
Soumis le : 15 Juin 2012
 Forme révisée acceptée le : 02 Décembre 2012
 Email de l'auteur correspondant :
 rabah.bouarab@enp.edu.dz

Effet de l'ajout alcalino-terreux sur les propriétés catalytiques de Co/SiO₂ en réaction CH₄ + CO₂

Rabah Bouarab ^{a, b}, Ouiza Cherifi ^b

^a Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté de Chimie, USTHB, BP32, 16111, El-Alia, Bab-Ezzouar, Alger, Algérie.

^b Département de Génie de l'Environnement, Laboratoire Biogep, 10 ave Pasteur, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, Algérie.

Résumé

La réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone est étudiée sur des catalyseurs Co/SiO₂ modifiés. L'activité catalytique et la stabilité des catalyseurs dépendent étroitement des additifs MgO, SrO ou BaO. Ainsi, il a été montré que l'ajout d'oxyde alcalino-terreux au catalyseur de référence Co/SiO₂ augmente remarquablement la résistance au cokage et contribue donc à la stabilité de ces catalyseurs en accélérant la gazéification du carbone à la surface du catalyseur.

Mots clés: CH₄; reformage par CO₂; dépôt de carbone; Co/SiO₂; ajout MgO; SrO; BaO.

Abstract

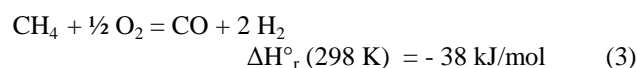
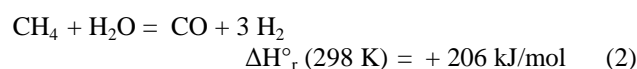
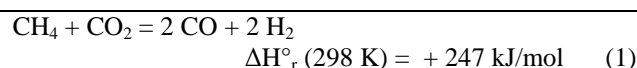
The dry reforming of methane is carried out on Co/SiO₂ modified catalysts. The catalytic activity and stability of the prepared catalysts are closely depending on MgO, SrO or BaO additives. Thus, it was shown that the addition of these oxides to the Co/SiO₂ reference sample revealed a very positive effect on the resistance to carbon deposition and contributed therefore the observed catalytic stability by gasification of surface carbon species.

Keywords: CH₄; dry reforming; carbon deposition; Co/SiO₂; MgO; SrO; BaO additives.

1. Introduction

Un grand intérêt est accordé, actuellement, à la réaction de reformage sec du méthane (réaction (1)), en gaz se synthèse, vu le rôle que peut jouer cette réaction dans la réduction des teneurs en méthane et en CO₂ dans l'atmosphère [1- 3]. Le CO₂ et le CH₄ ont de redoutables pouvoirs à capter la chaleur et plus il y a de CO₂ dans l'atmosphère, plus la température au sol augmente [4].

De plus, elle présente un avantage industriel appréciable, comparée à celles de vaporeformage (réaction (2)) et d'oxydation partielle du méthane (réaction (3)), sachant que le gaz de synthèse obtenu donne un rapport H₂/CO proche de l'unité, valeur utilisée dans une multitude de procédés dans l'industrie, pour la production de composés oxygénés ou encore pour la synthèse Fischer-Tropsch [2, 5, 6].



En dépit, de la large gamme de catalyseurs utilisée dans cette réaction la désactivation soit par dépôt de coke [7- 9] ou encore par frittage de la phase métallique et/ou du support [10- 13], demeure toujours un problème majeur pour cette réaction. Gadalla et coll. [14] ont étudié des catalyseurs à base de nickel pour le reformage sec du méthane et ont montré à une température de 900°C, qu'à l'exception des catalyseurs supportés par α -Al₂O₃ qui sont stables, les autres leurs supports se décomposent. En ajoutant des promoteurs sur les catalyseurs Ni/ γ -Al₂O₃ (La₂O₃, CeO₂, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃) Wenying et Coll. [15] ont constaté que le dépôt de carbone sous forme de coke est

mieux contrôlé, et varie selon la séquence: Ni-Nd, Ni-Pr, Ni-Ce, Ni-La, Ni, Ni-Nd ayant le taux de carbone le plus faible après 48 h de réaction. L'activité catalytique de ces solides promus est plus élevée que celle du Ni/ γ -Al₂O₃. L'influence des promoteurs oxydes La₂O₃, CeO₂, Sm₂O₃ et BaO sur la réaction CH₄ + CO₂ a été étudiée par El-Koucha et Coll. [16]. Ces auteurs ont montré que les oxydes ajoutés ayant un caractère basique exhibent d'excellentes performances catalytiques, à l'exception du BaO qui, au contraire, inhibe la réaction.

