

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

SYNTHÈSE DE CATALYSEURS DE COBALT ET DE MAGNÉSIUM SUPPORTÉS SUR
DU NITRURE DE BORE POUR L'OXYDATION PARTIELLE DU MÉTHANE

OLIVIER POMBERT
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
DÉCEMBRE 2018

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

SYNTHÈSE DE CATALYSEURS DE COBALT ET DE MAGNÉSIUM SUPPORTÉS SUR
DU NITRURE DE BORE POUR L'OXYDATION PARTIELLE DU MÉTHANE

présenté par : POMBERT Olivier

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. HARVEY Jean-Philippe, Ph. D., président

M. PATIENCE Gregory S., Ph. D., membre et directeur de recherche

Mme BOFFITO Daria Camilla, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier le professeur Patience de m'avoir pris dans son équipe afin de réaliser ce travail.

Je dois également remercier les techniciens de Polytechnique, Martine Lamarche, Gino Robin, Sylvain Simard-Fleury, Yanik Landry-Ducharme et Sébastien Chénard, sans qui ce projet n'aurait simplement pas pu être réalisé.

Mon groupe de recherche fut également d'une aide essentielle, que ce soit pour des conseils ou simplement un moment d'écoute quand les résultats n'étaient pas encourageants. Merci !

Finalement, un merci spécial à ma copine Josianne, pour toute l'écoute et l'attention dans les moments plus difficiles.

RÉSUMÉ

Chaque année, les compagnies pétrolières brûlent des milliards de mètres cubes de gaz associé qui ne représentent pas une source de profits. Ces gaz quittent le liquide dans lequel ils sont dissous lors de l'extraction du pétrole ou du forage pour de nouveaux puits, dû à la différence de pression entre le puit où le pétrole est enfoui et la surface. Ce gaz ne représente qu'une faible partie du liquide extrait. Par conséquent, les coûts des installations de récupération ou de conversion excèdent les profits potentiels. L'option la plus simple : le brûler ou le relâcher, ce qui est pire puisque le méthane, principal composant des gaz associés, pose un problème encore plus élevé que le dioxyde de carbone au niveau de l'effet de serre.

Une méthode de récupération des gaz est leur conversion en produits liquides. Diverses technologies portent sur la conversion de ces gaz en méthanol, en diméthyléther ou en diesel propre, les liquides de Fischer-Tropsch. Ces technologies sont regroupées dans une catégorie appelée « Gas-to-Liquid ». Certaines de ces technologies sont bien développées. Shell exploite d'ailleurs la plus grosse raffinerie GtL au monde. Cependant, les coûts élevés des installations, compensés par les économies d'échelle, font en sorte qu'une production minimale de 20 000 barils par jour est requise afin d'être rentable. Malheureusement, les gaz associés provenant des forages de pétroles remplissent rarement cette condition. Afin de pallier à ce problème, le développement de micro-unités de raffinerie est mis de l'avant. Les coûts plus élevés de fabrications de petites unités sont compensés par un design minutieux et une économie d'échelle sur le nombre d'unités produites et non leur capacité. De telles unités, rentable pour des productions aussi faibles que 10 barils par jour, doivent être à la fine pointe de la technologie afin de ne requérir aucun opérateur et d'être le plus compacte possible.

La combinaison des réactions d'oxydation partielle du méthane et de Fischer-Tropsch répond au besoin de minimiser l'espace. Un tel design pose quelques problèmes techniques. La réaction FT nécessite une pression élevée afin d'obtenir un bon rendement de production de liquide. Cependant, de hautes pressions ne sont pas favorables d'un point de vue thermodynamique pour l'oxydation partielle, qui nécessite donc d'opérer à une température plus élevée. Il est nécessaire de développer des catalyseurs plus robustes résistant à la formation de coke, au frittage ou à la formation de points chauds par les réactions d'oxydation exothermiques. Le présent projet de maîtrise porte sur le développement d'un catalyseur pour la réaction d'oxydation partielle.

Le nitrure de bore a le potentiel pour être un bon support catalytique. Il résiste davantage à l'oxydation que le carbone, est chimiquement stable, a une bonne conductivité thermique et

peut-être synthétisé à partir de matériaux peu dispendieux. D'un autre côté, son interaction avec les métaux est faible, les phases actives, le cobalt dans le cas présent, risquent donc d'être enclines à s'agglomérer.

Le développement d'une nouvelle méthode de synthèse ne requérant qu'un seul mélange de produits pourrait contribuer à la synthèse d'une phase active enrobée dans le support, éliminant ainsi les problèmes de mobilité.

Des catalyseurs ont donc été préparés à partir d'urée, d'acide borique et de nitrates de cobalt et de magnésium. La synthèse est réalisée dans une atmosphère d'azote à 1000 °C, éliminant potentiellement le besoin d'une étape de calcination.

Des analyses de diffraction des rayons X, d'adsorption d'azote et d'imagerie par balayage électronique ont servi à caractériser les différents catalyseurs. L'activité de ceux-ci a été testée pour la réaction d'oxydation partielle à 800 °C et à 1 bar. La conversion du méthane atteint 40 % et la sélectivité de l'hydrogène approche 15 %, malgré l'utilisation d'une vitesse spatiale très élevée. Ces valeurs demeurent toutefois loin de l'équilibre thermodynamique pour laquelle la conversion du méthane et les sélectivités pour les composants du gaz de synthèse sont toutes supérieures à 90 %.

D'autres méthodes ont été utilisées afin de tenter d'améliorer les résultats, déposition du CO et du Mg par imprégnation et combinaison du catalyseur avec des fibres de FeCrAlloy, le tout sans succès majeur.

Plusieurs pistes de solution sont envisageables. L'ajout d'une étape de calcination ou de calcination/réduction semble la plus logique, toutefois d'autres modifications au niveau de la méthode de synthèse, dont l'optimisation de la quantité de cobalt ajoutée au mélange, sont aussi envisagées.

ABSTRACT

Each year, oil companies burn billions of cubic meter of associated gases unprofitable to them. The lower pressure at the surface, compared to the depths where oil is naturally stored, forces the gases out of solution. Their relatively low quantity compared to the liquid fraction makes it difficult to recover the costs of the recovery or conversion installations. Therefore, the easy and cheap option is to simply burn them, or worst, to release them directly to the atmosphere.

A method to make those gases profitable, is to convert them into liquids. Different technologies exist to do so and yield liquids such as methanol, dimethyl ether or clean diesel, the Fischer-Tropsch fuels. These technologies are part of the category called Gas-to-Liquid; some of which are well developed. Shell operates the biggest GtL refinery in the world. Unfortunately, the capital costs of these refineries, diminished by the scale economies, require a production of 20000 barrels a day to be profitable. Most of the oil well don't produce such big amounts of gases and another solution is required. This problem can be circumvented by developing micro-refinery units. Theirs higher costs of production in regard to the scale can be minimized by a careful design and scale economies on the amount of unit produced and not their size. To be profitable for small productions as low as 10 barrel a day, those units must be optimized so they don't require the presence of an operator and to be as small as possible.

Combining the methane partial oxidation reaction with the Fischer-Tropsch reaction in a single vessel allows to meet the size minimization needs. Some technical issues do arise from such a compromise. Fisher-Tropsch requires high pressures to yield a good quantity of liquids. These pressure are detrimental to the thermodynamics of the partial oxidation that needs to operate at higher temperatures to compensate this effect. Thus, it is necessary to develop some robust catalysts that can withstand the formation of coke, catalyst sintering and the presence of hot spots caused by the exothermic partial oxidation reaction. This master's project aims to develop a catalyst for the methane partial oxidation.

Boron nitride has the potential to be a good catalytic support. He is more resistant to oxidation than coke, is chemically stable, has a good thermal conductivity and can be synthesized from cheap materials. On the other hand, BN has a poor metal-support interaction leading to active phase agglomeration.

The development of a new synthesis method that only requires a product mixing step could contribute to the synthesis of an encapsulated active phase in the support, thus eliminating the mobility problem.

Some catalysts were prepared from urea, boric acid and cobalt and magnesium nitrates. The synthesis was carried over at 1000 °C, potentially eliminating the need to calcine the powders.

Analyses of X-ray diffraction, nitrogen adsorption and scanning electron imagery characterized the catalysts. Their activity toward partial oxidation was tested at 800 °C and 1 bar. Methane conversion approached 40 % and hydrogen selectivity was close to 15 %, even though very high space velocities were used.

Other methods, such as incipient wetness impregnation and a combination between FeCrAlloy fibers and catalyst powders, were made in an attempt to obtain better results. No major success was achieved.

Many optimization routes are possible. Adding a calcining or calcining/reducing step could likely be the best option. Other modifications in the synthesis method, such as optimizing the cobalt amount added to the precursor's mixture, are also considered.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	vi
TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES FIGURES	xii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xiv
LISTE DES ANNEXES	xv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Définitions	1
1.2 Mise en contexte	1
1.3 Définition du projet	3
1.3.1 Problématique	3
1.3.2 Objectif et hypothèses	5
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	6
2.1 La réaction d'oxydation partielle	6
2.2 Les catalyseurs	7
2.3 Catalyseurs d'oxydation partielle du méthane	8
2.3.1 Catalyseur à base de cobalt ou de nickel	9
2.3.2 Autres phases actives	10
2.4 Nitrure de bore	11
2.4.1 Propriétés	12
2.4.2 Synthèse	12
2.4.3 Catalyseur à base de BN et leur application	14
2.5 FeCrAlloy	15
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE	17

3.1	Réactifs	17
3.1.1	Synthèse des catalyseurs	17
3.1.2	Tests d'activité des catalyseurs	17
3.2	Synthèse des catalyseurs	18
3.2.1	Préparation des précurseurs	18
3.2.2	Préparation du BN	19
3.2.3	Purification	22
3.2.4	Synthèse des catalyseurs par imprégnation	23
3.2.5	FeCrAlloy	24
3.2.6	Catalyseurs préparés et nomenclature	24
3.3	Caractérisation	25
3.3.1	Structure cristalline	25
3.3.2	Aire de surface spécifique	25
3.3.3	Forme des particules	26
3.4	Calibrations	26
3.4.1	Contrôleurs de débit massique	26
3.4.2	Spectromètre de masse	26
3.5	Réaction d'oxydation partielle du méthane	27
3.5.1	Température	27
3.5.2	Ratio méthane/oxygène	27
3.5.3	Débits	27
3.5.4	Description du montage expérimental	27
CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION		30
4.1	Synthèse des catalyseurs	30
4.1.1	Rendement de la préparation des précurseurs	30
4.1.2	Rendement de la préparation des BN	31
4.2	Caractérisations	33
4.2.1	Cristaux	33
4.2.2	Aire de surface spécifique	38
4.2.3	Forme des particules	39
4.3	Activité catalytique	42
CHAPITRE 5 DIFFICULTÉS RENCONTRÉES		49
5.1	Choix des creusets	49
5.2	Synthèse par mélange unique	49

CHAPITRE 6 CONCLUSION	52
6.1 Synthèse des travaux	52
6.2 Limitations de la solution proposée	52
6.3 Améliorations futures	53
RÉFÉRENCES	55
ANNEXES	66

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	OPM : Conversion et sélectivité à 1 bar	4
Tableau 1.2	OPM : Conversion et sélectivité à 20 bar	4
Tableau 3.1	Concentrations des différents mélanges de gaz pour la calibration du MS.	17
Tableau 3.2	Recettes et nomenclature des BN et des catalyseurs de la méthode SMU.	24
Tableau 3.3	Recettes et nomenclature des catalyseurs de la méthode par imprégnation.	24
Tableau 3.4	Recettes et nomenclature des catalyseurs FeCrAlloy.	25
Tableau 4.1	Rendement de la formation du précurseur	30
Tableau 4.2	Rendement de la conversion des précurseurs en BN	31
Tableau 4.3	Rendement de la conversion des précurseurs SMU en BN.	32
Tableau 4.4	Taille moyenne des cristaux, approximés par l'équation de Scherrer.	33
Tableau 4.5	Aire de surface spécifique des catalyseurs SMU.	38
Tableau 4.6	Conversion du méthane.	44
Tableau 4.7	Conversion de l'oxygène.	45
Tableau 4.8	Sélectivité du monoxyde de carbone.	46
Tableau 4.9	Sélectivité de l'hydrogène.	47
Tableau B.1	Coefficients de calibration du MS.	69

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Les États-Unis vus de l'espace, la nuit.	3
Figure 2.1	Schéma de la molécule de BN	12
Figure 2.2	Feuille de FeCrAlloy	16
Figure 3.1	Préparation du précurseur de BN	20
Figure 3.2	Préparation du précurseur de CoBN	20
Figure 3.3	Préparation du précurseur de CoMgBN	21
Figure 3.4	Montage expérimental pour la synthèse du BN.	21
Figure 3.5	Réacteur de synthèse du BN.	22
Figure 3.6	Solutions pour l'imprégnation du BN.	23
Figure 3.7	Montage expérimental pour l'oxydation partielle du méthane.	28
Figure 3.8	Réacteur d'oxydation partielle.	29
Figure 4.1	Catalyseurs produits par la méthode imprégnation.	32
Figure 4.2	Catalyseurs produits lors de l'ajout de FeCrAlloy.	33
Figure 4.3	Patron XRD du BN1-1.	35
Figure 4.4	Patron XRD du BN1-2.	35
Figure 4.5	Patron XRD du CoBN1-1.	36
Figure 4.6	Patron XRD du CoBN1-2.	37
Figure 4.7	Patron XRD du CoMgBN1-1.	37
Figure 4.8	Patron XRD du CoMgBN1-2.	38
Figure 4.9	Image MEB du BN1-2 avant/après l'oxydation partielle du méthane.	40
Figure 4.10	Image MEB du CoBN1-2 avant/après l'oxydation partielle du méthane.	41
Figure 4.11	Image MEB du CoMgBN1-2 avant/après l'oxydation partielle du méthane.	42
Figure 4.12	OPM : Test blanc	43
Figure 4.13	Avant/Après la réaction pour le BN1-1, le CoBN1-2 et le CoMgBN1-2.	48
Figure 5.1	Analyse XRD du premier test pour la méthode SMU.	50
Figure 5.2	Analyse XRD de CoMgBN, méthode SMU avec 0.05 parts de cobalt et magnésium.	51
Figure A.1	Calibration MFC - Argon/Oxygène	66
Figure A.2	Calibration MFC - Méthane	67
Figure A.3	Calibration MFC - Argon	68
Figure C.1	Résultat XRD des BN.	70
Figure C.2	Résultat XRD des CoBN.	71

Figure C.3	Résultat XRD des CoMgBN.	72
------------	----------------------------------	----

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

BN	Nitride de bore (« Boron Nitride »)
FT	Fischer-Tropsch
GtL	« Gas-to-Liquids »
OPM	Oxidation Partielle du Méthane
RA	Reformage Autothermique
RS	Reformage à la Vapeur
RV	Reformage Sec
SMU	Synthèse par Mélange Unique
TAPN	Température Ambiante et Pression Normale
UMR	Unité de Micro-Raffinerie

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	DROITES DE CALIBRATION DES MFC	66
Annexe B	CALCUL DES FACTEURS DE CALIBRATION DU MS	69
Annexe C	RÉSULTATS XRD	70
Annexe D	BILANS DE MASSE	73
Annexe E	INCERTITUDES	74
Annexe F	MÉTHODE PAR IMPRÉGNATION - CALCUL DE LA CONCEN- TRATION DES SOLUTIONS	75

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Définitions

Gaz associés : L'ensemble des gaz présents avec le pétrole brut dans les réservoirs.

Gaz de synthèse : Mélange d'hydrogène (H_2) et de monoxyde de carbone (CO).

Précurseur du nitrure de bore : Produit obtenu lors de la première étape de la synthèse du nitrure de bore.

Coke : Dépôt de carbone formé sur une surface par différentes réactions, par exemple la réaction de Boudouard ou la décomposition du méthane (Éq. 2.5 et Éq. 2.6). Sa structure est amorphe, mais peut contenir de faibles quantités de produit cristallin.

Conversion : Elle sert à quantifier l'avancement de la réaction. On la calcule en divisant le nombre de moles du produit en question (méthane, par exemple) consommé par les réactions par le nombre de moles total disponible (alimenté). Elle est généralement présentée sous forme de pourcentage.

Sélectivité : Elle sert à préciser la quantité de produit désiré formée en fonction de la quantité de réactif (limitant) consommée.

Rendement : La quantité de produit formée comparativement à la quantité maximale possible. On le calcule en multipliant la conversion et la sélectivité. Puisque la réelle quantité maximale est définie par l'équilibre thermodynamique, le rendement peut être normalisé en divisant par le rendement maximal à l'équilibre. Dans ce projet, sa définition est adaptée dans le cas de la production de catalyseurs, où elle représente la masse recueillie divisée par la masse de produit initial.

Activité : Définition globale combinant la conversion et la sélectivité d'un catalyseur pour les produits d'intérêts dans un système réactionnel.

Durabilité : La durée pour laquelle un catalyseur peut opérer sans que son activité diminue ou pour une faible diminution de celle-ci.

1.2 Mise en contexte

La Banque Mondiale estime à 141 milliards de mètres cubes la quantité de gaz naturel torchée en 2017. Cette valeur représente, pour une première année, une diminution de la quantité de gaz ainsi brûlé annuellement, valeur qui était en hausse depuis 2010 [1]. Tout porte à

croire que les efforts de l'organisme dans son objectif « Zero Routine Flaring by 2030 » commencent à porter fruit. Il reste cependant encore beaucoup de travail avant d'atteindre le zéro, la quantité de gaz torchée par les pétrolières demeure énorme.

Les puits de pétrole contiennent une fraction de gaz, les gaz associés. Ceux-ci sont soit libres dans le puit ou dissous dans le pétrole selon les conditions de température et de pression. Lors de l'extraction, la pression exercée sur le pétrole diminue et les gaz dissous sont libérés. Le mélange contient des hydrocarbures légers, C_1 à C_5 , de la vapeur d'eau H_2O , du sulfure d'hydrogène H_2S , du dioxyde de carbone CO_2 et de l'azote N_2 .

Par définition, un puit de pétrole a un faible ratio gaz/liquide, la quantité totale de gaz produite n'est donc pas très élevée. Cela entraîne plusieurs contraintes technico-économiques qui en freinent l'exploitation. Les coûts élevés des infrastructures, telles que les gazoducs, et le manque de financement en sont des exemples [2]. Il est donc plus rentable pour les pétrolières de simplement les brûler. Cela représente une immense quantité de CO_2 relâchée chaque année, soit 350 millions de tonnes, et une perte énergétique plus grande que la consommation électrique totale du continent africain [3].

Une solution à ce problème est l'application de la technologie « Gas-to-Liquids » (GtL) afin de convertir les gaz associés en hydrocarbure liquide (C_{5+}). Plusieurs technologies GtL combinent différentes méthodes afin de convertir les gaz associés en produit liquide. La conversion du méthane est couramment réalisée par Oxydation Partielle du Méthane (OPM), Reformage à la Vapeur (RV), Reformage Sec (RS) ou Reformage Autothermique (RA), qui combine l'OPM et une méthode de reformage afin que le réacteur ait un bilan énergétique nul. Les différents produits liquides formés incluent entre autres le méthanol, les liquides de la réaction Fischer-Tropsch (FT) ou du diméthyléther [4–6].

L'avantage de la technologie est la production d'un « pétrole » exempt des impuretés qui y sont généralement associées (souffre, azote et composés aromatiques) [7]. Shell possède la plus grosse raffinerie GtL au monde. La compagnie a d'ailleurs investi plus d'un milliard de dollars dans le développement de la technologie GtL. L'application de la technologie développée par Shell aux volumes de gaz présents dans les puits de pétrole ne serait pas réaliste. L'installation d'une telle unité est théoriquement rentable, avec un prix de vente comparable au prix du pétrole conventionnel, à partir d'une production journalière de 20 000 bbl [8].

Le développement d'une unité de micro-raffinerie (UMR), de capacité inférieure à 100 bbl par jour, permettrait de traiter le gaz naturel émis lors de l'extraction du pétrole ou durant la période de test des nouveaux forages. Afin d'être rentables, ces unités doivent pouvoir être opérées à distance et être produites en grande quantité pour récupérer les économies d'échelle perdues par la petite taille des unités individuelles [9].

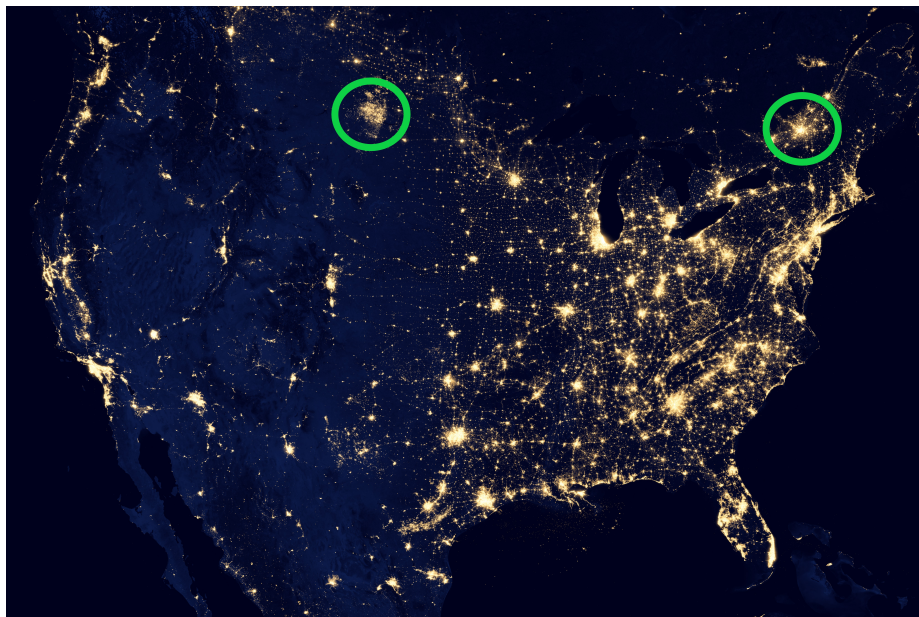


Figure 1.1 Les États-Unis vus de l'espace, la nuit.

La zone identifiée à droite représente la lumière émise par la grande région de Montréal et, celle à gauche, la lumière émise par le torchage au Dakota du Nord. https://eoimages.gsfc.nasa.gov/images/imagerecords/79000/79800/dnb_united_states_lrg.jpg

Une UMR nécessite l'utilisation de compromis sur l'espace requise pour les différents composants du procédé. Cela peut être réalisé en combinant, dans un seul réacteur, la formation de gaz de synthèse par OPM et sa conversion en liquide par FT. Les avantages de la réaction OPM sont qu'elle fournit le ratio H_2/CO de 2 idéal pour FT et est exothermique, contrairement aux réactions de reformage. Un plus grand rendement en produits liquides est ainsi obtenu [10].

1.3 Définition du projet

1.3.1 Problématique

Professeur Patience et son groupe de recherche travaillent sur le développement d'une UMR afin d'offrir une solution au problème du torchage des gaz associés. L'unité de raffinage devra convertir les gaz associés en liquide FT. Pour y parvenir, la réaction OPM sera couplée avec FT dans un seul réacteur.

La réaction FT doit être opérée dans une plage entre 200 et 300 °C et elle requiert une pression élevée, environ 20 bar, afin d'accélérer la réaction et de favoriser la formation d'hydrocarbures ayant de plus longues chaînes de carbone. Il est donc nécessaire que la réaction d'OPM puisse

être réalisée dans des conditions de pression similaire. Cependant, la thermodynamique de la réaction est moins favorable dans de telles conditions, il est donc nécessaire de travailler à des températures plus élevées afin de compenser cet effet (Tableaux 1.1 et 1.2).

