

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU



FACULTE DE SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

## Thèse de Doctorat

Présenté par :

IKKOUR KAHINA

SPECIALITE : Chimie

OPTION : Chimie des Matériaux

Sujet :

# **REFORMAGE SEC DU METHANE SUR DES CATALYSEURS A BASE D'HEXAALUMINATES**

*Soutenue le 4 juin 2013*

*devant le jury*

**Mme. CHERIFI. Ouiza**

*Professeur*

*U.M.B. Boumerdes*

*Présidente*

**Mr. TEZKRATT. Said**

*Maître de Conférences C.A*

*U.M.M. Tizi-Ouzou*

*Rapporteur*

**Mr. KIENNEMANN. Alain**

*Professeur*

*ULP, Strasbourg. France*

*Examineur*

**Mme. HALLICHE. Djamila**

*Professeur*

*U.S.T.H.B. Alger*

*Examinatrice*

**Mme. DELLAH. Saliha**

*Maître de Conférences C.A*

*U.M.M. Tizi-Ouzou*

*Examinatrice*

*Un grand hommage à mon défunt père IKKOUR Amar qui a été le premier à m'encourager à aller si loin dans les études. Il m'a inculqué le goût du travail, de la rigueur et de l'ambition. Parce que tu m'avais toujours soutenu, tu me disais « Concentre-toi à ton travail » j'ai voulu le mener à terme pour que tu sois fier de moi. Merci papa, merci pour tout.*

## **Remerciements**

*Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique, de l'université de Tizi Ouzou UMMTO, en collaboration avec le laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) de l'École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM) de Strasbourg. Elle a été menée grâce à l'aide de très nombreuses personnes que je tiens à remercier.*

*Je voudrais tout d'abord remercier Mr TEZKRATT Said, Directeur du Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique de l'université de Tizi-Ouzou pour la qualité de son encadrement, pour sa disponibilité, les longues discussions constructives et ses encouragements durant cette thèse.*

*Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur Alain KIENNEMANN de m'avoir accueilli dans son laboratoire (LMSPC, Strasbourg), de la qualité de sa collaboration, son aide, sa confiance et pour ses nombreux conseils.*

*Je voudrais remercier chaleureusement Madame CERIFI Ouiza, Professeur à l'Université de Boumerdès (UMBB), pour l'honneur qu'elle m'a fait de juger ce travail.*

*J'ai été très honoré de la participation de Madame DELLAH Saliha Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou (UMMTO) à mon jury de thèse que je remercie vivement. Je lui suis également reconnaissante de m'avoir initié pour mes travaux de recherche.*

*Je souhaite remercier également Madame HALLICHE Djamilia Professeur à l'Université de Bab-Ezouar (USTHB) pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie tout le personnel du laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) de l'École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM) de Strasbourg pour m'avoir aidé pour effectuer les différentes techniques de caractérisations.*

*Un grand merci à mes amis (es) et collègues du LCAGC et de LMSPC de Strasbourg pour leur amitié, leur aide et leur soutien.*

*Mais, finalement, tout ceci n'aurait pu avoir lieu sans le soutien de ma chère maman, mes frères et sœurs ! Comment les remercier pour leur amour immense, leur soutien sans faille et leur compréhension ?*

*Enfin, je n'aurais certainement pas pu réussir cette thèse sans toi Yacine. Tu m'as tellement appris, tellement donné! Toi, tu es mon Tout...Alors, je te dédie cette thèse toi et nos deux enfants Ismail et Fouad...Merci, merci...*

## SOMMAIRE

*Page*

<b>CHAPITRE :I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>1</b>
<b>I. INTRODUCTION.....</b>	<b>2</b>
<b>I.1. Utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2. Production d'hydrogène.....</b>	<b>3</b>
<b>I.3. Pétrole et gaz naturel .....</b>	<b>4</b>
<b>I.3. 1. Réserves et consommation mondiale.....</b>	<b>4</b>
<b>I. 3. 2. Les différentes voies de transformations du méthane.....</b>	<b>7</b>
<b>I. 3. 2. 1. Vaporeformage du méthane.....</b>	<b>9</b>
<b>I.3.2. L'oxydation partielle du méthane.....</b>	<b>10</b>
<b>I. 3. 2. 3. Le reformage autotherme.....</b>	<b>10</b>
<b>I. 3. 2. 4. Le reformage à sec du méthane.....</b>	<b>11</b>
<b>II. CATALYSEURS DU REFORMAGE A SEC DU METHANE.....</b>	<b>12</b>
<b>II. 1. Nature du métal.....</b>	<b>12</b>
<b>II. 2. Effet de l'ajout d'un métal actif.....</b>	<b>13</b>
<b>II. 3. Effet de l'ajout d'un promoteur oxyde.....</b>	<b>14</b>
<b>II. 4. Influence du support.....</b>	<b>15</b>
<b>II. 5. Mécanismes réactionnels du reformage sec du méthane.....</b>	<b>17</b>
<b>II. 6. La désactivation des catalyseurs du reformage du méthane par CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>21</b>
<b>II. 6. 1. Désactivation par dépôt de carbone.....</b>	<b>21</b>
<b>II. 6. 1. 1. Influence du métal sur le dépôt de carbone.....</b>	<b>25</b>
<b>II. 6. 1. 2. Influence du promoteur sur le dépôt de carbone.....</b>	<b>25</b>
<b>II. 6. 1. 3. Influence du support sur le dépôt de carbone.....</b>	<b>27</b>
<b>II. 6. 2. Désactivation par frittage.....</b>	<b>28</b>
<b>III. CATALYSEURS DE STRUCTURES BIEN DEFINIES EN REFORMAGE DU METHANE.....</b>	<b>29</b>
<b>III. 1. La structure pyrochlore (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).....</b>	<b>30</b>
<b>III. 2. Hydrotalcites.....</b>	<b>30</b>

III. 3. La structure pérovskite ( $ABO_3$ ).....	31
III. 4. La structure spinelle.....	32
III. 5. Structure hexaaluminate.....	33
IV. Objectif du travail.....	36
Références Bibliographiques.....	37

## **CHAPITRE :II PREPARATION ET CARACTERISATION DES**

CATALYSEURS.....	45
I. INTRODUCTION.....	46
I.1. La méthode céramique.....	46
I.2. Les méthodes de chimie douce.....	47
I.2.1. La méthode d'imprégnation.....	47
I.2.2. La méthode de co-précipitation.....	47
I.2.3. La méthode sol-gel.....	48
II.STRUCTURE HEXAALUMINATE.....	48
II.1. Propriétés physiques et chimiques des constituants de l'hexaaluminate .....	51
III. PREPARATION DES CATALYSEUR PAR LA METHODE	
PSEUDO SOL-GEL.....	52
IV. CARACTERISATION DES CATALYSEURS .....	56
IV. 1. Analyse chimique.....	56
IV.2. Mesure de la surface spécifique ( $m^2/g$ ) des catalyseurs.....	56
IV.3. Étude de la structure des catalyseurs par DRX.....	58
IV.4. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	65
IV.5. Étude de la morphologie des catalyseurs par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée au rayons X (MET-EDX=electron dispersion X-ray).....	67
IV.6. Étude de la réductibilité des catalyseurs par TPR.....	69
IV.7. Étude par DRX des catalyseurs réduits.....	74
IV.8. Étude des catalyseurs par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	76

