparaison de l'influence d'oxydes variés comme CeO₂, MgO, La₂O₃ et ZrO₂ a révélé des résultats prometteurs dans le cas de l'oxyde de magnésium, celui-ci améliorant la résistance physique du catalyseur aux dégradations encourues par la croissance des filaments de carbone ^[78,98,99]. L'oxyde de cérium est également intéressant ^[45]. Il a été montré que la production de carbone diminue avec l'augmentation du taux de cérium dans le système bien que des ajouts au-delà de 10 % de CeO₂ dans 8 % Ni/Al₂O₃ causent la réoxydation du métal et une perte d'activité. Cette amélioration concernant le cokage est expliquée par une amélioration de la mobilité en oxygène du système, facilitant la gazéification du carbone. Des oxydes de cérium et

zirconium peuvent enfin être associés ^[100,101]. Ainsi, la cérine permet le stockage/déstockage de l'oxygène, phénomène combiné aux capacités de transport de l'oxygène par la zircone, ce qui améliore grandement l'élimination du carbone formé en surface du catalyseur.

Une autre approche, complètement différente, réside dans le développement et l'utilisation de structures alternatives pour contrer la formation du carbone. Ainsi, L'encapsulation de particules de métalliques dans de la silice SiO₂ est très étudiée ^[36,102,103]. Les résultats apparaissent prometteurs puisque seulement 1 % de carbone est formé après 6 h de test à 800 °C avec une GHSV de 72 000 mL.g⁻¹.h⁻¹. L'isolement de particules de Ni sous une monocouche de SiO₂ permet le transfert des réactifs au métal sans pour autant générer de carbone. Une approche différente peut être adoptée en utilisant des structures spinelles MA₂O₄ (M = Ni, Cu), sur lesquelles les filaments de carbone formés réagissent plus facilement avec le CO₂ ^[41]. Ce support permet l'amélioration de la dispersion du métal, ainsi que le renforcement des interactions métal-support, qui sont des phénomènes expliquant la diminution du carbone formé lors de la réaction. D'autres types de supports ont également attirés l'attention : les zéolithes ^[104–107]. Cependant, même si les capacités de résistance au carbone se sont montrées prometteuses, elles dépendent en contrepartie beaucoup de la méthode de dépôt et de la dispersion de la phase métallique.

De plus, la méthode de préparation utilisée pour synthétiser le catalyseur peut également jouer un rôle important sur la résistance au cokage. De nombreuses techniques peuvent être recensées. La synthèse d'un catalyseur à base de nickel sur une alumine mésoporeuse a été réalisée suivant deux méthodes : sol-gel et hydrothermale ^[60]. Bien que la synthèse par méthode sol-gel mène à l'obtention d'un catalyseur plus actif, une plus grande stabilité est obtenue suivant la voie hydrothermale, et il n'est détecté aucun dépôt carboné sur le catalyseur après 4 h de test à 650 °C. Il a également été établi que l'utilisation de structures mésoporeuses permet d'éviter l'agglomération des particules métalliques ^[108]. Le dépôt de carbone est ainsi minimisé. De manière différente, il est possible de moduler les interactions métal-support en préparant des catalyseurs par déposition-précipitation, co-précipitation ou encore précipitation séquentielle ^[109]. Un lien a été établi entre les forces d'interaction des particules métalliques avec le support et la formation de carbone. Enfin, l'utilisation de surfactant permet la réduction des particules métalliques ainsi que de meilleures interactions métal/support. Ainsi, après 16 h de réaction, aucune trace de carbone n'est enregistrée sur le catalyseur ^[110].

La formation du carbone et son dépôt à la surface du catalyseur reste à l'heure actuelle un des problèmes majeurs en ce qui concerne le reformage à sec du méthane. A cet obstacle vient s'ajouter dans le cas de notre étude la présence d'autres impuretés qui sont présentes dans le biogaz traité et qui peuvent également s'avérer être des poisons pour les catalyseurs utilisés.

3.3. Empoisonnement au soufre

3.3.1. Mécanisme d'empoisonnement au soufre

En ce qui concerne la voie du reformage à sec du méthane, un catalyseur 1 % Rh/Al₂O₃ mis en présence de 30 ppm de SO₂ perd 80 % de son activité dans les dix premières minutes de test catalytique^[111]. De même, un catalyseur à base de nickel montre une baisse d'activité de 86 % après 12 h de test en présence de 30 ppm d'H₂S^[5]. Enfin, les performances d'un catalyseur Rh/TiO₂ diminuent de 90 % en introduisant 22 ppm d'H₂S dans la composition de gaz^[112]. Dans le but d'accéder à une plus grande maîtrise des risques d'empoisonnement liés aux composés soufrés contenus dans le biogaz, nombre de travaux s'intéressent aux mécanismes d'empoisonnement ayant lieu sur les catalyseurs en présence soufre.

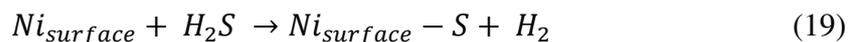
La plupart des travaux s'adonnant à l'explication du mécanisme d'empoisonnement au soufre se focalisent sur le sulfure d'hydrogène H₂S. En effet, les effets de SO₂ et H₂S^[111], de COS^[113] ou encore de CH₃-S^[114] ont été comparés. Il apparaît que l'H₂S est l'impureté ayant l'impact le plus important sur les catalyseurs^[115].

Plusieurs facteurs sont susceptibles d'influencer le degré d'empoisonnement du catalyseur par le soufre : la nature du support (notamment Al₂O₃ semblerait apporter une plus grande résistance), le composé soufré en question, son interaction avec le métal utilisé et enfin les conditions opératoires^[5,111,116]. De plus, l'adsorption du soufre est très dépendante de la température de réaction^[114]. Cependant le facteur le plus influent dans l'adsorption du soufre sur le catalyseur est le rapport entre les pressions partielles de sulfure d'hydrogène et de dihydrogène. En effet, l'H₂S se chimisorbant sur le catalyseur sous forme de soufre atomique, et dégageant du dihydrogène, l'énergie libre de formation peut être décrite par l'équation suivante :

$$\Delta G_{formation}^0 = RT \ln \left(\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} \right)$$

Cette énergie libre est utilisée pour différencier le caractère sensible des métaux actifs, par la détermination du rapport p_{H_2S}/p_{H_2} correspondant au recouvrement en monocouche de la surface du catalyseur. La formation de la monocouche incarne la limite entre la chimisorption de soufre atomique et la formation de sulfures de métaux massiques. Ainsi Jablonski *et al.* ^[113] calculent pour un catalyseur à base de Ni/YSZ la valeur de la monocouche : $\theta_s = 1,45 - 9,53 \cdot 10^{-5} + 4,17 \cdot 10^{-5} T \ln\left(\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}\right)$, à la fois dépendante de la température, de la quantité de soufre introduite et du catalyseur. D'autres valeurs sont établies par J. Rostrup-Nielsen *et al.* ^[117] pour qui le rapport p_{H_2S}/p_{H_2} est de $5 \cdot 10^{-6}$ à saturation d'un catalyseur Ni/Mg-Al₂O₃ en soufre atomique et 10^{-3} pour atteindre la formation Ni₂S₃ massique. Ces valeurs sont également reportées par Bartholomew *et al.* ^[115]. Enfin, en modélisant le comportement du soufre sur des surfaces métalliques bien choisies, Oudar *et al.* ^[118] estiment que la limite de la formation des sulfures de métaux massique serait de $p_{H_2S}/p_{H_2} = 10^{-6}/10^{-5}$ pour le molybdène (face (110)) et $p_{H_2S}/p_{H_2} = 10^{-4}/10^{-3}$ pour le nickel (face (111)). Cette limite dépend donc du métal considéré autant que de la face métallique exposée.

En deçà de la limite de formation de sulfures massiques, le soufre atomique est déposé en surface du catalyseur. De manière générale, il est acquis que le soufre est fortement chimisorbé, cependant quelques divergences concernant le mécanisme d'absorption persistent. Le mécanisme proposé le plus simple est le suivant (équation 19) ^[5] :



Dans ce mécanisme, la stœchiométrie de la chimisorption du soufre sur le nickel n'est pas précisée. Elle l'est cependant par Rostrup-Nielsen *et al.* ^[119] (Figure 15) qui postulent un mécanisme dont la stœchiométrie est de 4 atomes de Ni pour une molécule d'H₂S :

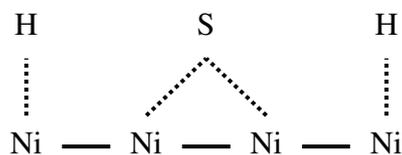


Figure 15 : Stœchiométrie d'adsorption du soufre sur le nickel proposé par Rostrup-Nielsen *et al.*

Cette stœchiométrie de chimisorption est également reprise par Denbesten *et al.*, ainsi que Bartholomew *et al.* ^[114,115]. Ces derniers nuancent cependant que le rapport 4 Ni / 1 H₂S

peut varier en fonction du recouvrement de la surface par le soufre. En effet, à un taux de recouvrement $\theta_s = 0,25$, quatre atomes de nickel sont nécessaires à la décomposition et chimisorption du soufre, alors qu'à un taux $\theta_s = 0,5$, seulement deux atomes de nickel seraient nécessaires. Ils émettent également l'hypothèse de l'existence de deux types de sites distincts, pour l'adsorption du soufre et de l'hydrogène. Dans tous les cas présentés, l'ensemble des travaux affirment que la chimisorption du soufre est dissociative et rendue extrêmement forte par le transfert des électrons non appariés du soufre vers le métal.

De ce fait, il est également avéré que la présence de soufre modifie légèrement les sites métalliques du catalyseur empoisonné ^[5,115,118]. En premier lieu, l'énergie de surface est diminuée par la présence de soufre, de même que les capacités de diffusion des espèces et la disponibilité des électrons du métal pour les liaisons. Dans les catalyseurs bimétalliques, la présence de soufre peut également entraîner un enrichissement préférentiel de la surface en des métaux, dans le cas des catalyseurs bimétalliques. Cependant, le point le plus abordé est le potentiel du soufre à induire une modification structurale des métaux en surface. En effet, le soufre s'adsorbe en réorientant les surface métalliques, comme par exemple sur la surface (100) du Ni, préalablement en configuration (111), comme en témoignent Bartholomew *et al.* ^[115]. Toutefois, seulement les atomes de surface subissent une réorientation.

Par son effet de réarrangement des surfaces métalliques, ainsi que par le recouvrement des sites actifs, le soufre modifie les mécanismes réactionnels. C'est particulièrement le cas en reformage à sec du méthane, les métaux du groupe VIII, les plus actifs pour la réaction, étant également ceux les plus sensibles à la présence de cette impureté. Ainsi, un empoisonnement préférentiel de certains sites plutôt que d'autres, entraîne l'inhibition de certaines réactions. En effet, il a été reporté que le soufre ralentit la vitesse de réaction du reformage à sec, alors qu'il n'a pas d'influence sur la réaction de Reverse Water Gas Shift, ce qui contribue à diminuer le rapport H_2/CO observé. Les conséquences peuvent cependant être positives, comme pour le procédé SPARG (Sulfur PAssivated ReforminG process) ^[111]. Ce procédé a été mis en application en 1987 dans le but de contrôler le ratio H_2/CO du gaz de synthèse lors du vaporeformage du méthane. Ceci est rendu possible par l'empoisonnement partiel des sites de nickel, résultant en même temps en une minimisation du carbone dans des conditions favorisant plutôt sa formation ^[120]. De ce fait, les réactions sont perturbées, mais la vitesse de formation de carbone diminuant de façon plus marquée que la vitesse de reformage, le procédé est donc viable ^[112]. Ce phénomène de ralentissement de la formation de carbone est également cité dans d'autres études, qui affirment que la présence de soufre mène aussi à un

changement structurel du carbone formé^[118]. Cependant, dans la plupart des réactions de reformage à sec du méthane, la présence même de très faibles quantités de soufre (de l'ordre du ppm), mène à une désactivation rapide des catalyseurs.

Ce phénomène de physisorption est jugé réversible (par augmentation de la température ou traitement oxydant^[5]). Néanmoins, une partie du soufre reste adsorbée de façon permanente sur le catalyseur. En effet, comme mentionné dans plusieurs travaux^[116,118], le soufre lié à la surface peut être différencié en trois type : une partie se désorbe à des températures autour de 200 °C, une autre partie autour de 450 °C et enfin, si le soufre diffuse au travers des premières couches de métal il est adsorbé de façon irréversible.

A l'exception de cas où la présence de soufre peut être utilisée de façon à contrôler les mécanismes de reformage (SPARG), l'impureté présente naturellement dans le biogaz reste l'obstacle majeur du développement du reformage à sec du biogaz. Ainsi, il est urgent de comprendre et de maîtriser les interactions de cet élément avec les métaux, d'optimiser les catalyseurs existants pour les rendre plus résistant ou d'en développer de nouveaux pour lesquels la présence de soufre serait moins problématique.

3.3.2. Résistance au soufre

De nombreux travaux portent sur la résistance au soufre des catalyseurs de façon très générale. Dans l'analyse qui suit seront différenciés les travaux concernant le reformage du méthane (vaporeformage, reformage à sec, piles à combustibles) et les autres réactions (reformage d'hydrocarbures, water-gas shift, synthèse Fischer-Tropsch ou encore méthanation).

3.2.2.1. Reformage du méthane

Il ressort de différents travaux que la lutte contre l'empoisonnement au soufre se fait principalement en modifiant les catalyseurs existant à base de nickel par l'ajout de promoteurs ou en changeant les supports utilisés. Egalement, de nouveaux types de catalyseurs voient le jour, soit par l'utilisation de phases actives nouvelles ou de structures innovantes.

Ainsi, l'influence de l'ajout de potassium à un catalyseur Ni/MgAl₂O₄ s'est révélée bénéfique en vaporeformage^[121]. La présence de potassium diminue le taux de couverture des sites de nickel par le soufre, en affaiblissant les liaisons Ni-S. Ainsi la stabilité est

améliorée. Il est également postulé que le potassium agirait en passivant le nickel de la même façon qu'agit le soufre dans le procédé SPARG. En parallèle, il a également été étudié l'influence de la promotion par le Co^[122] d'un catalyseur contenant 15 % Ni-0.5 % Co/Al₂O₃. L'ajout de cobalt au nickel sert d'élément « sacrificiel » et améliore la résistance au soufre du nickel. De plus il se forme une structure spinelle Co-Ni qui peut aider à améliorer la stabilité du catalyseur en présence de soufre, suivant le ratio Ni/Co utilisé et la température de calcination appliquée. L'activité du catalyseur est maintenue même en présence de 20 ppm de H₂S^[37]. Cette résistance est attribuée aux lacunes en oxygène du matériau spinelle, qui vont permettre un transfert d'oxygène et l'oxydation du soufre plus ou moins aisée.

Le cérium est également un élément intéressant dans la lutte contre le soufre lorsqu'il est ajouté au support. La synthèse d'un matériau Ni/CeO₂ a montré que l'adsorption du soufre sur le catalyseur est réversible, ce qui est dû aux propriétés redox de la cérine^[123]. Les mêmes conclusions ont été obtenues avec un catalyseur Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-x}^[124]. D'autres éléments aux propriétés rédox ont aussi été étudiés, notamment des catalyseurs oxydes à base de praeosodymium, samarium et gadolinium-cerium pour le vaporeformage du méthane^[125]. Le catalyseur Ce_{0,8}Pr_{0,2}O₂, grâce à ses propriétés redox maintient son activité en présence de 200 ppm de soufre. Le dopage d'oxyde de cérium avec des éléments tels que Gd, Y, La ou Sm a montré que la maîtrise de la concentration en H₂S peut mener à une augmentation de l'activité par la formation de phases Ce-O-S améliorant le transfert d'oxygène^[126,127]. Les tests en présence de 158 à 500 ppm d'H₂S montrent une bonne stabilité sur environ 1000 h à 800 °C. Ces performances sont expliquées par l'amélioration de la mobilité en oxygène au sein du support qui permet l'oxydation continue du soufre.

L'utilisation d'autres promoteurs est susceptible d'améliorer la résistance au soufre du nickel. Il a été reporté que l'ajout de faibles quantités de molybdène à des catalyseurs Ni/Al₂O₃ permet d'augmenter considérablement la résistance au soufre du catalyseur de reformage à sec^[57]. En effet, un catalyseur à base de 2 % Ni/Al₂O₃ promu avec un ratio Mo/Ni = 0,06 et testé en présence de 0,2 ppm d'H₂S, a montré un ralentissement de la désactivation du catalyseur promu. Cette résistance a été attribuée au molybdène, qui agit comme un « capteur sacrificiel » de soufre. De plus, la formation de carbures et de sulfures qui peut se produire pendant la réaction entraîne une augmentation de l'activité catalytique. Par exemple, des travaux sur les carbures de molybdène Mo₂C ont montré des résultats prometteurs^[128]. Enfin, Osaki *et al.*, après avoir étudié l'effet de suppression du dépôt carboné en reformage à sec du méthane lors de l'utilisation de MoS₂ et WS₂ massiques, ont

également montré que les deux phases conservent leur activité en présence de 1,25 vol% H₂S, contrairement à un catalyseur à base de Ni qui se désactive rapidement ^[66].

Bien qu'il y ait un réel intérêt, et que la littérature soit riche en travaux explicatifs des mécanismes d'empoisonnement, les travaux concernant la limitation de l'empoisonnement au soufre en reformage à sec du méthane manquent. C'est pourquoi il est intéressant d'étudier les résultats obtenus dans d'autres domaines d'application.

3.2.2.2. Autres domaines d'application

La question de la résistance au soufre des catalyseurs a cependant été abordée dans d'autres domaines d'application, notamment pour les réactions de Reverse Water Gas Shift, méthanation, reformage autotherme d'hydrocarbures ou encore synthèse Fischer-Tropsch.

En ce qui concerne la méthanation, il a été étudié l'effet bénéfique des promoteurs Co, Ni et La sur des catalyseurs à base de 15 % MoS₂/Al₂O₃ sur l'activité ^[129]. De plus, il a été observé que pour chacun, excepté le Ni, cette activité est maintenue en présence de 0,24 % H₂S dans la composition initiale. De même, des catalyseurs CoMo (5-15 %) supportés sur de l'alumine ont été combinés à différents matériaux : CeO₂, MgO, TiO₂ ou encore ZrO₂ ^[130]. Les performances les plus intéressantes sont obtenues pour le catalyseur supporté sur un composite Al₂O₃/CeO₂. L'utilisation du molybdène a également montré un intérêt dans une étude sur les sulfures MoS₂/CeO₂-Al₂O₃ ^[131]. Lorsque que la sulfuration est réalisée à 500 °C, la migration des ions Ce³⁺ dans le catalyseur et des ions Al³⁺ en surface entraine une meilleure stabilité face à la présence de soufre lors de la réaction de méthanation. Cependant, à des températures plus élevées, la cristallisation de la phase MoS₂ entraine une perte d'activité conséquente. Dans un autre registre, des catalyseurs bimétalliques à base de Ni et Ru, supportés sur de la silice SiO₂ ont été étudiés ^[132]. La présence d'H₂S entraine le frittage des particules de nickel, ce qui est atténué par l'addition de ruthénium, suivant la géométrie des phases Ni-Ru. En effet, la présence de Ru semble affaiblir les liaisons Ni-S et ainsi diminuer le taux d'empoisonnement des catalyseurs, ceux-ci restant stables sur une période 127 h en présence de 10 ppm de H₂S.

La résistance au soufre en synthèse Fischer-Tropsch a également été abordée avec le développement un catalyseur à base de potassium et molybdène ^[133]. Les phases K₂CO₃-MoS₂/Al₂O₃ partiellement réoxydées semblent pouvoir tolérer des taux de H₂S jusqu'à 300 ppm, tout en amenant une légère augmentation d'activité. Dans l'optique du

développement de catalyseurs résistants au soufre, des catalyseurs prometteurs à base de $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, promus au potassium ont été étudiés ^[134].

Le domaine du reformage d'hydrocarbures a également fait l'objet d'études sur l'empoisonnement au soufre. En effet, le reformage autotherme du dodécane en présence de catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dopés par La, Ce ou Fe a montré qu'avec le catalyseur dopé au cérium, il est possible de conserver une activité rémanente de 80 % après 6 h de réaction en présence de 100 ppm de dibenzothiophène ^[135]. Pour le reformage autotherme d'isooctane, le support de Ni sur un mélange d'oxydes $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, révèle l'effet de la taille des particules de Ni sur la résistance au soufre, celles de plus grande taille étant plus vulnérables à l'empoisonnement ^[136]. Une étude de catalyseurs Mo_2C massiques pour le vaporeformage du méthanol a permis d'obtenir 60 % d'activité rémanente en présence de 5 ppm d' H_2S ^[137]. La désactivation se trouve encore ralentie en ajoutant du Pt au catalyseur. Le soufre s'adsorbe préférentiellement sur ce dernier, aucune trace d'empoisonnement n'a été enregistrée sur le catalyseur Mo_2C seul.

Un autre domaine dans lequel l'effet du soufre a été largement étudié est l'hydrodésulfurisation (HDS) des coupes pétrolières. Il est de notoriété que les catalyseurs les plus efficaces en HDS sont des matériaux à base de molybdène, nickel, cobalt ou tungstène. En outre, la phase MoS_2 promue est la plus utilisée pour le traitement d'effluents contenant des espèces soufrées, organiques ou non ^[138-142].

Les nombreux travaux indiquant l'effet bénéfique de l'utilisation du molybdène dans la lutte contre le dépôt de carbone mais surtout contre l'empoisonnement au soufre nous ont confortés dans notre choix. Après étude de ces références, il a été choisi d'étudier le molybdène sous forme oxyde mais également sous forme sulfurée, puisque ces deux phases sont récurrentes dans la littérature, et montrent toutes deux des effets distincts qu'il convient d'étudier.

4. Différentes phases actives du molybdène et leur structure

4.1. Oxyde de molybdène

Le molybdène peut former deux oxydes binaires simples que sont le trioxyde de molybdène MoO_3 et le dioxyde de molybdène MoO_2 . La phase MoO_3 est bien plus étudiée dans la littérature, avec des applications en catalyse, après activation, pour l'hydrocraquage,

les procédés d'hydrodésulfuration, d'oxydation partielle ou encore pour la métathèse. Cependant, la phase MoO_2 est également citée, notamment pour les réactions d'isomérisation d'alcane ou d'oxydation. Plus particulièrement, Katrib *et al.* supposent la phase MoO_2 comme active dans le reformage d'hydrocarbures^[143]. La présence d'électrons non appariés contribue certainement à l'activité catalytique du Mo^{4+} dans la phase MoO_2 en comparaison au Mo^{6+} dans la phase MoO_3 , dans lequel tous les électrons de valence du molybdène sont impliqués dans des liaisons avec l'oxygène.

La phase MoO_2 adopte une structure monoclinique, avec une configuration proche de la structure rutile, basée sur l'assemblage d'octaèdres MoO_6 . Dans cette structure, chaque atome de molybdène est coordonné avec six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est coordonné avec trois atomes de molybdène. Or, à la différence de la structure rutile conventionnelle, les atomes de molybdène dans la structure MoO_2 sont attirés deux par deux, formant des doublets dont la liaison Mo-Mo est plus courte. C'est cette spécificité qui est à l'origine de la distorsion du cristal, comme montré Figure 16 :

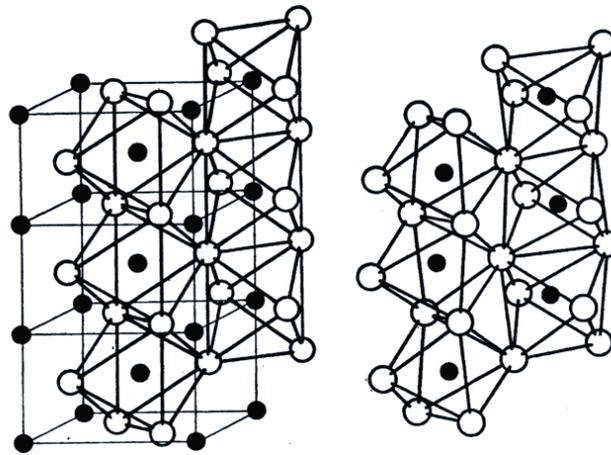


Figure 16 : a) structure rutile type, b) Structure rutile distordue adoptée par la phase MoO_2 , selon Magneli *et al.*^[144].

Dans cette structure les distances métal-métal ne sont pas constantes et l'appairage de deux centres molybdène est à l'origine du caractère métallique de la phase MoO_2 ^[145]. En effet, Goodenough *et al.*^[146] et Scanlon *et al.*^[147] émettent l'hypothèse que la stabilisation des deux électrons par paire de molybdène passe par la création d'une sorte de liaison métal-métal.

4.2. Carbure de molybdène Mo₂C

Les carbures des molybdènes Mo₂C sont des phases très étudiées dans la littérature depuis qu'elles ont été décrites par Levy et Boudart comme ayant un comportement catalytique proche de celui du platine ^[148]. Par ailleurs, ces phases ont été reportées comme actives pour la conversion d'alcools dans les piles à combustible, la déshydrogénation d'ammoniaque, la réaction de Water Gas Shift ou encore la réaction de reformage à sec du méthane ^[149].

Les carbures de molybdène existent sous trois formes : α , β et γ , cette dernière n'étant que très peu représentée dans la littérature, puisque peu stable. La phase β -Mo₂C consiste en un arrangement hexagonal compact (hc) des atomes de molybdène et la phase α -Mo₂C en un arrangement orthorhombique. Cependant il est largement reporté que ce dernier peut également être considéré comme un arrangement hexagonal compact légèrement distordu. Les deux phases possèdent donc des configurations similaires, décrite comme suit (Figure 17) :

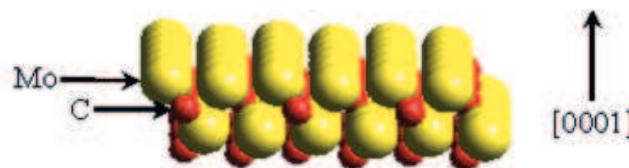


Figure 17 : Modèle atomique de la phase α -Mo₂C selon St Clair *et al.* ^[150]

Ce modèle décrit la structure comme une alternance de couches de molybdène et de carbone, dans lesquelles la coordination du molybdène est de trois atomes de carbone et celle du carbone de six atomes de molybdène. Ainsi, la terminaison de ces couches peut aussi bien être constituée d'atomes de molybdène uniquement ou de carbone uniquement. Dans le cas d'un bord métallique (bord-Mo), deux cas sont possibles :

- existence d'atomes de molybdène ayant une lacune de coordination ;
- existence d'atomes de molybdène ayant deux lacunes de coordination.

Dans le cas de la phase β -Mo₂C, les atomes sont dans le même arrangement, à une exception près : les atomes de carbone occupent la moitié des sites orthorhombiques vacants d'une couche de carbone et le reste occupe les sites de la seconde couche de carbone.

Cette phase β - Mo_2C est la phase possédant le caractère métallique le plus fort, elle est donc la plus adaptée dans le cas de processus électro-catalysés. En effet, la phase Mo_2C est considérée comme la phase la plus apte à stabiliser et activer les molécules adsorbées et à faciliter le transfert d'électrons entre elles.

4.3. Sulfure de molybdène MoS_2

Le modèle proposé en 1996 par Topsoe *et al.*^[151] concernant la structure des feuillets de MoS_2 est le modèle majoritairement accepté et relayé dans la littérature. Celle-ci est décrite comme un structure lamellaire formée par l'empilement de feuillets de MoS_2 dont la cohésion est assurée par des interactions de types Van der Waals. Chaque feuillet est composé d'une couche d'atomes de molybdène, intercalée entre deux couches d'atomes de soufre. La géométrie de ces feuillets dépend des conditions de sulfuration ($\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$) des précurseurs utilisés. En effet, dans le cas d'un mélange riche en H_2S ($\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2 = 500$), les feuillets adoptent une configuration triangulaire. Or, dans le cas d'une composition $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2 = 0,7$, c'est-à-dire la composition la plus communément utilisées, Lauritsen *et al.* montrent que les feuillets adoptent une configuration hexagonale (ou triangulaire tronquée), comme décrite Figure 18 :

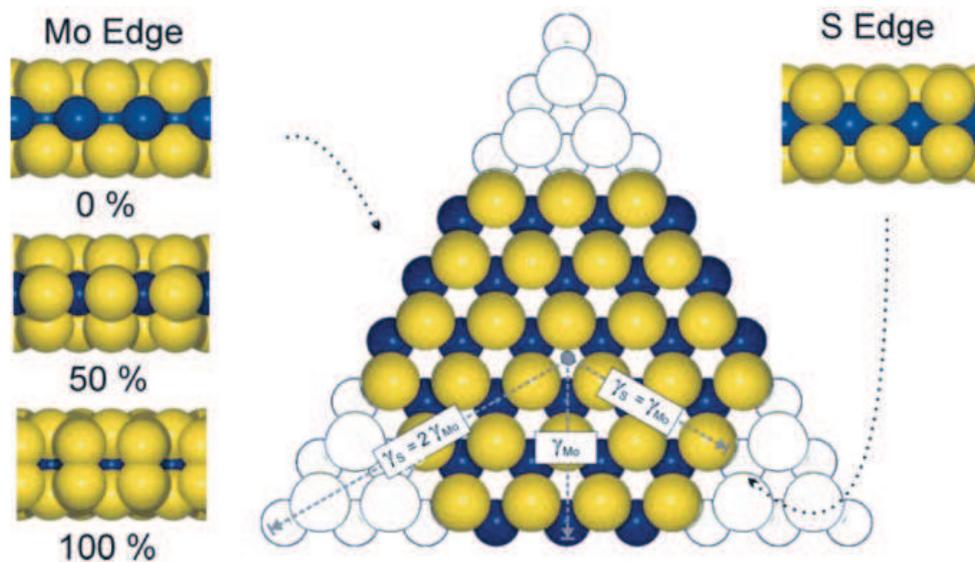


Figure 18. Modèle atomique d'un feuillet de MoS_2 , de structure hexagonale, selon Lauritsen *et al.*^[152]. (Boules jaunes : atomes de soufre ; boules bleues : atomes de molybdène).

Ces feuillets présentent deux types de bords différents : bord métallique (bord-Mo) et bords soufrés (bord-S) ; les deux types de bords présentant une stabilité comparable. Dans le cas des bords-S, chaque atome de molybdène est coordonné à six atomes de soufre. Dans le cas des bords-Mo chaque atome de molybdène est coordonné à quatre atomes de soufre. Les bords-Mo entièrement couvert de soufre (100 %) ou de monomères (50 %) sont supposés

jouer un rôle important lors de réactions d'HDS, comme source d'hydrogène (dans le cas de création de liaisons S-H en milieu réducteur) ^[153]. Les bords-Mo saturés en soufre (100 %) sont supposés avoir un rôle hydrogénant.

La structure rutile du molybdène dans la phase MoO₂, résulte en une coordination de 6 atomes d'oxygène par atome de molybdène. L'appairage des centres molybdène est également supposé à l'origine du caractère métallique de la structure. Dans le cas de la phase Mo₂C, l'arrangement hc résulte en une coordination de 3 atomes de carbone par atome de molybdène. Or la création de lacunes de coordination dans la phase β-Mo₂C confère au matériau un caractère métallique. Dans la phase MoS₂ chaque atome de molybdène est coordonné à 4 atomes de soufre et la réactivité est issue des bords-Mo, avec des sélectivités variant suivant le taux de recouvrement en soufre.

5. Conclusions et objectifs

Cette étude bibliographique a permis de mettre en valeur l'intérêt du reformage à sec du méthane. En effet, la méthanisation étant amenée à être plus amplement développée dans les prochaines années, il devient nécessaire de multiplier les voies de valorisation du biogaz et il semble qu'une voie tournée vers la production du gaz de synthèse soit d'un potentiel certain.

Le reformage du méthane par le dioxyde de carbone est une réaction amplement étudiée. Le point sur lequel le projet de recherche ici présenté diverge des procédés déjà en place est l'utilisation d'une charge différente puisque du soufre a été utilisé lors de la réaction. Le projet devra donc s'articuler autour du développement d'un catalyseur étant capable de fonctionner sur cette charge complexe.

Sur la question de la résistance des catalyseurs à la présence de soufre, la littérature fait légèrement défaut. En effet, les travaux accessibles offrent généralement des résultats prometteurs mais aucune solution concrète n'a jusqu'alors été présentée. En ce qui concerne le reformage du méthane, les contributions sont majoritairement tournées vers l'optimisation des catalyseurs à base de nickel. Cependant, du fait de la très faible résistance à la présence de soufre de ce métal, cette voie n'est pas la plus pertinente. En revanche, si l'on élargit l'étude à d'autres réactions similaires, d'autres phases actives montrent des résultats plus qu'encourageant. C'est notamment le cas des catalyseurs à base de molybdène, qui ont été

étudiés sous plusieurs formes : métallique Mo, oxyde MoO₃, sulfure MoS₂ ou encore carbure Mo₂C.

L'objectif de la thèse menée est d'investiguer les potentialités des phases molybdène pour le reformage à sec du biogaz dans les catalyseurs monométalliques et bimétalliques, l'accent étant mis à la fois sur la stabilité face au dépôt carboné et sur la résistance face à la présence d'H₂S dans le biogaz. En ce sens, l'intérêt est porté sur les phases molybdène réduite et sulfurée puisque ces deux formes se sont révélées bénéfiques, dans d'autres réactions, sur les deux verrous - carbone et soufre - qui sont visés par l'étude.

Ainsi, plusieurs aspects de ces catalyseurs à base de molybdène ont été étudiés. Le chapitre 2 regroupe l'ensemble des protocoles de synthèse, le détail des conditions physico-chimiques implémentées lors des caractérisations ainsi que les conditions et appareillages utilisés pour les tests catalytiques. Le chapitre 3 aborde l'étude des catalyseurs à base de molybdène en reformage à sec du méthane sous plusieurs formes : métallique et sulfurée ; et l'optimisation de la charge de Mo sur le support alumine Al₂O₃. Dans le chapitre 4, un criblage des possibilités de promotion est proposé, d'abord par des espèces métalliques (Ni, Co) puis par des oxydes (CeO₂, MgO). L'attention est ensuite portée sur le nickel dans le Chapitre 5, avec l'optimisation du rapport métal actif/promoteur. Puis dans le chapitre 6 nous proposons d'élargir l'optimisation des catalyseurs à base de molybdène avec l'étude de l'influence des supports ZrO₂, MgO, CeO₂, Charbon Actif, SiO₂, ou encore certains supports zéolitiques. Enfin, le chapitre 7 complète les travaux précédents en présentant les résultats de stabilité de ces catalyseurs en insistant sur la présence de soufre sous forme H₂S et ainsi que l'identification des mécanismes de désactivation.

En dernier lieu, une conclusion générale est tirée et dresse un récapitulatif des points traités ainsi que quelques pistes de perspective.

6. Références bibliographiques

- (1) Lauvergne, R.; Morin, P. Panorama énergies-climat http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Panorama_energie_climat_2015_complet_mis_a_jour_le_26_aout_2015.pdf.
- (2) Moletta, R. *La méthanisation*; 2011.
- (3) Tjaden, B.; Gandiglio, M.; Lanzini, A.; Santarelli, M.; J?rvinen, M. *Energy and Fuels* **2014**, *28*, 4216–4232.
- (4) Papadopoulou, C.; Matralis, H.; Verykios, X. In *Catalysis for Alternative Energy Generation*; 2012; pp. 29–57.
- (5) Ashrafi, M.; Pfeifer, C.; Pröll, T.; Hofbauer, H. *Energy and Fuels* **2008**, *22*, 4190–4195.
- (6) Bastide, G. **2015**, 1–19.
- (7) Devauchelle, E. Intérêt environnemental et bilan gaz à effet de serre des unités de méthanisation agricoles (SOLAGRO), 2013.
- (8) Fischer, F.; Tropsch, H. *Brennst. Chem* **1928**, *9*, 39–46.
- (9) A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, M. L. H. Green, P. D. F. V. *Nature* **1991**, *352*, 225–226.
- (10) Li, B.; Maruyama, K.; Nurunnabi, M.; Kunimori, K.; Tomishige, K. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *275*, 157–172.
- (11) Song, C.; Pan, W. *Catal. Today* **2004**, *98*, 463–484.
- (12) Lee, S. H.; Cho, W.; Ju, W. S.; Cho, B. H.; Lee, Y. C.; Baek, Y. S. *Catal. Today* **2003**, *87*, 133–137.
- (13) Cañete, B.; Gigola, C. E.; Brignole, N. B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 7103–7112.
- (14) Rostrup-Nielsen, J. R.; Sehested, J.; Noerskov, J. K. *ChemInform* **2003**, *34*, 65–139.
- (15) Bradford, M. C. J.; Vannice, M. a. *Catal. Rev.* **1999**, *41*, 1–42.
- (16) Burghaus, U. *Prog. Surf. Sci.* **2014**, *89*, 161–217.
- (17) Bradford, M. C. J.; Albert, M. V. *Appl. Catal. A Gen.* **1996**, *142*, 97–122.
- (18) Nikoo, M. K.; Amin, N. A. S. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 678–691.
- (19) Lavoie, J.-M. *Front. Chem.* **2014**, *2*, 1–17.
- (20) Gao, J.; Hou, Z.; Lou, H.; Zheng, X. In *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*; Elsevier, 2011; pp. 191–221.
- (21) Wang, S.; Lu, G. Q. M.; Millar, G. J. *Energy & Fuels* **1996**, *0624*, 896–904.
- (22) Benguerba, Y.; Dehimi, L.; Virginie, M.; Dumas, C.; Ernst, B. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2015**, 483–497.
- (23) Wehinger, G. D.; Eppinger, T.; Kraume, M. *Chemie Ing. Tech.* **2015**, n/a – n/a.
- (24) Serrano-Lotina, a.; Daza, L. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 4089–4094.
- (25) Mleczko; Malcus; Wurzel. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 4459–4465.
- (26) Effendi, A. *Catal. Today* **2002**, *77*, 181–189.
- (27) Chen, X.; Honda, K.; Zhang, Z.-G. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *288*, 86–97.
- (28) Prabhu, A. ; Radhakrishnan, R.; Ted Oyama, S. *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *183*, 241–252.
- (29) Rezaei, M.; Alavi, S. M.; Sahebdehfar, S.; Yan, Z.-F. *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 923–929.
- (30) Hou, Z.; Chen, P.; Fang, H.; Zheng, X.; Yashima, T. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 555–561.
- (31) Wang, B.; Yao, Y.; Jiang, M.; Li, Z.; Ma, X.; Qin, S.; Sun, Q. *J. Energy Chem.* **2014**, *23*, 35–42.
- (32) Rostrup-Nielsen, J. R. J.-H. B. H. CO₂-Reforming of methane over transition metals http://ac.els-cdn.com/S0021951783713126/1-s2.0-S0021951783713126-main.pdf?_tid=4ee30c64-6903-11e5-a1af-00000aab0f01&acdnat=1443790043_a505ec79bc6ee6f488843cc83f2b60d9 (accessed Oct 2, 2015).
- (33) Ruckenstein, E.; Hu, Y. H. *J. Catal.* **1996**, *238*, 230–238.
- (34) Castro Luna, A. E.; Iriarte, M. E. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *343*, 10–15.
- (35) Ma, Q.; Wang, D.; Wu, M.; Zhao, T.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N. *Fuel* **2013**, *108*, 430–438.
- (36) Xie, T.; Shi, L.; Zhang, J.; Zhang, D. *Chem. Commun. (Camb)*. **2014**, 10–13.

- (37) Misture, S. T.; McDevitt, K. M.; Glass, K. C.; Edwards, D. D.; Howe, J. Y.; Rector, K. D.; He, H.; Vogel, S. C. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 4565–4574.
- (38) Ewbank, J. L.; Kovarik, L.; Diallo, F. Z.; Sievers, C. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, 494, 57–67.
- (39) Yahi, N.; Menad, S.; Rodríguez-Ramos, I. *Green Process. Synth.* **2015**, 4, 479–486.
- (40) Courson, C. *Catal. Today* **2002**, 76, 75–86.
- (41) De Sousa, F. F.; de Sousa, H. S. a.; Oliveira, A. C.; Junior, M. C. C.; Ayala, A. P.; Barros, E. B.; Viana, B. C.; Filho, J. M.; Oliveira, A. C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 3201–3212.
- (42) Serrano-ruiz, J. C.; Dumesic, J. A. *Catalysis for Alternative Energy Generation*; 2012.
- (43) Bradford, M. C. J.; Albert Vannice, M. *Catal. Today* **1999**, 50, 87–96.
- (44) Alipour, Z.; Rezaei, M.; Meshkani, F. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**.
- (45) Laosiripojana, N.; Sutthisripok, W.; Assabumrungrat, S. *Chem. Eng. J.* **2005**, 112, 13–22.
- (46) Mehr, J. Y.; Jozani, K. J.; Pour, A. N.; Zamani, Y. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2002**, 75, 267–273.
- (47) Bitter, J. H.; Hally, W.; Seshan, K.; van Ommen, J. G.; Lercher, J. A. *Catal. Today* **1996**, 29, 349–353.
- (48) Therdthianwong, S.; Siangchin, C.; Therdthianwong, A. *Fuel Process. Technol.* **2007**, 9, 0–8.
- (49) Bellido, J. D. a.; De Souza, J. E.; M'Peko, J.-C.; Assaf, E. M. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, 358, 215–223.
- (50) Osojnik Črnivec, I. G.; Djinović, P.; Erjavec, B.; Pintar, A. *Chem. Eng. J.* **2012**, 207–208, 299–307.
- (51) Frontera, P.; Macario, A.; Aloise, A.; Antonucci, P. L.; Giordano, G.; Nagy, J. B. *Catal. Today* **2013**, 218–219, 18–29.
- (52) AL-FATESH, A. S. A.; FAKEEHA, A. H.; ABASAEED, A. E. *Chinese J. Catal.* **2011**, 32, 1604–1609.
- (53) Nagaraja, B. M.; Bulushev, D. a.; Beloshapkin, S.; Ross, J. R. H. *Catal. Today* **2011**, 178, 132–136.
- (54) Nandini, A.; Pant, K. K.; Dhingra, S. C. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, 290, 166–174.
- (55) Stagg-Williams, S. M.; Noronha, F. B.; Fendley, G.; Resasco, D. E. *J. Catal.* **2000**, 194, 240–249.
- (56) Pablo G. Schulz, Maria G. Gonzalez, Claudia E. Quincoces, C. E. G. *Ind. Eng. Chem.* **2005**, 44, 9020–9029.
- (57) Quincoces, C. E.; de Vargas, S. P.; Grange, P.; González, M. G. *Mater. Lett.* **2002**, 56, 698–704.
- (58) Xiao, T.; Suhartanto, T.; York, A. P. E.; Sloan, J.; Green, M. L. H. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, 253, 225–235.
- (59) Aksoylu, A. E.; Mısırlı, Z.; Önsan, Z. İ. *Appl. Catal. A Gen.* **1998**, 168, 385–397.
- (60) Arbag, H.; Yasyerli, S.; Yasyerli, N.; Dogu, T.; Dogu, G. *Top. Catal.* **2013**, 56, 1695–1707.
- (61) Araujo, G. C. De; Lima, S. M. De; Assaf, J. M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G.; do Carmo Rangel, M. *Catal. Today* **2008**, 133–135, 129–135.
- (62) San José-Alonso, D.; Illán-Gómez, M. J.; Román-Martínez, M. C. *Catal. Today* **2011**, 176, 187–190.
- (63) Ibrahim, A. A.; Fakeeha, A. H.; Al-Fatesh, A. S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, 39, 1680–1687.
- (64) Aw, M. S.; Osojnik Črnivec, I. G.; Pintar, A. *Catal. Commun.* **2014**, 52, 10–15.
- (65) Faria, E. C.; Neto, R. C. R.; Colman, R. C.; Noronha, F. B. *Catal. Today* **2014**, 228, 138–144.
- (66) Osaki, T.; Horiuchi, T.; Suzuki, K.; Mori, T. *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, 155, 229–238.
- (67) Osaki, T.; Taturu, H.; Kenji, S.; Toshiaki, M. *Catal. Letters* **1995**, 35, 39–43.
- (68) Ruckenstein, E.; Hu, Y. H. *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, 154, 185–205.
- (69) Deutschmann, O.; Knözinger, H.; Kochloefl, K.; Turek, T. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* **2009**, 1, 2–110.
- (70) Carvalho, D. C.; de Souza, H. S. A.; Filho, J. M.; Oliveira, A. C.; Campos, A.; Milet, É. R. C.; de Sousa, F. F.; Padron-Hernandez, E.; Oliveira, A. C. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, 473, 132–145.
- (71) Pakhare, D.; Spivey, J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, -.
- (72) Reimerink, W. M. T. M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 120, 751–769.

- (73) Jüntgen, H. *Fuel* **1986**, *65*, 1436–1446.
- (74) Datye, A. K.; Xu, Q.; Kharas, K. C.; McCarty, J. M. *Catal. Today* **2006**, *111*, 59–67.
- (75) Zhang, Q.; Wang, M.; Zhang, T.; Wang, Y.; Tang, X.; Ning, P. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 94016–94024.
- (76) Das, S.; Thakur, S.; Bag, A.; Gupta, M. S.; Mondal, P.; Bordoloi, A. *J. Catal.* **2015**, *330*, 46–60.
- (77) Du, X.; Zhang, D.; Shi, L.; Gao, R.; Zhang, J. *Nanoscale* **2013**, *5*, 2659–2663.
- (78) Shen, W.; Momoi, H.; Komatsubara, K.; Saito, T.; Yoshida, A.; Naito, S. *Catal. Today* **2011**, *171*, 150–155.
- (79) García-Diéguez, M.; Pieta, I. S.; Herrera, M. C.; Larrubia, M. A.; Alemany, L. J. *J. Catal.* **2010**, *270*, 136–145.
- (80) Shi, C.; Zhang, S.; Li, X.; Zhang, A.; Shi, M.; Zhu, Y.; Qiu, J.; Au, C. *Catal. Today* **2014**, *233*, 46–52.
- (81) De Sousa, F. F.; de Sousa, H. S. A.; Oliveira, A. C.; Junior, M. C. C.; Ayala, A. P.; Barros, E. B.; Viana, B. C.; Filho, J. M.; Oliveira, A. C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 3201–3212.
- (82) Pinheiro, A. L.; Pinheiro, A. N.; Valentini, A.; Filho, J. M.; Sousa, F. F. De; Sousa, J. R. De; Rocha, M. D. G. C.; Bargiela, P.; Oliveira, A. C. *Catal. Commun.* **2009**, *11*, 11–14.
- (83) Gould, T. D.; Izar, A.; Weimer, A. W.; Falconer, J. L.; Medlin, J. W. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2714–2717.
- (84) Han, J. W.; Kim, C.; Park, J. S.; Lee, H. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 451–456.
- (85) Zhao, X.; Li, H.; Zhang, J.; Shi, L.; Zhang, D. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**.
- (86) Dacquin, J.-P.; Sellam, D.; Batiot-Dupeyrat, C.; Tougerti, A.; Duprez, D.; Royer, S. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 631–637.
- (87) Gronchi, P.; Fumagalli, D.; Rosso, R. Del; Centola, P. **1996**, *47*, 227–234.
- (88) Rostrup-Nielsen, J. R. *Catal. Today* **1993**, *18*, 305–324.
- (89) Németh, M.; Schay, Z.; Srankó, D.; Károlyi, J.; Sáfrán, G.; Sajó, I.; Horváth, A. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *504*, 608–620.
- (90) Wang, H.; Liu, Y.; Wang, L.; Qin, Y. N. *Chem. Eng. J.* **2008**, *145*, 25–31.
- (91) Trimm, D. L. *Catal. Today* **1997**, *37*, 233–238.
- (92) Rostrup-Nielsen, J. R. *Catal. Today* **1997**, *37*, 225–232.
- (93) Snoeck, J.-W.; Froment, G. F.; Fowles, M. *J. Catal.* **1997**, *169*, 240–249.
- (94) Snoeck, J.-W.; Froment, G. F.; Fowles, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 3548–3556.
- (95) Snoeck, J.-W.; Froment, G. F.; Fowles, M. *J. Catal.* **1997**, *169*, 250–262.
- (96) De Miguel, S. R.; Vilella, I. M. J.; Maina, S. P.; San José-Alonso, D.; Román-Martínez, M. C.; Illán-Gómez, M. J. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *435-436*, 10–18.
- (97) Arkatova, L. A. *Catal. Today* **2010**, *157*, 170–176.
- (98) De Sousa, H. S. A.; da Silva, A. N.; Castro, A. J. R.; Campos, A.; Filho, J. M.; Oliveira, A. C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 12281–12291.
- (99) Wu, H.; Pantaleo, G.; La Parola, V.; Venezia, A. M.; Collard, X.; Aprile, C.; Liotta, L. F. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *156-157*, 350–361.
- (100) Osojnik Črnivec, I. G.; Djinović, P.; Erjavec, B.; Pintar, A. *Chem. Eng. J.* **2012**, *207-208*, 299–307.
- (101) Djinović, P.; Črnivec, I. G. O.; Pintar, A. *Catal. Today* **2015**.
- (102) Dai, C.; Zhang, S.; Zhang, A.; Song, C.; Shi, C.; Guo, X. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 1–8.
- (103) Zhang, J.; Li, F. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *176-177*, 513–521.
- (104) Luengnaruemitchai, A.; Kaengsilalai, A. *Chem. Eng. J.* **2008**, *144*, 96–102.
- (105) Pinheiro, A. N.; Valentini, A.; Sasaki, J. M.; Oliveira, A. C. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *355*, 156–168.
- (106) Quek, X.-Y.; Liu, D.; Cheo, W. N. E.; Wang, H.; Chen, Y.; Yang, Y. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *95*, 374–382.
- (107) Estephane, J.; Aouad, S.; Hany, S.; El Khoury, B.; Gennequin, C.; El Zakhem, H.; El Nakat, J.; Aboukaïs, A.; Abi Aad, E. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 9201–9208.
- (108) Fang, X.; Peng, C.; Peng, H.; Liu, W.; Xu, X.; Wang, X.; Li, C.; Zhou, W. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3753–3762.

- (109) Wang, F.; Xu, L.; Zhang, J.; Zhao, Y.; Li, H.; Li, H. X.; Wu, K.; Xu, G. Q.; Chen, W. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *180*, 511–520.
- (110) Gao, X.; Liu, H.; Hidajat, K.; Kawi, S. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 4188–4196.
- (111) Mancino, G.; Cimino, S.; Lisi, L. *Catal. Today* **2015**.
- (112) Erdöhelyi, A.; Szailer, T.; Novak, E. *Fuel Chem. Div. Prepr.* **2002**, *47*, 286–288.
- (113) Jablonski, W. S.; Villano, S. M.; Dean, A. M. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *502*, 399–409.
- (114) DENBESTEN, I. *J. Catal.* **1962**, *1*, 93–102.
- (115) Bartholomew, C. H.; Agrawal, P. K.; Katzer, J. R. *Adv. Catal.* **1982**, *31*, 135–242.
- (116) Marécot, P.; Paraiso, E.; Dumas, J. M.; Barbier, J. *Appl. Catal. A Gen.* **1992**, *80*, 89–97.
- (117) ROSTRUPNIELSEN, J. *J. Catal.* **1968**, *11*, 220–227.
- (118) Oudar, J. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1980**, *22*, 171–195.
- (119) Rostrup-Nielsen, J. B. H. and J. *Handb. Fuel Cells Fundam. Technol. Appl.* **2009**, *6*, 957–970.
- (120) Janssen, F. J. G.; Santen, R. A. Van. *Environmental Catalysis*; 1999.
- (121) Moud, P. H.; Andersson, K. J.; Lanza, R.; Engvall, K. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *190*, 137–146.
- (122) Saha, B.; Khan, A.; Ibrahim, H.; Idem, R. *Fuel* **2014**, *120*, 202–217.
- (123) Genoveva Zimicz, M.; Reznik, B. A.; Larrondo, S. A. *Fuel* **2014**.
- (124) Postole, G.; Bosselet, F.; Bergeret, G.; Prakash, S.; Gélin, P. *J. Catal.* **2014**, *316*, 149–163.
- (125) Kaddouri, A.; Béguin, B. *Catal. Commun.* **2014**, *46*, 22–27.
- (126) LU, Y.; CHEN, J.; LIU, Y.; XUE, Q.; HE, M. *J. Catal.* **2008**, *254*, 39–48.
- (127) Laosiripojana, N.; Charojrochkul, S.; Kim-Lohsoontorn, P.; Assabumrungrat, S. *J. Catal.* **2010**, *276*, 6–15.
- (128) Pritchard, M. L.; McCauley, R. L.; Gallaher, B. N.; Thomson, W. J. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *275*, 213–220.
- (129) Lin, C.; Wang, H.; Li, Z.; Wang, B.; Ma, X.; Qin, S.; Sun, Q. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2013**, *7*, 88–94.
- (130) Wang, H.; Li, Z.; Wang, E.; Lin, C.; Shang, Y.; Ding, G.; Ma, X.; Qin, S.; Sun, Q. *J. Nat. Gas Chem.* **2012**, *21*, 776.
- (131) Jiang, M.; Wang, B.; Lv, J.; Wang, H.; Li, Z.; Ma, X.; Qin, S.; Sun, Q. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *466*, 224–232.
- (132) Yuan, C.; Yao, N.; Wang, X.; Wang, J.; Lv, D.; Li, X. *Chem. Eng. J.* **2015**, *260*, 1–10.
- (133) Woo, H. C.; Kirn, Y. G.; Nam, I. S.; Chung, J. S.; Lee, J. S. *Catal. Letters* **1993**, *20*, 221–229.
- (134) Liu, C.; Virginie, M.; Griboval-Constant, A.; Khodakov, A. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *504*, 565–575.
- (135) Jung, S. Y.; Ju, D. G.; Lim, E. J.; Lee, S. C.; Hwang, B. W.; Kim, J. C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 13412–13422.
- (136) Mayne, J. M.; Dahlberg, K. A.; Westrich, T. A.; Tadd, A. R.; Schwank, J. W. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *400*, 203–214.
- (137) Lausche, A. C.; Schaidle, J. A.; Thompson, L. T. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *401*, 29–36.
- (138) Schuit, G. C. a; Gates, B. C. *AIChE J.* **1973**, *19*, 417–438.
- (139) Massoth, F. E. *Characterization of Molybdena Catalysts*; 1979; Vol. 27.
- (140) OKAMOTO, Y. *J. Catal.* **1980**, *65*, 448–460.
- (141) Giordano, N.; Bart, J. C. J.; Vaghi, A.; Martinotti, G.; Castellan, A. *J. Catal.* **1975**, *36*, 81–92.
- (142) Hagenbach, G.; Courty, P.; Delmon, B. *J. Catal.* **1971**, *23*, 295–300.
- (143) Katrib, a.; Leflaive, P.; Hilaire, L.; Maire, G. *Catal. Letters* **1996**, *38*, 95–99.
- (144) Magneli, a.; Andersson, G. On the MoO₂ Structure Type. *Acta Chemica Scandinavica*, 1955, *9*, 1378–1381.
- (145) Tokarz-Sobieraj, R.; Gryboś, R.; Witko, M. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *391*, 137–143.
- (146) Goodenough, J. B. *Prog. Solid State Chem.* **1971**, *5*, 145–399.
- (147) Scanlon, D. O.; Watson, G. W.; Payne, D. J.; Atkinson, G. R.; Egdel, R. G.; Law, D. S. L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4636–4645.
- (148) Levy, R. B.; Boudart, M. *Science (80-)*. **1973**, *181*, 547.
- (149) Politi, J. R. D. S.; Viñes, F.; Rodriguez, J. a; Illas, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 12617–12625.

- (150) St Clair, T. P.; Ted Oyama, S.; Cox, D. F.; Otani, S.; Ishizawa, Y.; Lo, R.-L.; Fukui, K.; Iwasawa, Y. *Surf. Sci.* **1999**, *426*, 187–198.
- (151) Topsoe, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E. *Catal. Technol.* **1996**, *11*, 1–269.
- (152) Lauritsen, J. V.; Bollinger, M. V.; Lægsgaard, E.; Jacobsen, K. W.; Nørskov, J. K.; Clausen, B. S.; Topsøe, H.; Besenbacher, F. *J. Catal.* **2004**, *221*, 510–522.
- (153) Afanasiev, P. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, *11*, 159–182.

CHAPITRE 2

Techniques de caractérisation et protocoles expérimentaux

1. Introduction

Le présent chapitre vise à exposer l'ensemble des protocoles expérimentaux utilisés pour la synthèse des catalyseurs étudiés. De plus, les techniques de caractérisations sont également décrites, avec d'abord une présentation théorique puis le détail des conditions utilisées lors de l'analyse des catalyseurs. Enfin, les bâtis catalytiques utilisés sont présentés ainsi que les conditions opératoires appliquées lors des traitements de réduction ou de sulfuration, et des tests catalytiques et enfin les techniques d'analyses lors des tests sont également décrites..

2. Synthèse de catalyseurs

2.1. Supports

Lors de la synthèse des catalyseurs, des supports commerciaux ont été utilisés mais également des supports synthétisés. La synthèse de ces supports est décrite ci-après.

2.1.1. Supports commerciaux

2.1.1.1. Alumine et silice

L'alumine Al_2O_3 utilisée comme support dans cette étude est une alumine commerciale Puralox qui est, préalablement à toute utilisation, tamisée afin d'obtenir une granulométrie comprise entre 160 et 250 μm . Cette gamme a été choisie de façon raisonnée : une taille de grains suffisamment petite pour optimiser la surface de contact et donc réduire d'éventuelles limitations diffusionnelles, tout en ne causant pas une perte de charge trop importante dans le réacteur. Le second support commercial utilisé est la silice de référence Sasol SIRAL 1.

2.1.1.2. Zéolithe HY

La zéolithe qui est utilisée en tant que support est issue d'une zéolithe commerciale NaY. Celle-ci avant d'être utilisée subit un échange ionique afin de l'acidifier. Ainsi, 5 g de NaY sont mis en contact avec 50 mL de solution de nitrate d'ammonium (1 mol.L^{-1}), à 70 °C pendant 4 h. Le solide est ensuite filtré. Cette opération est répétée 3 fois puis le solide est lavé et séché à 80 °C pendant 12 h à l'étuve. Le support est ensuite calciné suivant le

programme suivant (Figure 1), c'est-à-dire une rampe de température de 2 °C/min jusqu'à 600 °C et un palier de 4 h à cette température, sous flux d'air :

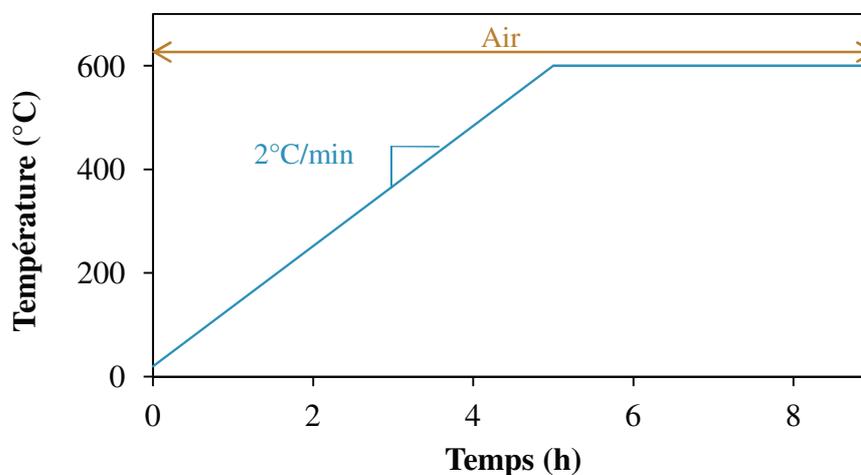


Figure 1 : Programme de calcination appliqué pour la synthèse des supports

2.1.1.3. Charbon actif

Le charbon actif utilisé est lui aussi un support commercial : l'acticarbonne de la marque Ceca S.A. référencé 40036. Celui-ci est préalablement lavé à l'acide puis par une base afin d'éliminer toutes les impuretés (cendres, silice et minéraux). Pour cela, le support est mis au contact d'une solution d'acide nitrique diluée, à 50 °C pendant 1 h, puis séché à l'étuve à 80 °C pendant 12 h. La même procédure est appliquée après un lavage dans une solution diluée d'hydroxyde de sodium. Le support est ensuite séché à 80 °C puis calciné suivant la même procédure que précédemment (Figure 1) : rampe de 2 °C/min a été appliquée jusqu'à 600 °C ainsi qu'un palier de 4 h à cette température, sous flux d'azote.

2.1.2. Synthèses de supports par calcination de précurseurs

Les supports oxydes de zirconium ZrO_2 et oxyde de cérium CeO_2 sont synthétisés par calcination de précurseurs nitrates. Ainsi, les précurseurs $ZrO(NO_3)_2$ ou $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, contenus dans un creuset sont placés dans un four à moufle. La calcination suivant le même programme de température que précédemment est appliqué (Figure 1), soit une rampe de 2 °C/min jusqu'à 600 °C et un palier de 4 h à cette température, sous flux d'air. Celle-ci

permet l'élimination des composés nitrates et la transformation des précurseurs en oxydes ZrO_2 et CeO_2 .

2.1.3. Synthèses de supports par précipitation

2.1.3.1. Synthèse des oxydes mixtes

Les oxydes mixtes utilisés en tant que support sont synthétisés par co-précipitation suivant le protocole de Kozlowski *et al.*^[1]. Dans un bécher de 1 L, les précurseurs nitrates $ZrO(NO_3)_2$ et $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sont dissouts dans environ 250 mL d'eau. La quantité des précurseurs introduite est telle qu'elle mène à l'obtention de précipités de composition :

- $MgO:ZrO_2 = 1:1$
- $MgO:ZrO_2 = 4:1$

Le mélange est chauffé à $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ et l'agitation fixée à 500 tr/min.

L'ammoniaque est ensuite ajouté goutte à goutte jusqu'à $\text{pH} = 11$, et l'agitation et le chauffage sont maintenus pendant 2 h de façon à laisser le co-précipité mûrir.

Le solide est ensuite filtré et lavé à l'eau jusqu'à pH neutre et enfin mis à l'étuve à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant la nuit. La calcination a lieu dans les mêmes conditions que précédemment (Figure 1) : une rampe de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $600\text{ }^\circ\text{C}$ et un palier de 4 h à cette température, sous flux d'air.

2.1.3.2. Synthèse de Al-MCM41

Le support Al-MCM41 est également synthétisé par précipitation suivant un protocole inspiré de Matsumoto *et al.*^[2]. 0,30 g de $NaAl_2O_3$, 2,4 g de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) et 10,5 mL de NH_4OH sont ajoutés à 120 mL d'eau distillée. Parallèlement, 10 g d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) sont placés dans une ampoule de coulée. Le TEOS est ensuite ajouté au mélange goutte à goutte sur une durée d'approximativement 15 min, sous agitation. Cette agitation est ensuite maintenue durant 30 min, jusqu'à précipitation complète.

Le solide est ensuite filtré, lavé et séché à 100 °C pendant 12 h à l'étuve. Il est ensuite calciné à 600 °C, suivant le programme précédemment décrit (Figure 1).

2.1.4. Caractéristiques des supports utilisés

Les propriétés texturales des supports avant imprégnation sont résumées dans le Tableau 1 :

Tableau 1 : Propriétés texturales des supports utilisés.

Support	S_{BET} (m ² /g)	Volume Poreux Total (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (Å)
Al ₂ O ₃	144	0,4	57
ZrO ₂	89	1	13
SiO ₂	301	1	84
Charbon actif	794	1	12
CeO ₂	-	-	-
MgO:ZrO ₂ (1:1)	39	1	50
MgO:ZrO ₂ (4:1)	48	1	36
Al-MCM41	997	1	12
HY	655	1	21

2.2. Synthèse des catalyseurs par imprégnation à sec

Les catalyseurs à base de molybdène, promus par différentes espèces telles que le nickel, le cobalt, le plomb ou des oxydes de cérium ou magnésium sont synthétisés par la méthode d'imprégnation à sec.

Premièrement, une solution aqueuse est préparée dans laquelle la masse exacte de précurseur de métal est dissoute de façon à obtenir la proportion voulue de métal dans le catalyseur final, en utilisant un volume d'eau correspondant au volume poreux du support. Le précurseur de molybdène utilisé est l'heptamolybdate d'ammonium (HMA) (NH₄)₆Mo₇O₂₄, 4H₂O.

Dans le cas des catalyseurs promus au nickel, cobalt et magnésium, la masse exacte de précurseur de promoteur est ajoutée à cette solution pour obtenir le taux de promotion désiré. Ainsi l'imprégnation du molybdène et du promoteur est faite conjointement, par

co-imprégnation. Les précurseurs utilisés sont $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Une fois la solution d'imprégnation réalisée, celle-ci est ajoutée goutte à goutte au support choisi. L'eau est ensuite évaporée par séchage à 100 °C pendant 12 h à l'étuve. Enfin, dans le but de retirer les molécules organiques telles que les nitrates, le catalyseur est soumis à une étape de calcination suivant la même procédure que décrit précédemment (Figure 1), à 600 °C pendant 4 h.

Dans le cas de la promotion au cérium ou au plomb, les catalyseurs sont synthétisés par imprégnations successives, puisque les deux sels ne sont pas solubles conjointement. Les supports sont d'abord imprégnés par une solution d'HMA, puis séchés à 100 °C pendant 12 h, avant d'être de nouveau imprégnés par une solution de nitrate de promoteur et séchés à 100 °C pendant 12 h. Les précurseurs de promoteurs utilisés sont $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Enfin le catalyseur est calciné suivant la procédure précédente, à 600 °C pendant 4 h (Figure 1).

3. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

3.1. Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)

Le principe de cette technique d'analyse réside dans l'ionisation d'un échantillon au moyen d'un plasma, généralement d'argon, dont la température de flamme peut aller jusqu'à 8000 °C. Ainsi, l'échantillon doit au préalable être traité pour être introduit dans le plasma sous forme finement divisée ($< \mu\text{m}$). Dans le cas d'échantillons solides, comme c'est le cas pour les catalyseurs, un traitement par minéralisation par voie humide est fréquemment employé. Le catalyseur doit alors être dissout dans un acide et c'est cette solution qui est injectée dans le plasma sous forme d'aérosol. Les atomes sont ensuite dirigés vers l'analyseur qui peut être de type spectromètre de masse ou spectromètre d'émission. Pour ce dernier, l'énergie du photon émis lors du retour de l'atome à l'état fondamental est caractéristique de l'élément analysé. La recherche d'un élément se fait donc par analyse de la lumière émise par le plasma à travers un mono ou polychromateur. Pour ce type d'analyseur, il est important de noter que l'intensité de la lumière émise est quantitative de la quantité dudit élément et peut être comparée à des étalons de concentration connue.

Les analyses quantitatives présentées dans les chapitres suivants, ont été réalisées au moyen d'un spectroscope à plasma à couplage inductif à émission optique ICP-OES 720-ES (Agilent) à détection CCD simultanée. Les échantillons ont été préparés en dissolvant 10 mg de poudre sèche et broyée dans 0,25 mL d'acide fluorhydrique concentré et 1 mL d'eau régale (HCl et HNO₃).

Toutes les solutions ont été mises sous agitation et le volume a été ajusté à 50 mL avec de l'eau ultra pure avant analyse. La détermination quantitative de la composition des échantillons a été réalisée grâce à des solutions standard certifiées. Enfin, le logiciel ICP Expert TM (version 2.0.4) a permis le calcul de la concentration de chaque élément dans les échantillons.

3.2. Physisorption d'azote

L'existence à la surface des catalyseurs de cavités, lacunes ou pores peut être résumée sous le terme de porosité. Cette porosité peut jouer un rôle fort dans la réactivité d'un matériau en modifiant la répartition des espèces métalliques accessibles, en influant sur le trajet des molécules réactives ou encore sur les transferts de masse et de chaleur au sein des grains de catalyseur. La méso porosité et la morphologie d'un catalyseur sont des composantes définissant sa *texture* et il convient de la caractériser précisément^[3]. De façon générale, elle peut être définie en quatre points. Premièrement la surface spécifique, représentant la surface accessible rapportée par unité de masse. Ensuite le volume poreux total, puis la forme des pores ainsi que la distribution de la taille de ceux-ci peuvent être décrits. Toutes ces informations sont accessibles à partir d'isothermes, obtenus lors d'analyse par physisorption d'azote.

La mise en contact d'un gaz et d'un solide mène à la formation d'équilibres et à la mise en place de forces d'attraction qui peuvent être de différentes natures : physique ou chimique. Lors de l'analyse par physisorption d'azote, seules les liaisons physiques interviennent. La quantité V de gaz adsorbé dépend directement de la pression d'équilibre P , de la température et de la nature du gaz utilisé. En général les conditions de température et de pression étant les conditions normales (0 °C, 760 mmHg) et l'adsorbat un gaz à température inférieure à sa température critique, on peut écrire l'équation (1) :

$$V = f \left(\frac{p}{p_0} \right)_{T, \text{gaz}, \text{solide}} \quad (1)$$

Où p_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat. Ainsi, la courbe tracée est le report du volume adsorbé pour chaque p/p_0 considéré, et forme l'isotherme *d'adsorption*. Lors du report du volume durant la diminution des valeurs de p/p_0 , l'isotherme *de désorption* est tracé. Dans la majeure partie des cas, les deux isothermes ne correspondent pas, dû à un phénomène *d'hystérésis*. La description de la forme des isothermes ainsi que de l'hystérèse permet d'accéder aux propriétés texturales du catalyseur étudié.

Les surfaces spécifiques ont été déterminées par physisorption d'azote réalisée à $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ sur environ 0,5 g ayant préalablement subi un dégazage à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sous vide pendant 2 h. L'analyse a été réalisée sur un appareil TriStarII Plus de Micrometrics. Pour toutes les mesures, la théorie de Brunett-Hemmett-Teller (BET) a été appliquée pour calculer les aires spécifiques, S_{BET} . En parallèle, la distribution des pores a été obtenue à partir des isothermes en appliquant la théorie Barret-Joyner-Halenda (BJH). Les branches de désorption ont été utilisées pour calculer la surface spécifique, le volume poreux total (VPT) et la distribution des pores (d_{pores}) de chaque catalyseur.

Dans suite de l'étude, la distribution des pores est décrite selon la nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) sur la classification des pores selon le diamètre : micropores pour $d_{\text{pores}} < 2\text{nm}$, mesopores pour $2 \text{ nm} < d_{\text{pores}} < 50\text{nm}$ et macropores pour $d_{\text{pores}} > 50\text{nm}$.

3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Les cristaux peuvent être décrits comme des arrangements d'atomes, d'ions ou molécules se répétant de façon périodique suivant les trois dimensions. Ils peuvent ainsi diffracter les rayons dont la longueur d'onde est proche de la distance séparant les motifs se répétant. C'est le cas des rayons X, qui peuvent de ce fait être utilisés pour décrire la structure de tels cristaux ^[4-6]. En effet, le chauffage électrique d'un filament, généralement en tungstène, lui arrache ses électrons qui sont ensuite accélérés afin de bombarder une anode, généralement en cuivre dans le cas de l'étude de poudres. Cette anode réémet à son tour les rayons X.

Permettant de lier l'angle d'incidence du faisceau de rayons X (θ) aux informations structurales des solides étudiés, la loi de Bragg est établie (2) :

$$2d\sin\theta = p\lambda \quad (2)$$

Dans cette équation, d est la distance entre les plans réticulaires (reliant les éléments périodiquement répétés), p l'ordre de réflexion (entier) et λ la longueur d'onde du rayon incident.

Ensuite, l'intensité du signal obtenue pour chaque angle 2θ appliqué est représentative des atomes et de leur position dans la structure. Ainsi, le diffractogramme obtenu permet l'identification des structures, généralement par comparaison avec une base de données spectrales.

L'acquisition du profil DRX se fait au moyen d'un diffractomètre dont le fonctionnement est présenté schématiquement ci-après (Figure 2) :

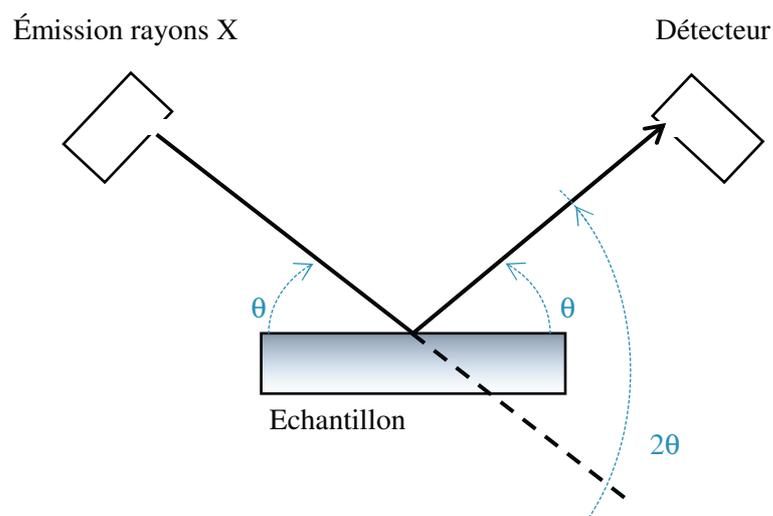


Figure 2 : Schéma d'un diffractomètre à rayon X

La diffraction des rayons X permet donc d'accéder à un grand nombre d'informations variées telles que le nombre et la composition chimique des phases présentes, le taux de cristallinité d'un échantillon, la taille des paramètres de maille, ou encore la taille des cristallites.

Dans cette étude, la diffraction des rayons X a été utilisée pour déterminer la composition des catalyseurs en termes de phases cristallines, ainsi que la taille moyenne des cristallites de chaque phase. Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance en configuration Bragg-Brentano. Les données ont été enregistrées pour des angles 2θ allant de 10 à 80° , avec un pas $2\theta = 0,02^\circ$ à partir d'une source Cu K_α ($\lambda = 1,54$ nm).

Les phases présentes au sein de nos catalyseurs synthétisés et calcinés ont été identifiées au moyen des fiches JCPDS répertoriées dans le Tableau 2 :

Tableau 2 : Fiches JCPDS des phases identifiées par DRX

Phase	Fiche JCPDS
Al_2O_3	01-075-0921
$NiAl_2O_4$	00-010-0339
$Al_2(MoO_4)_3$	01-084-1652
$CoMoO_4$	00-021-0868
$PbMoO_4$	00-044-1486
$Ce_2(MoO_4)_3$	01-076-1040
$NiMoO_4$	04-008-9796
$ZrMoO_4$	04-011-1440
$MgMoO_4$	01-072-2153
CeO_2	00-043-1002
ZrO_2	00-049-1642
MoO_2	00-032-0671
MoO_3	01-085-2405
NiO	03-065-2901

La taille moyenne des cristallites a été calculée en appliquant l'équation de Debye-Scherrer (3) au maximum de la largeur à mi-hauteur (FWMH) pour les pics les plus intenses et ne se chevauchant pas.

$$d_{cristallites} = \frac{K \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Dans cette équation, d est la taille des cristallites considérées, K un facteur de forme, λ la longueur d'onde du rayon incident, β la largeur à mi-hauteur et θ l'angle de Bragg.

En ce qui concerne les analyses in situ à haute température (HTXRD), elles ont été réalisées afin de connaître l'état structural du catalyseur après réduction et donc au début du test catalytique. Ainsi, le catalyseur a été soumis au programme de température décrit Figure 3. La température est augmentée jusqu'à 650 °C (rampe de 2 °C/min) sous atmosphère réductrice (3 vol% H₂ dans N₂), de la même manière que lors d'un prétraitement par réduction. La température est maintenue durant 10 h avant un retour à température ambiante sous flux d'azote. L'enregistrement des spectres est indiqué sur la figure par des marqueurs fléchés, soit à T_{ambiante}, 600 °C, 650 °C après 10 h de réduction et après retour à T_{ambiante}.

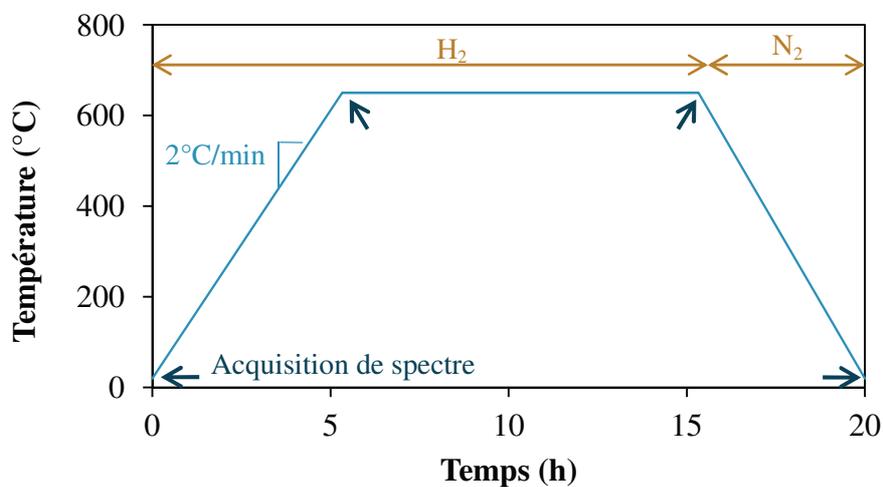
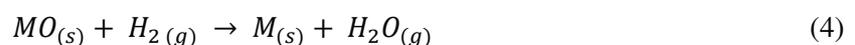


Figure 3 : Profil de température des analyses DRX in-situ

3.4. Réduction programmée en température (RPT- H₂)

La technique de réduction programmée en température repose sur la propriété des oxydes de métaux de transition à posséder deux ou plusieurs degrés d'oxydation possibles, alors que d'autres oxydes s'avèrent presque complètement irréductibles. La force de la réductibilité de chaque oxyde est quantifiable via l'équation de réaction suivante (4) où M est un métal :



Ainsi, une augmentation progressive de la température, sous flux d'une atmosphère réductrice de teneur connue en H₂, conduit à la réduction graduée d'une masse précise de matériau catalytique.

Le système est constitué d'un réacteur tubulaire en forme de U chargé par le catalyseur à étudier^[7]. Un thermocouple est placé au niveau du solide afin de mesurer la température exacte dans la zone de réduction. Le gaz sortant est analysé généralement par un détecteur TCD permettant de connaître directement la proportion d'hydrogène. L'intensité du signal aux différentes températures permet de tracer le profil de RPT du solide. L'analyse des pics, à la fois quantitative et qualitative, permet de calculer la réductibilité du catalyseur, et d'identifier les différentes étapes de réduction de l'oxydes.

Les analyses de réduction programmée en température ont été réalisées sur un appareil AutoChemII 2920 de Micrometrics. Durant l'analyse, une masse connue d'échantillon est soumise à un flux de 50 mL/min de 5 vol% H₂/N₂. La consommation d'hydrogène est suivie pendant l'augmentation de température jusqu'à 1000 °C (rampe 5 °C/min) par un détecteur TCD. L'eau formée est piégée par de l'azote liquide avant d'atteindre le détecteur.

3.5. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X est une technique permettant la description de la surface des matériaux, sur une profondeur allant de 3 à 10 nm^[8-10]. Le spectre de détection est assez large et tous les éléments peuvent être détectés à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium.

L'échantillon à analyser est bombardé par un rayonnement de photons X qui ionise les atomes de surface par effet photoélectrique. Une partie de l'énergie du rayonnement est alors perdue dans la rupture de la liaison (énergie de liaison E_L) et le reste est cédé à l'électron arraché sous forme d'énergie cinétique (E_C). C'est cette énergie cinétique qui est enregistrée. Si l'on considère que l'énergie du rayon incident est $h\nu$, il est alors possible de déterminer l'énergie de liaison selon la relation (4) :

$$h\nu = E_C + E_L \quad (4)$$

Cette énergie de liaison est caractéristique de l'atome considéré mais également de son degré d'oxydation, du type de liaison dans lequel il est engagé, sa stoechiométrie ou encore sa concentration. Ainsi, en traçant le nombre de photoélectrons en fonction de leur énergie de liaison il est tout à fait possible de remonter aux informations de surface de l'échantillon.

Les mesures de Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X ont été réalisées pour connaître la nature des phases présente dans nos catalyseurs synthétisés, ainsi que leur abondance relative, en s'appuyant sur l'état d'oxydation de chaque espèce. Les catalyseurs sulfurés ex-situ sont introduits en boîte à gants sous atmosphère d'argon afin d'éviter la ré-oxxydation de la phase soufrée. Les échantillons broyés sont collés sur un adhésif en indium scotché au porte échantillon. Celui-ci est ensuite transféré dans la chambre d'introduction du spectromètre dans laquelle règne un vide de 10^{-7} Torr. De là, l'échantillon passe dans la chambre d'analyse où le vide est intensifié à 10^{-9} Torr.

L'appareil permettant l'enregistrement des spectres est un spectromètre Kratos Axis, muni d'un monochromateur aluminium pour une source dont les caractéristiques sont les suivantes : raie K_{α} 1486,6 eV, fonctionnant en 120 W. L'analyseur hémisphérique quant à lui opère à une énergie de passe fixe de 40 eV. Le système permet également d'éviter les décalages de spectres et les élargissements de pics puisqu'il possède un neutraliseur de charges.

Tous les spectres ont été calibrés grâce aux énergies de liaison d'un composant du support, l'aluminium à 74,6 eV ou grâce au carbone de contamination à 285 eV, pour les échantillons non supportés sur alumine. Les spectres ont été décomposés en utilisant une ligne de base de type Shirley et des pics de type Gaussien-Lorentzien (30-70 %), sur le logiciel CasaXPS version 2.3.17.

3.6. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman repose sur l'excitation du matériau par une source lumineuse monochromatique (par exemple un laser)^[11]. La radiation réémise par l'échantillon lors de son excitation comprend deux composantes : la diffusion Rayleigh qui est élastique et la radiation de Stokes. Cette dernière est produite par interaction des photons incidents avec la matière. Ainsi, les variations d'énergie de photon permettent d'accéder à des informations sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration des molécules excitées.

En termes pratiques, un spectromètre Raman est constitué d'une source laser puissante dont sont issues les radiations. Celles-ci sont ensuite conduites via une fibre optique jusqu'à l'échantillon et entraînent son excitation. La lumière est ensuite recueillie par un capteur, généralement une caméra CCD, et est envoyée au détecteur également via une fibre optique.

Ce système permet de remonter à un certain nombre d'informations très intéressantes, notamment dans le domaine de la catalyse. En effet, il est possible d'identifier les phases présentes dans le matériau, ainsi que leur configuration et leur structure cristalline.

Des spectres pour différents grains d'un échantillon ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Raman microdispersif Horiba J-Y muni d'une source excitatrice $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ (4 mW). Les spectres ont été enregistrés en utilisant des objectifs x50 et x100, sans filtre, et pour des temps d'acquisition variant entre 20 et 150 secondes (moyennés sur trois acquisitions). Le détecteur utilisé, de type CCD, a été refroidi par de l'azote liquide. Les profils obtenus ont ensuite été comparés à des profils similaires de la littérature afin d'identifier les phases présentes dans nos échantillons.

3.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique repose sur la mesure de la masse d'un échantillon en fonction du temps, alors qu'il est soumis à une augmentation progressive de température, sous flux de composition connue ^[12]. Le principe est plutôt simple mais les instruments employés sont extrêmement précis, ce qui rend cette analyse également très précise.

En ce qui concerne l'appareillage (Figure 4), il est constitué d'une enceinte étanche, afin que l'atmosphère soit parfaitement contrôlée, d'un four, d'un module de pesée et d'une microbalance conservée en atmosphère inerte et d'un thermocouple. La perte de masse est calculée en enregistrant la force nécessaire pour contrebalancer la masse de l'échantillon.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil SDT-Q600 de TA Instruments. Une masse connue de chaque échantillon a été soumise à un flux d'air pendant l'augmentation de température jusqu'à 600 °C (rampe 5 °C/min). La perte de masse a ensuite été enregistrée en fonction de la température. Cette analyse a été utilisée pour mesurer la quantité de carbone formée sur les catalyseurs après test.

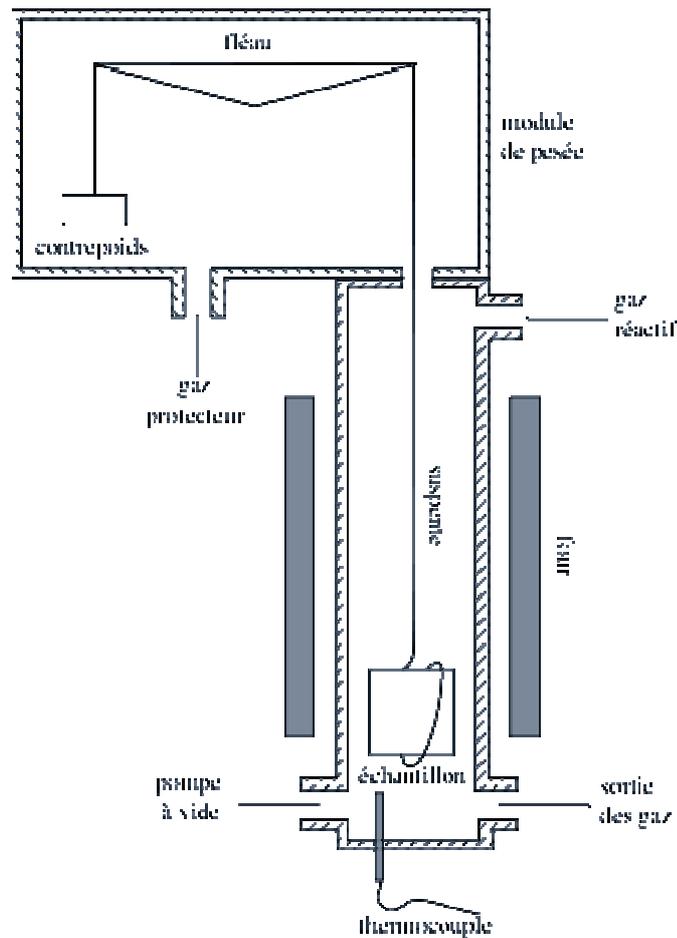


Figure 4 : Schéma de l'appareillage d'analyse ATG

4. Mesure des performances catalytiques

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur à lit fixe en quartz de diamètre interne 1 cm sous pression atmosphérique. 500 mg de catalyseur sont chargés sur un lit de laine de quartz de façon à former un lit catalytique de 1 cm de hauteur. La température de ce lit catalytique est mesurée par un thermocouple K et la ligne entière suivant le réacteur est chauffée à l'aide d'un fil électrique, afin de limiter la formation de points froids pouvant mener à la condensation des produits, et notamment de l'eau. Les gaz sortant sont analysés à l'aide d'une μ GC Agilent 3000A, équipée de deux colonnes. La première, une colonne de type tamis moléculaire (5 \AA , 10 m x 0,32 mm x 12 μm), est destinée à séparer H_2 , N_2 , CH_4 et

CO et la seconde, de type PLOT U (8 m x 0,32 mm x 30 μm), sépare N_2 , CH_4 , CO_2 et les hydrocarbures légers. Le bâti catalytique mis en place est schématisé Figure 5.

Trois procédures différentes ont été adoptées pour la mesure de l'efficacité catalytique des solides synthétisés. Pour le screening des potentialités de chacune des formulations, les catalyseurs ont été testés à différentes températures, c'est la procédure « paliers » de température. Ensuite, les catalyseurs les plus intéressants ont été testés pour leur stabilité en conditions standards et en présence de soufre. Les conditions opératoires pour les trois protocoles différents sont regroupées dans le Tableau 3.

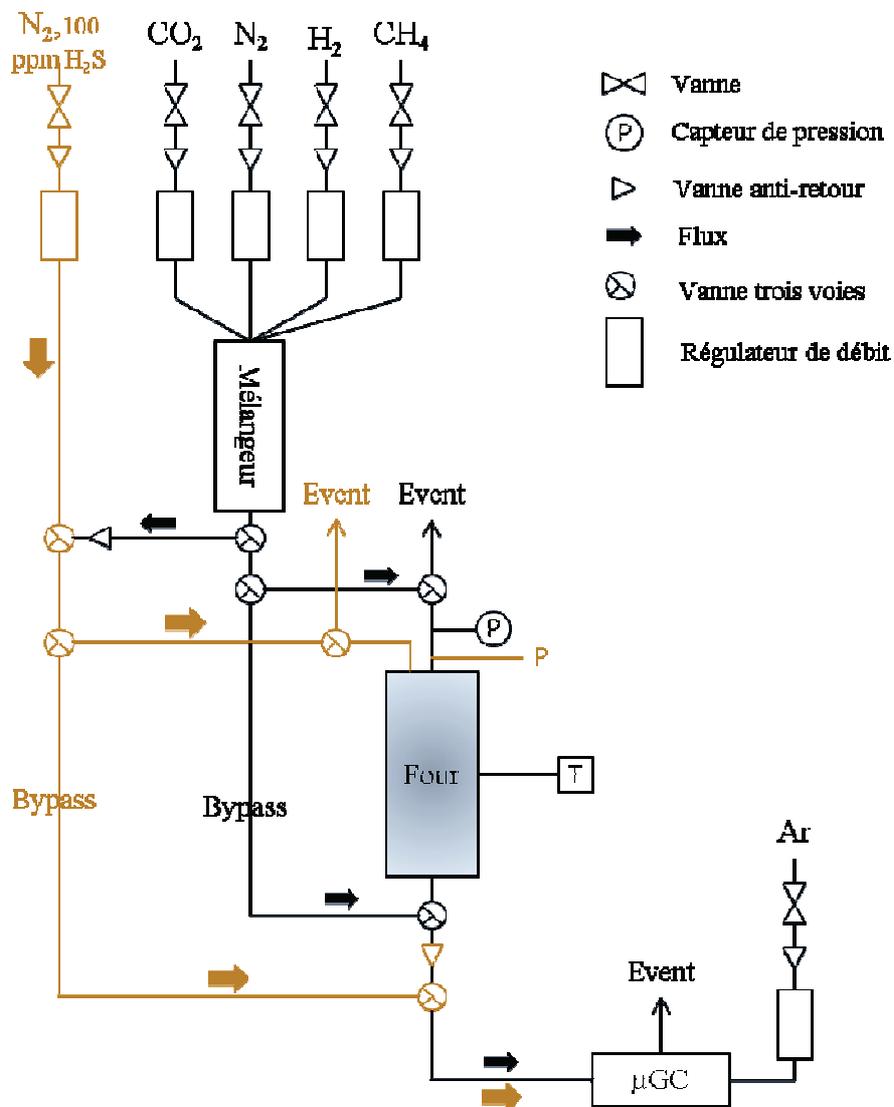


Figure 5 : Schéma du bâti de réduction et de test catalytique

Tableau 3 : Description des protocoles expérimentaux utilisés

	Protocole paliers	Protocole standard	Protocole H₂S
Température (°C)	650-700-750-800	750	750
Temps (h)	1 h pour chaque température	25	30
VVH (h⁻¹)	6 800	6 800	6 800
CH₄ (mL/min)	25	35	25
CO₂ (mL/min)	25	35	25
N₂ (mL/min)	40	20	40
H₂S (ppm)	0	0	50

En ce qui concerne le protocole de test « en paliers », nous avons ciblé les températures correspondant aux gammes fréquemment utilisées dans la littérature et thermodynamiquement favorables à la réaction de reformage à sec du méthane. Le rapport CH₄/CO₂ a été fixé équimolaire pour correspondre à la composition du biogaz et le flux a été dilué dans l'azote. De même, la VVH totale (vitesse volumique horaire) a été fixée à 6800 h⁻¹. Il est à noter que la VVH et le taux de dilution étant plus faibles, les conditions appliquées ici sont plus drastiques que ce qui est généralement rencontré dans la littérature.

L'objectif des tests de stabilité en conditions standard était d'évaluer la capacité de résistance des catalyseurs dans le temps, notamment face au dépôt carboné. Nous avons donc préféré réduire le taux de dilution des gaz réactifs. La même VVH que précédemment est utilisée mais le rapport des trois gaz diffère. La température a été fixée à 750 °C afin d'observer des activités tout en restant dans le domaine du raisonnable d'un point de vue énergétique.

Lors des tests en présence de soufre, pour lesquels 50 ppm d'H₂S ont été ajoutés à la composition de gaz, il était nécessaire de limiter les facteurs de désactivation autre que la présence d'H₂S. Nous avons donc choisi de revenir aux conditions de dilution utilisées pour les tests « en paliers ». Ainsi, la formation de carbone est ralentie et l'effet de désactivation causé par le soufre accentué.

L'efficacité des catalyseurs a été évaluée en calculant les conversions en méthane et dioxyde de carbone, ainsi le rapport H₂/CO pour la sélectivité :

$$\text{Conv CH}_4(\%) = \frac{\text{CH}_{4, \text{ in}} - \text{CH}_{4, \text{ out}}}{\text{CH}_{4, \text{ in}}} \times 100$$

$$\text{Conv CO}_2(\%) = \frac{\text{CO}_{2, \text{ in}} - \text{CO}_{2, \text{ out}}}{\text{CO}_{2, \text{ in}}} \times 100$$

$$\text{H}_2/\text{CO} = \frac{\text{moles de H}_2 \text{ produites}}{\text{moles de CO produites}}$$

En amont du test catalytique deux méthodes d'activation des catalyseurs ont été utilisées pour le prétraitement des matériaux. Ainsi les catalyseurs ont été testés à la fois après avoir subi une étape de réduction in-situ et après avoir subi une étape de sulfuration ex-situ.

En ce qui concerne l'étape de réduction, une masse d'environ 500 mg de catalyseur est chargée dans le réacteur droit en quartz et est ensuite soumise au programme de température décrit ci-après (Figure 6). Ainsi, le catalyseur est chauffé jusqu'à 650 °C (rampe de 2 °C/min) sous flux d'H₂ (20 mL/min), et la température est maintenue à 650 °C pendant 10 h. Le catalyseur subit ensuite une purge par un flux d'azote pendant 30 min avant le début du test catalytique.

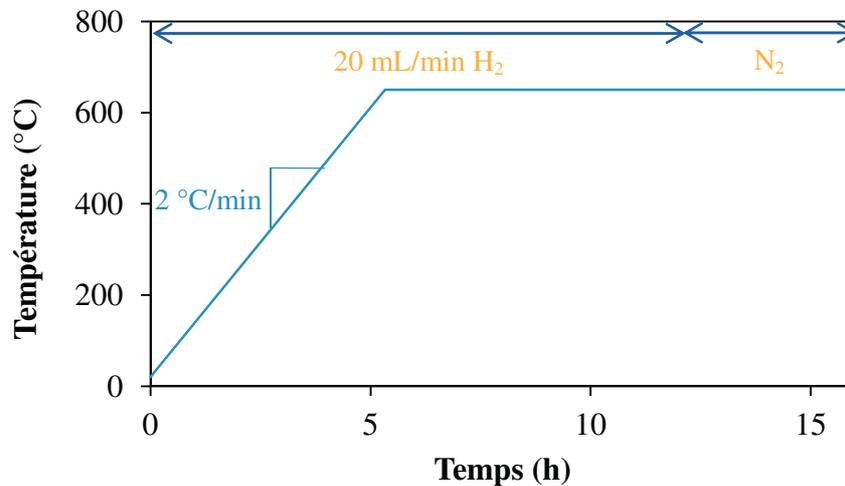


Figure 6 : Programme de température pour l'étape de réduction

En parallèle un autre bâti a été mis en place, pour la réalisation de l'étape de sulfuration. Pour celle-ci, 1 g de catalyseur est placé dans un réacteur schlenk en pyrex muni de deux connections pour être relié aux lignes de gaz mais également d'une cellule amovible, permettant la récupération du catalyseur en fin de procédure, sans que celui-ci ne soit remis à

l'air. Le réacteur est ensuite placé dans un four dont la température est suivie par un thermocouple K. Les gaz sortant sont finalement traités via deux pièges composés de pastilles de soude et évacués à l'évent. Le bâti est représenté schématiquement Figure 7.

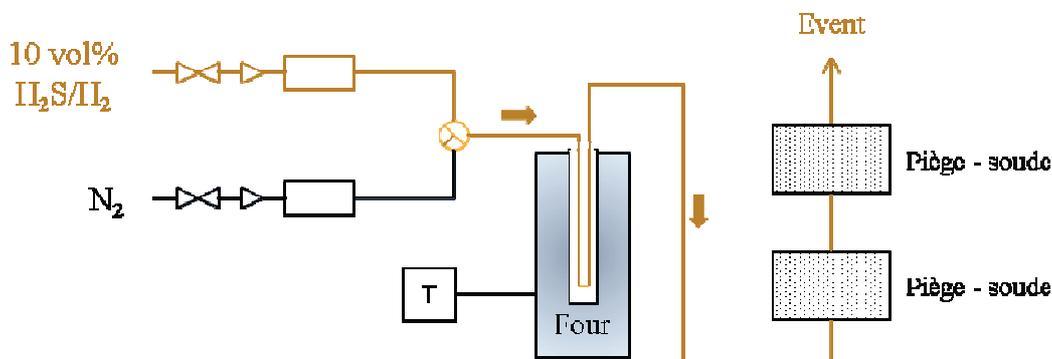


Figure 7 : Schéma du bâti de sulfuration des catalyseurs

Le protocole de sulfuration a été établi à partir des travaux de Jiang *et al.* [13]. 1 g de catalyseur a été placé dans le réacteur et soumis au programme de température décrit ci-après (Figure 8) : chauffage jusqu'à 450 °C, avec une rampe de 2 °C/min, et maintien de la température pendant 2 h sous une atmosphère 10 vol% H₂S/H₂. En fin de procédure, le catalyseur est transféré dans une cellule sans être remis en contact avec l'air puis stocké sous atmosphère inerte de N₂. Il est remis à l'air ensuite pendant une durée très courte lors du chargement du catalyseur dans le réacteur de test catalytique.

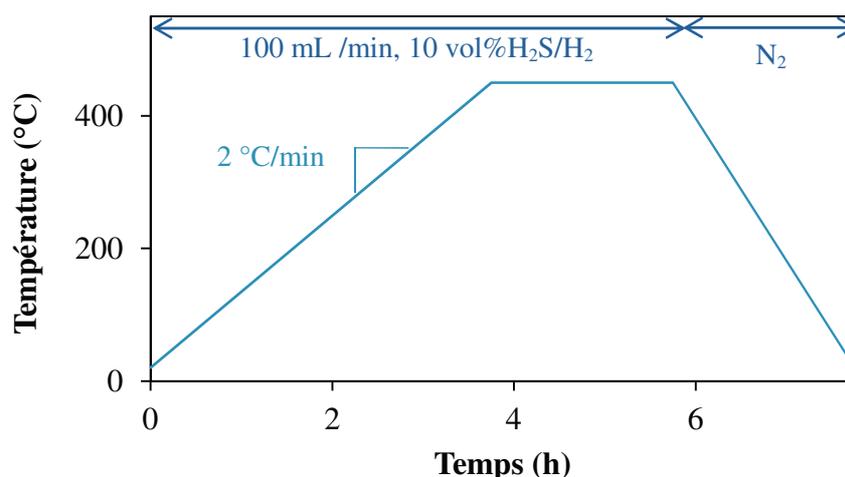


Figure 8 : Programme de température pour l'étape de sulfuration

5. Références bibliographiques

- (1) Kozłowski, J. T.; Behrens, M.; Schlögl, R.; Davis, R. J. *ChemCatChem* **2013**, 5 (7), 1989.
- (2) Matsumoto, A.; Chen, H.; Tsutsumi, K.; Grün, M.; Unger, K. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 32 (1-2), 55.
- (3) Lecloux, A. *Mémoires Société Royale des Sciences de Liège*; 1971; Vol. 6, p 1971.
- (4) Gravereau, P. In *Diffraction des rayons X par les poudres, Université de Bordeaux I, France.*; 2011; p 209.
- (5) Lahanier, C.; Parière, P.; Maeder, G. *Tech. l'ingénieur* **1983**, 33 (0), 10.
- (6) Cullity, B. D.; Stock, S. R. *Elements of X-Ray diffraction*; 1956.
- (7) Fadoni, M.; Lucarelli, L. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, 120, 177.
- (8) Nordling, C.; Sokolowski, E.; Siegbahn, K. A. I. 105.
- (9) Turner, N. H.; Schreifels, J. A. *Anal. Chem.* **1994**, 66, 163.
- (10) Watts, J. F.; Wolstenholme, J. *An introduction to surface analysis by XPS and AES*; 2003.
- (11) Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; Brown, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*; Elsevier, 2003.
- (12) Wirth, E.; Guitteny, F.; Wirth, E.; Setaram, K. E. P. T.; Setaram, K. E. P. T. *Tech. l'ingénieur Méthodes Therm. d'analyse* **2014**, No. 0, 1260.
- (13) Jiang, M.; Wang, B.; Yao, Y.; Wang, H.; Li, Z.; Ma, X.; Qin, S.; Sun, Q. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, 469, 89.

CHAPITRE 3

Effet du taux de molybdène
et de la nature de la
méthode d'activation du
catalyseur ; Comparaison au
catalyseur de référence

1. Introduction

L'objectif de la thèse ici menée est d'évaluer les potentialités de l'utilisation de catalyseurs à base de molybdène pour le reformage à sec du méthane, dans le but ultime de réformer le biogaz. L'attention est portée ici sur la résistance de ces catalyseurs à la fois face à la présence de soufre dans la charge à traiter mais également face au dépôt de carbone, principales sources de désactivation des systèmes dans le temps. L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence l'intérêt que pourrait avoir l'utilisation de phases molybdène oxydes et sulfurées en réponse aux problématiques particulières régissant l'étude menée, notamment face au soufre.

Puisque les catalyseurs à base de molybdène n'ont pour le moment pas trouvé d'application en reformage à sec du méthane, l'étude ici présentée a dû être entreprise de façon exploratoire. L'étude bibliographique a d'abord permis de choisir de travailler avec un support alumine, qui est le support le plus couramment utilisé à la fois pour ce type de catalyseur et de réaction. Cependant, comme le met en évidence le Tableau 1, les conditions de préparation, et plus particulièrement le taux de molybdène au sein du catalyseur et les températures appliquées lors des étapes de prétraitement et d'activation, sont autant de facteurs influents sur la nature et la morphologie des phases de molybdène, à la fois pour les catalyseurs oxydes, réduits et sulfurés.

Il a été choisi, comme expliqué au Chapitre 1, de réaliser la réaction de reformage à sec à des températures supérieures à 650 °C. Ainsi, afin de pouvoir caractériser un catalyseur qui soit le plus proche possible de son état lors du test catalytique, les températures prétraitement ont été fixées assez proches de la température de test catalytique. D'autre part les conditions de sulfuration ont été choisies similaires à ce qui est décrit comme standard dans la littérature.

Un point essentiel d'investigation est l'influence du taux de molybdène introduit dans le catalyseur sur la nature des phases obtenues, dans les conditions de préparation choisies, ainsi que sur l'activité des catalyseurs, afin d'établir des relations structure/activité. En effet, il est montré dans le Tableau 2 que le taux de Mo et donc sa dispersion, ont une grande influence sur les différentes phases produites lors des étapes de prétraitement.

Tableau 1 : Influence de la composition et de la méthode de préparation sur la morphologie des phases Mo

Réaction	Taux Mo	Conditions préparation/test	Résultat marquant de caractérisation	Référence
HDS	10 %pds MoO ₃	Calcination : 450 °C Test : 350 °C	Aucun signal relatif à MoO ₃ , DRX	D. Wang ¹
DRM	30 %pds Mo ₂ C	Calcination : 500 °C Réduction : 850 °C Carburation : 675 °C	Obtention de MoO ₃ après calcination, Mo après réduction et Mo ₂ C après carburation, DRX	A.S. Darujati ²
Méthanation CO ₂	15 %pdsMo-5%Ni	Calcination : 350 °C Réduction : 350 °C	Obtention d'espèces Ni et MoO _x proches, Microscopie	A.E. Aksoylu ³
Reformage du CH ₄	5 %pds Mo ₂ C	Calcination : 500 °C Carburation : 730 °C	Obtention de Mo ₂ C uniquement, DRX	J. B. Claridge ⁴
-	6-12 %pds Mo _x O _y	Calcination : 550 °C	Obtention de MoO ₃ seulement à taux élevés en métal (>12,1 %pds), Raman	J. Thielemann ⁵
-	10-30 %pds MoO ₃			A.Zingg ⁶
Hydrogénation oxydante d'éthane	5-30 %pds MoO ₃	Calcination : 650 °C	Formation des aluminates favorisée par l'augmentation de la température et du temps de calcination	A.Christodoulakis ⁷
-	20 %pdsMo	Calcination : 450 °C	- Taux inférieurs à monocouche : MoO ₃ amorphe en interaction avec support - Taux supérieurs à la monocouche : à la fois MoO ₃ et Al ₂ (MoO ₄) ₃	H. Hu ⁸
HDS	-	-	Aux faibles taux, la structure de la surface des espèces Mo oxydes dépend du pH au point isoélectrique des différents supports	F.E.Massoth ⁹
-	15-20 %pds MoO ₃	Calcination : 500 °C		N. Giordano ¹⁰
Réactions acido-catalysées	5-30 %pds MoO ₃	Calcination : 800 °C	Génération d'acide de Bronsted avec l'ajout de Mo, optimum à 11 %pds, au-delà couverture par des sites Mo par des aluminates de molybdène non acides. La création des sites de Bronsted se fait par stabilisation de clusters de MoO ₃ sur une monocouche	T. Kitano ¹¹
HDS	-	-		F.E.Massoth ⁹
HDS	10 %pds MoO ₃ sur NaY	Calcination 450 °C	L'imprégnation provoque l'agglomération des particules en dehors de la zéolithe	Y.Okamoto ¹²
HDS	4-14 %pds MoO ₃	Calcination : 500 °C	A très faibles taux en Mo, obtention d'entités isolées, difficilement sulfurables	E.Payen ¹³
HDS			Mo/Al est plus difficilement réductible que MoO ₃ massique. Alors que la réduction de MoO ₃ en MoO ₂ est très rapide, la réduction en Mo en beaucoup plus lente. Généralement, la réduction tend à l'obtention de MoO _x (1 < x < 3)	F.E.Massoth ⁹
Méthanation	25 %pdsMoO ₃	Calcination : 600 °C	Il est montré que les phases actives sont issues des Mo (tétraédrique) et non les Mo (octaédrique)	A.Wang ¹⁴
HDS	+/-15 %pdsMoO ₃	Calcination : 500 °C		P.Blanchard ¹⁵
HDS, HDN, HDM	10-20 %pds MoO ₃	Calcination : 450 °C	A haut taux de Mo, la composition de la solution d'imprégnation ainsi que les phénomènes mis en jeu pendant l'étape de maturation sont les seuls facteurs influant sur les espèces après calcination.	X. Wang ¹⁶
HDS	9 %pds MoO ₃	Calcination : 500 °C	Obtention de MoO ₃ après calcinations (DRX). En revanche en minimisant le temps de contact oxide/eau, en éliminant l'étape de maturation, la cristallisation de (NH ₄) ₃ [Al(OH) ₆ Mo ₆ O ₁₈] et donc la formation de MoO ₃ sont inhibées	X. Carrier ¹⁷

Il est postulé dans la littérature^[14,18,19] que la limite de dispersion du molybdène (recouvrement en monocouche) sur l'alumine est atteinte pour une valeur de 5 at/nm². Ainsi, des catalyseurs Mo/Al₂O₃ contenant 5, 10 et 20 %mol de molybdène ont été synthétisés pour correspondre à des valeurs inférieure, proche et supérieure à la limite de la monocouche de molybdène sur l'alumine utilisée (Tableau 2).

Tableau 2 : Correspondance entre le taux de molybdène et la concentration des atomes en surface pour les catalyseurs à base de molybdène ($S_{\text{BET}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 144 \text{ m}^2/\text{g}$).

%mol Mo	Taux de couverture (at/nm²)
5	2,60
10	4,90
20	12,32

Enfin, pour chaque taux de molybdène étudié, deux méthodes d'activation que sont la réduction et la sulfuration ont été appliquées afin de déterminer leur influence sur la nature des phases obtenues et sur l'activité. De plus, le prétraitement à base d'H₂S permet également d'évaluer l'influence de cet agent sur les catalyseurs étudiés.

Ces catalyseurs ont donc été synthétisés et caractérisés par physisorption d'azote, Plasma à Couplage Induit (ICP), Diffraction des Rayons X (DRX), Spectroscopie Raman, Réduction en Température Programmée (RTP) et Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS), après calcination et après activation. Ils ont ensuite été testés en reformage à sec du méthane et leur activité a été comparée à celle du catalyseur de référence, Ni/Al₂O₃.

Dans la suite du chapitre, les catalyseurs seront nommés suivant le Tableau 3 :

Tableau 3 : Nomenclature de dénomination des catalyseurs à base de Ni et à base de Mo

Catalyseur	%mol métal actif
10Ni	10% Ni
5Mo	5% Mo
10Mo	10% Mo
20Mo	20% Mo

2. Caractérisation du catalyseur de référence calciné – Ni/Al₂O₃

2.1. Propriétés du bulk

2.1.1. Composition chimique : Plasma à Couplage Induit (ICP)

Afin de vérifier la concordance entre la composition théorique des catalyseurs et leur composition réelle, des analyses par ICP ont été réalisées afin de doser les éléments. Pour le catalyseur de référence 10Ni, les compositions massiques (%pds) réelle et théorique sont regroupés dans le Tableau 4. Ceux-ci révèlent que la composition massique du catalyseur est proche de la composition théorique et que par conséquent, la synthèse a été réalisée avec succès.

Tableau 4 : Analyse par ICP du catalyseur 10Ni.

Catalyseur	(%pds) _{th} Ni	(%pds) _{ICP} Ni
10Ni	6,00	5,77

2.1.2. Structure : Diffraction des Rayons X (DRX)

La Figure 1 montre le spectre de Diffraction des Rayons X (DRX) du catalyseur de référence 10Ni. Trois pics sont visibles aux angles de diffraction 37,5 °, 45,8 ° et 67,4 ° et sont directement attribuables à la phase alumine Al₂O₃ du support. De plus, la présence d'une structure spinelle NiAl₂O₄ est à supposer. Cette structure est généralement identifiée grâce à des pics de diffraction aux angles 36 ° et 45 ° et bien que ces pics ne soient pas particulièrement visibles sur le spectre ci-dessous, la largeur des pics présents laisse à penser que les signaux se chevauchent avec ceux de l'alumine. De plus, la formation de structure spinelle faisant intervenir l'alumine est très largement reportée dans la littérature, et en particulier dans les conditions qui ont été utilisées ici. Effectivement, l'alumine étant connue pour adopter une structure spinelle avec lacunes^[20], la très haute température de calcination utilisée pour la synthèse de ce catalyseur (600 °C) induit l'incorporation du nickel dans les interstices du support^[21]. Enfin, aucun signal correspondant à la phase NiO ne peut être décelé, signifiant donc que le catalyseur ne contient pas d'oxyde de nickel, ou que celui-ci est

présent sous forme amorphe ou sous forme de très fines particules dispersées, en dessous des limites de détection de l'appareil.

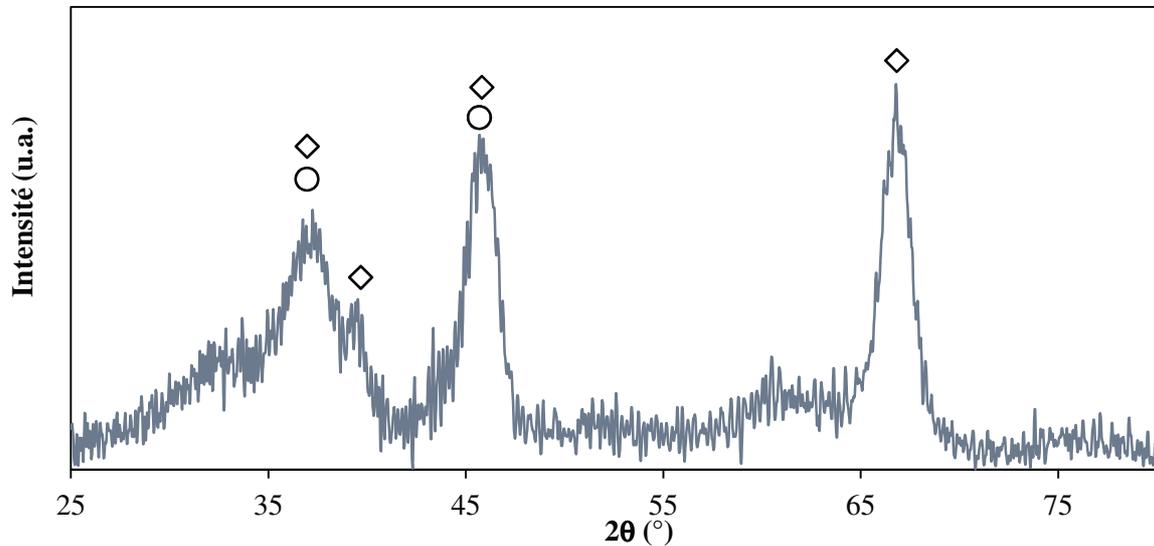


Figure 1 : Spectre DRX du catalyseur 10Ni. ◇ Al_2O_3 , ○ NiAl_2O_4 .

2.2. Réductibilité : Réduction en Température Programmée (RTP- H_2)

Le catalyseur a également été caractérisé au moyen d'une analyse par Réduction en Température Programmée (RTP). Le profil obtenu (Figure 2) peut être décomposé en deux contributions distinctes, centrées autour de 620 °C et 800 °C. Lors d'une étude sur la nature des phases oxydes en présence lors de l'imprégnation de nickel sur de l'alumine ^[22], il ressort que le nickel peut être présent sous forme d'oxyde NiO ou sous formes oxydes mixtes plus complexes lorsque se mettent en place de fortes interactions avec le support. La formation de ces différentes phases est fonction à la fois du taux de Ni dans le matériau mais également des températures de calcination appliquées. Ainsi, l'ajout de 10 %mol Ni entraîne la diffusion d'une partie du nickel dans la structure de l'alumine alors qu'à des taux plus élevés, lorsque la structure spinelle est saturée, le nickel peut être également présent sous forme NiO. Dans le cas présent, l'absence de contribution à basse température (300 °C) permet de discréditer la présence d'oxyde de nickel en faible interaction avec le support. Les autres contributions, à 620 °C et 800 °C peuvent donc être attribuées à la réduction d'une couche d'oxyde de nickel amorphe et à une couche surfacique de NiAl_2O_4 respectivement. Ceci corrobore également les résultats obtenus par DRX concernant la présence d'une phase spinelle Ni-Al. Les mêmes

conclusions ont également été faites par d'autres équipes lors de l'obtention de profils de réduction similaires pour des catalyseurs à 1-2 %pds (composition massique) Ni/Al₂O₃ calcinés à 500 °C [21].

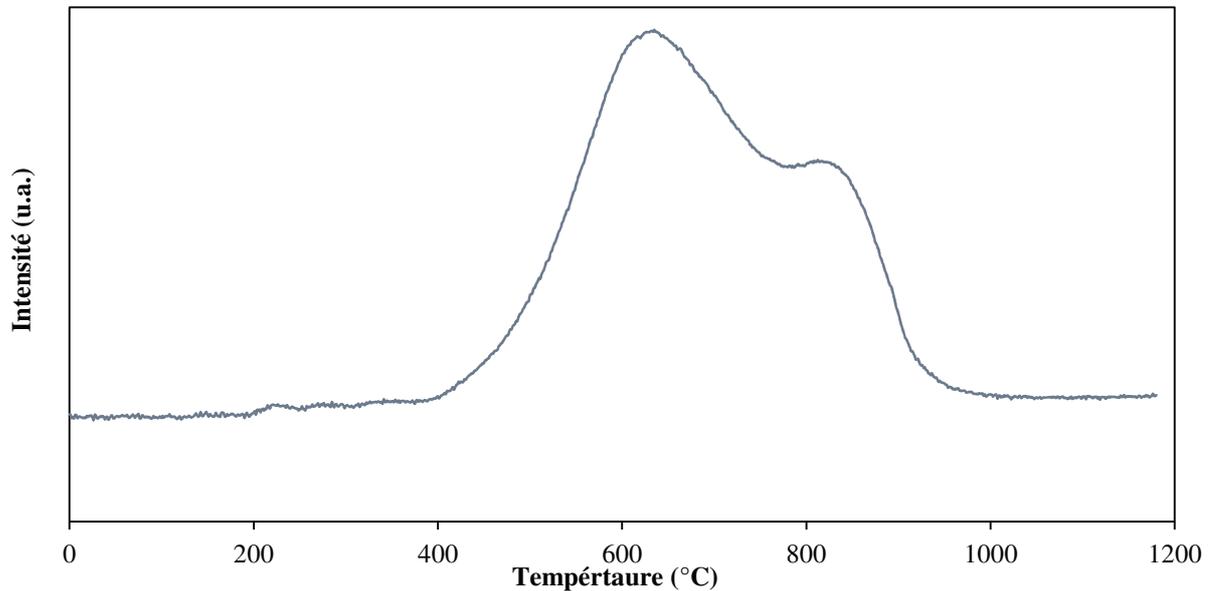


Figure 2 : Profil RTP du catalyseur 10Ni.

2.3. Propriétés texturales : physisorption d'azote

Afin de décrire les propriétés texturales du catalyseur 10Ni, des analyses par physisorption d'azote ont également été réalisées (Tableau 5). En comparaison au support alumine seul, on observe une diminution de la surface spécifique, ainsi que du volume poreux. Au contraire, le diamètre des pores augmente après l'ajout de nickel. Ceci pourrait être interprété comme l'incorporation des particules de nickel dans les pores de l'alumine. Or, l'augmentation de la taille des pores contredit cette hypothèse. En outre, les changements dans les propriétés texturales suite à l'imprégnation du nickel sur l'alumine pourraient être dus au changement de la structure du matériau par la formation de la phase NiAl₂O₄, comme supposé lors des analyses par DRX et observée en RTP.

Tableau 5 : Analyse par physisorption d'azote du catalyseur 10Ni

Catalyseur	Surface BET (m ² /g)	Volume Poreux Total (m ³ /g)	Diamètre Moyen des Pores (Å)
Al ₂ O ₃	144	0,45	48
10Ni	119	0,36	58

3. Caractérisation de la forme oxyde des catalyseurs à base de molybdène

3.1. Propriétés massiques

3.1.1. Composition chimique : Plasma à Couplage Induit (ICP)

De même que pour le catalyseur de référence, la concordance entre la composition théorique des catalyseurs avec leur composition réelle a été vérifiée par analyses ICP. Pour les catalyseurs à base de molybdène, les résultats sont regroupés dans le Tableau 6. Ceux-ci révèlent que la composition du catalyseur est proche de la composition théorique et que par conséquent, la synthèse par imprégnation a été réalisée avec succès.

Tableau 6 : Analyse par ICP des différents catalyseurs à base de molybdène.

Catalyseur	(%pds) _{th} Mo	(%pds) _{ICP} Mo
5Mo	5	4,48
10Mo	9,60	9,63
20Mo	19,20	17,46

Les analyses par ICP montrent une bonne cohérence entre la composition théorique et réelle des catalyseurs.

3.1.2. Structure : Diffraction des Rayons X (DRX)

Des analyses par DRX ont été réalisées afin de mettre en évidence l'influence du taux de métal sur les phases obtenues après imprégnation du molybdène sur l'alumine (Figure 3). Pour chaque spectres, des signaux sont obtenus aux angles de diffraction 37,5 °, 45,8 °, et 67,4 ° et peuvent être attribués comme précédemment au support alumine. Cependant

l'intensité de ces pics diminue largement dans le cas du catalyseur 20Mo. D'autres signaux sont visibles dans le cas des catalyseurs 10Mo et 20Mo dans la région 20-30°, et sont attribuables à la phase aluminat de molybdène $Al_2(MoO_4)_3$. De la même manière que pour le nickel, la formation de cette phase est courante lors de la synthèse de catalyseurs Mo/ Al_2O_3 . En effet, à des taux supérieurs à 15 %mol en Mo pour une alumine de surface spécifique 190 m²/g, des traitements à haute température (comme dans cette étude, calcination à 600 °C) favorisent la diffusion des atomes de molybdène dans la structure aluminique et donc la création de cette phase spinelle mixte^[10,23]. Il est à noter que l'intensité des signaux correspondant à cette phase augmente avec l'augmentation du taux de Mo dans le catalyseur. Aucun signal correspondant à des oxydes de molybdène n'est apparent sur aucun des spectres DRX de nos catalyseurs, ce qui peut signifier que le catalyseur ne contient pas de MoO_3 ou que celui-ci est sous forme amorphe ou finement dispersé en surface.

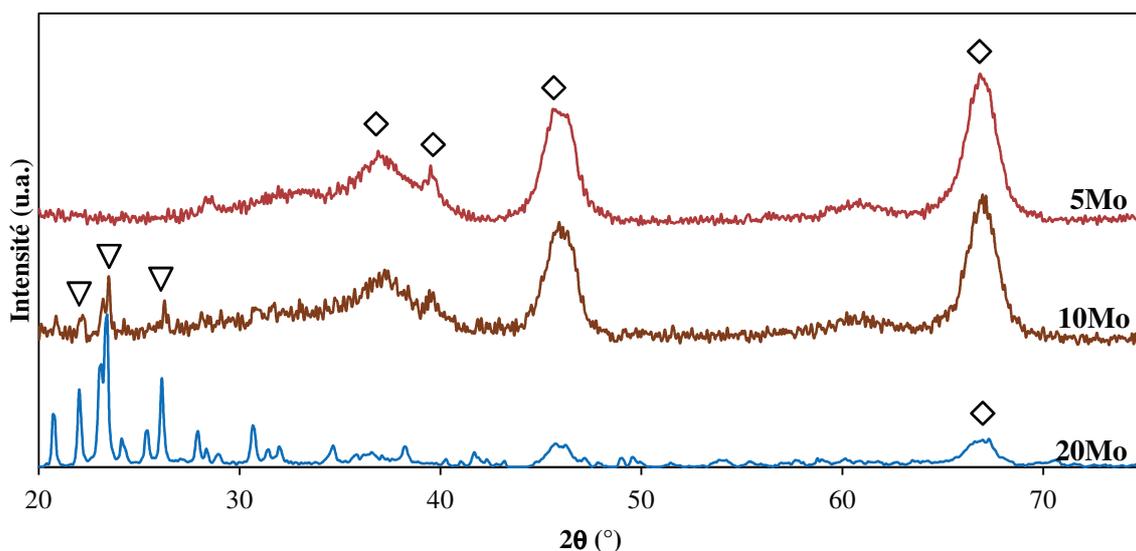


Figure 3 : Analyse par DRX des différents catalyseurs à base de molybdène. ◇ Al_2O_3 ▽ $Al_2(MoO_4)_3$.

Les analyses par DRX révèlent la formation d'une phase mixte $Al_2(MoO_4)_3$ au sein des catalyseurs à partir de 10 %mol Mo.

3.1.3. Structure : Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet d'obtenir des éléments complémentaires à la DRX pour la compréhension de la structure des matériaux synthétisés. Les spectres sont visibles Figure 5. Les modes d'élongation symétrique et asymétrique des Mo=O terminaux se trouvent dans la région entre 830 et 1000 cm^{-1} . Les modes de déformation de ces Mo=O terminaux se situent en revanche dans la région 310-370 cm^{-1} . Enfin, les élongations asymétriques des groupes Mo-O-Mo sont visibles entre 210 et 560 cm^{-1} [8,24].

En ce qui concerne le catalyseur 5Mo, la majorité de l'échantillon étant composé d'alumine, un fort phénomène de fluorescence endommage la qualité du signal. Pour les catalyseurs 10Mo et 20Mo, les spectres DRX montrent la présence d'aluminates de molybdène. Dans cette phase $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, chacune des espèces MoO_4 peut être présente suivant les deux formes a et b décrites Figure 4 :

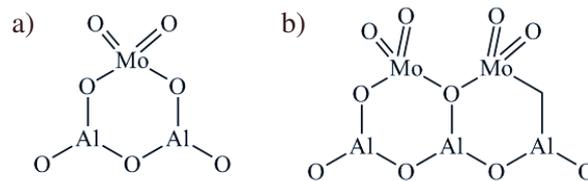


Figure 4 : Structures possibles des espèces molybdates

L'absence de bandes entre 500 et 800 cm^{-1} , qui seraient signe de la présence de pontage Mo-O-Mo (Figure 4, forme b) permet d'affirmer que les entités MoO_4 sont présentes de manière isolée (Figure 4, forme a). Les bandes à 1020, 1004 et ≈ 995 cm^{-1} sont représentatives de liaisons Mo=O très courtes correspondant aux trois signaux des trois espèces MoO_4 isolées distinctes contenues dans la structure aluminat $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. De plus, les bandes larges à 915, 889 et 822 cm^{-1} sont représentatives des modes d'élongations asymétriques de ces trois entités MoO_4 .

Un léger épaulement de la bande à 1004 cm^{-1} est visible à 995 cm^{-1} , ainsi qu'une bande à 820 cm^{-1} , révélateurs de la présence de la phase MoO_3 .

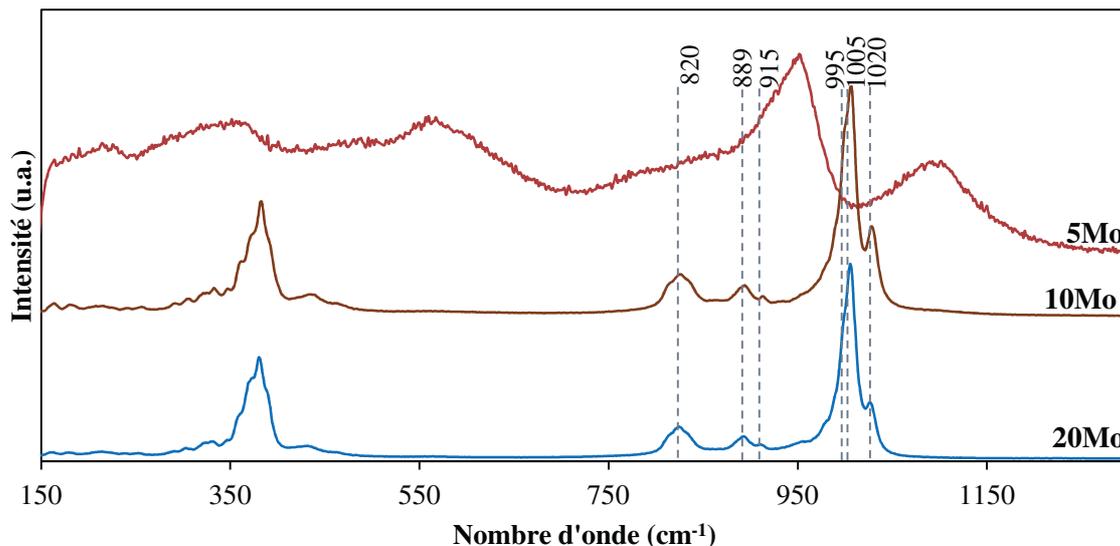


Figure 5 : Analyse par spectroscopie Raman des catalyseurs à base de molybdène.

915

Les analyses par spectroscopie Raman soulignent la présence de la phase mixte Mo-Al au sein des catalyseurs, dont la structure est composée d'entités MoO_4 isolées. Elles montrent également la présence de MoO_3 .

3.2. Réductibilité : Réduction en Température Programmée (RTP- H_2)

Afin d'évaluer l'influence des différentes phases en présence au sein des catalyseurs et la réductibilité de ceux-ci, des analyses RTP ont été réalisées. Les profils obtenus sont regroupés Figure 6.

En général, les profils de réduction de catalyseurs à base de molybdène supportés sur alumine sont composés de deux contributions, correspondant à la réduction premièrement des espèces Mo^{6+} (MoO_3) en Mo^{4+} (MoO_2), autour de 400 °C, puis à la réduction subséquente des espèces Mo^{4+} en molybdène de degré d'oxydation plus faible, autour de 550-600 °C. De plus, dans le cas de la présence de phases mixtes plus difficilement réductibles, une troisième zone de réduction peut être observée autour de 850 °C, attribuée à la réduction des aluminates de molybdène $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ou d'espèces polymolybdates en forte interaction avec le support. Il est également important de mentionner que les différentes zones de réduction dépendent de l'interaction des particules métalliques réduites avec le support.

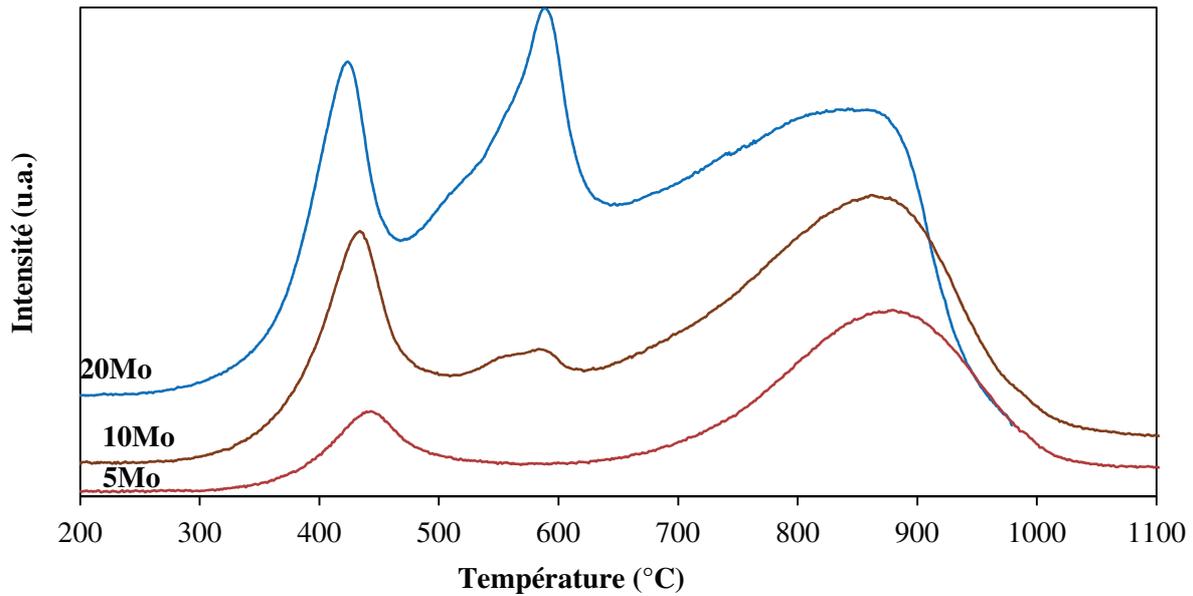


Figure 6 : Analyse par RTP des catalyseurs promus au nickel.

Il apparaît que pour le catalyseur 5Mo, n'apparaissent que deux contributions à très basse et à très haute température. La présence d'aluminates de molybdène est mise en évidence par la présence du pic de réduction à 850 °C, malgré la non-détection de cette phase en DRX ou en spectroscopie Raman. De plus, un pic dans la première zone de réduction étant visible, il semble que des espèces MoO_3 soient également formées. Cependant, à un taux si faible en métal, il est raisonnable de supposer que ces dernières sont très dispersées à la surface de l'alumine et que la réduction consécutive des espèces MoO_2 se fait à plus haute température de façon simultanée avec la réduction des aluminates de molybdène (troisième zone de réduction). Néanmoins avec l'augmentation du taux de molybdène, donc pour les catalyseurs 10Mo et 20Mo, un pic de réduction intermédiaire est observé. Il y a donc bien pour ces catalyseurs réduction d'entités MoO_3 et $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Il semble alors que le même phénomène se mette en place pour le molybdène que pour le nickel, à savoir qu'avec l'application de températures de calcination élevées, le molybdène s'incorpore préférentiellement dans l'alumine puis forme des oxydes libres MoO_3 lorsque le réseau de l'alumine est saturé.

