

Nom : FERTOOUT Ep. ZEBENTOUT

Prénom : Radia Imane

Intitulé de la thèse :

*Caractérisations des systèmes Ni/ALM
(ALM = Al₂O₃-La₂O₃-MO, où M = Mg, Ca, Sr et Ba).
Application au reformage à sec du méthane*

Spécialité : Chimie

Option : Catalyse et environnement

المخلص

لاحظت محفزات النيكل القائمة على الأكسيد المختلط (Al₂O₃-La₂O₃) و المخدرة بالفلزات القلوية الترابية (Mg,Ca,Sr,Ba) تم إعدادها و دراستها بمختلف التقنيات الفيزيائية. ثم تم تطبيقها على الإصلاح الجاف لغاز الميثان.

أظهرت النتائج أن المواد الحافزة لديها أسطح محددة بين (82-127 m²/g). إضافة Mg, Ca, Sr إلى الأكسيد المختلط يقلل المساحة من 26,69 إلى 32,58% أما Ba بالعكس تزيد المساحة ب 11,5%.

إن نتائج DRX بينت وجود ثلاثي هيدروكسيد اللوثانوم و الألمنيوم (Al(OH)₃ و (La(OH)₃) و أكسي كربونات اللوثانوم (La₂O(CO₃)₂). هناك تشكيل ألومينات اللوثانوم LaAlO₃ ابتداء من 550°C و إضافة Ni, Mg, Ca, Sr, Ba يعطي كميات صغيرة من NiO-MgO, SrO-Al₂O₃, و MAI₂O₄. أكدت هذه المكونات من خلال نتائج TG-DTG. نتائج RTP H₂ لاحظت أن تخفيض النيكل السطحي كامل إلى 460°C و فيما يتعلق بالمراحل المكتشفة ب DRX و TG-DTG يتم انخفاضها إلى أعلى درجات الحرارة.

إن الإصلاح الجاف لغاز الميثان على محفزات النيكل القائمة على (Al₂O₃-La₂O₃) و المخدرة ب (Mg, Ca, Sr, Ba) تم تنفيذها على متوالياتين تارموديناميكية (100-750°C و 450-750°C) و متوالياتين حركيتين على 750°C خلال ساعة.

أظهرت النتائج التارموجيكية المتحصل عليها أن تفاعل المحفزات يختلف. الحافز NiAlSr لديه أفضل النشاط يليه NiAlCa و هذا يرجع إلى الطابع الأساسي لسترونسيوم و الكالسيوم على عكس المحفزات NiAlMg و NiAl التي تحمل نفس السلوك التحفيزي مع انخفاض معدل التحويل و الانتقائية. أكدت النتائج أيضا أن تحويل CO₂ يعرقله منافسة تشكيل أكسي كربونات اللوثانوم.

تم العثور على ترتيب نسبي لأنشطة جميع المحفزات: NiAlSr > NiAlCa ≈ NiAlMg ≈ NiAl > NiAlBa

في 750°C, الإنتاجية ل H₂ لا تتعدى 50% على جميع المحفزات و نسبة H₂/CO أقل من 0,7. الإنتقائية للغاز تتبع النظام الآتي:

NiAlSr > NiAlCa > NiAlBa > NiAlMg ≈ NiAl

كلمات البحث: النيكل - ألومينا - اللوثانوم - القلوية - إصلاح - الميثان - ثاني أكسيد الكربون

RESUME

Des catalyseurs au nickel déposés sur oxyde mixte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ dopés au alcalinoterreux (Mg, Ca, Sr et Ba) ont été synthétisés et caractérisés par différentes techniques physico-chimiques (BET N_2 , DRX, TG-DTG et RTP H_2). Ils sont ensuite appliqués au reformage à sec du méthane.

Les résultats obtenus ont montré que les catalyseurs possèdent des surfaces spécifiques comprises entre 82 et 127 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. L'ajout de Mg, Ca et Sr à l'oxyde mixte diminue la surface de 26,69 à 32,58%, par contre Ba l'augmente de l'ordre de 11,5%. La DRX a révélé la présence trihydroxyde de lanthane et d'alumine ($\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$) et de l'oxycarbonate de lanthane ($\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$). Il y a formation d'aluminate de lanthane (LaAlO_3) à partir de 550°C et l'ajout de Ni, Mg, Ca, Sr et Ba donne de petites quantités de MAl_2O_4 , NiO-MgO et $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$. Ces phases sont confirmées par les résultats de TG-DTG sous atmosphère oxydante ($\text{He} + \text{O}_2$) et réductrice ($\text{He}+\text{H}_2$). La RTP H_2 , a montré que la réduction du nickel superficiel est totale vers 460°C, quant aux phases détectées par DRX et TG-DTG elles se réduisent à plus hautes températures.