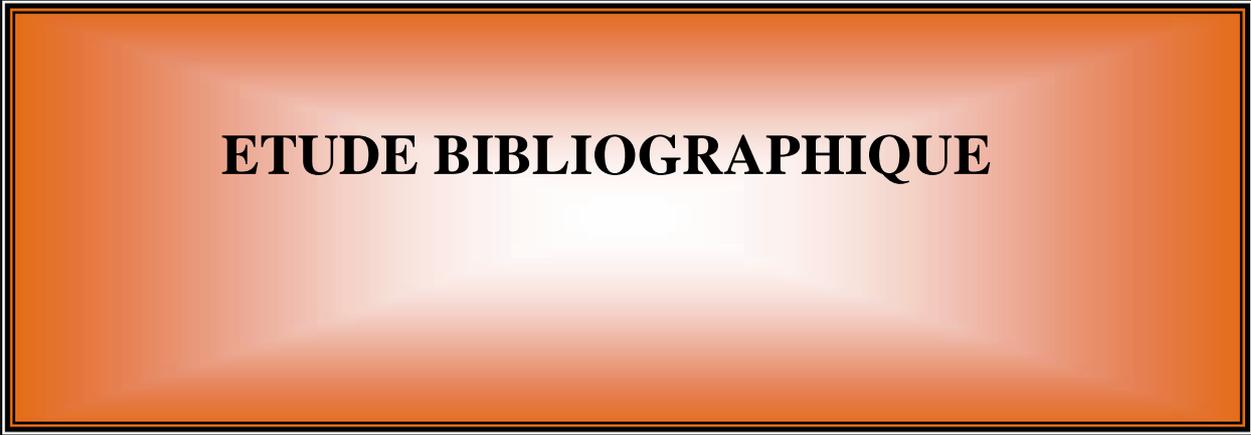
V. CONCLUSION.....	82
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	83
<b>CHAPITRE :III REACTIVITE DES CATALYSEUR.....</b>	<b>86</b>
<b>I. INTRODUCTION.....</b>	<b>87</b>
<b>II. REFORMAGE DU METHANE PAR CO<sub>2</sub>. ....</b>	<b>88</b>
<b>II.1. Introduction. ....</b>	<b>88</b>
<b>II.2. Formation de carbone. ....</b>	<b>88</b>
<b>II.3. Données thermodynamiques.....</b>	<b>89</b>
<b>III. PROCEDURE EXPERIMENTALE ET CONDITIONS OPERATOIRES.....</b>	<b>91</b>
<b>IV. RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	<b>93</b>
<b>IV.1. Etude de la série 1. ....</b>	<b>93</b>
<b>IV.1.1. influence du solvant sur la réactivité des catalyseurs LaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19.8</sub> ....</b>	<b>93</b>
<b>IV.2. Etude de la série 2. ....</b>	<b>97</b>
<b>IV.2.1. Influence du cation miroir sur l'activité catalytique du catalyseur</b>	
<b>ANiAl<sub>11</sub>O<sub>19.8</sub> (A=La, Ca, Ba et Sr).....</b>	<b>97</b>
<b>IV.3. Etude de la série 3. ....</b>	<b>101</b>
<b>IV.3.1 Effet de la substitution de Ca par Ba, Sr et La (catalyseur</b>	
<b>Ca<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19.8</sub>).....</b>	<b>101</b>
<b>IV.4. étude de la série 4.....</b>	<b>103</b>
<b>IV.4.1. Etudes de l'effet du pourcentage de Ca substitué pour le catalyseur</b>	
<b>Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19.8</sub>.....</b>	<b>103</b>
<b>IV.4.1.a. Effet de la température de réaction.....</b>	<b>103</b>
<b>IV.4.1.b. Stabilité des catalyseurs Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19.8</sub>.....</b>	<b>106</b>
<b>IV.4.2. Teste de vieillissement du catalyseur Ca<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19.8</sub>.....</b>	<b>110</b>
V. CONCLUSION.....	112
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE. ....	113

## CHAPITRE :IV

### CARACTERISATION DES CATALYSEURS APRES TEST.....115

#### I.Introduction

.....	116
I.1. Formation de carbone lors du reformage des hydrocarbures.....	116
I.2. Les différentes formes de carbone ou de coke.....	117
I.3 Mécanisme de croissance des filaments de carbone.....	118
I. 4 Origine du carbone en reformage du méthane.....	119
II.1. Analyse des catalyseurs par DRX après RMC.....	119
II.1.2 Influence de la méthode de préparation.....	121
II.1.3. Effet du cation miroir.....	122
II.1.4. Effet du pourcentage du lanthane substitué $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19+\delta}$ ( $x= 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ et 1).....	123
II.2. Analyse par thermodésorption programmée après adsorption de $\text{O}_2$ (TPO).....	125
II.2.1. Influence de la méthode de préparation.....	125
II.2.2. Influence du cation miroir.....	128
II.2.3. Influence du pourcentage du lanthane substitué $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ ( $x= 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ et 1).....	130
II.3. Analyse par microscopie à balayage.....	132
III. CONCLUSION.....	133
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES. ....	134
CONCLUSION GENERALE.....	136
ANNEXE.....	142



**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

**I. INTRODUCTION.**

Les immenses progrès que l'humanité a connus durant les 2 derniers siècles n'auraient jamais eu lieu sans la découverte d'une source d'énergie remarquable. Cette source est celle issue de la combustion des énergies fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon). Elle présente 81% de la consommation mondiale d'énergie, loin devant l'énergie nucléaire et les autres formes d'énergie (hydraulique, éolienne, solaire...).

Ainsi, les énergies fossiles ont énormément contribué à l'amélioration de la productivité des industries et du confort des populations. Si bien que, aujourd'hui, plus aucun pays industrialisé ne peut se passer de pétrole, forme la plus courante des énergies fossiles et très justement appelé l'or noir. Toute l'économie mondiale repose sur l'utilisation du pétrole et tous les procédés industriels utilisent directement ou indirectement cette forme d'énergie. Le pétrole est donc une fantastique matière première omniprésente dans l'industrie. Malheureusement les ressources pétrolières ne sont pas inépuisables. Le nucléaire et le gaz naturel représentent des alternatives énergétiques intéressantes sur certains points mais ils ne pourraient pas remplacer intégralement le pétrole.

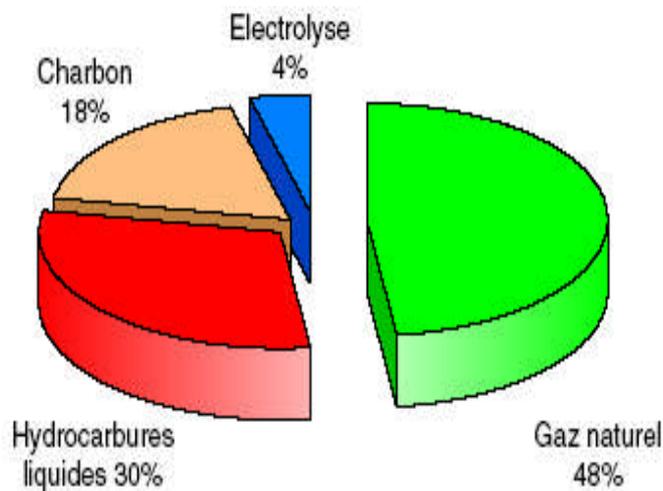
La nécessité de diversification des sources d'énergies, impliquent les réactions d'activation catalytique du gaz naturel (essentiellement le méthane) en gaz de synthèse (mélange hydrogène et monoxyde de carbone) qui sont aujourd'hui des objectifs industriels hautement stratégiques pour produire des carburants alternatifs.

Parmi les sources d'énergie d'avenir, figure l'hydrogène qui continue à séduire les scientifiques et les industriels. L'utilisation de l'hydrogène comme énergie est plus que jamais étudiée sous tous les angles. Il peut être produit à partir de combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon), à partir de l'eau par électrolyse, photo électrolyse ou dissociation thermochimique. Actuellement, les hydrocarbures avec la prédominance du gaz naturel assurent plus de 90% de la fabrication de l'hydrogène. De nombreuses recherches sont donc menées pour produire de l'hydrogène à partir du reformage du méthane [1,2].