Ces profils de RTP ont été déconvolués et les résultats de quantification sont résumés dans le Tableau 7. Le détail des déconvolutions est visible Annexe 1.

Tableau 7 : Température et déconvolution des profils RTP.

Catalyseur	Contribution des différents pics de réduction						Réductibilité globale	
	T1 (°C)	T1 (%)	T2 (°C)	T2 (%)	T3 (°C)	T3 (%)	$(n_{H_2, total})_{th}$ (mol/g)	Réductibilité totale (%)
5Mo	462	19	-	-	891	81	0,0015	80
10Mo	460	10	547	38	878	53	0,003	81
20Mo	449	10	612	20	862	72	0,006	71

En comparant la quantification des trois zones de réduction, il peut être observé que la proportion du deuxième pic augmente, et que la proportion du troisième pic de réduction diminue. Enfin, il peut être observé que la réductibilité globale des catalyseurs varie : celle du catalyseur 20Mo (71 %) est légèrement inférieure à celles observées pour les catalyseurs 5Mo et 10Mo (80 et 81 % respectivement).

Nous supposons, à travers les analyses par RTP, que la formation de la phase mixte Mo-Al ne freine pas la réduction des catalyseurs. La formation de la phase $Al_2(MoO_4)_3$ dès 5 mol% Mo nous permet de supposer que cette phase est préférentiellement formée. A des taux plus élevés en molybdène se forme la phase MoO_3 .

3.3. Propriétés texturales : Physisorption d'azote

Le Tableau 8 rassemble les résultats de caractérisation par physisorption d'azote des catalyseurs. Dans le cas du catalyseur 5Mo, la diminution de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre des pores permet de conclure que le métal a bien été introduit dans les pores du support. Cependant dans le cas des catalyseurs 10Mo et 20Mo les changements observés peuvent être attribués à la modification de la structure des matériaux, en particulier la formation de la phase mixte d'aluminates de molybdène qui a été observée par analyse DRX, spectroscopie Raman et RTP.

Tableau 8 : Analyse par physisorption d'azote des catalyseurs à base de molybdène.

Catalyseur	Surface BET (m ² /g)	Volume Poreux Total (m ³ /g)	Diamètre Moyen des Pores (Å)
Al ₂ O ₃	144	0,45	48
5Mo	119	0,36	45
10Mo	127	0,35	53
20Mo	101	0,3	42

Les analyses par physisorption d'azote soulignent la similarité des propriétés texturales de chaque catalyseur.

3.4. Propriétés de surface : Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Afin d'évaluer la composition en surface des catalyseurs, des analyses par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X ont été réalisées. Les spectres correspondant au Mo(3d) sont regroupés Figure 7 et les résultats de quantification dans le Tableau 9. Avec l'augmentation du taux de molybdène au sein du catalyseur, aucun déplacement en énergie de liaison n'est observé pour le Mo(3d) qui soit supérieur à l'incertitude de la technique (0,1 eV). Ceci corrobore les résultats de DRX et de Raman, qui indiqueraient seulement la présence de molybdène sous degrés d'oxydation +VI. En effet, il est reporté dans la littérature que la position du Mo(3d_{5/2}) à 233 eV et Mo(3d_{3/2}) à 236,2 eV correspond à du molybdène contenu dans les phases MoO₃ ou Al₂(MoO₄)₃ sans qu'aucune distinction ne puisse être faite entre les deux structures^[6,25-27].

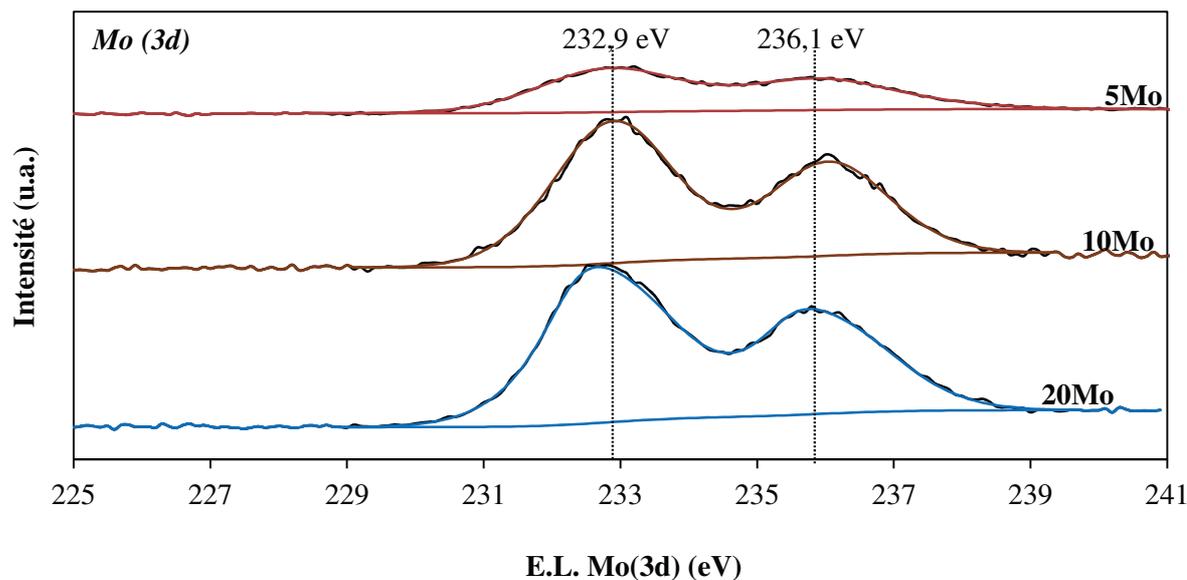


Figure 7 : Analyse XPS des catalyseurs à base de molybdène.

En ce qui concerne les résultats de quantification, il peut être observé que le taux de molybdène n'évolue pas de façon linéaire avec le taux de molybdène théorique du catalyseur. Cependant, il apparaît de façon tout à fait logique que le catalyseur 20Mo présente un taux supérieur de métal en surface. La quantité de molybdène en surface est très inférieure à la quantité de molybdène incorporée, ce qui peut signifier une large diffusion du molybdène dans le réseau aluminique ou la formation de larges particules de MoO_3 ou d' $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Tableau 9 : Quantification des différents degrés d'oxydation du molybdène en surface.

Catalyseur	Mo(3d)5/2 (eV)	mol% Mo
5Mo	232,7	1,4
10Mo	232,9	3,7
20Mo	232,9	4

A partir de ces données il a été possible d'évaluer la répartition du métal sur l'alumine pour chacun des catalyseurs, et les données sont regroupées Figure 8. De même que pour le taux de molybdène en surface, l'évolution du taux Mo/Al ne se fait pas proportionnellement au taux de molybdène théorique contenu dans l'échantillon. En revanche, la linéarité observée jusqu'à 10 %mol Mo montre une bonne répartition du molybdène sur l'échantillon. Au-delà de 10 %mol de molybdène, la linéarité est brisée et l'évolution se fait avec une pente beaucoup plus faible. Ce phénomène montre qu'au-delà de cette valeur, la répartition du Mo

est moins bonne. Il peut alors être conclu que le métal s'agrège à la surface de l'alumine, ce qui est appuyé par les spectres DRX sur lesquels les raies observées sont fines et intenses.

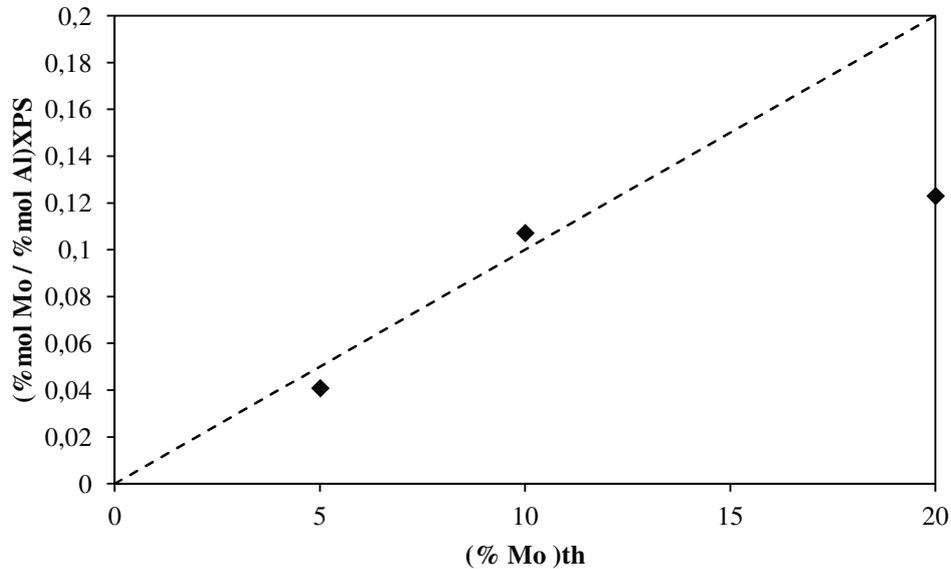


Figure 8 : Analyse par XPS de la dispersion du molybdène en surface en fonction du taux de molybdène théorique.

Les analyses XPS confirment la présence de molybdène en surface sous forme d'oxyde ou d'aluminates. Nous observons également que malgré la forte diffusion du molybdène dans le réseau aluminique pour le catalyseur 20Mo, c'est pour ce catalyseur que l'on obtient le meilleur taux de molybdène en surface.

4. Caractérisation des catalyseurs après activation

4.1. Catalyseurs activés sous H₂S : XPS

Afin de vérifier l'état de surface du catalyseur, ainsi que sa composition après avoir été soumis à l'étape de prétraitement par sulfuration, des analyses par Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ont été réalisées. Les spectres des espèces Mo(3d) et S(2s) sont visibles Figure 9 et Figure 10 respectivement. Il est important de noter qu'entre l'exposition au soufre et l'analyse par XPS, le catalyseur 20Mo n'a pas été remis au contact de l'air alors que dans le cas des catalyseurs 5Mo et 10Mo le transfert en XPS n'a pas été réalisé en chambre inerte. Lors de la remise à l'air, les phases sulfurées s'oxydent généralement mais cette ré-oxydation est seulement partielle.

Il est d'abord intéressant de remarquer que l'intensité des spectres augmente avec le taux de molybdène contenu dans le catalyseur. Sur chaque spectre correspondant au Mo(3d) sont présentes des contributions autour de 229 et 233 eV auxquelles vient s'ajouter dans le cas du catalyseur 20Mo une contribution à 231 eV. Ainsi, les espèces à 229, 231 et 233 eV représentent respectivement des entités molybdène de degrés d'oxydation +IV (phase MoS₂), +V (phase oxysulfures MoS_xO_y) et +VI (Mo en environnement oxyde non sulfuré) [25-27]. En effet, aucune espèce Mo +IV n'ayant été détectée sur le catalyseur 20Mo oxyde (Figure 7), nous attribuons ici le Mo +IV à la phase MoS₂ uniquement. En revanche, le fait que le catalyseur 20Mo contienne des espèces Mo⁶⁺ (Figure 10) indique simplement une sulfuration incomplète.

En ce qui concerne le soufre S(2s), une contribution autour de 162 eV ainsi qu'une contribution autour de 168 eV sont présentes sur les spectres des catalyseurs 5Mo et 10Mo. En revanche, dans le cas du catalyseur 20Mo, seule une espèce de soufre est présente à une énergie de liaison de 162,1 eV. De la même manière pour les espèces de soufre, les énergies de liaison autour de 162 eV correspondent à des entités de degrés d'oxydation -II et les contributions autour de 168 eV sont significatives de la présence de sulfates SO₄²⁻. Dans le cas des catalyseurs 5Mo et 10Mo, la présence de Mo⁶⁺ associé à la présence de sulfates peut être due à la remise à l'air de l'échantillon avant l'analyse.

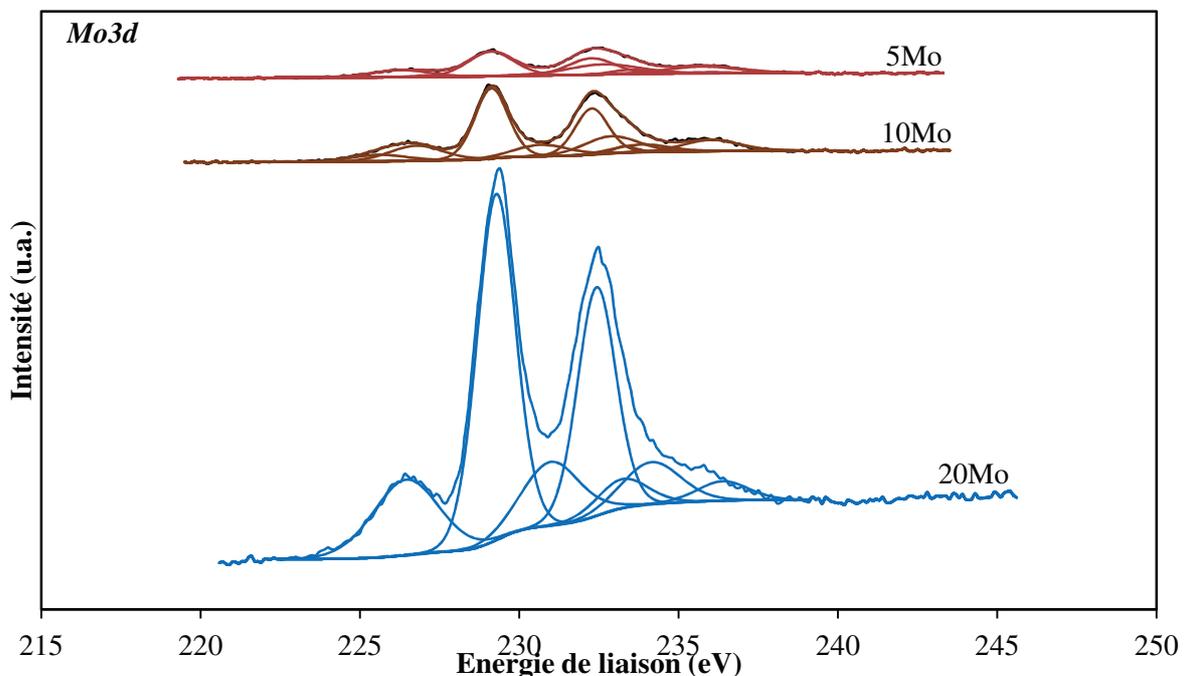


Figure 9 : Analyse XPS des catalyseurs à base de molybdène. Spectres Mo(3d).

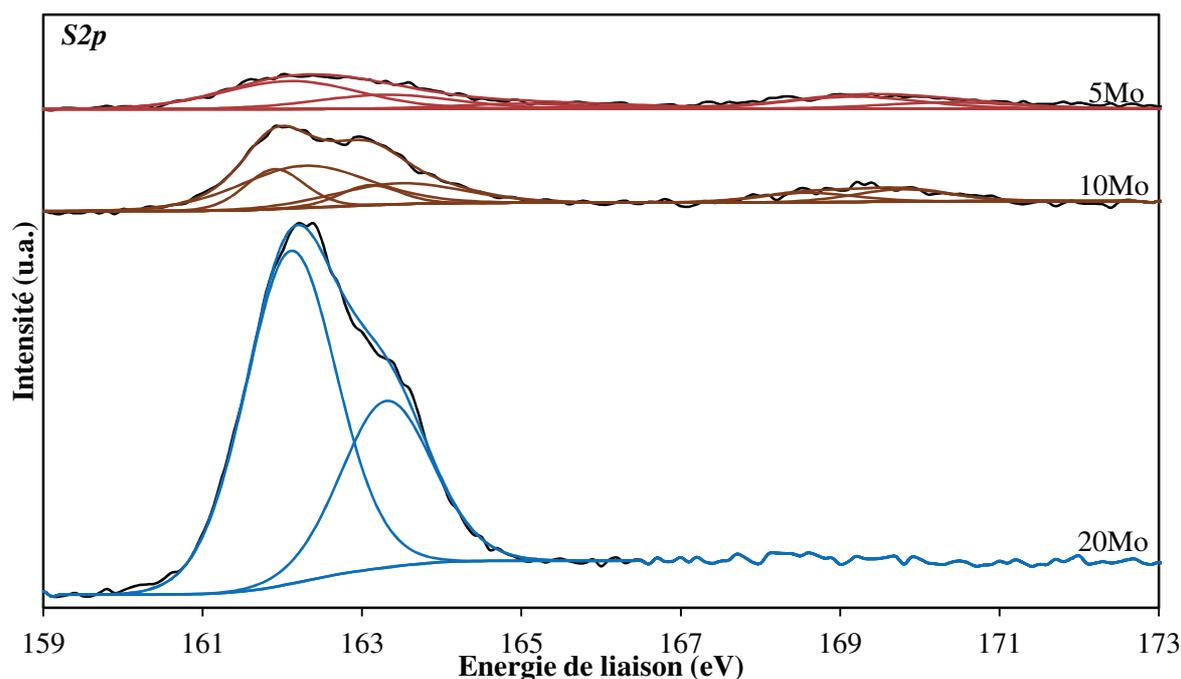


Figure 10 : Analyses XPS des catalyseurs à base de molybdène. Spectres S2p.

Enfin, dans le Tableau 10 sont reportées les contenances en molybdène et soufre afin de comparer à la fois le degré de sulfuration et la stœchiométrie des phases sulfurées obtenues. Il peut être constaté que le taux de molybdène en surface augmente avec le taux de molybdène théorique imprégné sur l'alumine. Parallèlement, le taux de soufre chimisorbé lors de la sulfuration augmente. Le degré de sulfuration (Mo^{4+}/Mo) augmente également avec le taux de molybdène dans la structure pour atteindre 73 % de molybdène sulfuré dans le catalyseur 20Mo. En revanche, la stœchiométrie obtenue pour cette phase molybdène sulfurée est assez disparate. En effet la sulfuration du molybdène mène généralement à l'obtention de la phase MoS_2 , or ici la stœchiométrie est de 2,5 et 3 pour les catalyseurs 5Mo et 20Mo respectivement, ce qui signifie qu'une partie du soufre est physisorbé. La stœchiométrie étant d'environ 1 pour le catalyseur 10Mo, la phase formée est probablement du type MoS_x avec $1 < x < 2$.

Tableau 10 : Analyse XPS des catalyseurs à base de molybdène. Quantification des phases.

Catalyseur	Mo (%mol)	S _{XPS} (%mol)	S ²⁻ /Mo ⁴⁺	Mo ⁴⁺ /Mo (%)
5Mo	1,3	3	2,5	59
10Mo	3	5	1	60
20Mo	7	17	3	73

Nous pouvons constater grâce à ces analyses XPS que le prétraitement par sulfuration mène à la formation de la phase MoS_2 sur tous les catalyseurs. Nous pouvons également observer que c'est pour le catalyseur 20Mo que le taux de molybdène en surface est le plus important (7 %mol).

4.2. Catalyseurs activés sous H_2

4.2.1. DRX *in situ*

Afin de vérifier l'état de surface du catalyseur, ainsi que sa structure, après avoir été soumis à l'étape de prétraitement par réduction, il est nécessaire d'avoir recours à des analyses quasi *in situ*. En effet, puisque la ré-oxydation du molybdène réduit est quasi-instantané, il serait impossible d'obtenir ces informations avec des techniques d'analyse *ex-situ*. Au vue des précédentes caractérisations, le catalyseur 20Mo semble être l'échantillon ayant la structure la plus complexe. Il a donc été choisi d'étudier celui-ci par analyse *in situ*.

Ainsi, une analyse par DRX *in situ* a été réalisée en faisant l'acquisition de spectres à différents temps de la réduction du catalyseur, à savoir à température ambiante, à 600 °C, à 650 °C après 10 h de réduction et après retour à température ambiante. Les spectres sont regroupés Figure 11.

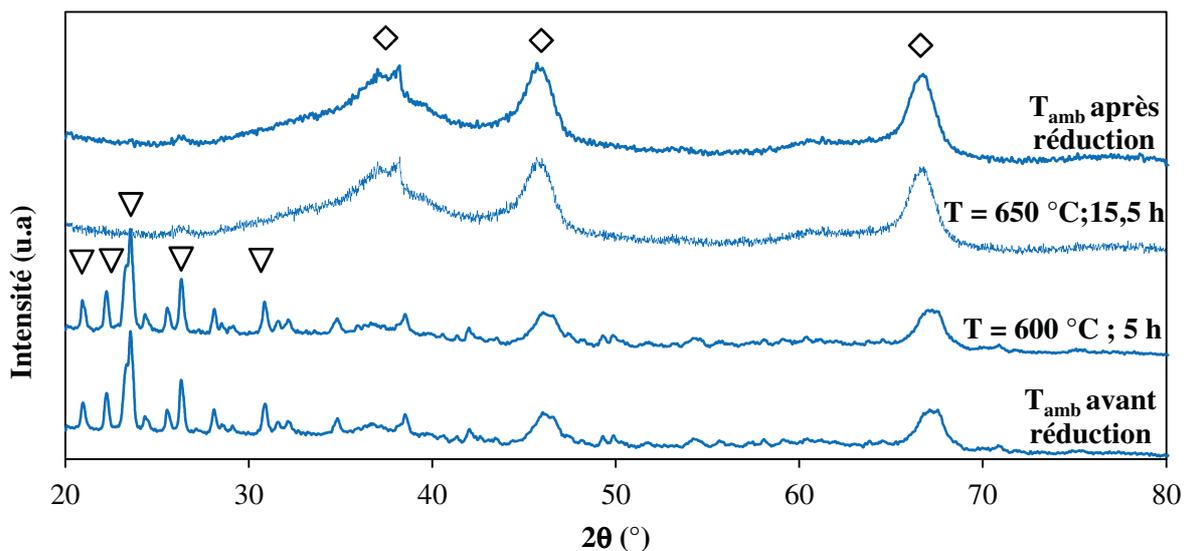


Figure 11 : Analyse par DRX *in situ* du catalyseur 20Mo, reproduction des conditions de réduction.
◇ Al_2O_3 , ▽ $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Comme mentionné précédemment, le catalyseur 20Mo est bien constitué d'alumine (support) et d'une phase $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ dont les pics représentatifs sont très intenses. Après 5 h de réduction, c'est-à-dire quand la température de 600 °C est atteinte, l'allure du diffractogramme obtenu est similaire, ce qui signifie que les aluminates de molybdène n'ont pas encore été réduits. En revanche après 10 h de réduction à 650 °C (donc 15,5 h de procédure au total), les pics correspondant à la phase d'aluminate de molybdène ont complètement disparu et seuls les pics correspondant à l'alumine sont présents. Ainsi, il peut être considéré que :

- la phase $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ est réductible ;
- en fin de procédure de réduction, le molybdène est probablement dans un état métallique ou oxyde MoO_x avec $0 < x < 3$, sous la forme de particules très finement dispersées de taille en dessous de la limite de détection du diffractographe.

Cette analyse par DRX in situ nous permet de décomposer la réduction des catalyseurs et de confirmer que celle-ci a bien lieu lors de la procédure de réduction. Au moment du test catalytique, nous supposons que la majorité des aluminates de molybdène a été réduite. Le molybdène se trouve donc sous forme réduit.

4.2.2. XPS quasi *in situ*

Afin de vérifier l'état de surface du catalyseur 20Mo après l'étape de réduction, des analyses par XPS en conditions quasi *in situ* ont été réalisées, après avoir soumis le catalyseur au même protocole de réduction utilisé avant les tests catalytiques. Le spectre réalisé après une réduction de 9 h à 600 °C est représenté Figure 12 et les résultats de quantification en découlant sont regroupés dans le Tableau 11.

Sur ce spectre trois espèces différentes de molybdène sont visibles, aux énergies de liaison de 227,6 eV, 229,2 eV et 232,3 eV. Au regard de la littérature, ces énergies correspondent respectivement à du molybdène métallique et à du molybdène de degrés d'oxydation Mo^{4+} et Mo^{6+} . Il semblerait donc que le molybdène présent dans le catalyseur 20Mo soit réduit lors de la procédure sous forme de MoO_2 majoritairement et qu'une partie reste sous la forme soit de

MoO₃ ou d'aluminates de molybdène Al₂(MoO₄)₃. Il est cependant très intéressant de remarquer qu'une partie du molybdène se réduit entièrement.

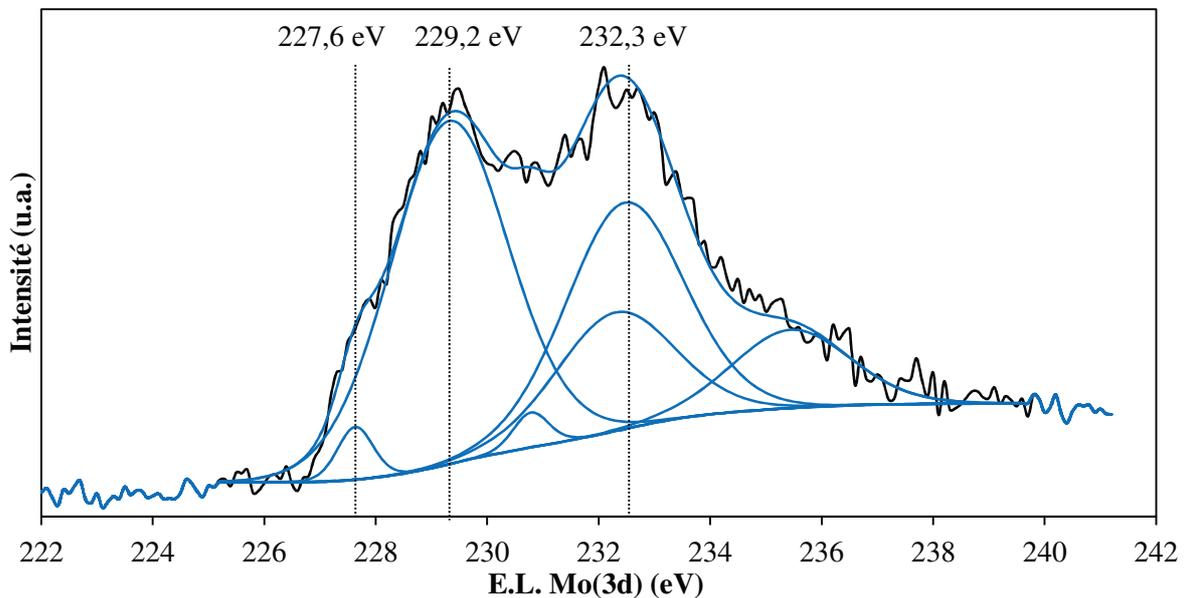


Figure 12 : Analyse par XPS quasi-in situ du catalyseur 20Mo réduit.

En ce qui concerne les résultats de quantification, le taux de molybdène en surface a été mesuré à 3,3 %mol, ce qui est très proche de ce qui a été mesuré sur les catalyseurs sous forme oxydes, après calcination.

Tableau 11 : Quantification des degrés d'oxydation en surface du catalyseur 20Mo réduit.

Type de Mo	E.L. Mo(3d)5/2 eV	mol% Mo
Mo ⁴⁺	229,2	2,4
Mo ⁶⁺	232,3	0,8
Mo ⁰	227,6	0,1

Après la procédure de réduction, nous montrons grâce à cette analyse par XPS in situ que le molybdène se trouve majoritairement sous la forme Mo⁴⁺, donc vraisemblablement MoO₂. Une petite partie se trouve sous la forme Mo⁰ ou Mo⁶⁺.

Ainsi nous pouvons conclure sur les différentes espèces de molybdène présentes au sein des catalyseurs après chaque étape de traitement (Tableau 12) :

Tableau 12 : Espèces de molybdène présentes au sein des catalyseurs après chaque traitement.

<i>Traitement</i>	<i>Espèce de Mo</i>	<i>Phase correspondante</i>
<i>Calcination</i>	Mo^{6+}	$MoO_3, Al_2(MoO_4)_3$
<i>Sulfuration</i>	Mo^{4+}, Mo^{6+}	$MoS_2, MoO_3,$ $Al_2(MoO_4)_3$
<i>Réduction</i>	Mo^0, Mo^{4+}, Mo^{6+}	<i>Mo métallique, $MoO_2,$</i> $Al_2(MoO_4)_3$

5. Evaluation des performances catalytiques

Afin de vérifier l'influence du prétraitement sur les catalyseurs à base de molybdène, ceux-ci ont été testés parallèlement après avoir été soumis à une étape de réduction et à une étape de sulfuration. De plus, le prétraitement par sulfuration a également pour objectif de nous fournir une indication sur le comportement de ces systèmes catalytiques face à la présence de soufre.

5.1. Performances catalytiques des catalyseurs réduits

Les catalyseurs 5Mo, 10Mo et 20Mo caractérisés précédemment et ayant subi l'étape de réduction ont été testés en reformage à sec du méthane à des paliers de température de 650, 700, 750 et 800 °C, sous un flux équimolaire de réactifs CH_4/CO_2 dilués dans l'azote de façon à obtenir les proportions $CH_4:CO_2:N_2 = 1:1:1,6$. Les résultats obtenus lors des tests sont présentés Figure 13 et Figure 14 pour les conversions de CH_4 et de CO_2 respectivement. Le Tableau 13 quant à lui résume les sélectivités en affichant les rapports H_2/CO obtenus pour chacun des catalyseurs. Lors de ces tests, le catalyseur de référence 10Ni a également été évalué et comparé aux catalyseurs à base de molybdène.

Dans chaque cas il est à remarquer que la conversion augmente avec la température et que de façon non surprenante le catalyseur 10Ni offre de très hautes conversions (92 % de CH_4 et 98 % de CO_2 à 800 °C). Cependant, bien qu'ils présentent une activité inférieure, les

catalyseurs à base de molybdène montrent une certaine activité pour le reformage à sec du méthane. Les conversions obtenues pour les catalyseurs 5 Mo et 10Mo sont très faibles (7 % CH₄, 5 % CO₂ et 7 % CH₄ et 14 % CO₂ respectivement à 800 °C). En revanche, le catalyseur 20Mo semble prometteur puisque qu'à 800 °C, la conversion du CH₄ est de 20 % et celle du CO₂ de 33 %.

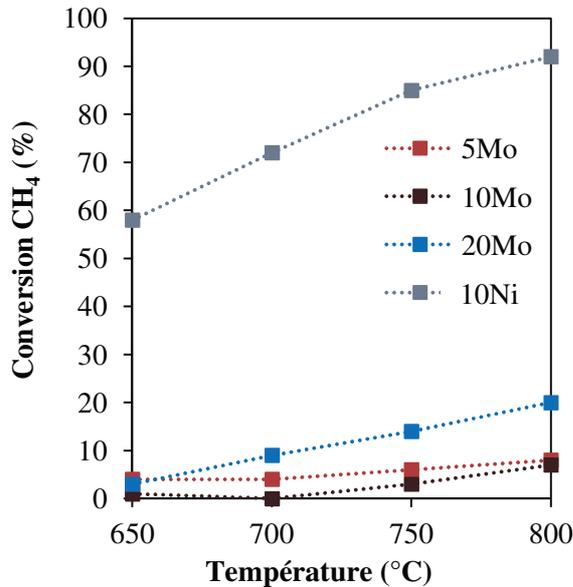


Figure 13 : Conversion du CH₄ obtenues pour les catalyseurs à base de molybdène. Prétraitement H₂.

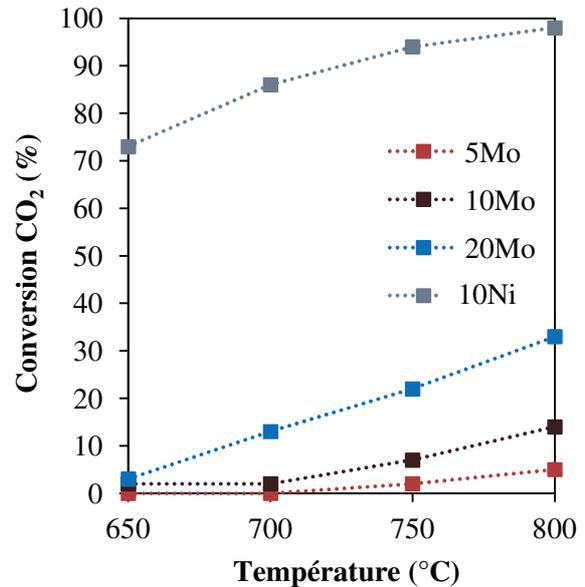


Figure 14 : Conversion du CO₂ obtenues pour les catalyseurs à base de molybdène. Prétraitement H₂.

La même tendance est observée concernant les sélectivités enregistrées. La sélectivité est améliorée avec l'augmentation de la température, ainsi qu'avec l'augmentation du taux de Mo dans le catalyseur. Le ratio H₂/CO est de 0,26 pour le catalyseur 20Mo et de 0,95 pour le catalyseur 10Ni. Les ratios obtenus sont inférieurs à l'unité et la conversion du CO₂ est plus élevée que la conversion du CH₄ pour un même catalyseur.

Tableau 13 : Sélectivités obtenues (rapports H₂/CO) pour les catalyseurs à base de molybdène. Prétraitement H₂.

Catalyseur	H ₂ /CO			
	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C
5Mo	0,02	0,11	0,17	0,21
10Mo	0,08	0,10	0,15	0,20
20Mo	0,07	0,13	0,19	0,26
10Ni	0,83	0,87	0,91	0,95

En général, la réaction de reformage à sec du méthane est accompagnée de la réaction de Reverse Water Gas Shift (1), ce qui dans le cas présent explique une conversion plus élevée en CO₂ qu'en CH₄ :



De plus, à haute température, l'inconvénient principal de la réaction de reformage à sec consiste principalement en la formation de carbone. Celle-ci peut se produire à partir de la décomposition du méthane (2), la réaction de Boudouard (3) ou encore la formation d'eau à partir du gaz de synthèse (4) :



Les sélectivités obtenues ainsi que les déductions en termes de réactions secondaires sont corroborées par les bilans carbone et hydrogène obtenus pour le catalyseur 20Mo (Tableau 14) :

Tableau 14 : Bilans carbone et hydrogène obtenus pour le catalyseur 20Mo au cours du test catalytique.

Température (°C)	Bilan Carbone (%)	Bilan Hydrogène (%)
700	92	90
750	92	87
800	93	85

Ces résultats confirment la formation de carbone au cours du test puisque le bilan carbone est d'environ 92 % quelque soit la température. De même, le bilan hydrogène n'étant que d'environ 87 %, nous pouvons conclure qu'il se forme de l'eau au cours du test catalytique. Ces bilans ont été réalisés à la fin de chaque test catalytique présenté dans cette thèse, cependant ils ne seront pas présentés systématiquement puisqu'ils mènent à des conclusions similaires.

De cette série de test, il est possible de conclure que l'augmentation du taux de molybdène jusque 20 % est un paramètre qui permet d'augmenter les conversions de CH₄ et de CO₂.

5.2. Performances catalytiques des catalyseurs sulfurés

Pour ces tests, les mêmes conditions que précédemment ont été utilisées à savoir des paliers de température à 650, 700, 750 et 800 °C avec un flux équimolaire de réactifs CH₄/CO₂ dilués dans l'azote de façon à obtenir les proportions CH₄:CO₂:N₂ = 1:1:1,6. Les résultats obtenus sont visibles Figure 15 et Figure 16 pour les conversions de CH₄ et de CO₂ respectivement, et les sélectivités correspondantes dans le Tableau 15.

Il est premièrement intéressant de noter que les conversions augmentent avec la température pour atteindre un maximum de 18 % de conversion de méthane et 35 % de conversion de dioxyde de carbone à 800 °C pour les catalyseurs 10Ni et 20Mo. Il est important de souligner que le catalyseur 10Ni ne se démarque pas des autres systèmes à base de molybdène, lorsqu'il a été soumis à une exposition au soufre, ce qui est à attribuer au prétraitement à l'H₂S qui a probablement empoisonné les sites actifs du catalyseur au nickel. En ce qui concerne les catalyseurs contenant du molybdène, le taux de conversion augmente avec le taux de molybdène (8, 10 et 18 % de conversion de méthane pour des taux de 5, 10 et 20 % Mo à 800 °C, respectivement).

Les mêmes remarques peuvent être faites concernant la conversion du CO₂. Celle-ci augmente avec la température pour tous les catalyseurs. Elle augmente également avec le taux de Mo, et est de 17, 22 et 35 % pour les catalyseurs 5Mo, 10Mo et 20Mo respectivement, à 800 °C. Pour le catalyseur 10Ni, la conversion du CO₂ est de 35 % à 800 °C.

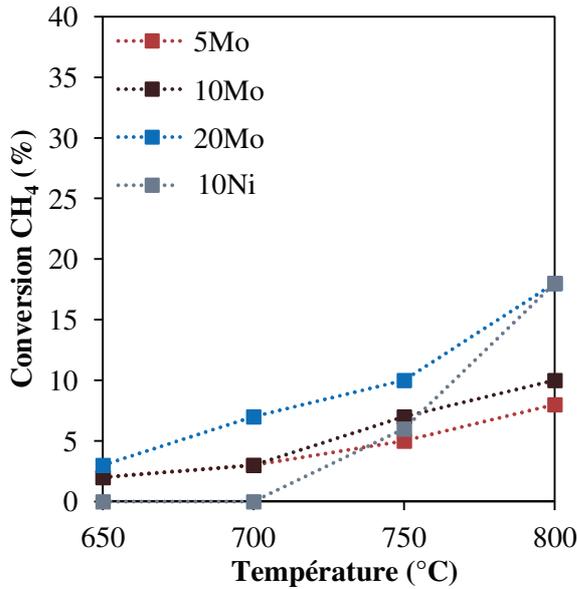


Figure 15 : Conversion du CH₄ obtenues pour les catalyseurs à base de molybdène. Prétraitement H₂S.

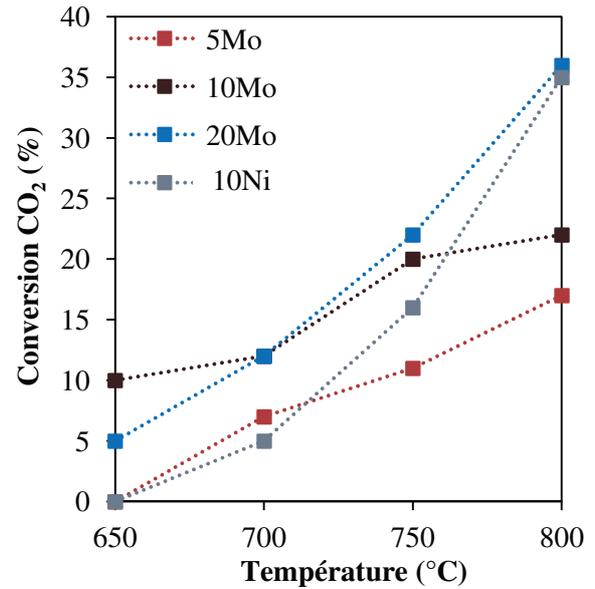


Figure 16 : Conversions du CO₂ obtenues pour les catalyseurs à base de molybdène. Prétraitement H₂S.

De même que précédemment, la sélectivité est améliorée aux hautes températures et le ratio H₂/CO, bien qu’inférieur à l’unité, augmente avec le taux de molybdène dans le catalyseur. Le maximum est donc obtenu pour le catalyseur 20Mo avec un ratio H₂/CO de 0,29. Celui-ci est de 0,32 pour le catalyseur 10Ni pour la même température.

Tableau 15 : Sélectivités (rapports H₂/CO) obtenues pour les catalyseurs à base de molybdène. Prétraitement H₂S.

Catalyseur	H ₂ /CO			
	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C
5Mo	0,05	0,08	0,12	0,17
10Mo	0,06	0,1	0,14	0,19
20Mo	0,13	0,14	0,21	0,29
10Ni	0	0	0,21	0,32

Ces tests réalisés après prétraitement à l’H₂S montrent de façon intéressante que dans ces conditions, les catalyseurs à base de molybdène offrent les mêmes performances que les catalyseurs à base de nickel (conversion et sélectivités équivalentes). Enfin, nous pouvons également remarquer que les performances des catalyseurs au molybdène sont similaires après prétraitement par réduction et sulfuration.

6. Discussion

Au travers des caractérisations réalisées il est possible de décrire l'influence du taux de molybdène sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs aux différents stades de leur synthèse, sous forme oxyde mais également sulfurée et réduite. Ainsi nous avons pu établir des relations entre ces propriétés et les performances catalytiques des catalyseurs.

Pour cette étude, les taux en molybdène de 5, 10 et 20 %mol sur alumine ont été sélectionnés afin d'évaluer le comportement catalytique du molybdène lorsqu'incorporé à des taux inférieurs, proches et supérieurs au taux limite de la monocouche de MoO_3 . Les calculs de dispersion réalisés à partir des analyses XPS ont permis dans un premier temps de montrer que le taux de molybdène en surface augmente avec le taux de molybdène théorique pour atteindre un taux de 3,9 %mol pour le catalyseur 20Mo. D'autre part, ces analyses ont permis de vérifier la linéarité de la dispersion du molybdène en surface jusqu'à 10 %mol de métal. Au-delà il est observé que la dispersion est limitée. Cette limite de dispersion est atteinte pour une concentration atomique en surface autour de $5 \text{ at}_{\text{Mo}}/\text{nm}^2$ (Tableau 2), ce qui est en accord avec la littérature^[14,18,19], malgré la présence en surface d'aluminates de molybdène et non pas d'oxydes MoO_3 .

En effet, les analyses structurales par DRX ou Spectroscopie Raman ont surtout permis de mettre en évidence la présence d'une structure aluminates de molybdène $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ au sein des catalyseurs. Cette phase n'est généralement pas une phase désirable en catalyse. Cependant, les conditions de calcination, à température élevée, ont rendu sa formation inévitable. Effectivement, la génération d'aluminates de molybdène est favorisée à des températures supérieures à 500 °C, pour des temps longs de calcination et des taux de molybdène importants, comme l'ont montré Zingg *et al.*^[6], qui détectent cette phase à partir de 16 %pds MoO_3 (Figure 17), et Giordano *et al.* qui la détectent à partir de 20 %pds MoO_3 (sur des alumines de surface spécifique 196 et 216 m^2/g respectivement)^[10]. De plus, la température favorise également la migration des entités de molybdène dans le réseau de l'alumine. La Figure 17 montre bien que, pour une calcination à 500 °C, et à des taux faibles en Mo, la formation d'espèces Mo tétraédriques est favorisée. Puis avec l'augmentation du taux de Mo, la spéciation des espèces de Mo en surface change et d'autres espèces se forment, d'abord du molybdène en configuration octaédrique, puis des aluminates de molybdène.

Enfin, à des taux très élevés (20 %pds), du molybdène sous forme oxyde MoO_3 s'ajoute aux autres espèces.

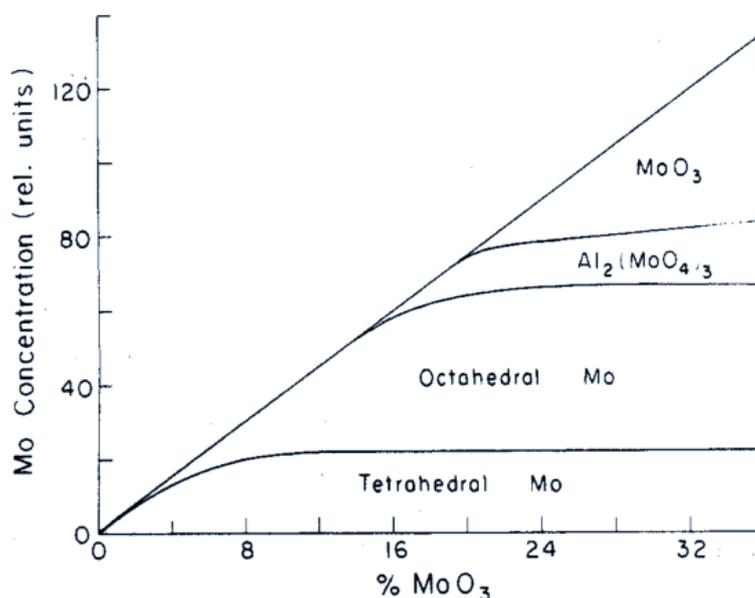


Figure 17 : Spéciation du molybdène en fonction du taux de MoO_3 pour des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($196 \text{ m}^2/\text{g}$) calciné à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 16h, d'après Zingg et al.⁶

Dans le cas des catalyseurs caractérisés ici, l'augmentation du taux de molybdène de 5 à 20 %mol dans le catalyseur, renforce la cristallinité de la phase aluminates de molybdène (pics DRX intenses, Figure 3). Contrairement aux observations de Zingg *et al.* (Figure 17), nous montrons grâce aux analyses RTP du catalyseur 5Mo (Figure 6) que même à des taux faibles de molybdène, celui-ci est incorporé préférentiellement dans la structure de l'alumine sous forme d'aluminates, puis seulement ensuite sous forme d'oxydes MoO_3 . Nos conclusions rejoignent celles faites par Rynkowski *et al.* sur des catalyseurs $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[22].

De plus, nous avons observé un décalage des zones de réduction des entités MoO_2 vers les basses températures en présence d'aluminates de molybdène, ce qui montre que la formation d' $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ améliore la réductibilité des oxydes de molybdène libres. Cela est à attribuer à la structure même des aluminates. En effet, l'introduction d'un second métal dans un réseau oxyde entraîne la distorsion des liaisons métal-oxygène et donc la création de lacunes qui vont faciliter la réduction des espèces voisines^[28,29]. De plus, la configuration du molybdène sous forme de tétraèdres dans la structure de l'alumine pourrait faciliter son départ sous forme de MoO_3 , laissant un oxygène disponible pour conserver une structure aluminique stable. Par conséquent, bien que la phase aluminates de molybdène soit décrite dans la

littérature comme une phase inactive pour les réactions conduites à basses températures, il apparaît au travers des études par RTP que les catalyseurs 5Mo, 10Mo et 20Mo sont tout de même réduits à 81, 81 et 71 % respectivement (Tableau 7).

En ce qui concerne les résultats des tests catalytiques, ceux-ci ont montré une augmentation de la conversion avec la température ainsi qu'avec le taux de molybdène contenu dans le catalyseur. Ainsi, le catalyseur 20Mo enregistre des conversions en CH₄ de 18 % et 20 % après sulfuration et réduction respectivement, à 800 °C. De plus, bien que les sélectivités obtenues soient diminuées en raison de l'occurrence de la réaction de Reverse Water Gas Shift, les rapports H₂/CO obtenus après les différents traitements sont de 0,29 et 0,26 respectivement. Il peut donc être conclu premièrement que le prétraitement par sulfuration ou réduction mène à l'obtention de performances catalytiques équivalentes en termes de conversion et de sélectivité. Nous avons montré que la sulfuration préalable des catalyseurs a mené à l'obtention de molybdène sous forme Mo⁴⁺ de façon majoritaire, donc probablement inclus dans une phase MoS₂. En ce qui concerne le prétraitement par réduction, une faible partie du molybdène est réduite jusqu'à l'état métallique mais une majorité est cependant réduite sous forme de MoO₂. Ainsi, nous pourrions supposer que la forme active du molybdène pour la réaction de reformage à sec du méthane est le Mo⁴⁺. De plus, c'est généralement sous ce degré d'oxydation que le molybdène est reporté comme actif dans d'autres réactions, que ce soit sous la forme de sulfures MoS₂, carbures Mo₂C ou oxydes MoO₂^[4,30-40]. Ainsi, les catalyseurs sulfurés ou réduits mènent à des activités similaires, puisque les taux de Mo⁴⁺ en surface sont très proches indépendamment de la méthode de prétraitement utilisée.

Les performances de ces catalyseurs ont été comparées au catalyseur de référence pour la réaction, 10 %mol Ni/Al₂O₃. Il a alors pu être vérifié que la nature du prétraitement influe grandement sur l'activité de ce dernier. En effet, alors que 92 % de conversion en méthane sont obtenus avec la forme réduite, les conversions obtenues avec la forme sulfurée ne sont que de 18 %.

Bien qu'il soit peu probable que le soufre présent dans le biogaz utilisé mène à une sulfuration réelle du catalyseur, ces résultats mettent en valeur la frontière dans le comportement des deux métaux face à la présence de soufre, le nickel étant plus déstabilisé après avoir été mis en contact avec de l'H₂S que le molybdène.

7. Conclusion

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre était l'évaluation de catalyseurs à base de molybdène pour le reformage à sec du méthane. Ainsi, une série de catalyseurs contenant 5, 10 et 20 %mol de Mo ont été synthétisés. L'influence du prétraitement par réduction ou sulfuration a permis d'identifier de nouvelles phases. Le comportement des catalyseurs réduits et sulfurés a été évalué en reformage à sec du méthane.

Les résultats des tests catalytiques ont montré qu'après sulfuration le catalyseur 20Mo est le plus performant, avec des conversions de CH₄ et de CO₂ enregistrées de 18 % et 33 % respectivement, ainsi qu'un rapport H₂/CO = 0,29. Nous avons conclu que ces meilleurs résultats sont à attribuer à une meilleure répartition du molybdène en surface pour ce catalyseur. De plus, la comparaison des performances catalytiques après réduction montre des résultats équivalents (conversion de CH₄ et de CO₂ de 20 et 35 %, H₂/CO = 0,26). Ainsi il peut être conclu que la nature du prétraitement n'a que peu d'influence sur l'activité des catalyseurs au molybdène. Il été observé que le taux de Mo⁴⁺ en surface d'un même catalyseur après réduction et sulfuration est identique et ceci peut expliquer les activités proches obtenues. Ainsi, il peut être supposé que les espèces Mo⁴⁺ sont les espèces de molybdène actives pour la réaction après les deux types de prétraitements.

En ce qui concerne le catalyseur 10Ni, son activité chute drastiquement lorsqu'il a été soumis à l'étape de sulfuration en comparaison au catalyseur réduit. Les conversions obtenues alors sont équivalentes à celles obtenues pour le catalyseur 20Mo. L'exposition au soufre est probablement à l'origine de l'empoisonnement du catalyseur 10Ni, phénomène non observé pour les catalyseurs à base de molybdène.

Il est donc ici encourageant de constater que le molybdène à une activité similaire après réduction et après sulfuration, ce qui n'est pas le cas du nickel. Les catalyseurs à base de molybdène constituent donc bien une bonne base pour la formulation de catalyseurs stables pour le reformage à sec du méthane en présence de soufre. La suite de l'étude porte donc sur l'optimisation de la formulation des catalyseurs 20 %Mo, en s'intéressant d'abord à l'influence du support, puis des promoteurs.

8. Références bibliographiques

- (1) Wang, D.; Li, W.; Zhang, M.; Tao, K. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, 317 (1), 105.
- (2) Darujati, A. R. S.; Thomson, W. J. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, 296 (2), 139.
- (3) Aksoylu, A. E.; Mısırlı, Z.; Önsan, Z. İ. *Appl. Catal. A Gen.* **1998**, 168 (2), 385.
- (4) Claridge, J. B.; York, A. P. E.; Brungs, A. J.; Marquez-Alvarez, C.; Sloan, J.; Tsang, S. C.; Green, M. L. H. *J. Catal.* **1998**, 180 (1), 85.
- (5) Thielemann, J. P.; Ressler, T.; Walter, A.; Tzolova-Müller, G.; Hess, C. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, 399 (1-2), 28.
- (6) Zingg, D.; Makovsky, L.; Tischer, R.; Brown, F.; Hercules, D. *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 2898.
- (7) Christodoulakis, A.; Heracleous, E.; Lemonidou, A.; Boghosian, S. *J. Catal.* **2006**, 242 (1), 16.
- (8) Hu, H.; Wachs, I. E.; Bare, S. R. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10897.
- (9) Massoth, F. E. *Characterization of Molybdena Catalysts*; 1979; Vol. 27.
- (10) Giordano, N.; Bart, J. C. J.; Vaghi, A.; Martinotti, G.; Castellan, A. *J. Catal.* **1975**, 36, 81.
- (11) Kitano, T.; Okazaki, S.; Shishido, T.; Teramura, K.; Tanaka, T. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, 371, 21.
- (12) Okamoto, Y. *Catal. Today* **1997**, 39 (1-2), 45.
- (13) Payen, E. *J. Catal.* **1994**, 147 (1), 123.
- (14) Wang, B.; Ding, G.; Shang, Y.; Lv, J.; Wang, H.; Wang, E.; Li, Z.; Ma, X.; Qin, S.; Sun, Q. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, 431-432, 144.
- (15) Blanchard, P.; Lamonier, C.; Griboval, A.; Payen, E. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, 322, 33.
- (16) Wang, X.; Zhao, B.; Jiang, D.; Xie, Y. *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, 188 (1-2), 201.
- (17) Carrier, X.; Lambert, J.-F.; Kuba, S.; Knözinger, H.; Che, M. *J. Mol. Struct.* **2003**, 656 (1-3), 231.
- (18) Wachs, I. E. *Catal. Today* **1996**, 27 (3-4), 437.
- (19) Arnoldy, P.; Van Den Heijkant, J. A. M.; De Bok, G. D.; Moulijn, J. A. *J. Catal.* **1985**, 92, 35.
- (20) Roussière, T. L. **2013**, 14.
- (21) Ewbank, J. L.; Kovarik, L.; Diallo, F. Z.; Sievers, C. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, 494, 57.
- (22) Rynkowski, J. M.; Paryjczak, T.; Lenik, M. *Appl. Catal. A Gen.* **1993**, 106 (1), 73.
- (23) Cordero, L. R.; Guerra, L. S.; Fierro, J. L. G.; Agudo, L. A. *J. Catal.* **1990**, 126, 8.
- (24) Tian, H.; Wachs, I. E.; Briand, L. E. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (49), 23491.
- (25) Patterson, T. a; Carver, J. C.; Leyden, D. E.; Hercules, D. M. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80 (15), 1700.
- (26) Grim, S. O.; Matienzo, L. J. *Inorg. Chem.* **1975**, 14 (5), 1014.
- (27) Smith, M. J. *Catal.* **1993**, 141 (1), 124.
- (28) Djinić, P.; Črnivec, I. G. O.; Pintar, A. *Catal. Today* **2015**.
- (29) Reddy, B. M.; Rao, K. N.; Bharali, P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 8478.
- (30) Tominaga, H.; Aoki, Y.; Nagai, M. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, 423-424, 192.
- (31) Hagenbach, G.; Courty, P.; Delmon, B. *J. Catal.* **1971**, 23, 295.
- (32) Woo, H. C.; Kirn, Y. G.; Nam, I. S.; Chung, J. S.; Lee, J. S. *Catal. Letters* **1993**, 20 (3-4), 221.
- (33) Brito, J.; Laine, J. *J. Catal.* **1993**, 139 (2), 540.

- (34) Jiang, M.; Wang, B.; Yao, Y.; Wang, H.; Li, Z.; Ma, X.; Qin, S.; Sun, Q. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *469*, 89.
- (35) Bento, A.; Sanches, A.; Medina, E.; Nunes, C. D.; Vaz, P. D. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *504*, 399.
- (36) Shah, S.; Marin-Flores, O. G.; Chinnathambi, K.; Norton, M. G.; Ha, S. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *193*, 133.
- (37) Juan-Juan, J.; Román-Martínez, M. C.; Illán-Gómez, M. J. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *301* (1), 9.
- (38) Marin-Flores, O.; Scudiero, L.; Ha, S. *Surf. Sci.* **2009**, *603* (15), 2327.
- (39) Hou, X.; Zhao, K.; Yang, J.-I.; Ha, S. *MoO₂-based cathode for CO₂ and H₂O electrolysis*; 2016; Vol. 41.
- (40) Xu, X.; Fu, Q.; Bao, X. *Chinese J. Catal.* **2015**, *36* (5), 750.

CHAPITRE 4

Optimisation de la
composition du catalyseur ;
Effet du support

1. Introduction

L'étude des catalyseurs à base de molybdène a révélé le potentiel attractif de cette phase pour la réaction de reformage à sec du méthane. Il a été montré lors de l'étude de l'influence du taux de molybdène (Chapitre 3) qu'une charge de 20 % est optimale en ce qu'elle confère au catalyseur des propriétés intéressantes, notamment en termes de dispersion et de résistance thermique. L'étude ici présentée décrit la première étape de la stratégie d'optimisation entreprise afin d'améliorer les performances des catalyseurs molybdène. Il a premièrement été choisi de vérifier l'influence du support sur l'activité. Afin de faciliter la comparaison avec le précédent chapitre de l'étude, un taux de 20 %mol en molybdène a été retenu.

Un large panel de supports a donc été utilisé en ciblant des propriétés variées, comme recensées dans le Tableau 1. Le molybdène a d'abord été imprégné sur support zircone ZrO_2 ^[1,2] et cérine CeO_2 ^[3,4] d'une part, puisque ces supports ont montré de bonnes propriétés de stockage/déstockage d'oxygène et de dissociation accrue des intermédiaires réactionnels. Puis, le molybdène a été imprégné sur charbon actif et silice, afin de vérifier l'importance des interactions métal-support. Enfin, afin de vérifier l'importance des propriétés structurales du support^[5,6], l'imprégnation sur zéolithe Y et sur Al-MCM41 a été réalisée.

Tableau 1 : Recensement des propriétés connues des supports utilisés

Oxyde	Propriétés
Al_2O_3	Amphotère, faibles sites acides (Brönsted), sites basiques et nucléophiles forts ^[7]
ZrO_2	Stabilité thermique élevée, Amphotère, Capacité de Stockage de l'Oxygène (OSC) ^[7,8]
CeO_2	Capacité élevée de Stockage de l'Oxygène ^[8]
SiO_2	Faibles sites acides (Brönsted) ^[7] , relativement inerte, faibles interactions métal-support (MSI) ^[9]
Charbon actif	Hydrophile ou hydrophobe, propriétés acides ou basiques suivant le traitement appliqué ^[10,11] , résistance mécanique élevée ^[11]
Al-MCM41	Sites acides (Brönsted) ^[7]
HY	Sites acides Brönsted ou Lewis forts (Brönsted si forme protonée) ^[7]

Ces catalyseurs ont donc été synthétisés et caractérisés par physisorption d'azote (BET, Diffraction des Rayons X (DRX), Spectroscopie Raman, Réduction en Température Programmée (RTP) et Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS). Ils ont ensuite été testés en reformage à sec du méthane afin d'évaluer l'influence du support sur l'activité catalytique.

Dans la suite de ce chapitre, les catalyseurs seront nommés suivant la nomenclature présentée dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Nomenclature de dénomination pour les catalyseurs 20 %mol Mo supportés sur différents supports.

Catalyseur	%mol Mo	Support
20MoA	20	Al ₂ O ₃
20MoZr	20	ZrO ₂
20MoMgZr41	20	MgO:ZrO ₂ (4:1)
20MoMgZr11	20	MgO:ZrO ₂ (1:1)
20MoCA	20	Charbon actif
20MoSi	20	SiO ₂
20MoCe	20	CeO ₂
20MoHY	20	HY
20MoMCM	20	Al-MCM41

2. Caractérisation des catalyseurs

2.1. Propriétés massiques

2.1.1. Composition chimique : Plasma à Couplage Induit (ICP)

De même que pour le chapitre 3, la concordance entre la composition théorique des catalyseurs avec leur composition réelle a été vérifiée par analyses ICP. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3. Ceux-ci révèlent que la composition des catalyseurs est proche de la composition théorique et que par conséquent, l'imprégnation a été réussie dans la plupart des cas, excepté pour les catalyseurs 20MoMgZr11, 20MoMgZr41 ainsi que 20MoHY et 20MoMCM. Pour ces catalyseurs la valeur réelle en molybdène est inférieure à la valeur théorique.

Tableau 3 : Analyse par ICP des différents catalyseurs 20 %mol Mo supportés sur différents supports.

Catalyseur	(%pds) _m Mo	(%pds) _{ICP} Mo
20MoA	19,20	17,46
20MoZr	15,30	18,02
20MoMgZr11	29,70	17,11
20MoMgZr41	22,06	18,36
20MoCe	12,50	15,20
20MoCA	66,20	non analysé
20MoSi	28,80	28,36
20MoHY	28,80	17,6
20MoMCM	28,80	21,86

La synthèse des catalyseurs par imprégnation sur différents supports a été réussie, excepté dans le cas des catalyseurs supportés sur oxydes mixtes MgO:ZrO₂ et sur supports hiérarchisés zéolithe Y et Al-MCM41.

2.1.2. Propriétés texturales : Physisorption d'azote

Les résultats des analyses par physisorption d'azote pour ces catalyseurs sont regroupés dans le Tableau 4. De façon attendue, l'utilisation de supports aussi différents a mené à l'obtention de propriétés texturales très hétérogènes. En effet, les catalyseurs supportés sur ZrO₂, MgZr11 et CeO₂ offrent une surface spécifique plutôt faible, de l'ordre de 20-30 m²/g, alors que les échantillons supportés sur Al₂O₃ ou encore charbon actif et MgZr41 montrent des surfaces spécifiques autour de 100 m²/g. Pour ces catalyseurs, le volume poreux total est plutôt équivalent, autour de 0,1-0,3 cm³/g. De même, le diamètre moyen des pores est équivalent, autour de 50-70 Å, à l'exception du catalyseur supporté sur carbone (5 Å).

La surface spécifique du catalyseur supporté sur SiO₂ se révèle plus importante, 174 m²/g, de même que son volume poreux (0,9 cm³/g).

Les supports HY et Al-MCM41 sont des supports généralement utilisés pour leur surface spécifique élevée. Or ici, il est observé une diminution importante de la surface spécifique après imprégnation (5 et 23 m²/g respectivement), et un volume poreux nul, ce qui laisse supposer leur déstructuration, ou l'obstruction des pores par le molybdène imprégné.

Tableau 4 : Analyse par physisorption d'azote des catalyseurs 20 %mol Mo supportés sur différents supports.

Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)	Volume poreux total (cm ³ /g)	Diamètre Moyen des Pores (Å)
20MoA	101	0,3	54
20MoZr	22	0,1	48
20MoMgZr11	37	0,1	54
20MoMgZr41	81	0,3	70
20MoCe	20	0,4	55
20MoSi	174	0,9	92
20MoAC	91	0,1	5
20MoMCM	23	0	80
20MoHY	5	0	54

Trois catégories de catalyseurs sont obtenues concernant les propriétés texturales : surface spécifique faible (ZrO₂, MgZr11 et CeO₂), moyenne (Al₂O₃, MgZr41) et élevée (SiO₂). En ce qui concerne le volume poreux total ou le diamètre moyen des pores, le support SiO₂ se démarque avec des valeurs élevées, au contraire du Charbon Actif. Dans le cas des supports HY et MCM41, nous observons une perte de surface quasi-totale ainsi qu'un volume poreux total nul.

2.1.3. Structure : Diffraction des rayons X (DRX)

Les différents catalyseurs synthétisés sur des supports variés ont été caractérisés par Diffraction des Rayons X (DRX) et les spectres sont regroupés Figure 1. Plusieurs comportements peuvent être mis en évidence concernant la configuration adoptée par le molybdène sur les différents supports.

Premièrement, l'utilisation des supports carbone et SiO₂ mènent à l'obtention d'oxydes de molybdène : MoO₂ pour le catalyseur 20MoCA et MoO₃ pour le catalyseur 20MoSi

respectivement. Le diffractogramme du catalyseur 20MoCe ne présente aucun signal qui puisse être attribué au molybdène, ce qui signifie que le métal est probablement sous forme de particules très finement dispersées ou encore amorphe.

D'autre part, l'imprégnation sur les supports contenant de la zircone 20MoZr, 20MoMgZr41 et 20MoMgZr11, ainsi que sur le support alumine 20MoA, génère la formation de phases mixtes. Le spectre du catalyseur 20MoZr contient les signaux représentatifs de la phase $ZrMoO_4$. Lors de l'introduction d'oxyde de magnésium au support, cas des catalyseurs 20MoMgZr11 et 20MoMgZr41, le molybdène tend à former la phase $MgMoO_4$. De plus, pour le catalyseur 20MoA la phase d'aluminates de molybdène $Al_2(MoO_4)_3$ est présente, comme il a déjà été observé dans le chapitre 3.

Enfin, les diffractogrammes des catalyseurs supportés sur les matériaux silice-alumine, c'est-à-dire les catalyseurs 20MoHY et 20MoMCM, dévoilent un pic large autour de 25° caractéristique de la silice amorphe, ainsi que les signaux correspondant aux aluminates de molybdène $Al_2(MoO_4)_3$. Il est donc probable que la température élevée de calcination ait favorisé la formation de cette phase, provoquant la perte de structure de ces matériaux. De plus, l'utilisation d'eau comme solvant lors de l'imprégnation de Mo sur Al-MCM41 est également un facteur pouvant expliquer la déstructuration de ce support.

Pour chacun des catalyseurs, la taille des cristallites observées a été calculée et les résultats sont regroupés dans le Tableau 5. Il apparaît que la taille des cristallites de phase mixte dans les catalyseurs 20MoA, 20MoZr et 20MoMgZr41 est équivalente (30-40 nm). De plus, il peut être noté que les cristallites de MoO_2 observées pour le catalyseur 20MoCA sont de taille légèrement plus importante que les cristallites de MoO_3 observées pour le catalyseur 20MoSi. Ce résultat peut être rapproché des propriétés texturales observées. En effet, le support SiO_2 présentant une surface spécifique et un volume poreux plus important que le support carbone, il est cohérent d'observer cette différence dans la taille des cristallites de MoO_3 formées.