L'ajout de MgO au catalyseur à base de cobalt [17] réduit nettement le dépôt de coke en fixant certaines espèces CO₂ à la surface du catalyseur. Ces espèces en réagissant avec le carbone déposé augmentent la durée de vie des catalyseurs. De même, Yamazaki et coll [18] ont montré que l'association de CaO au Ni/MgO minimise la formation du coke. La résistance au cokage a été obtenue aussi par introduction de CeO₂ [19] et de La₂O₃ [20] au catalyseur à base de nickel.

Par ailleurs, l'adjonction de Mn au catalyseur Ni/Al₂O₃ [21] révèle un faible dépôt de carbone après 100 h de réaction tout en présentant une assez bonne activité catalytique. L'effet de teneur en Mn a été aussi déterminé à 650 °C. Egalement, dans le couplage oxydant du méthane [22, 23], la présence d'oxyde alcalino-terreux améliore l'activité catalytique dans la séquence: MgO < CaO < SrO < BaO. D'autre part, sur le catalyseur de référence Co/SiO₂ [24, 25], il a été trouvé que l'ajout de MgO ou La₂O₃ modifié remarquablement l'activité et la stabilité de Co/SiO₂ à 600°C. Une relation directe est établie entre les propriétés acido-basiques des catalyseurs, déterminée par conversion de l'isopropanol, et le dépôt de coke.

Dans cette étude, nous voulons élucider l'effet bénéfique de l'ajout alcalino-terreux MgO, SrO ou BaO sur les propriétés catalytiques de Co/SiO₂ en réaction de reformage du méthane par le dioxyde de méthane.

2. Partie expérimentale

2.1. Elaboration des catalyseurs

Les supports XO- SiO₂, (où X = Mg, Sr ou Ba) à iso-teneur en oxyde alcalino-terreux (5% en poids), sont préparés en imprégnant la silice (Dugussa, aerosil, 196 m²/g) par des solutions appropriées de nitrate de sel respectif. Après séchage à 80°C et calcination sous air à 500°C (pendant 4 h), ils subissent une deuxième imprégnation sèche au nitrate de cobalt hexa hydraté (5% en poids de cobalt). Ces solides sont de nouveau séchés et calcinés dans les mêmes conditions. Les catalyseurs obtenus sont: Co/SiO₂ (Co-Si), Co/5% MgO-SiO₂ (Co-Mg-Si), Co/5% SrO-SiO₂ (Co-Sr-Si) et Co/5% BaO-SiO₂ (Co-Ba-Si).

2.2. Caractérisation des catalyseurs fraîchement préparés

Un spectromètre de type Spectro- Analytical Instruments ICP-D est utilisé pour le dosage chimique du cobalt et des additifs. Les solides sont mis en solution dans un mélange HF, HNO₃ et HClO₄.

Les profils H₂- RTP sont obtenus en utilisant la méthode de flux continu sur un catharomètre de type Delsi. Une charge de 0.2 g est placée dans un tube en quartz, en forme de U. L'échantillon est activé sous atmosphère inerte à 200°C, en utilisant une vitesse de chauffage de 5 °C/min, puis refroidi jusqu'à la température ambiante. Le gaz de réduction 1% H₂/Ar et le gaz vecteur sont ajustés à l'aide de débitmètres massiques à 19 mL/min. Le solide subit alors un chauffage de 20 à 800°C (5°C/min). L'effluent gazeux passe par un piège à eau (tamis moléculaire) afin d'éliminer l'eau produite lors de la réduction.

2.3. Réaction CH₄ + CO₂

Les catalyseurs sont testés à 600°C, à la pression atmosphérique, en régime dynamique différentiel dans un réacteur en quartz, à lit fixe, sur le quel est déposée une mince couche de catalyseur de 0.1 g après réduction in situ dans un flux d'hydrogène pure à la même température.