### I.1. Utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie.

L'hydrogène est régulièrement cité comme source d'énergie d'avenir. Qui est un combustible propre dans le sens où sa combustion ne génère que de la vapeur d'eau. Il est intéressant dans le sens où il permet de produire de la chaleur par combustion directe mais aussi de l'électricité dans les piles à combustible (PAC), avec comme seul résidu de l'eau. De plus, hydrogène et électricité font bon ménage puisque le passage de l'un à l'autre peut, à priori, reposer sur le couple réversible de la pile à combustible et de l'électrolyse de l'eau, dont la disponibilité est quasi universelle. Pour y voir plus clair sur ce sujet, il est à noter que l'hydrogène est un vecteur énergétique et non une énergie primaire, comme l'est par exemple l'électricité. Il est donc nécessaire de posséder des technologies capables de le produire. Il en existe plusieurs, existantes et en cours de recherche, comme celles basées sur les combustibles fossiles, le nucléaire ou encore les énergies renouvelables.

### I.2. Production d'hydrogène



**Figure 1 : Principales origines de l'hydrogène produit aujourd'hui dans le monde.**  
**Source : Institut Français du Pétrole ( IFP).**

L'hydrogène peut être produit de plusieurs façons, le choix des méthodes de production changera selon la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité d'hydrogène exigée et la pureté souhaitée de l'hydrogène. Toutes les ressources d'énergies, renouvelables et non-renouvelables, sont envisagées pour permettre la production d'hydrogène, qui doit à terme permettre la satisfaction de la demande en énergie sans peser sur le futur environnemental de notre planète.

La production d'hydrogène à partir de carburants fossiles est aujourd'hui la plus répandue, mais elle ne pourrait constituer une solution à long terme au vu de la durée de vie limitée de ces carburants (cf. schéma précédent). Elle pourrait donc seulement constituer une solution à moyen terme. De plus cette technique génère du CO<sub>2</sub>. Actuellement, 48% de l'hydrogène mondial est produit à partir du gaz naturel, 30% du pétrole (la plupart du temps consommé dans les raffineries), 18% du charbon, et le 4% restant provient de l'électrolyse de l'eau [3]. Le vaporeformage du gaz naturel est le procédé le plus courant :  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ . La production d'hydrogène, à partir du gaz naturel, est le procédé le moins cher, mais son prix de revient reste cependant le triple de celui du gaz naturel. On envisage aussi la production de l'hydrogène par reformage à sec du méthane en utilisant le dioxyde de carbone comme agent oxydant ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ). Ce procédé présente l'avantage de consommer deux gaz à effet de serre CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>.

### **I.3. Pétrole et gaz naturel :**

#### **I.3. 1. Réserves et consommation mondiale.**

Le gaz naturel est un combustible fossile, il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures présent naturellement dans des roches poreuses sous forme gazeuse. Malgré l'abondance de ces réserves, le gaz naturel, présentait peu d'intérêt par rapport au pétrole [4] pour des raisons pratiques : difficile à transporter, moins énergétique que le charbon ou le fuel pour un même volume, dangereux à manipuler, il était souvent brûlé à la torche. Cependant, la limitation des réserves mondiales de pétrole et les chocs pétroliers de 1973 et 1979 ont donné l'ampleur pour le commerce du gaz naturel, mais sa valorisation, pour

un même contenu énergétique, est toujours très inférieure à celle du pétrole. Les sites de grande taille, et à proximité d'un port, sont plus facilement rentables. Avec 23 % de l'énergie consommée en 2005, le gaz naturel est la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde après le pétrole (37 % en 2005) et le charbon (24 % en 2005). L'usage du gaz naturel dans l'industrie, les usages domestiques puis la production d'électricité, se développait rapidement depuis les années 1970 et était sur le point de devancer le charbon. Avec une croissance annuelle de 3.3% le gaz naturel pourrait, selon le conseil mondial de l'énergie, devenir la première source d'énergie de la planète en 2050.

Cependant, un fort déséquilibre géographique existe entre les régions disposant de gaz naturel et celles de consommation (figures2). Les nouvelles découvertes gazières ont été faites largement dans les pays en voie de développement et peu dans les pays industrialisés. Les gisements de gaz sont en effet majoritairement situés dans les zones éloignées des pays les plus consommateurs avec environ 25% des réserves situées en mer. Ainsi l'Algérie possède une grande réserve de gaz naturel dont les principaux gisements sont situés à Hassi R'Mel, In Amenas, Gassi Touil, Tin Fouyé et In Salah. Il constitue l'une des principales matières premières du pays, il contient plus de 80% de méthane, le reste étant constitué d'hydrocarbures plus lourds essentiellement l'éthane, le propane et le butane. Il est utilisé principalement comme source d'énergie industrielle et domestique pour son pouvoir calorifique.

De tel déséquilibre géographique implique alors le développement du commerce international utilisant un transport du gaz naturel par gazoduc sous forme de gaz comprimé, ou par méthaniers sous forme de gaz liquifié (à -160°C) [5]. Une autre alternative est de le transformer sur les lieux de production en produits de plus grandes valeurs ajoutées notamment en gaz de synthèse et en hydrogène. L'industrie chimique actuelle du gaz naturel consiste à le transformer essentiellement en ammoniac et en méthanol via le gaz de synthèse ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ).

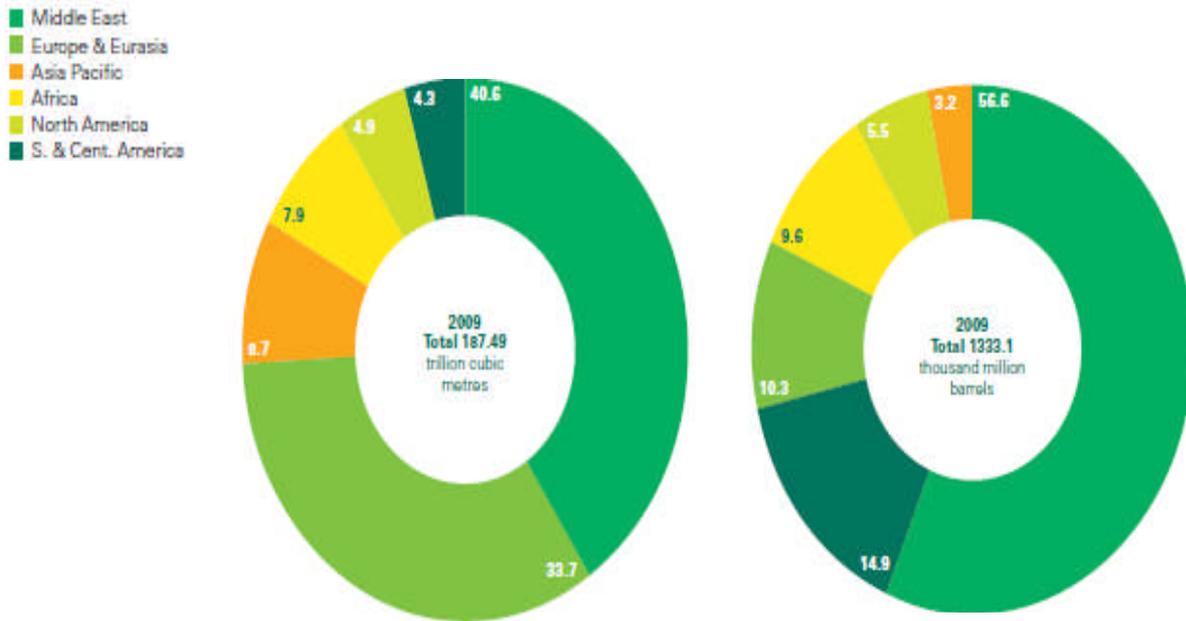


Figure 2. Répartition géographique des réserves prouvées en gaz naturel (a) et en pétrole (b) pour l'année 2009 en pourcentage [6].