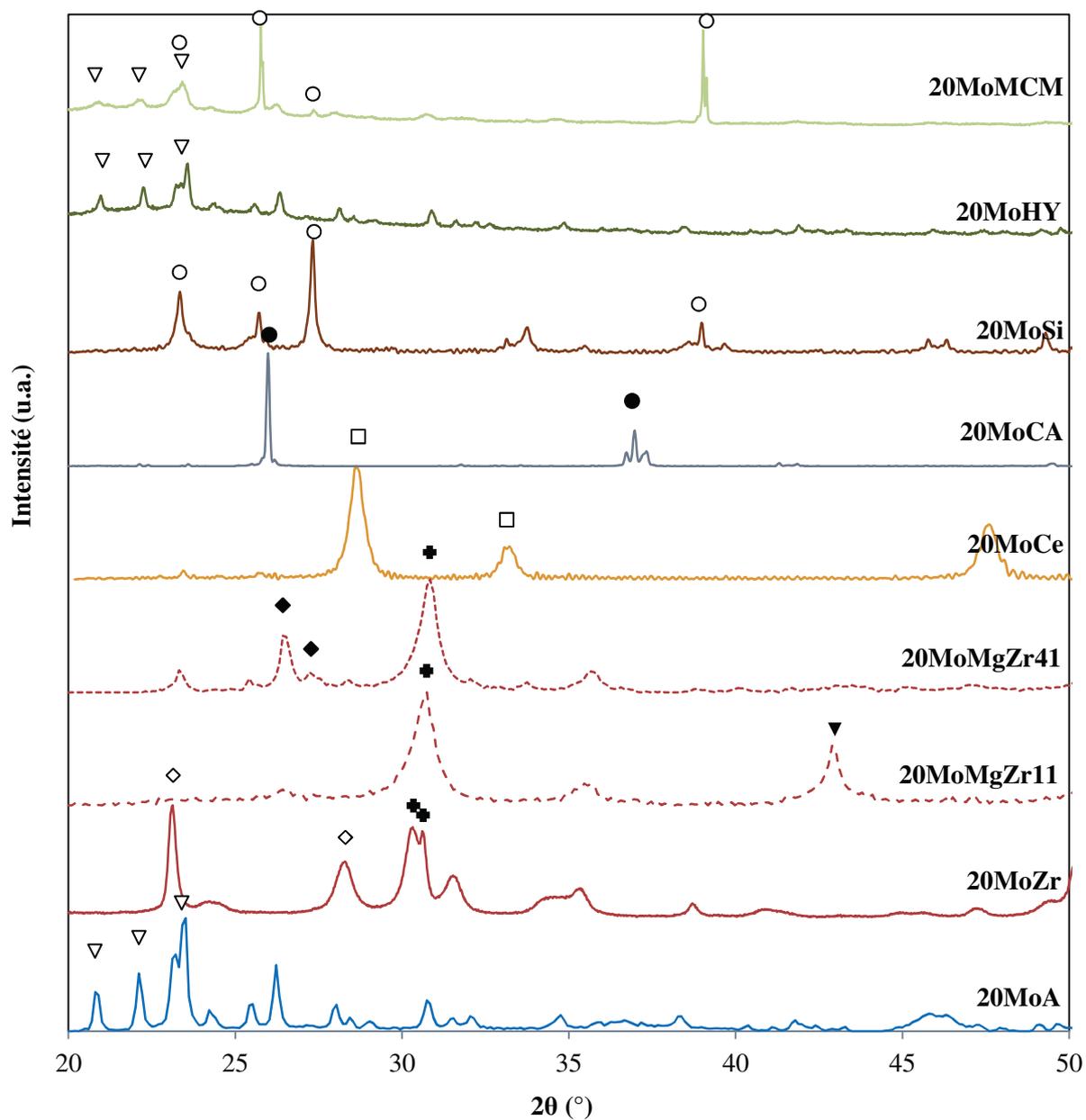


Figure 1 : Analyse par DRX des catalyseurs 20 %mol Mo supportés sur différents supports.

∇ Al₂(MoO₄)₃, ◇ ZrMoO₄, ◆ MgMoO₄, □ CeO₂, + ZrO₂, ▼ MgO, ● MoO₂, ○ MoO₃.

Tableau 5 : Taille des particules pour les catalyseurs 20 %mol Mo supportés sur différents supports.

Catalyseur	Type de cristallite	Taille de cristallite (nm)
20MoA	$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	39
20MoZr	ZrMoO_4	39
20MoCe	-	-
20MoAC	MoO_2	53
20MoSi	MoO_3	34
20MoMgZr41	MgMoO_4	30
20MoMgZr11	-	-

Nous avons observé pour les supports SiO_2 et Charbon Actif la formation d'oxydes de molybdène cristallins. La présence de cristallites de phase mixte a été mise en évidence sur les supports ZrO_2 , $\text{MgO}:\text{ZrO}_2$ et Al_2O_3 .

Nous avons enfin constaté la perte de la structure des supports zéolithe Y et Al-MCM41 ce que nous attribuons aux défauts de la méthode de synthèse. Ces catalyseurs n'ont donc pas été soumis aux autres techniques de caractérisation.

2.1.4. Structure : Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a également été utilisée pour caractériser les échantillons. Les spectres sont visibles Figure 2. Les modes d'élongation symétrique et asymétrique des Mo=O terminaux se situent dans les régions entre 830 et 1000 cm^{-1} . Les modes de déformation de ces Mo=O terminaux se situent en revanche dans la région 310-370 cm^{-1} et les élongations asymétriques des groupes Mo-O-Mo entre 210 et 560 cm^{-1} .

Plusieurs types de structures de molybdène ont été obtenus, et il convient ainsi de différencier le comportement de chacun des supports en deux catégories : les supports menant à la formation d'oxydes de molybdène et les supports menant à la formation de phases mixtes.

Les supports Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 et Al-MCM41 mènent d'un part à la formation de MoO_3 , caractérisée par l'apparition de bandes à 998 cm^{-1} et 820 cm^{-1} . Pour le catalyseur supporté sur carbone, les bandes situées à 980 et 810 cm^{-1} peuvent être attribuées à la présence de la phase MoO_2 ^[12-14]. Ces observations confirment les observations faites précédemment par analyse DRX.

D'autre part, la présence de phases mixtes est également observée. Il est notamment intéressant de noter la présence des bandes à environ 1000 cm^{-1} sur les spectres des catalyseurs 20MoA. Cette bande est significative de la présence d'aluminates de molybdène $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. De plus, pour les catalyseurs contenant de la zircone, les bandes à 1001 , 943 et 748 cm^{-1} sont révélatrices de la formation de ZrMoO_4 [15]. Celle-ci sont surtout présentes sur le catalyseur 20MoZr et légèrement (épaulement) sur le catalyseur 20MoMgZr11. En revanche, elles semblent absentes pour le catalyseur 20MoMgZr41, alors que cette phase était visible par DRX sur ce catalyseur. Pour les catalyseurs supportés sur oxydes mixtes $\text{ZrO}_2:\text{MgO}$, les bandes à 970 , 957 , 907 , 854 cm^{-1} et l'îlot autour de 350 cm^{-1} corroborent la formation de MgMoO_4 [16], même pour le catalyseur 20MoMgZr11 pour lequel cette phase n'était pas visible par DRX. Il semble que l'augmentation du taux de MgO dans ce support favorise la formation de la phase MgMoO_4 par rapport à la phase ZrMoO_4 . Enfin pour le catalyseur 20MoCe, la bande à 470 cm^{-1} est attribuable au support, CeO_2 , mais les autres bandes à environ 830 cm^{-1} et $900\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ sont difficilement attribuables. Cependant, en se basant sur les différents travaux déjà réalisés sur ce type de support il est possible de supposer que les bandes à 980 et 820 cm^{-1} correspondent à la phase MoO_3 et que l'îlot autour de 950 cm^{-1} soit révélateur d'espèces MoO_4^{2-} [17,18]. La présence de ces dernières pourraient signifier la mise en place d'interactions fortes entre le cérium et le molybdène pour former des phases de type $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Les analyses Raman complètent les analyses DRX. Des oxydes de molybdène ont été détectés sur les supports Al_2O_3 , SiO_2 , Charbon Actif et CeO_2 . Nous confirmons également la formation de phases mixtes entre le molybdène et les supports Al_2O_3 , $\text{MgO}:\text{ZrO}_2$, ZrO_2 et CeO_2 .

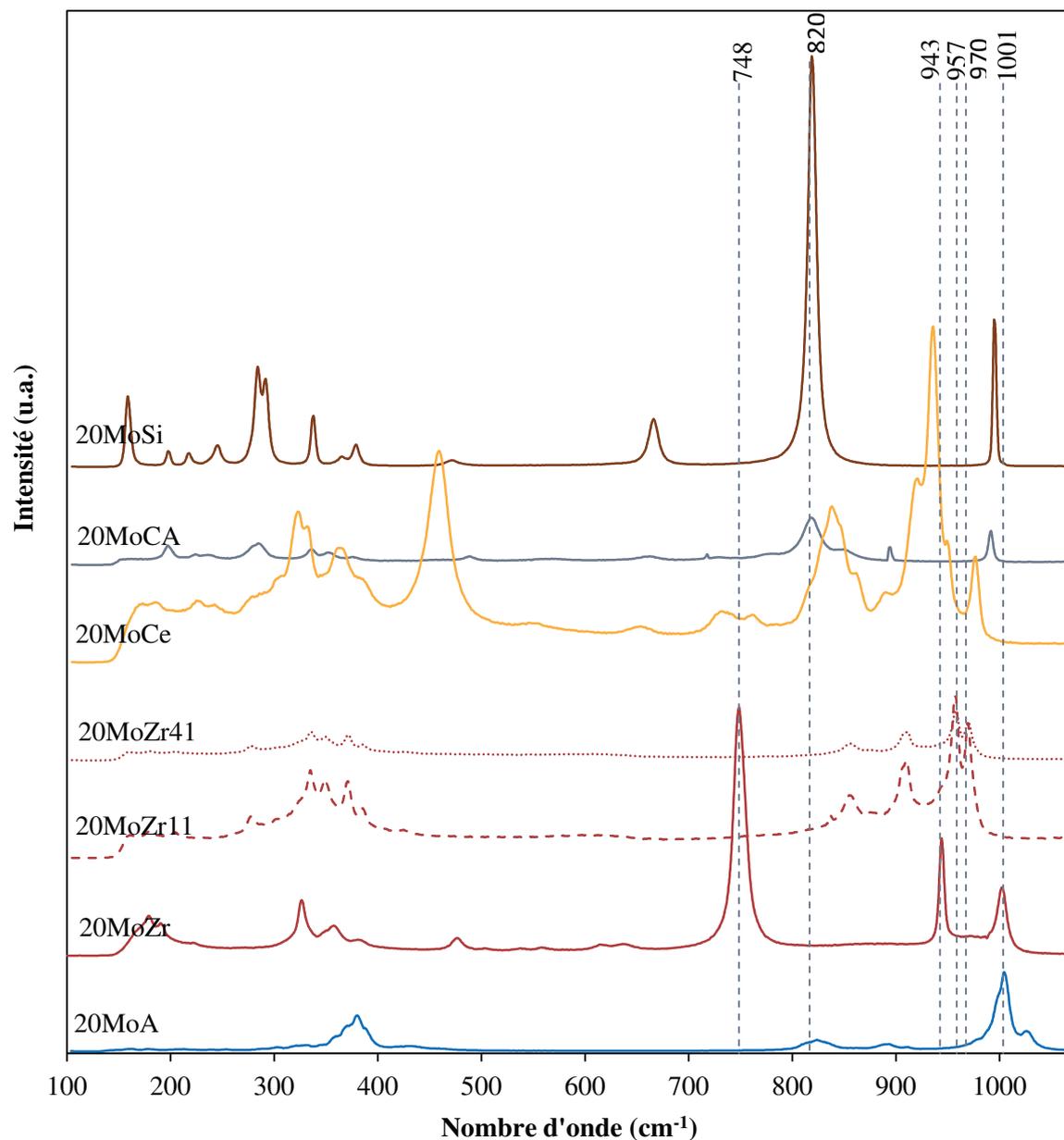


Figure 2 : Analyse par spectroscopie Raman des catalyseurs 20 %mol Mo supportés sur différents supports.

2.2. Réductibilité : Réduction Programmée en Température (RTP-H₂)

Afin de déterminer l'influence du support sur la réductibilité du molybdène supporté des analyses par RTP ont été réalisées et sont présentées Figure 3. Les profils obtenus ont été déconvolués afin de les quantifier et les résultats sont regroupés dans le Tableau 6 (le détail des déconvolutions est visible Annexe 1).

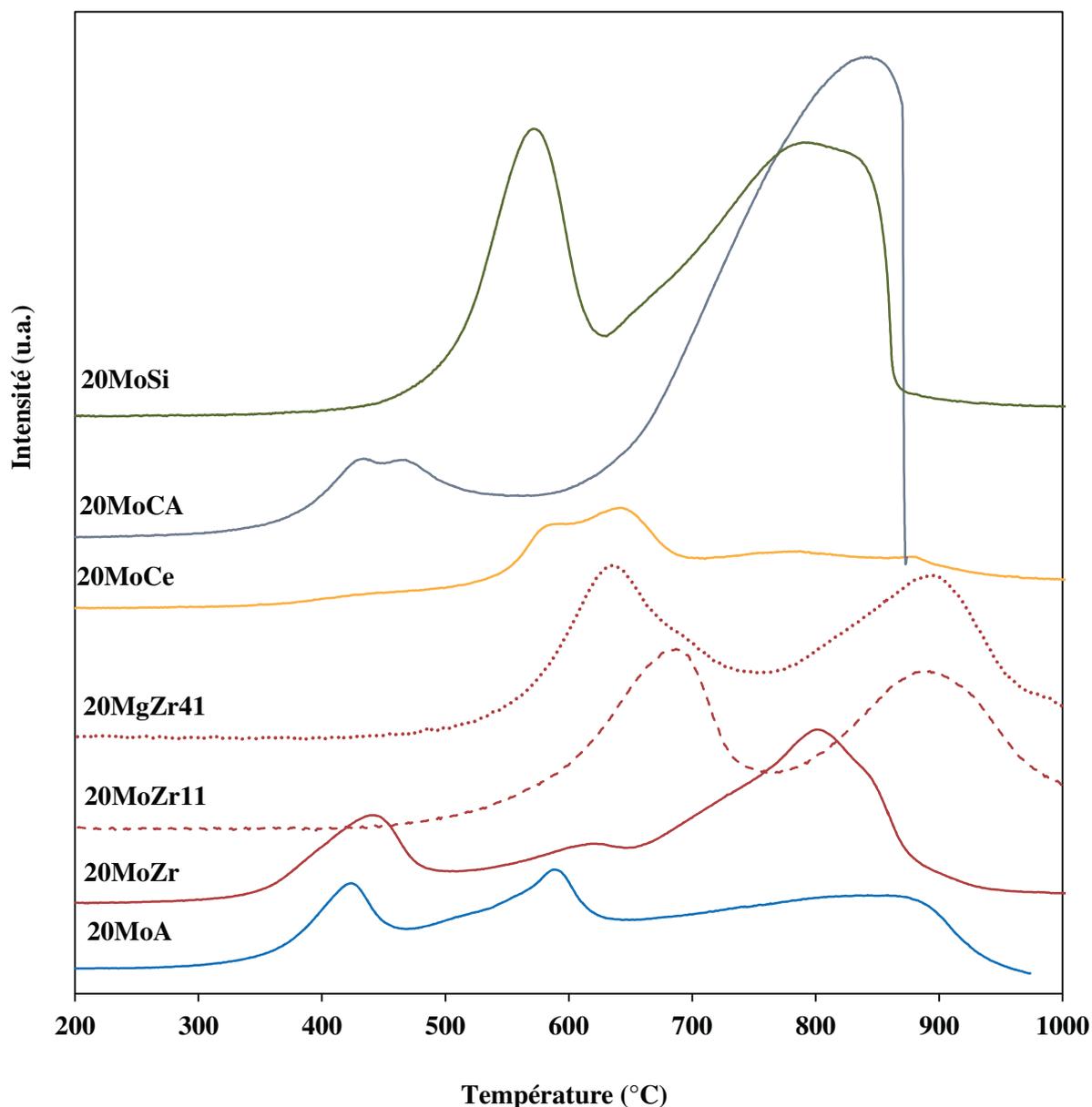


Figure 3 : Analyse RTP des catalyseurs 20 %mol Mo supportés sur différents supports.

Les spectres correspondant aux catalyseurs 20MoA et 20MoZr sont très similaires, composés de trois zones de consommation d'hydrogène autour de 400 °C, 600 °C et 830 °C. Pour ces deux catalyseurs, les premier et deuxième pics peuvent correspondre à la réduction de MoO_3 (Mo +VI) en MoO_2 (Mo +IV), suivie de la réduction subséquente de MoO_2 en molybdène plus réduit. En parallèle, la troisième zone est cohérente avec la réduction de phases mixtes plus complexes : $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ pour le catalyseur 20MoA et ZrMoO_4 pour le

catalyseur 20MoZr. Ces résultats confirment les résultats obtenus en analyses DRX (Figure 1).

La réduction de la cérine CeO_2 s'opère à environ 800 °C. Ainsi, pour le catalyseur 20MoCe les deux pics observés autour de 600 et 670 °C correspondent aux deux étapes de réduction des particules de MoO_3 observées sur ce catalyseur (Figure 2). Ces deux étapes se trouvent dans une fenêtre de température plutôt réduite. Ceci peut être dû aux propriétés redox du support CeO_2 , qui faciliterait la réduction des espèces de molybdène supportées sur celui-ci. En revanche la température relativement haute de la réduction peut laisser à supposer que les particules de MoO_3 sont en forte interaction avec le support, voire probablement en phase mixte avec le cérium (comme détectée par spectroscopie Raman).

Concernant le profil de réduction du catalyseur 20MoSi, celui-ci est constitué de deux zones de réduction autour de 600 °C et 800 °C. Lors des analyses par DRX, des signaux relatifs à la phase MoO_3 ont été détectés pour le catalyseur 20MoSi. Nous pouvons donc supposer que ces particules de MoO_3 sont ici plus larges que dans le cas des catalyseurs 20MoA et 20MoZr. Ceci explique le décalage en température des pics de réduction pour le catalyseur supporté sur silice. De la même façon, les profils de réduction des catalyseurs 20MoMgZr41 et 20MoMgZr11 sont également composés de deux contributions, autour de 650-700 °C et 900 °C. Ces contributions révèlent la réduction de molybdène en très forte interaction avec les supports.

Le profil de l'échantillon 20MoCA est similaire aux profils des catalyseurs 20MoCe et 20MoSi. Il montre en effet deux faibles pics de réduction autour de 500 °C, probablement correspondant à la réduction d'espèces MoO_3 (provenant de la ré-oxydation en surface de MoO_2 pendant le stockage à l'air) suivi de la réduction des espèces MoO_2 . Il est également à noter sur ce support carbone un décalage des zones de réduction vers des températures plus basses, malgré une taille de cristallites de MoO_3 plus grande (53 nm) que celles observées sur SiO_2 (34 nm). Ceci peut signifier de très faibles interactions métal-support, ou une mauvaise dispersion, ce qui est cohérent avec la faible surface spécifique et le faible volume poreux observés. Enfin, la troisième contribution (autour de 800 °C) observée sur le profil peut être occultée puisqu'elle correspond à la réduction du support carbone.

Tableau 6 : Déconvolution et quantification des profils RTP pour les catalyseurs 20 %mol Mo supportés sur différents supports.

Catalyseur	Contribution des différents pics de réduction						Réductibilité globale	
	T1 (°C)	% $n_{H_2,th}$	T2 (°C)	% $n_{H_2,th}$	T3 (°C)	% $n_{H_2,th}$	$n_{H_2, th}$ (mol/g)	Réductibilité totale (%)
20Mo	449	10	612	19	862	71	0,006	71
20MoZr	455	39	494	15	856	45	0,0051	75
20MoMgZr11	-	-	658	46	900	54	0,007	81
20MoMgZr41	-	-	698	44	902	56	0,009	84
20MoCe	-	-	651	38	806	62	0,0039	39
20MoAC	482	Non calculé	-	Non calculé	860	Non calculé	0,0138	Non calculé
20MoSi			595	23	833	77	0,009	86

En ce qui concerne le catalyseur 20MoZr, le premier pic de réduction représente une proportion plus large d'espèces réductibles par rapport au catalyseur 20MoA, ce qui mène à une meilleure réductibilité globale en fin de procédure. Ceci peut être interprété par la présence d'une plus grande part d'oxydes de molybdène ou par la réduction plus facile de celles-ci. Pour les catalyseurs 20MoMgZr11 et 20MoMgZr41, aucune contribution n'est relevée à basse température. Nous pouvons donc supposer que la majorité du molybdène est contenue dans des phases mixtes, telles que $MgMoO_4$ comme l'ont révélé les caractérisations précédentes. Cependant, la réductibilité globale obtenue étant plus élevée (81 et 84 % respectivement), nous pouvons penser que la phase mixte $MgMoO_4$ est plus facilement réductible que les précédentes.

Dans le cas du catalyseur au cérium, seules deux contributions sont visibles, à des températures plutôt élevées ce qui indique que le molybdène est également en majorité sous forme de phase mixte Ce_xMoO_4 , détectée lors des analyses DRX (Figure 1). Cette phase semble également difficilement réductible puisque la réductibilité globale pour ce catalyseur est de 39 %.

Les analyses RTP confirment la présence des phases mixtes sur les supports Al_2O_3 , ZrO_2 et $MgO:ZrO_2$ et montre que la présence de ces phases influe peu sur la réductibilité globale des catalyseurs. En revanche, la réduction du molybdène débute à plus basse température (450 °C) sur les supports Al_2O_3 et ZrO_2 que sur les supports $MgO:ZrO_2$ (650 °C) La présence des phases mixtes sur le CeO_2 est également confirmée mais nous observons que sa formation est néfaste pour la réductibilité.

2.3. Propriétés de surface : Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Afin d'évaluer l'effet du support sur l'environnement électronique du molybdène ainsi que sur la composition en surface du catalyseur, des analyses par Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ont été réalisées (Figure 4). Pour tous les catalyseurs les énergies de liaison du Mo(3d)_{5/2} sont autour de 233 eV, et du Mo(3d)_{3/2} autour de 236 eV, ce qui signifie la présence de molybdène de degré d'oxydation +VI.

Ces analyses confirment donc les résultats obtenus par DRX : seul du molybdène de degré d'oxydation +VI est présent sur les échantillons 20MoSi et 20MoCe sous la forme de MoO₃, et dans le catalyseur 20MoA également sous forme de Al₂(MoO₄)₃. En ce qui concerne les catalyseurs 20MoZr, 20MoZr11 et 20MoZr41, le Mo +VI peut également être significatif de la présence du Mo dans les phases ZrMoO₄ et MgMoO₄ respectivement. De plus, du molybdène de degrés +IV est observé sur le catalyseur 20MoC, correspondant à la phase MoO₂, mais également +VI, ce qui correspondrait à la phase MoO₃. Il est possible que ce dernier soit issu de la ré-oxydation partielle du MoO₂ en MoO₃ du fait du stockage à l'air du catalyseur.

De ces spectres, la quantification des espèces en surface a été déduite, et celle-ci est présentée dans le Tableau 7. Pour le catalyseur 20MoA, le taux relatif de Mo en surface mesuré par XPS est de 4 %. Notons donc une influence importante du support sur la quantité relative de molybdène en surface, et particulièrement les supports ZrO₂, CA et MgO:ZrO₂(4:1), pour lesquels le taux de Mo peut être multiplié par quatre par rapport au catalyseur 20MoA (11, 17 et 13 % de Mo en surface respectivement), pour des composition en oxygène et support similaires.

Les analyses XPS montrent que les mêmes espèces de molybdène que celles observées précédemment pour chaque catalyseur se trouvent en surface. Le meilleur taux relatif de molybdène exposé est obtenu pour les catalyseurs 20MoZr, 20MoMgZr41 et 20MoCA.

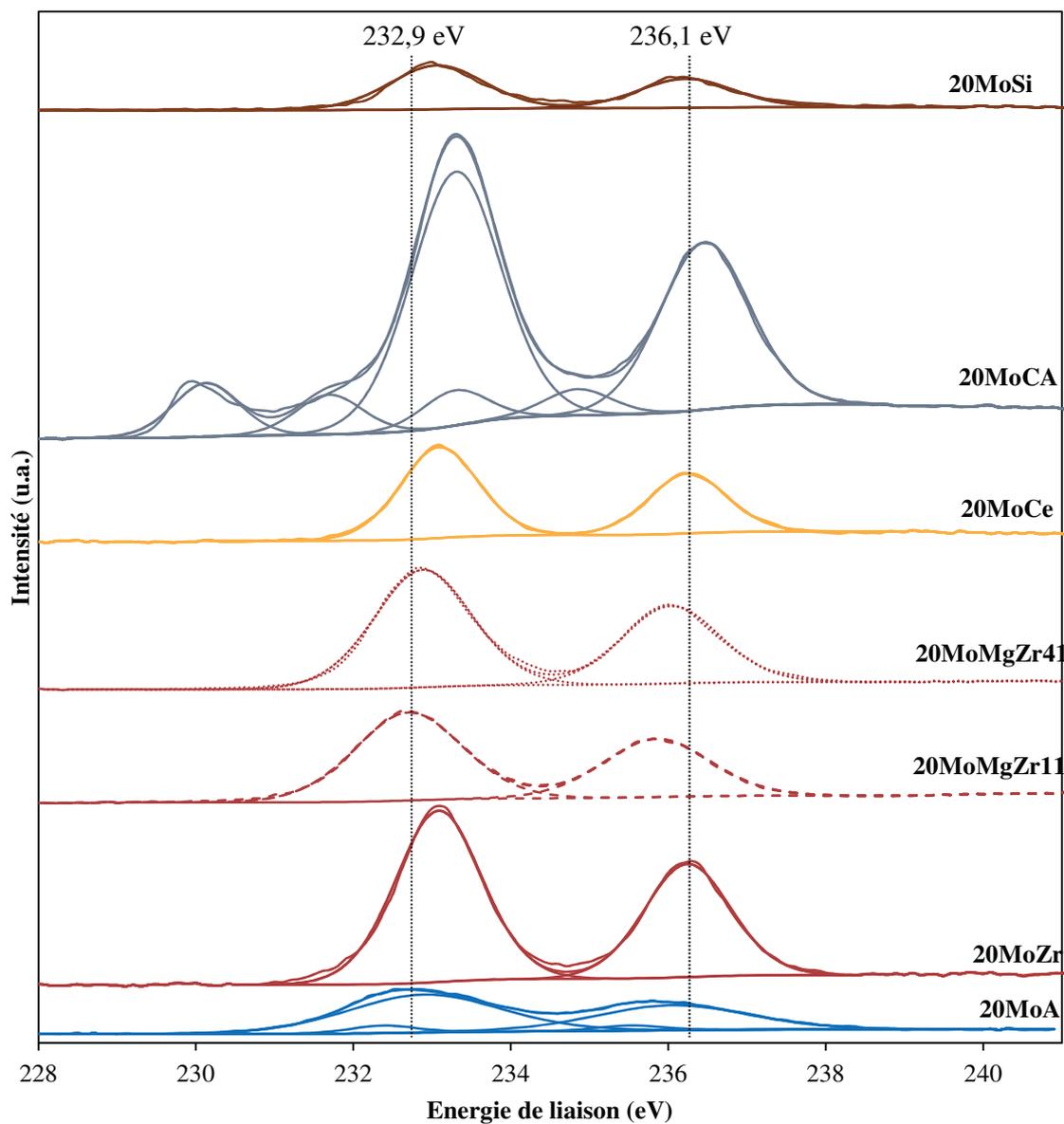


Figure 4 : Analyse par XPS des catalyseurs 20 %mol Mo supportés sur différents supports.

Tableau 7 : Analyse par XPS des catalyseurs 20 %mol Mo supportés sur différents supports. Quantification.

Catalyseur	Mo3d5/2 (ev)	%mol Mo	%mol O	%mol support
20MoA	232,9	4	63	33 (Al)
20MoZr	233,1	11	70	19 (Zr)
20MoSi	233,1	2	70	28 (Si)
20MoCA	233,3	17	47	36 (CA)
20MoCe	233,1	8	70	23 (Ce)
20MoMgZr11	232,7	6	61	33 (Mg+Zr)
20MoMgZr41	232,9	13	63	24 (Mg+Zr)

Pour résumer les informations recueillies grâce à l'ensemble des caractérisations réalisées, nous pouvons conclure sur les phases présentes au sein des catalyseurs supportés (Tableau 8):

Tableau 8 : Récapitulatif des phases présentes au sein des catalyseurs supportés.

<i>Support</i>	<i>Phases d'oxyde de Mo</i>	<i>Phases mixtes</i>
Al_2O_3	MoO_3	$Al_2(MoO_4)_3$
ZrO_2	-	$ZrMoO_4$
$MgO:ZrO_2$	-	$MgMoO_4$
CeO_2	MoO_3	$Ce_2(MoO_4)_3$
SiO_2	MoO_3	-
CA	MoO_2	-
HY/Al- MCM41	MoO_3	$Al_2(MoO_4)_3$

3. Évaluation des performances catalytiques

Cette série de catalyseurs a été testée en reformage à sec du méthane. Ainsi, des paliers de température ont été appliqués à 650, 700, 750 et 800 °C et le catalyseur soumis à un flux équimolaire de réactifs correspondant à $CH_4:CO_2:N_2 = 1:1:1,6$. Les résultats sont regroupés Figure 5 en ce qui concerne la conversion du CH_4 et Figure 6 pour la conversion du CO_2 . Les sélectivités correspondantes figurent dans le Tableau 9.

Pour chaque catalyseur les conversions en CH_4 et CO_2 augmentent avec la température. L'évaluation des performances montrent que le catalyseur supporté sur alumine, 20MoA, est le catalyseur offrant les meilleures conversions à la fois de méthane et de dioxyde de carbone, 20 % et 33 % respectivement à 800 °C. Les résultats obtenus pour le catalyseur 20MoZr sont toutefois très proches puisque ce catalyseur montre 15 % de conversion du CH_4 et 31 % de conversion du CO_2 à 800 °C. Pour les autres supports, les conversions observées semblent être comprises entre 0 et 5 % entre 650 et 750 °C, et les écarts s'intensifient au-delà (800 °C). Cependant, même à cette température, l'utilisation de ces supports ne s'est pas révélée

bénéfique pour l'activité du molybdène. En effet, les conversions de CH_4 sont de 8, 6, 4, 2 et 1 % pour les catalyseurs 20MoCe, 20MoAC, 20MoSi, 20MoMCM, 20MoHY respectivement.

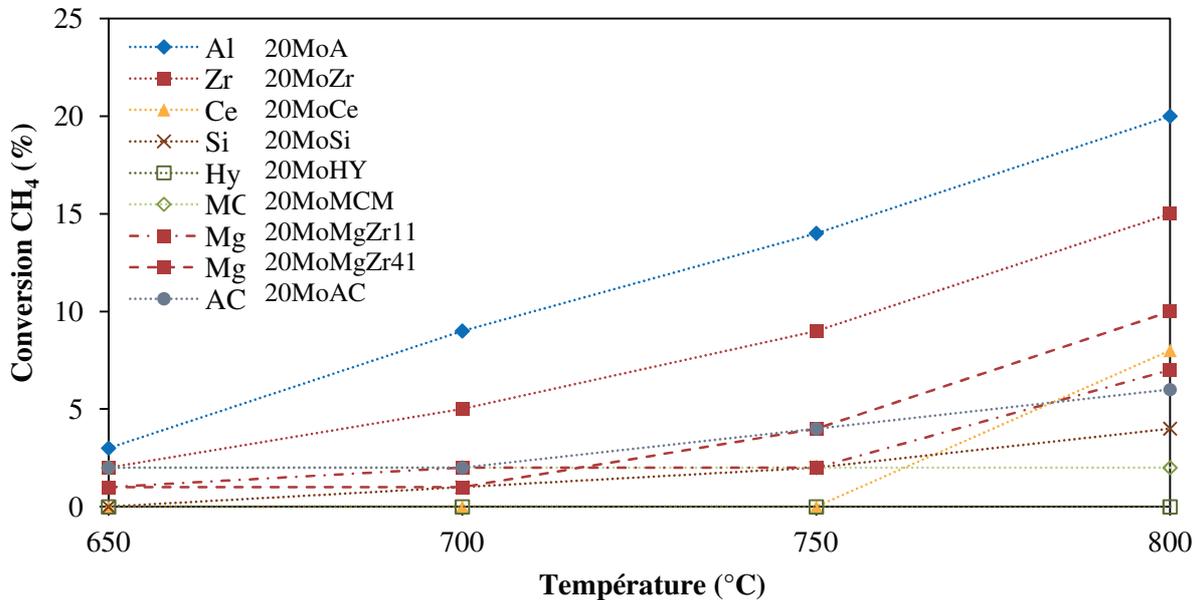


Figure 5 : Conversions de CH_4 obtenues pour les catalyseurs 20 %mol Mo supportés sur différents supports.

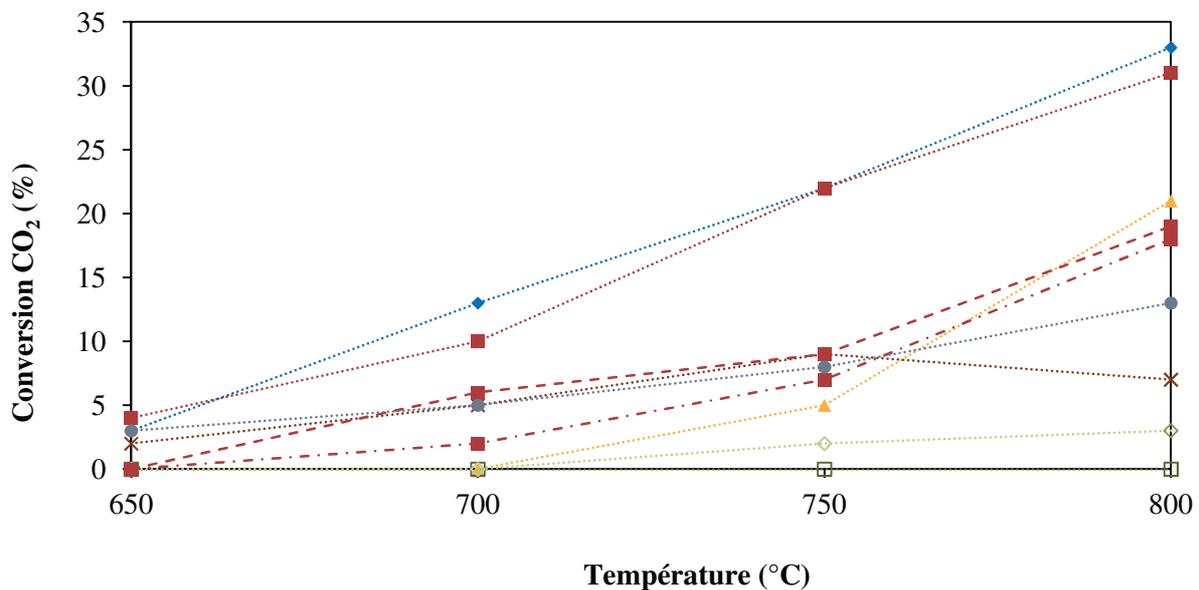


Figure 6 : Conversions de CO_2 obtenues pour les catalyseurs 20 %mol Mo supportés sur différents supports.

Dans chaque cas, on observe que la conversion du dioxyde de carbone est plus élevée que la conversion du méthane, ce qui est attribué aux réactions secondaires citées précédemment (Chapitre 3) menant à la formation d'eau et de carbone.

L'occurrence de ces réactions est également soulignée par les ratios H_2/CO obtenus qui sont inférieurs à l'unité pour tous les catalyseurs. La sélectivité la plus élevée est observée pour le catalyseur supporté sur alumine 20MoA, avec un ratio H_2/CO de 0,26 à 800 °C et, bien qu'il n'ait pas offert de conversion similaire, le catalyseur supporté sur zircone 20MoZr se montre aussi sélectif avec un rapport H_2/CO de 0,26 (800 °C). En ce qui concerne les autres échantillons, les ratios H_2/CO sont tous assez faibles, situés autour de 0,1.

Tableau 9 : Sélectivités (rapports H_2/CO) obtenues pour les catalyseurs 20 %mol Mo supportés sur différents supports.

Catalyseur	H_2/CO			
	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C
20MoA	0,07	0,13	0,19	0,26
20MoZr	0,08	0,13	0,19	0,26
20MoMgZr11	0,02	0,05	0,09	0,015
20MoMgZr41	0,04	0,05	0,1	0,18
20MoCe	0	0	0,11	0,14
20MoAC	0,03	0,06	0,08	0,11
20MoSi	0,05	0,07	0,11	0,14
20MoMCM	0,02	0,03	0,06	0,07
20MoHY	0,05	0,07	0,11	0,11

Etant donné la grande disparité de ces catalyseurs en termes de quantité de Mo imprégné sur ces différents supports, les résultats de conversion du CH_4 et du CO_2 ont également été repris et normalisés par unité de mol_{Mo} contenue dans ces catalyseurs (résultats ICP – Tableau 3). Sachant que la charge du réacteur correspond toujours à 1 cm^3 et que le flux de réactif (CH_4 , CO_2) est constant, les Figure 7 et Figure 8 présentent les conversions en $molCH_4.molMo^{-1}.cm^{-3}_{catalyseur}.min^{-1}$ et $molCO_2.molMo^{-1}.cm^{-3}_{catalyseur}.min^{-1}$ respectivement.

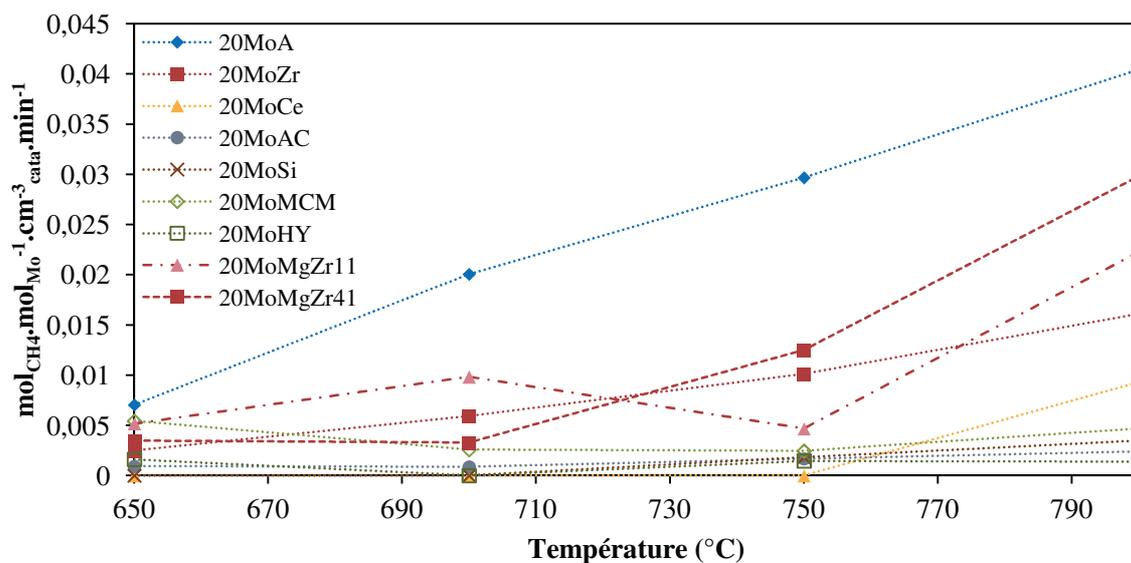


Figure 7 : Conversions de CH₄ obtenues et normalisées par rapport à la quantité de Mo par volume de catalyseur pour les catalyseurs 20 %mol Mo supportés sur différents supports.

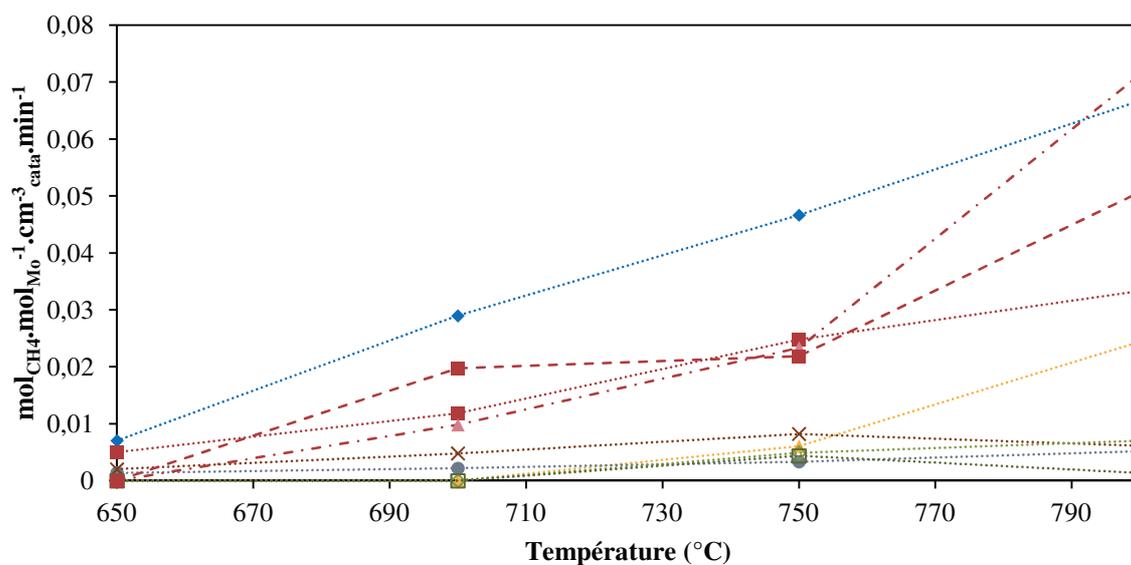


Figure 8 : Conversions de CO₂ obtenues et normalisées par rapport à la quantité de Mo par volume de catalyseur pour les catalyseurs 20 %mol Mo supportés sur différents supports.

Il est également à noter que les surfaces spécifiques de chacun des supports utilisés sont très différentes. Ainsi il a été calculé et reporté dans le Tableau 10 la densité d'atomes de molybdène à la surface de chacun des catalyseurs et le catalyseur supporté sur Al₂O₃ correspondant en termes de densité de Mo. Ainsi il est possible de comparer les résultats catalytiques des catalyseurs supportés sur différents matériaux aux catalyseurs supportés sur alumine ayant la même densité de surface en molybdène. Cependant, même en adoptant cette

perspective, on peut remarquer que la conversion du CH_4 pour les catalyseurs supportés sur zircone, cérine, silice, ou encore oxydes mixtes, reste inférieure aux conversions obtenues pour le catalyseur supporté sur alumine qui leur correspond en termes de densité.

Tableau 10 : Densité de Mo en surface pour les différents catalyseurs supportés.

Catalyseur	Densité Mo ($\text{at}_{\text{Mo}}/\text{m}^2$)	% Conv CH_4 (800 °C)	Correspondant sur Al_2O_3	% Conv CH_4 (800 °C)
5MoA	2,60	7	-	-
10MoA	4,90	7	-	-
20MoA	12,3	20	-	-
20MoZr	13,9	15	~20MoA	20
20MoSi	4,12	4	~10MoA	7
20MoCe	1,56	8	<5MoA	7
20MoCA	-	6	-	-
20MoMgZr11	31,8	7	>>20MoA	20
20MoMgrZr41	25,8	10	>>20MoA	20
20MoMCM	1,2	2	<5MoA	7
20MoHY	1,8	1	<5MoA	7

Après évaluation en reformage à sec du méthane, il semble que les supports les plus intéressants du point de vu de la réactivité des catalyseurs à 20 %mol Mo soient les supports Al_2O_3 et ZrO_2 .

4. Discussion

Au travers des caractérisations et des résultats des tests catalytiques, différents effets induits par le changement de support ont pu être remarqués, d’abord concernant les propriétés physico-chimiques des solides, puis leurs performances catalytiques.

Comme détaillé au Chapitre 3, la formation de phases mixtes comprenant du molybdène est conforme aux conditions de température élevées utilisées (calcination à 600 °C) et semble d’autant plus vérifiée en présence d’alumine, de zircone, de cérine ou encore du support $\text{MgO}:\text{ZrO}_2$ comme les montrent les spectres DRX (Figure 1). Cependant, les supports SiO_2 et Charbon Actif, en raison des faibles interactions métal/supports qu’ils ont tendance à générer, n’ont pas conduit à la formation de phase mixte molybdène-support mais plutôt à la formation d’oxydes de molybdène (de type MoO_3 ou MoO_2). La synthèse des catalyseurs a occasionné la perte de la structure des supports de silice-alumine, ce que nous avons attribué à la formation d’aluminates de molybdène et également à l’utilisation d’eau lors de la synthèse dans le cas du support Al-MCM41.

Ces divergences ont engendré deux types de comportements concernant la réductibilité du molybdène supporté. Premièrement, pour les catalyseurs ne contenant que des oxydes de molybdène, SiO_2 et le charbon actif, il est notable que la réduction des espèces Mo débute à plus haute température (550 – 600 °C), probablement en raison d'une taille importante des particules réductibles. Pour ces catalyseurs, la réductibilité globale est plus importante, puisque le molybdène est présent sous forme d'oxyde.

Les analyses par RTP ont révélé la présence de Mo sous forme d'oxydes et de phases mixtes au sein des catalyseurs 20MoAl, 20MoZr, et 20MoCe ainsi que la présence de phases mixtes uniquement pour les catalyseurs supportés sur MgO:ZrO₂. Pour ces catalyseurs, il semble que la formation d'oxydes mixtes entre le métal et le support puisse permettre aux particules d'oxydes restantes d'être plus réductibles dans certains cas (Al_2O_3 , ZrO_2 et MgO:ZrO₂), puisque la réductibilité globale est plus importante. Une explication peut être apportée par le fait qu'aux températures élevées de réduction, les oxydes mixtes stabilisent les particules alors que celles-ci auraient tendance à fritter si supportées sur des supports plus neutres. C'est également en accord avec les travaux de Djinovic *et al.* qui en comparant différentes formulations de catalyseurs à base de nickel ont montré une meilleure stabilisation thermique des particules sur les supports Ce-Zr formant une solution solide que sur les supports pour lesquels les phases Ce et Zr se ségrègent^[19]. Ainsi mieux stabilisées et mieux dispersées, les particules sont réduites plus aisément. Reddy *et al.*^[20], ainsi que Yang *et al.*^[21] ont quant à eux étudiés des catalyseurs Ni-Co et Cu respectivement, supportés sur CuO-CeO₂, et supposent que l'ajout de cuivre améliore la réductibilité et la dispersion par le renforcement des interactions à l'interface, créant des lacunes en oxygène. Enfin, dans chacun de leurs travaux, il semblerait que le changement de structure du support, induit par l'introduction du molybdène au sein de la phase mixte, soit à l'origine de la meilleure réductibilité. En effet, l'introduction d'un métal dans une structure oxyde va entraîner la distorsion du réseau de celui-ci, et notamment des liaisons oxygène, créant des lacunes d'oxygène facilitant la réduction.

D'autre part, il semble que certaines structures de phase mixtes soient plus aptes que d'autres à améliorer la réductibilité des métaux qu'elles supportent. Il est reporté dans la littérature que les phases mixtes dans lesquelles le molybdène est en environnement tétraédrique seront plus facilement réductibles. C'est le cas des phases $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, ZrMoO_4 , et MgMoO_4 . Par ailleurs nous avons observé que la réductibilité globale est moins importante pour le catalyseur 20MoCe. Bien que le support CeO₂ soit généralement intéressant pour ses

propriétés redox, il semble que notre cas, la formation d'une phase mixte $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$, dans laquelle le molybdène n'est pas en configuration tétraédrique, inhibe ces propriétés.

En ce qui concerne les performances catalytiques, nous avons observé que les deux catalyseurs les plus intéressants sont ceux supportés sur alumine et zircone. En effet, ce sont les deux seuls supports générant des interactions menant à la formation de phases mixtes, ce qui permet la stabilisation de molybdène lors de la réduction à haute température^[22–24]. Ainsi, nous pouvons supposer que la résistance face au frittage est améliorée pour ces catalyseurs, en comparaison aux catalyseurs 20MoSi et 20MoCA par exemple, sur lesquels des particules de MoO_3 sont bien présentes (DRX) mais moins dispersées (XPS) et donc moins actives.

Nous avons montré au Chapitre 1 que la phase de molybdène active pour la réaction de reformage peut être la forme MoO_2 ou une forme plus réduite. La réductibilité du catalyseur est donc un paramètre important. Ici, nous montrons qu'il n'est pas avantageux de former des particules trop réductibles (oxyde de molybdène). En effet dans le cas des catalyseurs 20MoSi et 20MoCA, ces particules sont larges et mal réparties en surface. La formation de certaines phases mixtes (molybdène en environnement tétraédrique) serait donc bénéfique pour la stabilité thermique des particules.

5. Conclusion

Les travaux présentés dans cette partie avaient pour objectif de décrire l'influence du support sur l'activité des phases de molybdène utilisées pour la réaction de reformage à sec du méthane. Ainsi, afin d'étudier une large gamme de propriétés, des supports variés tels que ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 , Charbon Actif ou encore zéolite Y et Al-MCM41 ont été sélectionnés.

Ces deux derniers se sont révélés inintéressants puisque la synthèse semble n'avoir pas fonctionné et il en a résulté la perte totale des propriétés ciblées (surface spécifique notamment). En revanche, l'activité des autres catalyseurs a bien pu être mesurée. Ainsi, les meilleurs résultats catalytiques ont été obtenus avec les catalyseurs 20MoA et 20MoZr pour lesquels il a été enregistré une conversion du CH_4 de 20 % et 15 % respectivement, et du CO_2 de 33 et 31 % respectivement, à 800 °C. Des sélectivités similaires ont également été obtenues avec un rapport $\text{H}_2/\text{CO} = 0,26$. Avec cette étude, nous montrons d'une part que la formation de phases mixtes aide à la réduction des espèces oxydes supportées grâce aux lacunes d'oxygène formées. D'autre part, nous montrons également qu'il est préférable de

former des phases mixtes dans lequel le molybdène se trouve en environnement tétraédrique (20MoA, 20MoZr et 20MoMg) plutôt qu’octaédrique ou à géométrie complexe (20MoCe), les premières étant plus facilement réductibles. Cette réductibilité est d’importance concernant la quantité de molybdène accessible lors de la réaction catalytique.

Le support Al_2O_3 a donc été retenu pour la suite de l’étude concernant l’optimisation des catalyseurs molybdène, notamment par l’étude de l’ajout de différents promoteurs.

6. Références bibliographiques

- (1) Therdthianwong, S.; Therdthianwong, A.; Siangchin, C.; Yongprapat, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 991.
- (2) Mustu, H.; Yasyerli, S.; Yasyerli, N.; Dogu, G.; Dogu, T.; Djinović, P.; Pintar, A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 3217.
- (3) Laosiripojana, N.; Sutthisripok, W.; Assabumrungrat, S. *Chem. Eng. J.* **2005**, *112*, 13.
- (4) Luisetto, I.; Tuti, S.; Battocchio, C.; Lo Mastro, S.; Sodo, A. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *500*, 12.
- (5) Pinheiro, A. N.; Valentini, A.; Sasaki, J. M.; Oliveira, A. C. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *355*, 156.
- (6) Rahmani, F.; Haghghi, M.; Vafaeian, Y.; Estifae, P. *J. Power Sources* **2014**, *272*, 816.
- (7) Deutschmann, O.; Knözinger, H.; Kochloefl, K.; Turek, T. *Ullmann’s Encycl. Ind. Chem.* **2009**, *1*, 2.
- (8) Carvalho, D. C.; de Souza, H. S. A.; Filho, J. M.; Oliveira, A. C.; Campos, A.; Milet, É. R. C.; de Sousa, F. F.; Padron-Hernandez, E.; Oliveira, A. C. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *473*, 132.
- (9) Pakhare, D.; Spivey, J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*.
- (10) Reimerink, W. M. T. M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *120*, 751.
- (11) Jüntgen, H. *Fuel* **1986**, *65*, 1436.
- (12) Zhou, Y.; Liu, Q.; Liu, D.; Xie, H.; Wu, G.; Huang, W.; Tian, Y.; He, Q.; Khalil, A.; Haleem, Y. A.; Xiang, T.; Chu, W.; Zou, C.; Song, L. *Electrochim. Acta* **2015**, *174*, 8.
- (13) Kumar, P.; Singh, M.; Sharma, R. K.; Reddy, G. B. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *178*, 6.
- (14) Bento, A.; Sanches, A.; Medina, E.; Nunes, C. D.; Vaz, P. D. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *504*, 399.
- (15) Zhang, X.; He, D.; Zhang, Q.; Ye, Q.; Xu, B.; Zhu, Q. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *249*, 107.
- (16) Miller, P. J. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1971**, *27*, 957.
- (17) Al-Yassir, N.; Mao, R. L. Van. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *332*, 273.
- (18) Du, X.; Dong, L.; Li, C.; Liang, Y.; Chen, Y. *Langmuir* **1999**, *15*, 1693.
- (19) Djinović, P.; Črnivec, I. G. O.; Pintar, A. *Catal. Today* **2015**.
- (20) Reddy, B. M.; Rao, K. N.; Bharali, P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 8478.
- (21) Yang, S.-C.; Su, W.-N.; Lin, S. D.; Rick, J.; Hwang, B.-J. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 807.
- (22) Shi, C.; Zhang, S.; Li, X.; Zhang, A.; Shi, M.; Zhu, Y.; Qiu, J.; Au, C. *Catal. Today* **2014**, *233*, 46.
- (23) Misture, S. T.; McDevitt, K. M.; Glass, K. C.; Edwards, D. D.; Howe, J. Y.; Rector, K. D.; He, H.; Vogel, S. C. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 4565.
- (24) de Sousa, F. F.; de Sousa, H. S. a.; Oliveira, A. C.; Junior, M. C. C.; Ayala, A. P.; Barros, E. B.; Viana, B. C.; Filho, J. M.; Oliveira, A. C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 3201.

CHAPITRE 5

Optimisation de la
composition du catalyseur ;
Promotion des catalyseurs
molybdène

1. Introduction

Nous avons montré dans les précédents chapitres que les performances les plus intéressantes sont obtenues avec un catalyseur contenant 20 %mol de molybdène, supporté sur Al_2O_3 . Toujours dans l'optique d'optimisation des performances de ce catalyseur une étude des promoteurs est réalisée dans ce chapitre. L'ajout de promoteurs dans un catalyseur peut servir deux vocations : l'augmentation des performances catalytiques et l'amélioration de la stabilité du catalyseur dans le temps (face aux impuretés ou au dépôt de carbone par exemple). Nous nous sommes donc intéressés à ces deux aspects.

Ainsi, la promotion par le nickel et le cobalt ont été étudiées puisque ce sont des métaux très actifs en reformage à sec, susceptibles d'être bénéfiques aux performances du catalyseur ^[1,2]. En parallèle, la promotion par des oxydes, et plus spécifiquement MgO et CeO_2 , a été évaluée. Ces deux promoteurs sont très fréquemment cités dans la littérature pour leur résistance face au dépôt carboné ^[3,4]. Enfin, le plomb a également été ajouté à la série pour ses propriétés électroniques. En s'appuyant sur les conclusions du chapitre précédent, l'étude a été réalisée sur un catalyseur à 20 % en molybdène supporté sur alumine, auquel nous avons choisi d'ajouter 2 % de promoteur.

Les catalyseurs synthétisés ont été caractérisés par physisorption d'azote (BET), Diffraction des Rayons X (DRX), Spectroscopie Raman, Réduction en Température Programmée (RTP) et Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS). Ils ont ensuite été testés en reformage à sec du méthane afin d'évaluer l'influence de chaque espèce sur les performances catalytiques.

Dans la suite de ce chapitre les catalyseurs seront nommés suivant la nomenclature indiquée dans le Tableau 1 :

Tableau 1 : Nomenclature de dénomination des catalyseurs promus à 2 %

Catalyseur	% Mo	% promoteur
20Mo	20	-
20Mo2Ni	20	2% Ni
20Mo2Co	20	2% Co
20Mo2Ce	20	2% Ce
20Mo2Mg	20	2% Mg
20Mo2Pb	20	2%Pb

2. Caractérisation des catalyseurs

2.1. Propriétés du bulk

2.1.1. Composition chimique : Plasma à Couplage Induit (ICP)

2.1.1.1. Promotion par des espèces métalliques Ni, Co, Pb

La concordance entre la composition théorique des catalyseurs et leur composition réelle a été vérifiée par analyses ICP, par dosage des éléments de chaque échantillon. Pour les catalyseurs à base de molybdène promus avec des métaux (Ni, Co et Pb), les résultats sont regroupés dans le Tableau 2. Ceux-ci révèlent que la composition du catalyseur est proche de la composition théorique et que par conséquent, la synthèse a été réalisée avec succès. On remarque cependant que dans le cas du catalyseur 20Mo2Ni, le taux de molybdène obtenu est supérieur à 20 %.

Tableau 2 : Analyse par ICP des différents catalyseurs promus à 2 % de métal.

Catalyseur	Mo		Promoteur	
	(%pds) _{th}	(%pds) _{ICP}	(%pds) _{th}	(%pds) _{ICP}
20Mo	19,20	17,46	0	0
20Mo2Ni	19,40	24,27	1,20	1,15
20Mo2Co	19,40	19,76	1,20	1,19
20Mo2Pb	19,40	18,09	4,20	Non analysé

2.1.1.2. Promotion par des espèces oxydes MgO et CeO₂

De même, les résultats d'ICP pour les catalyseurs à base de molybdène promus avec les oxydes CeO₂ et MgO sont regroupés dans le Tableau 3. Ceux-ci révèlent que la composition du catalyseur est proche de la composition théorique. Cependant, dans le cas du catalyseur

promu au Ce, seulement 50 % de promoteur a été ajouté. Ceci peut s'expliquer par la méthode de synthèse. L'imprégnation a en effet été réalisée par imprégnations successives.

Tableau 3 : Analyse par ICP des différents catalyseurs promus à 2% d'oxyde.

Catalyseur	Mo		Promoteur	
	(%pds) _{th}	(%pds) _{ICP}	(%pds) _{th}	(%pds) _{ICP}
20Mo	19,20	17,46	0	0
20Mo2Mg	19,40	17,29	0,05	0,02
20Mo2Ce	19,40	17,72	2,8	1,43

Sauf dans le cas du catalyseur promu au cérium, la composition en molybdène et en promoteur obtenue par ICP concorde avec les compositions théoriques.

2.1.2. Structure : Diffraction des Rayons X (DRX)

2.1.2.1. Promotion par des espèces métalliques Ni, Co, Pb

Afin de vérifier l'influence de la nature du promoteur, des analyses par Diffraction des Rayons X ont été réalisées (Figure 1). Comme déjà exposé dans le chapitre précédent, les conditions de synthèse et notamment le taux élevé de molybdène ainsi qu'une température importante de calcination entraîne la formation d'aluminates de molybdène $Al_3(MoO_4)_3$, dont la présence est révélée par le massif de pics dans la région 2θ de 20-30 °. Pour le catalyseur contenant du nickel 20Mo2Ni, le spectre obtenu est très similaire à celui du catalyseur non promu 20Mo et aucun signal ne révèle la présence d'oxydes libres de molybdène ou de nickel ou d'aucune potentielle phase mixte incluant du molybdène et le promoteur. Cependant, en ce qui concerne les catalyseurs contenant du cobalt et du plomb, les spectres diffèrent légèrement puisque des signaux attribuables à des phases mixtes sont visibles en plus de la phase $Al_2(MoO_4)_3$. Le pic à 26,5 ° sur le spectre du catalyseur 20Mo2Co indique la présence de la phase $CoMoO_4$ et le pic à 27,7 ° pour le catalyseur 20Mo2Pb indique la présence de la phase $PbMoO_4$. Il est à noter que pour ce dernier, l'intensité des pics correspondant à la phase $PbMoO_4$ est beaucoup plus intense que celle des autres signaux, ce qui rend moins visible les signaux correspondant au support alumine. En revanche aucun spectre ne contient de signaux correspondant à des oxydes de molybdène, cobalt ou plomb, ce qui laisse à penser qu'aucune phase de ce type n'a été formée ou qu'elles sont présentes sous forme de très fines particules (ne pouvant pas être détectées par l'appareil) ou encore sous forme de phases amorphes.

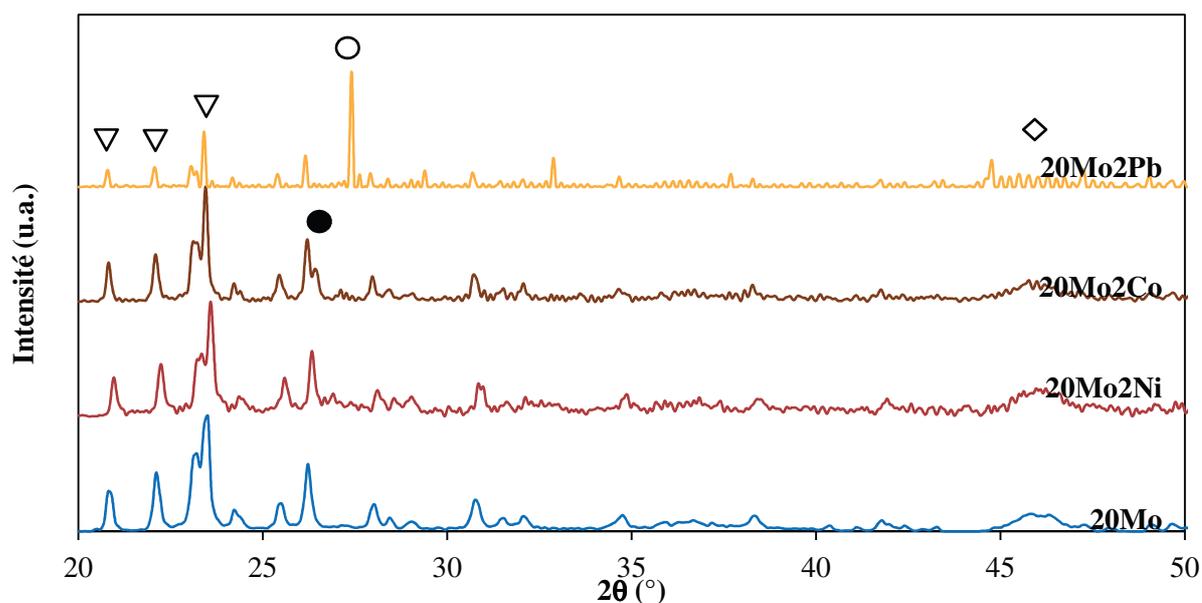


Figure 1 : Analyse DRX des catalyseurs promus par 2 % de métaux. \diamond Al_2O_3 , ∇ $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, \circ PbMoO_4 , \bullet CoMoO_4 .

Les promoteurs ont également une influence sur la taille des cristallites d'aluminate de molybdène observées (Tableau 4). Il est mis en évidence que l'ajout d'un promoteur résulte en une taille de cristallite d' $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ plus large que pour le catalyseur non promu, c'est-à-dire supérieure à 39 nm. Cependant, il semble que la nature du promoteur en elle-même n'influe pas sur la taille mesurée, étant donné que les cristallites sont de taille équivalente indépendamment du promoteur considéré. La taille des cristallites a également été calculée pour les phases mixtes Mo-promoteur, plus précisément PbMoO_4 et CoMoO_4 , et s'est révélée plus large pour le catalyseur contenant du plomb que du cobalt..

Tableau 4 : Calcul de la taille des cristallites pour les catalyseurs promus par 2 % de métaux.

Catalyseur	Taille cristallites $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (nm)	Taille cristallites XMoO_4 (nm)
20Mo	39	-
20Mo2Ni	57	-
20Mo2Co	43	42
20Mo2Pb	55	63

2.1.2.2. Promotion par des espèces oxydes MgO et CeO_2

La Figure 2 regroupe les spectres DRX des catalyseurs promus avec 2 % d'oxyde. Une fois encore, des signaux caractéristiques de la présence d'aluminates de molybdène sont visibles. En ce qui concerne le spectre du catalyseur 20Mo2Mg, celui-ci est très similaire au

spectre du catalyseur non promu et aucun signal attribuable à des oxydes ou phases mixtes n'est visible. En revanche, le spectre du catalyseur 20Mo2Ce possède, en plus des signaux correspondant aux aluminates de molybdène, des signaux à $22,7^\circ$ et $24,7^\circ$ caractéristiques de la présence de la phase $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$. Malgré la forte intensité des pics dans la partie gauche du spectre, le pic présent à $45,8^\circ$ correspond bien à celui du support alumine.

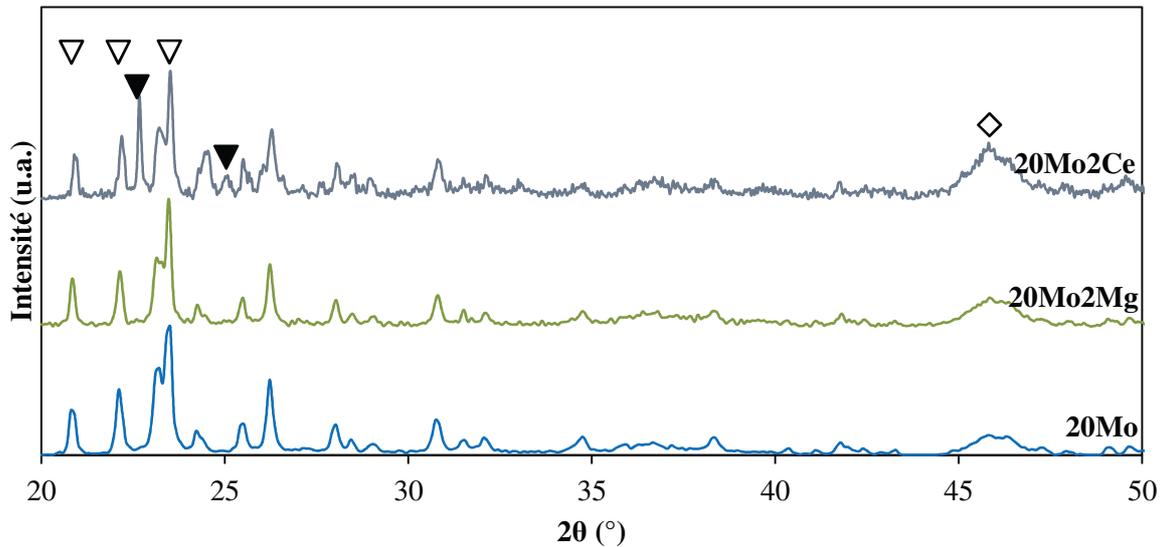


Figure 2 : Analyse DRX des catalyseurs promus par 2 % d'oxyde. \diamond Al_2O_3 , ∇ $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, \blacktriangledown $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$

Les promoteurs oxydes ont également une influence sur la taille des cristallites d'aluminates de molybdène, comme le montre les résultats du Tableau 5. Comme précédemment lors de la promotion par les métaux, l'ajout de 2 % d'oxyde mène à une augmentation de la taille des cristallites d'aluminates de molybdène. De même, la nature du promoteur n'a que peu d'influence sur la taille des cristallites d' $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. La taille des cristallites de $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ a été calculée à 89 nm, ce qui est plus large que ce qui a été calculé lors de l'ajout de Co et Pb. Là encore, ce résultat peut être dû au rayon atomique du cérium, qui est de 185 pm.