Tableau 1.1 OPM : Conversion et sélectivité à 1 bar

Température (K)	800	900	1000	1100	1200
Conversion (%)	47	70	88	96	99
Sélectivité CO (%)	39	88	94	99	100
Sélectivité H ₂ (%)	74	89	96	99	100

Tableau 1.2 OPM : Conversion et sélectivité à 20 bar

Température (K)	800	900	1000	1100	1200
Conversion (%)	31	39	52	68	82
Sélectivité CO (%)	10	33	63	84	94
Sélectivité H ₂ (%)	34	53	72	84	91

Ces données proviennent de simulations à l'aide du logiciel Aspen plus. Elles ont été obtenue en utilisant un réacteur « à l'équilibre », elles représentent donc les valeurs d'équilibre thermodynamique. Uniquement les principaux gaz (CH₄, O₂, CO, CO₂, H₂ et H₂O) ont été inclus dans la simulation et l'alimentation à été ajustée pour obtenir un ratio CH₄/O₂ de 2 en utilisant de l'air (O₂ et N₂) comme source d'oxygène.

Les températures élevées causent souvent des problèmes pour la stabilité des catalyseurs (mobilité de la phase active, oxydation, frittage (« sintering »), ...). Les pressions élevées favorisent la formation de coke par la réaction de Boudouard. En effet, la constante d'équilibre représente le ratio entre la concentration des produits et celle des réactifs auxquelles leur coefficient stœchiométrique est appliqué comme exposant. Une augmentation de la pression augmente la concentration des produits gazeux. Le carré appliqué au CO (Équation 2.5) amplifie cet effet et l'équilibre est déplacé vers le CO₂ et le coke.

Un des problèmes majeurs avec l'utilisation d'un lit catalytique fixe pour des réactions exothermiques est la formation de zones chaudes, « hot spots », à la surface du catalyseur. Les supports les plus communs (SiO₂ et Al₂O₃) ont une faible conductivité thermique (1.4 et 18 W/mK) limitant leur capacité à évacuer l'énergie libérée à leur surface.

Le présent projet porte sur le développement d'un catalyseur pour la réaction OPM. Le catalyseur devra être stable à de hautes températures et résister à la formation de coke.

1.3.2 Objectif et hypothèses

L'objectif de ce projet est de synthétiser un catalyseur de cobalt supporté sur du nitrure de bore pouvant être utilisé pour la réaction d'oxydation partielle du méthane sur une longue période et ayant la capacité d'être régénéré si la formation de coke est telle qu'elle en cause la désactivation.

Les tâches liées à cet objectif sont :

1. Synthétiser un catalyseur de cobalt sur du nitrure de bore (BN) ;
2. Caractériser le catalyseur (cristallinité et aire de surface spécifique) ;
3. Tester l'activité du catalyseur pour l'oxydation partielle du méthane.

Les tests d'activité sont réalisés à 1 bar.

Les hypothèses ayant mené aux objectifs sont :

1. Le BN est chimiquement stable à de hautes températures.
2. Le BN est plus stable que le carbone à l'égard de son oxydation. Dans un contexte où il est probable qu'il soit exposé à la formation de coke, cela lui permettra d'être régénéré [11].
3. Le BN possède une bonne conductivité thermique (30 W/mK), il sera donc moins sujet à la formation de zones chaudes dans le lit catalytique fixe.

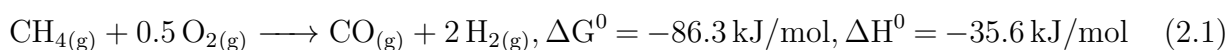
Le nitrure de bore est chimiquement inerte, il n'est donc pas considéré qu'il puisse être actif pour la réaction, même si ce n'est pas impossible. Il sera plutôt utilisé comme support dans le catalyseur. La phase active choisie est le cobalt et le magnésium agira, dans certains cas, à titre de promoteur.

Une méthode classique pour le dépôt de phase active sur le support est la méthode par imprégnation, « incipient wetness impregnation ». Puisque la faible interaction entre le BN et les métaux risque d'augmenter la mobilité de la phase active sur sa surface et causer son agglomération [12, 13], une méthode de synthèse par mélange unique (SMU), « one-pot », a été choisie afin de tenter d'enrober les particules de phases actives de BN.

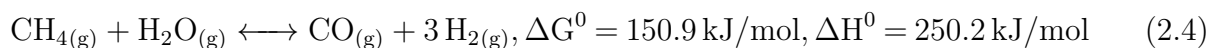
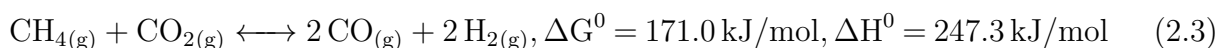
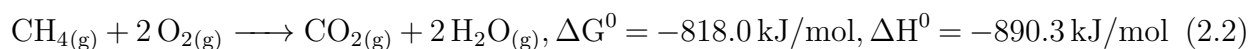
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 La réaction d'oxydation partielle

L'utilisation de la réaction d'oxydation partielle (Éq. 2.1) est proposée pour la première fois en 1929 par H. Liander dans l'optique de synthétiser du gaz de synthèse, jusqu'alors principalement formé à partir de la réaction du reformage à la vapeur [14].



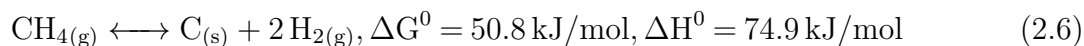
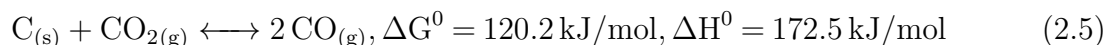
En théorie, il serait possible de convertir du CH_4 et du O_2 en gaz de synthèse. En pratique, une certaine quantité de CO_2 et de H_2O se retrouvent dans le mélange, alors qu'ils sont normalement des produits de combustion complète. Prettre et coll. proposent en 1946 une combinaison de réactions qui correspond davantage à ce qui est retrouvé en pratique [15]. Les Équations 2.2 à 2.4 démontrent le cheminement proposé. Le méthane subirait initialement une combustion complète (Éq. 2.2), puis les réactions de reformage à partir des produits de la combustion, soit le reformage sec (Éq. 2.3) et le reformage à la vapeur (Éq. 2.4).



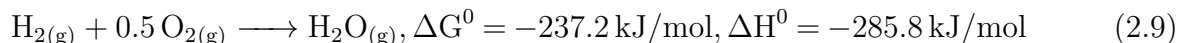
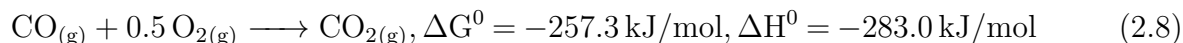
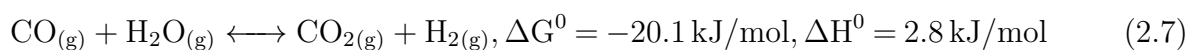
Il n'a pas encore été prouvé que la réaction directe est impossible, mais il semblerait qu'il soit improbable que la combinaison combustion complète/reformage puisse être complètement évitée.

De plus, une certaine formation de coke est causée par la réaction de Boudouard (Éq. 2.5)

ou la décomposition du méthane (Éq. 2.6).



Plusieurs autres réactions peuvent être impliquées, telles que le « water gas shift » (Éq. 2.7) ou les réactions d'oxydation du H_2 et du CO (Éq. 2.8 et 2.9).



Les valeurs d'énergie libre de Gibbs et autres valeurs thermodynamiques présentées dans ce travail ont été obtenues du logiciel FACTSAGE. Bien que l'eau soit produite sous forme de vapeur aux températures typiques de ces réactions, l'énergie libre de Gibbs de référence des réactions est calculée à 298 K et l'eau est par conséquent considérée liquide.

L'oxydation partielle possède plusieurs avantages vis-à-vis les réactions de reformage pour son utilisation dans une UMR. C'est la seule des trois réactions qui est exothermique. Elle ne nécessite donc pas d'apport énergétique au niveau du réacteur et pourrait générer de l'énergie pouvant être récupérée. De plus, elle a le potentiel de fournir un gaz de synthèse ayant un ratio H_2 / CO de 2, idéal pour la réaction de Fischer-Tropsch.

2.2 Les catalyseurs

Un catalyseur est un produit qui accélère une réaction sans être consommé par celle-ci. Il peut être homogène s'il est dans la même phase que la réaction, ajout d'acide sulfurique à une réaction en phase liquide, ou hétérogène lorsque les phases diffèrent (utilisation de poudre pour une réaction en phase gazeuse) comme dans le cas présent. Un catalyseur ne change pas les conditions thermodynamiques d'équilibre chimique, il ne fait qu'accélérer une ou plusieurs réactions d'un système réactionnel afin d'arriver à cet équilibre plus rapidement et, ainsi, améliore possiblement la sélectivité pour certains produits. Dans le cas d'un catalyseur

hétérogène, sa surface offre la possibilité aux molécules d'emprunter un mécanisme réactionnel différent ayant une énergie d'activation plus faible.

Les différents composants d'un catalyseur solide sont :

1. Le support
2. La ou les phase(s) active(s)
3. Le (s) promoteur (s)

Le support donne la structure au catalyseur. La phase active est dispersée sur sa surface afin d'obtenir de plus petites particules et d'augmenter la surface de contact totale de celui-ci. Il existe une grande variété de support. Les oxydes (Al_2O_3 , SiO_2 , ...) forment une catégorie qui est fréquemment rencontrée.

La phase active consiste en le produit catalysant la réaction. On retrouve souvent des métaux comme phase active, mais certains oxydes et sulfures sont également utilisés.

Le promoteur modifie certaines propriétés d'un catalyseur, par exemple sa résistance à la formation de coke ou son activité, sans nécessairement être actif par lui-même. La formation de coke sur les catalyseur contenant de l'alumine est associée aux sites acides de Bronsted présents sur sa surface. L'ajout de potassium neutralise ces sites et, par conséquent, diminue la formation de coke sur le catalyseur [16].

2.3 Catalyseurs d'oxydation partielle du méthane

La base de données Web of Science (WoS) répertorie plus de 5800 articles portant sur la conversion catalytique du gaz naturel en gaz de synthèse par oxydation partielle, reformage sec ou à la vapeur, dans les 10 dernières années seulement. De plus, malgré l'utilisation de termes liés à l'oxydation partielle, un très grand nombre d'articles trouvés par WoS porte sur le reformage sec. Bien que celui-ci ait un intérêt limité dans le cadre de la présente recherche, puisque le ratio H_2 / CO typique n'est pas adéquat pour la réaction de Fischer-Tropsch, le fait de produire du gaz de synthèse en utilisant du dioxyde de carbone est très intéressant d'un point de vue environnemental et reçoit beaucoup d'attention de la part de la communauté scientifique.

Une revue de littérature recensant les différents catalyseurs pour l'oxydation partielle, publiée en 2008, démontre qu'il y avait un fort intérêt pour les catalyseurs à base de cobalt et de nickel. Les autres phases actives utilisées comprenaient principalement l'iridium, le palladium,

le platine, le rhodium et le ruthénium [17]. 10 ans plus tard, les catalyseurs à base de cobalt et de nickel sont toujours le centre de l'attention dans le domaine de l'oxydation partielle, bien que les autres métaux mentionnés suscitent encore un certain intérêt. Les deux prochaines sous-sections contiennent un résumé des résultats obtenus pour différents catalyseurs d'OPM.

2.3.1 Catalyseur à base de cobalt ou de nickel

Dedov et coll. ont utilisé un catalyseur de $\text{NdCaCoO}_{3.96}$ qui s'est avéré être stable sur une période d'au moins 140h. Ils ont obtenu une conversion du méthane supérieure à 90 % et des sélectivités pour le CO et le H_2 dans le même ordre de grandeur, en utilisant une plage de température entre 800 et 900 °C [18]. Le même groupe a également travaillé sur une formulation semblable en utilisant différents ratios entre le cobalt et le nickel. L'utilisation du nickel offre une meilleure activité, mais aussi une résistance au carbone plus faible. Une combinaison $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ offre le compromis idéal entre activité et stabilité [19].

Moral et coll. ont également obtenu des résultats près des valeurs à l'équilibre en testant différentes combinaisons entre le cobalt et les composants du support, soit de l'alumine et de l'oxyde de magnésium. Le catalyseur est demeuré stable sur une durée de plus de 3 heures à 800 °C [20].

Un mélange de cobalt, nickel et ruthénium s'est avéré être la meilleure des options lorsque comparé avec les différentes combinaisons possibles de ces trois métaux déposés sur de la cordiérite. Une conversion de plus de 98 % et des sélectivités supérieures à 93 % à 850 °C ont été atteintes [21]. Les mêmes auteurs ont travaillé avec un catalyseur à base de molybdène utilisant différentes combinaisons entre Co et Ni. Le catalyseur combinant les deux phases s'est avéré être le plus actif et le plus stable vis-à-vis la déposition de carbone. L'ajout de ruthénium a eu un effet mineur sur les résultats [22].

L'utilisation de la structure pérovskite reçoit beaucoup d'attention. $\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ produit un gaz de synthèse ayant un ratio H_2/CO de 2, à 800 °C, lorsque pré-réduit à l'aide d'hydrogène. La réduction modifie la structure du catalyseur et le catalyseur devient un mélange de nickel et de cobalt supporté sur du La_2O_3 . Le ratio est plus faible si le catalyseur n'est pas réduit et demeure sous sa forme perovskite. Le catalyseur est demeuré stable sur une période d'au moins 24 h [23]. Un catalyseur de même type, $\text{LaGa}_{0.65}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_3$, a également démontré une grande stabilité sur une période de 210 h. Il a fourni une conversion de plus de 90 % et des sélectivités de plus de 95 % à 900 °C [24]. Une modification de la synthèse de LaNiO_3 à l'aide d'un gabarit de SBA-15 augmente sa conversion de 14 % [25]. La coprécipitation d'oxyde de cérium avec le La_xNiO_y accroît la stabilité en inhibant la formation de carbone [26].

L'ajout d'oxyde de cérium augmente la résistance à la formation de carbone par sa capacité de stockage de l'oxygène. L'ajout de gadolinium avec l'oxyde de cérium à un catalyseur de nickel et de rhénium supporté sur de l'alumine [27] et l'ajout de l'oxyde uniquement à des catalyseurs de nickel et de palladium tous deux également supporté par de l'alumine [28] a, dans les deux cas, augmenté la durabilité. Rodrigues et coll. a également observé que le méthane réagit en deux étapes distinctes sur le nickel (oxydation puis reformage), alors que tout semble se produire simultanément sur le palladium [28].

L'ajout d'ytterbium à un catalyseur de nickel supporté sur de l'alumine en améliore quelques aspects. L'ytterbium augmente la dispersion du nickel et prévient la croissance de ses particules en augmentant son interaction avec l'alumine. Il stabilise également le catalyseur contre la formation de coke en diminuant son acidité. À 800 °C, la conversion du méthane est de 98 % et les sélectivités du CO et du H₂ sont respectivement de 98 et 83 % [29].

Évidemment, la taille des particules a une importance capitale. La surface de plusieurs petites particules est plus grande que celle d'une seule grosse particule de même volume. Une plus grande surface entraîne un plus grand nombre de sites actifs disponibles pour la réaction, influençant l'activité du catalyseur. Une conversion de 95 % et des sélectivités de 98 % (CO) et 93 % (H₂) sont obtenus à l'aide d'une céramique nanofibreuse préparée par électrofilage sur laquelle des nanoparticules de nickel sont déposées. Ce catalyseur obtient ces résultats, malgré l'utilisation d'une vitesse spatiale plus élevée que celles utilisées pour les catalyseurs conventionnels [30]. Une structure de silice 3D en « nid d'abeille » avec un revêtement d'oxyde de zirconium a été préparée par la méthode sol-gel. Des nanoparticules de nickel ont été déposées par la méthode d'imprégnation. Cette structure réduit le frittage du catalyseur et augmente sa résistance à la formation de coke. Une conversion un peu supérieure à 90 % et une sélectivité d'environ 85 % pour l'hydrogène et 60 % pour le monoxyde de carbone sont ainsi obtenues [31]. Finalement, le solvant utilisé dans la méthode sol-gel influence la dispersion de la phase active. Le nickel est mieux dispersé sur un support de silice lorsqu'un alkanol est utilisé [32].

2.3.2 Autres phases actives

Bien qu'une grande majorité des catalyseurs d'OPM récents utilise du nickel ou, dans une moindre mesure, de cobalt comme phase active, on retrouve dans la littérature quelques autres métaux actifs pour cette réaction.

La structure pérovskite a été utilisée en combinaison avec du chrome et du ruthénium sous la forme LaCr_{0.85}Ru_{0.15}O₃. Il est cependant difficile de comparer ce catalyseur, puisqu'il a été étudié dans une plage de vitesse spatiale élevée avec une faible conversion du méthane [33].

L'activité du platine sur un mélange d'oxyde de magnésium et d'aluminium peut être stabilisée en adaptant la méthode de synthèse du support. La préparation par co-précipitation donne un catalyseur qui se désactive graduellement avec la formation de coke. En le préparant par hydrolyse solvothermale, celui-ci est stable sur une période de 500 h et aucun coke ne peut être détecté. Sa conversion est de 99 % et la sélectivité est de 96 % pour le CO tout en produisant du gaz de synthèse dans un ratio H_2/CO de 1.9 [34].

Les différentes structures, granule et mousse, d'une céramique de $CeO_2 + ZrO_2 + MgO$ sont comparées en utilisant des vitesses spatiales élevées et une phase active de rhodium. La forme granule se désactive lorsque l'écoulement passe en régime transitoire, alors que la mousse demeure stable. Le catalyseur est stable sur une période de 2000 h, l'activité ne diminuant que très peu (perte de moins de 2 % de conversion) [35]. Une étude théorique à été réalisée afin de déterminer si une différence d'activité existe entre deux phases de l'oxyde de titane, rutile et anatase, utilisées comme support pour le rhodium. Les auteurs ont conclu que l'anatase augmenterait la résistance du catalyseur au carbone et exhiberait une activité plus élevée pour la production de gaz de synthèse [36]. Du rhodium noir a été couvert de BN par une déposition de vapeur chimique. L'ajout d'une couche partielle de nitrure de bore réduit l'agglomération du carbone, évitant ainsi la désactivation du catalyseur. Celui-ci semble toutefois perdre une bonne partie de son activité au profit d'une capacité à absorber de l'oxygène [37]. L'ajout d'une couche de nitrure de bore en surface du catalyseur diminue le nombre de sites actifs disponibles, la méthode de déposition de vapeur chimique pourrait être plus efficace si le rhodium était déposé en même temps que le BN. De plus petites particules de phases actives pourraient ainsi être produites afin de compenser la perte de sites actifs.

Différentes phases actives (Rh, Pt et Pd) ajoutées sur un catalyseur de gallium sur oxyde de titane ont été comparées, en parallèle avec l'ajout de silice. Tous les catalyseurs contenant de la silice ont une activité supérieure à la version sans silice. La meilleure activité est obtenue avec le rhodium qui a une conversion de 89 % à 750 °C [38].

2.4 Nitrure de bore

Le nitrure de bore (Figure 2.1) est un composé qui ressemble énormément au carbone. On peut le retrouver sous les mêmes formes (BN hexagonal/graphite, BN cubique/diamant ...) et ils possèdent plusieurs caractéristiques communes (comme une bonne lubricité, une faible mouillabilité, une bonne conduction thermique, etc.).

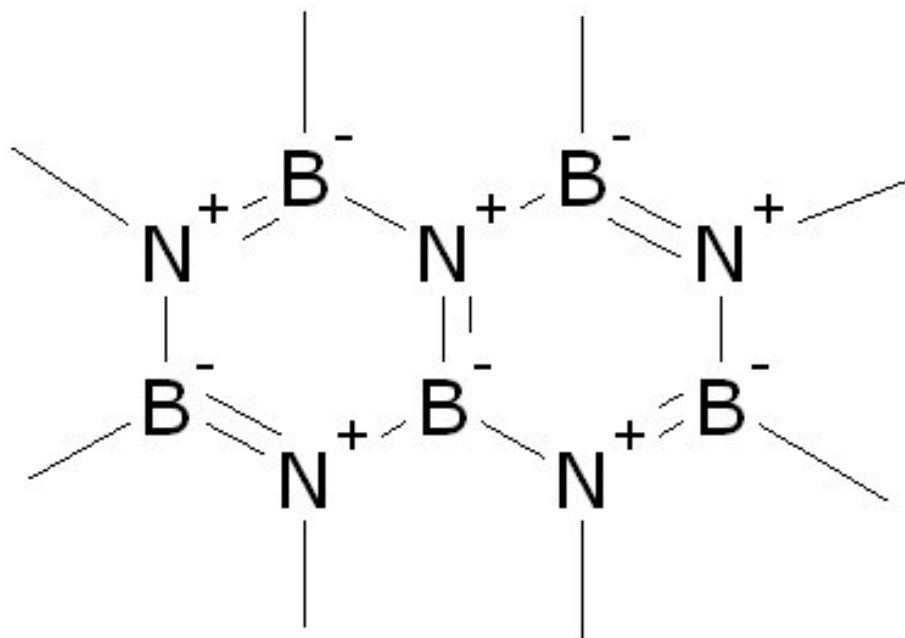


Figure 2.1 Schéma de la molécule de BN

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/6a/Boron_nitride.jpg?uselang=fr

2.4.1 Propriétés

Le nitrure de bore possède plusieurs propriétés intéressantes qui laissent présager qu'il peut être un bon support catalytique. Il possède une conductivité thermique élevée de l'ordre de 15-20 W/mK à 1000 °C, alors que la conductivité de l'alumine est de 6.2 W/mK à cette température. Cela diminue les risques de formations de zones chauds dans le lit catalytique, ce qui s'avère très utile pour la réaction exothermique d'oxydation partielle. Il est chimiquement et thermiquement stable, même à haute température ou face à l'oxydation (formant une couche de passivation), ce qui laisse présager qu'il sera peu sujet à la désactivation pendant la réaction. De plus, il est plus résistant que le carbone face à l'oxydation, ce qui lui permettra d'être régénéré en cas de formation de coke durant la réaction. Ces propriétés sont les plus intéressantes pour son application comme support catalytique, bien qu'il en possède beaucoup d'autres lui conférant de multiples usages [11, 39–42].

2.4.2 Synthèse

Il existe diverses façons de synthétiser le nitrure de bore, les plus communes sont les suivantes :

1. Dépôt chimique en phase vapeur
2. Formation carbothermique

3. Méthode O'Connor

Il existe également plusieurs de méthodes de synthèse spécifiques au BN 2D. Il y a aussi la méthode solvothermale, dont la méthode hydrothermale fait partie. Puisqu'elle nécessite de travailler à de hautes pressions afin de maintenir le solvant liquide à de hautes températures, elle n'a tout simplement pas été considérée.

Dépôt chimique en phase vapeur

Lors du dépôt chimique en phase vapeur, les vapeurs d'un ou plusieurs précurseurs sont projetées sur une surface afin de former un revêtement. Le (s) précurseur (s) réagit dans la vapeur ou sur la surface pour former le produit désiré. Les impuretés et sous-produits sont emportés dans le courant gazeux. Cette méthode requiert généralement des températures élevées et l'utilisation de solvants dispendieux. De plus, elle est employée principalement pour la synthèse de BN 2D.

On retrouve plusieurs combinaisons de précurseurs :

- BF_3 ou BCl_3 et NH_3 [43–46];
- le borazane (BH_3NH_3), la borazine ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) ou le trichloroborazine ($\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$) [47–49];
- B_2O_2 et NH_3 [50]

Cette liste ne contient que quelques exemples de précurseurs possibles. Plusieurs composés contenant du carbone et de l'oxygène peuvent également être utilisés. Ils constituent toutefois un risque supplémentaire de retrouver des impuretés dans le nitrure de bore.

Formation carbothermique

La formation carbothermique, ou réduction carbothermique, consiste à réduire un composé à l'aide de carbone. Cette réaction nécessite souvent des températures élevées, de l'ordre de 1400 à 1500 °C dans les études mentionnées. La réaction est thermodynamiquement favorable ($\Delta G \leq 0$) à des température supérieure à 1035 °C (FACTSAGE). Cette méthode n'est pas la plus commune, peu de recherches ont été faite à ce sujet, les articles publiés proviennent majoritairement du même auteur [51–54].