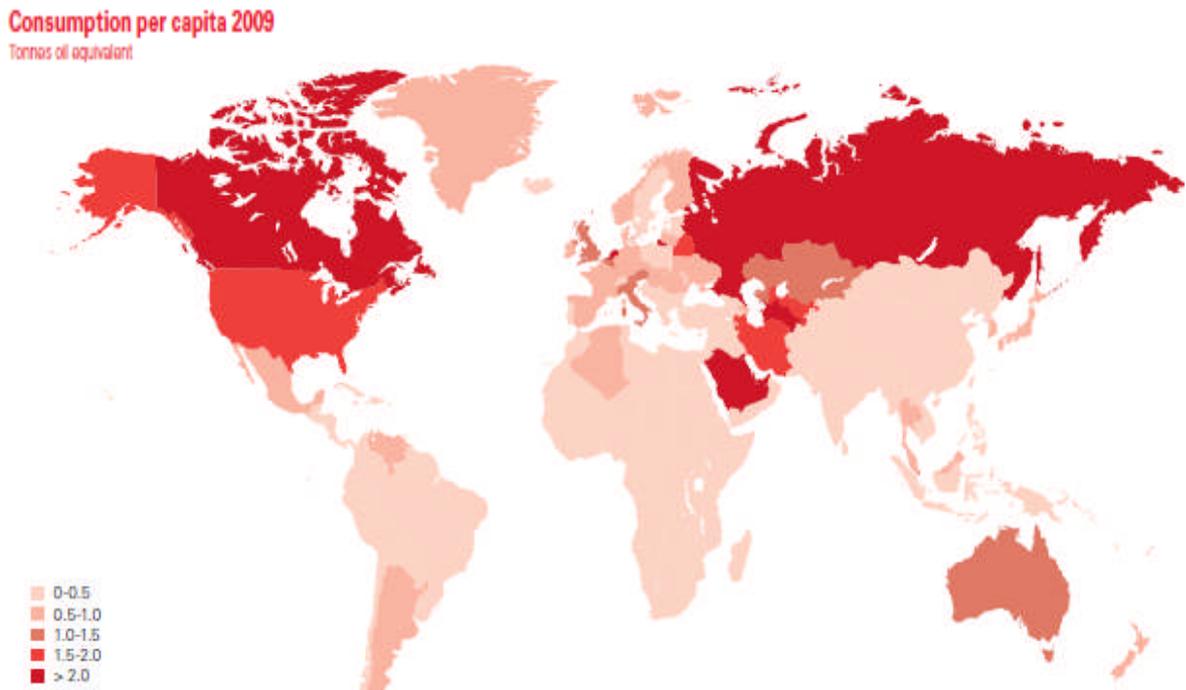


Figure 3. Consommation mondiale du gaz naturel pour l'année 2009 [6].



Figure 4 : principaux flux commerciaux de gaz naturel et du gaz naturel liquifié (GNL) [7].

### I. 3. 2. Les différentes voies de transformations du méthane.

Le gaz naturel est utilisé principalement pour la combustion, mais également pour la production d'électricité et comme carburant automobile pour une faible part. En effet, la transformation directe du méthane en produits de base pour l'industrie pétrochimique a fait l'objet de nombreux travaux de recherche ces deux dernières décennies. Les résultats obtenus sont encore insuffisants pour concurrencer les produits issus du pétrole. Ainsi, pour le couplage oxydant du méthane en éthane et éthylène, le meilleur rendement obtenu ne dépasse pas 30% [2, 8] et pour la transformation directe du méthane en méthanol [9, 10] et en formaldéhyde [11], les résultats sont encore très insuffisants. Les procédés industriels pour la production des cyanures d'hydrogène [12] à partir du méthane et l'ammoniac (Degussa) ou l'ammoniac et l'oxygène (Andrusso) et par pyrolyse de l'éthylène [13] sont par contre valables mais nécessitent des conditions de travail très sévères (température supérieure à 1027°C).

Actuellement, la seule voie, économiquement intéressante pour la valorisation du méthane, passe par la formation du gaz de synthèse ( $H_2+CO$ ) dont les différents procédés

sont résumés dans le tableau 1 [14]. Il peut être obtenu par vaporeformage, reformage à sec, oxy-reformage ou reformage autotherme du méthane.

*Tableau 1. Procédés pour la production du gaz de synthèse et de l'hydrogène.*

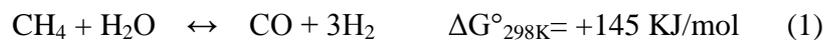
<i>procédé industrielle</i>	<i>Réaction</i>	<i>AH<sub>25°C</sub>(Kj/mol)</i>	<i>Application</i>
Vaporeformage	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ (1)	206	Production de H <sub>2</sub> ou de gaz de synthèse
CO <sub>2</sub> -reformage ou	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$ (2)	247	Production de H <sub>2</sub> de gaz de synthèse
Oxy-reformage ou	$CH_4 + 1/2O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$ (3)	-36	Production de H <sub>2</sub> de gaz de synthèse
Vaporereformage du méthanol	$CH_3OH + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 3H_2$ (4)	49	Production de H <sub>2</sub>
Oxy-reformage du méthanol	$CH_3OH + 1/2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$ (5)	-192	Production de H <sub>2</sub>

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

L'hydrogène produit par les réactions de reformage pourrait être utilisé pour la synthèse de l'ammoniac. Il peut être également utilisé dans les piles à combustibles.

### I. 3. 2. 1. Vaporeformage du méthane

La production du gaz de synthèse par le procédé du vaporeformage du méthane constitue la principale voie de valorisation industrielle du gaz naturel [15]. Le vaporeformage consiste à faire réagir le méthane avec la vapeur d'eau sous l'action d'un catalyseur. La réaction du méthane avec l'eau, permet d'obtenir le gaz de synthèse selon deux réactions : la première est la réaction du méthane avec l'eau qui produit du CO et de l'hydrogène, la seconde est la réaction de Water Gas Shift entre l'eau et le CO.



Ces réactions conduisent à un mélange de gaz riche en hydrogène H<sub>2</sub>/CO supérieur ou égal à 3. Ce procédé, malgré son importance sur le plan industriel, présente certains inconvénients :

- La réaction de conversion du gaz à l'eau produit des quantités assez importantes de dioxyde de carbone.
- L'utilisation d'un excès d'eau nécessite des températures élevées et une énergie importante.
- Risque d'une formation importante de carbone, principalement par les réactions de dissociation du méthane (3), de Boudouard (4) ou de formation d'eau à partir du gaz de synthèse (5) ou à partir de H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> (Eq.6).



**I. 3. 2. 2. L'oxydation partielle du méthane :**

La réaction d'oxydation partielle du méthane, traduite par l'équation (7), est exothermique ( $\Delta H^{\circ}_{298K} = -44$  KJ/mol). De plus, cette réaction est 13 fois plus rapide que le vaporeformage [16].



Cette réaction présente une bonne selectivité pour la production du gaz de synthèse de l'ordre (95% à 98% de CO à 777°C) [17] et un rapport H<sub>2</sub>/CO proche de 2, favorable pour la production d'hydrocarbure par la synthèse de Fischer Tropsch. Cependant, cette réaction se trouve en compétition avec la réaction d'oxydation totale du méthane (8), encore plus exothermique ( $\Delta H^{\circ}_{298K} = -811$  KJ/mol).

**I. 3. 2. 3. Le reformage autotherme:**

Le reformage autotherme est une combinaison des deux procédés précédents : CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (procédé Topose) [18]. L'oxydation partielle est exothermique et la chaleur dégagée permet de fournir de la chaleur au vaporeformage qui est une réaction endothermique. Au total on n'a donc pas besoin d'apport de chaleur. Cependant, ce procédé demande une pression de 40-50 bar et un rapport O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=0.55-0.6 [19,20]. Le rapport H<sub>2</sub>/CO peut varier de 2.3 à 3.5 selon le rapport H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> et O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et la pression partielle de ces gaz [21,22]. Etant donné que le rapport O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> est faible, l'excès de méthane restant après combustion non catalytique, peut se décomposer en carbone, qui se dépose ensuite à la surface du catalyseur, ceci peut causer plusieurs problèmes à savoir : le transfert de chaleur et l'augmentation de la pression.