Le reformage à sec du méthane, sur des catalyseurs au nickel supportés sur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ promu avec des éléments alcalinoterreux (Mg, Ca, Sr et Ba) a été réalisé selon deux séquences thermodynamiques (de 100-750°C et de 450-750°C) et deux cinétiques à 750°C pendant 1 heure. Les résultats thermocinétiques obtenus ont montré que la réactivité de ces catalyseurs est différente. Le catalyseur NiALSr présente la meilleure activité suivi de NiALCa ceci est dû au caractère basique du strontium et calcium ; par contre les catalyseurs NiALMg et NiAL présente le même comportement catalytique avec des taux de conversions et sélectivités plus faibles. Les résultats ont aussi montré que la conversion du CO_2 était gênée par la compétition de la formation d'oxycarbonate de lanthane. Un ordre de classement relatif, ci-dessous, des activités a été trouvé pour l'ensemble des catalyseurs :

$\text{NiALSr} > \text{NiALCa} \approx \text{NiALMg} \approx \text{NiAL} > \text{NiALBa}$

A 750°C, la productivité en H_2 ne dépasse pas les 50% sur tous les catalyseurs avec rapport H_2/CO inférieur à 0,7. La sélectivité en syngaz suivait l'ordre suivant:

$\text{NiALSr} > \text{NiALCa} > \text{NiALBa} > \text{NiALMg} \approx \text{NiAL}$

Mots clés : Nickel – Alumine – Lanthane – Alcalinoterreux – reformage – méthane - dioxyde de carbone

ABSTRACT

Nickel catalysts deposited on mixed oxide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ doped with alkaline earth (Mg, Ca, Sr and Ba) was synthesized and characterized by different physico-chemical techniques (BET N_2 , XRD, TG-DTG and RTP H_2). Then they are applied to dry reforming of methane.

The results showed that the catalysts have surface area between 82 and 127 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. The addition of Mg, Ca and Sr in the mixed oxide decreases the surfaces from 26.69 to 32.58% by the Ba against increases in the order of 11.5%. The XRD results revealed the presence of trihydroxide of lanthanum and alumina ($\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$) and lanthanum oxycarbonate ($\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$). There are formations of lanthanum aluminate (LaAlO_3) from 550°C and the addition of Ni, Mg, Ca, Sr and Ba give small amounts of MAl_2O_4 , $\text{NiO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ and SrO . These phases are confirmed by TG-DTG analysis in an oxidizing atmosphere ($\text{He} + \text{O}_2$) and reducing ($\text{He} + \text{H}_2$). The TPR H_2 showed that reducing the total surface of nickel is about 460°C, as detected by XRD and TG-DTG phases they are reduced at higher temperatures.

The dry reforming of methane over nickel catalysts supported on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ promoted with alkaline earth elements (Mg, Ca, Sr and Ba) was performed in two thermodynamic sequences (of 100-750°C and 450-750°C) and two kinetics sequence at 750°C for 1 hour. The thermokinetic results showed that the reactivity of these catalysts is different. The NiALSr catalyst has the best activity monitoring NiALCa this is due to the basic character of strontium and calcium by the catalysts against NiALMg and NiAL has the same catalytic behavior with lower conversion rates and selectivity. The results also showed that the conversion of CO_2 was hampered by competition training oxycarbonate lanthanum. An order of relative ranking, below activities was found for all of the catalysts:

$\text{NiALSr} > \text{NiALCa} \approx \text{NiALMg} \approx \text{NiAl} > \text{NiALBa}$

At 750°C, productivity of H_2 does not exceed 50% of all catalysts with H_2/CO ratio of less than 0.7. The syngas selectivity followed the order:

$\text{NiALSr} > \text{NiALCa} > \text{NiALBa} > \text{NiALMg} \approx \text{NiAl}$

Keywords: Nickel - Alumina - Lanthanum – alkali earth - reforming – methane - Carbon dioxide

M^{me} Fertout-Zebentout Radia Imane, Laboratoire de Matériaux & Catalyse, BP 89 Université Djillali Liabes de Sidi Bel-Abbès