La réaction débute généralement avec un mélange de trioxyde de bore et de carbone. Le tout est chauffé dans une atmosphère d'azote. L'ajout d'une fraction de carbure de bore au mélange n'accélère pas la réaction, indiquant qu'il n'est vraisemblablement pas un intermédiaire de la réaction, mais bien un coproduit. L'utilisation d'oxyde de composés de la famille des alcalino-

terreux augmente la taille des grains de BN et réduit la quantité de carbure produite. Les carbonates de la famille des métaux alcalins ont également un effet positif sur la taille et la quantité de BN produit.

La méthode est intéressante, mais doit être réalisée à des températures très élevées. La coproduction de carbure en diminue également l'intérêt.

Méthode O'Connor

Cette méthode porte le nom du premier chercheur à mentionner la possibilité de former du BN en mélangeant des précurseurs d'azote et de bore et en les chauffant à plus de 500 °C dans une atmosphère d'ammoniaque après une première phase à plus basse température [55]. Typiquement, les précurseurs sont de l'acide borique et de l'urée. Bien que la littérature ne réfère pas toujours à la méthode O'Connor, spécifiquement lors de l'utilisation d'autres précurseurs, elle est tout de même à la base de beaucoup d'entre elles.

Dans le même ordre d'idée que pour la formation carbothermique, un vaste nombre de carbonates et de nitrates de métaux alcalins et d'alcalino-terreux ont été ajoutés lors de la synthèse de BN afin d'en déterminer l'effet. La conclusion générale est que ces ions améliorent la cristallinité du produit et réduisent la température à laquelle les premiers cristaux apparaissent [56–61].

La pyrolyse de différents composés de borazine sous atmosphère d'ammoniaque se compare aisément avec cette méthode, en omettant la première étape de formation du précurseur. Cette méthode forme un BN ayant de grandes valeurs d'aire de surface spécifique (entre 300 et 480 m²/g selon le précurseur) [62].

Le faible coût des précurseurs, la possibilité de réaliser la synthèse à partir de 900 °C et la simplicité du matériel nécessaire sont toutes des raisons qui motivent l'utilisation de cette méthode pour la synthèse du nitrure de bore dans le cadre **de ce projet**.

2.4.3 Catalyseur à base de BN et leur application

Combiné à de l'oxyde de palladium, le BN peut servir de support catalytique pour l'oxydation de différents hydrocarbures. Cette combinaison convertit jusqu'à 60 % de propylène à 400 °C et 87 % de méthane à 550 °C, le BN seul étant inactif pour cette réaction. Toutefois, après plusieurs cycles d'utilisation, les particules de PdO ont commencé à former des agrégats, diminuant l'activité du catalyseur [63].

L'utilisation de platine et d'étain pour l'oxydéhydrogénation du propane obtient de bons

résultats avec un support de BN, plus stable que l'alumine. Cette stabilité accrue est attribuée à l'aspect hydrophobe du BN qui élimine l'eau produite durant l'oxydation [64].

La combinaison de deux autres métaux déposés sur du BN, le nickel et le rhodium, forme un catalyseur magnétique aisément récupérable qui conserve une activité élevée après 5 cycles d'utilisation pour le reformage sec du méthane [65].

Le nitrure de bore peut également être utilisé pour des applications autres que la catalyse. En effet, des nanomatériaux, nanoparticules et nanofeuilles, ont été utilisés pour absorber différents colorants. Les colorants étudiés sont le « Brilliant Green (BG) » et le « Methyl Orange (MO) ». La variation des paramètres de concentration de colorant, de quantité d'adsorbant, de pH et de temps démontre que le BN offre de meilleurs résultats pour le BG [66]. Des fibres mésoporeuse de BN ont obtenu d'excellents résultats dans l'absorption de bleu de méthylène et pouvaient être aisément régénérées [67]. Des nanofeuilles de BN riches en oxygène retirent très efficacement des ions de métaux toxiques (plomb, chrome et mercure) de l'eau en offrant une excellente capacité de régénération [68].

Enfin, la stabilité thermique du BN en fait un excellent choix pour diverses applications à haute température. De plus, il ne peut être mouillé par une grande majorité de métaux fondus, en faisant un excellent choix de revêtement pour les fonderies que ce soit pour les moules, les fours ou toute autre pièce exposée aux métaux en fusion [69].

2.5 FeCrAlloy

Le FeCrAlloy (FCA) est un alliage de fer et de chrome très résistant à la chaleur et l'oxydation. On le retrouve, entre-autre, sous forme de mousses, de feuilles, de fils et de tubes [70].

Ses propriétés thermiques le rendent intéressant dans le domaine de la catalyse. Il peut être utilisé tel quel ou comme support pour d'autres éléments qui servent de phases actives ou de promoteurs. Récemment, il a été combiné à du rhodium et de l'alumine [71], du platine et de l'oxyde de cérium [72], du ruthénium [73] et du platine [74] dans le cadre de réactions d'oxydation ou de reformage. Il est également utilisé comme support catalytique dans les réactions de formation du méthane à partir de CO [75, 76] et dans la synthèse d'éthylène [77].



Figure 2.2 Feuille de FeCrAlloy

La feuille de FeCrAlloy (Fig. 2.2) est un tissage malléable de fibres comparable à un tissu. Elle peut être coupée afin d'en briser le tissage et d'obtenir de courtes fibres pouvant être insérées dans un réacteur. Il est possible d'ajouter les éléments actifs sur une petite section de feuille ou sur les fibres déjà coupées.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

3.1 Réactifs

Tous les réactifs solides ont été achetés chez Sigma-Aldrich et utilisés sans purification supplémentaire. Les cylindres de gaz proviennent de chez Air Liquide.

3.1.1 Synthèse des catalyseurs

Les produits utilisés pour la synthèse du nitrure de bore sont de l'acide borique (H_3BO_3 BioReagent, $\geq 99.5\%$), de l'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ReagentPlus, $\geq 99.5\%$) et de l'azote (N_2 , 99.999 %). Les métaux sont ajoutés à partir des nitrates hexahydratés de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ACS reagent, $\geq 98\%$) et de magnésium ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ BioXtra, $\geq 98\%$).

3.1.2 Tests d'activité des catalyseurs

La réaction d'oxydation partielle du méthane doit être réalisée afin de déterminer l'activité des différents catalyseurs vis-à-vis celle-ci. Le méthane CH_4 , 99.999 %, l'argon Ar, 99.999 % et un mélange d'argon et de 21.0 % d'oxygène sont les seuls réactifs utilisés pour la réaction.

La calibration du MS a été réalisée à l'aide du montage servant aux tests catalytiques. Des cylindres de calibration ont été nécessaires à sa calibration. Les concentrations des différents gaz dans ces cylindres varient entre 1 et 10 % molaire (Tableau 3.1).

Tableau 3.1 Concentrations des différents mélanges de gaz pour la calibration du MS.

	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	H ₂ (%)	O ₂ (%)
1	1.04	1.01	1.03	—	—
2	1.06	1.00	1.07	1.03	—
3	10.4	9.93	10.1	—	—
4	—	—	—	10.3	—
5	—	—	—	—	10
6	—	—	—	—	21

De l'argon est toujours utilisé pour le reste des gaz dans les cylindres.

3.2 Synthèse des catalyseurs

En considérant la synthèse du BN sans phases actives, quatre groupes de catalyseurs ont été étudiés :

- BN ;
- Co/BN et CoMg/BN, Méthode SMU ;
- Co/BN et CoMg/BN, Méthode par imprégnation ;
- FeCrAlloy avec Co/BN et CoMg/BN.

La majorité des manipulations est commune à tous les catalyseurs, les différences résidant principalement au niveau de l'ajout de la phase active. La méthode de base employée est la méthode O'Connor modifiée. Selon cette méthode, la synthèse du BN est réalisée en deux étapes : la préparation du précurseur et sa conversion en BN. La méthode SMU consiste à réaliser la synthèse en mélangeant tous les produits d'un coup et est, par conséquent, une variation de la méthode O'Connor modifiée.

La méthode de synthèse a été inspirée par différents articles appliquant un concept semblable à une méthode différente [78–81].

3.2.1 Préparation des précurseurs

Le précurseur est obtenu en chauffant un mélange de H_3BO_3 et de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, cette étape peut être réalisée dans l'air. Pour préparer les catalyseurs mentionnés précédemment, deux mélanges différents ont été nécessaires. Le BN requiert un précurseur contenant uniquement de l'acide borique et de l'urée et celui de la méthode SMU nécessite que les composés actifs soient ajoutés dans ce mélange. De plus, l'effet du ratio urée/acide borique a été étudié pour tous les mélanges. Ceux-ci sont réalisés sur une base molaire.

Le mélange de base contient 1 part de H_3BO_3 pour 1 ou 2 parts de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Pour la méthode SMU, 0.01 part de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y est ajoutée. De plus, l'ajout de magnésium au cobalt est également étudié et, lorsque nécessaire, 0.01 part de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est ajoutée. L'acide borique et l'urée ont l'avantage d'être peu dispendieux. Les nitrates se décomposent à de faibles températures et n'ajoutent pas de molécules indésirables dans le mélange qui contient déjà de l'oxygène et de l'azote.

Un four chauffe les produits jusqu'à une température de $300\text{ }^\circ\text{C}$ à $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Le four maintient cette température pendant 2 h. Le produit récupéré est une mousse solide de couleur blanche pour le BN, mauve-rose pour le mélange CoMg et mauve plus foncé pour le mélange Co. Le solide obtenu est finalement écrasé au mortier. Dans les Figures 3.1 à 3.3, on retrouve,

en haut de gauche à droite, l'acide borique, les nitrates, si ajoutés, et l'urée et, en bas, le précurseur obtenu. Les précurseurs montrés dans les images n'ont pas encore été réduits à leur taille finale et les produits ne sont pas présentés dans les ratios réels.

3.2.2 Préparation du BN

Afin de convertir le précurseur en BN cristallin, il est nécessaire de l'exposer à des températures élevées, soit au moins 900 °C. Le nitrure de bore se forme sous des températures plus faible, mais demeure complètement amorphe. De plus, la réaction doit avoir lieu dans une atmosphère inerte, d'azote ou d'ammoniaque. Une atmosphère de gaz inerte, tel que l'argon, ne peut pas fournir d'azote au précurseur limitant ainsi la formation du produit désiré. En présence d'ammoniaque, qui se dissocie plus facilement que l'azote, davantage de produit cristallin est formé. Toutefois, ce gaz pose plusieurs risques de santé et de sécurité. L'azote représente donc un bon compromis.

Les fours disponibles pouvaient atteindre une température d'un peu plus de 1000 °C, celle-ci a donc été utilisée pour la synthèse du BN. Le four choisi ne possède pas de contrôleur permettant d'imposer une rampe de température. Cependant, le temps requis pour atteindre 1000 °C est de (158 ± 6) min ce qui est suffisamment précis pour des fins d'analyse. Le four est maintenu à cette température durant 2 h.

Une étape de calcination est souvent réalisée lors de la synthèse de catalyseurs. De plus, cette calcination aurait pu être réalisée sous une atmosphère oxydante (air), réductrice (hydrogène) ou une combinaison des deux (oxydation suivie d'une réduction). Cette étape entraînant des coûts supplémentaires, il a été jugé pertinent de tester les catalyseurs sans celle-ci. À des fins de comparaison, les catalyseurs produits avec la méthode par imprégnation n'ont pas subi de calcination classique, mais ont été chauffé à 1000 °C pendant 2 h dans une atmosphère d'azote.

Description du montage expérimental

Le réacteur, composé d'un tube d'alumine contenant 3 creusets de graphite remplis de précurseur, est alimenté en azote par un cylindre. Le débit est restreint à une valeur de 120 mL/min à l'aide d'un robinet à pointeau. Celui-ci est mesuré périodiquement par un débitmètre à bulle, afin d'en ajuster la valeur. Le tube est déposé dans un four tubulaire horizontal et de la laine minérale est ajoutée aux extrémités du four afin d'en réduire les pertes thermiques (Figures 3.4 et 3.5). La période de chauffage (de 20 à 1000 °C) est d'un peu plus de 2.5 h et le refroidissement (de 1000 à moins de 100 °C) nécessite plus de 4 h.



Figure 3.1 Préparation du précurseur de BN



Figure 3.2 Préparation du précurseur de CoBN

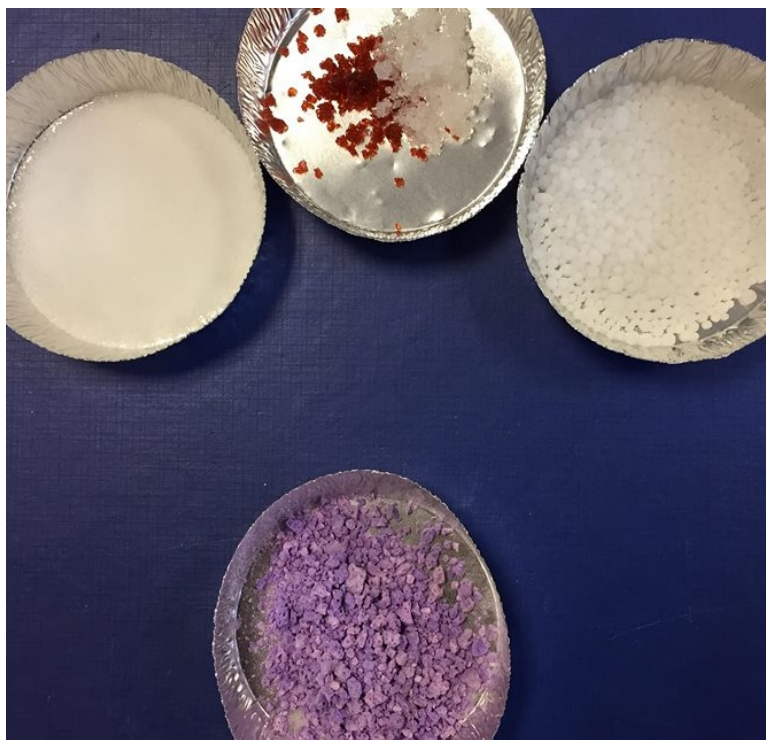


Figure 3.3 Préparation du précurseur de CoMgBN

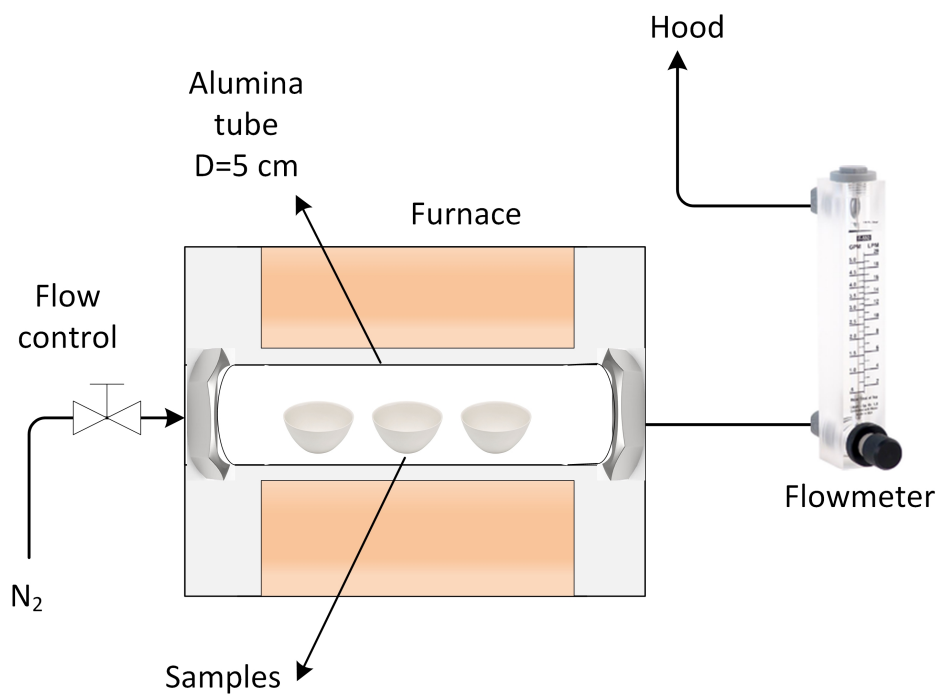


Figure 3.4 Montage expérimental pour la synthèse du BN.

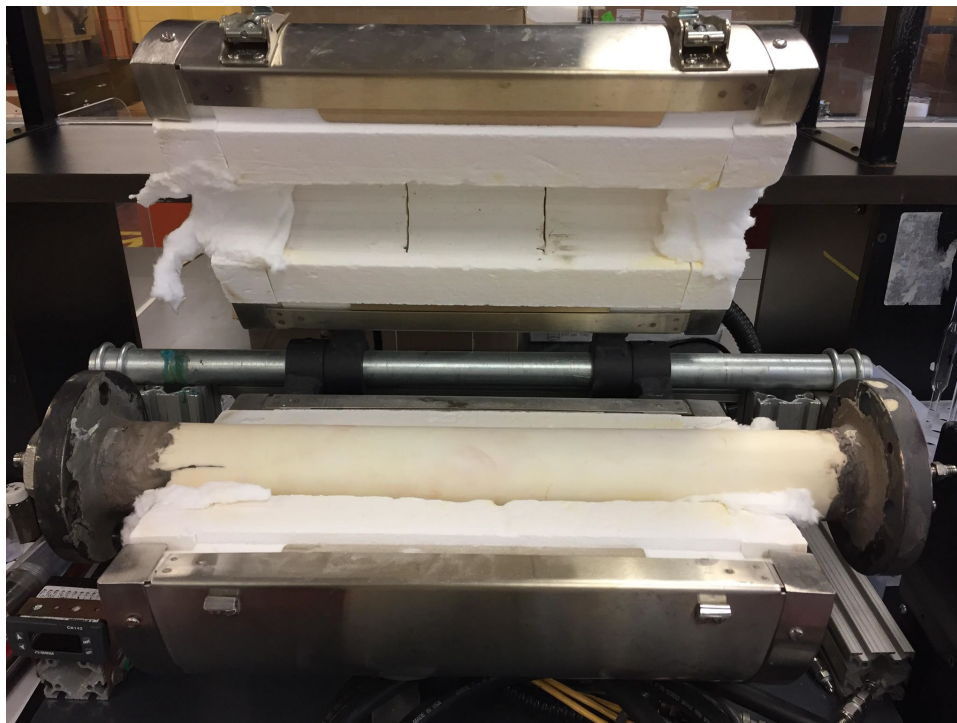


Figure 3.5 Réacteur de synthèse du BN.

3.2.3 Purification

Il est nécessaire de retirer le précurseur n'ayant pas réagi avant de pouvoir poursuivre avec la caractérisation et l'utilisation du catalyseur. Le nitrure de bore n'est pas soluble dans l'eau. Le bore contenu dans le précurseur reforme de l'acide borique au contact de l'eau et est ainsi dissout. Une simple décantation élimine la solution d'acide borique ainsi formée et toute autre impureté soluble qui aurait pu se former pendant la synthèse.

L'ajout d'éthanol accélère légèrement le processus de précipitation du BN. Une solution d'éthanol à 85 % a donc été utilisée. L'acide chlorhydrique a un impact beaucoup plus significatif sur la précipitation. Toutefois, il est fort probable que les métaux (Co et Mg) utilisés dans certains catalyseurs réagissent avec le chlore. Cette option a donc été écartée.

Il a été déterminé expérimentalement que trois décantations retirent la majorité du précurseur non réagit. L'évaporation du surnageant laisse un dépôt de sel après une ou deux décantations, mais aucun dépôt n'était visible après trois.

Une fois la purification terminée, le BN produit est séché dans un four à 90 °C pendant une période d'au moins 12 h. Le tout est ensuite écrasé et prêt à être utilisé.

3.2.4 Synthèse des catalyseurs par imprégnation

Certains catalyseurs ont été préparés à l'aide de la méthode par imprégnation, à titre de base de comparaison avec ceux synthétisés par la méthode par mélange unique. Le BN1-2 a été utilisé comme base pour ces catalyseurs.

Cette méthode consiste à ajouter la quantité exacte de liquide requise afin d'humidifier le catalyseur. Cette quantité est déterminée en ajoutant de l'eau goutte par goutte à un échantillon. Ensuite, une solution de la phase active à la concentration requise pour en déposer la masse désirée est préparée (Figure 3.6). La solution est ensuite ajoutée goutte par goutte au solide. Cela permet au liquide d'entrer dans les pores par capillarité. L'ajout d'une trop grande quantité de liquide fait en sorte que celui-ci entre dans les pores par diffusion, ce qui est plus long et risque donc de limiter la dispersion de la phase active.

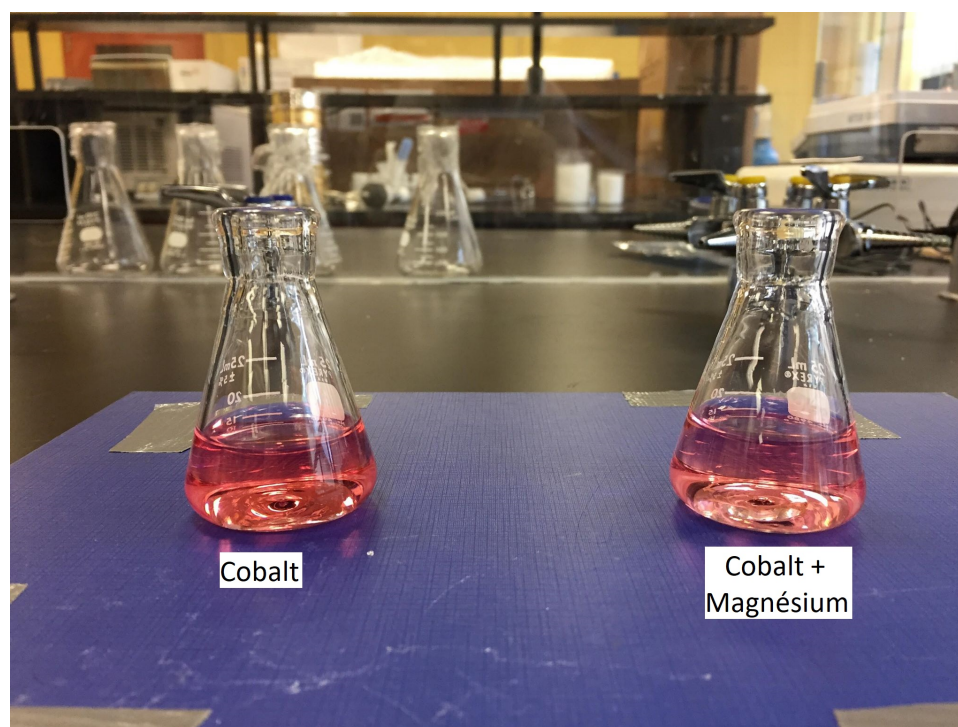


Figure 3.6 Solutions pour l'imprégnation du BN.

Pour chacune des options, 1 g de BN1-2 a été utilisé et 2 mL de solution étaient nécessaires pour le mouiller complètement. L'objectif était de préparer un catalyseur contenant 1 % de cobalt ou 1 % de cobalt et de magnésium. Deux solutions ont été préparées, les deux contenant 0.025 g/mL de nitrate de cobalt et l'une contenant aussi 0.054 g/mL de nitrate de magnésium. Les calculs sont présentés à l'Annexe F.

Le solide est ensuite séché lentement à l'aide d'un évaporateur rotatif. Une fois séché, le solide est prêt pour la calcination qui a lieu sous une atmosphère d'azote à 1000 °C pendant 2 h. Cette étape « fixe » la phase active au support afin d'éviter qu'elle se solubilise en présence d'eau.

3.2.5 FeCrAlloy

L'utilisation du FeCrAlloy n'était initialement pas prévue. Il offre un peu plus de structure aux catalyseurs qui s'aggloméraient lors de la réaction d'oxydation. Celui-ci a été utilisé seulement avec les poudres de la méthode SMU ayant un ratio urée/acide borique de 2.