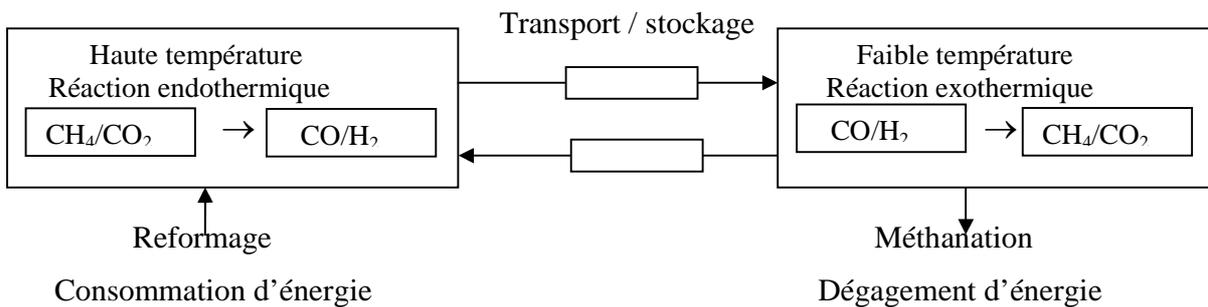
**I. 3. 2. 4. Le reformage à sec du méthane :**

La réaction de reformage du méthane par CO<sub>2</sub>, traduite par l'équation (12), est endothermique ( $\Delta H^{\circ}_{298K} = +247 \text{ KJ/mol}$ ). Cette réaction est thermodynamiquement favorisée dans le domaine de température au-dessus de 640°C ( $\Delta G^{\circ}_{25^{\circ}C} = +173 \text{ kJ/mol}$  et  $\Delta G_{800^{\circ}C} = -44 \text{ kJ/mol}$ ).



Ce procédé trouve son intérêt écologique, car il permet la consommation des deux gaz contribuant à l'effet de serre (CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) et satisfait les valeurs fixées par le protocole Kyoto pour la réduction des émissions des gaz à effet de serre et en particulier le CO<sub>2</sub>. Le protocole de Kyoto (adopté en 1997) prévoit une diminution des émissions de 8% entre 2008-2012 par rapport au niveau atteint en 1990.

Sur le plan industriel cette réaction trouve son intérêt grâce à son faible rapport H<sub>2</sub>/CO obtenu qui est de 1, souhaitable pour la synthèse de Fischer Tropsch. Ainsi, le reformage du méthane au CO<sub>2</sub> génère un gaz de synthèse (CO + H<sub>2</sub>) utilisable dans des procédés tel que l'hydroformylation ou les réactions de carbonylation [22, 23]. D'autre part, cette réaction permet l'utilisation de l'énergie solaire pour la production du gaz de synthèse CO/H<sub>2</sub> (procédé Sol-Chem et projet CLEA) (fig5) [24, 25, 26, 27]. De plus le gaz de synthèse, est considéré comme le carburant du futur en termes de développement des piles à combustibles, de centrales électriques et de nouveaux véhicules non polluants.



**Figure 5 : Diagramme schématisant le système de transmission d'énergie chimique [28]**

Actuellement de nombreux travaux de recherche aboutissent à des résultats prometteurs pour l'avenir de cette réaction [21,29,30], mais jusqu'à présent, ils n'ont pas atteint le stade industriel. Toutefois, de nombreux travaux visent à modifier les catalyseurs de vaporeformage afin de favoriser le reformage séparé ou simultané par CO<sub>2</sub> [31].

Les catalyseurs supportés sont les plus utilisés dans le reformage du méthane, généralement constitués d'un métal ou d'un oxyde métallique déposé sur un support réfractaire stable dans les conditions opératoires qui sont souvent très sévères avec des températures de réactions trop élevées (entre 650 et 1000°C). Dans les réactions de reformage du méthane, la phase active est le métal réduit [32, 33].

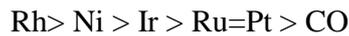
## **II. CATALYSEURS DU REFORMAGE A SEC DU METHANE :**

### **II. 1. Nature du métal :**

Les catalyseurs utilisés en reformage à sec du méthane sont à base des éléments du groupe VIII (Rh, Pt, Ni, Co, Fe, Ir...) à l'exception de l'Osmium. Ces métaux sont connus comme étant plus au moins actifs et sélectifs vis-à-vis de la réaction du reformage à sec du méthane [34,35]. Parmi les catalyseurs à base d'éléments cités précédemment, celui à base de Rh présente des performances catalytiques intéressantes avec un faible dépôt de coke [36,31]. Bien que les métaux nobles présentent une meilleure activité pour la réaction de reformage à sec du méthane et une meilleure résistance à la formation de coke (principal poison des catalyseurs de reformage), l'utilisation de ces métaux reste limitée à cause de leur coût très élevés. Le nickel reste le catalyseur par excellence des réactions de reformage du méthane à cause de son activité comparable à celle des métaux nobles, sa disponibilité et de son prix relativement plus bas [30]. Toutefois, le problème majeur des catalyseurs à base de nickel est le dépôt de coke, qui influence négativement les performances catalytiques. Aujourd'hui, de nombreux travaux sont consacrés à la recherche d'une combinaison promoteur et support afin de limiter les problèmes de désactivation par le dépôt de carbone. D'autres métaux non nobles tel que le Mn [37], Cu [38], Re [39], Co et Fe [40] sont utilisés avec une activité inférieure à celle des solides à base de Ni. L'ordre décroissant de l'activité

catalytique des métaux est résumé comme suit : Rh, Ru > Ir > Ni, Pt, Pd > Co > Fe > Cu [38, 41].

Ferreira et coll. [42] ont mené une étude sur la réaction CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> à 723 K en présence de métaux de transition, ils ont observé l'ordre d'activité suivant :

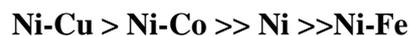


D'autre part, Bachari et coll. [43, 44] ont étudié l'activité des catalyseurs supportés sur la silice et sur l'alumine en reformage du méthane par CO<sub>2</sub>. Ils ont obtenu le classement suivant:

- sur la silice : Ru > Ni > Rh > Pt > Co
- sur l'alumine : Rh > Ru > Pt

## **II. 2. Effet de l'ajout d'un métal actif**

L'étude de la réaction CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> [45] à pression atmosphérique sur des catalyseurs de type Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni-M/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Co, Cu et Fe) à montré que l'activité varie sensiblement avec le rapport CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> et que l'augmentation de la température améliore les conversions en méthane. L'activité des catalyseurs décroît dans le sens suivant :



J. S. Choi et coll. [46] ont étudié l'effet de l'ajout d'un métal M (M=Co, Mo, Mn, Cu) sur le catalyseur industriel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 650°C, ils ont constaté que les conversions en CH<sub>4</sub> et en CO<sub>2</sub> varient selon l'ordre suivant :



Ces auteurs ont constaté que le catalyseur promu par le magnésium (Mn) est un excellent catalyseur pour la réaction de reformage sec du méthane, il présente une grande stabilité pendant 100h de réaction avec une grande activité catalytique.

### II. 3. Effet de l'ajout d'un promoteur oxyde

L'ajout d'un promoteur permet d'augmenter les performances catalytiques de certains catalyseurs, en augmentant leur activité, leur stabilité thermique et leur résistance au cokage.

Z. Hou et coll. [47] ont étudié les performances catalytiques du solide Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promu par le calcium et le potassium dans la réaction de reformage du méthane par le CO<sub>2</sub> à 800°C et à pression atmosphérique. Le catalyseur co-promu par Ca et K (K<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.1</sub>Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) présente une grande activité, grande stabilité et une excellente résistance au cokage.