La composition des réactifs CH₄ et CO₂ (1/1) dilués dans 80% d'hélium (de pureté 99.995 %) est fixée par des débitmètres massiques. L'analyse des réactifs et des produits est assurée, à intervalle de temps régulier, par un TCD équipé de deux colonnes Carbosieve.

2.4. Analyse des résidus carbonés (TPO)

L'analyse des résidus carbonés est effectuée par DSC-TG. La combustion du carbone déposé est suivie entre 20 et 650°C dans un mélange O₂/He (23 mL/min). Les pertes de masse et les chaleurs échangées sont collectées et envoyées vers un ordinateur pour traitement.

3. Résultats et discussion

Les résultats de thermoréduction programmée H₂- RTP des catalyseurs modifiés sont regroupés dans le Tableau 1.

De ce tableau, il ressort que la réduction des catalyseurs se fait majoritairement en deux étapes comme, du reste, dans le cas de Co₃O₄ non modifié [24, 25]. La première consommation d'hydrogène correspond à la réduction de Co₃O₄ + H₂ → 3 CoO + 4 H₂O. Alors que le deuxième pic est attribué à la réduction de CoO, obtenu dans la première étape, en Co métallique [25, 26]. Ces résultats sont confirmés par l'analyse radio-cristallographique où le pic de la phase cristalline Co₃O₄ apparaît dominant dans

tous les catalyseurs fraîchement calcinés. Si la réduction ~ 350°C de Co_3O_4 en CoO est relativement rapide en revanche CoO est lentement réduit en cobalt ~ 470°C.

Dans le cas de Co-Mg-Si , l'oxyde salin de cobalt est réduit en une étape aux alentours de 380°C. Il a été démontré dans une étude antérieure [25] que le Co_3O_4 libre est réduit instantanément en cobalt métallique.

Le caractère basique de nos catalyseurs $0.017 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ pour Co-Ba-Si contre $0.013 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ dans le cas de Co-Mg-Si est montré par microcalorimétrie d'adsorption de la molécule sonde CO_2 .

L'effet de l'ajout oxyde d'alcalino-terreux est étudié en réaction $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$. Elle est effectuée à la pression atmosphérique après réduction des catalyseurs à 600°C (cette température est fixée en accord avec les résultats de RTP). L'activité est évaluée par les conversions de CH_4 et de CO_2 à 600°C. Le Tableau 1 montre les résultats de la modification des propriétés catalytique de Co/SiO_2 par MgO , SrO et BaO . L'analyse des conversions rapportées indique que l'effet majeur de l'additif alcalino-terreux est sa tendance à accroître l'activité du catalyseur de base Co/SiO_2 . En reste, peu actif dans les conditions opératoires suscitées (conv. $\text{CH}_4 = 1.5 \%$, conv. $\text{CO}_2 = 4.6 \%$ après 5 h de réaction). Il est mis en évidence, aussi, que les supports non réduits MgO-SiO_2 , SrO-SiO_2 , BaO-SiO_2 et les systèmes: Co/MgO , Co/SrO et Co/BaO (réduit

Tableau 1
Effet de l'ajout des oxydes alcalino-terreux^a

Système	% XO	T _{red} (°C) ^b	CO _{2ad} ^c ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	C ^d (%)
Co-Mg-Si	4.6	380	0.013	24.0	30.0	43.6
Co-Sr-Si	4.0	370 et 420	-	27.1	31.4	1.9
Co-Ba-Si	1.2	350 et 470	0.017	43.0	48.0	Trace ^e

^a Réaction effectuée à 600°C, débit = 1.3 L/h et P = 1 atm après 5 h de réaction. ^b Température des pics de consommation d'hydrogène par les catalyseurs modifiés. ^c Calculé par microcalorimétrie d'adsorption de CO_2 sous une pression d'équilibre de 0.5 Torr. ^d Déterminé par analyse chimique du carbone après 24 h de réaction sous $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$. ^e < 0.1 %.