L'idée était de conserver une méthode de synthèse simple, alors 0.4 g de FeCrAlloy ont été ajoutés à 4.0 g de précurseur dans un creuset. Les creusets ont été insérés dans le montage pour la préparation des BN et chauffés, dans une atmosphère d'azote, à 1000 °C pendant 2 h. Le but était de tenter de modifier le FeCrAlloy en l'exposant aux composés actifs. Le produit final n'a pas été purifié.

3.2.6 Catalyseurs préparés et nomenclature

Les « recettes » contiennent de l'acide borique, de l'urée et des nitrates de cobalt et de magnésium (Tableaux 3.2 à 3.4).

Tableau 3.2 Recettes et nomenclature des BN et des catalyseurs de la méthode SMU.

	H ₃ BO ₃	CO(NH ₂) ₂	Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	Nomenclature
1	1	1	—	—	BN1-1
2	1	2	—	—	BN1-2
3	1	1	0.01	—	CoBN1-1-SMU
4	1	2	0.01	—	CoBN1-2-SMU
5	1	1	0.01	0.01	CoMgBN1-1-SMU
6	1	2	0.01	0.01	CoMgBn1-2-SMU

Tableau 3.3 Recettes et nomenclature des catalyseurs de la méthode par imprégnation.

	BN1-2 (%)	Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O (%)	Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O (%)	Nomenclature
1	99	1	—	CoBN-IMP
2	98	1	1	CoMgBN-IMP

Tableau 3.4 Recettes et nomenclature des catalyseurs FeCrAlloy.

	Précurseur CoBN1-2 (%)	Précurseur CoMgBN1-2 (%)	FeCrAlloy (%)	Nomenclature
1	91	—	9	CoBN/FeCrAlloy
2	—	91	9	CoMgBN/FeCrAlloy

3.3 Caractérisation

Il y a plusieurs paramètres qui caractérisent un catalyseur. Dans ce projet, les caractéristiques d'intérêts sont :

1. La structure cristalline ;
2. L'aire de surface spécifique ;
3. La forme des particules.

3.3.1 Structure cristalline

Un diffractomètre à rayon X (Philips X'PERT) bombarde les échantillons de rayon X monochromatique ($\text{Cu-}\kappa\alpha$) de longueur d'onde de 0.154 06 nm. Le voltage utilisé est de 50 kV avec un courant de 40 mA. L'appareil a pris les mesures de 20° à 90° à une vitesse de 0.02°/s. Le filtre 10 est utilisé avec les fentes de 1°.

L'équation de Scherrer (Éq. 3.1) estime la taille des cristaux.

$$D = 0.9\lambda/\beta \cos \theta \quad (3.1)$$

Où λ est la longueur d'onde, β est la largeur à mi-hauteur du pic et θ est la position du pic. Les angles sont en radians et les valeurs de θ fournies par l'appareil sont en fait des valeurs 2θ .

Les analyses ont été réalisées sur les produits après qu'ils aient été nettoyés et broyés.

3.3.2 Aire de surface spécifique

L'aire spécifique des poudres est déterminée par physisorption d'azote. L'appareil Quantachrome Autosorb-1 enregistre les isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K. Les échantillons sont dégazés à 400°C pendant une période de 4 h précédant l'analyse. L'aire de surface spécifique du catalyseur est calculée à l'aide de la théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

3.3.3 Forme des particules

Un microscope électronique à balayage FE-SEM-JEOL JSM-7600F acquiert les images des différents produits. Le microscope est équipé de deux détecteurs, soit les détecteurs à électrons secondaires et à électrons rétrodiffusés. Les images sont générées en utilisant des voltages entre 5 kV et 30 kV. Un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie quantifie les différents éléments présents à la surface des catalyseurs.

3.4 Calibrations

Deux appareils requièrent une calibration :

- Les contrôleurs de débit massique (MFC) ;
- Le spectromètre de masse (MS).

3.4.1 Contrôleurs de débit massique

Les MFC assurent un débit constant et juste au réacteur.

La calibration des MFC a été réalisée en mesurant, à l'aide d'un débitmètre à bulle, le débit en sortie du système pour différentes consignes indiquées à l'appareil. Cinq consignes ont été utilisées pour l'argon et sept pour le méthane et le mélange argon/oxygène. De cinq à huit mesures ont été prises pour chacune de ces consignes. Le débit volumique mesuré a été corrigé à la température ambiante et pression normale (TAPN), 25 °C et 101.3 kPa en utilisant l'Équation 3.2.

$$V_{TAPN} = V_M \frac{T_{TAPN}}{T_M} \frac{P_M}{P_{TAPN}} \quad (3.2)$$

Où M est la valeur mesurée au laboratoire.

Les droites et équations sont présentées dans l'Annexe A.

3.4.2 Spectromètre de masse

Le MS mesure la concentration des différents composés dans un gaz. L'intensité du signal dépend de la pression partielle et du gaz analysé. Les facteurs de calibration, normalisés à un gaz de référence (l'argon), sont calculés à partir de l'intensité des signaux mesuré par le MS pour un mélange de gaz de concentration connue (Annexe B).

Puisque le mélange de gaz produit par la réaction n'était pas disponible dans un seul cylindre

de calibration, les différents mélanges présentés dans le Tableau 3.1 ont été utilisés, certains à plusieurs reprises. La moyenne des facteurs de calibration a ainsi pu être obtenue et une erreur sur celles-ci a été estimée.

3.5 Réaction d'oxydation partielle du méthane

3.5.1 Température

La réaction catalytique entre le méthane et l'oxygène nécessite l'usage de températures élevées. La calcination ou, dans le cas présent, l'étape à 1000 °C sous azote sert à figer le catalyseur. Son usage à une température près de cette valeur peut entraîner des modifications structurales. Afin d'éviter ce problème, la température d'opération a été fixée à 800 °C.

3.5.2 Ratio méthane/oxygène

Le ratio entre méthane/oxygène est défini à 2, ce qui correspond au ratio stœchiométrique de la réaction d'oxydation partielle.

3.5.3 Débits

Le débit de méthane utilisé pour la réaction est de 25.4 mL/min, ce qui représente un débit d'un gramme par heure. Cela correspond à une vitesse spatiale horaire pondérée, « weighed hourly space velocity », de 10 g/g_{cat}h. Le débit du mélange argon/oxygène correspondant est de 60.5 mL/min.

3.5.4 Description du montage expérimental

Un cylindre d'argon alimente le réacteur avec un gaz inerte durant le chauffage et le refroidissement. Cela évite de modifier le catalyseur, puisque l'oxygène ou le méthane pourrait réagir à sa surface et l'altérer. Les réactions sont toutes débutées en alimentant du méthane sans oxygène pour tester la réactivité des catalyseurs. Cette étape est brève afin d'éviter de fausser les données en produisant du coke en surface des catalyseurs ou toute autre réaction possible.

Des cylindres de méthane et d'un mélange d'argon et d'oxygène sont connectés à des MFC. Ces dernières alimentent le réacteur à un débit précis. Le réacteur est un tube de quartz, de diamètre interne de 8 mm, installé dans un four vertical. La direction de l'écoulement dans celui-ci est du haut vers le bas. 0.1 g de laine minérale sont insérés dans le tube afin

de maintenir le catalyseur en place et est compressé jusqu'à occuper une hauteur de 8 mm. La masse de catalyseur ajoutée est également de 0.1 g. En fonction du catalyseur utilisé, la poudre occupe une hauteur de 5-7 mm dans le tube. De la laine minérale aux deux extrémités du four permet de diminuer les pertes thermiques. À la sortie du réacteur, un tube contenant de la drierite sert à capturer l'eau, puisqu'elle pourrait abimer le MS. Finalement, le tout est acheminé au MS et relâché dans la hotte chimique (Figures 3.7 et 3.8). Une période d'une heure et demie est requise pour atteindre 800 °C dans le four avant de débuter la réaction et un peu plus de 3 heures sont nécessaires pour le refroidir sous 100 °C.

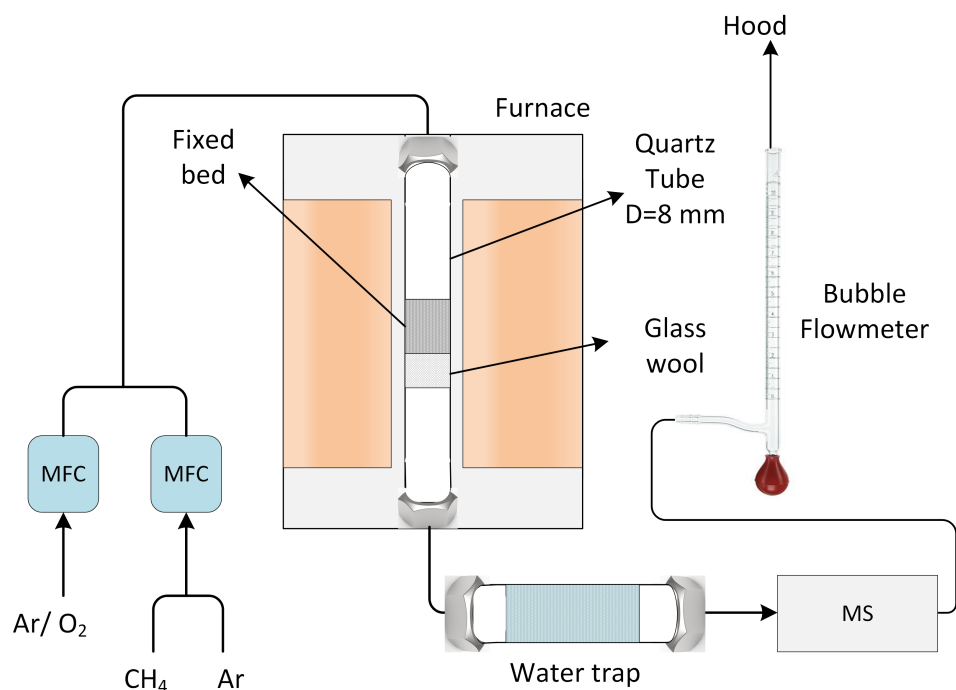


Figure 3.7 Montage expérimental pour l'oxydation partielle du méthane.



Figure 3.8 Réacteur d'oxydation partielle.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Synthèse des catalyseurs

4.1.1 Rendement de la préparation des précurseurs

La réaction entre le H_3BO_3 et le $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ suivrait l'Équation 4.1 [82]. Le rendement théorique de cette réaction serait d'environ 47 %. Les rendements obtenus pour les différents précurseurs sont plus près de 39 % (Tableau 4.1), ce qui se rapproche de la valeur reportée par Çamurlu [61].

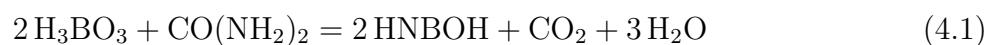


Tableau 4.1 Rendement de la formation du précurseur

Produit	BN1-1	CoBN1-1	CoMgBN1-1	BN1-2	CoBN1-2	CoMgBN1-2
Rendement (%)	39.0 ± 0.7	38.5	42.3	36.1	38.9	41.7

Il est possible de calculer l'incertitude uniquement sur la valeur du BN1-1 parce que c'est le seul à avoir été produit à plusieurs répétitions. Les autres n'ont été produits qu'à une ou deux reprises. Le magnésium semble accroître le rendement, ce qui pourrait indiquer qu'il forme un complexe avec des produits présents. L'ajout d'urée, qui accroît la disponibilité d'azote dans le mélange, ne semble pas affecter le rendement de conversion. La plus grande quantité d'urée aurait du faire diminuer le rendement, puisque l'excès étant plus grand il aurait dû être dissipé sous forme gazeuse.

Une forte odeur d'ammoniaque se dégageait du contenant après la production de BN1-2, indiquant la décomposition de l'urée en $\text{NH}_3(\text{g})$. Cette odeur était présente durant la réaction du BN1-1, mais se dissipait avant la fin de celle-ci. Cela pourrait expliquer le 8 % de différence entre la valeur théorique et pratique. Le ratio entre l'acide borique et l'urée devrait être de 2, non pas de 1 ou de 0.5. L'excès d'urée entraîne possiblement la formation d'un complexe différent, sinon l'augmentation de la quantité d'urée aurait pour effet de diminuer le rendement, qui est simplement défini comme la masse récupérée divisée par la masse totale initiale. Les précurseurs des BN1-2 sont aussi plus friables et plus faciles à broyer. La plus grande quantité d'azote disponible dans le précurseur semble d'ailleurs avoir un impact intéressant sur le rendement de la formation du BN, tel que vu dans la section suivante.

4.1.2 Rendement de la préparation des BN

Cette section portera principalement sur les rendements de conversion des précurseurs en BN. Le rendement est la masse récupérée, après purification, divisée par la masse initiale.

BN réguliers

Le rendement de conversion du précurseur (Tableau 4.2) démontre une certaine constance au niveau du BN1-2, alors que la synthèse du BN1-1 semble plus erratique. La différence de couleur et le spectre de la diffraction des rayons X indiquent également une différence entre les échantillons 1 et 3 et l'échantillon 2.

Tableau 4.2 Rendement de la conversion des précurseurs en BN

	BN1-1	BN1-2
1	9.1 %	30 %
2	19 %	28 %
3	13 %	—

Le nettoyage entre les différents tests pourrait laisser des traces d'eau adsorbées sur le graphite des creusets. La présence d'eau avant la fin de la synthèse entraîne des comportements différents. Par exemple, une adhérence des produits aux creusets rendant la récupération difficile, qui a été observée principalement lorsqu'il était possible qu'il y ait eu contact avec de l'eau. Une fois cette tendance observée, les creusets ont été séchés à une température supérieure à 100 °C pendant 2 h après un nettoyage entre différents types de précurseurs. Les poudres produites par la suite n'ont plus adhéré aux creusets. Les tests 1 et 3 pour le BN1-1 ont donc été rejetés. Le BN1-2 a été produit uniquement à 2 reprises puisque ce problème avait été réglé.

BN SMU

Le rendement de conversion du CoBN est compatible avec celui du BN régulier, mais celui contenant du magnésium est plus faible (Tableau 4.3). Il est possible que le magnésium favorise la production de composés volatils ou solubles dans l'eau qui sont retirés lors de la synthèse ou de la phase de purification. Des simulations FACTSAGE (outils de calculs d'équilibre thermodynamique) suggèrent la formation de BN, de Co solide et de borate de magnésium MgB_4O_7 . Celui-ci est soluble dans l'eau, formant une solution de magnésium et d'acide borique et justifiant le rendement, calculé après le lavage, plus faible pour les catalyseurs contenant du Mg.

Tableau 4.3 Rendement de la conversion des précurseurs SMU en BN.

	CoBN1-1	CoBN1-2	CoMgBN1-1	CoMgBN1-2
1	18 %	28 %	8.7 %	19 %
2	—	29 %	—	—

La couleur des composés 1-1 est plus foncée, alors que celle des composés 1-2, plus pâles, contient également des particules entièrement blanches dans le cas du cobalt sans magnésium. Il semblerait que le rendement supérieur en BN pour la formulation 1-2 permet au BN de former des particules exemptes de cobalt.

BN imp

On constate que la couleur obtenue après la synthèse (Fig. 4.1) est sensiblement la même que celle de la méthode SMU (brun pour le BN-Co et mauve pâle pour le BN-CoMg) (Fig. 4.13).

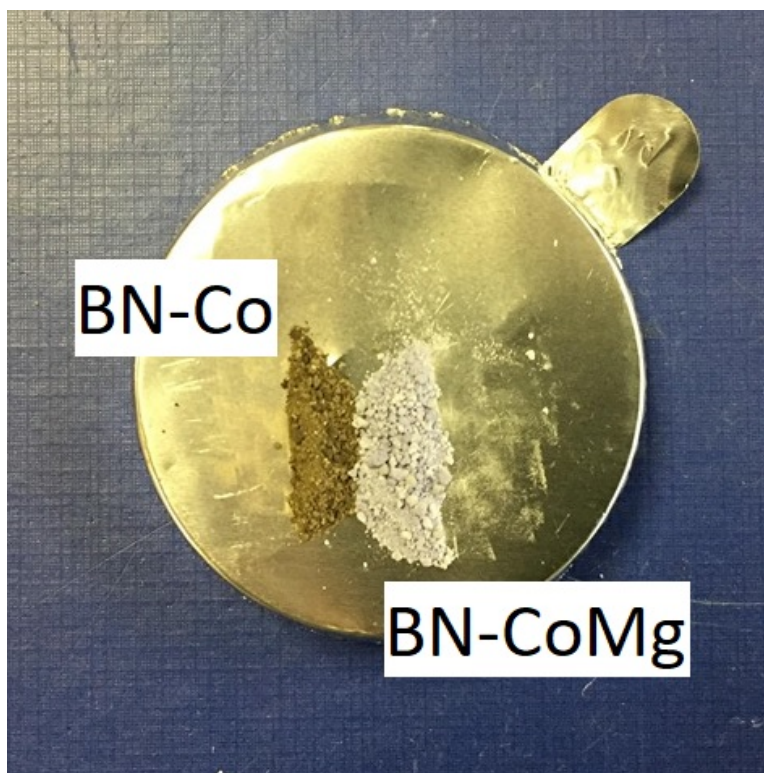


Figure 4.1 Catalyseurs produits par la méthode imprégnation.

BN FeCrAlloy

Cette méthode a aussi été ajoutée à la fin du projet afin de tenter de contrer l'effet de rétrécissement des autres catalyseurs. Cette fois-ci la couleur du produit fini est différente, ce qui laisse présager qu'il y ait eut des interactions entre le FeCrAlloy et les précurseurs lors de la synthèse (Fig. 4.2).

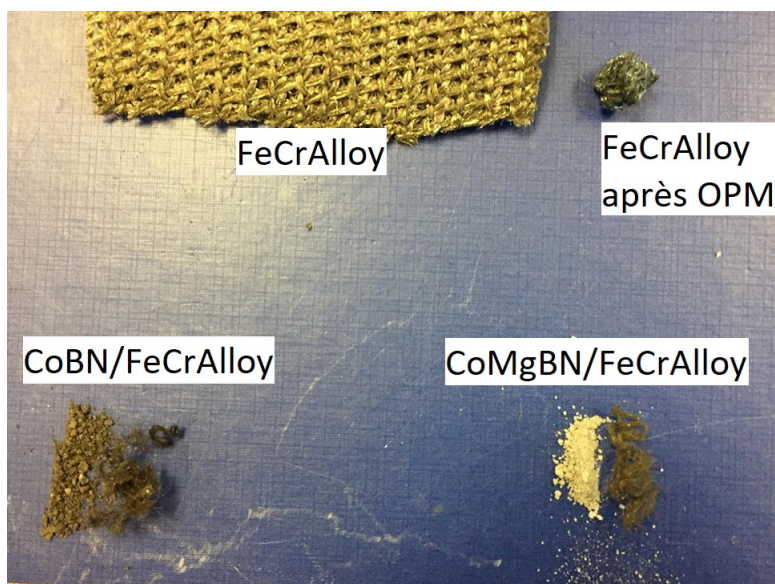


Figure 4.2 Catalyseurs produits lors de l'ajout de FeCrAlloy.

Le CoBN/FeCrAlloy est noir et le CoMgBN/FeCrAlloy est gris pâle. Les fibres ont également légèrement changé de couleur.

4.2 Caractérisations

4.2.1 Cristaux

L'analyse de la diffraction des Rayons X à l'aide de l'appareil Philips X'PERT a permis de confirmer la présence de BN dans le produit final et d'estimer, à l'aide de l'équation de Scherrer, la taille des cristaux (Tableau 4.4).

Tableau 4.4 Taille moyenne des cristaux, approximés par l'équation de Scherrer.

	BN	CoBN	CoMgBN
1-1	13.5 nm	14.5 nm	14.8 nm
1-2	8.4 nm	8.0 nm	11.2 nm

Les résultats de deux analyses d'une même poudre sont pratiquement identiques. De plus, l'équation de Scherrer devrait généralement être utilisée pour plusieurs pics d'un même produit. Le problème avec le BN est que, dans le cas présent, il ne produit qu'un seul pic appréciable et clair pouvant être utilisé de façon précise. Néanmoins, 2 observations ressortent :

1. Le ratio $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{H}_3\text{BO}_3$ a un impact sur la cristallinité. L'ajout d'urée diminue la cristallinité du produit final ;
2. La présence de magnésium semble augmenter la cristallinité lorsque combiné avec le ratio $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{H}_3\text{BO}_3$ de 2.

L'augmentation de la cristallinité par les familles des alcalins et alcalinoterreux, dont fait partie le magnésium, est d'ailleurs fortement documentée dans la littérature [57, 58, 61].

Une synthèse de BN1-1 d'une durée de 4h a également été réalisée. Le rendement était comparable, toutefois la taille des cristaux calculée est de 15.9 nm. Un traitement plus long augmente la taille des cristaux obtenus. Cependant, les pics sont plutôt large, indiquant une cristallinité globalement faible et la présence de produit amorphe.

BN

Le pic le plus utilisé comme référence lors de l'identification du BN est celui à (26.96°) représentant le plan $(0\ 0\ 2)$. Les pics $(1\ 0\ 0)$ et $(1\ 0\ 1)$ ne sont pas séparés, montrant que le produit n'est pas hautement ordonné [56]. Le pic pour le BN1-2 a environ la même largeur, mais est moins intense, témoignant de la cristallinité plus faible du BN. La faible intensité relative, des pics autres que le $(0\ 0\ 2)$, mentionnée précédemment peut aisément être observée (Figure C.1). Certains pics de la référence sont absents. Toutefois, les pics obtenus sont ceux généralement retrouvés dans la littérature et leur intensité relative concorde avec la référence (Figures 4.3 et 4.4).

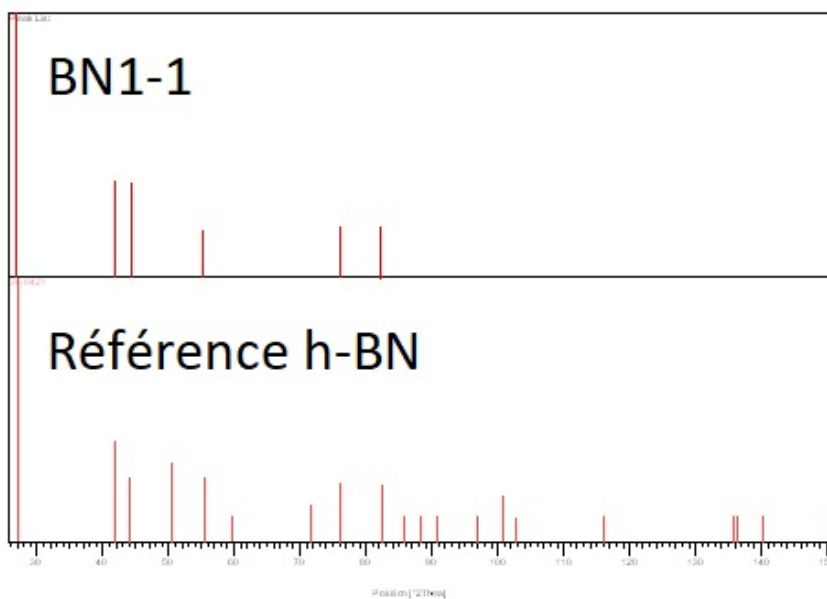


Figure 4.3 Patron XRD du BN1-1.