Y. Wang et coll. [48] ont montré que l'ajout de certains métaux tel que Ca, Mg, La, Ce augmente la stabilité du catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ils ont établi l'ordre de stabilité décroissant suivant :



Les catalyseurs à base de Ni promus par ces oxydes, ont une activité plus élevée que celle du catalyseur de base Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et ont une grande stabilité thermique.

R. Martínez et all [49] ont étudié l'influence du lanthane sur les propriétés catalytiques du catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces auteurs ont constaté que la présence de La augmente la dispersion de la phase métallique, ainsi augmente le taux de conversion et améliore la stabilité du catalyseur par la diminution du taux de carbone déposé durant la réaction.

Dans une étude sur l'influence de promoteurs (Ca, K et Sn) sur l'activité catalytique et la stabilité du catalyseur Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réaction du reformage du méthane par CO<sub>2</sub> à 750°C, A.E.Castro Luna et M.E. Iriarte [50] ont constaté après l'ajout de promoteurs Ca et Sn une considérable diminution de l'activité catalytique et une augmentation du taux de carbone déposé par rapport au catalyseur de base. La substitution du catalyseur Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par K montre une légère diminution dans l'activité catalytique (<4%) et une considérable augmentation de la résistance au dépôt de carbone (>17%) comparé au catalyseur de base, ce catalyseur reste stable pendant 30h de réaction.

## II. 4. Influence du support :

La nature d'un support est fortement liée à sa surface spécifique et ces propriétés acido-basiques. Ses caractéristiques sont spécifiques à chaque support, et influencent les performances catalytiques du catalyseur à cause des interactions métal-support. Le choix d'un support adéquat est imposé par la nature de la réaction à étudier.

La réaction du reformage sec du méthane, implique l'adsorption et la dissociation de CO<sub>2</sub> à la surface du catalyseur, cette adsorption dissociative est meilleure sur des sites basiques, vu l'acidité de CO<sub>2</sub> [28, 51, 52]. Le support facilite la formation de fines particules métalliques, permet une meilleure dispersion de la phase active et de ce fait offre une grande surface catalytique.

Des travaux sur le nickel (17%) supporté [53] ont permis de trouver le classement suivant par ordre décroissant d'activité en reformage sec du méthane à 650°C.



L'importance du choix du support a été mise en évidence par Ferreira-Aparicio et coll. qui ont constaté deux séquences différentes pour des supports différents [54]:

- sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Rh > Ni > Pt > Ru > Ir > Co.
- Sur SiO<sub>2</sub> Ni > Ru > Rh ,Ir > Co, Pt.

L'importance du choix du support a été aussi mise en relief par les travaux de Tsipouriari et al [55], qui relie les performances catalytiques plutôt à la taille des cristallites de Rh. Il constate l'évolution catalytique suivante :



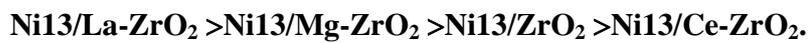
D'autre part K. Nagoako et al. [56] ont étudié la réaction CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> à différentes températures (850, 780 et 600°C) en utilisant des catalyseurs à base de platine déposé sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZrO<sub>2</sub>, il en découle de cette étude que le Pt/ZrO<sub>2</sub> présente une bonne activité et stabilité pour toutes les températures ; par contre, le Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se désactive partiellement à haute température ( ≥ 780°C) et perd complètement son activité à faible température (< 600°C).

Lercher et al. [57, 58] ont étudiés, un catalyseur à base de Pt déposé sur  $\text{TiO}_2$  ainsi que sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ . Ils ont trouvé que  $\text{ZrO}_2$  présente de meilleures performances d'un point de vue activité et stabilité. Par ailleurs, il a été montré que les groupes hydroxyles existant à la surface du catalyseur  $\text{ZrO}_2$  interagissent très fortement avec  $\text{CO}_2$  et génèrent des bicarbonates et des formiates qui sont reconnus comme étant les intermédiaires réactionnels principaux dans la réaction de reformage sec du méthane [59].

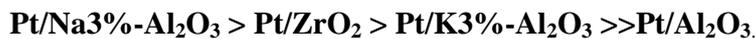
Dans une étude sur le reformage du méthane par  $\text{CO}_2$  en présence de catalyseurs au nickel déposé sur différents supports, Swaan et al. [60] ont proposé le classement suivant des activités relatives des catalyseurs selon le support utilisé :



X.S. Li et al [61] ont montrés que l'ajout de promoteur La, Mg et Ce pour le catalyseur Ni/ $\text{ZrO}_2$  augmente les performances catalytique de ce catalyseur dans la réaction  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  à  $750^\circ\text{C}$ . L'ajout de Ce augmente la mobilité de l'oxygène de surface. L'ordre d'activité suivant à été établi :



L'influence du support à été également étudié par A.D. Ballarini et all [62], ces auteurs ont constaté l'ordre décroissant de conversion en méthane suivant :

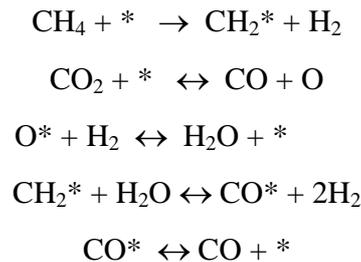


Le catalyseur Pt/Na3%- $\text{Al}_2\text{O}_3$  présente des performances catalytiques les plus élevées avec une grande stabilité après 5800min de réaction de réformage du méthane par  $\text{CO}_2$  à  $800^\circ\text{C}$ . Aucun dépôt de carbone n'a été enregistré durant la réaction pour ce catalyseur.

Les problèmes majeurs rencontrés pour les catalyseurs supportés, et en particulier à base de Ni, sont les phénomènes de frittage de l'espèce active qui favorisent la formation de carbone inactif qui est un poison pour le catalyseur et entraîne une perte d'activité.

## II. 5. Mécanismes réactionnels du reformage sec du méthane :

Différents schémas réactionnels ont été proposés pour la réaction de reformage du méthane par  $\text{CO}_2$ . Le mécanisme réactionnel, proposé par Bodrov et Coll. en 1967 [63] s'apparente à celui de la réaction du vaporeformage du méthane sur des catalyseurs à base de nickel [64], il comporte les étapes suivantes :



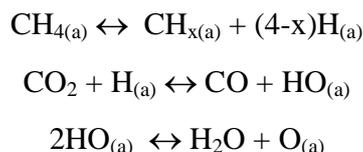
Où \* correspond à un site d'adsorption

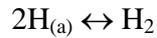
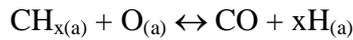
- La première étape constitue l'étape cinétiquement déterminante de la réaction, elle correspond à l'adsorption déshydrogénante de  $\text{CH}_4$  sur des sites actifs avec formation d'espèces  $\text{CH}_2$  et de  $\text{H}_2$  gazeux.

- La deuxième et la troisième étape conduisent à la formation de  $\text{H}_2\text{O}$  suivant la réaction de conversion inverse du gaz à l'eau (WGS-inverse) où une espèce oxygène adsorbée, issue de l'adsorption dissociative de  $\text{CO}_2$ , se combine à  $\text{H}_2$  gazeux pour donner une molécule de  $\text{H}_2\text{O}$ .

- Les deux dernières étapes correspondent à la réaction de surface des espèces  $\text{CH}_2$  avec  $\text{H}_2\text{O}$  et à la désorption des produits.