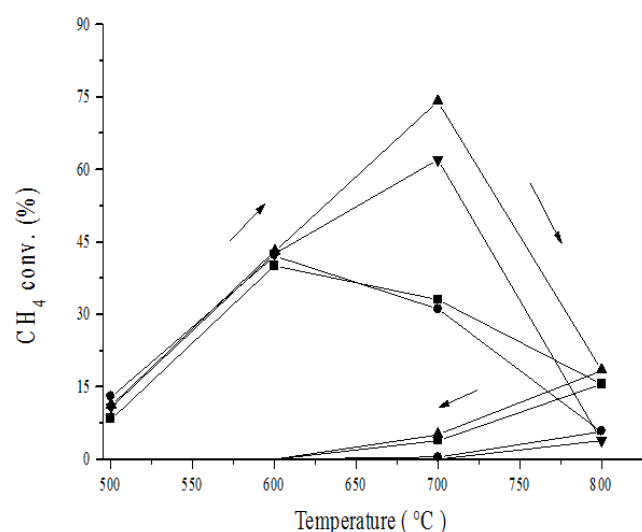


Fig. 1. Effet de la température sur la conversion de CH_4 : (●) Co-Si , (■) Co-Mg-Si , (▼) Co-Sr-Si et (▲) Co-Ba-Si .

600°C) sont très peu actifs à la température réactionnelle de 600°C. Après 5 h de fonctionnement sous le mélange $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$, les conversions de CH_4 et de CO_2 croient dans la séquence (Tableau 1): $\text{Co-Si} \ll \text{Co-Mg-Si} < \text{Co-Sr-Si} < \text{Co-Ba-Si}$.

Le catalyseur modifié par MgO (Co-Mg-Si) perd toute activité initiale après 24 h de réaction tout en présentant une importante quantité de carbone déposé à la surface du catalyseur 43.6 % contre quelques traces de carbone pour BaO . Le catalyseur Co-Mg-Si devient noir après 24 h de fonctionnement (dépôt de coke).

Pour mieux comprendre l'évolution de l'activité catalytique avec la formation des dépôts carbonés, les catalyseurs ont été soumis à une montée descente sub-séquentielle de températures, tout en régulant le réacteur à des températures allant de 500 à 800°C (conditions sévères de travail d'un catalyseur) puis un retour par les mêmes points jusqu'à la température initiale (Figure 1).

La conversion de CH_4 , inférieure à 15 % à 500°C, monte *crescendo* avec la température jusqu'à 600°C pour l'ensemble des catalyseurs en suivant des chemins semblables. Par contre, les conversions commencent à régresser après 600 °C pour Co-Si et Co-Mg-Si et à partir de 700 °C dans le cas des systèmes Co-Sr-Si et Co-Ba-Si . Au delà de cette température, les quatre échantillons perdent toute activité.

Ces observations rangent le système non promu Co-Si et le catalyseur promu Co-Mg-Si [25] dans la catégorie des catalyseurs instables aux variations de température et révèlent une résistance au cokage pour Co-Sr-Si et Co-Ba-Si .

Dans le Tableau 2 est rapportée l'étude TPO des catalyseurs post-réaction en utilisant la calorimétrie à balayage couplée à la thermogravimétrie DSC-TG dans un flux O_2/He . Il vient que l'ajout basique BaO au système de référence Co-Si montre une résistance notable aux dépôts carbonés.

En effet, il apparaît que la gazéification du carbone dans le flux O_2/He donne lieu à deux pics exothermiques de dégagement de CO_2 , à 475°C fort probablement lié à l'encapsulation du cobalt et à 560°C (carbone déposé sur le support), dans le cas du catalyseur modifié par MgO et un seul pic de faible intensité pour SrO et à une température légèrement inférieure $\approx 436^\circ\text{C}$. Les résultats de l'analyse chimique du carbone appuient ses observations et révèlent une forte teneur de carbone sur Co-Mg-Si contre

uniquement quelques traces de carbone sur le catalyseur modifié par BaO (Co-Ba-Si). A noter que ces pics exothermiques ne sont pas mis en évidence sur les catalyseurs frais. Plusieurs auteurs [4, 6-9] ont montré que l'addition d'oxydes basiques inhibe la formation du coke à la surface du catalyseur.

Ces résultats indiquent que l'ajout basique ($Mg < Sr < Ba$) inhibe la formation de carbone à la surface du catalyseur (phase métallique Co et/ou support XO-SiO₂) et augmente, par voie de conséquence, sa durée de vie.