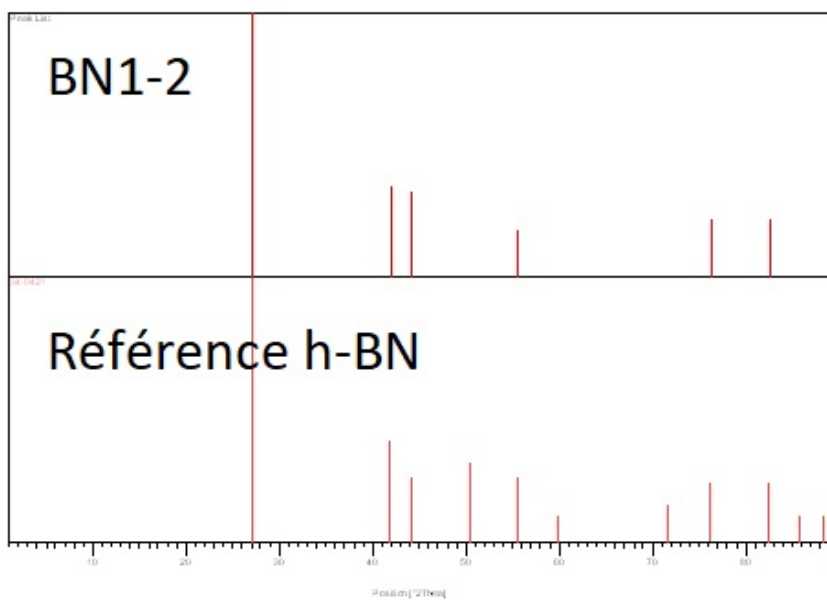


Figure 4.4 Patron XRD du BN1-2.

BN SMU

Le même patron peut être observé avec les poudres de la méthode SMU. Les pics typiques du BN peuvent toujours être observés et aucune différence majeure ne semble être notable à l'exception du CoMgBN1-2 où on peut observer du cobalt cristallin (pics à 44.9° , 52.4° et 77.4°) (Figures 4.5 à 4.8, C.2 et C.3) [83].

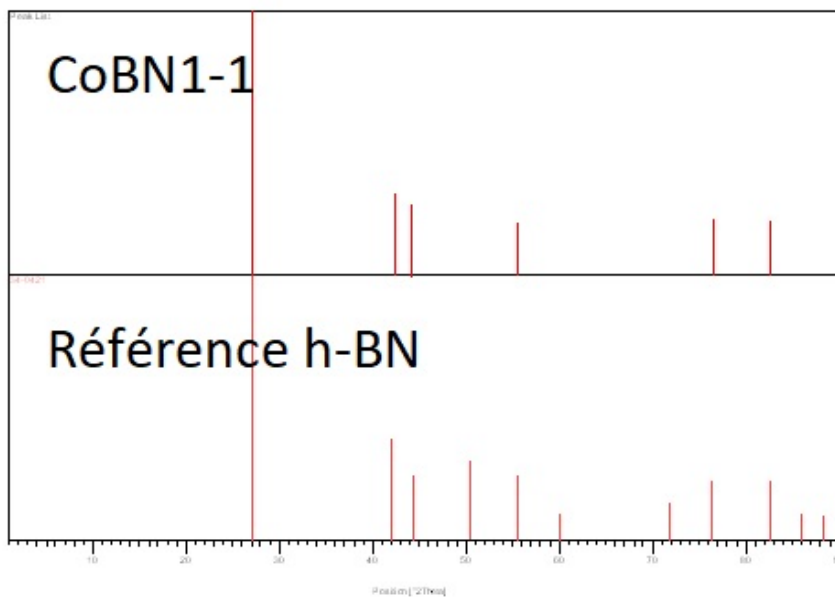


Figure 4.5 Patron XRD du CoBN1-1.

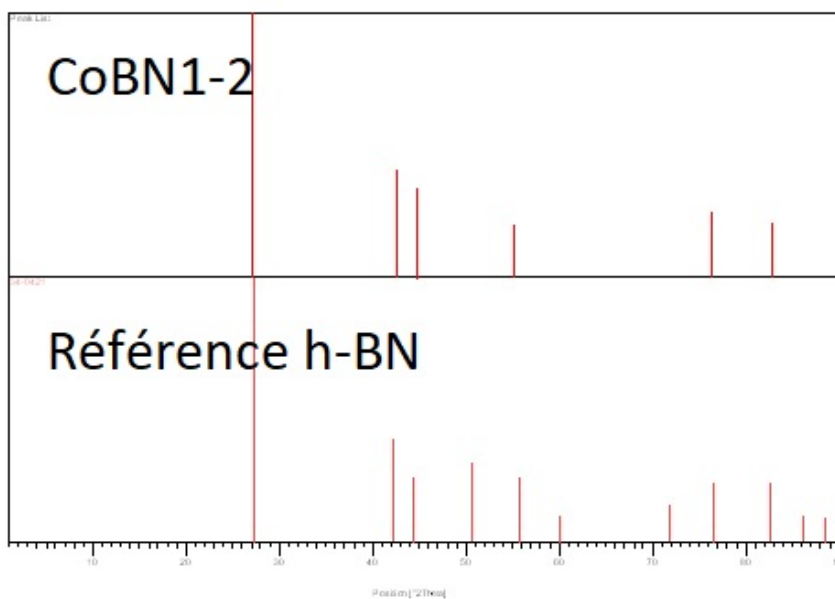


Figure 4.6 Patron XRD du CoBN1-2.

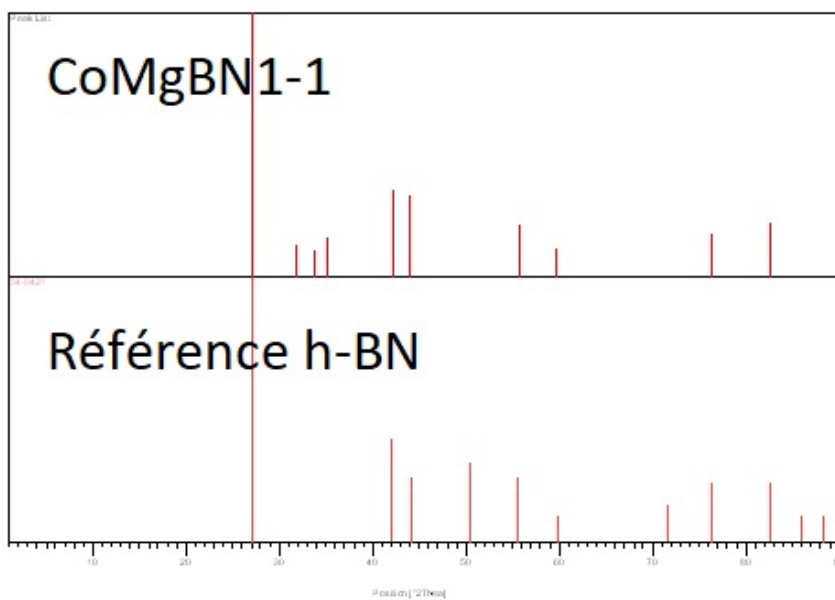


Figure 4.7 Patron XRD du CoMgBN1-1.

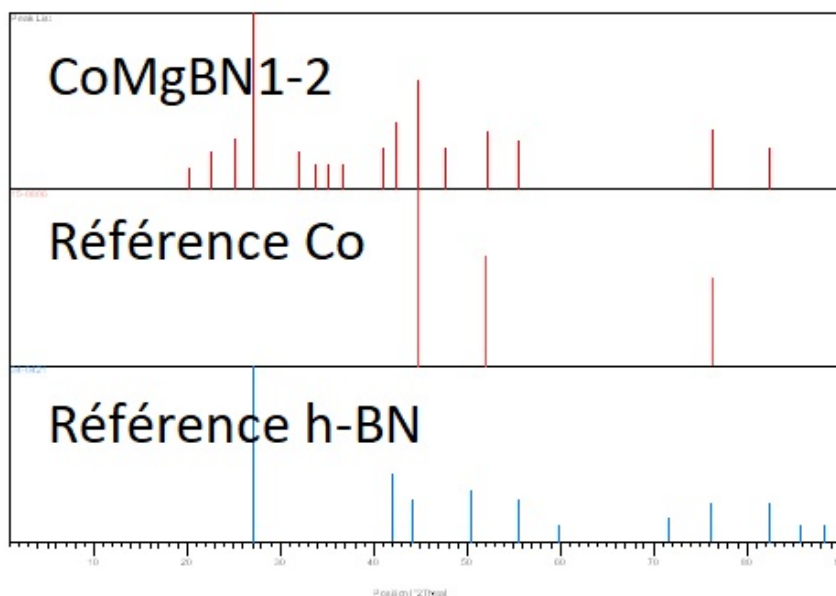


Figure 4.8 Patron XRD du CoMgBN1-2.

La couleur des différentes poudres indique que le cobalt et le magnésium sont bien présents, toutefois le manque de lecture au niveau du XRD indique qu'ils se trouvent dans un état amorphe ou en trop faible quantité pour être identifiés.

4.2.2 Aire de surface spécifique

L'adsorption de l'azote a été mesurée pour 7 points sur une plage de pression relative P/P_0 entre 0 et 0.3 par l'appareil Quanta-chrome Autosorb-1. Le logiciel lié à l'appareil applique la théorie de BET afin de calculer l'aire de surface spécifique des différents catalyseurs (Tab. 4.5).

Tableau 4.5 Aire de surface spécifique des catalyseurs SMU.

	Aire de surface spécifique (m ² /g)
BN1-1	13 ¹
BN1-2	243 ¹
CoBN1-1	242
CoBN1-2	232
CoMgBN1-1	206
CoMgBN1-2	247

La moyenne présentée pour le BN1-2 est obtenue des valeurs de 251 et 234 m²/g. Il est difficile de conclure avec certitude, toutefois à première vue toutes les valeurs semblent être équivalentes à l'exception du BN1-1 et peut-être du CoMgBn1-1. Aucune tendance entre les différents précurseurs (1-1 contre 1-2) ne peut être observée.

La faible valeur obtenue pour le BN1-1, moyenne entre 14.5 et 10.9, indique que l'ajout des différents éléments pourrait causer une augmentation de l'aire de surface spécifique. Cette augmentation pourrait résulter, par exemple, de l'interaction entre les différentes espèces présentes et le nitrure de bore. Cette hypothèse ne concorde pas tout à fait avec la taille des cristaux de BN présentée précédemment. L'intercalation du cobalt et du magnésium entre les couches de BN pourrait aussi causer cette hausse de l'aire de surface. Pour ce qui est de la différence entre le BN1-1 et le BN1-2, elle pourrait être causée par la plus grande teneur en composés azotés dans le précurseur éloignant les différents atomes de bore dans le mélange et causant des « alvéoles » dans le produit final. La vaporisation de ces composés azotés pourrait aussi briser certaine zone du produit, formant des pores.

Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues en utilisant des précurseurs complexes (triméthylaminoborazine, trianilinoborazine et tribenzylamoniborazine), mais inférieure à celles utilisant le trialkylaminoborazine et un polymère « polyborazylenic » [62, 84]. Les résultats obtenus dans ces articles étant inférieurs à 60 m²/g pour le premier et entre 300 et 500 m²/g pour le second.

4.2.3 Forme des particules

Les images ont été obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). Les échantillons analysés sont le BN1-2, le CoBN1-2 et le CoMgBN1-2. Pour chacun, deux échantillons ont été analysés, soit un n'ayant pas été utilisé pour la réaction et un l'ayant été.

1. Ces valeurs sont la moyenne des mesures de deux échantillons de ces catalyseurs

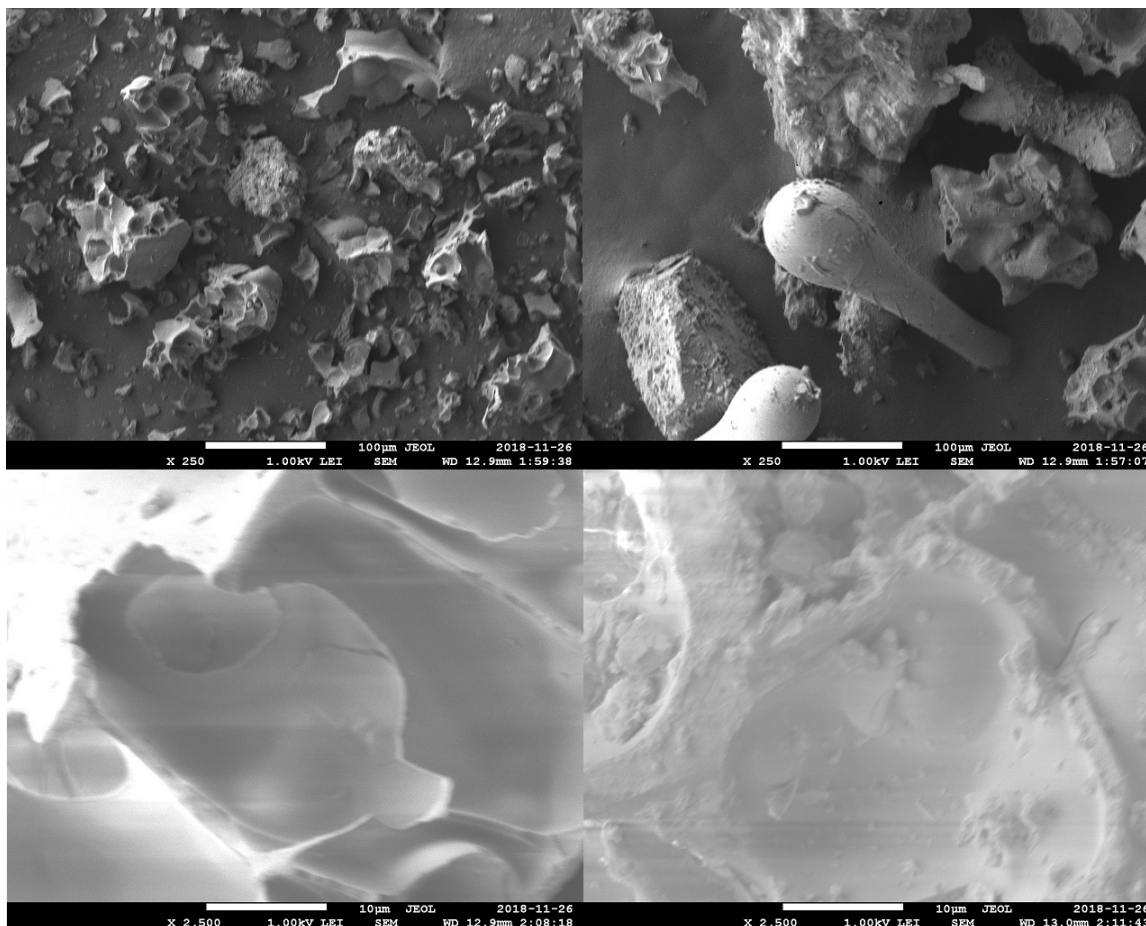


Figure 4.9 Image MEB du BN1-2 avant/après l'oxydation partielle du méthane.

Il est difficile de conserver la qualité de l'image au niveau des écritures qui y sont incluses. L'échelle représente 100 µm dans les images du haut et 10 µm pour les images du bas et ce pour les figures 4.9 à 4.11. On retrouve, à gauche, les catalyseurs avant l'utilisation pour la réaction d'oxydation partielle du méthane et, à droite, les catalyseurs après. Les images, spécifiquement celle de plus près, sont parfois un peu floues. Cela est causé par la faible conductivité du BN qui cause une accumulation d'électron à sa surface rendant les images un peu floues. Pour minimiser cet effet, un faible voltage, 1 kV, est utilisé.

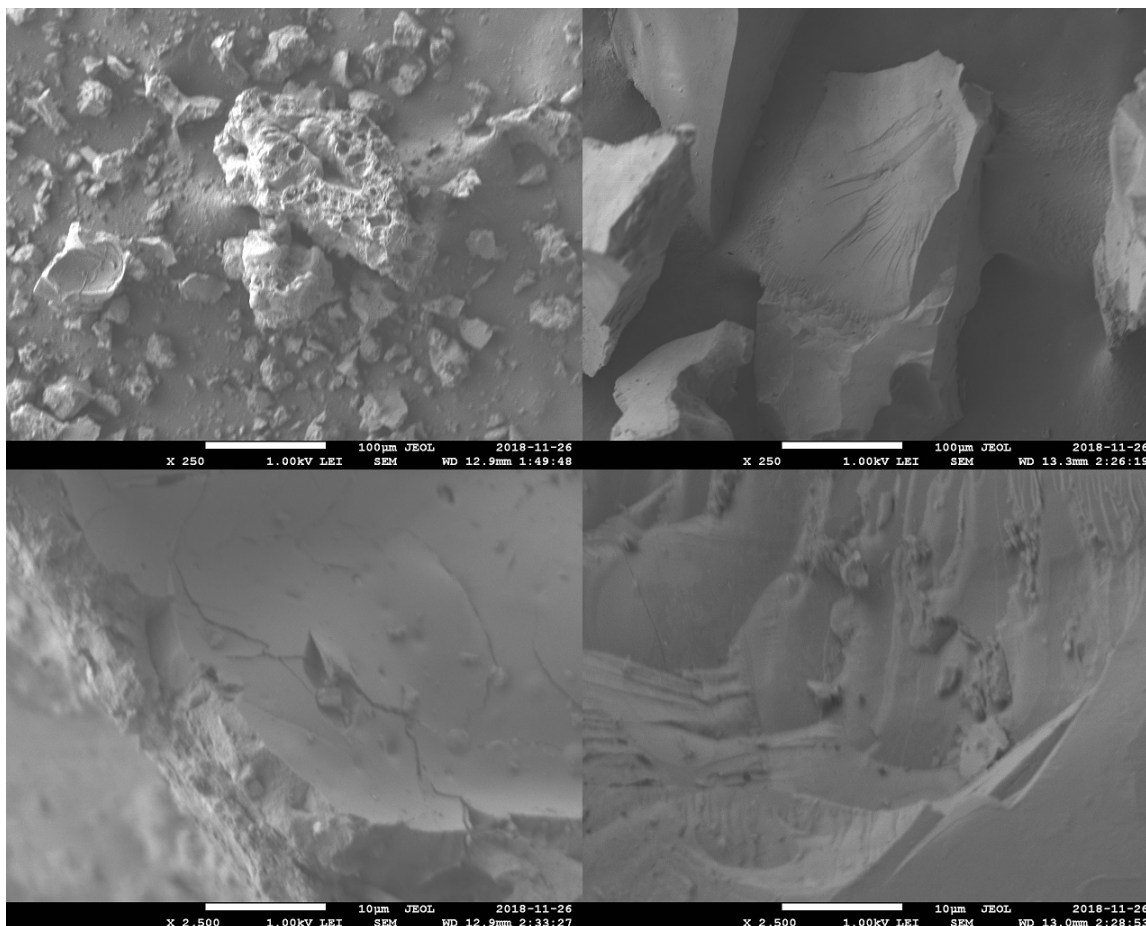


Figure 4.10 Image MEB du CoBN1-2 avant/après l'oxydation partielle du méthane.

Ces images montrent que la taille moyenne des particules augmente. Bien que ces images ne représentent que des échantillons des poudres analysées, on ne retrouve presque jamais de petites particules entre les plus grosses dans les images de droites, alors que les images de gauches en contiennent toujours. Les fines particules sont des poussières produites lors du broyage, il est quand même étonnant qu'il n'y en ait pas dans les images de droite. De plus, avant la réaction les poudres ont une surface irrégulière et contiennent des cavités pouvant être associés à des pores. Toutefois, après la réaction, celles-ci semblent davantage lisse avec des arrêtes mieux définies. Tout porte à croire que l'aire de surface spécifique diminue lors de la réaction. Une quantité trop faible a été récupérée après les réactions, il est donc impossible de confirmer cette observation.

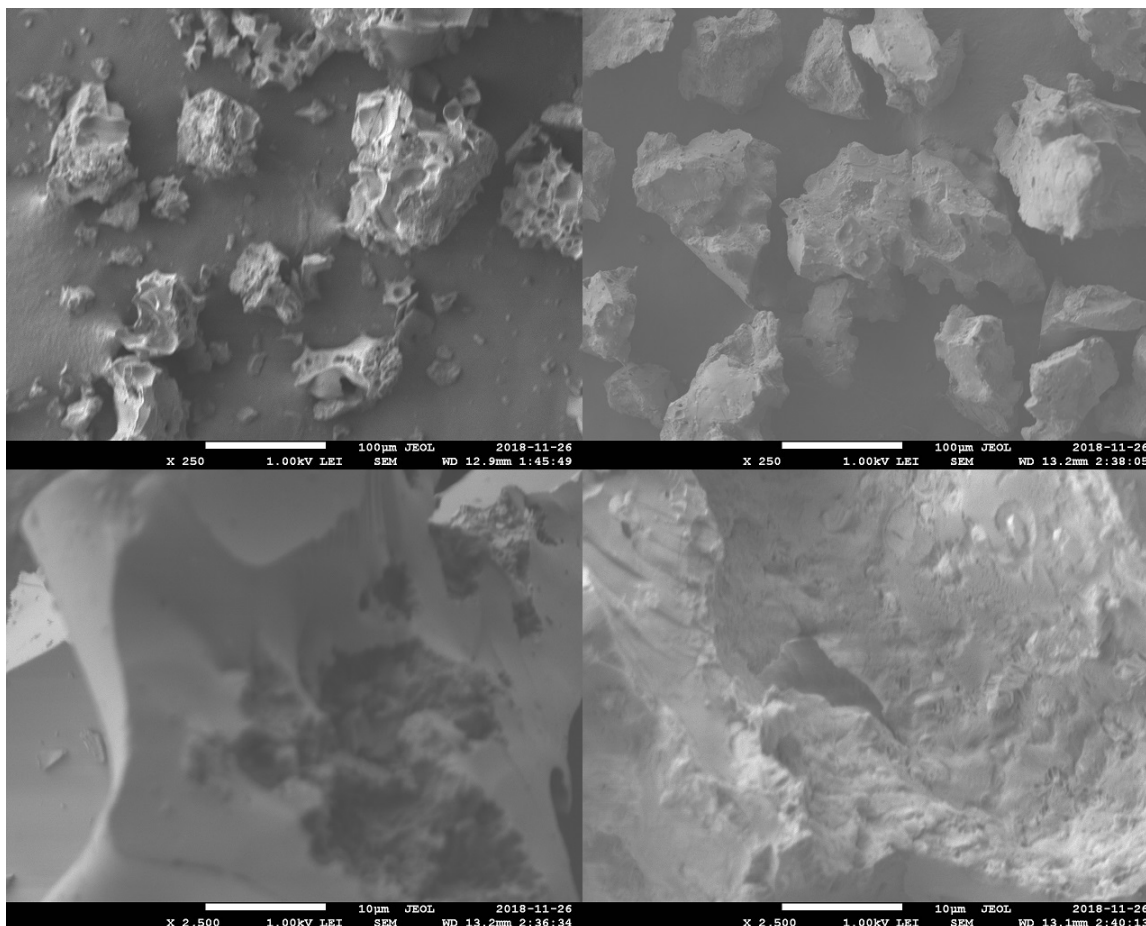


Figure 4.11 Image MEB du CoMgBN1-2 avant/après l'oxydation partielle du méthane.

4.3 Activité catalytique

La pression à l'entrée au réacteur est de (0.43 ± 0.03) kPa et la perte de charge est de (0.11 ± 0.02) kPa. La mesure a été prise pour 4 catalyseurs différents, avant et après la réaction. La différence de perte de charge durant la réaction était difficilement appréciable, vu la très faible valeur.

La consigne de température était de 800°C . La mesure de la température à l'intérieur du réacteur avant la réaction était de $(812 \pm 6)^\circ\text{C}$. La mesure a été répétée à 4 occasions. La température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple préalablement calibré dans de l'eau glacée et bouillante. Cette étape permet simplement de confirmer la justesse de la mesure du thermocouple pour des températures connues.

Avant chaque expérience, les débits étaient mesurés et ajustés afin de respecter le ratio CH_4/O_2 requis.

Le MS mesure la pression partielle des différents gaz et produit un graphique de l'intensité de sa mesure en fonction du temps (Figure 4.12). Cet exemple est le blanc réalisé à 800 °C en utilisant uniquement le tube de quartz dans lequel est inséré la quantité de laine minérale utilisée lors d'une réaction catalytique.