Par ailleurs, Nakamura et coll. [65] ont proposé un mécanisme tout à fait similaire à celui de Bodrov. Par contre, le schéma réactionnel décrit par Erdöhelyi et coll. [66, 67] et Rostrup-Nielsen et coll. [68], bien qu'il présente des ressemblances avec celui de Bodrov, fait intervenir d'autres intermédiaires réactionnels. Ainsi:





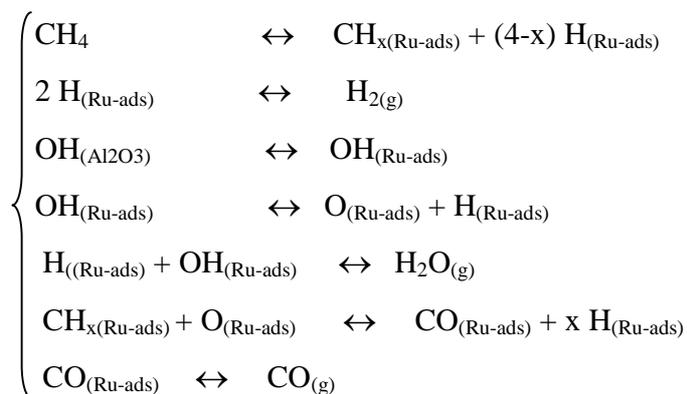
- La première étape, consiste en la décomposition de CH<sub>4</sub> dans le métal pour donner des espèces CH<sub>x</sub> et de l'hydrogène adsorbé.

- La deuxième séquence conduit à la formation de l'eau et de l'oxygène adsorbé, la dissociation de CO<sub>2</sub> est activée par des atomes d'hydrogène de surface, elle conduit à la formation de groupements hydroxyles adsorbés, précurseurs de H<sub>2</sub>O [69].

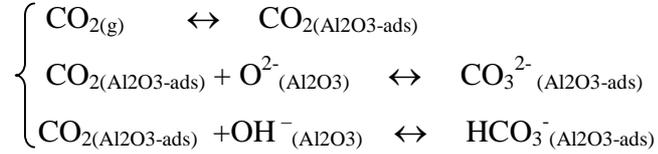
- La dernière séquence, correspond à la formation du gaz de synthèse. En effet, les atomes d'oxygène adsorbés réagissent avec les espèces CH<sub>x</sub> de surface pour former du CO et de l'hydrogène adsorbé qui se transforme ensuite en hydrogène gazeux.

P.F. Aparicio et coll [70]. ont proposé deux types de mécanisme pour deux catalyseurs distincts : Ru /SiO<sub>2</sub> et Ru / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces auteurs ont proposé un mécanisme bifonctionnel (mécanisme si dessous) pour la réaction du reformage sec du méthane, sur des catalyseurs à base de Ru déposé sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, où ces derniers ont mis en évidence l'importance des groupements hydroxyles du support sur une stabilité importante du catalyseur Ru/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ce, en diminuant la vitesse du dépôt de carbone sur le métal. La présence du support peut cependant influencer la mécanistique de la réaction.

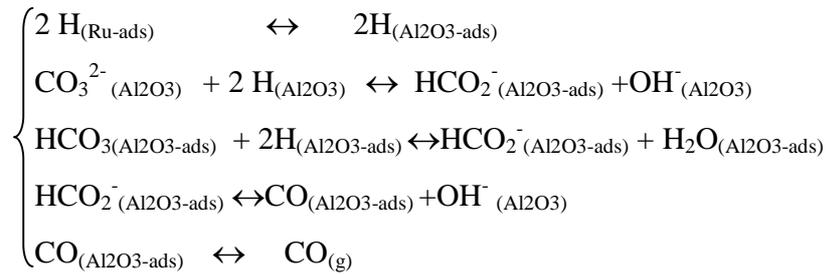
- La première étape constitue l'activation du méthane à la surface du ruthénium :



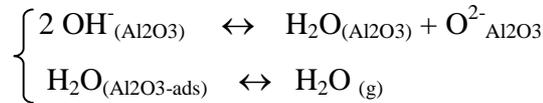
• La deuxième étape conduit à la formation des espèces carbonates et bicarbonate :



• La troisième étape comporte la diffusion de l'hydrogène à la surface puis la formation et décomposition des formates :

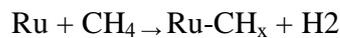


• Et enfin, la dernière étape comporte l'équilibre d'hydratation et de déshydratation :

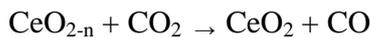
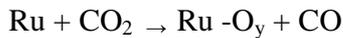


Récemment, J. Chen et all [71] ont proposé un mécanisme pour la réaction CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> sur des catalyseurs à base de Ru supporté par Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> selon les étapes suivantes :

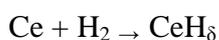
• dissociation de CH<sub>4</sub>

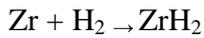


• Dissociation de CO<sub>2</sub>

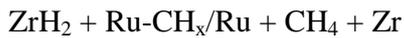
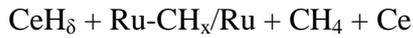
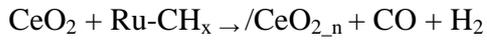
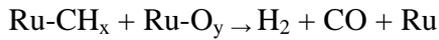


• Formation of CeH<sub>8</sub> and ZrH<sub>2</sub>

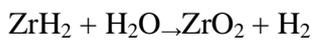
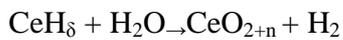
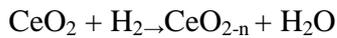




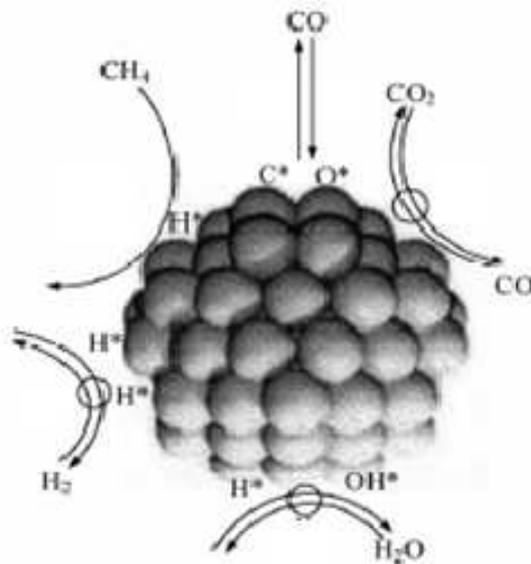
- Elimination de CH<sub>x</sub>



Autres réactions de surface sont possibles :



Wei et coll.[72] ont résumé le mécanisme de la réaction de reformage du méthane (par CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O) par les séquences réactionnelles illustrées sur la figure 7.



**Figure 7: Etapes de reformage du méthane en gaz de synthèse sur des catalyseurs à base de Ni.**

Les radicaux CH<sub>x</sub>\* (CH<sub>3</sub>\*, CH<sub>2</sub>\*..) et le carbone de surface actif C\* sont formés, à partir du méthane, par abstraction des atomes d'hydrogène un par un [73], la première

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

## **II. 6. La désactivation des catalyseurs du reformage du méthane par $\text{CO}_2$ :**

La désactivation des catalyseurs est un problème majeur dans le processus industriel. Sur le plan économique la désactivation d'un catalyseur nécessite son remplacement par un autre catalyseur. Généralement, la désactivation des catalyseurs de reformage sec du méthane, est assimilée à la diminution de la surface active [34, 55] Cette diminution peut être assimilée soit au frittage des particules métalliques soit à la diminution des sites actifs par déposition des espèces carbonées à la surface du catalyseur.