Tableau 5 : Calcul de la taille des cristallites pour les catalyseurs promus à 2 % d'oxyde.

Catalyseur	Taille cristallites $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (nm)	Taille cristallites XMoO_4 (nm)
20Mo	42	-
20Mo2Mg	52	-
20Mo2Ce	56	89

La promotion du catalyseur 20Mo par les espèces métalliques Co et Pb ainsi que par l'oxyde CeO_2 a mené à la formation de phases mixtes : CoMoO_4 , PbMoO_4 et $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$. L'ajout de promoteur induit la formation de cristallites d' $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ plus larges, sans influence particulière de la nature du promoteur.

2.1.3. Structure : Spectroscopie Raman

2.1.3.1. Promotion par des espèces métalliques Ni, Co, Pb

Dans le but de compléter les analyses par DRX, une étude par spectroscopie Raman des catalyseurs promus par 2 % de métaux a été réalisée et les spectres sont visibles Figure 3. Il est reporté dans la littérature que les spectres Raman obtenus lors de l'analyse de catalyseurs molybdène peuvent être décomposés comme suit :

- Les bandes situées à 830 et 1000 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'élongations respectivement symétrique et asymétrique des liaisons $\text{Mo}=\text{O}$ terminales ;
- Les bandes situées dans la région $310\text{-}370 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées au mode de déformation de ces mêmes liaisons $\text{Mo}=\text{O}$ terminales ;
- Les bandes autour de 560 cm^{-1} et $200\text{-}230 \text{ cm}^{-1}$ sont respectivement attribuées aux étirements symétriques et d'élongations des espèces Mo-O-Mo .

Les analyses Raman confirment les résultats obtenus en DRX. Les bandes présentes à 1025 , 1005 et 380 cm^{-1} sont significatives de la présence d'aluminates de molybdène $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ et sont présentes sur tous les spectres^[5-7]. De plus, pour le catalyseur 20Mo2Co, la bande à 940 cm^{-1} corrobore l'hypothèse de la présence de la phase CoMoO_4 ^[8]. De façon similaire, la bande autour de 950 cm^{-1} sur le spectre du catalyseur 20Mo2Ni indique la présence de la phase NiMoO_4 ^[8]. Cette phase n'avait pas été détectée en DRX, ce résultat indique donc que cette phase est bien présente mais sous forme très dispersée de cristallites très petites. Cependant le spectre Raman du catalyseur 20Mo2Pb diffère. Bien qu'il contienne

les bandes susmentionnées correspondant aux aluminates de molybdène, celles-ci sont minimisées par l'intensité des signaux à 865, 760, 733 et 313 cm^{-1} qui sont attribués à la présence de la phase PbMoO_4 ^[9]. Enfin des bandes situées à 995 et 820 cm^{-1} sont généralement signe de la présence d'espèces MoO_3 cristallines. Bien que la première ne se distingue pas clairement sur les spectres, puisqu'elle chevauche la bande à 1005 cm^{-1} , la bande à 820 cm^{-1} est bien visible et confirme la présence de ces entités en particulier sur les catalyseurs 20Mo, 20Mo2Ni et 20Mo2Co^[10,11].

L'intensité des bandes peut être reliée aux quantités relatives des espèces. Pour le catalyseur 20Mo2Co, il apparaît que l'intensité de la bande correspondant aux aluminates de molybdène est très faible en comparaison de la bande correspondant à la phase CoMoO_4 . Il en est de même pour le catalyseur 20Mo2Pb, pour lequel la bande correspondant à la phase PbMoO_4 est la plus intense. Ceci indiquerait donc que les phases CoMoO_4 et PbMoO_4 sont majoritairement présentes.

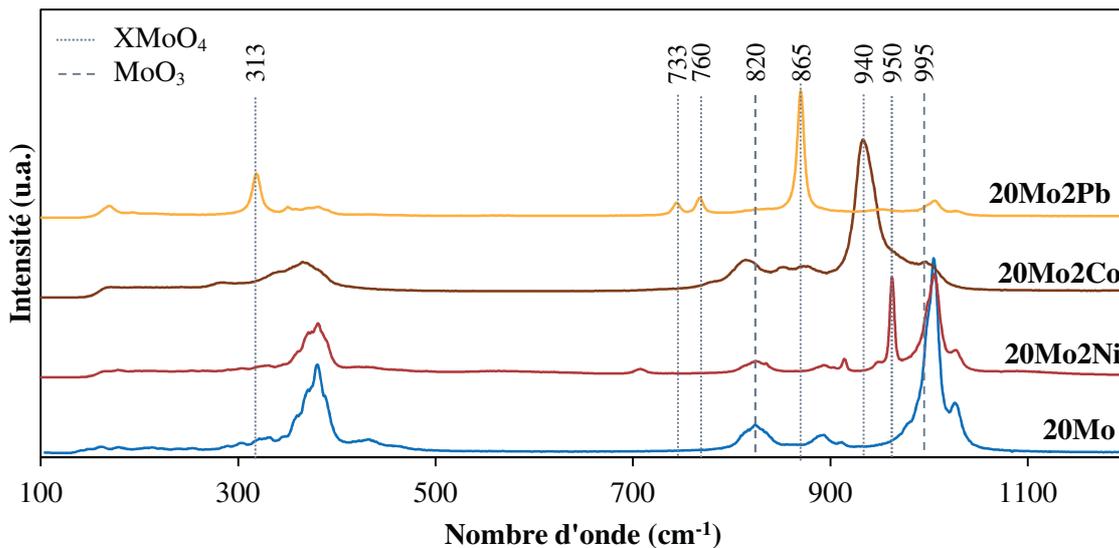


Figure 3 : Analyse par spectroscopie Raman des catalyseurs promus à 2 % de métaux.

2.1.3.2. Promotion par des espèces oxydes MgO et CeO_2

La Figure 4 regroupe les spectres Raman pour les catalyseurs promus par CeO_2 et MgO . Les bandes à 1025, 1005 et 380 cm^{-1} sont caractéristiques de la présence d'aluminates de molybdène $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. A ces bandes viennent s'ajouter pour le catalyseur 20Mo2Ce une autre bande à 950 cm^{-1} confirmant la présence de la phase mixte $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[12]. Enfin, des bandes à 995 cm^{-1} et 820 cm^{-1} sont caractéristiques de la présence de la phase MoO_3 . Bien que

la première ne soit pas distinctement visible, la présence de la bande à 820 cm^{-1} confirme la présence de cette dernière phase.

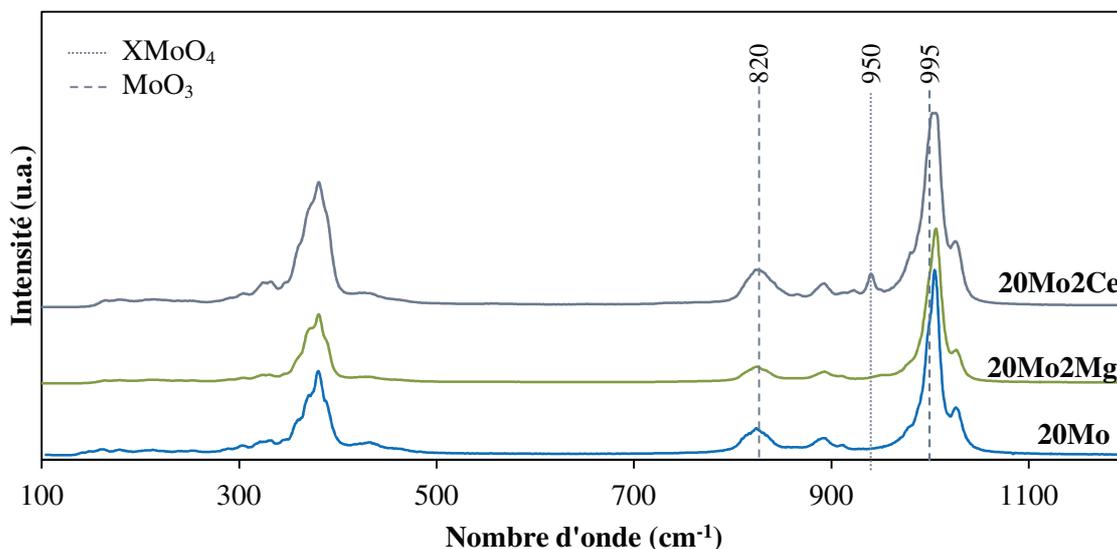


Figure 4 : Analyse par spectroscopie Raman des catalyseurs promus à 2 % d'oxydes.

Les analyses par Spectroscopie Raman confirment les analyses par DRX. Les phases $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, CoMoO_4 , PbMoO_4 , $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ mais également NiMoO_4 ont été identifiées dans les catalyseurs correspondants. Pour les catalyseurs 20Mo2Co et 20Mo2Pb, les bandes relatives aux phases mixtes sont plus intenses que les bandes relatives aux aluminates de molybdène, , avec une taille importante de particules.

2.2. Réductibilité : Réduction en Température Programmée (RTP-H₂)

2.2.1. Promotion par des espèces métalliques Ni, Co, Pb

Des analyses par Réduction Programmée en Température ont été réalisées et les profils obtenus sont regroupés Figure 5. Comme détaillé au Chapitre 3, les profils RTP des catalyseurs à base de molybdène sont généralement composés de deux contributions attribuées à la réduction de MoO_3 (autour de 400 °C et $550\text{-}600\text{ °C}$) et d'une troisième contribution à haute température, correspondant à la réduction d'aluminates de molybdène

(autour de 850 °C). Les analyses ont été réalisées avec des masses d'échantillon légèrement différentes. Ceci peut occasionner des faibles décalages de température (< 20 °C).

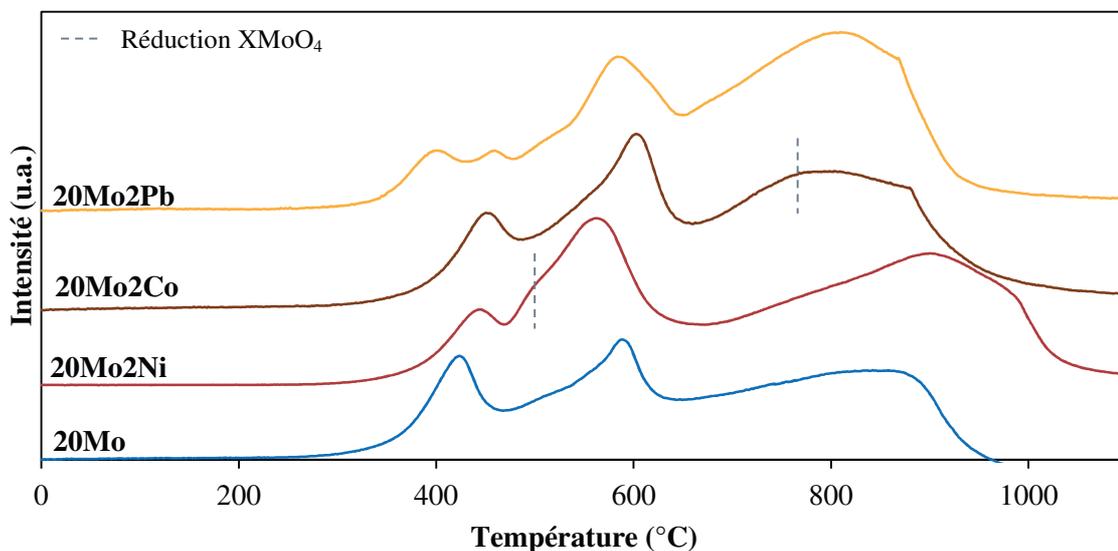


Figure 5 : Profils RTP des catalyseurs promus à 2 % de métaux.

Bien que les profils obtenus dans ce cas comportent tous les trois les contributions mentionnées ci-dessus, de légères différences peuvent être remarquées. L'ajout de Ni entraîne un décalage du second pic vers des températures plus basses et un décalage de la troisième zone vers les températures élevées. Celui-ci peut être expliqué par la réduction de la phase NiMoO₄ qui se produit des températures similaires à la réduction des espèces MoO₂. Le nickel améliore donc la réductibilité du molybdène. Le décalage du troisième pic vers les plus hautes températures dans le cas de cet échantillon peut éventuellement signifier une meilleure dispersion des espèces Al₂(MoO₄)₃ en surface. L'allure du profil RTP du catalyseur 20Mo2Co est assez similaire à celle du profil du catalyseur 20Mo. Cependant, le premier pic de réduction est légèrement décalé vers les hautes températures, ce qui peut indiquer que la présence du cobalt renforce les interactions entre le molybdène et l'alumine. Cette conclusion a déjà été reportée dans la littérature par Wang *et al.* ^[13]. Il a été montré dans la littérature que la phase CoMoO₄ se réduit à plus haute température que la phase NiMoO₄ ^[14,15]. Ainsi nous pouvons supposer ici que la réduction de cette phase survient à des températures proches de la réduction des aluminates de molybdène. Pour le catalyseur 20Mo2Pb, la première zone de réduction est composée de deux pics correspondant à la réduction d'espèces MoO₃ en plus ou moins forte interaction avec le support ou à la réduction d'espèces MoO₃ de taille de

cristallites différente. Puis les autres zones sont observées aux mêmes températures que pour le catalyseur 20Mo.

Le Tableau 6 regroupe les données de déconvolution et la quantification obtenues à partir des spectres qui ont été divisés en trois zones de réduction : 350-450 °C, 450-620 °C et 620-1000 °C. Le détail des déconvolutions est visible Annexe 1. Il apparaît par rapport au catalyseur 20Mo, que pour les catalyseurs 20Mo2Ni et 20Mo2Co, la proportion d'H₂ consommé dans la première zone diminue et que la proportion d'H₂ consommé dans la deuxième zone augmente. Ceci est en accord avec la formation des phases mixtes NiMoO₄ et CoMoO₄ plus difficilement réductibles. Pour le catalyseur 20Mo2Pb, la proportion de la première zone augmente. Il est également intéressant de noter qu'indépendamment de la nature du promoteur, la quantité d'aluminates de molybdène (troisième zone) ne varie que très peu.

En ce qui concerne la réductibilité globale des catalyseurs, celle-ci augmente dans le sens 20Mo2Ni < 20Mo < 20Mo2Co < 20Mo2Pb.

Tableau 6 : Déconvolution et quantification des profils RTP des catalyseurs promus à 2 % de métaux.

Catalyseur	Contribution des différents pics de réduction						Réductibilité globale	
	T ₁ (°C)	% n _{H2,exp}	T ₂ (°C)	% n _{H2,exp}	T ₃ (°C)	% n _{H2,exp}	n _{H2, th} (mol/g)	Réductibilité totale (%)
20Mo	450	10	612	19	862	71	0,005	71
20Mo2Ni	465	4	578	26	916	69	0,007	68
20Mo2Co	472	8	622	24	828	68	0,006	78
20Mo2Pb	450	22	623	11	853	67	0,006	95

2.2.2. Promotion par des espèces oxydes MgO et CeO₂

Les résultats des analyses par Réduction en Température Programmée pour les catalyseurs molybdène promus par des oxydes sont visibles Figure 6. Les spectres comportent bien les trois pics généralement observés dans le cas de la réduction de catalyseurs au molybdène.

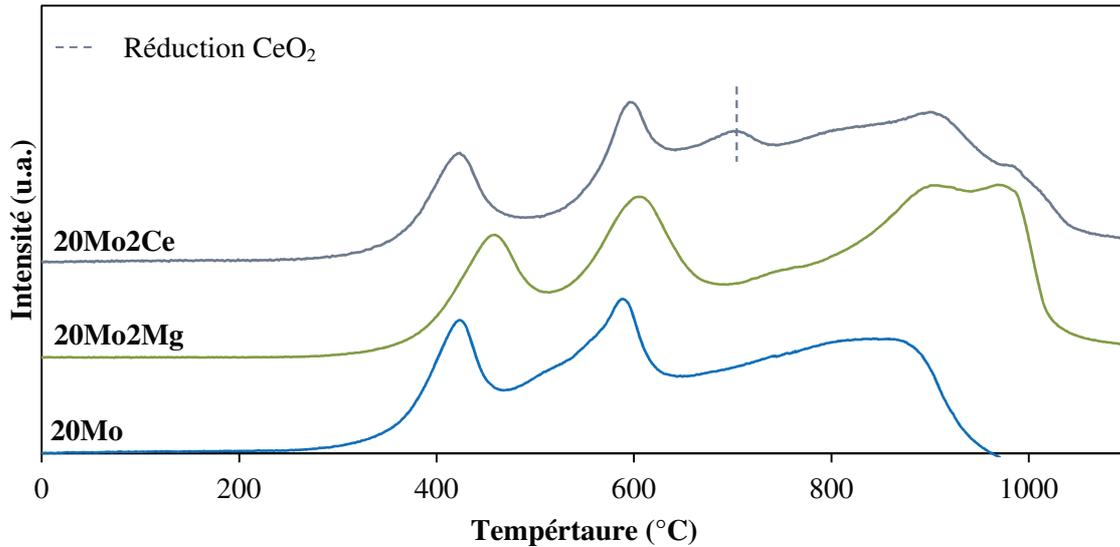


Figure 6 : Profils RTP des catalyseurs promus à 2 % d'oxydes.

En ce qui concerne le profil du catalyseur 20Mo2Mg, sa forme est très similaire à celui du catalyseur non promu, à cela près que les premier et troisième pics sont légèrement décalés vers les hautes températures. Ce qui signifie que le magnésium renforce possiblement les interactions molybdène-alumine. Cette observation a également été faite par Zhu *et al.* pour un catalyseur Ni/SiO₂ promu au magnésium^[16]. En ce qui concerne le catalyseur 20Mo2Ce, l'apparition d'une nouvelle contribution autour de 680 °C est observée qui peut être attribuée à la réduction du cérium Ce⁴⁺ en Ce³⁺, comme reporté par dans la littérature^[17]. La réduction de l'oxyde de cérium massif se réalise en deux temps, autour de 500 °C et autour de 930 °C. Dans notre cas, le cérium est probablement contenu dans une phase mixte, ce qui explique ce décalage vers les plus hautes températures. D'autre part, un décalage de la troisième zone de réduction vers les hautes températures est cohérent avec la taille de cristallites d'aluminates de molybdène assez large calculée à partir des spectres DRX, donc plus difficilement réductibles.

De plus, ces spectres ont été déconvolués (Annexe 1) afin de déterminer la consommation d'H₂ relative à chaque zone de température (Tableau 7). A la fois pour l'ajout de magnésium et de cérium, la proportion de chaque zone ne semble pas évoluer en comparaison au catalyseur 20Mo (environ 10 %, 19 % et 71 % respectivement). Pour le catalyseur 20Mo2Ce, la proportion de la troisième zone correspondant à la réduction des aluminates de molybdène augmente légèrement (76 %), ce qui peut être expliqué par les cristallites d'Al₂(MoO₄)₃ plus larges observées en DRX.

En ce qui concerne la réductibilité globale, elle est améliorée dans l'ordre suivant :
 $20\text{Mo} < 20\text{Mo}2\text{Ce} < 20\text{Mo}2\text{Mg}$.

Tableau 7 : Déconvolution et quantification des profils RTP des catalyseurs promus à 2 % d'oxyde.

Catalyst	T ₁ (°C)	% n _{H₂,th}	T ₂ (°C)	% n _{H₂,th}	T ₃ (°C)	% n _{H₂,th}	n _{H₂, th} (mol/g)	Reducibility (%)
20Mo	450	10	612	19	862	71	0,005	71
20Mo2Mg	480	12	620	17	956	71	0,005	90
20Mo2Ce	449	9	612	15	809	76	0,006	79

L'ajout de cobalt ou de magnésium renforce les interactions métal-support. L'ajout de plomb limite la formation d'aluminates de molybdène. Nous supposons que les phases NiMoO₄ et PbMoO₄ se réduisent plus facilement que la phase CoMoO₄, dont la réduction a lieu à plus haute température. Enfin, la réductibilité globale du catalyseur évolue dans le sens suivant :



2.3. Propriétés texturales : Physisorption d'azote

L'étude des propriétés texturales des catalyseurs promus a été réalisée au moyen d'une analyse par physisorption d'azote (Tableau 8). Cette analyse montre que dans chacun des cas, la surface spécifique, du volume poreux total, alors que le diamètre moyen des pores change peu dans les catalyseurs promus. Ceci, peut éventuellement s'expliquer par la formation des phases mixtes, moins poreuses, qui influent sur la surface spécifique sans influencer les autres paramètres. La plus grande perte de surface est observée pour le catalyseur 20Mo2Pb (84 m²/g). C'est également pour ce catalyseur que la majorité du molybdène se trouve en phase mixte (DRX).

Tableau 8 : Analyse par physisorption d'azote des catalyseurs promus a 2 % de métaux.

Catalyseur	Surface BET (m ² /g)	Volume Poreux Total (cm ³ /g)	Diamètre Moyen Pores (Å)
Al ₂ O ₃	144	0,4	57
20Mo	101	0,3	54
20Mo2Ni	92	0,3	57
20Mo2Co	99	0,3	53
20Mo2Pb	84	0,3	56
20Mo2Mg	92	0,3	59
20Mo2Ce	94	0,3	56

Ces analyses montrent que les propriétés structurales sont très similaires entre les différents catalyseurs promus. Elles soulignent la présence des différentes phases mixtes formées et leur influence sur la surface spécifique.

2.4. Propriétés de surface : Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

2.4.1. Promotion par des espèces métalliques Ni, Co, Pb

Après avoir analysé les catalyseurs dans leur globalité, des analyses par XPS ont été réalisées afin d'étudier la composition de la surface des échantillons. Les spectres sont visibles Figure 7. Il peut être remarqué que l'environnement électronique du molybdène n'est pas affecté par la présence de promoteur puisqu'aucun décalage en énergie de plus de 0,1 eV n'est observé. Pour chaque catalyseur, la majorité du molybdène se trouve dans un degré d'oxydation +VI, puisque les énergies de liaison de Mo3d_{5/2} et Mo3d_{3/2} sont d'environ 233 et 236,1 eV. Bien qu'il soit délicat d'identifier les différentes phases de molybdène en considérant son énergie de liaison, la littérature attribue généralement les signaux de Mo3d_{5/2} à 233 eV à des entités MoO₃, XMoO₄ ou Al₂(MoO₄)₃. Ce résultat est en accord avec les précédents résultats de caractérisation ^[18-21].

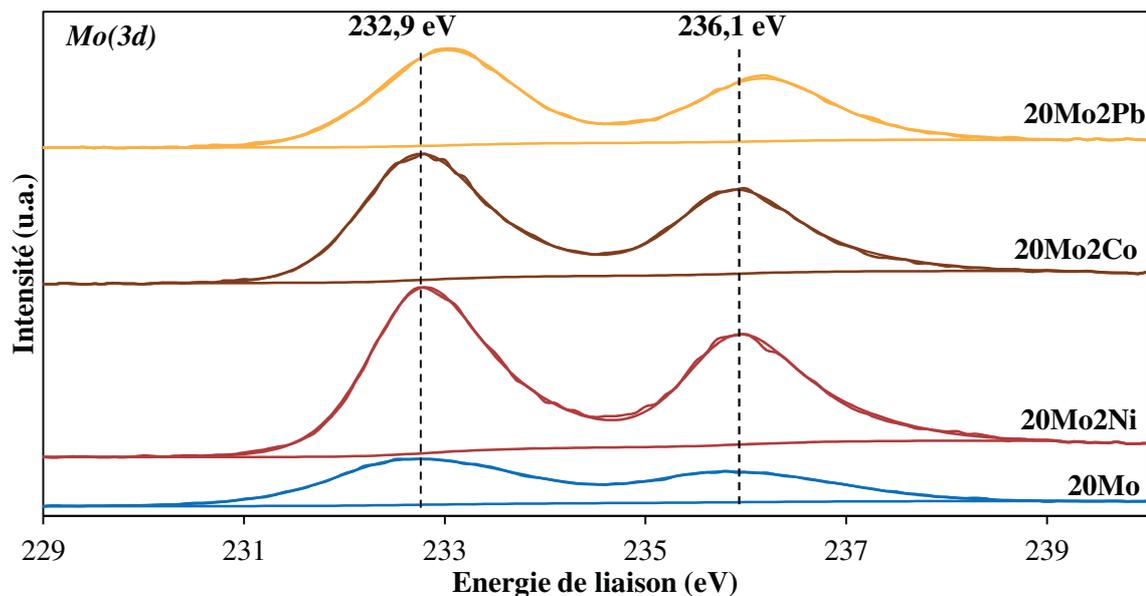


Figure 7 : Analyse par XPS des catalyseurs promus a 2 % de métaux.

Les spectres correspondant aux promoteurs métalliques sont regroupés Figure 8. La position en énergie des différents promoteurs correspond à la formation des phases mixtes décrites précédemment. En effet, Ni(2p)_{3/2} positionné à 856 eV peut être représentatif de nickel situé dans les phases Al₂NiO₄, NiO ou NiMoO₄, cette dernière phase ayant été observée par RTP et Raman. De même, le Co(2p)_{3/2} étant situé à 781,4 eV peut signifier la présence d'Al₂CoO₄, CoO ou CoMoO₄ (cette dernière phase ayant été vue en spectroscopie Raman). Enfin le plomb Pb(4f)_{7/2} observé avec une énergie de liaison de 138,6 eV est significatif de la phase PbMoO₄.

Les résultats de quantification sont regroupés dans le Tableau 9. La nature du promoteur a une influence sur le taux de molybdène en surface. Celui-ci augmente dans l'ordre suivant : 20Mo < 20Mo2Pb < 20Mo2Co < 20Mo2Ni. Pour l'ajout de nickel et de cobalt l'augmentation est significative et le %mol Mo en surface est de 13 % et 11 % respectivement. En ce qui concerne le taux de promoteur en surface, 0,4 %mol Ni et moins de 0,1 %mol pour le cobalt et le plomb sont observés. Le nickel et le cobalt sont donc ici les seuls promoteurs métalliques favorisant l'enrichissement de la surface en molybdène.

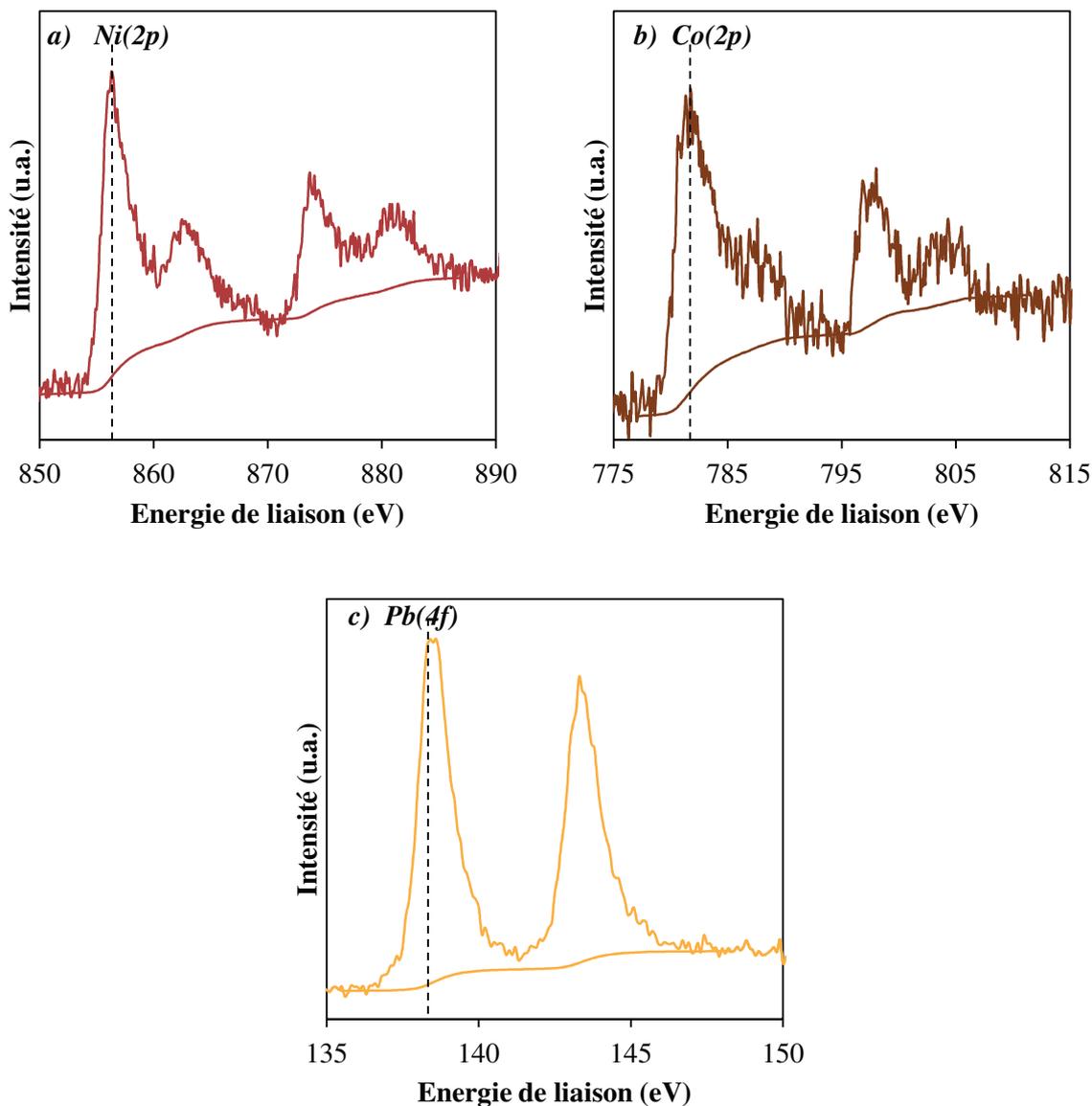


Figure 8 : Spectres XPS des promoteurs pour les catalyseurs promus à 2 % de métal. a - Ni(2p), b - Co(2p), c - Pb(4f).

Tableau 9 : Quantification des espèces en surface pour les catalyseurs promu à 2 % de métaux.

Catalyseur	Mo3d5/2 (eV)	%mol Mo	%mol X
20Mo	232,9	4	0
20Mo2Ni	232,9	13	0,40
20Mo2Co	232,8	11	<0,1
20Mo2Pb	233,0	5	<0,1

2.4.2. Promotion par des espèces oxydes MgO et CeO₂

Les spectres XPS pour les catalyseurs promus par MgO et CeO₂ sont visibles Figure 9. Comme précédemment, la position en énergie du Mo(3d) ne subit pas de changement suivant la nature du promoteur introduit, celle-ci se situant autour de 233 eV pour le Mo(3d)_{5/2} et 236 eV pour le Mo(3d)_{3/2}. Nous sommes donc en présence de Mo situé dans des phases MoO₃, XMoO₄ ou encore Al₂(MoO₄)₃, ce qui correspond aux précédents résultats de caractérisation^[18,20,21].

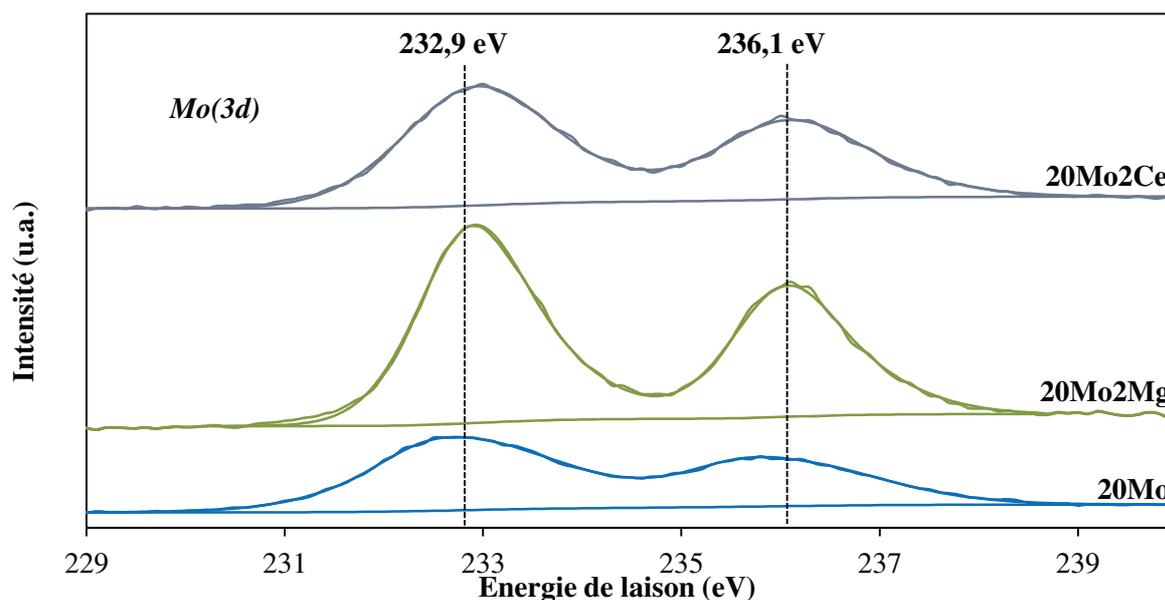


Figure 9 : Analyse par XPS des catalyseurs promus à 2 % d'oxydes.

Les spectres correspondant aux promoteurs sont visibles Figure 10. La position du magnésium Mg(1s) à 1304,6 eV peut signifier la présence des phases MgO, MgAl₂O₄ ou MgMoO₄. Or, les deux dernières n'ont pas été identifiées lors des analyses DRX ou Spectroscopie Raman. Pour le cérium, la position du Ce(3d_{5/2}) à 746 eV confirme la présence d'espèces Ce³⁺. La phase mixte de cérium observée en surface est donc bien de type Ce₂(MoO₄)₃.

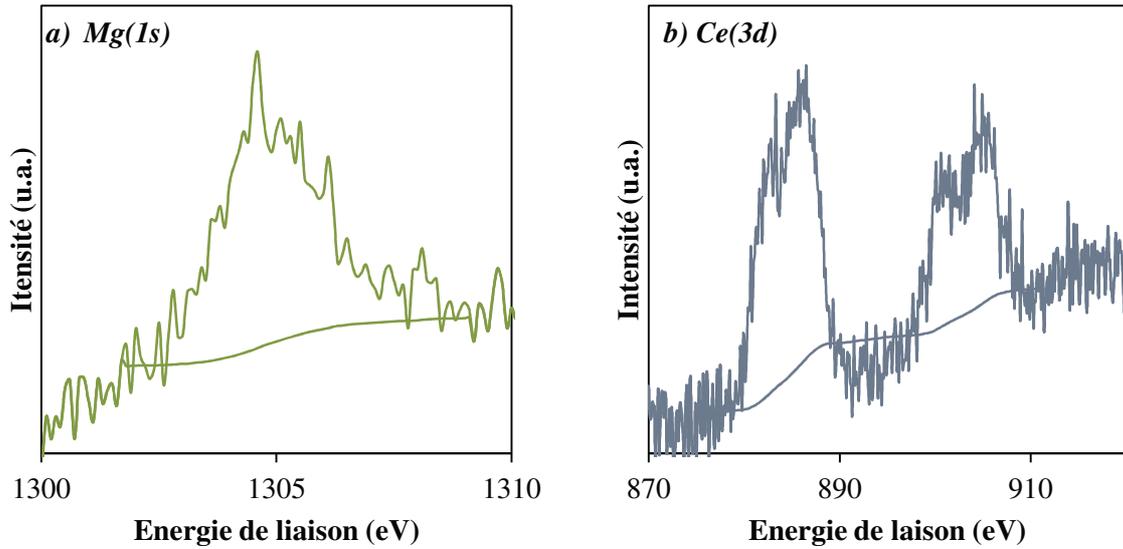


Figure 10 : Spectres XPS des promoteurs pour les catalyseurs promus à 2 % d'oxyde. a) Mg, b) Ce.

Pour chaque spectre Mo(3d), la position en énergie de l'orbitale Mo(3d)_{5/2} ainsi que la quantification a été reportée dans le Tableau 10. Il semble que l'ajout des promoteurs MgO et CeO₂ n'ait pas d'influence sur la quantité de molybdène présente à la surface du catalyseur, celle-ci se situant autour de 5 %mol Mo pour les trois catalyseurs. En ce qui concerne les promoteurs, moins de 0,1 % est visible en surface, signifiant qu'ils ont tendance à diffuser dans la structure du catalyseur ou à former de grosses particules de phase mixte mal réparties en surface.

Tableau 10 : Quantification des espèces en surface pour les catalyseurs promus à 2 % d'oxydes.

Catalyseur	Mo3d _{5/2} (eV)	mol% Mo	mol% X
20Mo	232,9	4	0
20Mo2Mg	233,0	6	<0,1
20Mo2Ce	233,0	4	<0,1

Les analyses XPS confirment les analyses par DRX, Spectroscopie Raman et RTP en termes d'identification des phases. Elles montrent également que seuls le Ni et le Co induisent l'enrichissement de la surface du catalyseur en molybdène. Nous supposons que le Co, Pb, Mg et Ce diffusent dans la structure et que seul Ni reste présent majoritairement en surface.

3. Evaluation des performances catalytiques

La série de catalyseurs promus à 2 % a ensuite été testée en reformage à sec du méthane afin d'évaluer l'influence des différents promoteurs sur l'activité des catalyseurs. Pour cela, des paliers de température ont été réalisés à 650, 700, 750 et 800 °C, en soumettant les catalyseurs à un flux équimolaire de CH₄/CO₂, dilué dans de l'azote (CH₄:CO₂:N₂ = 1:1:1,6). Les conversions en méthane et dioxyde de carbone enregistrées sont regroupées aux Figure 11 et Figure 12 respectivement et les sélectivités correspondantes sont visibles dans le Tableau 11.

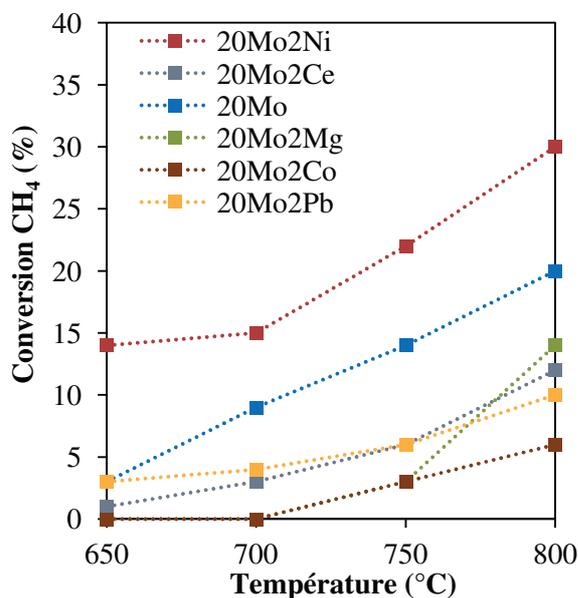


Figure 11 : Conversions en CH₄ obtenues pour les catalyseurs promus à 2 %.

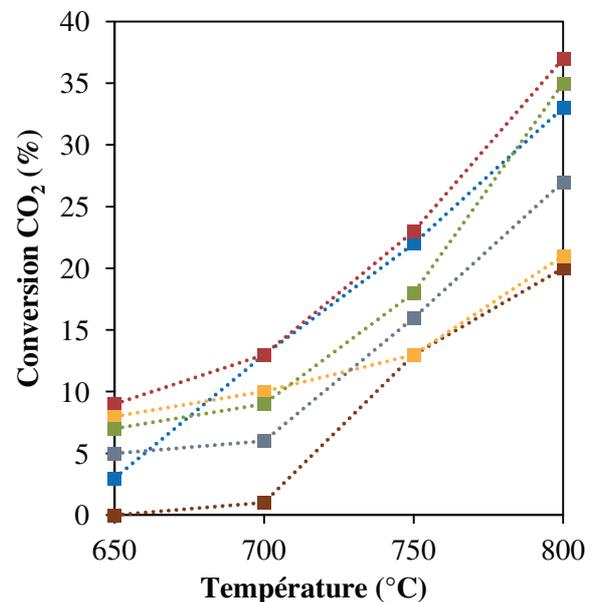


Figure 12 : Conversions en CO₂ obtenues pour les catalyseurs promus à 2 %.

Dans chaque cas la conversion augmente avec la température, tel qu'attendu, atteignant un maximum de 20 % pour le CH₄ et de 33 % pour le CO₂, à 800 °C, pour le catalyseur 20Mo.

L'influence de chacun des promoteurs sur l'activité s'exprime suivant plusieurs tendances. En effet, l'ajout de nickel entraîne une augmentation de la conversion en CH₄, qui atteint 30 % à 800 °C. Le nickel est une phase très active en reformage à sec du méthane et il est possible qu'il participe à la réaction. En revanche, l'ajout de cobalt, plomb, cérium et magnésium se révèle néfaste pour l'activité du catalyseur avec des conversions en méthane de 6, 10, 12 et 14 % respectivement, à 800 °C.

Les conversions en CO₂ augmentent également avec la température. A 800 °C les conversions obtenues sont de 20, 21 et 27 % pour les catalyseurs promus au cobalt, plomb et cérium respectivement. Le nickel et le magnésium sont bénéfiques pour la conversion en CO₂, avec des valeurs de 35 et 37 % respectivement. Comme expliqué précédemment, le nickel est une phase très active. D'autre part, la basicité du magnésium qui favorise la dissociation du CO₂ permet d'expliquer la meilleure conversion observée.

Les rapports H₂/CO obtenus sont inférieurs à 1, ce qui est à attribuer aux réactions secondaires identifiées dans le chapitre 3 qui interfèrent avec la réaction principale. Cependant, la sélectivité augmente avec la température pour tous les catalyseurs. A 800 °C le ratio H₂/CO évolue dans l'ordre suivant :



Pour les catalyseurs 20Mo2Ce et 20Mo2Mg, les rapports H₂/CO obtenus sont équivalents au catalyseur 20Mo. En revanche, l'ajout de cobalt et de plomb semble néfaste pour la sélectivité. Pour le catalyseur 20Mo2Ni, le rapport H₂/CO de 0,32 est largement amélioré par rapport au catalyseur 20Mo. Ceci est attribué à la plus grande capacité du nickel à décomposer le CH₄ et le CO₂ (meilleures conversions), puisque c'est une phase très active en reformage du méthane.

Tableau 11 : Sélectivités (rapports H₂/CO) obtenues pour les catalyseurs promus à 2 %.

Catalyseur	H ₂ /CO			
	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C
20Mo	0,07	0,13	0,19	0,26
20Mo2Ni	0,09	0,14	0,22	0,32
20Mo2Co	0,03	0,11	0,16	0,22
20Mo2Pb	0,02	0,06	0,1	0,15
20Mo2Ce	0,08	0,13	0,2	0,27
20Mo2Mg	0	0,13	0,2	0,27

4. Discussion

Des résultats obtenus au travers des caractérisations et des tests catalytiques, les différents effets induits par l'ajout des promoteurs choisis peuvent être discutés, d'abord concernant les propriétés physico-chimiques des catalyseurs obtenus mais également du point de vue de leurs performances catalytiques.

Les analyses DRX indiquent que le taux élevé de molybdène incorporé dans le solide mène à la formation d'aluminates de molybdène et comme il a été détaillé dans le précédent chapitre (Chapitre 3), cette phase est importante pour l'obtention des performances catalytiques intéressantes. En effet, la formation de structures spinelles est utile pour des réactions à hautes températures, puisqu'elle permet après réduction du catalyseur, le relâchement de fines particules, très dispersées sur le support ^[22-24].

De plus, la DRX dévoile l'influence des promoteurs sur les phases en présence au sein du solide promu. Lors de l'ajout de plomb, cobalt et cérium nous avons observé la formation de PbMoO_4 , CoMoO_4 et $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ respectivement. Nous avons également mis en évidence, par spectroscopie Raman, la phase de NiMoO_4 sur le catalyseur correspondant, que nous supposons présente sous forme amorphe ou très finement dispersée. La formation de ces phases a largement été reportée dans la littérature pour des températures de calcination supérieures à 500 °C ^[10,25-27]. De plus, E. Wachs *et al.* affirment que la formation d'oxydes mixtes est favorisée thermodynamiquement en comparaison à la formation d'oxydes s, en raison de la minimisation de l'énergie de surface ^[7]. Bien que la présence de phases analogues ne puisse être écartée pour le catalyseur contenant du magnésium, nous ne les avons pas détectées au travers des caractérisations effectuées. Pourtant, El-Shobaky *et al.* ont étudié l'ajout de 2 à 10 % de Mg à un catalyseur (10-50 %) $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[25] et ont montré que la formation de la phase MgMoO_4 se produit à 500 °C et que celle-ci est stable jusque $1\ 000\text{ °C}$. Une autre étude menée sur des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinés à 500 °C a montré au contraire que l'ajout de magnésium, en raison du pH de la solution d'imprégnation plutôt basique, favorise plus la formation d'espèces $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (MoO_3) que d'espèces MoO_4^{2-} (XMoO_4). Dans le cas de notre catalyseur 20Mo2Mg ici étudié, les résultats concordent plutôt avec la deuxième étude, puisque l'ajout de Mg a entraîné le renforcement des interactions Mo-Al, et non la formation de la phase mixte Mo-Mg, malgré la calcination à 600 °C .

D'autre part, pendant la procédure de réduction, le nickel a contribué à l'amélioration de la réduction du molybdène (décalage du profil RTP vers les basses températures). Il est reporté dans la littérature que ce promoteur diminue les interactions métal/support^[28]. De plus, il facilite la dissociation de l'H₂ en hydrogène atomique et donc sa migration vers les entités Mo, grâce à un effet de *spillover*, permettant une meilleure réductibilité^[29,30]. Cet effet sera abordé plus en détail au chapitre suivant (Chapitre 5). Les autres phases mixtes mentionnées ci-dessus ont également une influence sur la réduction du molybdène. A la différence de la phase NiMoO₄, nous avons observé que la phase CoMoO₄ provoque un décalage vers les hautes températures. Cette hypothèse est appuyée par les observations faites par une autre équipe qui montre que la réduction de la phase CoMoO₄ gêne la réduction du molybdène^[31]. En ce qui concerne l'ajout de magnésium et cérium, nous avons observé que l'ajout de ceux-ci entraîne le renforcement des interactions Mo-Al, ce qui est en accord avec la littérature^[25,32].

Les résultats obtenus en XPS ont permis d'évaluer la répartition des espèces en surface, visible Figure 13. La répartition faible (Mo/Al = 0,13) observée pour le catalyseur 20Mo peut être expliquée par la formation d'Al₂(MoO₄)₃ massique qui entraîne l'appauvrissement de la surface du catalyseur en molybdène, ou par la formation de larges cristallites de cette phase, pauvrement réparties en surface. Notons cependant que la dispersion calculée ici concerne les catalyseurs après calcination, sous forme oxyde mais qu'une bonne dispersion sous cette forme mène généralement à une meilleure dispersion après réduction. Nous avons calculé des valeurs de Mo/Al équivalentes pour les catalyseurs 20Mo2Mg, 20Mo2Ce et 20Mo2Pb. Pour les catalyseurs promus au plomb et au cérium, la formation de phases mixtes avec une taille de cristallites importante que nous avons détectées par DRX peut expliquer la mauvaise dispersion du molybdène en surface. Pour le cérium plus précisément, des études sur des catalyseurs molybdène montrent que ce promoteur, de par son volume important, peut aussi gêner la dispersion s'il recouvre les sites^[33]. Pour le catalyseur 20Mo2Co, nous avons calculé une taille des cristallites de CoMoO₄ plus faible que pour les précédents catalyseurs, nous pouvons donc penser que sa formation peut mener à la meilleure dispersion observée (Mo/Al = 0,5) que pour les catalyseurs 20Mo2Pb, 20Mo2Ce et 20Mo2Mg. Enfin, comme l'ont révélé les analyses par DRX, Spectroscopie Raman et RTP, la taille des cristallites de NiMoO₄ pour le catalyseur 20Mo2Ni est inférieure à la limite de détection de l'appareillage de DRX. Ainsi, ceci explique l'amélioration consécutive de la dispersion (Mo/Al = 1).

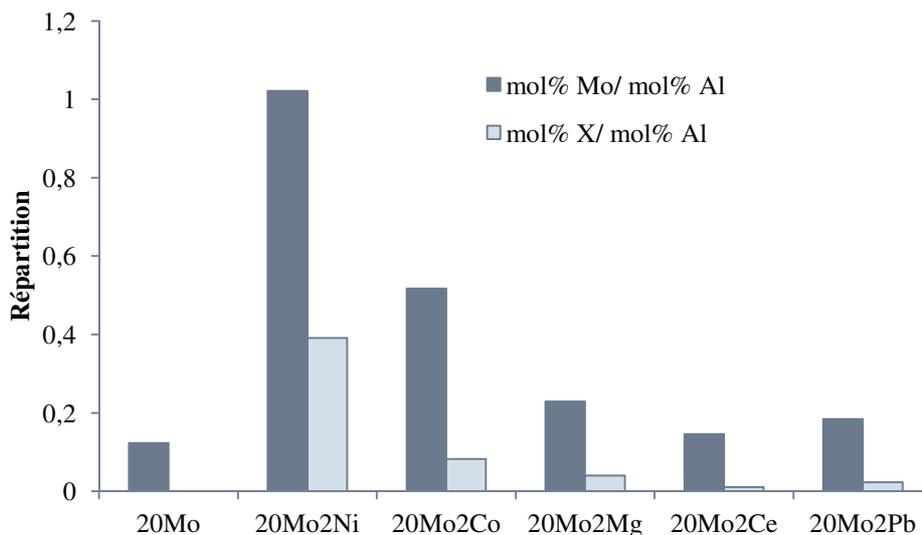


Figure 13: Répartition du molybdène et des différents promoteurs en surface.

Enfin, comme le montre la Figure 13 certains promoteurs migrent vers la surface (Ni, Co) et d'autres diffusent plutôt à l'intérieur de catalyseur (Ce, Mg, Pb). Une autre équipe a montré, lors d'une étude sur les phases NiAl_2O_4 et CoAl_2O_4 , que pour ces deux phases le Ni ségrège en surface et le Co diffuse dans l'alumine^[34]. Les résultats que nous observons suivent cette tendance concernant le Co et le Ni pour les phases de types XMoO_4 .

En comparant les résultats obtenus au travers des différentes techniques de caractérisation, la différence de réactivité observée entre les différents catalyseurs promus prend son sens. Le nickel et le cobalt ont tous les deux été ajoutés pour leur activité en reformage à sec du méthane. Cependant, l'ajout de cobalt n'a pas permis d'améliorer l'activité du catalyseur 20Mo, ce que nous avons attribué à la formation de trop grosses cristallites de phase mixte. De plus, nous avons observé que le cobalt a tendance à diffuser dans le matériau et se trouve donc peu en surface du catalyseur. Au contraire, l'ajout de nickel, en améliorant la réductibilité du molybdène, ainsi que sa quantité et sa dispersion en surface, mène aux meilleures conversions et sélectivités lors du test de reformage à sec du méthane. De plus, il est possible qu'il participe lui-même à la réaction puisqu'il se trouve plutôt en surface du catalyseur.

L'ajout de plomb, magnésium ou cérium a mené à des performances catalytiques plus faibles. Par contre, les oxydes de cérium CeO_2 ou magnésium MgO ont été ajoutés dans le but

d'améliorer la résistance des catalyseurs face au dépôt carboné, c'est pourquoi ils ont également été retenus par la suite (Chapitre 7) lors de l'étude de la stabilité des catalyseurs.

Conclusion

Les travaux présentés dans les chapitres précédents ont montré les potentialités offertes par l'utilisation de catalyseurs à base de molybdène pour le reformage à sec du méthane. Nous avons établi qu'une charge en molybdène de 20 % mène à l'obtention de performances catalytiques intéressantes.

Il a ensuite été décidé d'évaluer l'influence de l'ajout d'autres promoteurs, et en se basant sur la littérature, le choix s'est porté sur des métaux comme le nickel, le cobalt et le plomb et sur des espèces oxydes comme l'oxyde de magnésium et l'oxyde de cérium, introduit à hauteur de 2 % dans un catalyseur à 20 % en molybdène. Cette étude a montré que seul l'ajout de nickel mène à l'amélioration de l'activité avec l'obtention d'une conversion en CH_4 de 30 % et de CO_2 de 37 %, et un ratio H_2/CO de 0,32 à 800 °C. Cette amélioration est à attribuer à l'impact du nickel sur nombre des propriétés physico-chimiques du catalyseur :

- Amélioration de la réductibilité du molybdène par l'instauration de l'activation de l'hydrogène sur les sites de nickel de surface d'un effet *spillover* facilitant la dissociation du dihydrogène et sa migration vers les entités molybdène
- Amélioration de la dispersion du molybdène, par une meilleure stabilisation des particules face aux traitements thermiques (combinaison de phases mixtes).
- Positionnement du nickel en surface du catalyseur et donc possible participation à la réaction en tant que phase active.

Par la suite, le promoteur nickel a été retenu et une étude de l'optimisation du ratio Ni/Mo a été réalisée afin de conclure sur le ratio optimal concernant la réactivité du catalyseur.

5. Références bibliographiques

- (1) Cheng, J.; Huang, W. *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 185.
- (2) Shi, C.; Zhang, A.; Li, X.; Zhang, S.; Zhu, A.; Ma, Y.; Au, C. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *431-432*, 164.
- (3) Nandini, A.; Pant, K. K.; Dhingra, S. C. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *290*, 166.
- (4) Mehr, J. Y.; Jozani, K. J.; Pour, A. N.; Zamani, Y. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2002**, *75*, 267.
- (5) Jehng, J.-M.; Wachs, I. E.; Clark, F. T.; Springman, M. C. *J. Mol. Catal.* **1993**, *81*, 63.
- (6) Christodoulakis, A.; Heracleous, E.; Lemonidou, A.; Boghosian, S. *J. Catal.* **2006**, *242*, 16.
- (7) Wachs, I. E. *Catal. Today* **1996**, *27*, 437.
- (8) Payen, E.; Dhamelincourt, M. C.; Dhamelincourt, P.; Grimbolt, J.; Bonnelle, J. P. STUDY OF Co(OR Ni)-Mo OXIDE PHASE TRANSFORMATION AND HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS BY RAMAN MICROPROBE EQUIPPED WITH NEW CELLS. *Applied Spectroscopy*, 1982, *36*, 30–37.
- (9) Bomio, M. R. D.; Cavalcante, L. S.; Almeida, M. A. P.; Tranquilin, R. L.; Batista, N. C.; Pizani, P. S.; Li, M. S.; Andres, J.; Longo, E. *Polyhedron* **2013**, *50*, 532.
- (10) Wang, Y.; Xiong, G.; Liu, X.; Yu, X.; Liu, L.; Wang, J.; Feng, Z.; Li, C. *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 17265.
- (11) Martinez-Juarez, K.; Silva-Rodrigo, R.; Castillo-Mares, A.; Guevara-Lara, A.; Melo-Banda, J. A.; V??zquez-Rodríguez, A.; Terres-Rojas, E. *Top. Catal.* **2011**, *54*, 535.
- (12) Al-Yassir, N.; Le Van Mao, R. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *305*, 130.
- (13) Wang, B.; Yao, Y.; Jiang, M.; Li, Z.; Ma, X.; Qin, S.; Sun, Q. *J. Energy Chem.* **2014**, *23*, 35.
- (14) Boukhlof, H.; Barama, A.; Benrabaa, R.; Caballero, J. G.; Löfberg, A.; Bordes-Richard, E. *Comptes Rendus Chim.* **2016**.
- (15) Brito, J. L.; Barbosa, A. L. *J. Catal.* **1997**, *171*, 467.
- (16) Zhu, J.; Peng, X.; Yao, L.; Shen, J.; Tong, D.; Hu, C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 7094.
- (17) Vita, A.; Pino, L.; Cipitì, F.; Laganà, M.; Recupero, V. *Fuel Process. Technol.* **2014**, *127*, 47.
- (18) Patterson, T. a.; Carver, J. C.; Leyden, D. E.; Hercules, D. M. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1700.
- (19) Zingg, D.; Makovsky, L.; Tischer, R.; Brown, F.; Hercules, D. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2898.
- (20) Grim, S. O.; Matienzo, L. J. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1014.
- (21) Smith, M. *J. Catal.* **1993**, *141*, 124.
- (22) de Sousa, F. F.; de Sousa, H. S. A.; Oliveira, A. C.; Junior, M. C. C.; Ayala, A. P.; Barros, E. B.; Viana, B. C.; Filho, J. M.; Oliveira, A. C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 3201.
- (23) Misture, S. T.; McDevitt, K. M.; Glass, K. C.; Edwards, D. D.; Howe, J. Y.; Rector, K. D.; He, H.; Vogel, S. C. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 4565.
- (24) Shi, C.; Zhang, S.; Li, X.; Zhang, A.; Shi, M.; Zhu, Y.; Qiu, J.; Au, C. *Catal. Today* **2014**, *233*, 46.
- (25) El-Shobaky, H. G.; Mokhtar, M.; Ahmed, A. S. *Thermochim. Acta* **1999**, *327*, 39.
- (26) Houssenbay, S.; Payen, E.; Kasztelan, S.; Grimblot, J. *Catal. Today* **1991**, *10*, 541.
- (27) Medema, J.; Stam, C. Van; Beer, V. H. J. De; Konings, A. J. A.; Koningsberger, D. C. *J. Catal.* **1978**, *53*, 386.
- (28) Lalne, J.; Pratt, K. C. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1981**, *20*, 1.
- (29) Brito, J.; Laine, J. *J. Catal.* **1993**, *139*, 540.
- (30) Gonzalez-Cortes, S. L.; Rugmini, S.; Xiao, T.; Green, M. L. H.; Rodulfo-Baechler, S. M.; Imbert, F. E. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *475*, 270.
- (31) Zhang, M.; Zhang, W.; Xie, W.; Qi, Z.; Wu, G.; Lv, M.; Sun, S.; Bao, J. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *395*, 269.
- (32) Al-Yassir, N.; Mao, R. L. Van. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *332*, 273.
- (33) Gonçalves, F. M.; Medeiros, P. R. S.; Appel, L. G. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *208*, 265.
- (34) Dufresne, P.; Payen, E.; Grimblot, J.; Bonnelle, J. P. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2344.

CHAPITRE 6

Optimisation de la
composition du catalyseur ;
Etude de la promotion par le
Ni et effet du taux de
promotion

1. Introduction

L'étude des catalyseurs à base de molybdène a d'abord porté sur l'évaluation de l'influence du taux de métal au sein du catalyseur, puis de l'influence du support et enfin, de la promotion du catalyseur par plusieurs métaux et oxydes. Nous avons montré au chapitre 4 que les meilleures performances sont obtenues avec un taux de promotion de 2 % au nickel, avec 30 % de conversion en méthane à 800 °C.

Dans un souci d'optimisation des performances catalytiques, l'étude de la promotion du catalyseur au molybdène par le nickel a été réalisée et l'influence du taux de promotion a été étudiée à la fois sur les propriétés physico-chimiques et sur l'activité des catalyseurs.

Ainsi, des catalyseurs à 20 % de molybdène promus à 1, 2, 5 et 10 % de nickel, supportés sur alumine, ont été synthétisés et caractérisés après calcination au moyen de diverses techniques telles que physisorption d'azote, Plasma à Couplage Induit, Diffraction des Rayons X, Spectroscopie Raman, Réduction en Température Programmée et Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X. Ils ont ensuite été testés en reformage à sec du méthane pour évaluer leurs performances catalytiques.

Dans la suite du chapitre, la nomenclature spécifiée dans le Tableau 1 sera utilisée :

Tableau 1 : Nomenclature de dénomination des catalyseurs promus au nickel

Catalyseur	% Mo	% Ni
20Mo	20% Mo	-
20Mo1Ni	20% Mo	1% Ni
20Mo2Ni	20% Mo	2% Ni
20Mo5Ni	20% Mo	5% Ni
20Mo10Ni	20% Mo	10% Ni

2. Caractérisation des catalyseurs promus calcinés

2.1. Propriétés massiques

2.1.1. Composition chimique : Plasma à Couplage Induit (ICP)

De même que pour les chapitres précédents, la concordance entre la composition théorique des catalyseurs avec leur composition réelle a été vérifiée par analyses ICP. Pour les catalyseurs à base de molybdène promus au nickel, les résultats sont regroupés dans le Tableau 2. Ceux-ci révèlent que la composition du catalyseur est proche de la composition

théorique et que, par conséquent, la synthèse a été conduite correctement. A noter tout de même que pour le catalyseur 20Mo2Ni, le taux de molybdène est légèrement plus élevé que la valeur théorique mais que le taux de nickel est cohérent.

Tableau 2 : Analyse par ICP des différents catalyseurs promus au nickel.

Catalyseur	Mo		Ni	
	(%pds) _{th}	(%pds) _{ICP}	(%pds) _{th}	(%pds) _{ICP}
20Mo	19,20	17,46	0	0
20Mo1Ni	19,20	19,32	0,60	0,63
20Mo2Ni	19,40	24,27	1,17	1,15
20Mo5Ni	19,60	18,41	2,90	2,63
20Mo10Ni	20,00	17,88	5,87	5,39

Les taux en métal (Ni et Mo) correspondent donc bien aux taux théoriques pour l'ensemble des catalyseurs.

2.1.2. Structure : Diffraction des Rayons X (DRX)

Des analyses par Diffraction des Rayons X ont été réalisées sur ces catalyseurs afin d'étudier l'influence du taux de nickel sur les phases formées. Les spectres sont regroupés Figure 1. Tel qu'attendu pour des taux aussi élevés en molybdène, la présence des pics caractéristiques de la phase d'aluminates $Al_2(MoO_4)_3$ est visible. Il est également à noter qu'avec l'augmentation du taux de nickel dans le catalyseur, l'intensité des pics à $26,6^\circ$ et $28,8^\circ$ augmente également et indique la formation de la phase $NiMoO_4$. Cette phase mixte se forme de façon très courante lors de l'incorporation de molybdène et de nickel au sein d'une même structure, et a été reportée considérablement dans la littérature^[1-5]. Le pic à $45,8^\circ$ correspondant au support alumine est visible sur tous les spectres. Aucun signal attribuable à des oxydes de type NiO ou MoO_3 n'est à reporter, ce qui peut signifier leur absence ou au contraire leur présence de façon très dispersée, avec des tailles de particules en deçà du seuil de détection de l'appareil, ou sous forme non cristalline.

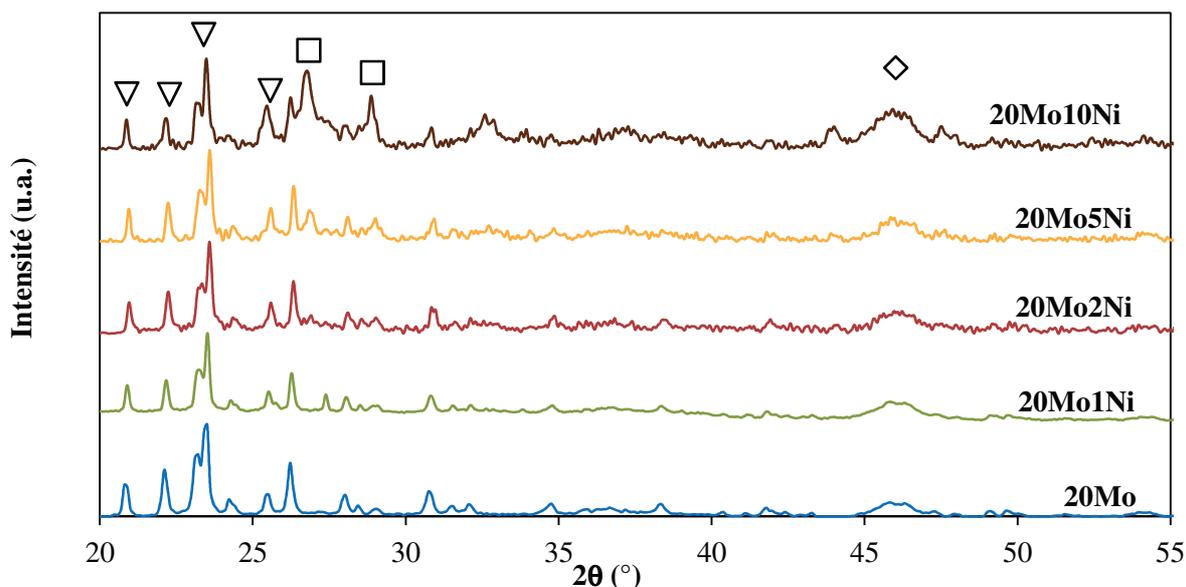


Figure 1 : Analyse par DRX des catalyseurs promus au nickel. \diamond Al_2O_3 , \triangle $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, \square NiMoO_4 .

L'ajout de nickel au catalyseur entraîne la formation d'une nouvelle phase mixte NiMoO_4 , détectée ici à partir de 5% Ni. L'intensité du pic de cette phase augmente avec l'augmentation du taux de nickel.