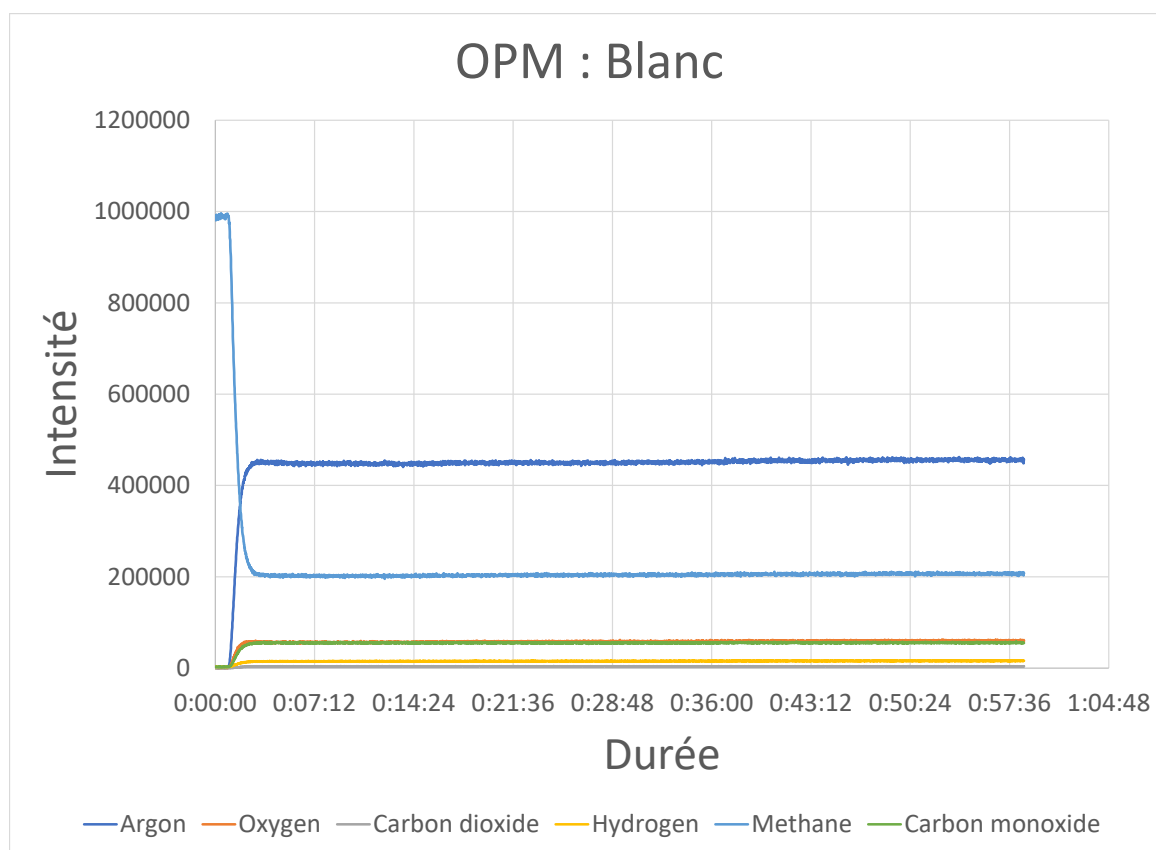


Figure 4.12 OPM : Test blanc

À partir des données du spectromètre de masse, un bilan a pu être réalisé afin d'obtenir les valeurs de conversion du CH_4 (X_{CH_4}) et du O_2 (X_{O_2}) et les sélectivités du CO (S_{CO}) et du H_2 (S_{H_2}) (Tableaux 4.6 à 4.9). Ces tableaux contiennent les informations concernant les différents paramètres d'intérêts à des intervalles de temps après le début de la réaction. Cet intervalle a été établi afin que la majorité des catalyseurs couvrent la totalité de la page. Le premier temps présenté est à 2 minutes après le début de la réaction, puisque celle-ci

commence à se stabiliser. La majorité des tests ont été réalisés pendant un peu plus d'une heure, mais quelques-uns ont une durée d'environ 55 minutes.

Tableau 4.6 Conversion du méthane.

Temps (min) ->	2	17.5	35	52.5
	Conversion du méthane (%)			
Tube	18 ± 3	23 ± 3	24 ± 3	24 ± 3
Blanc	28 ± 3	29 ± 3	29 ± 3	29 ± 3
BN1-1	34 ± 3	35 ± 3	35 ± 3	33 ± 3
BN1-2	27 ± 3	29 ± 3	29 ± 3	29 ± 3
CoBN1-1	26 ± 3	28 ± 3	23 ± 3	—
CoBN1-2	30 ± 3	26 ± 3	23 ± 3	21 ± 3
CoMgBN1-1	32 ± 3	29 ± 3	28 ± 3	—
CoMgBN1-2.1	33 ± 3	34 ± 3	33 ± 3	31 ± 3
CoMgBN1-2.2	36 ± 3	36 ± 3	35 ± 3	34 ± 3
FCA	28 ± 3	24 ± 3	25 ± 3	24 ± 3
CoBN/FCA	36 ± 3	37 ± 3	33 ± 3	30 ± 3
CoMgBN/FCA	37 ± 3	39 ± 3	39 ± 3	37 ± 3
BN-Co	36 ± 3	36 ± 3	34 ± 3	34 ± 3
BN-CoMg	39 ± 3	38 ± 3	39 ± 3	39 ± 3

Les faibles conversions obtenues pour les différents catalyseurs justifient la durée des tests, puisque diminution de l'activité et l'erreur expérimentale serait confondue. Aucun des catalyseurs n'excelle au niveau de la conversion du méthane. Le blanc a une conversion supérieure que le test ne contenant pas de laine minérale, cette dernière favorise donc une des réactions consommant du méthane. Le BN1-2 a une activité nulle, étant identique au blanc. Le BN1-1 favorise davantage la conversion du méthane malgré son aire de surface inférieure. Il est possible que sa cristallinité supérieure offre plus de sites où le méthane peut réagir. Les BN de base semblent relativement stables sur la période étudiée. Toutefois, tous les BN1-1 de la méthode SMU ont une activité inférieure aux BN1-2 de la même catégorie. On peut donc conclure que le magnésium stabilise et augmente l'activité de ces catalyseurs, tel qu'attendu. Le FeCrAlloy (FCA) a une activité inférieure au blanc et sensiblement équivalente au test du tube de quartz uniquement. Peut-être n'était-il pas suffisamment compact pour interagir avec les gaz. Les catalyseurs de la méthode par imprégnation et de FCA modifiés sont plus stables que les autres. Dans les deux cas, la présence de magnésium semble augmenter la stabilité et l'activité des catalyseurs qui offrent les meilleurs résultats. Cette analyse est quelque peu risquée à faire, puisque la plage des incertitudes couvre les différences entre certains catalyseurs ou les variations temporelles.

Tableau 4.7 Conversion de l'oxygène.

Temps (min) ->	2	17.5	35	52.5
	Conversion de l'oxygène (%)			
Tube	21 ± 3	26 ± 3	27 ± 3	28 ± 3
Blanc	44 ± 3	43 ± 3	42 ± 3	41 ± 3
BN1-1	85 ± 1	77 ± 1	73 ± 2	61 ± 2
BN1-2	78 ± 1	74 ± 2	72 ± 2	68 ± 2
CoBN1-1	67 ± 2	65 ± 2	38 ± 3	—
CoBN1-2	77 ± 1	50 ± 2	36 ± 3	35 ± 3
CoMgBN1-1	81 ± 1	61 ± 2	50 ± 2	—
CoMgBN1-2.1	84 ± 1	82 ± 1	74 ± 1	65 ± 2
CoMgBN1-2.2	86 ± 1	84 ± 1	82 ± 1	75 ± 1
FCA	50 ± 2	30 ± 3	27 ± 3	24 ± 3
CoBN/FCA	86 ± 1	81 ± 1	63 ± 2	48 ± 2
CoMgBN/FCA	88 ± 1	85 ± 1	83 ± 1	78 ± 1
BN-Co	82 ± 1	74 ± 2	65 ± 2	64 ± 2
BN-CoMg	86 ± 1	82 ± 1	84 ± 1	83 ± 1

La conversion de l'oxygène est en fait la quantité d'oxygène total consommée divisé par la quantité alimentée. Le blanc convertit également plus d'oxygène que le tube seul. Puisque les catalyseurs n'ont tous pas été oxydé par une phase de calcination, il est plus que probable que cette étape se produise durant la réaction. Le FCA est celui consommant le moins d'oxygène, atteignant des valeurs sous celle du blanc. La conversion des catalyseurs contenant uniquement du cobalt diminue plus rapidement. Les versions SMU de ceux-ci, sans magnésium, sont également les seuls convertissant le méthane sans présence d'oxygène avant la réaction et formant du CO malgré l'absence théorique d'oxygène dans leur structure. Il est possible que l'oxygène attaque le BN, les phases actives ou qu'il soit simplement adsorbé. Une analyse XRD clarifierait ce point, malheureusement la quantité de catalyseur utilisé pour chaque réaction est très faible (0.1 g) et n'est pas suffisante pour réaliser une telle analyse.

Tableau 4.8 Sélectivité du monoxyde de carbone.

Temps (min) ->	2	17.5	35	52.5
	Sélectivité du monoxyde de carbone (%)			
Tube	95 ± 17	78 ± 11	74 ± 10	72 ± 10
Blanc	72 ± 8	72 ± 8	71 ± 8	71 ± 8
BN1-1	93 ± 9	84 ± 8	79 ± 7	75 ± 7
BN1-2	107 ± 13	97 ± 11	95 ± 11	91 ± 10
CoBN1-1	99 ± 12	89 ± 10	82 ± 11	—
CoBN1-2	100 ± 11	88 ± 11	84 ± 12	89 ± 14
CoMgBN1-1	100 ± 10	89 ± 10	83 ± 10	—
CoMgBN1-2.1	99 ± 10	89 ± 9	86 ± 9	83 ± 9
CoMgBN1-2.2	90 ± 8	88 ± 8	86 ± 8	84 ± 8
FCA	85 ± 10	74 ± 10	68 ± 9	68 ± 9
CoBN/FCA	93 ± 8	84 ± 8	76 ± 8	73 ± 8
CoMgBN/FCA	91 ± 8	93 ± 7	90 ± 7	79 ± 7
BN-Co	89 ± 8	81 ± 7	77 ± 7	75 ± 7
BN-CoMg	84 ± 7	82 ± 7	81 ± 7	80 ± 7

Premièrement, une sélectivité de 107 % est théoriquement impossible. Cette valeur se retrouve quand même là, puisqu'il est probable qu'une quantité de coke se forme à la surface du catalyseur par décomposition du méthane, spécifiquement lorsqu'il était alimenté seul initialement. Lorsque l'oxygène est ajouté, ce coke s'oxyde pour former du CO. Le meilleur catalyseur après près d'une heure serait un simple BN sans phase active. Cela présage donc l'invalidité de ces résultats ou simplement que tous les catalyseurs se sont désactivés, ce qui est contredit par les données sur la conversion du méthane. Reprendre les mesures sans alimenter le méthane seul avant le début de la réaction pourrait corriger cette situation.

Tableau 4.9 Sélectivité de l'hydrogène.

Temps (min) ->	2	17.5	35	52.5
	Sélectivité de l'hydrogène (%)			
Tube	12 ± 2	9 ± 1	8 ± 1	8 ± 1
Blanc	7 ± 1	7 ± 1	8 ± 1	8 ± 1
BN1-1	14 ± 2	11 ± 1	9 ± 1	8 ± 1
BN1-2	13 ± 2	11 ± 1	11 ± 1	10 ± 1
CoBN1-1	10 ± 1	9 ± 1	8 ± 1	—
CoBN1-2	14 ± 2	10 ± 1	8 ± 1	9 ± 1
CoMgBN1-1	14 ± 2	11 ± 1	9 ± 1	—
CoMgBN1-2.1	15 ± 2	11 ± 1	10 ± 1	9 ± 1
CoMgBN1-2.2	12 ± 1	12 ± 1	11 ± 1	10 ± 1
FCA	10 ± 1	7 ± 1	6 ± 1	6 ± 1
CoBN/FCA	14 ± 2	11 ± 1	8 ± 1	7 ± 1
CoMgBN/FCA	14 ± 2	11 ± 1	10 ± 1	9 ± 1
BN-Co	13 ± 1	10 ± 1	9 ± 1	8 ± 1
BN-CoMg	12 ± 1	11 ± 1	11 ± 1	11 ± 1

La sélectivité pour l'hydrogène est très faible, considérant que la valeur à l'équilibre est entre 96 et 99 %. Il se pourrait cependant qu'une partie de cet hydrogène quitte le réacteur sous forme d'éthylène. Une très faible lecture pour une masse correspondante à cette molécule est observée. Bien que cela ne change rien à la sélectivité du H₂, la présence d'éthylène pourrait indiquer que les catalyseurs ont un faible potentiel pour cette réaction aussi très intéressante.

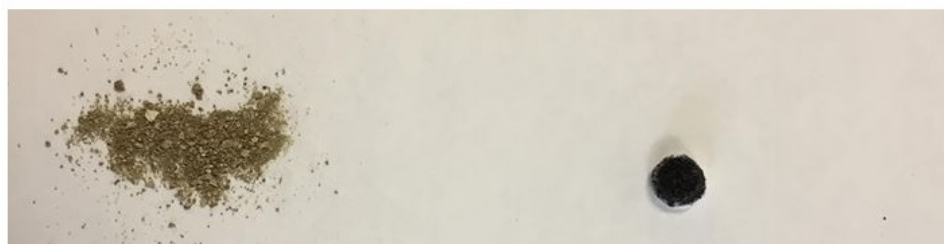
Lors de la réaction, les catalyseurs changent de couleur et la plupart s'agglomèrent. Le cobalt devient noir, alors que le mélange de cobalt et de magnésium devient mauve. Bien que rien ne le prouve (la perte de charge demeure relativement constante avant et après la réaction et la baisse d'activité pourrait simplement être due à la désactivation), il est possible que l'agglomération forme des canaux préférentiels pour les gaz, diminuant le temps de résidence réel (Fig. 4.13).

Les résultats obtenus ne sont pas très convaincants, toutefois il faut considérer que la vitesse spatiale des gaz était d'environ 50 000 h⁻¹. Cette valeur est de 5 à 10 fois plus élevée que ce qu'on retrouve généralement dans la littérature.



Avant -----Après

BN1-1



Avant-----Après

CoBN1-2



Avant-----Après

CoMgBN1-2

Figure 4.13 Avant/Après la réaction pour le BN1-1, le CoBN1-2 et le CoMgBN1-2.

CHAPITRE 5 DIFFICULTÉS RENCONTRÉES

5.1 Choix des creusets

Le choix du matériau utilisé pour la synthèse du BN s'est avéré un peu plus complexe que prévu. La plage de température employée limite d'ailleurs beaucoup le choix.

Initialement, un simple tube de quartz a été utilisé. Bien que ce matériau convienne pour la réaction d'oxydation partielle, il n'est pas tout à fait adéquat pour la synthèse. En effet, celui-ci est attaqué lors de la synthèse et des bulles se forment sur sa surface intérieure. Cela pourrait être causé par les 200 °C qui augmenterait la réactivité du BN vis-à-vis le quartz. Il est également possible qu'une molécule relâchée par le précurseur lors de sa conversion en BN, par exemple l'ammoniac, attaque la surface du tube.

Puisque le quartz ne semblait pas idéal, le réacteur a été changé pour un tube en alumine d'un diamètre plus grand, ce qui permet d'y insérer des creusets. L'acier inoxydable ou l'Inconel aurait pu être intéressant, mais ils sont dispendieux et sont difficiles à trouver dans un format convenable pour le tube. Une autre option intéressante était l'alumine. Les résultats se sont avérés très intéressants et cela semble un bon choix pour la synthèse de BN. Les choses se corsent lors de l'ajout de la phase active, spécifiquement dans le cas du cobalt. En effet, celui-ci réagit avec l'alumine et forme ce qui est vraisemblablement du bleu de cobalt, puisqu'un résidu bleu royal était retrouvé dans le tube de sortie des gaz. Finalement, le graphite a été le dernier choix. Des creusets de tous formats et peu dispendieux sont disponibles, il résiste aux températures élevées et ne réagit pas ou peu avec les produits utilisés.

5.2 Synthèse par mélange unique

L'idée de cette méthode a été exploitée vers la fin de la recherche. Le fait de pouvoir tout inclure dans le mélange initial simplifiait grandement le procédé de synthèse. Afin d'étudier le potentiel de cette méthode, un premier mélange contenant 0.025 part de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a été testé. La couleur mauve pratiquement uniforme du précurseur indiquait une bonne dispersion des métaux. Lors de la seconde étape, une fraction du cobalt a été perdue en bleu de cobalt, puisque les creusets d'alumine étaient encore utilisés. L'analyse XRD a, tout de même, permis de détecter les pics typiques du BN et du Co, quelques pics non identifiés pourraient appartenir à un cristal contenant du magnésium (Fig. 5.1).

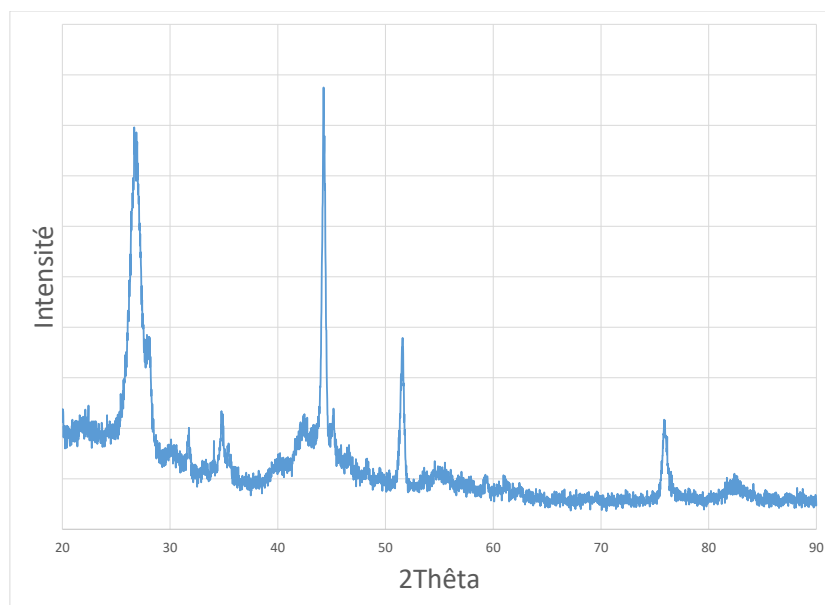


Figure 5.1 Analyse XRD du premier test pour la méthode SMU.

Les résultats semblaient très prometteurs, alors sans trop réfléchir, l'utilisation de la méthode a été ajoutée au projet. Toutefois, la « recette » a été modifiée et 0.05 parts des phases actives étaient ajoutée au mélange du précurseur. Le but était d'avoir une grande fraction de phase active qui serait stabilisée par une couche de BN. Ce ratio était toutefois beaucoup trop élevé, puisqu'en considérant que tout le cobalt se retrouve dans le produit final et les rendements de conversion du précurseur en BN, celui-ci pouvait constituer jusqu'à 23.6 % du produit final. Lors de l'analyse XRD, aucun des pics du BN ou du Co a été observé. La conclusion la plus plausible est que le cobalt s'est retrouvé en quantité suffisante pour réagir avec le bore et former d'autres composés (Fig. 5.2). Les différentes poudres ainsi produites n'ont pas été testées pour la réaction, puisque l'objectif était de produire un catalyseur à base de BN. Le « recette » a été revue et les parts de phases actives ajoutées au mélange du précurseur diminuées à 0.01, limitant ainsi la fraction massique du cobalt à un maximum d'environ 6 %.

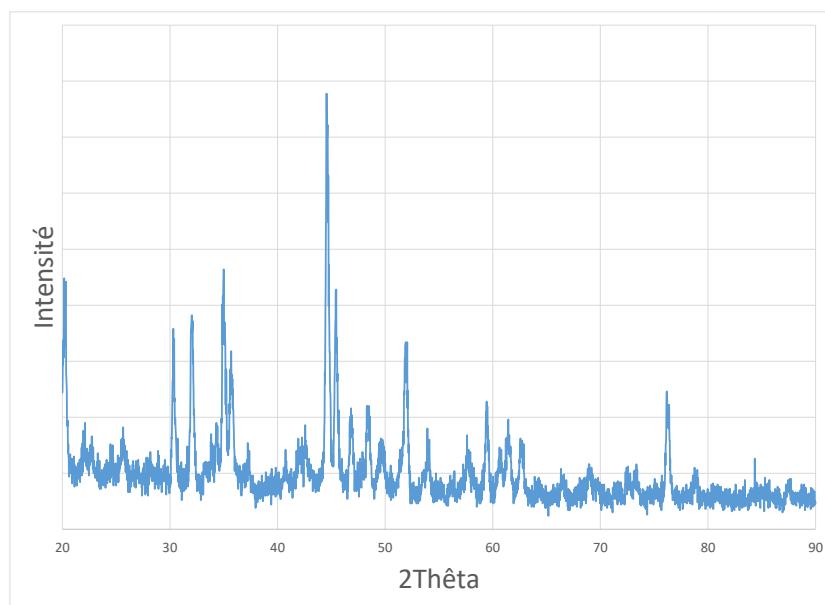


Figure 5.2 Analyse XRD de CoMgBN, méthode SMU avec 0.05 parts de cobalt et magnésium.

CHAPITRE 6 CONCLUSION

6.1 Synthèse des travaux

Le présent travail porte sur la synthèse de catalyseurs de cobalt supportés sur du nitrure de bore. L'aspect de nouveauté repose sur la méthode de synthèse par mélange unique, dans le but de produire un catalyseur d'oxydation partielle qui sera intégré à une micro-unité de raffinerie afin de convertir les gaz associés en produit liquide de FT. La généralement faible interaction métal-support avec le nitrure de bore devait être compensée en synthétisant ce dernier directement autour de la phase active. La méthode SMU permet de disperser le cobalt lors de la préparation du précurseur. Toutefois, uniquement le mélange contenant du magnésium et une quantité supérieure d'urée permet de détecter des cristaux de cobalt à l'aide d'une analyse de diffraction de rayons X. Les catalyseurs préparés à l'aide de cette méthode ont une faible activité vis-à-vis la conversion du méthane et la sélectivité de l'hydrogène, malgré l'utilisation de vitesse spatiale très élevée.

Afin d'avoir une base de comparaison, la méthode de synthèse par imprégnation est utilisée. L'objectif de produire un catalyseur plus stable et actif semble avoir échoué. Le BN imprégné est plus stable sur la période visée, ca 50 min, et offre des résultats sensiblement supérieurs.

La synthèse du catalyseur conjointement avec des fibres de FeCrAlloy a été réalisée avec pour objectif de stabiliser le catalyseur qui s'agglomère et rétrécit lors de la réaction. Cette tentative d'améliorer la méthode SMU permet d'obtenir des résultats comparables à ceux obtenus avec les catalyseurs imprégnés. La conversion du méthane est d'environ 50 % sous les valeurs à l'équilibre et la sélectivité de l'hydrogène est autour de 10 %, alors qu'une valeur de pratiquement 100 % est attendue.

La conclusion principale à tirer de ce travail est que l'étape de calcination/réduction ne doit pas être négligée, puisque l'agglomération du catalyseur indique qu'il n'est pas initialement tout à fait stable. L'étape de calcination permet généralement de figer le catalyseur, ce qui le rendrait assurément plus stable.

6.2 Limitations de la solution proposée

Les limitations de la solution sont multiples. L'étude de stabilité du catalyseur est très limitée, puisqu'une variation de son activité pourrait être assimilée à l'erreur expérimentale. Cela est causé par son activité faible dans la plage de débit étudiée. L'étude de la calcination/réduction

des catalyseurs est encore à compléter. La charge de cobalt ajoutée au mélange doit aussi être optimisée, le tout ayant été très peu exploré. De plus, les tests ont été réalisés à une seule température, il serait intéressant d'explorer une gamme plus vaste. Il est toutefois nécessaire d'augmenter la température de synthèse afin de prévenir des variations majeures de la structure des poudres, si le catalyseur est utilisé à plus de 800 °C.