Tableau 2

Analyse chimique du carbone et étude TPO par DSC-TG

Catalyseur	C ^a (%)	ΔH^b (kJ/g)		Δm^c (%)
Co-Mg-Si	43.6	6.19 (475°C)	1.36 (560°C)	30.6
Co-Sr-Si	1.9	0.31 (435°C)		1.9
Co-Ba-Si	Traces	-		≈ 0

^a Carbone déterminé par analyse chimique.

^b Chaleur dégagée lors de la combustion du carbone.

^c Perte de masse déterminée par thermogravimétrie.

4. Conclusions

- Le système de base Co-Si et le catalyseur promu Co-Mg-Si sont rangés dans la catégorie des catalyseurs instables aux variations de température.
- La présence de l'ajout alcalino-terreux XO (X = Mg, Sr ou Ba) limite la perte d'activité du catalyseur de base Co/SiO₂ dans la séquence: Sans ajout << Mg < Sr < Ba.
- La stabilité des catalyseurs apparaît dépendre étroitement de la qualité de l'ajout X (basicité du support).

5. Références bibliographiques

- [1] A. Nandini, K.K. Pant, S.C. Dhingra, Appl. Catal. A: General. 308 (2006) 119.
- [2] M.M.V.M. Souza, D.A.G. Aranda, M. Schmal, J. Catal. 204 (2001) 498.
- [3] K.Takanabe, N. Nagaoka, K. Nariai, K. Aika, J. Catal. 232 (2005) 268.
- [4] V. Kroll, Thèse de Doctorat, Université Lyon I, 1996.
- [5] M.C. Bradford, M.A. Vannice, J.Catal. 173 (1998) 157.
- [6] S.M. Stagg- Williams, F.B. Noronha, G. Fendley, D.E. Resasco, J. Catal. 194 (2000) 240.
- [7] A.D. Bellarini, S.R. Miguel, E.L. Jablouski, O.A. Scelza, A.A. Castro, Catal. Today. 107 (2005) 481.
- [8] A. Djaidja, S. Libs, A. Kiennemann, A. Barama, Catal. Today. 113 (2006) 194.
- [9] K. Nagaoka, K. Seshan, K. Aika, J.A. Lercher, J. Catal. 197 (2001) 34.
- [10] J. Cuo, H. Lou, H. Zhao, D. Choi, X. Zheng, Appl. Catal. A: General. 273 (2004) 75.
- [11] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, Appl. Surf. Sci. 233 (2004) 58.
- [12] P. Ferrera-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, Appl. Catal. A: General. 170 (1998) 177.
- [13] J.A. Montoya, E. Romeo-Pascual, C. Gimón, P. Del Angel, A. Monzon, Catal. Today. 63 (2000) 71.
- [14] A.M. Gadalla, B. Bower, Chem. Eng. Sci. 43 (1988) 3044.
- [15] L. Wenying, F. Fie, X. Kechang, React. Kinet. Catal. Lett. 64 (1998) 381.
- [16] S. Boukais-El Koucha, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, O. Cherifi, J. Soc. Alger. Chim. 16 (2006) 21.
- [17] A. Guerrero-Ruiz, A. Sepulva-Escribano, I. Rodriguez-Ramos, Catal. Today. 21 (1994) 545.
- [18] O. Yamazaki, T. Nozaki, K. Omata, K. Fujimoto, Chem. Lett. (1991) p-1953.
- [19] Q. Zhuang, Y. Qin, L. Chang, Appl. Catal. 70 (1991) 1.
- [20] K.B. Mok, J.R.H. Ross, R.M. Sambrook, in: G. Poncelet et al. (Ed), Preparation of catalysts III, Elsevier, Amsterdam, 1982, p- 291.
- [21] J.S. Choi, K.I. Moon, Y.G. Kim, J.S. Lee, C.H. Trimm, Catal. Lett. 52 (1998) 43.
- [22] A.M. Maitra, I. Campbell, R.J. Tayler, Appl. Catal. 85 (1992) 27.
- [23] K. Aika, T. Moriyama, N. Takaaki, E. Iwamatsu, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986, p- 1210.
- [24] R. Bouarab, O. Cherifi, A. Auroux, Thermochemica Acta. 434 (2005) 69.
- [25] R. Bouarab, O. Akdim, A. Auroux, O. Cherifi, C. Mirodatos, Appl. Catal. A: General. 264 (2004) 161.
- [26] J.G. Choi, Catal. Lett. 35 (1995) 291.