2.1.3. Structure : Spectroscopie Raman

Des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées sur ces mêmes catalyseurs afin de compléter les informations structurales déjà obtenues grâce aux analyses par DRX. Comme rappelé aux chapitres précédents (Chapitre 4 et 5), les modes d'élongation symétrique et asymétrique des $\text{Mo}=\text{O}$ terminaux se situent dans les régions entre 890 et 1000 cm^{-1} et entre 830 et 970 cm^{-1} respectivement. Les modes de déformation de ces mêmes $\text{Mo}=\text{O}$ terminaux se situent eux dans la région entre 310 et 370 cm^{-1} . Enfin, les modes d'élongation symétrique des espèces $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ sont généralement trouvés entre 210 et 560 cm^{-1} .

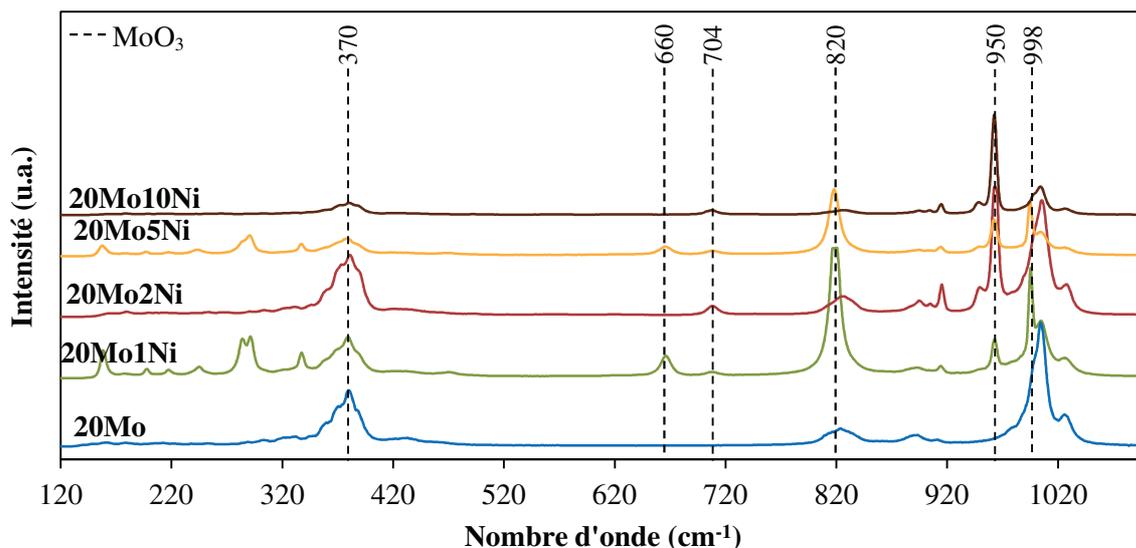


Figure 2 : Analyse par spectroscopie Raman des catalyseurs promus au nickel.

Les bandes à 1020, 1004 et $\approx 995 \text{ cm}^{-1}$ visibles Figure 2 sont représentatives de la structure aluminate $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, et sont présentes sur tous les spectres, indépendamment du taux de nickel incorporé. Les bandes plus étroites à 820, 660, 370 et 280 cm^{-1} révèlent la présence de MoO_3 et sont visibles sur tous les spectres. Enfin, l'ajout de nickel mène à la formation de la phase NiMoO_4 . Cette phase est présente à la fois sous forme $\alpha\text{-NiMoO}_4$, dans laquelle le molybdène est en configuration tétraédrique (Ni en configuration octaédrique) et la forme $\beta\text{-NiMoO}_4$ dans laquelle le molybdène est en configuration octaédrique (et le nickel en configuration octaédrique). Pour ces deux structures, les bandes les plus visibles sont respectivement les bandes à 950 cm^{-1} et 704 cm^{-1} [1].

Bien que la spectroscopie Raman ne puisse pas mener à la quantification des phases observées, il est toutefois possible de décrire des tendances, en s'appuyant sur l'intensité relative des bandes. Ainsi il est à noter que les ratios de chacune des phases observées diffèrent pour chaque catalyseur.

Avec l'augmentation du taux de nickel, le ratio des intensités $\frac{I_{\text{NiMoO}_4}}{I_{\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3}}$ augmente ($\alpha\text{-NiMoO}_4$ ou $\beta\text{-NiMoO}_4$ à 950 et 704 cm^{-1} et $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ à 1005 cm^{-1}). Il semble donc que la formation de la phase mixte NiMoO_4 lors de l'ajout de nickel, entraîne une légère diminution de la quantité d'aluminate de molybdène.

La formation de MoO_3 et de la phase mixte NiMoO_4 sont détectées en spectroscopie Raman dès l'ajout de 1 % de Ni. En comparant les intensités relatives de bandes correspondant aux différentes phases mixtes, nous supposons que l'ajout de Ni limite la formation d'aluminates de molybdène par formation de NiMoO_4 .

2.2. Réductibilité : Réduction en Température Programmée (RTP- H_2)

La promotion des catalyseurs au molybdène par le nickel entraîne des modifications concernant leur réductibilité. La Figure 3 montre les profils de Réduction en Température Programmée (RTP) obtenus.

Les profils RTP de réduction de catalyseurs à base de molybdène sont composés de deux contributions attribuées à la réduction de MoO_3 (autour de 400 °C et 550-600 °C) et d'une troisième contribution à haute température, correspondant à la réduction d'aluminates de molybdène (autour de 850 °C).

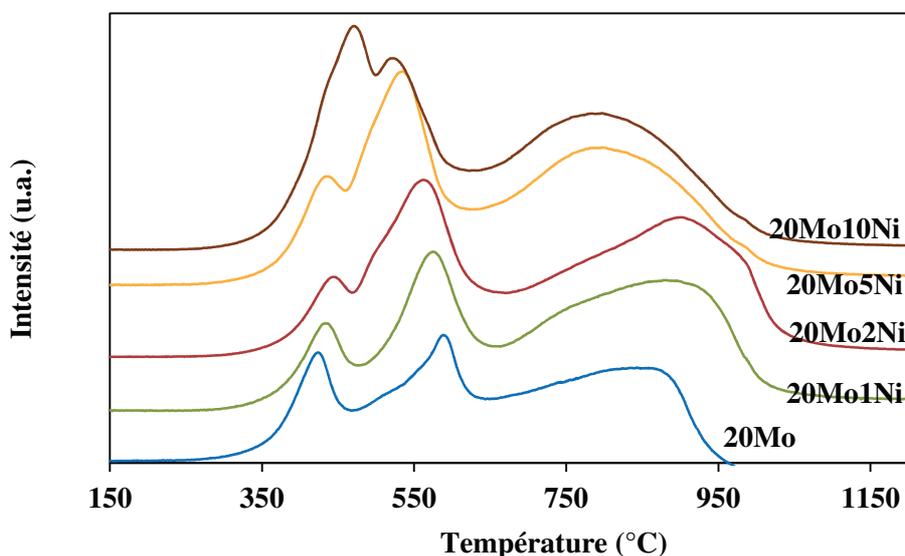


Figure 3 : Analyse par RTP des catalyseurs promus au nickel.

Il est statué dans la littérature que le comportement de catalyseurs à base de Ni et Mo lors de la réduction peut être résumé comme la réduction juxtaposée des oxydes de nickel et molybdène^[1,2,6,7]. Ainsi, les profils obtenus montrent les contributions de la réduction des deux métaux. Il est à noter que la proportion et la position de pics de réduction Figure 3

varient avec l'augmentation du taux de nickel. En effet, lorsque le nickel est ajouté à des taux de 1, 2 et 5 % les pics attendus de réduction de MoO_3 suivi de la réduction de MoO_2 sont bien présents. De plus, la présence d'un épaulement à 490 °C sur ces mêmes spectres est caractéristique de la réduction d'oxyde NiO ou d'espèces NiO- Al_2O_3 thermiquement instables. En ce qui concerne le premier pic de réduction, celui-ci subit un léger décalage vers les hautes températures avec l'ajout de promoteur et une légère diminution en intensité. C'est le phénomène inverse qui est observé pour le deuxième pic de réduction : il est décalé vers les basses températures avec l'ajout de nickel et sa proportion semble augmenter également. Enfin, en ce qui concerne le dernier pic de réduction, sa température est distinctivement plus haute pour le catalyseur promu à 2 %, et il s'opère un décalage de ce pic vers les plus basses températures avec l'augmentation du taux de nickel.

Tableau 3 : Déconvolution et quantification des profils RTP des catalyseurs promus au nickel.

Catalyseur	Contribution des différents pics de réduction						Réductibilité globale	
	T_1 (°C)	% $n_{\text{H}_2, \text{th}}$	T_2 (°C)	% $n_{\text{H}_2, \text{th}}$	T_3 (°C)	% $n_{\text{H}_2, \text{th}}$	$n_{\text{H}_2, \text{th}}$ (mol/g)	Réductibilité totale (%)
20Mo	450	10	612	19	862	72	0,005	78
20Mo1Ni	454	8	596	19	838	73	0,0062	63
20Mo2Ni	465	4	578	26	916	70	0,007	76
20Mo5Ni	456	7	554	28	824	64	0,0061	91
20Mo10Ni	497	28	561	15	817	57	0,0063	96

Cependant, bien que les profils obtenus soient similaires, des différences substantielles dans le comportement de chacun des catalyseurs peuvent être remarquées lors de la déconvolution des profils de réduction (Tableau 3). Le taux de réductibilité globale de 78 % pour le catalyseur à base de molybdène ne varie pas lors de l'ajout de 1 ou 2 % de nickel. Cependant, lors d'ajout de quantités plus importantes de Ni, on note une amélioration de la réductibilité globale : 91 % pour le catalyseur 20Mo5Ni et 96 % pour le catalyseur 20Mo10Ni. L'amélioration de la réductibilité du molybdène par l'ajout de nickel est largement reportée dans la littérature^[8-10], et expliquée par le fait que le nickel active l'hydrogène et facilite son transport vers le molybdène. Cet effet est communément appelé effet de *spillover*.

Par ailleurs, il semble qu'un changement s'opère concernant la réduction des catalyseurs 20Mo5Ni et 20Mo10Ni. La proportion du premier pic devient plus importante que la proportion du deuxième pic pour le catalyseur 20Mo10Ni. Le premier pic de réduction peut alors être attribué à la réduction des espèces NiMoO₄ (détectées en DRX) en NiO et MoO₂ et le second pic à la réduction de NiO et MoO₂ en Ni et Mo plus réduits ^[9].

De façon plus précise, Smirnov et al. ^[11] ont étudié la réduction d'un solide NiMoO_x (Ni/Mo = 1) calciné à 500 °C et ont établi le schéma de réduction suivant (Figure 4) :

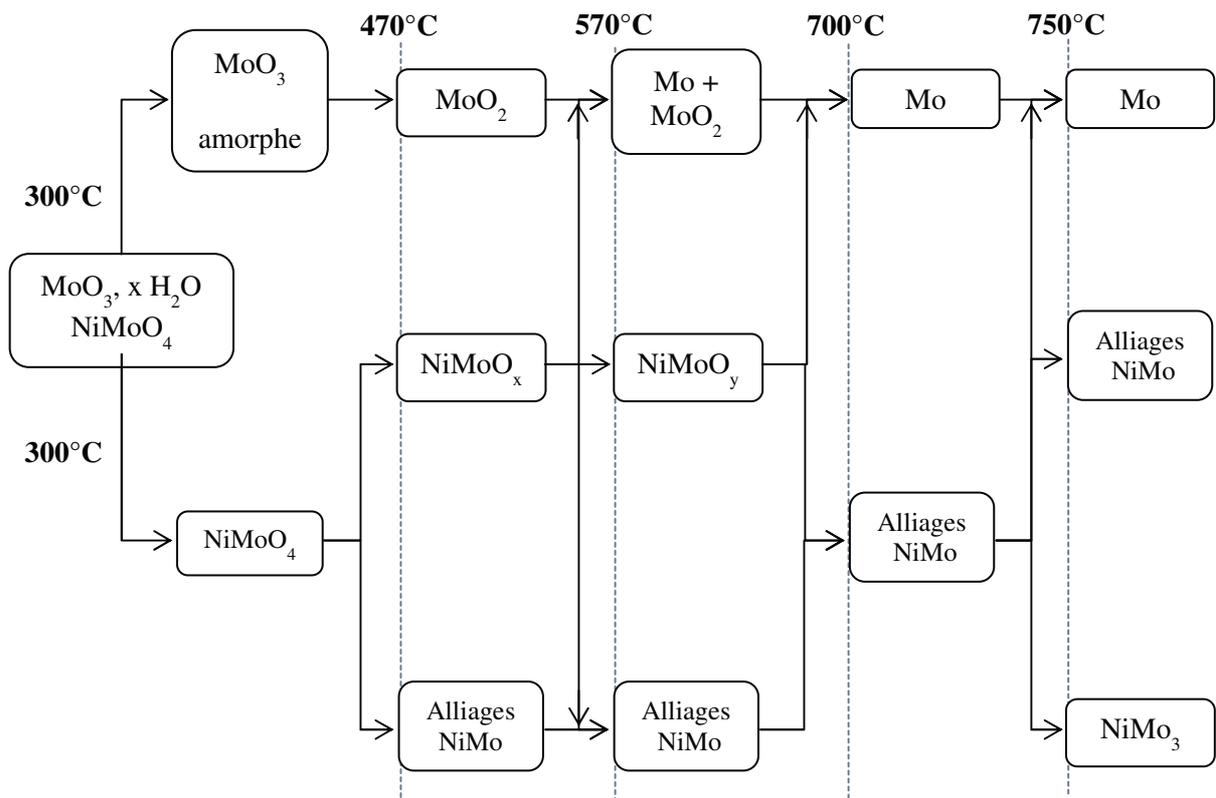


Figure 4 : Diagramme de réduction des espèces NiMoO₄ selon Smirnov et al. ^[11]

Dans ce schéma, la réduction d'espèce MoO₃ est bien décomposée en trois étapes autour de 500 °C, 600 °C et 750 °C. En ce qui concerne les étapes de réduction de la phase NiMoO₄, le processus comprend la réduction de l'oxyde mixte en alliages NiMo puis la réduction de ceux-ci en métaux ou alliages métalliques. Ces étapes de réduction correspondent, à la fois en termes de températures mais aussi en termes de phases obtenues, aux observations que nous avons réalisées sur les catalyseurs promus au nickel étudiés dans ce chapitre.

Nous avons observé que le nickel à hauteur de 2 % permet la diminution de la température de réduction du molybdène et qu'à plus haut taux une amélioration de la réductibilité globale est observée. Ceci semble dû à un effet de spillover apporté par le nickel.

2.3. Propriétés texturales : physisorption d'azote

Le Tableau 4 regroupe les résultats obtenus par physisorption d'azote réalisée sur les catalyseurs à base de molybdène promus au nickel. Dans chaque cas, l'addition de nickel cause une légère diminution de la surface spécifique de 144 m²/g pour le support à 83 m²/g pour le catalyseur 20Mo10Ni. Il est observé que le volume poreux total et le diamètre moyen des pores sont des paramètres qui ne varient pas avec l'augmentation du taux de nickel. La phase mixte NiMoO₄, détectée en DRX, spectroscopie Raman et RPT, présente une porosité moins importante que l'alumine. Nous pourrions supposer que celle-ci se forme en surface des pores du catalyseur. Ainsi, la surface spécifique diminue au fur et à mesure de sa formation sans pour autant observer de différence dans le volume poreux ou le diamètre des pores. C'est ce qui est observé ici. De façon générale, les propriétés texturales des catalyseurs sont très similaires, indépendamment du taux de Ni ajouté.

Tableau 4 : Analyse par physisorption d'azote des catalyseurs promus au nickel.

Catalyseur	Surface BET (m ² /g)	Volume Poreux Total (cm ³ /g)	Diamètre Moyen des Pores (Å)
Al ₂ O ₃	144	0,4	48
20Mo	101	0,3	42
20Mo1Ni	92	0,3	114
20Mo2Ni	92	0,3	57
20Mo5Ni	88	0,3	57
20Mo10Ni	83	0,3	55

Les analyses par physisorption montrent que les catalyseurs sont équivalents en termes de propriétés texturales.

2.4. Propriétés de surface : Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La surface des catalyseurs calcinés promus au nickel a également été caractérisée au moyen d'analyse par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X. Les spectres sont visibles Figure 5. Ici, aucun décalage en énergie n'est observé qui soit supérieur à l'incertitude de l'énergie de liaison (0,1 eV), ce qui signifie que le nickel n'influence pas l'environnement électronique du molybdène. Les positions observées pour le Mo(3d)_{5/2} et Mo(3d)_{3/2} à 232,8 et 235,9 eV respectivement correspondent à du molybdène +VI, ce qui correspond donc bien aux phases MoO₃, XMoO₄ or Al₂(MoO₄)₃.

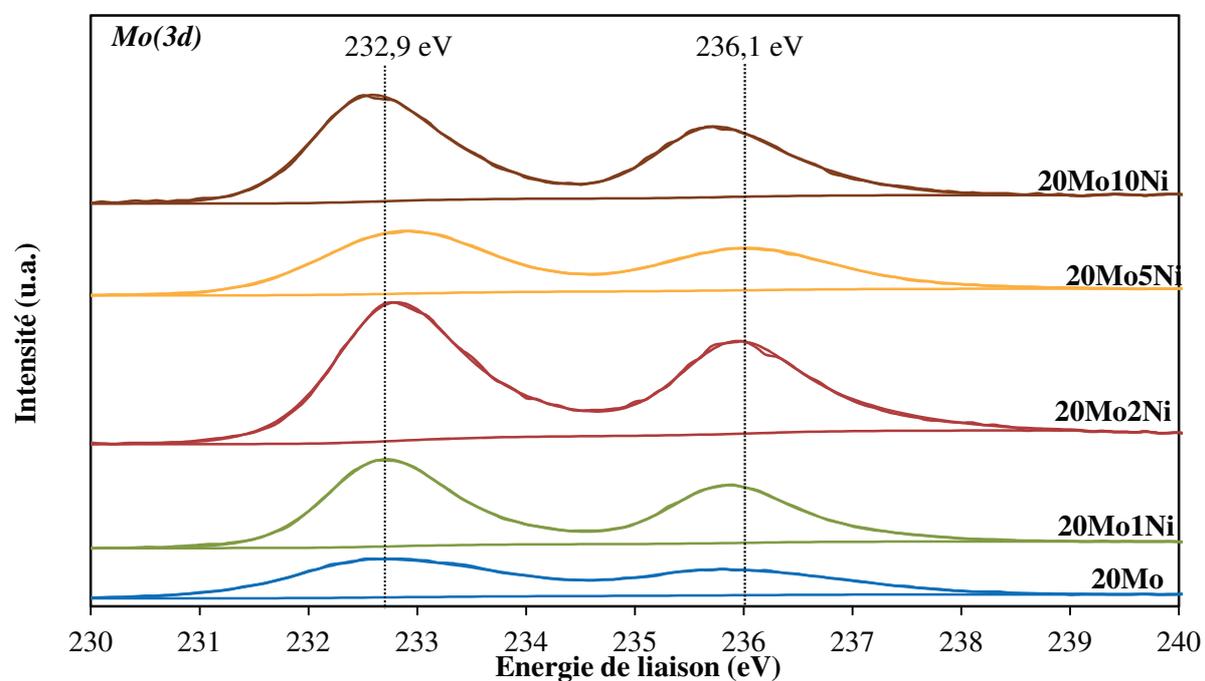


Figure 5 : Spectres XPS Mo(3d) des catalyseurs promus au nickel.

La Figure 6 montre les spectres du Ni(2p) pour les mêmes catalyseurs. Ces spectres sont composés de deux contributions qui sont attribuées au Ni(2p)_{3/2} et Ni(2p)_{1/2} auxquelles viennent s'ajouter les contributions des deux satellites correspondants. Il semble que la position du Ni(2p)_{3/2} soit la même pour tous les spectres, à environ 856,2 eV. Cette position, légèrement élevée en énergie est significative de nickel présent dans une phase de type NiAl₂O₄ ou NiMoO₄^[12], cette dernière étant plus probable puisqu'elle a été identifiée par DRX et spectroscopie Raman.

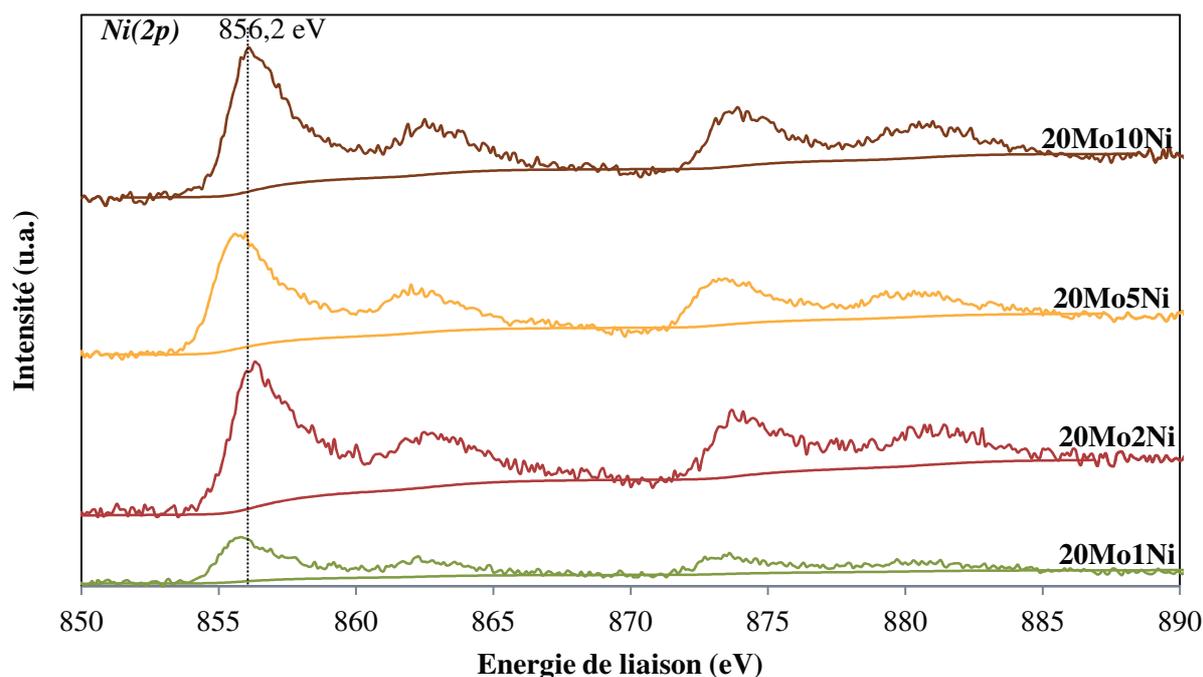


Figure 6 : Spectres XPS Ni(2p) des catalyseurs promus au nickel.

Les spectres ont également été décomposés afin d’obtenir la quantification relative de chaque espèce en surface des catalyseurs (Tableau 5). Il apparaît que le taux de promotion influe fortement sur le taux de molybdène et de nickel en surface. La présence de ces deux métaux suit une évolution en cloche, c’est-à-dire que le taux de Mo en surface atteint une valeur maximale avec l’ajout de 2 % de nickel. Ainsi, pour le catalyseur 20Mo2Ni, la quantité de Mo et Ni en surface est optimisée avec des pourcentages en surface de 14 et 5 %. Pour les autres catalyseurs, 20Mo1Ni, 20Mo5Ni et 20Mo10Ni, ces paramètres sont très similaires entre eux avec un taux de Mo et Ni en surface autour de 8 % et 3 % respectivement.

Tableau 5 : Quantification des espèces en surface pour les catalyseurs promus au nickel.

Catalyseur	Mo3d5/2 (eV)	% mol Mo	Ni 2p3/2 (eV)	% mol Ni
20Mo	232,9	4	0	0
20Mo1Ni	232,8	9	856,1	2
20Mo2Ni	232,8	14	856,5	5
20Mo5Ni	232,9	9	855,9	3
20Mo10Ni	232,6	7	856,4	3

La Figure 7 montre que la dispersion du molybdène ainsi que du nickel s'améliore jusqu'à 2 % de Ni (Mo/Al = 1, Ni/Al = 0,4) mais qu'au-delà, pour les catalyseurs 20Mo5Ni et 20Mo10Ni, le nickel et le molybdène sont moins bien dispersés (Mo/Al = 0,2, Ni/Al = 0,1). A la fois pour le molybdène et le nickel, la meilleure dispersion est obtenue avec un taux de promotion de 2 %.

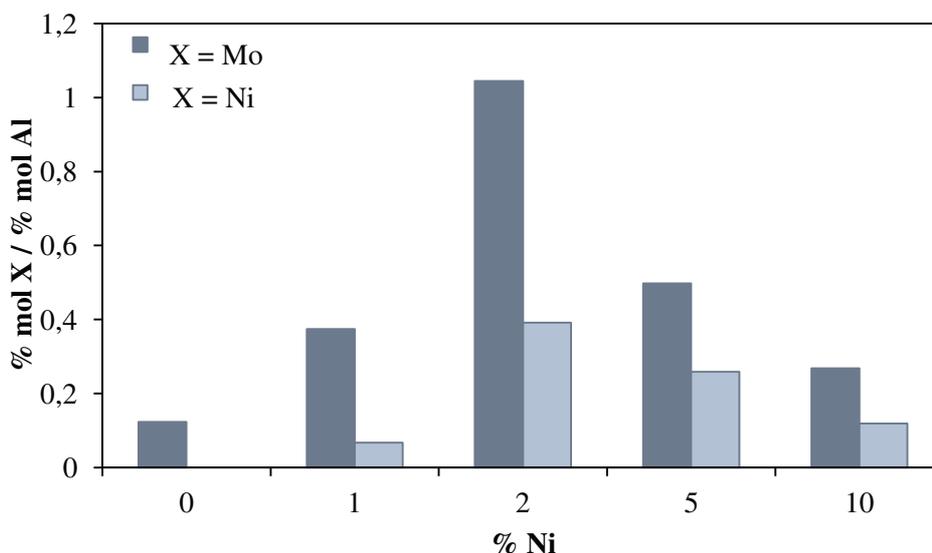


Figure 7 : Calcul de la répartition du molybdène et du nickel en surface.

L'ajout de nickel induit l'enrichissement de la surface en molybdène ainsi que la dispersion de celui-ci jusqu'à 2 % de promotion (20Mo2Ni). Au-delà, ces paramètres déclinent (20Mo5Ni et 20Mo10Ni). La position en énergie du nickel sur les spectres XPS confirme qu'il est présent sous forme de phase mixte Ni-Mo, comme suspecté lors des analyses par DRX et spectroscopie Raman.

3. Caractérisation des catalyseurs promus réduits

Des analyses par Diffraction des Rayons X ont été réalisées sur les catalyseurs 20Mo2Ni et 20Mo10Ni après réduction. Les diffractogrammes sont présentés en figure 8. Il apparaît qu'il se forme au cours de la réduction des catalyseurs un alliage NiMo dont les pics caractéristiques se trouvent aux angles 40,9 ° et 43,1 °. L'intensité de ces pics semble croître avec la quantité de nickel introduite dans le catalyseur. La formation de cette phase est cohérente avec les

observation de Tsurov et al. présentées précédemment (2.2) concernant la réduction des phase oxydes Ni-Mo.

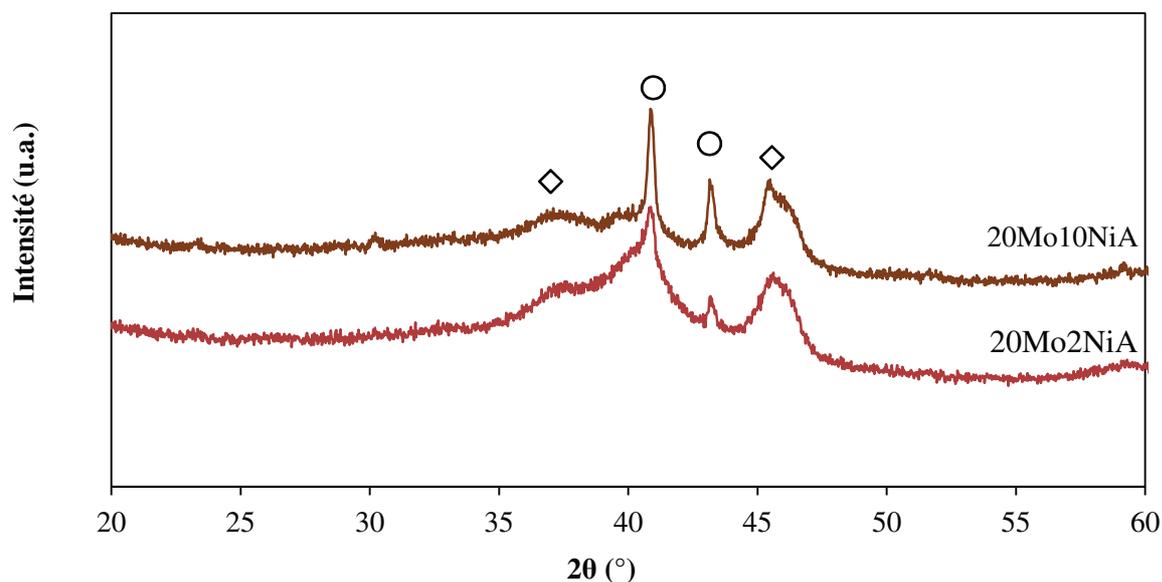


Figure 8 : Analyse DRX des catalyseurs promus au nickel et réduits. \circ Alliage NiMo, \diamond Al_2O_3 .

4. Evaluation des performances catalytiques

Les catalyseurs synthétisés et caractérisés dans ce chapitre ont été testés en reformage à sec du méthane dans des conditions similaires au chapitre précédent. Ainsi, des paliers de température ont été appliqués à 650, 700, 750 et 800 $^{\circ}C$ et les catalyseurs ont été soumis à un flux équimolaire CH_4/CO_2 dilué dans l'azote ($CH_4:CO_2:N_2 = 1:1:1,6$). Les conversions en CH_4 et CO_2 obtenues sont visibles Figure 9 et Figure 10 respectivement.

Dans chaque cas, la conversion augmente avec la température et les tests confirment l'influence positive de la promotion par le nickel. Pour les catalyseurs promus à 2 et 10 %, des conversions en CH_4 de 30 et 39 % ont été respectivement enregistrées ainsi que des conversions en CO_2 de 37 et 58 %, à 800 $^{\circ}C$. En revanche, la promotion à hauteur de 1 et 5 % se révèle moins intéressantes pour les performances du catalyseur et les conversions obtenues sont inférieures à celles du catalyseur 20Mo, 13 et 17 % pour le CH_4 et 27 et 30 % pour le CO_2 respectivement, à 800 $^{\circ}C$. Afin de s'assurer de la fiabilité de ces résultats, les tests ont été reproduits et ont menés aux mêmes conclusions.

Dans la discussion, ces résultats seront comparés aux observations réalisées lors des caractérisations mais il est déjà possible d'émettre certaines hypothèses. Les performances moins intéressantes obtenues avec les catalyseurs promus à 1 % et 5 % en Ni pourraient éventuellement s'expliquer par une production de carbone plus importante sur ces catalyseurs, sur lesquels la dispersion est moins importante que pour le catalyseur promu à 2 %. En effet, ce phénomène est une des causes les plus importantes de désactivation en reformage à sec du méthane.

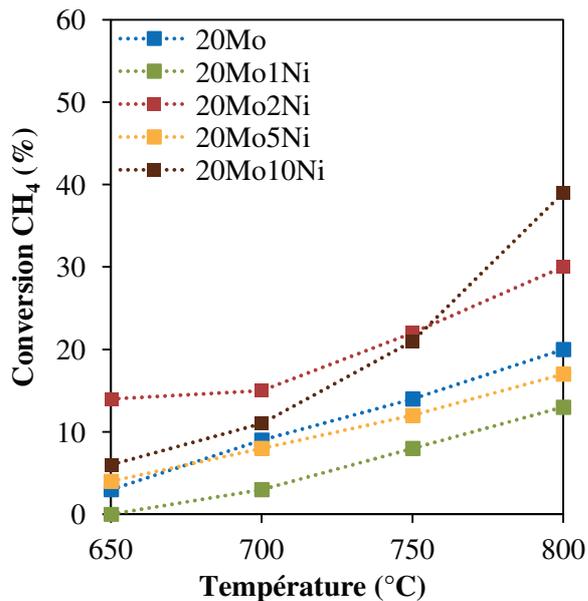


Figure 9 : Conversion du CH₄ enregistrées pour les catalyseurs promus au nickel. Prétraitement H₂.

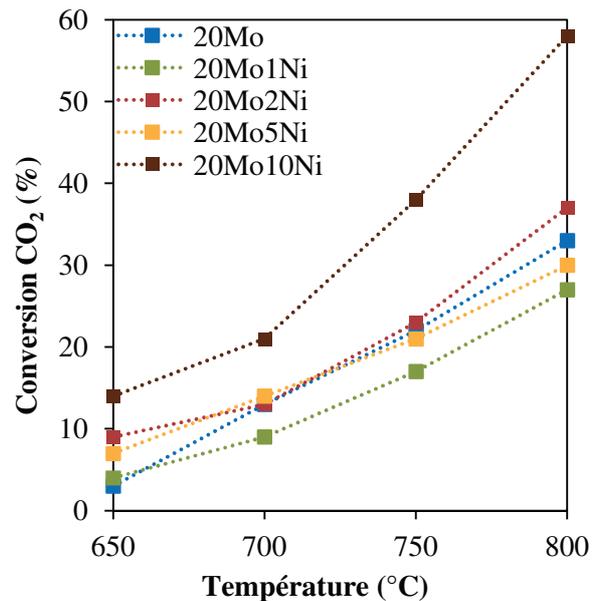


Figure 10 : Conversion du CO₂ enregistrées pour les catalyseurs promus au nickel. Prétraitement H₂.

Le Tableau 6 indique les ratios H₂/CO obtenus pour les différents catalyseurs en fonction de la température. Les valeurs de ce ratio inférieures à 1 et les conversions plus importantes en dioxyde de carbone qu'en méthane laissent supposer que les réactions secondaires mises en évidence au Chapitre 3 se produisent également en parallèle de la réaction de reformage à sec. Cependant, il peut être observé que la sélectivité en gaz de synthèse est améliorée avec l'augmentation de la température et du taux de promotion au nickel. A 650 °C, le ratio H₂/CO est de 0,08 pour le catalyseur 20Mo1Ni. A 800 °C, il est de 0,24 pour le catalyseur 20Mo1Ni et de 0,47 pour le catalyseur 20Mo10Ni, ce qui signifie que la présence du promoteur aide à limiter les réactions parasites et donc à améliorer la sélectivité de la réaction.

Tableau 6 : Sélectivités (rapports H₂/CO) obtenues pour les catalyseurs promus au nickel.

Catalyseurs	H ₂ /CO			
	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C
20Mo	0,07	0,13	0,19	0,26
20Mo1Ni	0,08	0,12	0,2	0,24
20Mo2Ni	0,09	0,14	0,22	0,32
20Mo5Ni	0,11	0,14	0,21	0,29
20Mo10Ni	0,11	0,18	0,29	0,47

5. Discussion

Au travers des caractérisations réalisées ainsi que des résultats des tests catalytiques, il est possible d'émettre certaines hypothèses afin d'expliquer l'influence du nickel et plus particulièrement du taux de promotion sur les propriétés du catalyseur au molybdène.

La promotion par 1, 2, 5 ou 10 % de nickel n'a engendré que peu de modifications en termes de propriétés texturales (surface spécifique, volume poreux total ou encore diamètre moyen des pores). Cependant, avec l'augmentation du taux de promotion, la nature des phases en présence au sein du catalyseur est modifiée. Bien que la phase d'aluminates de molybdène Al₂(MoO₄)₃ ait été identifiée dans chacun des catalyseurs, l'ajout de nickel induit également la formation d'une autre phase mixte : NiMoO₄, qui a été observée à la fois par Spectroscopie Raman et par DRX. La formation de cette phase semble par ailleurs limiter la formation de la phase mixte Mo-Al, ce qui indique de plus fortes interactions entre le molybdène et le nickel, qu'entre le molybdène et le support. Enfin, pour les catalyseurs promus à 1 et 5 %, l'intensité des bandes représentatives de la phase MoO₃ augmente considérablement, ce qui suggère la présence forte de cette phase au sein de ces catalyseurs, éventuellement sous forme d'agrégats de taille plus importante.

La formation de la phase NiMoO₄ a largement été reportée dans la littérature. Plus particulièrement, Wang et al. ^[6] ont étudié l'influence du taux de Mo et Ni sur les propriétés de catalyseurs supportés sur alumine (jusqu'à 50 %pds de métal). Ils montrent qu'à faibles taux de métal (Mo+Ni), la formation de spinelle NiAl₂O₄ et MoO₃ prédomine puis, au fur et à mesure de l'ajout de métal (Mo+Ni), les espèces Mo s'agrègent. Enfin, à des taux élevés en métal (Mo+Ni), ne sont visibles que les phases cristallines de NiMoO₄ et MoO₃, en particulier

à haute teneur en molybdène par rapport au nickel. Dans notre cas, le phénomène semble similaire, comme observé grâce à la spectroscopie Raman et aux analyses par RTP.

Nous avons également observé que l'ajout de nickel est bénéfique pour la réductibilité du molybdène au sein du catalyseur. Ces observations sont en accord avec un certain nombre de travaux réalisés précédemment^[13,14]. Plus précisément, la présence de nickel induit un effet de *spillover*. Ce dernier consiste en la décomposition du dihydrogène en hydrogène atomique par le nickel et la migration de cet hydrogène atomique vers le molybdène (Figure 11).

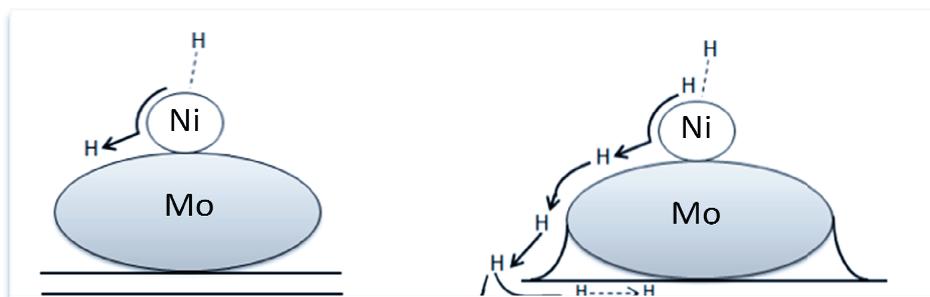


Figure 11 : Mécanisme du *spillover* d'hydrogène du nickel vers le molybdène

Cet effet est responsable de l'amélioration de la réductibilité du molybdène en présence du promoteur. Tsurov et al.^[9] affirment que l'effet de *spillover* n'impacte pas la réduction des espèces MoO_2 . Or, nous observons en RTP un décalage du deuxième et du troisième pic vers les basses températures avec l'ajout de nickel, ce qui correspond précisément à la réduction de cette espèce MoO_2 . Lors de la réduction du MoO_2 , le nickel déjà réduit aide à la décomposition du dihydrogène, donc à la réduction du MoO_2 en Mo plus réduit. Cet effet est largement renforcé par la formation d'un alliage NiMo observé par DRX après réduction des catalyseurs. La formation de l'oxyde mixte NiMoO_4 favorise également la réduction du molybdène. En effet, Rodriguez et al. et Brito et al.^[2,3] ont montré la plus grande réductibilité du NiMoO_4 face à la réduction des espèces molybdène oxydes. Enfin, nous pouvons supposer, au regard des hypothèses de la littérature, que les phases formées lors de la réduction de système Ni/Mo ou NiMoO_x sont différentes, la réduction de la phase mixte pouvant mener à la formation d'alliages NiMo et d'espèces NiMo_x en plus des deux espèces métalliques Mo° et Ni° .

Les analyses par XPS ont permis d'évaluer l'influence du nickel sur les espèces à la surface du catalyseur. Il n'a pas été possible de faire la distinction entre les différentes phases citées ci-dessus (MoO_3 , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ et NiMoO_4), puisque le molybdène possède un degré d'oxydation +VI dans chacune d'entre elles. Cependant, la quantification du molybdène a

permis de mettre en évidence qu'un taux de promotion de 2 % semble optimal à la fois pour garantir un maximum de molybdène en surface, mais également de nickel, ce qui mène à des meilleures performances catalytiques pour ce catalyseur.

En comparant les résultats des tests catalytiques aux conclusions de caractérisation, nous supposons que trois tendances se dégagent :

- Dans le cas des catalyseurs 20Mo1Ni et 20Mo5Ni, nous avons mis en évidence la formation de la phase MoO_3 soit en quantité plus importante que pour les autres catalyseurs, soit sous forme d'agrégats de taille plus importante. Or la formation de larges particules favorise généralement la production de carbone. Ici, ce carbone pourrait être à l'origine des performances catalytiques moins intéressantes que nous avons relevées ;
- Si l'on considère les taux de nickel faibles ($\leq 5\%$), le catalyseur promu à 2 % de Ni offre les meilleures conversions. Ceci est probablement dû à la meilleure dispersion du molybdène en surface du catalyseur, ainsi qu'une meilleure réductibilité de celui-ci. Or ces deux paramètres sont extrêmement influents et importants lors de l'optimisation d'un catalyseur. De plus, en ce qui concerne l'origine de l'effet de promotion, il est affirmé par Wang et al., ainsi que par Matar et al.^[6,15] que la proximité du nickel et du molybdène favorise un transfert d'électrons du molybdène vers le nickel, ce qui d'après Sasaki et al.^[16] induit une meilleure réactivité du molybdène face à l'adsorption de molécules. Il est évident que la formation de la phase NiMoO_4 , combinée à une meilleure répartition des espèces en surface favorise ce transfert électronique ;
- A des taux de nickel plus élevés, pour le catalyseur contenant 10 % de nickel, les propriétés physico-chimiques semblent décliner (réductibilité, dispersion notamment), ce qui peut être dû à un taux trop important de métal dans le catalyseur, sans que les conversions obtenues lors des tests catalytiques ne soient diminuées. Nous pouvons alors supposer que le nickel ajouté au catalyseur n'agit plus en tant que promoteur mais plutôt comme deuxième espèce active du catalyseur pouvant alors être considéré comme bimétallique. Lors de l'étude de carbures de molybdène non supportés, promus au nickel, Jinmin et al., ainsi que Cheng et al.^[4,17] ont conclu que le taux optimal de promotion est obtenu pour $\text{Ni/Mo} = 0,1$. Ils affirment qu'au-delà de ce ratio, l'effet de synergie entre le nickel et le molybdène n'est plus observé sur les

performances catalytiques. Notons que ce ratio Ni/Mo = 0,1 correspond dans notre cas au catalyseur 20Mo2Ni.

6. Conclusion

L'étude de l'influence du taux de promotion a montré que l'ajout de 2 % et 10 % de nickel mène à des conversions en méthane et en dioxyde de carbone de 30 et 37 %, et 39 et 58 % respectivement, soit près du double des conversions obtenues pour le catalyseur non promu. De plus, le nickel offre une amélioration de la sélectivité non négligeable, avec des rapports H₂/CO de 0,32 et 0,47 respectivement pour des taux de 2 et 10 %.

La promotion par 2 % de nickel s'est montrée extrêmement intéressante au regard de l'amélioration des propriétés physico-chimiques apportée au catalyseur. Ainsi il a été observé que l'ajout de nickel :

- améliore la réductibilité du molybdène en facilitant la décomposition du dihydrogène ;
- augmente le taux de molybdène en surface ainsi que sa dispersion (à l'état oxyde), ce qui est supposé conférer aux particules de Mo une meilleure stabilité (Chapitre 1).

Bien que la majorité des caractérisations aient été réalisées sur des catalyseurs oxydes, il est raisonnable de penser que la meilleure dispersion du molybdène observée mène à l'obtention de particules plus finement réparties après réduction et donc à de meilleurs résultats catalytiques que pour les catalyseurs promus à 1 et 5 % en nickel. Cette amélioration de la dispersion des espèces en surface pour le catalyseur 20Mo2Ni facilite certainement le transfert d'électrons du molybdène vers le nickel et donc l'effet de synergie entre les deux espèces.

Il est par ailleurs supposé qu'à un taux trop élevé en nickel, comme pour le catalyseur promu à 10 %, le nickel n'agisse plus comme un promoteur mais comme une espèce active à part entière.

Dans ce chapitre nous montrons donc qu'il est possible de formuler des catalyseurs actifs en reformage dont la phase active consiste principalement en du molybdène, promu avec quelques pourcentages de nickel, ce qui diffère des études disponibles dans la littérature. Par rapport aux catalyseurs classiques, l'intérêt est double puisque le molybdène est moins

onéreux et surtout, présente des potentialités de résistance au soufre, comme montré au Chapitre 3, ce qui nous intéresse particulièrement dans ce projet de thèse.

7. Références bibliographiques

- (1) Houssenbay, S.; Payen, E.; Kasztelan, S.; Grimblot, J. *Catal. Today* **1991**, *10*, 541.
- (2) Rodriguez, a; Chaturvedi, S.; Hanson, J. C. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 770.
- (3) Brito, J. L.; Laine, J. *Appl. Catal.* **1991**, *72*, L13.
- (4) Cheng, J.; Huang, W. *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 185.
- (5) Lalne, J.; Pratt, K. C. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1981**, *20*, 1.
- (6) Wang, Y.; Xiong, G.; Liu, X.; Yu, X.; Liu, L.; Wang, J.; Feng, Z.; Li, C. *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 17265.
- (7) Maluf, S. S.; Assaf, E. M. *Fuel* **2009**, *88*, 1547.
- (8) Borowiecki, T.; Gac, W.; Denis, A. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *270*, 27.
- (9) Tsurov, M. a.; Afanasiev, P. V.; Lunin, V. V. *Appl. Catal. A Gen.* **1993**, *105*, 205.
- (10) Smirnov, A. A.; Khromova, S. A.; Ermakov, D. Y.; Bulavchenko, O. A.; Saraev, A. A.; Aleksandrov, P. V.; Kaichev, V. V.; Yakovlev, V. A. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *514*, 224.
- (11) Smirnov, A. A.; Khromova, S. A.; Ermakov, D. Y.; Bulavchenko, O. A.; Saraev, A. A.; Aleksandrov, P. V.; Kaichev, V. V.; Yakovlev, V. A. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *514*, 224.
- (12) Dufresne, P.; Payen, E.; Grimblot, J.; Bonnelle, J. P. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2344.
- (13) Misture, S. T.; McDevitt, K. M.; Glass, K. C.; Edwards, D. D.; Howe, J. Y.; Rector, K. D.; He, H.; Vogel, S. C. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 4565.
- (14) Brito, J.; Laine, J. *J. Catal.* **1993**, *139*, 540.
- (15) Matar, S. F.; Largeteau, A.; Demazeau, G. *Solid State Sci.* **2010**, *12*, 1779.
- (16) Sasaki, T.; Suzuki, T. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *484*, 79.
- (17) Cheng, J.; Huang, W. *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 185.

CHAPITRE 7

Stabilité des catalyseurs en présence de soufre

1. Introduction

Nous avons montré au travers des chapitres précédents que la nature du promoteur autant que la nature du support ont une influence notable sur l'activité des catalyseurs à base de molybdène. Les catalyseurs les plus prometteurs ont ainsi été retenus pour la réalisation de tests de stabilité, en conditions simples dans un premier temps mais également en présence de soufre. Ainsi, dans ce chapitre nous avons choisi de comparer le catalyseur à 20 % en molybdène supporté sur alumine avec ses homologues promus à 2 % et 10 % en nickel, ceux-ci étant les plus actifs. De plus, afin de vérifier l'apport des promoteurs Ce et Mg sur la formation de carbone, la stabilité des catalyseurs promus à 2 % en magnésium et cérium a été étudiée. Le support zircone a également été retenu. Enfin, ces catalyseurs à base de molybdène ont été comparés au catalyseur de référence : 10 % Ni/Al₂O₃.

Ces catalyseurs après avoir été soumis à des tests de stabilité ont été caractérisés au moyen des techniques de Diffraction des Rayons X, d'Analyse Thermo Gravimétrique et de Réduction en Température Programmée (hydrogénation du carbone de surface). Dans la suite de ce chapitre, les catalyseurs seront nommés selon la nomenclature détaillée dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Dénomination utilisée pour les catalyseurs soumis aux tests de stabilité.

Catalyseur	% métal actif	% X	Support
10NiA	20 % Ni	-	Al ₂ O ₃
20MoA	20 % Mo	-	Al ₂ O ₃
20Mo2MgA	20 % Mo	2 % MgO	Al ₂ O ₃
20Mo2CeA	20 % Mo	2 % CeO ₂	Al ₂ O ₃
20Mo2NiA	20 % Mo	2 % Ni	Al ₂ O ₃
20Mo10NiA	20 % Mo	10 % Ni	Al ₂ O ₃
20MoZr	20 % Mo	-	ZrO ₂
20Mo2NiZr	20 % Mo	2 % Ni	ZrO ₂
20Mo10NiZr	20 % Mo	10 % Ni	ZrO ₂

2. Evaluation de la stabilité des catalyseurs en conditions standards

2.1. Performances catalytiques

Les catalyseurs sélectionnés lors des travaux exposés dans les chapitres précédents ont été testés pendant 25 heures. Ces tests ont été réalisés dans des conditions plus drastiques que ce qui a été implémenté lors des tests en paliers de température : un flux plus concentré de réactifs ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,6$) et la température intermédiaire de $750\text{ }^\circ\text{C}$ ont été retenus. Ces conditions ont été choisies dans le but de favoriser la production d'espèces carbonées sur les catalyseurs au cours du test catalytique, pour finalement mettre en évidence le comportement de chacun des matériaux face au dépôt de coke. La conversion en méthane au cours du temps, obtenue pour chacun des catalyseurs, est reportée Figure 1, et la conversion en dioxyde de carbone Figure 2 et les rapports H_2/CO en fin de test dans le Tableau 2. Notons que le même test réalisé avec le support alumine seul a montré des conversions de CH_4 et de CO_2 de 0 %.

Le premier résultat notable est la stabilité du catalyseur 10NiA sur toute la durée du test. En effet, des conversions de 75 % en CH_4 et 90 % en CO_2 sont enregistrées et maintenues pendant 25 heures. Le catalyseur 20MoA présente des conversions initiales de 9 % et 34 % pour le CH_4 et le CO_2 respectivement puis se désactive entièrement après 5 heures sous flux de réactifs.

En ce qui concerne les autres catalyseurs deux phénomènes sont à distinguer : l'influence des différents promoteurs et l'influence du support. L'ajout de 2 % de cérium et magnésium s'est révélé bénéfique pour la stabilité. Bien que l'activité initiale des catalyseurs 20Mo2MgA et 20Mo2CeA soit équivalente à celle du catalyseur 20MoA, les conversions se stabilisent autour de 3 % de CH_4 et 5 % de CO_2 pendant 25 heures. Avec l'ajout de 2 % de nickel, l'activité catalytique initiale est équivalente aux échantillons précédents mais les conversions du CH_4 et du CO_2 sont maintenues autour de 6,5 % et 12 % respectivement. Enfin, avec l'augmentation du taux de nickel, bien que la conversion initiale du catalyseur 20Mo10Ni de CH_4 soit de 60 % et chute drastiquement pour atteindre 11 % dans les premières heures de test, celle-ci est ensuite constante pendant les 25 heures de reformage.

Les mêmes catalyseurs promus au nickel ont été supportés sur zircone ZrO_2 , et testés dans les mêmes conditions. Il apparaît que pour les catalyseurs 20Mo2NiZr et 20Mo10NiZr, les activités en fin de test sont équivalentes à l'activité de leurs analogues supportés sur

Al₂O₃. Pour le catalyseur 20Mo10NiZr la conversion de CH₄ initiale est cependant obtenue plus faible que pour le catalyseur 20Mo10NiA : 15 % de conversion de CH₄ contre 60 % durant les premières minutes. Au bout de 25 h, les conversions des catalyseurs 20Mo10NiA et 20Mo10NiZr sont égales. Enfin, il est intéressant de noter que le catalyseur 20MoZr, au contraire de son homologue 20MoA, conserve une activité constante autour de 7 % pendant 25 heures de procédure, ce qui montre l'effet bénéfique de la zircone par rapport à l'alumine.

En ce qui concerne les sélectivités obtenues, les rapports H₂/CO pour chaque catalyseur sont très similaires aux rapports H₂/CO présentés dans les chapitres précédents.

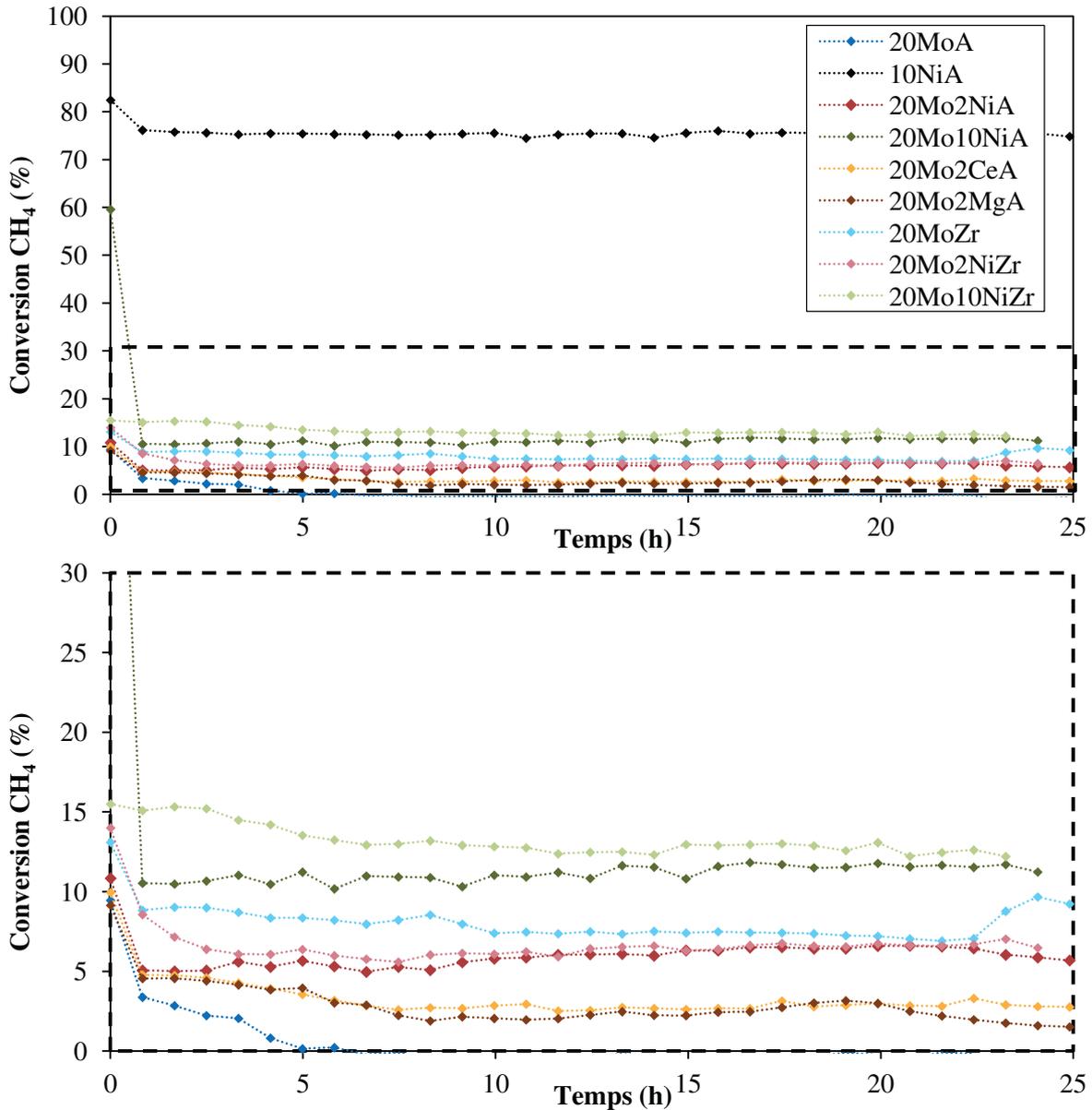


Figure 1 : Evaluation de la stabilité des catalyseurs - conversion du CH₄.

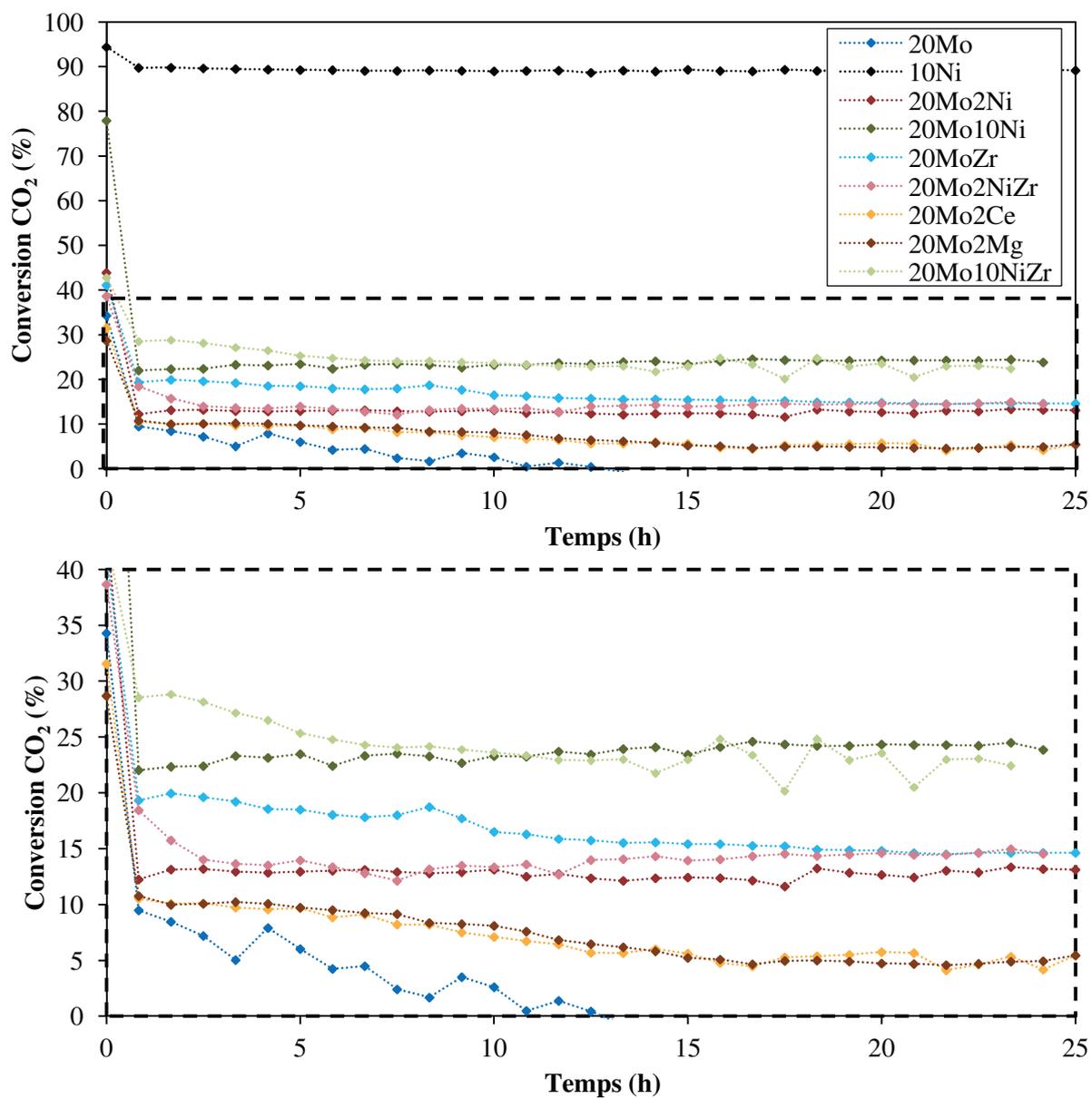


Figure 2 : Evaluation de la stabilité des catalyseurs - conversion du CO₂.

Tableau 2 : Sélectivité des catalyseurs en présence de soufre.

Catalyseurs	H ₂ /CO (après 25 h)
20MoA	0,09
10NiA	0,9
20Mo2NiA	0,29
20Mo10NiA	0,26
20Mo2CeA	0,09
20Mo2MgA	0,1
20MoZr	0,16
20Mo2NiZr	0,17
20Mo10NiZr	0,25

2.2. Caractérisation des catalyseurs après test

2.2.1. DRX

Afin de vérifier la structure des catalyseurs étudiés en fin de test catalytique, des analyses par DRX ont été réalisées. Les spectres concernant les échantillons supportés sur alumine sont regroupés Figure 3 et les spectres des échantillons supportés sur zircone Figure 4.

Sur les diffractogrammes des catalyseurs supportés sur alumine, il semble que la seule phase détectable relative au molybdène en fin de test soit la phase MoO_2 , avec des pics à 26° , et autour de 37° et 53° . Cette phase est observée indépendamment du type de promoteur ajouté ou du taux de promotion. En comparant l'intensité des pics correspondant à la phase MoO_2 et celle des pics correspondant au support Al_2O_3 , nous pouvons supposer que la phase MoO_2 est prépondérante dans le cas des échantillons promus au nickel 20Mo2NiA et 20Mo10NiA. Au contraire pour le catalyseur 20Mo2CeA, les pics correspondant aux cristallites de MoO_2 sont moins intenses par rapport aux pics correspondant à l'alumine.

En ce qui concerne les spectres DRX des catalyseurs supportés sur zircone, la seule phase de molybdène détectée est là encore la phase MoO_2 .

Dans le cas des catalyseurs contenant du nickel, de faibles pics peuvent être attribués à la présence d'oxyde de nickel NiO (44°), dont l'intensité augmente de façon logique avec le taux de nickel dans le catalyseur.

La taille des cristallites de MoO_2 et, le cas échéant, des cristallites de NiO a été calculée et les résultats sont reportés dans le Tableau 3. Les cristallites de MoO_2 sont de taille équivalente autour de 40-55 nm pour l'ensemble des catalyseurs.

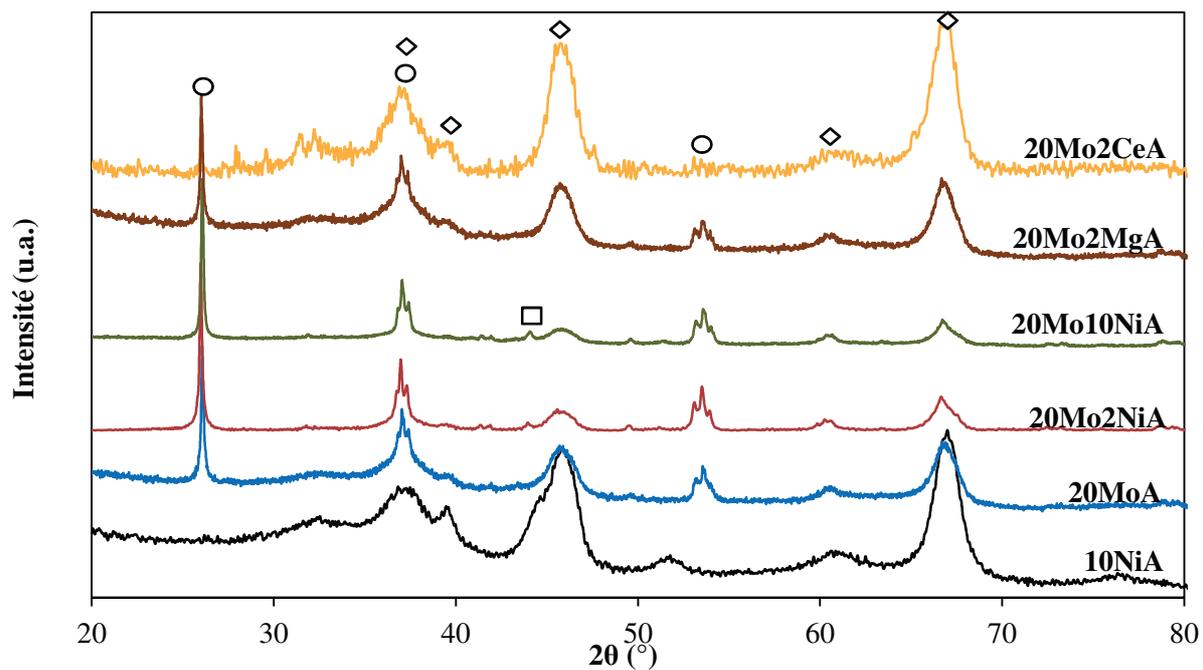


Figure 3 : Analyse DRX des catalyseurs supportés sur alumine après test en conditions standards.
 \diamond Al_2O_3 , \circ MoO_2 , \square NiO .