La combinaison de la méthode SMU aux fibres de FeCrAlloy améliore les résultats obtenus. Il serait donc potentiellement possible d'optimiser un mélange entre les fibres et la poudre permettant d'obtenir de bons résultats.

Finalement, l'utilisation d'un ratio élevé de cobalt dans le mélange de précurseurs n'a pas offert de résultats convaincants lors de la caractérisation. Le BN ne pouvait être identifié, tout comme le cobalt. Par conséquent, ils n'ont pas encore été testés.

6.3 Améliorations futures

Les multiples limitations laissent largement place à l'amélioration.

1. Effectuer la synthèse à une température plus élevée. Cela permettra d'améliorer la cristallinité du BN et possiblement de modifier positivement les phases actives. L'intérêt principal de cette amélioration réside toutefois dans le principe selon lequel les poudres risquent beaucoup moins d'être affectées par la température de réaction et la température à la surface générée par la réaction exothermique.
2. Varier la charge de cobalt, et de magnésium, dans le mélange de précurseurs. L'ajout de 0.01 parts de nitrate de cobalt peut représenter dans le produit fini jusqu'à 6 % de ce métal. Sachant que certains catalyseurs sont plus performants avec de faibles fractions de phase active, il pourrait être intéressant d'en ajouter moins. La faible sélectivité de l'hydrogène pourrait être associée à une trop grande activité.
3. Pousser davantage la recherche sur la possible combinaison de poudre et de fibres de FeCrAlloy, puisque cette combinaison s'est avérée être une des meilleures options.
4. Calciner ou calciner et réduire les catalyseurs. Cette étape risque fort bien d'améliorer tous les aspects du catalyseur.
5. Combiner le cobalt avec une autre phase active telle que le nickel, le rhodium ou même le platine.
6. Varier les temps de résidence. La valeur employée était très faible (vitesse spatiale élevée).

Ce qui est stimulant avec le domaine des catalyseurs est qu'il y a toujours quelque chose de plus ou de nouveau à essayer afin d'améliorer l'activité ou la stabilité d'un catalyseur.

Les débits utilisés n'étaient pas optimaux et, par conséquent, il n'est pas possible de confirmer avec certitude si l'objectif a été atteint ou non. Le fait d'obtenir une conversion du méthane avec une vitesse spatiale si élevée est encourageant et laisse présager que ce catalyseur a du potentiel. Les catalyseurs classiques souffrent principalement de la formation de point chaud et de coke lors de leur utilisation. Uniquement 0.1 g de catalyseur a été utilisé lors de chaque réaction. La quantité ainsi obtenue est donc insuffisante pour en faire la caractérisation qui permettrait de confirmer si leur structure est réellement stable.

RÉFÉRENCES

- [1] TheWorldBank. (2018) New satellite data reveals progress : Global gas flaring declined in 2017. The World Bank. [En ligne]. Disponible : <https://www.worldbank.org/en/news/press-release/2018/07/17/new-satellite-data-reveals-progress-global-gas-flaring-declined-in-2017>
- [2] P. S.-F. R. Haugland, Torleif; Parks. (2005) Gas flaring reduction projects - framework for clean development mechanism (cdm) baseline methodologies. World Bank. [En ligne]. Disponible : <http://documents.worldbank.org/curated/en/599491468337877240/Gas-flaring-reduction-projects-framework-for-clean-development-mechanism-CDM/baseline-methodologies>
- [3] TheWorldBank. (2016) New data reveals uptick in global gas flaring. The World Bank. [En ligne]. Disponible : <http://www.worldbank.org/en/news/press-release/2016/12/12/new-data-reveals-uptick-in-global-gas-flaring>
- [4] I. J. Okeke et T. A. Adams, “Combining petroleum coke and natural gas for efficient liquid fuels production,” *Energy*, vol. 163, p. 426 – 442, 2018. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544218315901>
- [5] R. Snoeckx, W. Wang, X. Zhang, M. S. Cha et A. Bogaerts, “Plasma-based multi-reforming for gas-to-liquid : tuning the plasma chemistry towards methanol,” *Scientific Reports*, vol. 8, n^o. 1, oct 2018.
- [6] L. Hoseinzade et T. A. Adams, “Combining biomass, natural gas, and carbonless heat to produce liquid fuels and electricity,” dans *28th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, ser. Computer Aided Chemical Engineering, A. Friedl, J. J. Klemeš, S. Radl, P. S. Varbanov et T. Wallek, édit. Elsevier, 2018, vol. 43, p. 1401 – 1406. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978044464235650245X>
- [7] Shell. (2018) Gas-to-liquids. [En ligne]. Disponible : <https://www.shell.com/energy-and-innovation/natural-gas/gas-to-liquids.html>
- [8] S. Mohajerani, A. Kumar et A. O. Oni, “A techno-economic assessment of gas-to-liquid and coal-to-liquid plants through the development of scale factors,” *Energy*, vol. 150, p. 681 – 693, 2018. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544218303979>

- [9] G. S. Patience et D. C. Boffito, "Gas-to-liquids processes : Preface," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 94, n^o. 4, p. 605–606, 2016. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjce.22425>
- [10] C. Trevisanut, S. M. Jazayeri, S. Bonkane, C. Neagoe, A. Mohamadalizadeh, D. C. Boffito, C. L. Bianchi, C. Pirola, C. G. Visconti, L. Lietti, N. Abatzoglou, L. Frost, J. Lerou, W. Green et G. S. Patience, "Micro-syngas technology options for gtl," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 94, n^o. 4, p. 613–622, 2016. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjce.22433>
- [11] G. Postole, M. Caldararu, N. Ionescu, B. Bonnetot, A. Auroux et C. Guimon, "Boron nitride : A high potential support for combustion catalysts," *Thermochimica Acta*, vol. 434, n^o. 1, p. 150 – 157, 2005, cALORIMETRY AND THERMAL EFFECTS IN CATALYSIS A Collection of Papers from the Third International Symposium on Calorimetry and Thermal Effects in Catalysis. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603105000110>
- [12] C. W. B. L. L. W. J. C. Jianghong Wu, Li Qin et Y. Xua, "Ultrathin n-rich boron nitride nanosheets supported iron catalyst for fischer–tropsch synthesis," *RSC Advances*, 2016.
- [13] Y. Cao, P. Maitarad, M. Gao, T. Taketsugu, H. Li, T. Yan, L. Shi et D. Zhang, "Defect-induced efficient dry reforming of methane over two-dimensional ni/h-boron nitride nanosheet catalysts," *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 238, p. 51 – 60, 2018. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731830609X>
- [14] H. Liander, "The utilisation of natural gases for the ammonia process," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 25, p. 462–472, 1929. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1039/TF9292500462>
- [15] M. Prettre, C. Eichner et M. Perrin, "The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 42, p. 335b–339, 1946. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1039/TF946420335B>
- [16] M.-H. Lee, B. M. Nagaraja, P. Natarajan, N. T. Truong, K. Y. Lee, S. Yoon et K.-D. Jung, "Effect of potassium addition on bimetallic ptsn/ θ -al₂o₃ catalyst for dehydrogenation of propane to propylene," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 42, n^o. 1, p. 123–140, Jan 2016. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2370-1>
- [17] B. C. Enger, R. Lødeng et A. Holmen, "A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal

- catalysts,” *Applied Catalysis A : General*, vol. 346, n^o. 1, p. 1 – 27, 2008. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X08003153>
- [18] A. Dedov, A. Loktev, D. Komissarenko, G. Mazo, O. Shlyakhtin, K. Parkhomenko, A. Kiennemann, A.-C. Roger, A. Ishmurzin et I. Moiseev, “Partial oxidation of methane to produce syngas over a neodymium–calcium cobaltate-based catalyst,” *Applied Catalysis A : General*, vol. 489, p. 140 – 146, 2015. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X14006504>
- [19] A. G. Dedov, O. A. Shlyakhtin, A. S. Loktev, G. N. Mazo, S. A. Malyshev, S. I. Tyumenova, A. E. Baranchikov et I. I. Moiseev, “Partial oxidation of methane to synthesis gas : Novel catalysts based on neodymium–calcium cobaltate–nickelate complex oxides,” *Petroleum Chemistry*, vol. 58, n^o. 1, p. 43–47, Jan 2018. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1134/S0965544118010061>
- [20] A. Moral, I. Reyero, J. Llorca, F. Bimbela et L. Gandía, “Partial oxidation of methane to syngas using co/mg and co/mg-al oxide supported catalysts,” *Catalysis Today*, 2018. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586118303766>
- [21] H. E. Figen et S. Z. Baykara, “Hydrogen production by partial oxidation of methane over co based, ni and ru monolithic catalysts,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, n^o. 24, p. 7439 – 7451, 2015, hydrogen and Fuel Cell Systems for Clean Energy Applications. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915005108>
- [22] —, “Effect of ruthenium addition on molybdenum catalysts for syngas production via catalytic partial oxidation of methane in a monolithic reactor,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, n^o. 2, p. 1129 – 1138, 2018. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917342799>
- [23] M. de Santana Santos, R. C. R. Neto, F. B. Noronha, P. Bargiela, M. da Graça Carneiro da Rocha, C. Resini, E. Carbó-Argibay, R. Fréty et S. T. Brandão, “Perovskite as catalyst precursors in the partial oxidation of methane : The effect of cobalt, nickel and pretreatment,” *Catalysis Today*, vol. 299, p. 229 – 241, 2018, special Issue of Catalysis Today for NGCS 11 Tromsø. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586117304686>
- [24] B. Meng, H. Zhang, Z. Zhao, X. Wang, Y. Jin et S. Liu, “A novel $\text{La}_{0.65}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_3$ perovskite catalyst with high performance for the partial oxidation of methane to syngas,” *Catalysis Today*, vol. 259, p. 388 – 392, 2016,

- catalytic Science and Technology in Sustainable Energy. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586115003041>
- [25] Q. Duan, J. Wang, C. Ding, H. Ding, S. Guo, Y. Jia, P. Liu et K. Zhang, “Partial oxidation of methane over ni based catalyst derived from order mesoporous lanio₃ perovskite prepared by modified nanocasting method,” *Fuel*, vol. 193, p. 112 – 118, 2017. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116312571>
- [26] V. L. Parola, G. Pantaleo, F. Deganello, R. Bal et A. M. Venezia, “Plain and ceo₂ – supported laxnioy catalysts for partial oxidation of ch₄,” *Catalysis Today*, vol. 307, p. 189 – 196, 2018, environmental Catalysis. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586117302778>
- [27] C. Cheephat, P. Daorattanachai, S. Devahastin et N. Laosiripojana, “Partial oxidation of methane over monometallic and bimetallic ni-, rh-, re-based catalysts : Effects of re addition, co-fed reactants and catalyst support,” *Applied Catalysis A : General*, vol. 563, p. 1 – 8, 2018. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X18303107>
- [28] L. M. Rodrigues, R. B. Silva, M. G. Rocha, P. Bargiela, F. B. Noronha et S. T. Brandão, “Partial oxidation of methane on ni and pd catalysts : Influence of active phase and ceo₂ modification,” *Catalysis Today*, vol. 197, n^o. 1, p. 137 – 143, 2012, special Issue dedicated to Professor Pio Forzatti on the occasion of his 65th birthday. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058611200538X>
- [29] C. Ding, J. Wang, Y. Jia, G. Ai, S. Liu, P. Liu, K. Zhang, Y. Han et X. Ma, “Anti-coking of yb-promoted ni/al₂o₃ catalyst in partial oxidation of methane,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n^o. 25, p. 10 707 – 10 718, 2016. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915319753>
- [30] Z. Wang, Y. Cheng, X. Shao, J.-P. Veder, X. Hu, Y. Ma, J. Wang, K. Xie, D. Dong, S. P. Jiang, G. Parkinson, C. Buckley et C.-Z. Li, “Nanocatalysts anchored on nanofiber support for high syngas production via methane partial oxidation,” *Applied Catalysis A : General*, vol. 565, p. 119 – 126, 2018. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X18303855>
- [31] S. Guo, J. Wang, C. Ding, Q. Duan, Q. Ma, K. Zhang et P. Liu, “Confining ni nanoparticles in honeycomb-like silica for coking and sintering resistant partial oxidation of methane,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, n^o. 13, p. 6603 – 6613, 2018. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918304130>

- [32] C. Ding, J. Wang, G. Ai, S. Liu, P. Liu, K. Zhang, Y. Han et X. Ma, "Partial oxidation of methane over silica supported ni nanoparticles with size control by alkanol solvent," *Fuel*, vol. 175, p. 1 – 12, 2016. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116001459>
- [33] T. Melchiori, L. D. Felice, N. Mota, R. Navarro, J. Fierro, M. van Sint Annaland et F. Gallucci, "Methane partial oxidation over a lacr0.85ru0.15o3 catalyst : Characterization, activity tests and kinetic modeling," *Applied Catalysis A : General*, vol. 486, p. 239 – 249, 2014. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X14005365>
- [34] F. Wang, W.-Z. Li, J.-D. Lin, Z.-Q. Chen et Y. Wang, "Crucial support effect on the durability of pt/mgal2o4 for partial oxidation of methane to syngas," *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 231, p. 292 – 298, 2018. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731830208X>
- [35] K. Urasaki, S. Kado, A. Kiryu, K. ichi Imagawa, K. Tomishige, R. Horn, O. Korup et Y. Suehiro, "Synthesis gas production by catalytic partial oxidation of natural gas using ceramic foam catalyst," *Catalysis Today*, vol. 299, p. 219 – 228, 2018, special Issue of Catalysis Today for NGCS 11 Tromsø. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586117304510>
- [36] D. Guo et G.-C. Wang, "Partial oxidation of methane on anatase and rutile defective tio2 supported rh4 cluster : A density functional theory study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, n°. 47, p. 26 308–26 320, 2017. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07489>
- [37] A. C. Chien et J. A. van Bokhoven, "Boron nitride coated rhodium black for stable production of syngas," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, p. 3518–3524, 2015. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1039/C5CY00021A>
- [38] D. A. Kriz, Q. A. Nizami, J. He, T. Jafari, Y. Dang, P. Kerns, A. G. Meguerdichian, S. L. Suib et P. Nandi, "Partial oxidation of methane to synthesis gas using supported ga-containing bimetallic catalysts and a ti-promoter," *ChemCatChem*, vol. 10, n°. 19, p. 4300–4308, 2018. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cctc.201801030>
- [39] N. Kostoglou, K. Polychronopoulou et C. Rebholz, "Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h-bn) nanoplatelets," *Vacuum*, vol. 112, p. 42 – 45, 2015. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X14003625>

- [40] G. Postole, A. Gervasini, M. Caldararu, B. Bonnetot et A. Auroux, “Is bn an appropriate support for metal oxide catalysts?” *Applied Catalysis A : General*, vol. 325, n^o. 2, p. 227 – 236, 2007, nucleation, Growth, Microstructure and Matrices for Creating Nano-Dispersed Redox Oxide Catalysts in Oxidation Catalysis. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X07002086>
- [41] X.-F. Jiang, Q. Weng, X.-B. Wang, X. Li, J. Zhang, D. Golberg et Y. Bando, “Recent progress on fabrications and applications of boron nitride nanomaterials : A review,” *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 31, n^o. 6, p. 589 – 598, 2015, a Special Issue on 1D Nanomaterials. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100503021500050X>
- [42] J. Greim et K. A. Schwetz, *Boron Carbide, Boron Nitride, and Metal Borides*. American Cancer Society, 2006. [En ligne]. Disponible : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/14356007.a04_295.pub2
- [43] PROUHET, S., GUETTE, A. et LANGLAIS, F., “An experimental kinetic study of boron nitride cvd from bf₃-nh₃-ar mixtures,” *J. Phys. IV France*, vol. 02, p. C2-119–C2-126, 1991. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1051/jp4:1991214>
- [44] S. Jacques, H. Vincent, C. Vincent, A. Lopez-Marure et J. Bouix, “Multilayered bn coatings processed by a continuous lpcvd treatment onto hi-nicalon fibers,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 162, n^o. 2, p. 358 – 363, 2001. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459601993879>
- [45] V. Cholet et L. Vandenbulcke, “Chemical vapor infiltration of boron nitride interphase in ceramic fiber preforms : Discussion of some aspects of the fundamentals of the isothermal chemical vapor infiltration process,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, n^o. 11, p. 2846–2858, 1993. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1993.tb04026.x>
- [46] P. Carminati, T. Buffeteau, N. Daugey, G. Chollon, F. Rebillat et S. Jacques, “Low pressure chemical vapour deposition of bn : Relationship between gas phase chemistry and coating microstructure,” *Thin Solid Films*, vol. 664, p. 106 – 114, 2018. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609018305534>
- [47] N. Sun, C. Wang, L. Jiao, J. Zhang et D. Zhang, “Controllable coating of boron nitride on ceramic fibers by cvd at low temperature,” *Ceramics International*, vol. 43, n^o. 1, Part B, p. 1509 – 1516, 2017. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216318880>
- [48] J.-S. Li, C.-R. Zhang, B. Li, F. Cao et S.-Q. Wang, “Boron nitride coatings by chemical vapor deposition from borazine,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, n^o. 12,

- p. 3736 – 3741, 2011. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897211000442>
- [49] H. Wu, M. Chen, X. Wei, M. Ge et W. Zhang, “Deposition of bn interphase coatings from b-trichloroborazine and its effects on the mechanical properties of sic/sic composites,” *Applied Surface Science*, vol. 257, n°. 4, p. 1276 – 1281, 2010. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433210011244>
- [50] B. McLean, G. B. Webber et A. J. Page, “Boron nitride nucleation mechanism during chemical vapor deposition,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, n°. 42, p. 24 341–24 349, 2018. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05785>
- [51] A. Aydoğdu et N. Sevinç, “Carbothermic formation of boron nitride,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, n°. 16, p. 3153 – 3161, 2003. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095522190300092X>
- [52] H. E. Çamurlu, N. Sevinç et Y. Topkaya, “Role of boron carbide in carbothermic formation of hexagonal boron nitride,” *Journal of Materials Science*, vol. 41, n°. 15, p. 4921–4927, Aug 2006. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0339-6>
- [53] H. E. Çamurlu, Y. Topkaya et N. Sevinç, “Catalytic effect of alkaline earth oxides on carbothermic formation of hexagonal boron nitride,” *Ceramics International*, vol. 35, n°. 6, p. 2271 – 2275, 2009. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884209000285>
- [54] H. E. Çamurlu, A. Gençer et B. Becer, “Comparative catalytic study on the carbothermic formation of hexagonal boron nitride with li, na, k and ca carbonates,” *Journal of Materials Science*, vol. 49, n°. 1, p. 371–379, Jan 2014. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7714-x>
- [55] T. E. O’Connor, “Synthesis of boron nitride,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 84, n°. 9, p. 1753–1754, 1962. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/ja00868a065>
- [56] E. Budak, “Low temperature synthesis of hexagonal boron nitride by solid state reaction in the presence of lithium salts,” *Ceramics International*, vol. 44, n°. 11, p. 13 161 – 13 164, 2018. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218310113>
- [57] M. Oz, N. K. Saritekin, C. Bozkurt, E. Budak et G. Yildirim, “Effect of li₂co₃ on formation temperature of hbn by modified o’connor model,” *Crystal Research and Technology*, vol. 51, n°. 12, p. 708–717, 2016. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/crat.201600138>

- [58] M. Öz, N. K. Saritekin, e. Bozkurt et G. Yildirim, “Synthesis of highly ordered hbn in presence of group i/ia carbonates by solid state reaction,” *Crystal Research and Technology*, vol. 51, n°. 6, p. 380–392, 2016. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/crat.201500337>
- [59] E. Budak et Çetin Bozkurt, “Synthesis of hexagonal boron nitride with the presence of representative metals,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 405, n°. 22, p. 4702 – 4705, 2010. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092145261000846X>
- [60] —, “The effect of transition metals on the structure of h-bn intercalation compounds,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, n°. 4, p. 1768 – 1770, 2004. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459604000258>
- [61] H. E. Çamurlu, “Effect of na₂co₃ on hexagonal boron nitride prepared from urea and boric acid,” *Ceramics International*, vol. 37, n°. 6, p. 1993 – 1999, 2011. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884211001386>
- [62] J. A. Perdigon-Melon, A. Auroux, C. Guimon et B. Bonnetot, “Micrometric bn powders used as catalyst support : influence of the precursor on the properties of the bn ceramic,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, n°. 2, p. 609 – 615, 2004, boron, Borides and Related Compounds Proceedings of the 14th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459603004912>
- [63] G. Postole, B. Bonnetot, A. Gervasini, C. Guimon, A. Auroux, N. Ionescu et M. Caldaru, “Characterisation of bn-supported palladium oxide catalyst used for hydrocarbon oxidation,” *Applied Catalysis A : General*, vol. 316, n°. 2, p. 250 – 258, 2007. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X06006995>
- [64] J. C. Wu et S.-J. Lin, “Novel bn supported bi-metal catalyst for oxydehydrogenation of propane,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 140, n°. 1, p. 391 – 397, 2008. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589470700719X>
- [65] D. Fan, X. Lv, J. Feng, S. Zhang, J. Bai, R. Lu et J. Liu, “Cobalt nickel nanoparticles encapsulated within hexagonal boron nitride as stable, catalytic dehydrogenation nanoreactor,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n°. 16, p. 11312 – 11320, 2017. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991731100X>
- [66] P. Singla, N. Goel, V. kumar et S. Singhal, “Boron nitride nanomaterials with different morphologies : Synthesis, characterization and efficient application in dye adsorption,”

- Ceramics International*, vol. 41, n°. 9, Part A, p. 10 565 – 10 577, 2015. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215009104>
- [67] L. Xue, B. Lu, Z.-S. Wu, C. Ge, P. Wang, R. Zhang et X.-D. Zhang, “Synthesis of mesoporous hexagonal boron nitride fibers with high surface area for efficient removal of organic pollutants,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 243, p. 494 – 499, 2014. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714000503>
- [68] J. Li, P. Jin, W. Dai, C. Wang, R. Li, T. Wu et C. Tang, “Excellent performance for water purification achieved by activated porous boron nitride nanosheets,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 196, p. 186 – 193, 2017. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058417301906>
- [69] J. Eichler et C. Lesniak, “Boron nitride (bn) and bn composites for high-temperature applications,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, n°. 5, p. 1105 – 1109, 2008, engineering Ceramics '07 : From Engineering To Functionality. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221907004700>
- [70] GoodFellow. (2018) Fecralloy - fer/chrome (fe72.8/cr22/al5/y0.1/zr0.1) informations matériau. [En ligne]. Disponible : <http://www.goodfellow.com/F/Fecralloy-Fer-Chrome.html>
- [71] V. Rogozhnikov, P. Snytnikov, A. Salanov, A. Kulikov, N. Ruban, D. Potemkin, V. Sobyenin et V. Kharton, “Rh/al₂o₃/fecralloy wire mesh composite catalyst for partial oxidation of natural gas,” *Materials Letters*, vol. 236, p. 316 – 319, 2019. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X18317130>
- [72] S. Cimino, L. Lisi, G. Totarella, S. Barison, M. Musiani et E. Verlato, “Highly stable core-shell pt-ceo₂ nanoparticles electrochemically deposited onto fecralloy foam reactors for the catalytic oxidation of co,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 66, p. 404 – 410, 2018. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X18302971>
- [73] K. Y. Koo, H. J. Eom, S. C. Kwon, U. H. Jung et W. L. Yoon, “Ru-coated metal monolith catalyst prepared by novel coating method for hydrogen production via natural gas steam reforming,” *Catalysis Today*, vol. 293-294, p. 129 – 135, 2017, special issue of International Symposium on Catalytic Conversion of Energy and Resources. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586116307301>
- [74] C. Neagoe, D. C. Boffito, Z. Ma, C. Trevisanut et G. S. Patience, “Pt on fecralloy catalyses methane partial oxidation to syngas at high pressure,” *Catalysis*