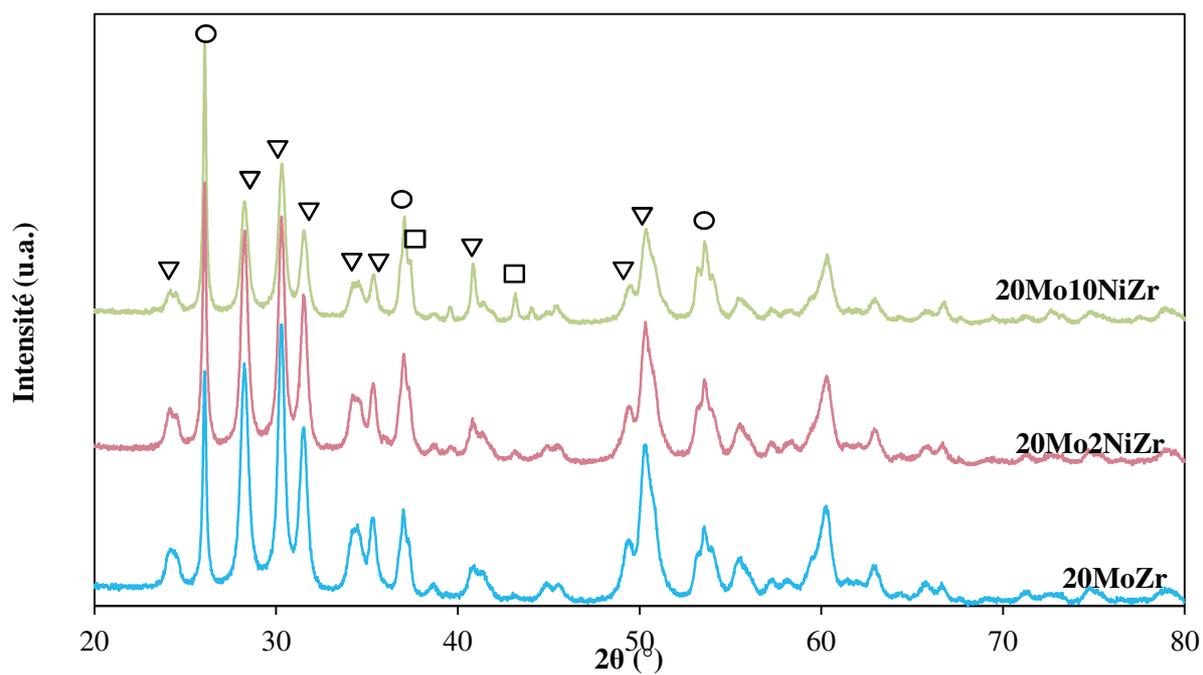


Figure 4 : Analyse DRX des catalyseurs supportés sur zircone après test en conditions standards.
 \circ MoO_2 , \square NiO , ∇ ZrO_2 .

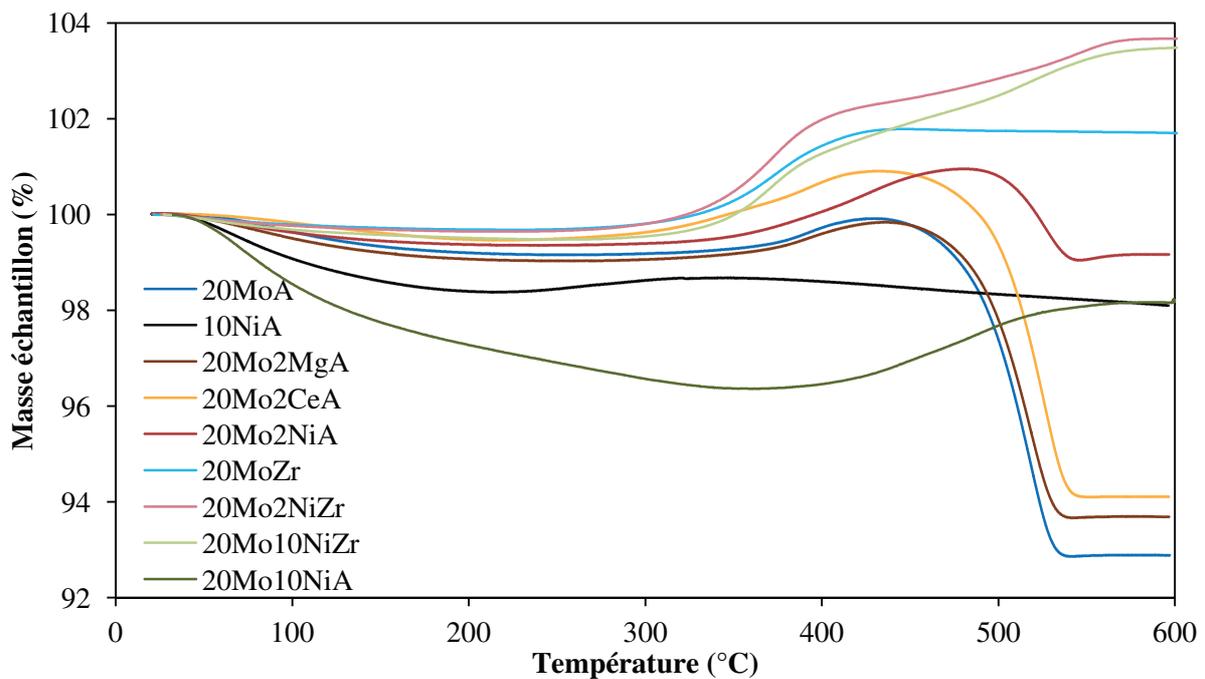
Tableau 3 : Calcul de la taille des cristallites après test en conditions standards.

Catalyseur	Nature des cristallites	Taille des cristallites (nm)	Nature des cristallites	Taille des cristallites (nm)
10NiA	-	-	-	-
20MoA	MoO ₂	39	-	-
20Mo2MgA	MoO ₂	41	-	-
20Mo2CeA	MoO ₂	45	-	-
20Mo2NiA	MoO ₂	41	-	-
20Mo10NiA	MoO ₂	57	-	-
20MoZr	MoO ₂	36	-	-
20Mo2NiZr	MoO ₂	55	NiO	52
20Mo10NiZr	MoO ₂	41	NiO	39

Indépendamment du promoteur ou du support, le molybdène est présent sous forme MoO₂ pour tous les catalyseurs après test et de taille similaire. Pour les catalyseurs promus au nickel, celui-ci est présent sous forme NiO.

2.2.2. ATG

Dans le but de quantifier le carbone formé à la surface des catalyseurs lors des tests catalytiques, des analyses par Analyse Thermo Gravimétrique sous air ont été réalisées. Les courbes représentatives de la perte de masse de l'échantillon pendant la procédure sont regroupées Figure 5.

**Figure 5** : Analyse ATG des catalyseurs après test en conditions standards.

Pour les catalyseurs supportés sur alumine, les courbes obtenues peuvent être décomposées en deux parties distinctes. Premièrement, un gain de masse est observé autour de 400 °C qui peut être attribué à la ré-oxydation du MoO₂ (observé en DRX) en MoO₃. Ce gain en masse est suivi par une perte de masse relative à l'oxydation du carbone présent en surface des échantillons. Pour le catalyseur 20Mo10NiA, la courbe se décompose d'abord en une perte de masse (100-400 °C) puis un gain de masse (400-600 °C). Pour les catalyseurs supportés sur zircone seul un gain de masse est à reporter, à partir de 350 °C.

Le Tableau 4 regroupe les résultats de quantification de la perte de masse observée pour chaque échantillon. La quantification du carbone formé permet d'améliorer les bilans carbone pour chaque test catalytique, en les approchant de 100 %. Les analyses révèlent que peu de carbone est formé sur le catalyseur 10NiA au cours de la réaction, 0,2 mg_C.g_{catalyseur}⁻¹.h⁻¹, contrairement au catalyseur 20MoA pour lequel la perte de masse attribuable au carbone est de 2,8 mg_C.g_{catalyseur}⁻¹.h⁻¹. Les résultats sont plus intéressants concernent les catalyseurs supportés sur alumine et promus au nickel. L'ajout de ce promoteur semble ralentir la formation de carbone puisque seulement 0,7 et 0,8 mg_C.g_{catalyseur}⁻¹.h⁻¹ ont été détectés sur les catalyseurs 20Mo2NiA et 20Mo10NiA, respectivement. Enfin, les promoteurs cérium et magnésium n'ont qu'un effet très léger sur la formation de carbone, puisqu'il se forme 2,4 et 2,5 mg_C.g_{catalyseur}⁻¹.h⁻¹ sur ces catalyseurs respectivement, ce qui est très proche des résultats du catalyseur 20MoA.

Tableau 4 : Quantification du carbone en surface après test en conditions standards.

Catalyseur	Perte de masse (mg _C .g _{catalyseur} ⁻¹ .h ⁻¹)
10NiA	0,2
20MoA	2,8
20Mo2NiA	0,7
20Mo10NiA	0,8
20Mo2CeA	2,4
20Mo2MgA	2,5

Ces résultats sont en accord avec les résultats de réactivité, puisque les catalyseurs 20MoA, 20Mo2CeA et 20Mo2MgA, sur lesquels on observe la plus grande quantité de carbone, sont les catalyseurs se désactivant le plus rapidement.

Nous notons une influence forte du promoteur ou du support sur la formation de carbone lors du test. L'ajout de nickel semble très bénéfique, de même que l'utilisation du support zircone.

2.2.3. Hydrogénation du carbone de surface, H₂-HTP

Afin de décrire plus en détails la formation de carbone sur chacun des catalyseurs lors des tests en conditions standards, des analyses par hydrogénation ont été menées dans le but d'observer la réduction du carbone de surface. Ainsi, la formation de CH₄ a été suivie par spectrométrie de masse et les spectres sont visibles Figure 6. Le catalyseur 20Mo2MgA n'a pas été analysé puisqu'il a montré le même comportement que le catalyseur 20Mo2Ce aussi bien lors des tests catalytiques que lors des analyses par ATG. De même, pour étudier l'influence du support zircone sur le type de carbone formé, seul les catalyseurs 20MoZr et 20Mo2NiZr ont été analysés.

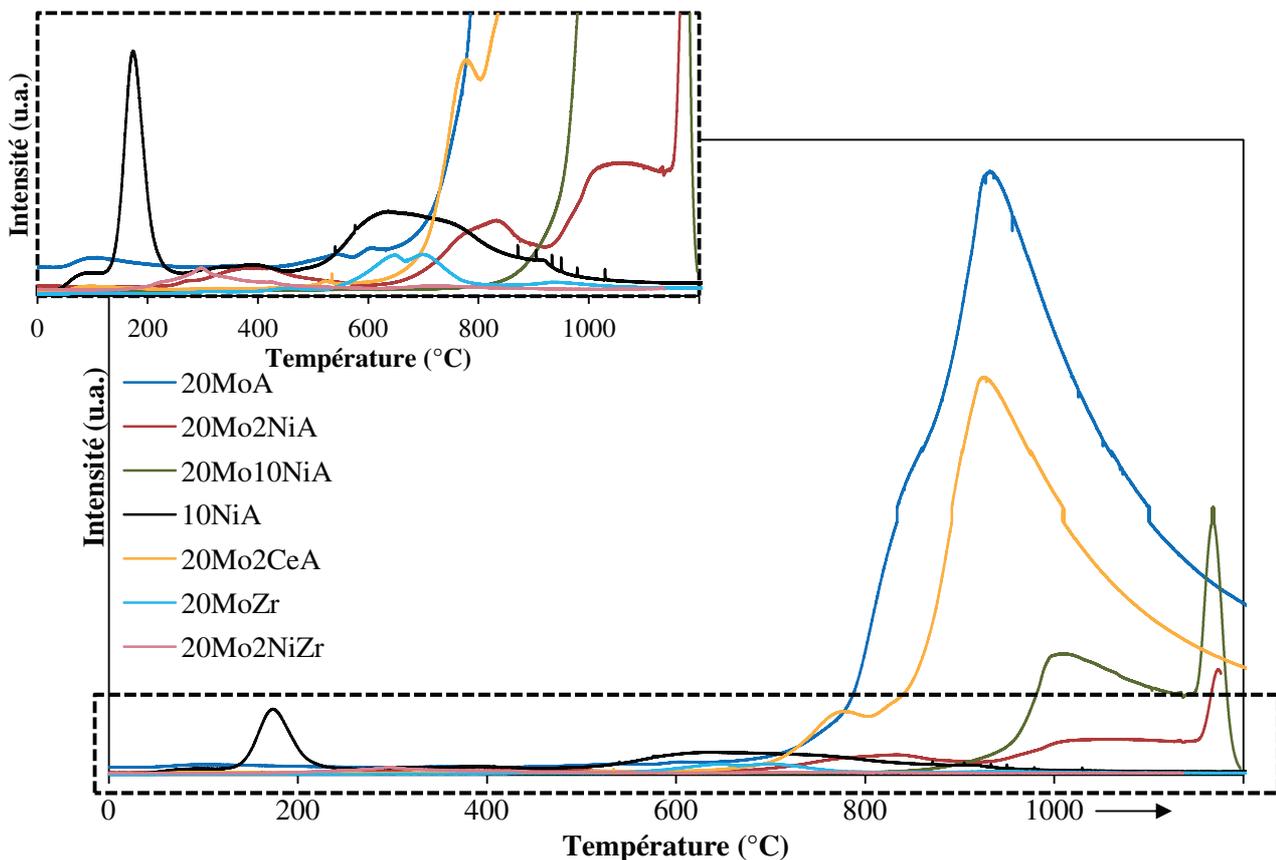


Figure 6 : Suivi par spectrométrie de masse de l'hydrogénation du carbone de surface sur les catalyseurs après test en conditions standards

Les spectres peuvent être décomposés en quatre contributions présentes autour de 200 °C, 300-400 °C, 600-800 °C et enfin 800-1000 °C. La température de désorption du CH₄ renseigne sur la nature du carbone en surface du catalyseur. Ainsi, plus la température de désorption est élevée, plus le type de carbone formé est en interaction avec la surface, encore

sous forme complexe ou encore cristallisé (de type graphite). Le carbone réduit à très basse température (environ 200 °C) correspond à des formes très réactives voire des intermédiaires réactionnels encore présents à la surface du catalyseur. A plus haute température (environ 300-400 °C) se réduit du carbone encore réactif, présent sous forme de carbone encapsulant. Enfin, à très haute température (700 °C) a lieu la réduction du carbone filamenteux et au-delà de 850 °C se produit la réduction du carbone cristallisé graphitique ^[1-3].

Deux contributions sont observées Figure 6 pour le catalyseur à base de nickel, 10NiA : autour de 200 °C et autour de 600-800 °C, ce qui montre la présence d'espèces carbonées très réactives et d'autres, plus complexes de type filaments.

Les deux catalyseurs 20MoA et 20Mo2CeA se démarquent de la série avec une seule et unique espèce de carbone visible en surface, dont la réduction a lieu à 800-1000 °C. Ces espèces sont très probablement du carbone sous forme graphitique, très peu réactives.

Enfin en comparant les catalyseurs 20MoA et 20MoZr, on remarque que l'utilisation du support zircone mène à l'obtention d'un profil similaire mais dont la réduction des espèces carbonées a lieu à plus basse température (600-800 °C). Il est probable que ce support conduit à la formation de carbone plutôt de type filamenteux, plus réactif que le graphite.

Avec l'augmentation de nickel dans le cas des échantillons 20Mo2NiA et 20Mo10NiA la disparition de la contribution à très haute température (800-1000 °C) et l'apparition d'une faible contribution autour de 300-400 °C sont observées. Ainsi, l'ajout de ce promoteur freine la formation de carbone cristallisé pour orienter la formation vers du carbone plus amorphe, plus réactif.

Le type de carbone formé semble également être cohérent avec les résultats de réactivité. En effet, c'est sur les catalyseurs 20MoA et 20MoCeA que se forme le carbone le moins réactif. Or ce sont ces deux catalyseurs dont l'activité diminue le plus rapidement et devient quasi-nulle. Lors de l'ajout de nickel, de même que lors de l'utilisation de zircone, le carbone formé est plus réactif, plutôt de type filamenteux, ce qui peut être rapproché de la plus grande stabilité observée pour les catalyseurs 20Mo2NiA, 20Mo10NiA ou 20MoZr. De plus, la formation de filaments de carbone provoque généralement une diminution de l'activité mais une activité résiduelle peut être conservée si tous les sites actifs ne sont pas concernés. C'est ce que l'on observe ici.

Les promoteurs et les supports utilisés ont une forte influence sur le type de carbone formé. Nous observons plutôt du carbone peu réactif pour les catalyseurs 20MoA, 20Mo2CeA et, dans une moindre mesure, 20MoZr. L'ajout de nickel permet d'orienter la formation de carbone vers des espèces plus amorphes et réactives, de type filaments.

3. Evaluation de la stabilité des catalyseurs en présence de soufre

3.1. Performances catalytiques

Afin d'évaluer la résistance de ces mêmes catalyseurs en présence de soufre, des tests catalytiques ont été réalisés sur une période de 30 h en présence de 50 ppm d'H₂S. Il est important de mentionner que la procédure a été mise en œuvre dans les mêmes conditions que celles utilisées dans les chapitres précédents. En effet, il avait été choisi au début de ce Chapitre (section 2.1.) de travailler dans des conditions sévères en réactifs afin de favoriser la production de carbone. Or ici, l'objectif est d'étudier l'influence de la présence de soufre. En ce sens, une température intermédiaire de 750 °C a été retenue ainsi qu'un flux plus dilué : CH₄:CO₂:N₂ = 1:1:1,6.

Les résultats des tests catalytiques présentés Figure 7 pour la conversion du CH₄ et Figure 8 pour la conversion du CO₂ révèlent l'incidence de la présence de soufre sur les performances des différents catalyseurs. En effet, l'activité initiale est différente pour chaque catalyseur : autour de 95 % pour les catalyseurs 20Mo10NiA et 10NiA, entre 45 et 60 % pour les catalyseurs 20Mo2NiZr, 20MoA, 20MoZr et 20Mo10NiZr et entre 15 et 20 % pour les catalyseurs 20Mo2NiA et 20Mo2CeA.

La conversion du CH₄ pour le catalyseur 10NiA diminue de près de 70 % pendant les cinq premières heures de test. Il en est de même pour le catalyseur 20Mo10NiA pour lequel la perte de conversion du CH₄ observée approche les 80 %. Pour ces deux catalyseurs, la conversion se stabilise ensuite autour de 5 et 11 % respectivement. En ce qui concerne les catalyseurs 20MoA et 20Mo2CeA, la désactivation observée est plus lente, mais la perte d'activité est totale après 10 heures de test catalytique pour la conversion du CH₄ et après 25 h pour la conversion en CO₂.

Enfin, les catalyseurs 20Mo10NiZr, 20Mo2NiZr, 20MoZr et 20Mo2NiA subissent une très faible désactivation dans les premières heures de test pour ensuite conserver une activité de 10, 10,5 et 5 % respectivement.

Les rapports H_2/CO pour chaque catalyseur en fin de test sont visibles dans le Tableau 5. Les résultats montrent que la présence de soufre influe peu sur la sélectivité des catalyseurs par rapport aux tests en conditions standards.

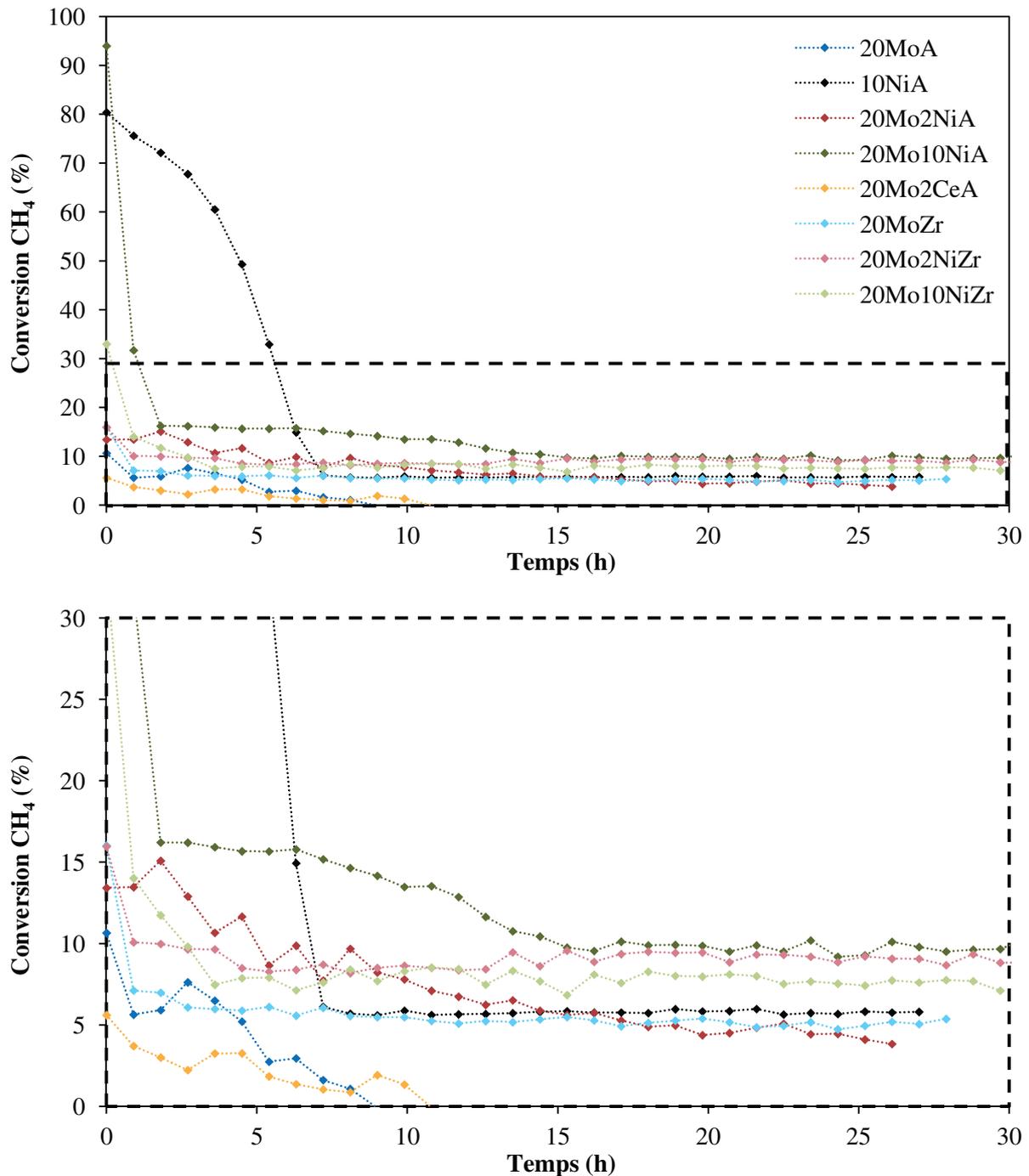


Figure 7 : Evaluation de la stabilité des catalyseurs en présence de soufre - Conversion de CH_4 .

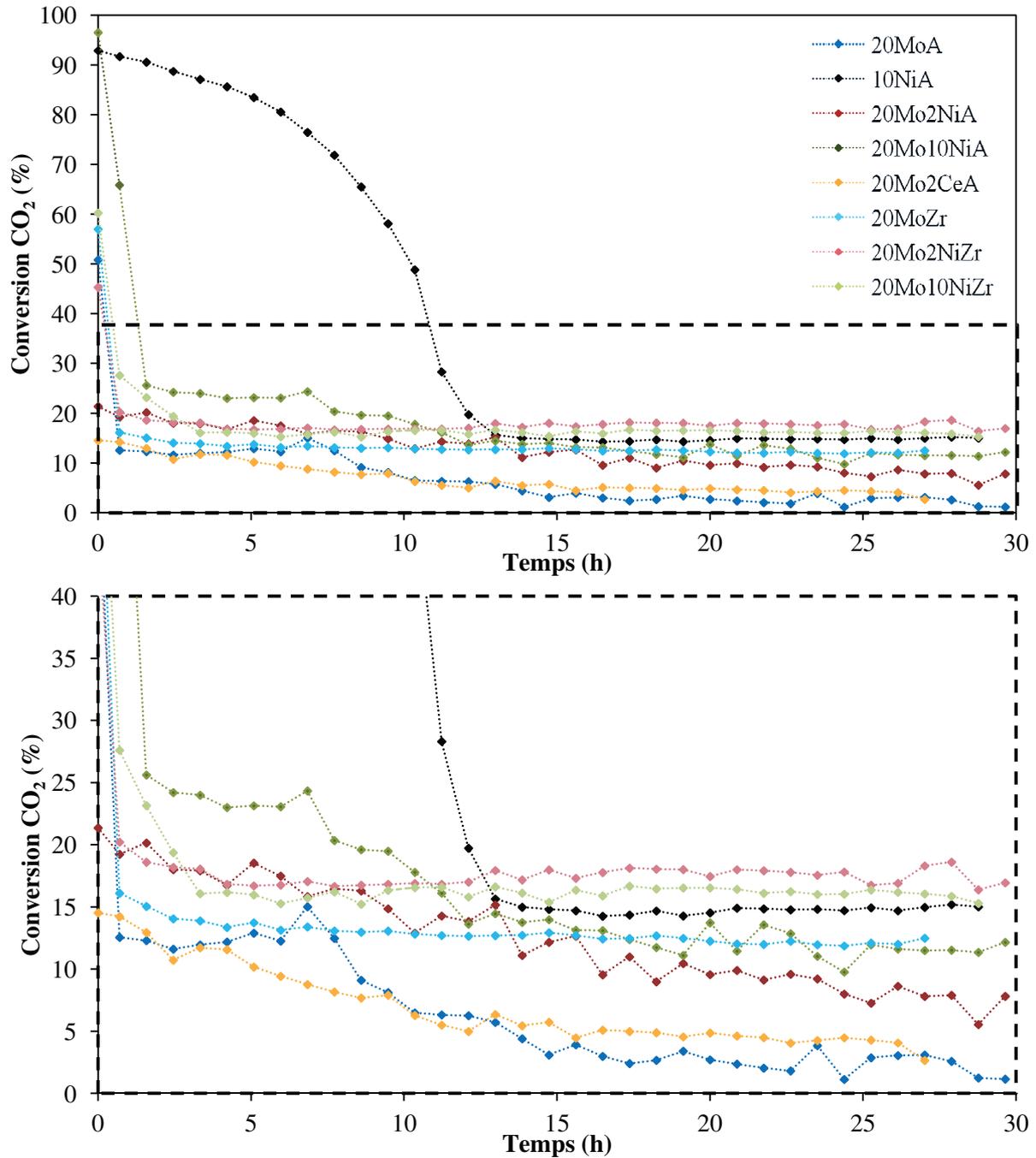


Figure 8 : Evaluation de la stabilité des catalyseurs en présence de soufre - Conversion de CO₂.

Tableau 5 : Sélectivité des catalyseurs en présence de soufre.

Catalyseur	H ₂ /CO (après 30 h)
20MoA	0,09
10NiA	0,19
20Mo2NiA	0,18
20Mo10NiA	0,17
20Mo2CeA	0,10
20MoZr	0,17
20Mo2NiZr	0,19
20Mo10NiZr	0,17

3.2. Caractérisation des catalyseurs après test

3.2.1. DRX

Afin de vérifier l'influence de la présence de soufre sur l'évolution de l'état structural des catalyseurs lors de la procédure catalytique, des analyses par DRX ont été réalisées (après remise à l'air des catalyseurs) et les spectres sont regroupés Figure 9 pour les catalyseurs supportés sur alumine et Figure 10 pour les catalyseurs supportés sur zircone.

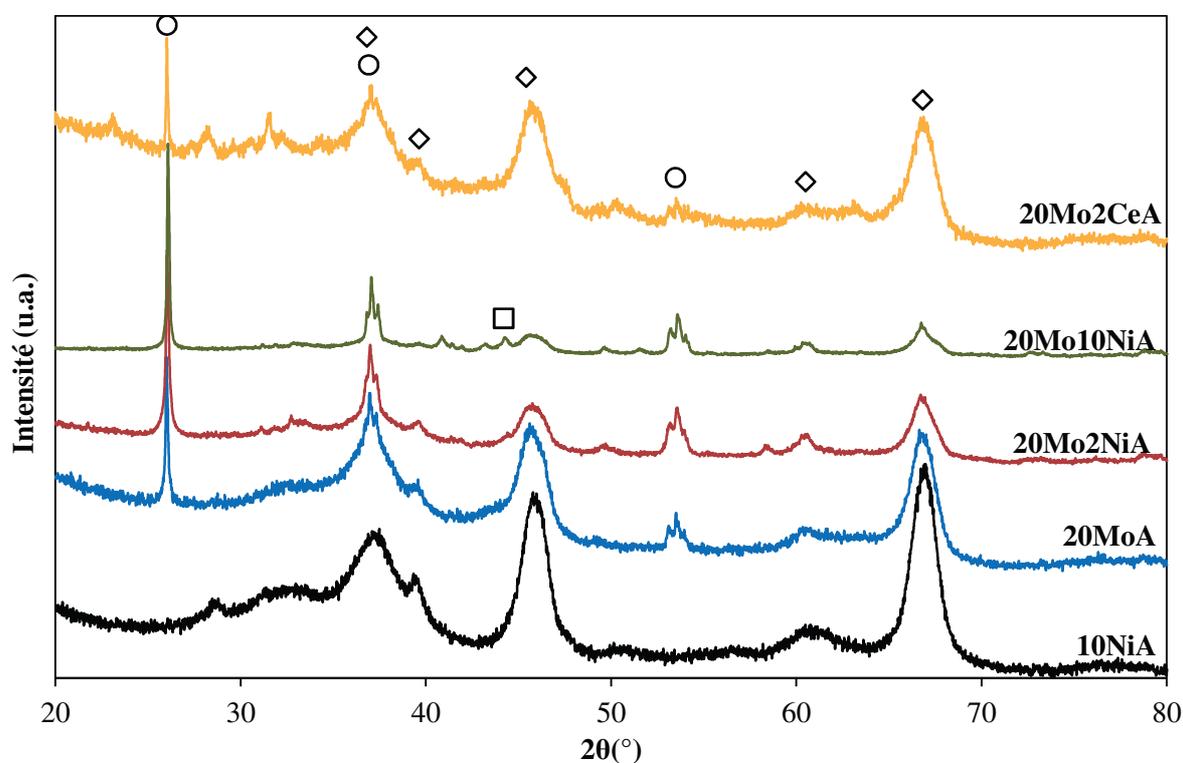


Figure 9 : Analyse DRX des catalyseurs supportés sur alumine après test en présence de soufre. \diamond Al_2O_3 , \circ MoO_2 , \square NiO .

Quel que soit le support ou la formulation du catalyseur, le molybdène est encore présent sous la forme de MoO_2 (pics à 26° , 37° et 53°). En ce qui concerne les autres métaux, seul du nickel sous forme de NiO est visible sur les catalyseurs supportés sur zircon (pics à 37° et 44°). Il apparaît donc que les structures obtenues sont très similaires aux structures observées après les tests réalisés en conditions standards.

La taille des cristallites de chacune des phases détectées a également été calculée et reportée dans le Tableau 6. Il semble, en comparaison aux résultats précédents (Tableau 3), que la présence de soufre résulte en un grossissement des particules de MoO_2 pour les catalyseurs 20MoA, 20Mo10NiA et 20Mo2CeA principalement. Celles-ci étaient de 39, 57 et 45 nm après test en conditions standards alors qu'elles sont ici de 65, 65 et 114 nm respectivement. En ce qui concerne les autres catalyseurs (20Mo2NiA, 20MoZr, 20Mo2NiZr et 20Mo10NiZr), la présence de soufre ne semble pas avoir d'incidence notable sur la taille des cristallites de MoO_2 qui reste autour de 30-50 nm.

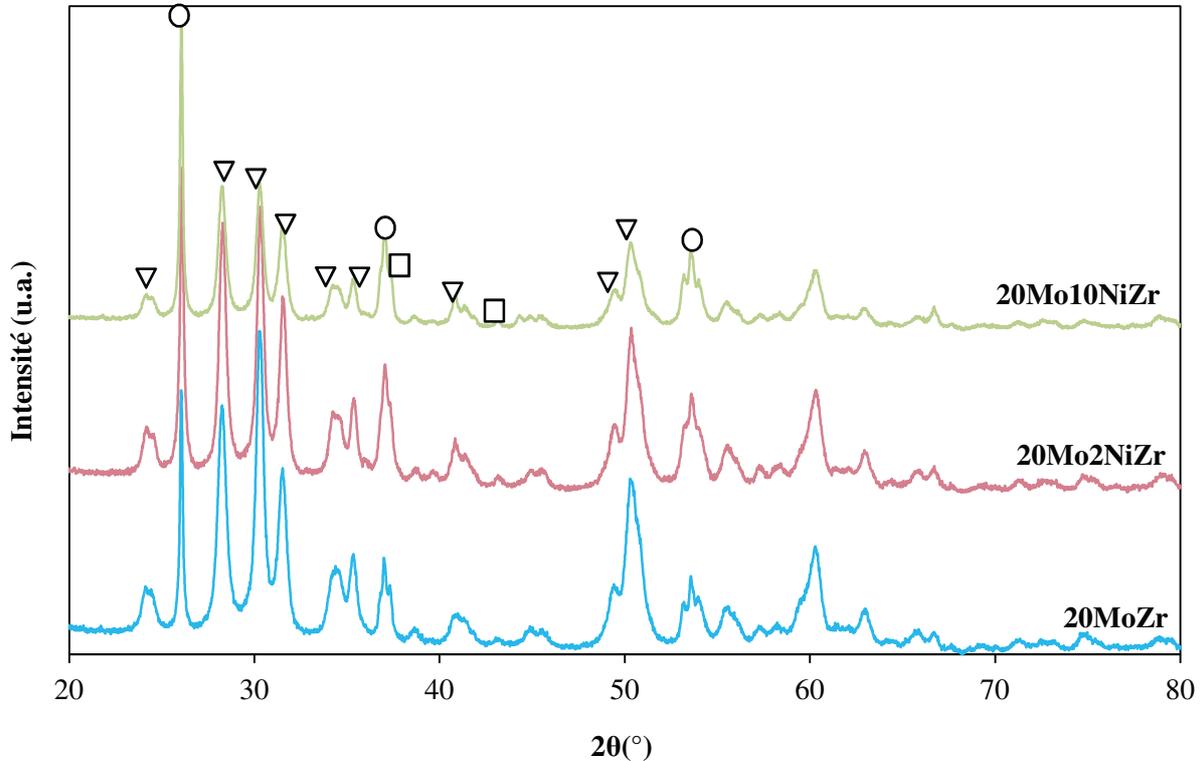


Figure 10 : Analyse DRX des catalyseurs supportés sur zircon après test présence de soufre. ○ MoO_2 , □ NiO , ▽ ZrO_2 .

Tableau 6 : Calcul de la taille des cristallites après test en présence de soufre.

Catalyseur	Nature des cristallites	Taille des cristallites (nm)	Nature des cristallites	Taille des cristallites (nm)
10NiA	-	-	-	-
20MoA	MoO ₂	65	-	-
20Mo2CeA	MoO ₂	114	-	-
20Mo2NiA	MoO ₂	42	-	-
20Mo10NiA	MoO ₂	65	-	-
20MoZr	MoO ₂	50	-	-
20Mo2NiZr	MoO ₂	33	NiO	50
20Mo10NiZr	MoO ₂	51	NiO	51

Globalement, la présence de soufre dans le flux de réactif a peu d'influence sur les phases formées au cours du test, ainsi que sur la taille des cristallites correspondantes. Seule la phase MoO₂ est observée en ce qui concerne le molybdène.

3.2.2. ATG

Afin de vérifier l'influence de la présence de soufre sur la quantité de carbone formé au cours du test catalytique, des analyses par Analyse Thermo Gravimétrique ont été réalisées. Les courbes sont regroupées Figure 11 et la quantification de la perte de masse pour chaque catalyseur dans le Tableau 7. Ici encore, les spectres peuvent être décomposés en deux parties distinctes : premièrement un gain de masse correspondant à la ré-oxydation du MoO₂ en MoO₃ et une perte de masse qui peut être attribuée à la ré-oxydation du carbone du surface mais également au soufre qui se serait potentiellement déposé sur le catalyseur. Le catalyseur 20Mo10NiA se démarque puisque la courbe le concernant se décompose d'abord en une perte de masse (jusqu'à 400 °C) puis en un gain de masse (400-500 °C).

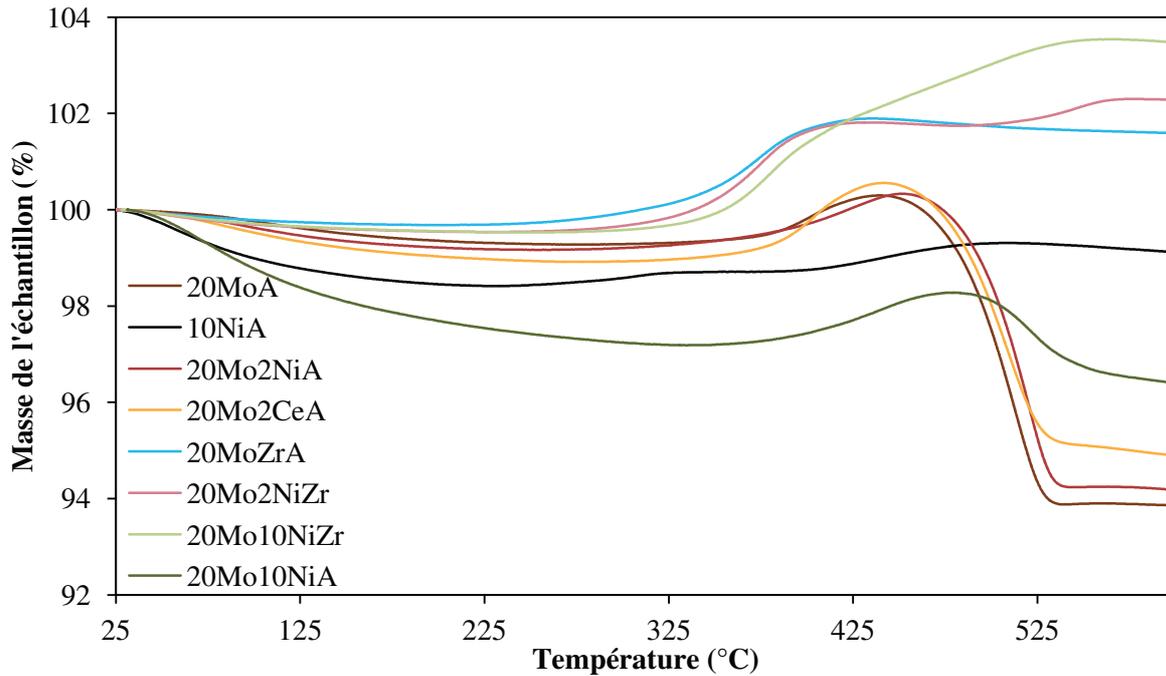


Figure 11 : Analyse ATG des catalyseurs après test en présence de soufre.

Les deux phénomènes (hydrogénation du carbone et du soufre) se produisant visiblement simultanément, les analyses par ATG ont été réalisées en couplage avec un spectromètre de masse, afin de différencier la désorption de CO_2 et de SO_2 des catalyseurs. Les courbes issues du spectromètre de masse sont juxtaposées Figure 12.

Comme il avait déjà été observé pour les tests en conditions standards, la perte de masse enregistrée sur le catalyseur 10NiA est quasi négligeable : $0,1 \text{ mg}_C \cdot \text{g}_{\text{catalyseur}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Celle-ci, comme le montrent les résultats du spectromètre de masse, est presque entièrement à attribuer à l'oxydation du carbone. Un léger signal est cependant visible concernant l'oxydation du soufre sous forme de SO_2 .

Pour les catalyseurs 20MoA, 20Mo2Ni, 20Mo2Ce, et 20MoZr les résultats du spectromètre de masse montrent que la perte de masse est presque entièrement attribuable à l'oxydation du carbone également. Il est à noter que la présence de soufre n'a pas d'influence sur la quantité de carbone formée pour les catalyseurs 20MoA non promu et 20Mo2CeA ($2,1$ et $1,8 \text{ mg}_C \cdot \text{g}_{\text{catalyseur}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ respectivement). Au contraire, la quantité de carbone formée pour les catalyseurs 20Mo2NiA et 20Mo10NiA augmente considérablement par rapport aux tests en conditions standards, 2 et $1,2 \text{ mg}_C \cdot \text{g}_{\text{catalyseur}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ respectivement. Pour ces catalyseurs, un signal représentatif d'un départ de SO_2 est visible également par spectromètre de masse au

contraire des catalyseurs non promus, ce qui montre que le soufre s'adsorbe préférentiellement sur le nickel et non sur le molybdène. Enfin, pour le catalyseur 20MoZr, l'ordre de grandeur bien inférieur au signal du spectromètre par rapport aux autres catalyseurs pour la désorption du CO₂ peut signifier une quantité très faible, voire négligeable de carbone en surface.

Pour les catalyseurs 20Mo2NiZr et 20Mo10NiZr, le signal du spectromètre de masse révèle que la perte de masse est attribuable à la fois à la présence de carbone en surface et de soufre, puisque les signaux correspondant au CO₂ et SO₂ sont du même ordre de grandeur. Il semble que contrairement aux autres catalyseurs de la série, le soufre présent lors du test catalytique semble s'adsorber sur ces catalyseurs.

Tableau 7 : Quantification du carbone en surface après test en présence de soufre.

Catalyseur	Perte de masse ($\text{mg}_C \cdot \text{g}_{\text{catalyseur}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
10NiA	0,1
20MoA	2,1
20Mo2NiA	2
20Mo10NiA	1,2
20Mo2CeA	1,8

Ces résultats sont également cohérents avec les résultats de réactivité et mettent en évidence le lien entre la formation de carbone et la désactivation des catalyseurs. Lors de tests en conditions standards, le catalyseur 20Mo2NiA était le plus stable, avec un taux de formation de carbone modéré. Or dans le cas des tests en présence de soufre, on remarque sur celui-ci une augmentation du taux de carbone formé, ainsi qu'une désactivation plus marquée. Il en est de même pour les catalyseurs 20MoA et 20MoCeA.

Le soufre a une incidence sur le comportement des catalyseurs face au dépôt de carbone. Nous observons une légère diminution du cokage pour les catalyseurs 20MoA et 20Mo2CeA. Or, pour les catalyseurs promus au nickel la quantité de carbone formé augmente considérablement. De plus, nous supposons que les catalyseurs supportés sur zircone peuvent avoir une fonction d'adsorption du soufre puisque nous observons la désorption de SO₂ lors de l'oxydation.

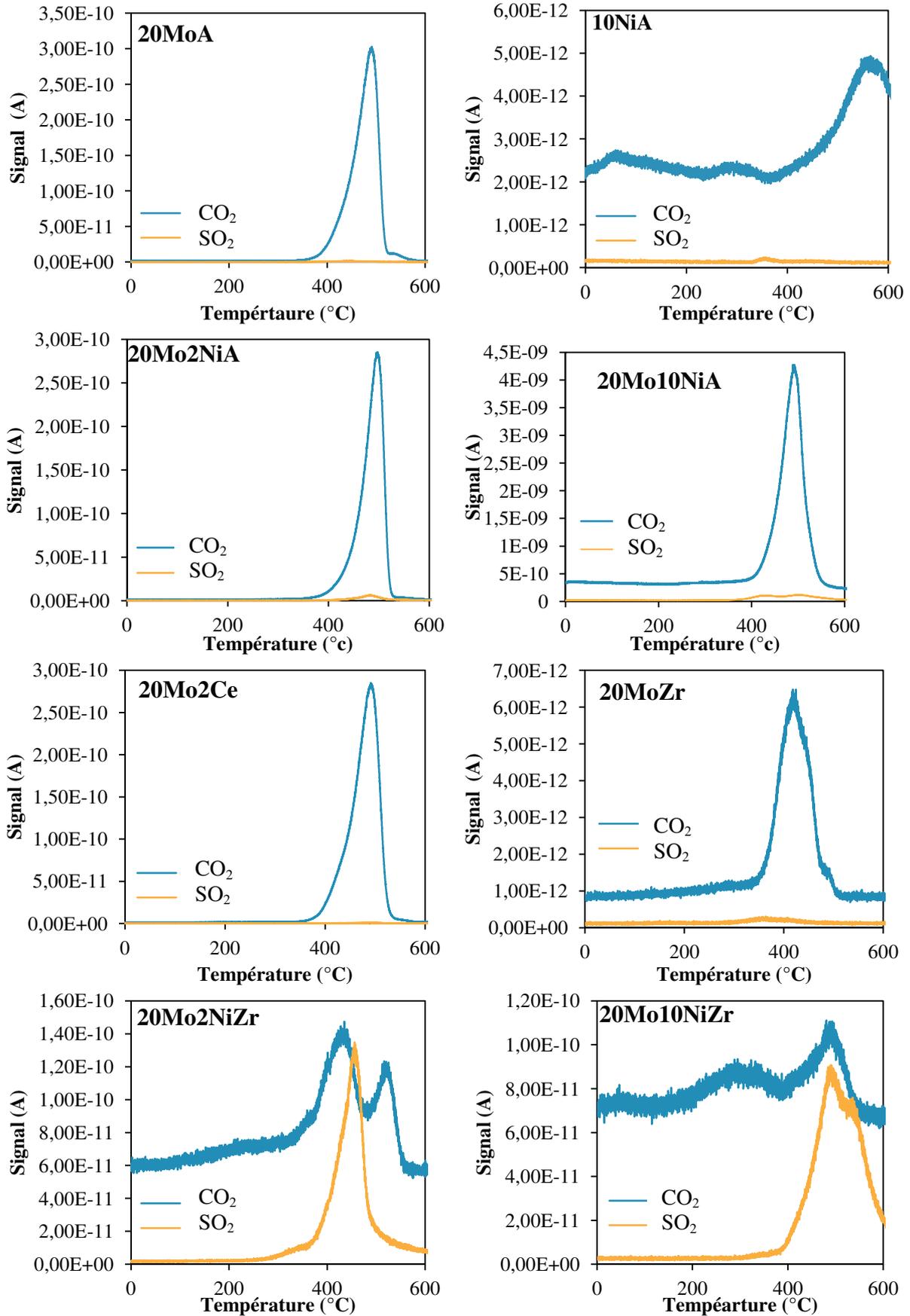


Figure 12 : Signal du spectromètre de masse.

3.2.3. Hydrogénation du carbone de surface, H₂-HTP

Comme précédemment, des analyses par hydrogénation du carbone présents en surface des catalyseurs ont été menées afin d'identifier les différentes espèces de coke. La formation de CH₄ a été suivie et les résultats du spectromètre de masse sont visibles Figure 13. De même qu'après test en conditions standards, trois zones d'hydrogénation sont distinctes sur la figure : autour de 200 °C, 300-400 °C, 600-800 °C et enfin 800-1000 °C.

Les mêmes remarques que lors des tests en conditions standards peuvent être faites pour le catalyseur 10NiA, dont le profil ne varie que très peu. La contribution à 200 °C confirme la présence d'espèces très réactives alors que la contribution à 600-800 °C signifie la présence d'espèces carbone de type filaments, plus facilement réductibles que celles observées sur le catalyseur 20MoA.

Pour les catalyseurs 20MoA et 20Mo₂CeA, le profil d'hydrogénation ne varie pas en comparaison aux tests en conditions standards (Figure 6), avec une unique contribution autour de 900 °C, significative de carbone de type graphite.

Pour le catalyseur 20MoZr, le profil est également très similaire à celui obtenu précédemment : une contribution unique à des températures légèrement plus faibles que pour les catalyseurs 20MoA. Pour ce catalyseur, nous supposons donc encore la formation de carbone de type filaments.

Cependant, les profils d'hydrogénation des catalyseurs 20Mo₂NiA et 20Mo₁₀NiA sont très différents dans ces conditions opératoires. Alors que la réduction du carbone s'effectuait entre 300 et 400 °C précédemment, nous pouvons observer que celle-ci a lieu ici dans la zone 800-1000 °C. L'effet bénéfique de ce promoteur sur la formation d'un carbone plus réactif observé précédemment semble inhibé en présence de soufre lors du test catalytique.

Ces résultats confirment les résultats obtenus par ATG. La présence de soufre n'influe pas sur la formation de carbone observée sur les catalyseurs 20MoA, 20MoCeA ou encore 20MoZr. Au contraire, la présence de soufre modifie le type de carbone formé sur les catalyseurs promus au nickel, vers la formation d'espèces moins réactives.

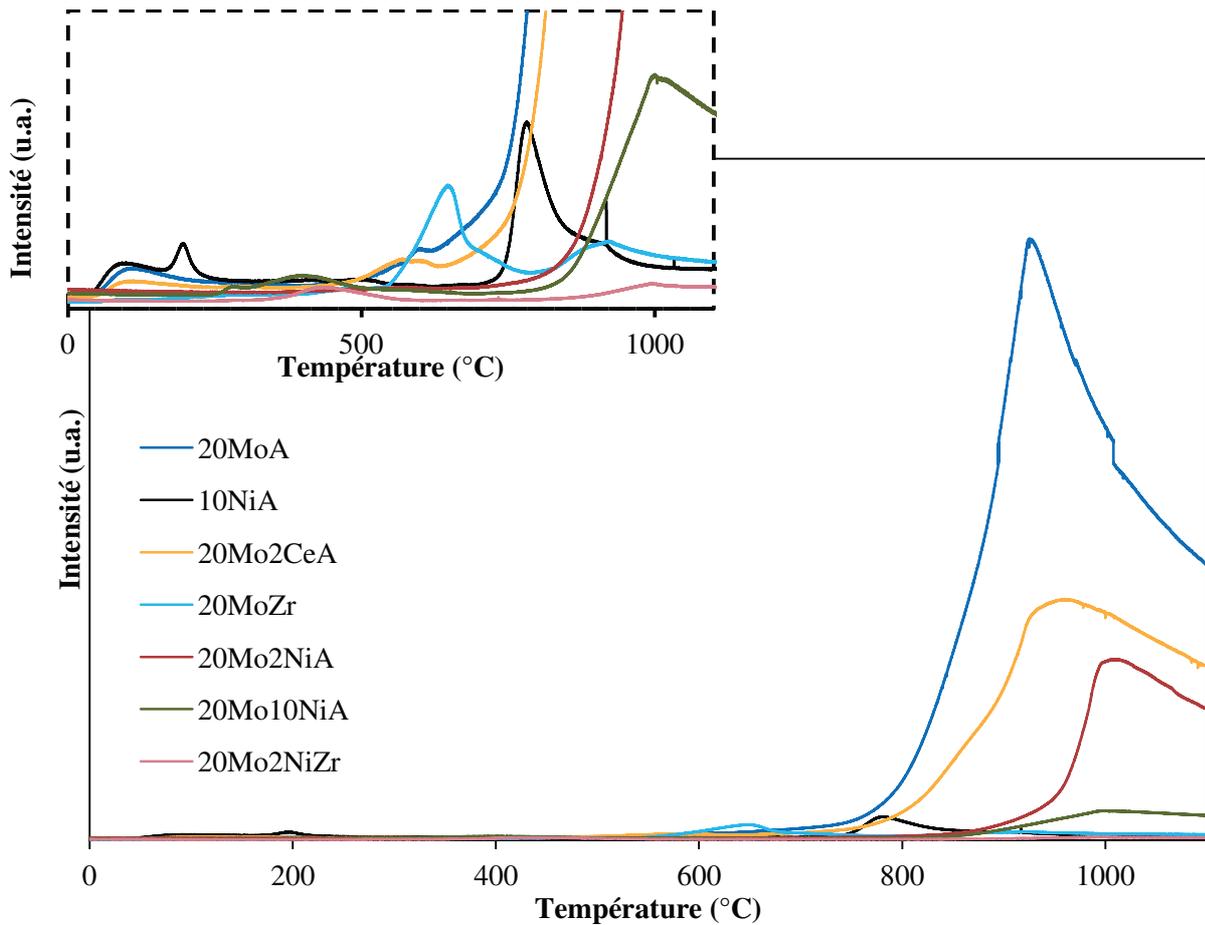


Figure 13 : Suivi par spectrométrie de masse de l'hydrogénation du carbone de surface sur les catalyseurs après tests en présence de soufre.

3.2.4. XPS

Les catalyseurs après avoir été testés en présence de soufre ont été caractérisés par spectroscopie de photo électrons induits par rayons X. Les résultats concernant les différentes espèces identifiées, ainsi que leur quantification, sont regroupés dans le Tableau 8 et les spectres des espèces correspondants sont présentés Annexe 2.

Tableau 8 : Analyse par XPS des catalyseurs après tests en présence de soufre.

Espèce	20Mo		20Mo2Ni		20Mo10Ni		20MoZr		10Ni	
	E.L. (eV)	%mol	E.L. (eV)	%mol	E.L. (eV)	%mol	E.L. (eV)	%mol	E.L. (eV)	%mol
C 1s	-	-	-	-	-	-	282	18,6	-	-
C 1s	284	33,0	285	25,0	285	14,3	284	13,9	285	11,9
C 1s	-	-	-	-	286	8,5	286	4,2	286	6,9
S										
2p3/2	162	0,5	162	6,7	163	1,0	-	0	164	0,2
Mo										
3d5/2	229	1,4	229	3,5	229	0,6	228	1,2	-	-
Mo										
3d5/2	231	0,9	230	3,2	231	1,2	230	3,3	-	-
Mo										
3d5/2	233	1,5	233	2,2	233	1,2	-	-	-	-
Al										
2p3/2	75	21	75	15,9	75	17,7	-	-	75	20,9
Al										
2p3/2	-	-	-	-	77	3,9	-	-	77	8,9
Ni										
2p3/2	-	-	853	0,3	-	-	-	-	-	-
Ni										
2p3/2	-	-	856	1,4	856	0,8	-	-	856	0,6

En ce qui concerne le catalyseur 10NiA, nous observons la présence de deux types d'aluminium (Al 2p3/2 à environ 75 et 77 eV) pour un seul type de Ni (Ni 2p 3/2 à environ 856 eV), ce qui indique la formation de la phase NiAl₂O₄, comme il était suspecté au chapitre 3. De plus, la faible quantité de nickel en surface (0,6 %mol) par rapport au taux de nickel dans le catalyseur (10 %mol) montre bien la diffusion du nickel dans la structure de l'alumine. Sur ce catalyseur, l'énergie de liaison C 1s est de 285 eV, ce qui montre la formation de coke (19 mol%) comme observé par ATG. De même, l'XPS confirme l'adsorption de soufre sur ce catalyseur lors du test catalytique, comme suggéré par le spectromètre de masse, puisque 0,2 %mol de soufre est détecté en surface.

En ce qui concerne le catalyseur 20MoA, trois types de molybdène sont présents à la surface avec des énergies de liaison (Mo 3d5/2) d'environ 233, 231 et 229 eV. Ces valeurs correspondent respectivement à du molybdène +VI, +V et +IV. Ainsi, la présence de MoO₃ ou Al₂(MoO₄)₃ peut être confirmée et correspond à une partie de molybdène non réduit pendant la procédure de test. Ces résultats complètent les résultats obtenus par DRX. Enfin, le molybdène de degré d'oxydation +IV peut correspondre à du MoO₂ (comme observé lors des analyses DRX) ou encore à des phases sulfurées MoS₂ ou carburée Mo₂C. La présence de

sulfures de molybdène est corroborée par la présence de soufre à hauteur de 0,5 %mol dont l'énergie de liaison S 2p_{3/2} est de 162 eV, ce qui correspond à la phase MoS₂. La présence de carbures ne peut être affirmée ou infirmée puisque la grande quantité de carbone observée (33 %mol) se situe à une énergie de liaison autour de 284 eV.

Lors de l'ajout de nickel, dans le cas des catalyseurs 20Mo2NiA et 20Mo10NiA, la nature des types de molybdène observés ne varie pas. De même seul du carbone sous forme de coke (C 1s autour de 285 eV) est formé. Il est à noter cependant que l'ajout de nickel ralentit bien la formation de carbone puisque seulement 25 %mol n'est mesuré pour ces catalyseurs. De plus, il est à noter que pour le catalyseur 20Mo2Ni la quantité de soufre adsorbée augmente (6,7 %mol) par rapport au catalyseur 20MoA, ce qui montre que le soufre s'adsorbe préférentiellement sur le nickel pour ce catalyseur. Ces résultats rejoignent les résultats obtenus par H₂-RTP. Enfin, l'augmentation du taux de nickel au sein du catalyseur entraîne l'apparition d'une nouvelle espèce de Ni (Ni 2p_{3/2} à 856 eV), ce qui suggère dans le cas du catalyseur 20Mo10Ni la formation de spinelle NiAl₂O₄.

L'analyse du catalyseur 20MoZr montre que du molybdène de degré d'oxydation +IV se forme préférentiellement sur ce support. De plus, il est également recensé la formation de C dont l'énergie C 1s est de 282 eV, ce qui prouve la formation de carbures Mo₂C sur ce catalyseur lors du test catalytique. D'autre part, aucune trace de soufre n'est détectée en surface. Enfin il est également à noter que la quantité de carbone présente (coke et carbures) est équivalente à celle observée pour le catalyseur 20MoA.

L'analyse par XPS confirme la formation de Mo +IV sur les catalyseurs à base de molybdène, pouvant correspondre aux phases MoO₂ (détectée également par DRX), MoS₂ ou Mo₂C. Lors de la promotion par le nickel on note une adsorption plus importante du soufre malgré une diminution de la quantité de coke formée. Enfin l'étude du catalyseur 20MoZr permet de mettre en évidence la formation de Mo₂C. De plus, sur ce support, aucun soufre n'est adsorbé.

4. Discussion

Ce chapitre concerne l'évaluation de la stabilité dans le temps des catalyseurs à base de molybdène. Ainsi deux protocoles de test ont été mis en place. Dans le souci de vérifier la résistance de nos systèmes face au dépôt de carbone, des tests en conditions standards ont d'abord été réalisés. Notons que même si elles font écho aux conditions utilisées dans la littérature concernant le rapport CH_4/CO_2 de 1, nous avons choisi de travailler en conditions sévères en ce qui concerne le reste des paramètres. En effet, le taux de dilution que nous avons appliqué est assez faible (50 % d'azote pour 50 % de réactifs uniquement), le débit de gaz plutôt élevé (VVH de 6800 h^{-1}) et enfin la température de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ est à la limite inférieure de ce qui est généralement appliqué⁴⁻⁸.

Le test réalisé sur le catalyseur de référence à base de nickel supporté sur alumine 10NiA a révélé sa stabilité tout au long de la procédure, ce que nous avons attribué à la formation négligeable de carbone. Au cours du Chapitre 3, nous avons montré que le nickel au sein de ce catalyseur est présent sous forme de spinelle NiAl_2O_4 . Cette structure a été reportée dans la littérature comme active en reformage à sec du méthane, et efficace dans la limitation de la formation de dépôt carboné^[7-9]. Au contraire, le catalyseur à base de molybdène, 20MoA, se désactive entièrement après 6 h de réaction. Nous avons observé sur ce catalyseur une quantité importante de carbone en fin de test catalytique. De plus, ce carbone se trouve sous forme très cristallisée de type graphite, donc non réactif. La désactivation a donc été attribuée au dépôt de carbone.

L'utilisation de support zircone s'est montrée bénéfique. En effet, en comparant les catalyseurs 20MoA et 20MoZr, la meilleure stabilité observée pour le catalyseur supporté sur ZrO_2 peut être expliquée par la formation d'une quantité beaucoup moins importante de carbone. De plus, celui-ci ne se trouve pas sous forme graphitique comme pour le catalyseur 20MoA mais sous forme de filaments. Alors que la présence graphite est rédhitoire pour l'activité des catalyseurs, la formation de filaments n'empoisonne généralement pas tous les sites catalytiques, ce qui explique l'activité résiduelle observée sur ce catalyseur. Celle-ci est maintenue pendant les 25 h de test catalytique.

Les catalyseurs à base de molybdène 20MoA et 20MoZr ont également été promus à 2 et 10 % de nickel notamment. En fin de test (25 h) l'activité se stabilise à des valeurs supérieures à celles obtenues avec les catalyseurs non promus. Sur les systèmes promus au

nickel nous avons mesuré une quantité faible de carbone, puisque l'ajout de 2 % de nickel permet une réduction de 75 % par rapport au catalyseur 20MoA. Ceci a également été reporté dans la littérature et attribué à un effet synergique de *spillover* se mettant en place entre les espèces nickel et molybdène au sein de l'échantillon. En effet, Qian et al supposent que le nickel active l'hydrogène plus facilement que le molybdène, ce qui facilite les étapes cinétiquement limitantes de la décomposition du CH_4 [12]. Cet effet est supposé avoir un effet bénéfique dans la lutte contre la formation de carbone [13,14]. Laine et al. ont testé l'activité de phases NiMo en hydrodésulfurisation sous flux He et H_2 et ont montré une réduction significative de la formation de carbone sous flux réducteur, qu'ils ont attribué au rôle hydrogénant du nickel, bénéfique dans la suppression de la formation de carbone sur les molybdates supportés. Le mécanisme d'action peut être résumé comme suit (Figure 14) :

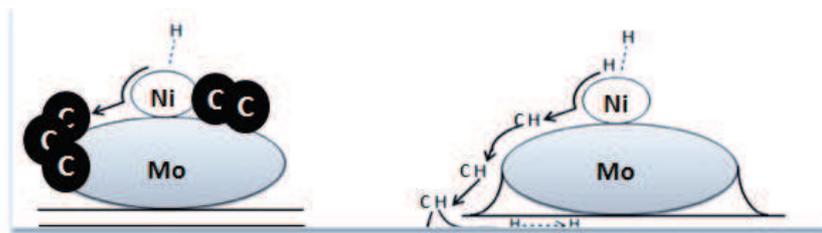


Figure 14 : Mécanisme d'élimination du carbone par *spillover* d'hydrogène

De plus, nous avons montré au travers des analyses par hydrogénation que le carbone formé sur les systèmes promus au nickel n'est pas de type graphite mais de type amorphe, ce dernier étant très réactif.

La promotion par le magnésium et le cérium a permis une légère amélioration de la stabilité par rapport au catalyseur 20MoA bien que l'activité résiduelle en fin de procédure (25 h) soit très faible, autour de 4 % de conversion en CH_4 . Cette perte d'activité peut être due au frittage des particules de molybdène ou d'oxyde de molybdène. Nous avons montré un léger grossissement des cristallites de MoO_2 pour les échantillons 20Mo2CeA et 20Mo2MgA en comparaison à l'échantillon 20MoA. En parallèle nous avons également relevé une quantité considérable de carbone formé au cours du test catalytique. Il a été montré dans la littérature que l'ajout de ces deux promoteurs freine la formation de carbone [2-4]. Cependant, dans notre cas, l'ajout de cérium et de magnésium n'a permis de réduire la formation de carbone que de 17 % et 11 % respectivement par rapport au catalyseur 20MoA non promu. De plus, nous avons observé que le carbone formé sur les catalyseurs 20MoA et 20Mo2CeA est de type graphite, très peu réactif.

Le second protocole employé consiste en l'évaluation de la stabilité des catalyseurs en présence de soufre. Dans notre étude, le taux de soufre employé est de 50 ppm H₂S ce qui est largement supérieur aux taux rencontrés dans la littérature¹⁸⁻²⁰.

Les résultats des tests catalytiques en présence d'H₂S ont mis en évidence la sensibilité au soufre du catalyseur référence à base de nickel 10NiA. En effet, la conversion observée pour ce catalyseur chute drastiquement, de presque 80 % dans les premières heures de procédure. Les résultats de caractérisation après test pour cet échantillon ont montré une faible quantité de carbone formée (équivalente à la quantité après test en conditions standards). Cependant, nous avons observé lors des analyses par hydrogénation et XPS qu'une légère quantité de soufre s'adsorbe sur le catalyseur pendant le test. La désactivation pourrait donc être due à l'empoisonnement des sites de nickel par le soufre. En ce qui concerne le catalyseur 20MoA, les tests en présence de soufre ont montré une stabilité légèrement améliorée par rapport aux tests en conditions standards, puisque la désactivation totale du catalyseur ne se produit qu'après 25 h de test (conditions réactionnelles plus douces). Or, il se forme sur cet échantillon une quantité équivalente de graphite par rapport au test précédent, ce qui laisse supposer qu'en présence de soufre, sur le catalyseur 20MoA, la vitesse de formation du dépôt de carbone est défavorisée. De plus, seulement une quantité négligeable de soufre est mesurée sur ce catalyseur en fin de test. Ainsi, la désactivation du catalyseur 20MoA est entièrement attribuée à la formation de carbone et non à la présence de soufre.

Le catalyseur 20MoZr a montré une bonne stabilité sur 30 h, avec des conversions du CH₄ équivalente à son homologue supporté sur alumine. La présence de soufre ne semble pas influencer sur la formation de carbone puisque celui-ci est du même type que pour les tests en conditions standards.

L'activité des catalyseurs promus au nickel, 20Mo2NiA et 20Mo10NiA (ainsi que 20Mo2NiZr et 20Mo10NiZr), n'est pas perturbée par la présence de soufre lors du test catalytique dans le sens où l'activité finale est équivalente à celle obtenue lors des tests en conditions standards. Cependant, la présence de soufre influe sur la formation de carbone. En effet, la quantité formée sur ces échantillons est largement supérieure aux quantités observées lors des tests en conditions standards (multiplication de la quantité de carbone par 3,5 pour l'échantillon 20Mo2NiA). De plus, les résultats d'hydrogénation du carbone montrent la présence de filaments (Al₂O₃) voire de graphite (ZrO₂). L'effet de synergie mis en place entre

les espèces nickel et molybdène, menant précédemment à la limitation de la formation de carbone, est donc freiné. Les résultats XPS montrent que les sites de nickel sont empoisonnés par le soufre, ce qui inhibe l'effet de *spillover* que nous avons observé en conditions standards (Figure 15).

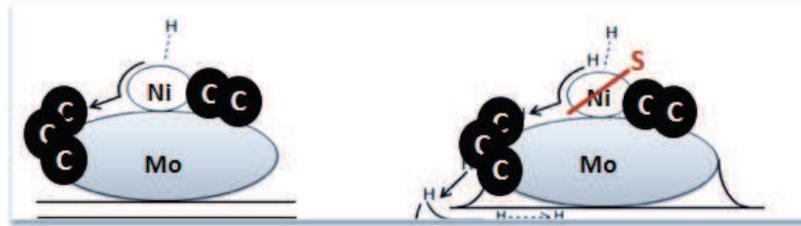


Figure 15 : Empoisonnement des sites de nickel limitant l'effet *spillover*.