- Today*, vol. 270, p. 43 – 50, 2016, c1 Catalytic Chemistry. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586115007464>
- [75] M. Konishcheva, P. Snytnikov, V. Rogozhnikov, A. Salanov, D. Potemkin et V. Sobyenin, “Structured ni(cl)/ceo2/al2o3/fecral wire mesh catalyst for selective co methanation,” *Catalysis Communications*, vol. 118, p. 25 – 29, 2019. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736718304928>
- [76] A. Muñoz-Murillo, L. M. T., M. Domínguez, J. Odriozola et M. Centeno, “Selective co methanation with structured ruo2/al2o3 catalysts,” *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 236, p. 420 – 427, 2018. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337318304387>
- [77] P. Brussino, J. P. Bortolozzi, O. Sanz, M. Montes, M. A. Ulla et E. D. Banús, “Fecralloy monoliths coated with ni/al2o3 applied to the low-temperature production of ethylene,” *Catalysts*, vol. 8, n°. 7, 2018. [En ligne]. Disponible : <http://www.mdpi.com/2073-4344/8/7/291>
- [78] D. Fan, J. Feng, S. Zhang, X. Lv, T. Gao, J. Xie et J. Liu, “Synthesis, structure, and magnetic properties of ni and co nanoparticles encapsulated by few-layer h-bn,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 689, p. 153 – 160, 2016. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838816323143>
- [79] D. Fan, Q. Zhou, X. Lv, J. Jing, Z. Ye, S. Shao et J. Xie, “Synthesis, thermal conductivity and anti-oxidation properties of copper nanoparticles encapsulated within few-layer h-bn,” *Ceramics International*, vol. 44, n°. 1, p. 1205 – 1208, 2018. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217322071>
- [80] D. Fan, X. Lv, J. Feng, S. Zhang, J. Xie et J. Liu, “Integrating coni nanoparticles encapsulated by few-layer h-bn with excellent thermal conductivity and thermal stability,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 704, p. 701 – 706, 2017. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838817305315>
- [81] B. Xu, Y. Li, Q. Sun, W. Zhang, Y. Zhang et F. Meng, “Synthesis, structure and anti-oxidation properties of feni nanoparticles coated by bn (hexagonal),” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 723, p. 252 – 257, 2017. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838817320182>
- [82] M. Hubáček et M. Ueki, “Chemical reactions in hexagonal boron nitride system,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 123, n°. 2, p. 215 – 222, 1996. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459696901711>
- [83] A. Singh, M. Shirolkar, M. V. Limaye, S. Gokhale, C. Khan-Malek et S. K. Kulkarni, “A magnetic nano-composite soft polymeric membrane,” *Microsystem*

Technologies, vol. 19, n°. 3, p. 409–418, Mar 2013. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s00542-012-1646-2>

- [84] J. A. Perdigon-Melon, A. Auroux, D. Cornu, P. Miele, B. Toury et B. Bonnetot, “Porous boron nitride supports obtained from molecular precursors. : Influence of the precursor formulation and of the thermal treatment on the properties of the bn ceramic,” *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 657, n°. 1, p. 98 – 106, 2002. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X02015899>

ANNEXE A DROITES DE CALIBRATION DES MFC

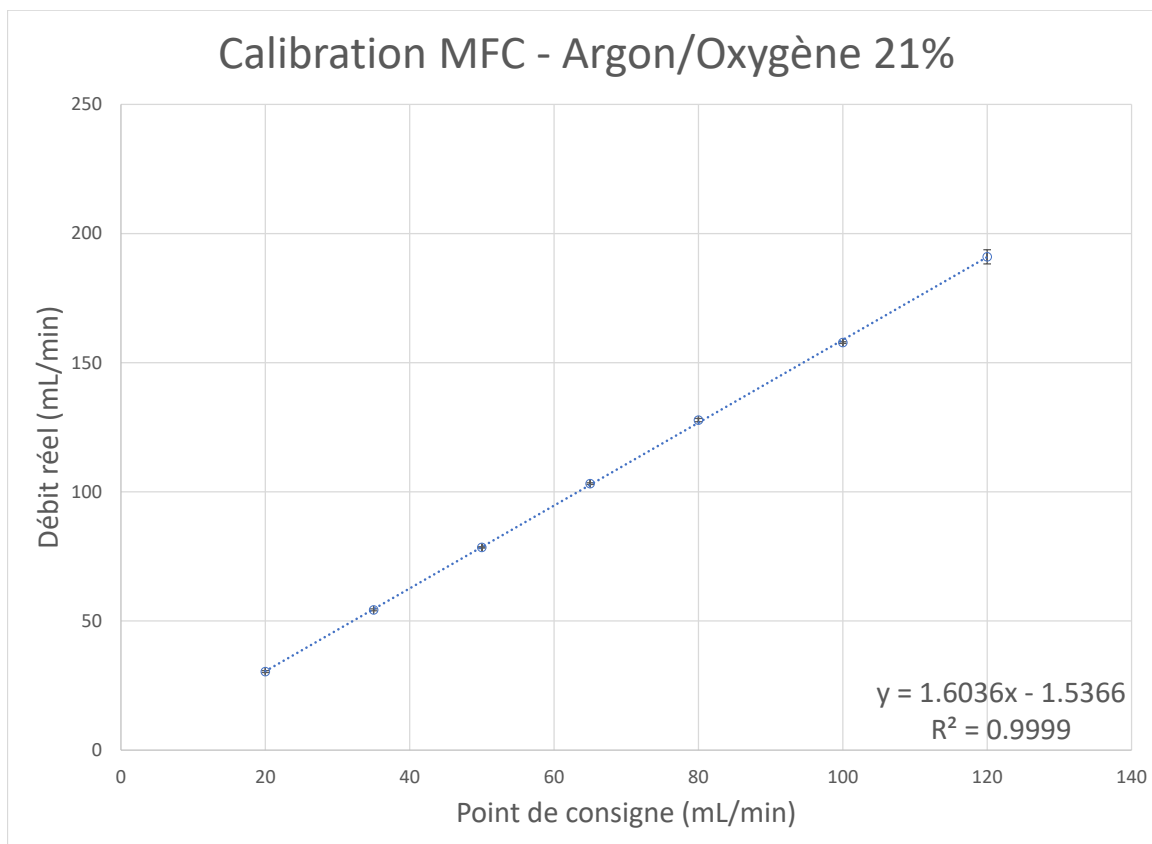


Figure A.1 Calibration MFC - Argon/Oxygène

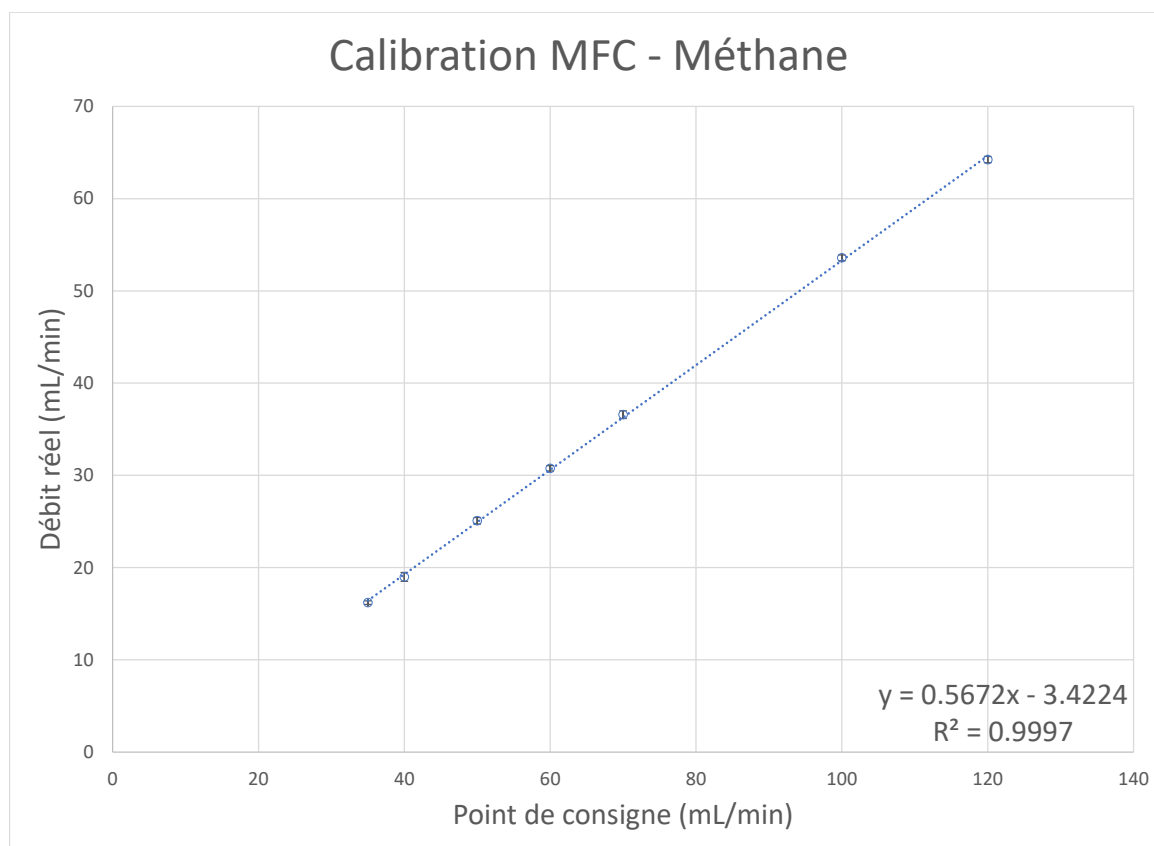


Figure A.2 Calibration MFC - Méthane

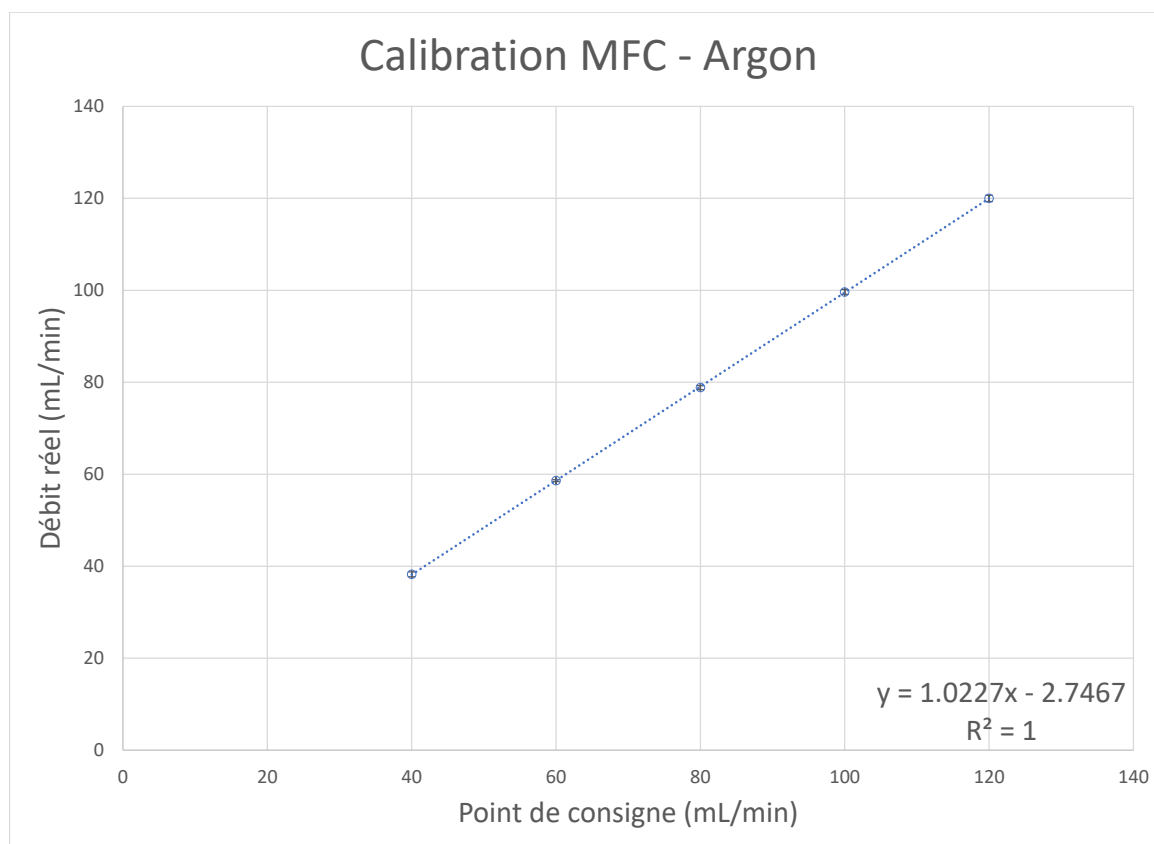


Figure A.3 Calibration MFC - Argon

ANNEXE B CALCUL DES FACTEURS DE CALIBRATION DU MS

La démarche afin de trouver les coefficients de calibration normalisés pour le MS est présentée dans les Équations B.1 et B.2.

$$C_i = \frac{L_i}{T \times p_i} \quad (\text{B.1})$$

Où c est le coefficient de i , L sa lecture, p son pourcentage réel dans le mélange et T la somme des lectures de tous les composants.

Finalement, il est nécessaire de normaliser les coefficients par rapport au gaz présent en plus grande concentration.

$$C_{iNOR} = C_i / C_{ref} \quad (\text{B.2})$$

Où C_{iNOR} est le coefficient normalisé et C_{ref} le coefficient du composé de référence. Le coefficient de la référence devient par conséquent 1 et tous les autres y sont ajustés. La démarche pour retrouver la concentration d'un composé est présentée dans l'Équation B.3.

$$p_i = \frac{L_i / C_{iNOR}}{\sum_i^n L_i / C_{iNOR}} \quad (\text{B.3})$$

Le Tableau B.1 contient les coefficients obtenus lors de la calibration et leur incertitude.

Tableau B.1 Coefficients de calibration du MS.

Ar	O ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
1	0.84 ± 0.03	1.5 ± 0.2	1.15 ± 0.05	1.06 ± 0.04	1.17 ± 0.07

ANNEXE C RÉSULTATS XRD

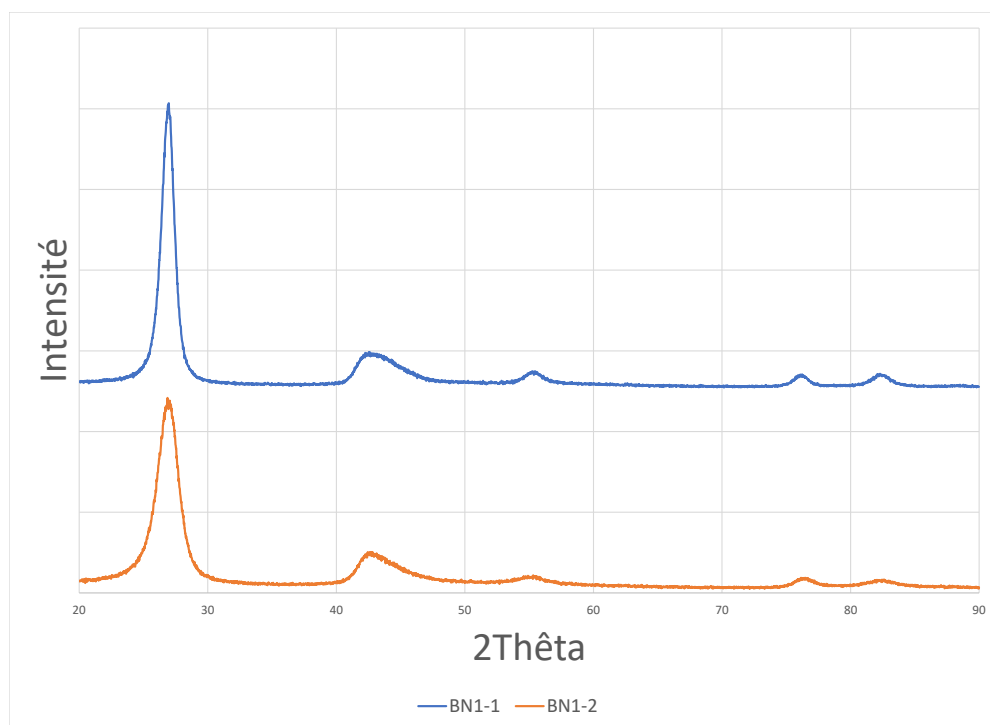


Figure C.1 Résultat XRD des BN.

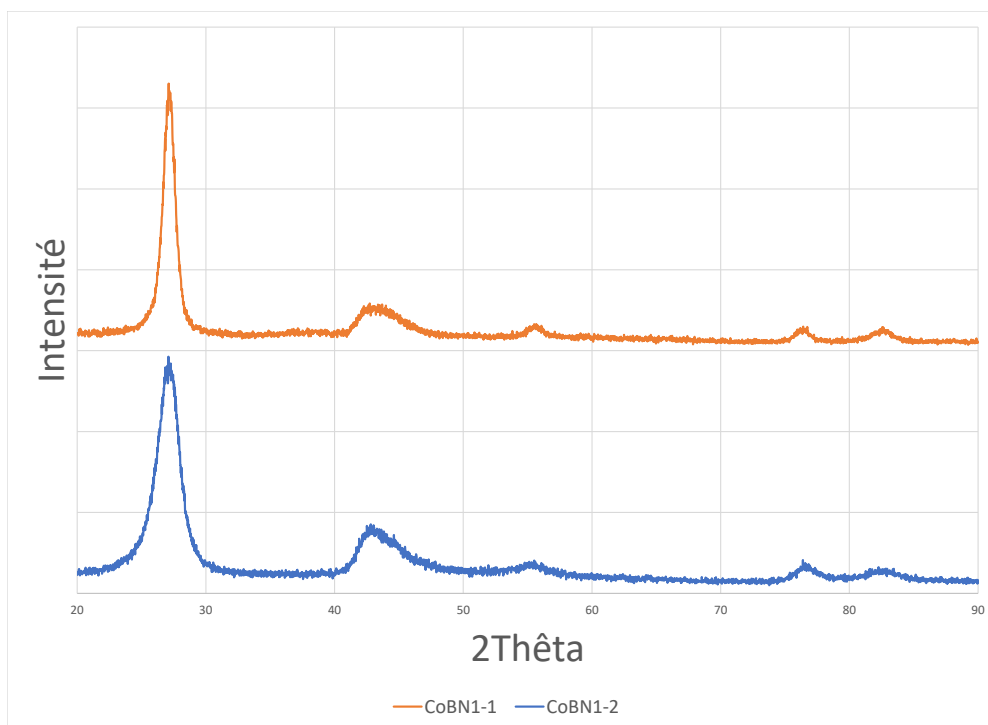


Figure C.2 Résultat XRD des CoBN.

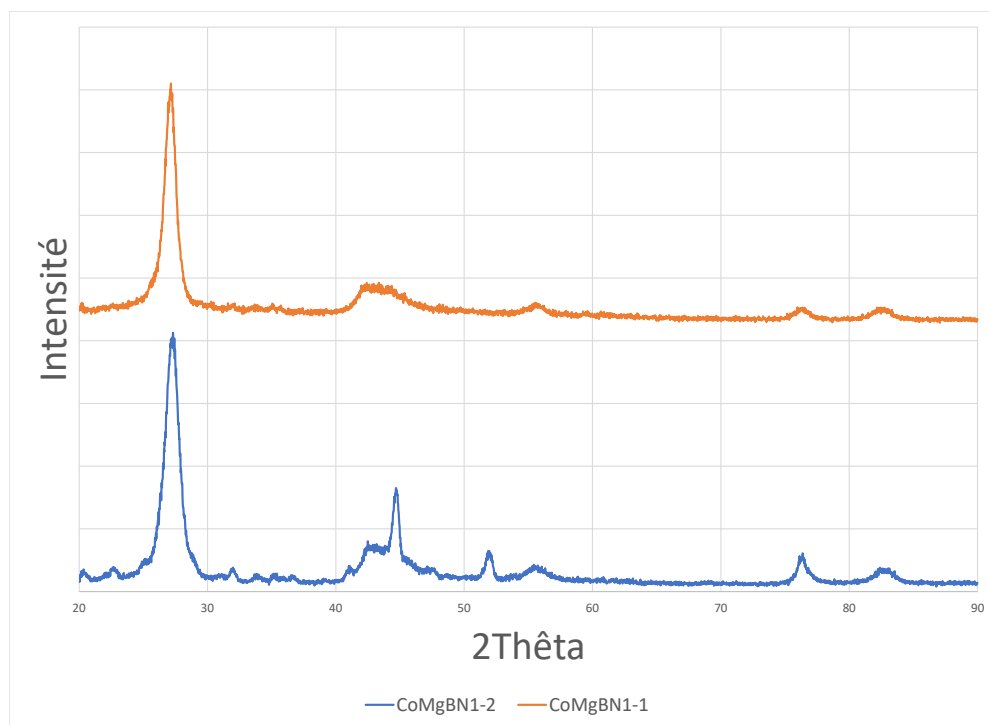


Figure C.3 Résultat XRD des CoMgBN.

ANNEXE D BILANS DE MASSE

Les bilans de masse sont plutôt simples et peuvent être résolus en quelques étapes :

1. Utiliser la valeur connue de débit d'argon pour déterminer le débit total ;
2. À partir du débit total, déterminer les débits des différents composés à l'aide de leur composition ;
3. Une fois les débits trouvés, utiliser les Équations D.1 et D.2 pour déterminer les conversions et sélectivités.

$$C_i(\%) = \frac{F_{i-entrant} - F_{i-sortant}}{F_{i-entrant}} \quad (D.1)$$

$$S_i(\%) = \frac{F_{i-sortant}}{\epsilon \times (F_{réactif-entrant} - F_{réactif-sortant})} \quad (D.2)$$

Où ϵ est le ratio des coefficients stœchiométrique du produit et du réactif en question.

ANNEXE E INCERTITUDES

Deux méthodes ont été appliquées pour le calcul des incertitudes.

Loi de Student

Pour l'incertitude sur des mesures répétées, on considère que la loi de Student s'applique dans les cas où le nombre de répétitions est inférieur à 30 ($n < 30$).

$$\Delta_x = \frac{S_x \times t(\alpha, n - 1)}{\sqrt{n}} \quad (\text{E.1})$$

Où S est l'écart-type, α est l'intervalle de confiance, 95 % pour une distribution bilatérale dans le présent travail. Δ_x devient l'incertitude à appliquer à la moyenne.

Propagation d'incertitudes

Soit une fonction de plusieurs variables :

$$f_{(x,\dots,z)} = x^\alpha \times \dots \times z^\beta \quad (\text{E.2})$$

$$\Delta_{f_{(x,\dots,z)}}^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \times \Delta_x\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \times \Delta_z\right)^2 \quad (\text{E.3})$$

L'incertitude est donc égale à :

$$\Delta_{f_{(x,\dots,z)}} = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \times \Delta_x\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \times \Delta_z\right)^2} \quad (\text{E.4})$$

ANNEXE F MÉTHODE PAR IMPRÉGNATION - CALCUL DE LA CONCENTRATION DES SOLUTIONS

On considère 1 g de catalyseur qui requiert l'ajout de 2 mL. L'objectif est d'obtenir un catalyseur ayant 99 % massique de support et 1 % de phase active, le cobalt.

$$\frac{1}{1+x} = 0.99 \quad (\text{F.1})$$

$$x = \frac{1 - 0.99}{0.99} = 0.0101 \quad (\text{F.2})$$

Par conséquent, la solution de 2 mL doit contenir 0.0101 g de cobalt. En considérant qu'une solution de 20 mL sera préparée, elle doit contenir 0.1010 g de cobalt. La masse de nitrate de cobalt à ajouter est calculée à l'aide du ratio des masses molaires.

$$X = 0.1010 \times \frac{291.03}{58.933} = 0.4988 \quad (\text{F.3})$$

La solution de 20 mL devra donc contenir 0.4988 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.