Le soufre contribuant à l'empoisonnement du nickel, la vitesse de formation du dépôt carboné est donc plus rapide. L'effet du promoteur nickel sur le dépôt de carbone est restreint. Cependant, l'activité étant conservée, ce qui est vient du fait que le carbone est sous forme de filaments de carbone, qui ne se forment pas sur tous les sites catalytiques. Enfin, l'utilisation du support ZrO_2 dans le cas des catalyseurs Mo-Ni montre un intérêt en présence de soufre. En effet, les analyses HTP ont montré que le soufre s'adsorbe de façon importante sur les systèmes supportés sur zircone et promus au nickel (20Mo2NiZr et 20Mo10NiZr). Puisqu'aucune trace de soufre n'est reportée sur le catalyseur 20MoZr, nous supposons qu'il s'adsorbe préférentiellement sur le nickel.

En ce qui concerne les catalyseurs 20MoA et 20Mo2CeA, les tests ont montré une amélioration de la stabilité en présence de soufre. Dans ces conditions, le phénomène de frittage semble accentué puisque la taille des cristallites de MoO_2 est plus importante qu'après test en conditions standards. Les résultats de caractérisation par hydrogénation ont également montré que le carbone formé est de même type indépendamment de la présence de soufre, c'est-à-dire de type graphitique, très peu réactif.

Au-delà de l'étude concernant la formation de carbone et l'influence de la présence de soufre sur l'activité et la stabilité des catalyseurs, les caractérisations ont également permis de mettre en évidence la présence de Mo_2C au sein du catalyseur 20MoZr. En effet, les conditions de test (température, flux de CH_4 et production d' H_2) sont favorables à la formation de carbures de molybdène *in-situ*, pendant le test catalytique. Cette phase est très

sensible à l'oxydation et donc à la présence d'air, ce qui pourrait expliquer qu'elle n'ait pas été observée sur les autres catalyseurs, supportés sur alumine notamment. De plus, sur ces catalyseurs supportés sur alumine, la quantité importante de coke limite la détection d'éventuelles faibles quantités de carbure. Cependant, si les conditions sont favorables à la formation de carbures de molybdène sur les catalyseurs supportés sur zircone, il est raisonnable de penser que cette phase puisse également se former sur les catalyseurs alumine. Ainsi, un mécanisme similaire à celui proposé par Zhang et al. ^[21] peut être élaboré et proposé (Figure 16) :

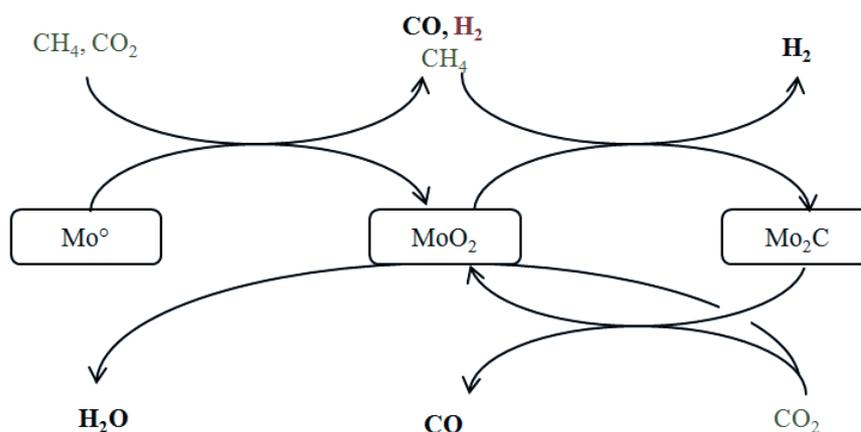


Figure 16 : Mécanisme proposé concernant le rôle catalytique du molybdène. Espèces produites *in-situ* et réactives (rouge), espèces provenant du flux (vert), produits obtenus (gris).

Le molybdène initialement présent sous forme Mo⁰ permet d'initier la réaction de reformage pour la production de gaz de synthèse et, simultanément, le CO₂ contribuerait à la ré-oxydation de ce molybdène réduit. Les conditions étant favorables ^[22-24], une part de l'oxyde de molybdène MoO₂ est transformé en Mo₂C par l'hydrogène formé en surface et le méthane non converti présent dans le flux. Un équilibre se met alors en place entre les deux phases Mo₂C et MoO₂, le premier décomposant le CH₄ et le second le CO₂ (en plus de la contribution de la réaction de Reverse Water Gas Shift). En présence de nickel, l'initiation de la réaction est favorisée. Ce mécanisme est cohérent avec les données obtenues lors des caractérisations après test et avec le ratio H₂/CO obtenu inférieur à 1. De plus, il est largement reporté dans la littérature que cette phase Mo₂C est très active en reformage ^[22,25], puisque son comportement est similaire de la phase Pt⁰. Ainsi la faible quantité de carbures formée en surface expliquerait l'activité modérée obtenue dans le cas de cette étude.

5. Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif d'étudier l'influence du soufre sur l'activité et la stabilité des catalyseurs sélectionnés. Ainsi, nous avons choisi les catalyseurs les plus prometteurs pour effectuer les tests de stabilité à savoir le catalyseur de référence 20MoA, ses analogues promus à 2 % de Ce, 2% de Ni et 10 % de Ni ; et les catalyseurs supportés sur zircone ZrO₂.

Nous avons confirmé la grande stabilité du catalyseur de référence 10 %mol Ni/Al₂O₃ lors des tests en conditions standards. Cependant, ce catalyseur présente une grande sensibilité à la présence de soufre et s'est désactivé très rapidement en présence de 50 ppm d'H₂S. Cependant, les catalyseurs à base de molybdène présentent une meilleure résistance face au soufre mais la formation de carbone graphitique sur ce système accélère sa désactivation.

La promotion par le nickel permet de réduire considérablement le cokage lors des tests en conditions standards, ce qui est attribué aux propriétés d'hydrogénation du nickel. Or, nous supposons qu'en présence de soufre, qui empoisonne les sites de nickel, cet effet est inhibé et la vitesse de formation du carbone est plus rapide.

En parallèle, l'utilisation de zircone comme support permet également de former du carbone plutôt réactif. Ainsi par rapport catalyseur 20MoA l'activité est maintenue. Le catalyseur 20Mo10NiZr mène à des résultats équivalents à son analogue supporté sur alumine. De plus, nous avons observé que ces systèmes Mo-Ni-Zr permettent de capter le soufre présent dans flux de réactif, puisque celui s'adsorbe préférentiellement sur le nickel. Les catalyseurs à base de molybdène, promus au nickel et supportés sur zircone sont donc tout à fait prometteurs et semblent répondre aux objectifs fixés pour ces travaux, à savoir le reformage de biogaz en présence de soufre.

6. Références bibliographiques

- (1) Alipour, Z.; Rezaei, M.; Meshkani, F. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 2858.
- (2) Wu, J.-Z.; Li, X.-Y.; Zhu, Y.-R.; Yi, T.-F.; Zhang, J.-H.; Xie, Y. *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 9250.
- (3) Nieto-Marquez, A.; Lazo, J. C.; Romero, A.; Valverde, J. L. *Chem. Eng. J.* **2008**, *144*, 518.
- (4) Rivas, I.; Alvarez, J.; Pietri, E.; Pérez-Zurita, M. J.; Goldwasser, M. R. *Catal. Today* **2010**, *149*, 388.
- (5) Zhao, X.; Li, H.; Zhang, J.; Shi, L.; Zhang, D. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**.
- (6) Das, S.; Thakur, S.; Bag, A.; Gupta, M. S.; Mondal, P.; Bordoloi, A. *J. Catal.* **2015**, *330*, 46.
- (7) Shi, C.; Zhang, S.; Li, X.; Zhang, A.; Shi, M.; Zhu, Y.; Qiu, J.; Au, C. *Catal. Today* **2014**, *233*, 46.
- (8) Cheng, J.; Huang, W. *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 185.

- (9) Ewbank, J. L.; Kovarik, L.; Diallo, F. Z.; Sievers, C. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *494*, 57.
- (10) Pinheiro, A. L.; Pinheiro, A. N.; Valentini, A.; Filho, J. M.; Sousa, F. F. De; Sousa, J. R. De; Rocha, M. D. G. C.; Bargiela, P.; Oliveira, A. C. *Catal. Commun.* **2009**, *11*, 11.
- (11) de Sousa, F. F.; de Sousa, H. S. A.; Oliveira, A. C.; Junior, M. C. C.; Ayala, A. P.; Barros, E. B.; Viana, B. C.; Filho, J. M.; Oliveira, A. C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 3201.
- (12) Qian, L.; Cai, W.; Zhang, L.; Ye, L.; Li, J.; Tang, M.; Yue, B.; He, H. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *164*, 168.
- (13) Brito, J.; Laine, J. *J. Catal.* **1993**, *139*, 540.
- (14) Laine, J.; Brito, J.; Severino, F. *Appl. Catal.* **1985**, *15*, 333.
- (15) Laosiripojana, N.; Sutthisripok, W.; Assabumrungrat, S. *Chem. Eng. J.* **2005**, *112*, 13.
- (16) Wu, H.; Pantaleo, G.; La Parola, V.; Venezia, A. M.; Collard, X.; Aprile, C.; Liotta, L. F. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *156-157*, 350.
- (17) Aw, M. S.; Osojnik Črnivec, I. G.; Pintar, A. *Catal. Commun.* **2014**, *52*, 10.
- (18) Shiratori, Y.; Sakamoto, M.; Uchida, T.; Le, H.; Quang-Tuyen, T.; Sasaki, K. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 10807.
- (19) Mancino, G.; Cimino, S.; Lisi, L. *Catal. Today* **2015**.
- (20) Tsodikov, M. V.; Kurdymov, S. S.; Konstantinov, G. I.; Murzin, V. Y.; Bukhtenko, O. V.; Maksimov, Y. V. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 2963.
- (21) Zhang, S.; Shi, C.; Chen, B.; Zhang, Y.; Zhu, Y.; Qiu, J.; Au, C. *Catal. Today* **2015**, *258*, 676.
- (22) Claridge, J. B.; York, A. P. E.; Brungs, A. J.; Marquez-Alvarez, C.; Sloan, J.; Tsang, S. C.; Green, M. L. H. *J. Catal.* **1998**, *180*, 85.
- (23) Nagai, M.; Matsuda, K. *J. Catal.* **2006**, *238*, 489.
- (24) Darujati, A. R. S.; Thomson, W. J. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *296*, 139.
- (25) Hirose, T.; Ozawa, Y.; Nagai, M. *Chinese J. Catal.* **2011**, *32*, 771.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Ce projet de thèse s'inscrit dans le contexte actuel de recherche d'alternatives à la fois de production d'énergie mais également de valorisation des déchets. En effet, il se concentre sur la réaction de reformage à sec du méthane, dans le but ultime du reformage du biogaz, pour la production de gaz de synthèse. Ainsi, l'objectif ici consistait en le développement et en l'optimisation d'un catalyseur :

- actif et stable en reformage à sec ;
- résistant à la formation de dépôt carboné ;
- capable de fonctionner en présence de soufre H_2S
- sélectif en H_2/CO .

Notons que tout au long de cette étude nous avons choisi de travailler en conditions opérationnelles sévères : débit de gaz élevé, taux de dilution faible, température faible et enfin, taux de soufre largement supérieur à ce qui peut être vu dans la littérature.

Dans un premier temps, l'étude d'une série de catalyseurs contenant 5, 10 et 20 %mol de Mo supporté sur Al_2O_3 , prétraités par réduction ou sulfuration, a montré que le catalyseur à 20 %mol Mo est le plus performant, avec des conversions du CH_4 et du CO_2 enregistrées proches de 18 % et 33 % respectivement, et le plus sélectif (rapport $H_2/CO = 0,29$). De plus, ce catalyseur montre une activité et une sélectivité très proches après réduction et sulfuration, ce qui révèle qu'ils ne sont pas affectés par la présence de soufre. Ainsi, nous montrons que les catalyseurs à base de molybdène constituent une bonne base pour la formulation de catalyseurs stables en présence de soufre. Enfin, nous avons observé un taux équivalent de Mo^{4+} en surface d'un même catalyseur après réduction et sulfuration ce qui, d'une part explique les activités proches obtenues et d'autre part nous laisse supposer que les espèces

Mo⁴⁺ sont les espèces de molybdène actives pour la réaction après les deux types de prétraitements.

Concernant l'étude de l'influence du support, les résultats les plus intéressants ont été obtenus avec les catalyseurs 20 %mol Mo supporté sur Al₂O₃ et ZrO₂, avec des conversions en CH₄ de 20 % et 15 % respectivement, et en CO₂ de 33 et 31 % respectivement, à 800 °C. Des sélectivités similaires pour les deux supports ont été enregistrées (rapport H₂/CO = 0,26). Nous statuons qu'il est préférable que le support utilisé forme une phase mixte incluant le molybdène en configuration tétraédrique, dans le but d'améliorer sa réduction, et donc sa mobilisation pour la réaction.

Nous avons réalisé la promotion d'un catalyseur 20 %mol Mo supporté sur Al₂O₃ par 2 % de promoteur. L'ajout de nickel a permis une amélioration des performances catalytiques avec une conversion en CH₄ de 30 % et de CO₂ de 37 %, et un ratio H₂/CO de 0,32 à 800 °C. Nous avons conclu que l'ajout de nickel se traduit d'une part par la mise en place d'une synergie Mo-Ni, par effet *spillover* de l'hydrogène, mais également par une amélioration des propriétés du molybdène : dispersion et stabilisation des particules. Enfin, il est également probable que le nickel, qui est une phase très active en reformage, participe également à la réaction dans ce cas. Enfin, l'étude du ratio Mo/Ni a montré que l'ajout de 2 % et 10 % de nickel mène à des conversions en méthane et en dioxyde de carbone de 30 et 37 %, et 39 et 58 % respectivement, soit près du double des conversions obtenues pour le catalyseur non promu, avec une nette amélioration de la sélectivité en H₂ et CO. L'optimum pour la promotion du molybdène par le nickel est donc Ni/Mo = 0,1, comme évoqué par certains travaux dans la littérature.

Les tests de stabilité en présence de soufre ont permis d'émettre une hypothèse quant au rôle catalytique du molybdène. Celui-ci peut raisonnablement être attribué à un équilibre cyclique entre la phase Mo₂C, très active pour le reformage du méthane, et son analogue oxyde MoO₂ pouvant être résumé en un mécanisme de type rédox. Il principalement été montré que l'ajout de nickel ainsi que l'utilisation du support zircone sont bénéfiques sur l'activité, et ce pendant 30 heures de réaction en présence de 50 ppm d'H₂S. Lors de ces tests en présence d'H₂S, la désactivation quasi-totale du catalyseur 10 %mol Ni/Al₂O₃ a été observée (5 % de conversion finale en CH₄) alors que de meilleures performances ont été obtenues pour le catalyseur 20 %molMo-10 %mol Ni/Al₂O₃, avec une conversion finale de 11 % en CH₄. Lors des tests en condition standards, la conversion finale obtenue est

également de 11 % en CH₄, nous pouvons donc conclure que le soufre a peu d'influence sur l'activité de ce catalyseur, et que la synergie nickel-molybdène se montre bénéfique dans la lutte contre la présence de soufre. L'influence du soufre a également été étudiée sur la formation du carbone. La promotion par le nickel a un impact très positif sur le cokage lors des tests en conditions standards, ce que nous avons attribué à l'effet d'hydrogénation de l'hydrogène mis en place sur le nickel (*spillover*). Or, nous supposons que la présence de soufre, en empoisonnant les sites de nickel, inhibe cet effet et réoriente la formation de carbone vers des espèces plus cristallisées et moins réactives. D'autre part, le catalyseur analogue supporté sur zircone 20 %molMo-10 %mol Ni/ZrO₂ mène à des résultats équivalents, 10 % de conversion finale en CH₄. De plus ce catalyseur est très stable en présence de soufre.

Les catalyseurs à base de molybdène supportés, promus au nickel sont donc tout à fait prometteurs et répondent globalement à la problématique du reformage de biogaz en présence de soufre. Ces catalyseurs présentent la même activité sous forme réduite que sulfurée et sont très stables en présence de quantités non négligeables de soufre. De plus, d'après le cycle catalytique rédox proposé, incluant le fonctionnement en équilibre des phases MoO₂ et Mo₂C, ces catalyseurs ne semblent pas non plus sensibles à des conditions opératoires réductrices ou oxydantes. Enfin, ils présentent des conversions en méthane stables, ce qui est raisonnable compte tenu de la sévérité des conditions et la température plutôt basse que nous avons utilisées.

Perspectives

Il reste cependant une marge d'amélioration à la fois concernant l'activité du catalyseur ainsi que la formation de carbone au cours du temps.

L'identification formelle de la phase active semble être le point le plus important à traiter, afin de confirmer l'hypothèse du cycle catalytique que nous avons proposé. Ainsi, une étude EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) / XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) devrait être envisagée. Elle permettrait d'identifier précisément l'environnement atomique du molybdène et ainsi permettre de corrélérer ces résultats avec l'activité des catalyseurs. Nous pourrions également envisager des tests par marquage isotopique de type SSITKA (Steady-state Isotopic Transient Kinetics Analysis) ou des tests suivis par caractérisation *operando* afin de mettre en évidence les intermédiaires réactionnels formés.

Du point de vue de l'activité, l'obstacle majeur ici est l'activation du méthane, qui reste difficile sur les phases molybdène. Elle est cependant améliorée en présence de nickel puisque c'est un métal très actif en reformage à sec du méthane. Or, si l'on consulte la littérature, seuls les métaux nobles seraient éventuellement capables de conférer une meilleure aptitude à décomposer le CH_4 à notre système catalytique. Cette solution pourrait également s'avérer utile dans la lutte contre le dépôt carboné. Une étude devrait donc porter sur l'ajout d'infimes quantités de métaux nobles sur l'activité du molybdène.

Un autre frein à l'amélioration des performances catalytiques de notre système est la présence systématique de la réaction de Reverse Water Gas Shift qui limite les sélectivités obtenues. Or, d'après la littérature, cette réaction est plutôt favorisée en présence d'oxydes ou de carbures de molybdène. Deux solutions pourraient alors être étudiées. Eventuellement, l'utilisation d'un réacteur membranaire permettrait l'élimination de l'hydrogène du milieu catalytique et limiterait la réaction secondaire. D'autre part, l'ajout d'eau au milieu réactionnel pourrait également influencer sur l'équilibre de la réaction de Reverse Water Gas Shift. De plus, cette dernière solution serait également intéressante puisque l'eau fait partie des impuretés communes du biogaz.

Enfin, un point qu'il faudrait étudier plus en détails est le sort du soufre au cours de la réaction catalytique. Il serait particulièrement intéressant de pouvoir vérifier l'adsorption du soufre sur le catalyseur ainsi que la forme sous laquelle il s'absorbe. En effet, par rapport à un catalyseur résistant en présence de soufre, un catalyseur permettant à la fois la conversion catalytique du biogaz ainsi que l'adsorption du soufre du biogaz serait d'un avantage certain. Dans cette optique, la promotion par le fer des catalyseurs Mo-Ni pourrait être envisagée, puisque le fer est déjà utilisé dans les procédés de désulfuration de gaz.

A ce stade, des tests en présence de biogaz réel seraient également à envisager avant éventuellement un développement à plus grand échelle.

ANNEXE 1

Déconvolution des profils RTP

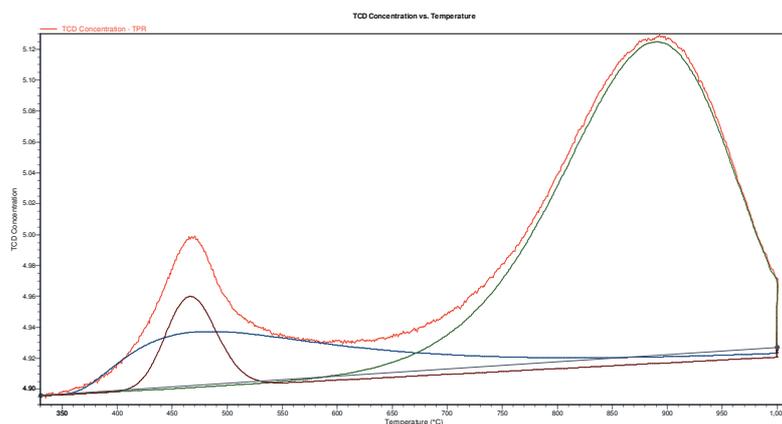


Figure 1 : Déconvolution du profil RTP pour le catalyseur 5Mo.

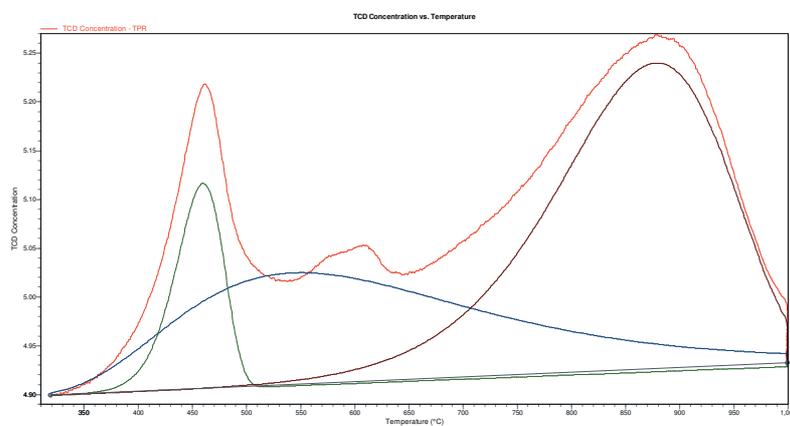


Figure 2 : Déconvolution du profil RTP pour le catalyseur 10Mo.

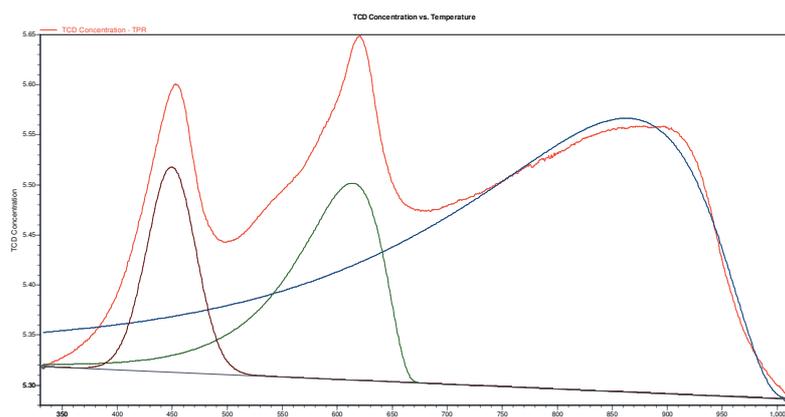


Figure 3 : Déconvolution du profil RTP pour le catalyseur 20Mo.

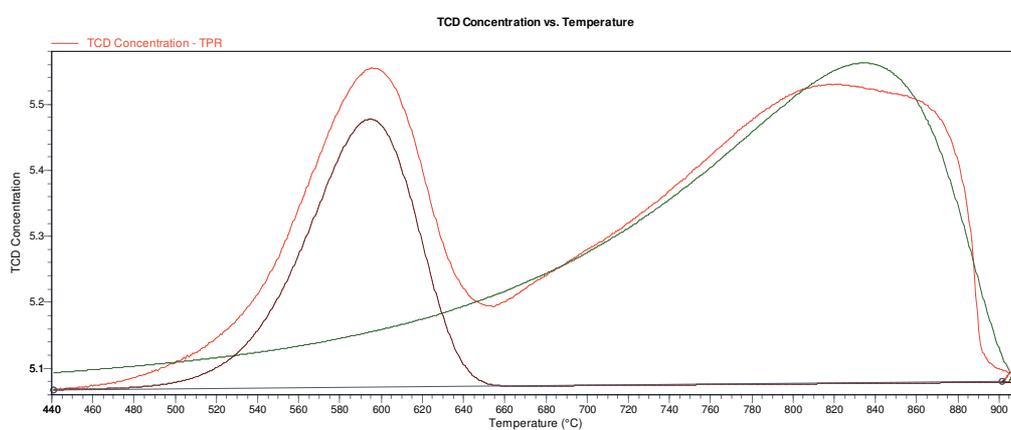


Figure 4 : Déconvolution du profil RTP pour le catalyseur 20MoSi.

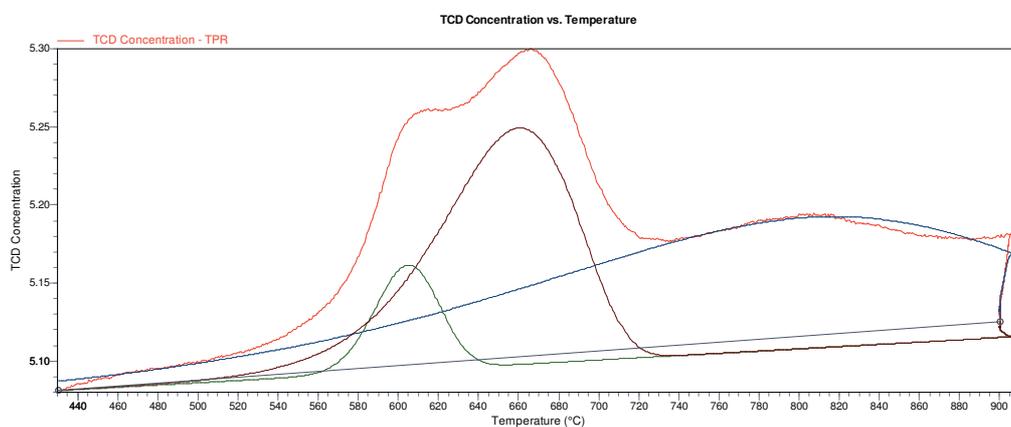


Figure 5 : Déconvolution du profil RTP pour le catalyseur 20MoCe.

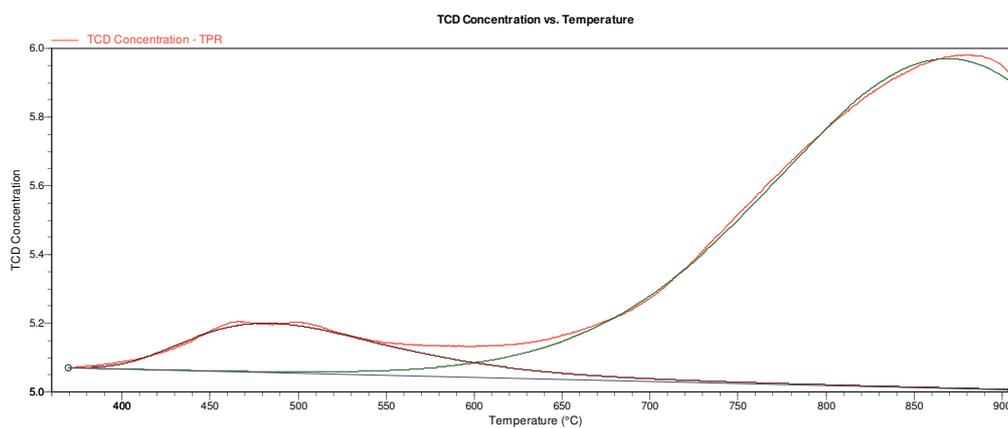


Figure 6 : Déconvolution du profil RTP pour le catalyseur 20MoCA.

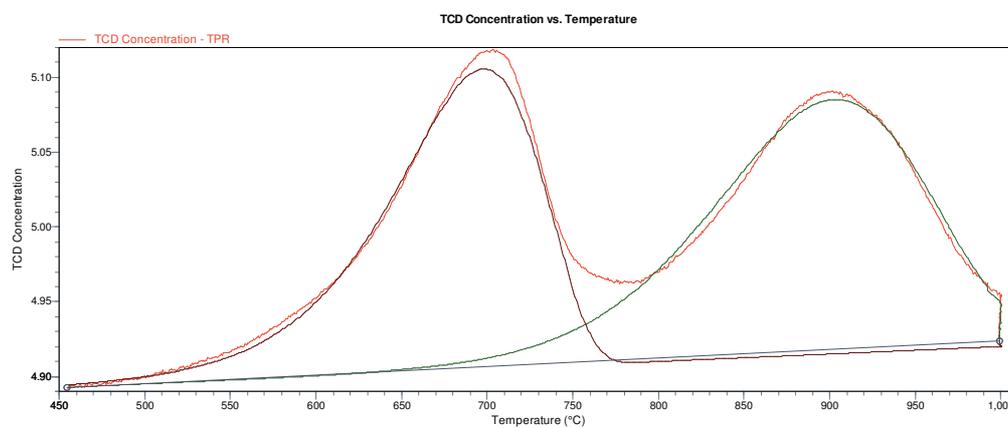


Figure 7 : Déconvolution du profil RTP pour le catalyseur 20MoMgZr11.

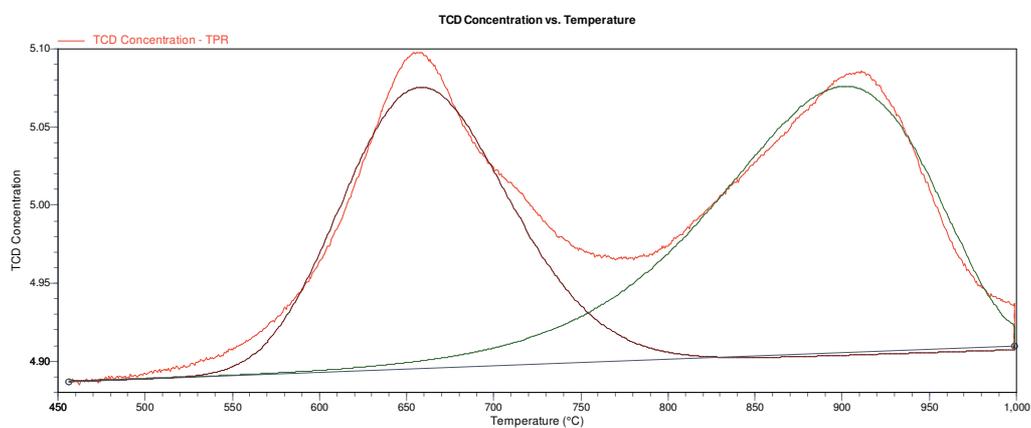


Figure 8 : Déconvolution du profil RTP pour le catalyseur 20MoMgZr41.

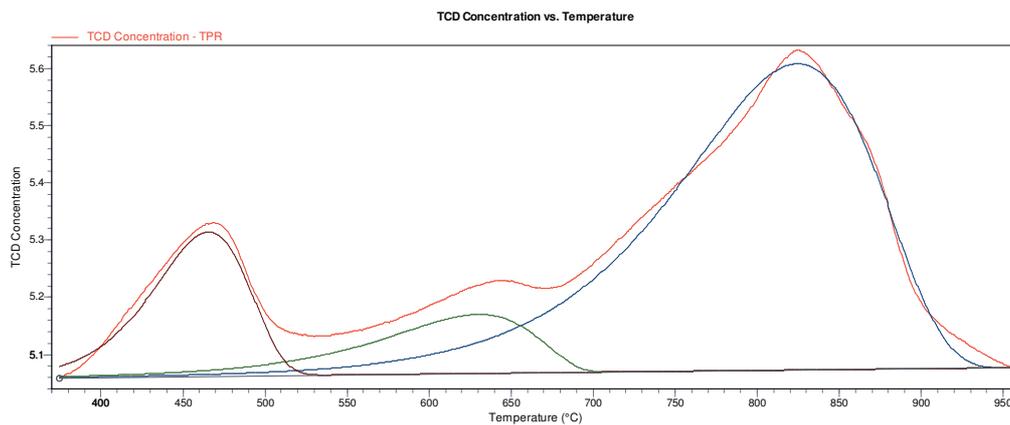


Figure 9 : Déconvolution du profil RTP pour le catalyseur 20MoZr.

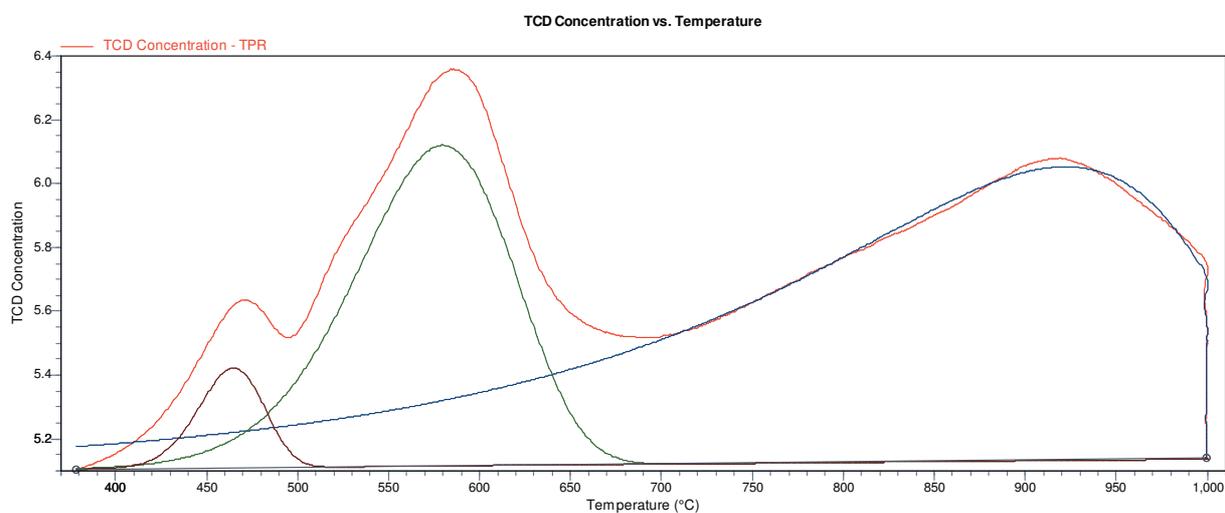


Figure 10 : Déconvolution du profil RTP pour le catalyseur 20Mo2Ni.

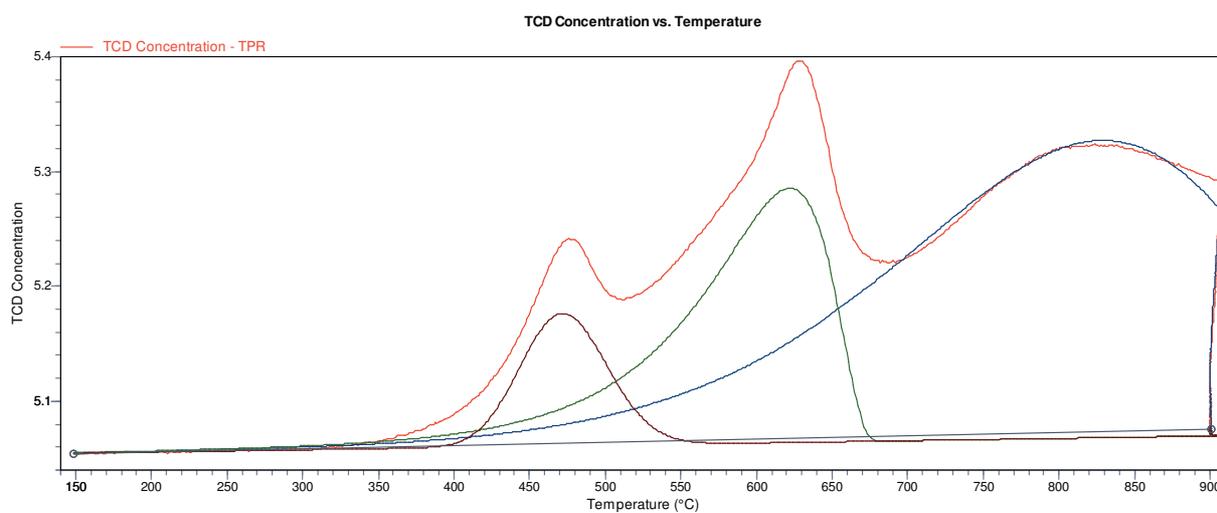


Figure 11 : Déconvolution du profil RTP pour le catalyseur 20Mo2Co.

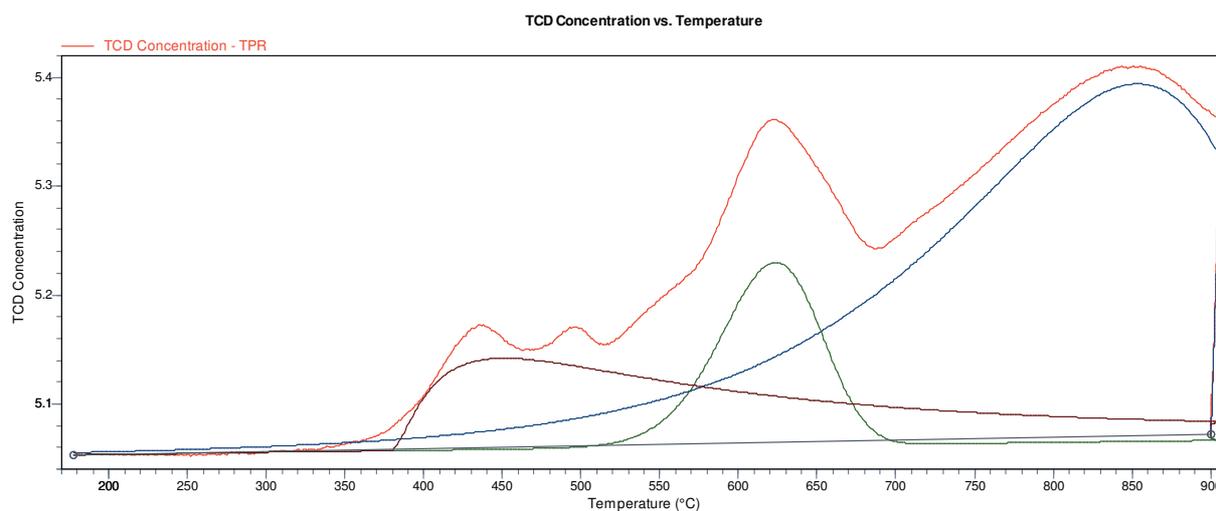


Figure 12 : Déconvolution du profil RTP pour le catalyseur 20Mo2Pb.

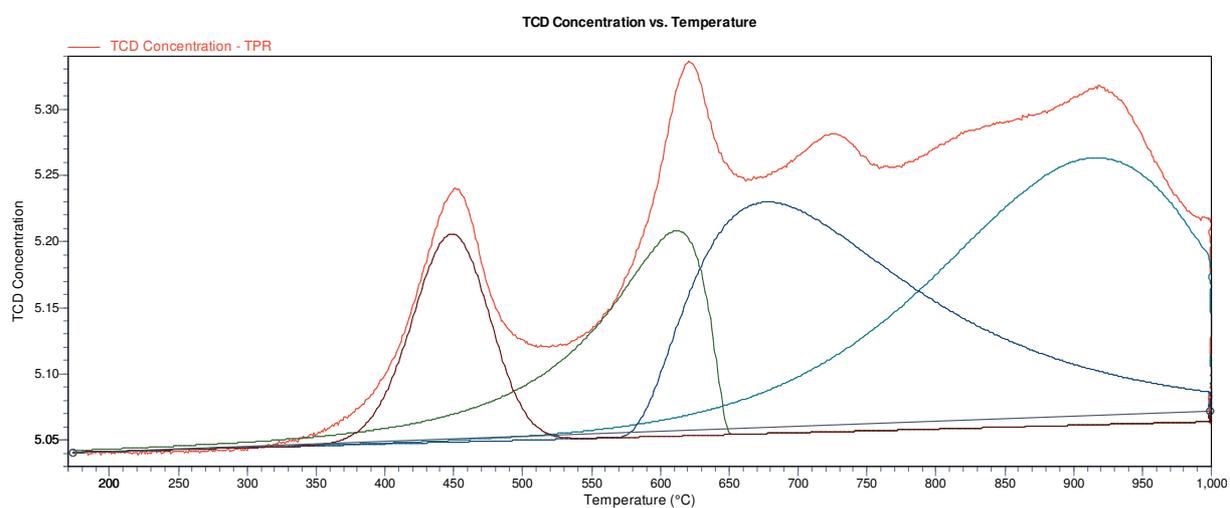


Figure 13 : Déconvolution du profil RTP pour le catalyseur 20Mo2Ce.

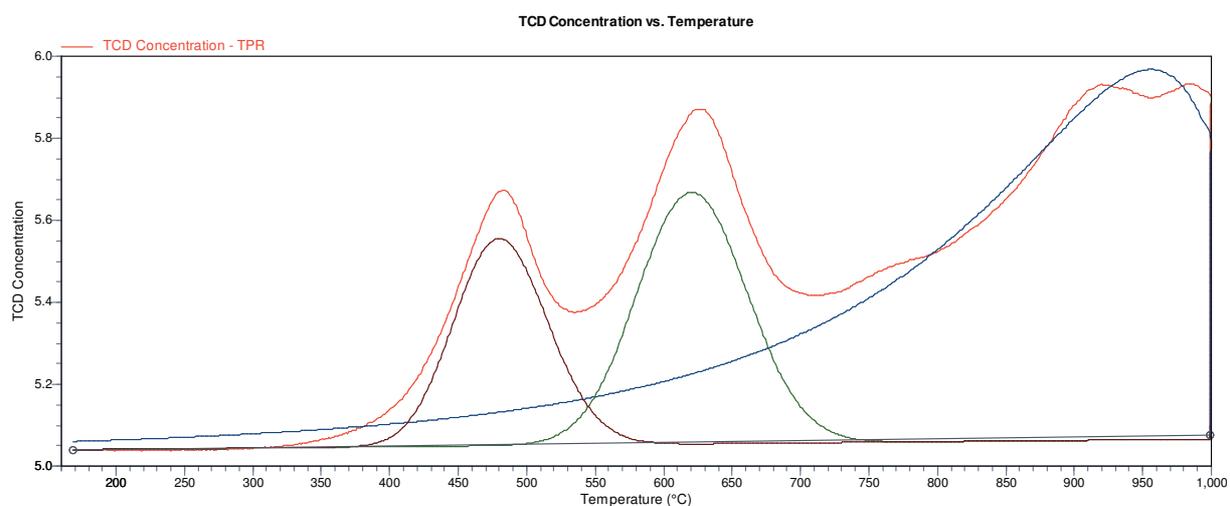


Figure 14 : Déconvolution du profil RTP pour le catalyseur 20Mo2Mg.

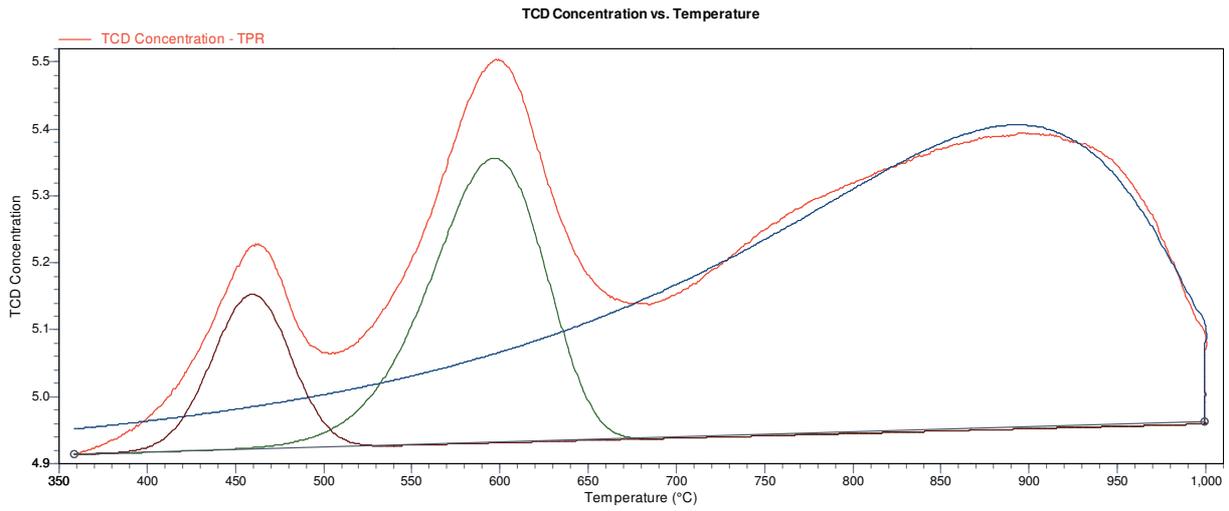


Figure 15 : Déconvolution du profil RTP pour le catalyseur 20Mo1Ni.

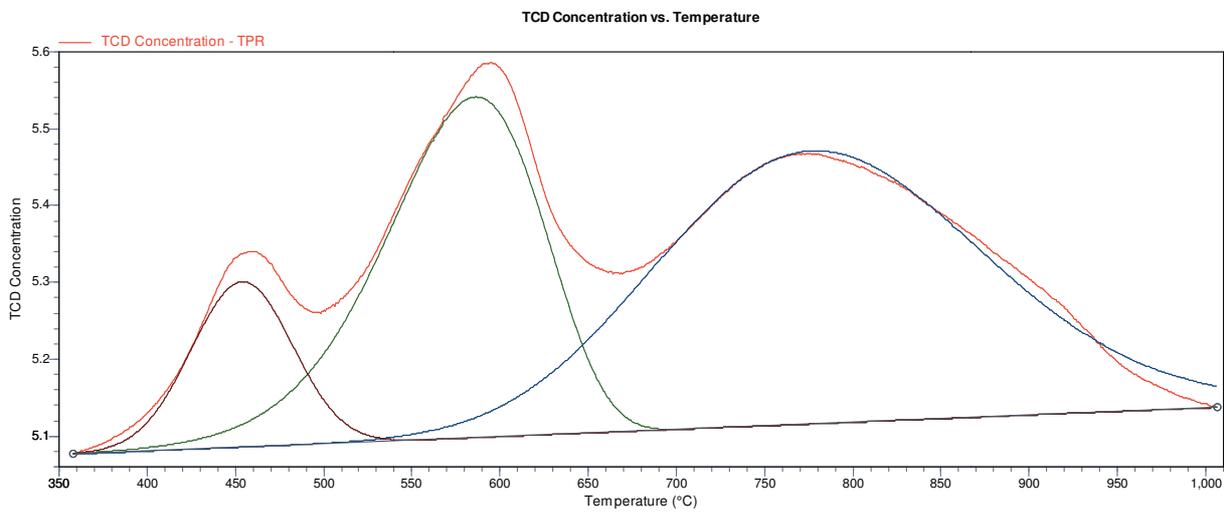


Figure 16 : Déconvolution du profil RTP pour le catalyseur 20Mo5Ni.

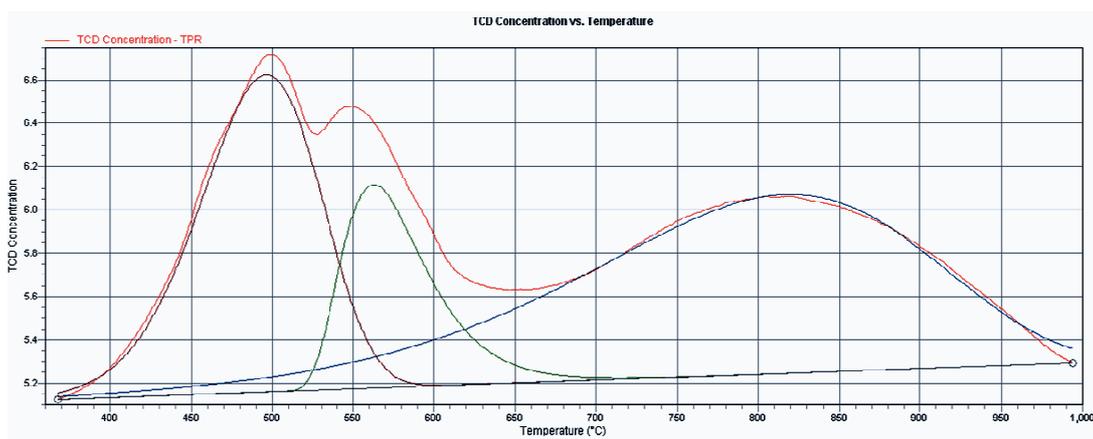


Figure 17 : Déconvolution du profil RTP pour le catalyseur 20Mo10Ni.

ANNEXE 2

Spectres XPS des catalyseurs testés pendant 30 h en présence de 50 ppm d'H₂S

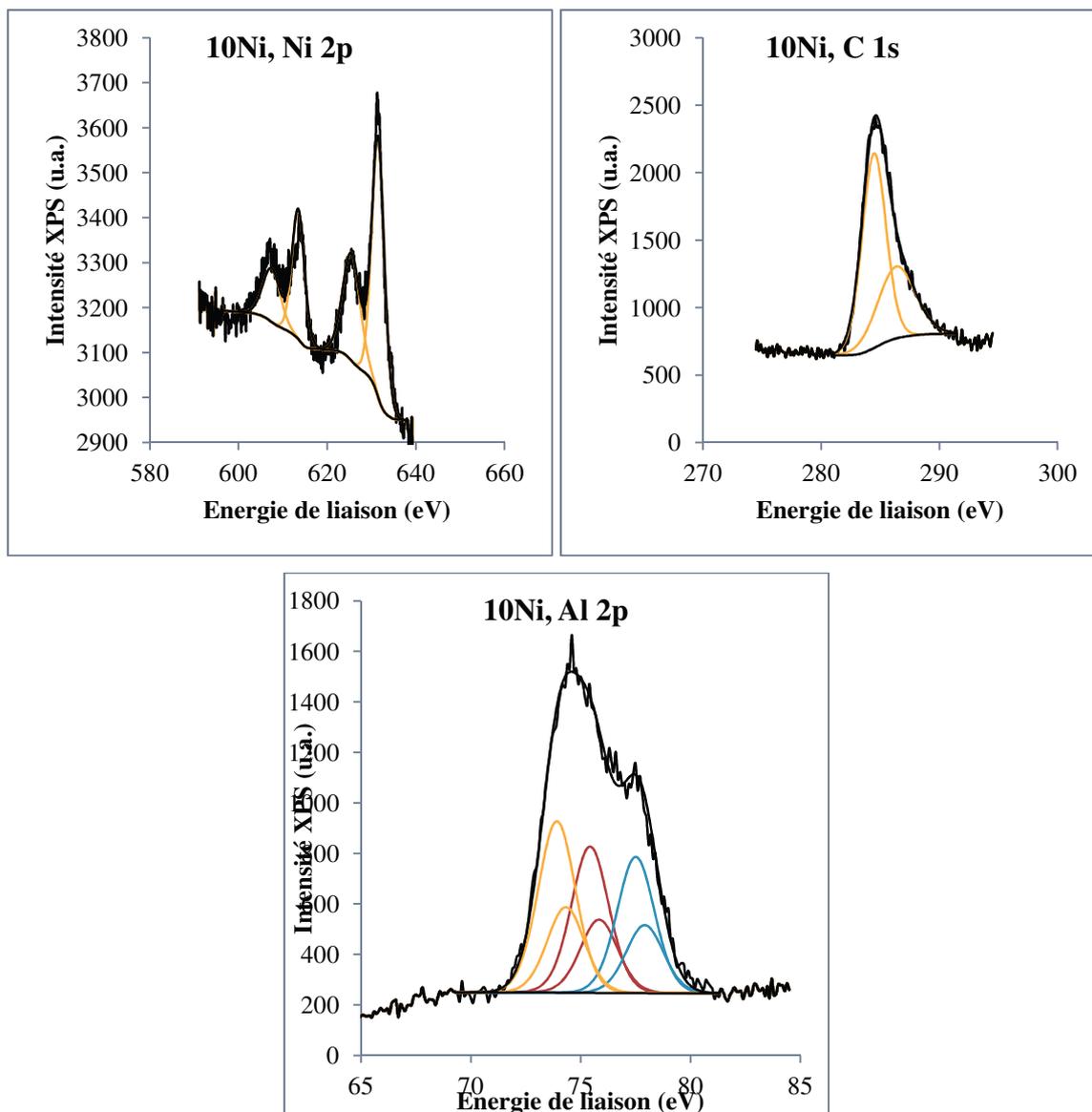


Figure 1 : Spectres XPS des catalyseurs testés pendant 30 h en présence de 50 ppm d'H₂S du catalyseur 10 Ni.

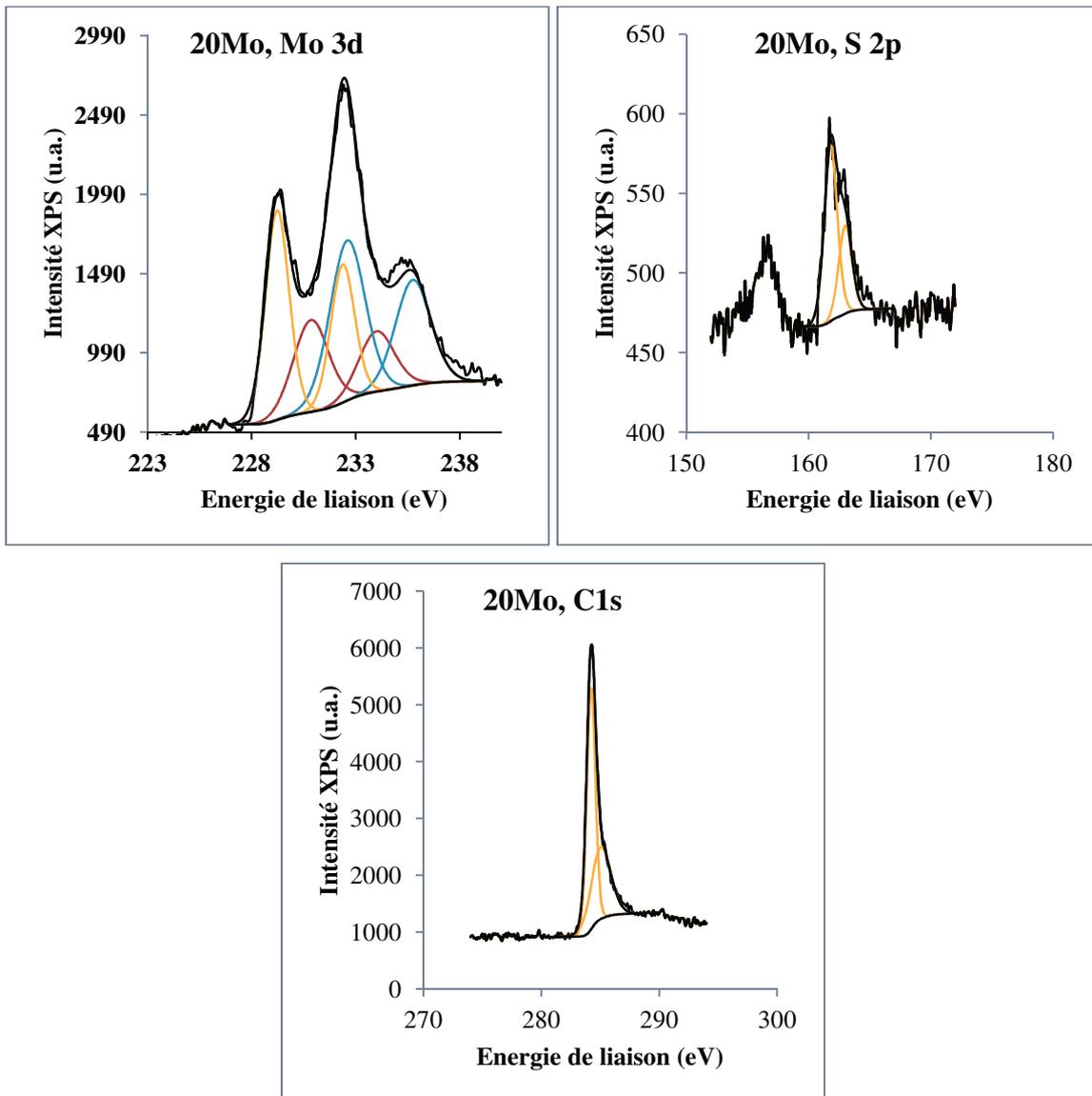


Figure 2 : Spectres XPS des catalyseurs testés pendant 30 h en présence de 50 ppm d'H₂S du catalyseur 20Mo.

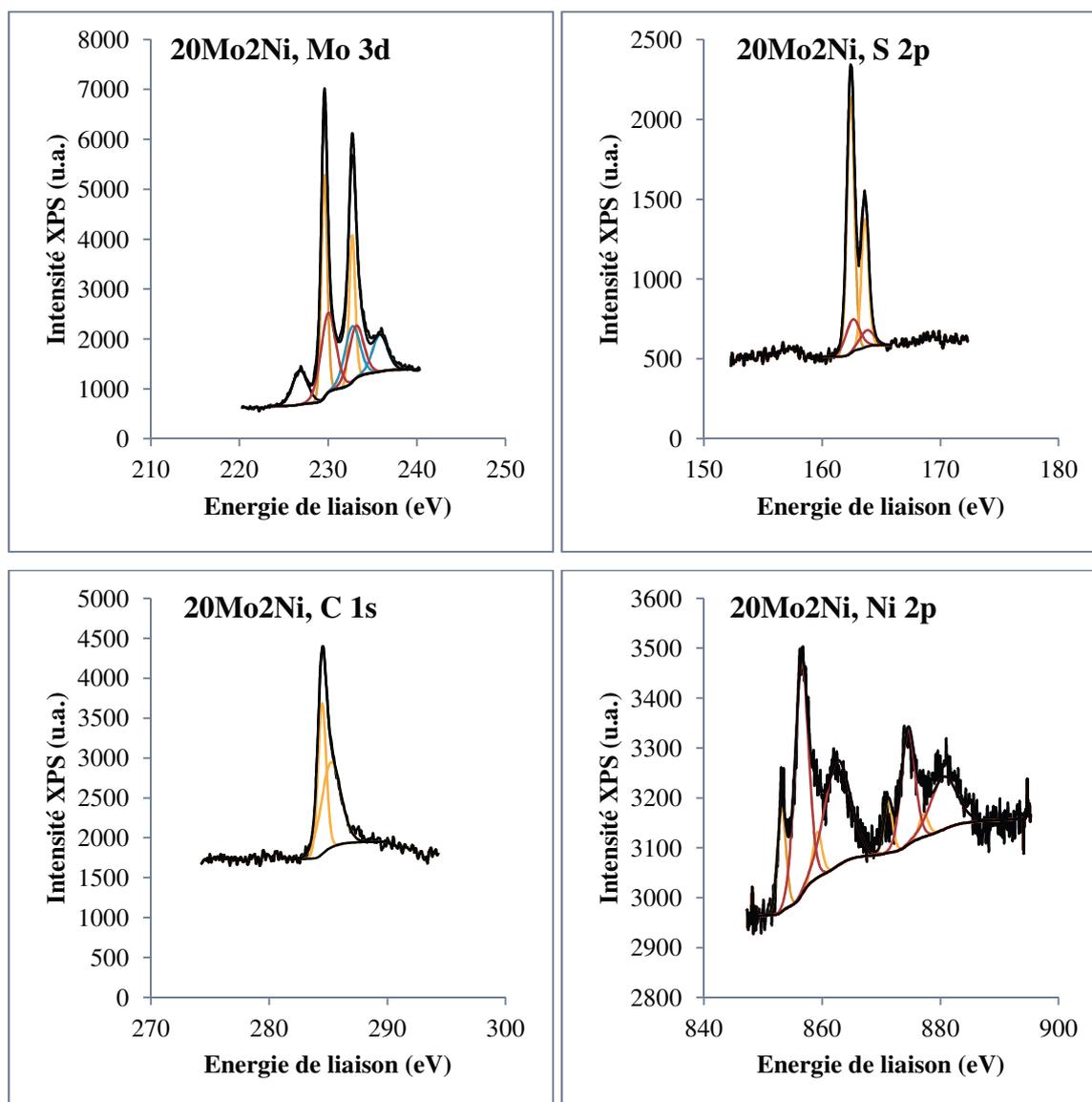


Figure 3 : Spectres XPS des catalyseurs testés pendant 30 h en présence de 50 ppm d'H₂S du catalyseur 20Mo2Ni.

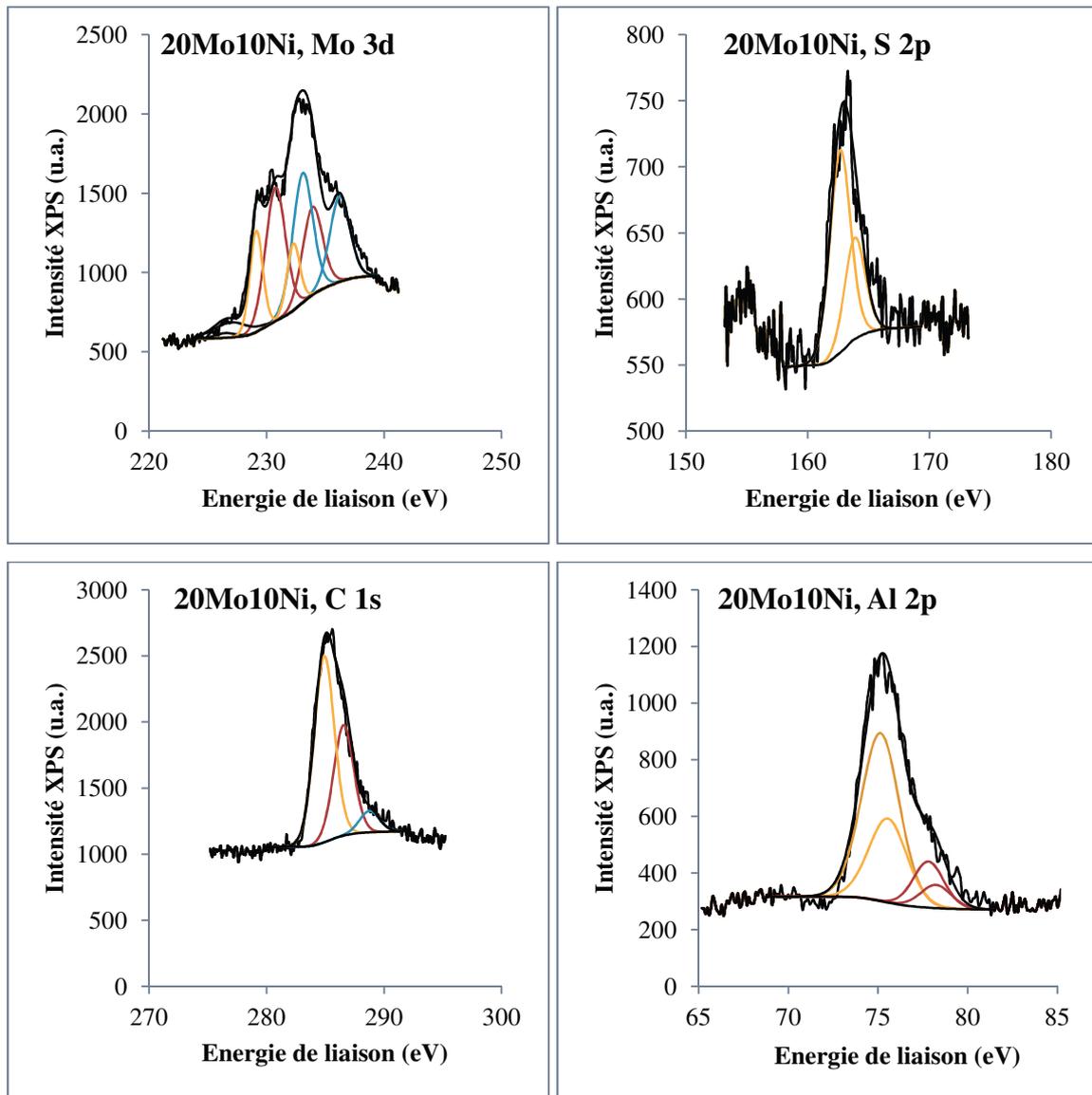


Figure 4 : Spectres XPS des catalyseurs testés pendant 30 h en présence de 50 ppm d'H₂S du catalyseur 20Mo10Ni.

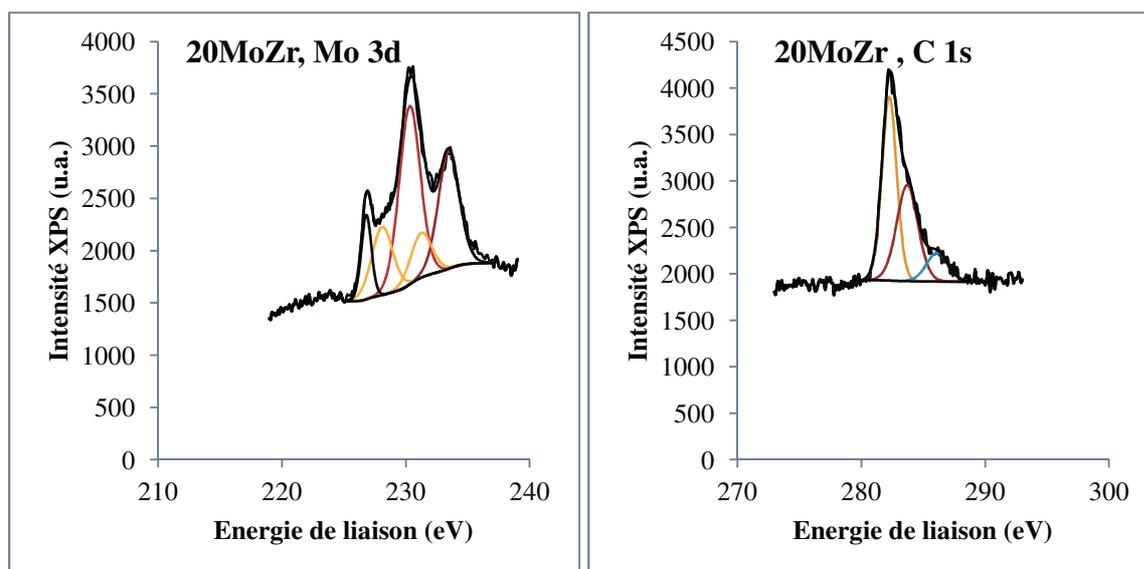


Figure 5 : Spectres XPS des catalyseurs testés pendant 30 h en présence de 50 ppm d'H₂S du catalyseur 20MoZr.