### **II. 6. 1. Désactivation par dépôt de carbone :**

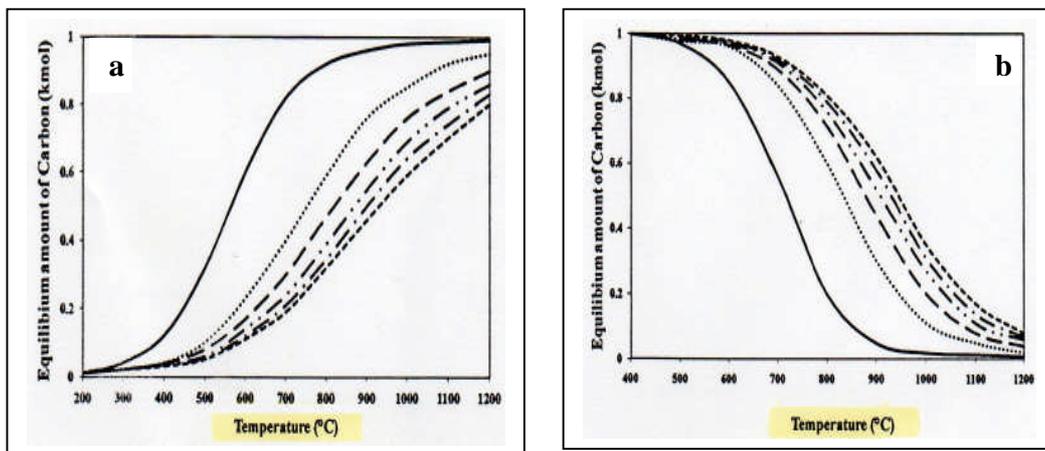
Le principal problème des catalyseurs de reformage du méthane par  $\text{CO}_2$ , est leur désactivation par dépôt de coke à la surface. La raison principale du dépôt de carbone, est assimilée à la décomposition du méthane [34] d'une part ; et à la réaction de Boudouard d'autre part, schématisées par les deux réactions suivantes respectivement [68, 60, 74].



Le carbone déposé peut être éliminé par réaction entre ce carbone et la vapeur d'eau, formée par la réaction inverse du gaz à l'eau ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) selon la réaction suivante :



La définition du carbone de surface (carbone, coke), formé lors du reformage des hydrocarbures, est reliée à l'origine de celui-ci. Le carbone désigne le produit de la disproportionation du monoxyde de carbone (réaction de Boudouard), favorisé à faible température et à haute pression, ce type de carbone se vaporise à haute température. Alors que le coke (espèce carbonée hydrogénée) est défini comme étant le produit de la décomposition ou de la condensation d'hydrocarbures à la surface des catalyseurs, favorisé à haute température et à faible pression. Toutefois, les formes de coke peuvent aller des hydrocarbures à masse moléculaire élevée à des carbones tels que le graphite ; sa structure dépend des conditions dans lesquelles il a été formé et a vieilli.



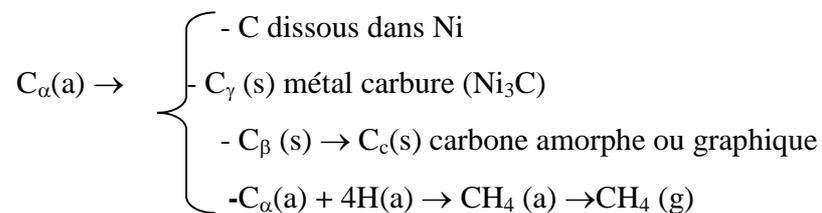
**Figure 8: Effet de la température et de la pression sur la décomposition du méthane (a) et la réaction de Boudouard (b) [75].**

Afin d'éviter le problème de dépôt de coke sur le plan industriel différentes mesures sont prise :

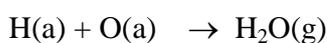
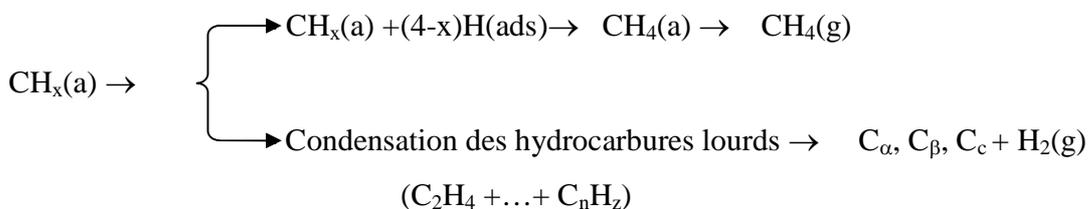
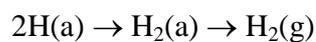
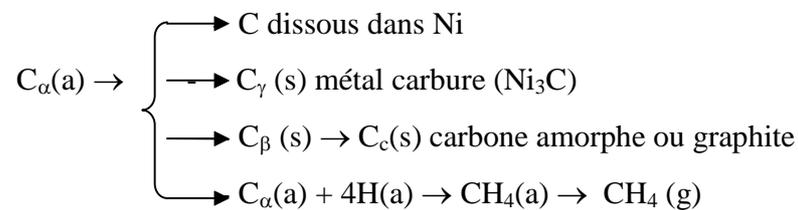
- Augmentation du rapport  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  a des températures supérieures à  $700^\circ\text{C}$ .
- Ajout de certains agents oxydant tel que ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) au mélange réactionnel.
- Changer le type de réacteur.
- Choisir un catalyseur qui empêche cinétiquement le dépôt de coke.

Les mécanismes de déposition du carbone et de formation du coke sur les catalyseurs métalliques à partir du monoxyde de carbone et d'hydrocarbures [76, 77] sont donnés si dessous.

- Formation, transformation ou gazéification du carbone sur le nickel (a, g et s font respectivement référence aux états adsorbé, gazeux et solide) [78].



- Formation et transformation du coke sur le nickel. Les réactions en phase gazeuse ne sont pas considérées) [78].



Différentes sortes de carbone et de coke ayant des morphologies et réactivités différentes sont formées lors de ces réactions. Elles correspondent à trois espèces différentes  $C_\alpha$ ,  $C_\beta$  et  $C_\gamma$  (tab2). Durant la réaction  $C_\alpha$  est donc transformé aux deux autres formes de carbone  $C_\beta$  et  $C_\gamma$ . Ces deux types de carbones sont beaucoup plus stables, moins réactifs et responsables de la désactivation du catalyseur et sont à l'origine de l'encrassement du réacteur [79, 80].

- ◆ Espèces  $C^\alpha$ , hydrogénable à faible température au-dessous de 373K, ce type de carbone apparaît aux premiers instants de la réaction catalytique et est le premier responsable de la formation de CO durant la décomposition du méthane.
- ◆ Espèces  $C^\beta$  (carbone amorphe) hydrogénables à des températures entre 423K et 498K.
- ◆ Espèces  $C^\gamma$  (carbone graphite) hydrogénables à des températures élevées 723K.

Tableau 2 : la réactivité des différentes formes de carbone [83]

<i>espèces</i>	<i>effet</i>	<i>réactivité</i>
$C_\alpha$	production de gaz de synthèse	grande
$C_\beta$	empoisonnement de la surface Ou désactivation du ctalyseur	moyenne
$C_\gamma$	désactivation du ctalyseur	faible

Il faut préciser que les différentes formes de carbone peuvent être ou non à l'origine de la perte d'activité catalytique des solides. Par exemple, le carbone  $C_\beta$  (formé à des températures <300-375°C) et les films de carbone graphitique  $C_\gamma$  (favorisés à des température >650°C) recouvrent la surface métallique des catalyseurs de méthanation et de vaporeformage et peuvent causer une perte de l'activité de ces solides.

La désactivation des catalyseurs de reformage, contenant le nickel et travaillant à haute température (500-900°C), peut être provoquée par la précipitation de carbone atomique (sous forme de carbure métallique) dissous dans les couches superficielles du nickel à une profondeur d'au moins 50 à 70 nm [81, 82]. Pour des températures intermédiaires (350-650°C), il se forme des filaments de carbone.

**II. 6. 1. 1. Influence du métal sur le dépôt de carbone :**

L'étude de la réaction de reformage du méthane par  $\text{CO}_2$  sur des catalyseurs à base de métaux nobles [84, 86] et à base de Ni [70] a montré que Ni et Pd étaient des métaux relativement cokants, alors que les métaux Ir, Pt, Rh et Ru ne présentaient, dans les conditions de test, aucun dépôt notable de carbone. Cependant, Rostrup-Nielsen et coll. [87] ont montré que la passivation du nickel par le soufre permettait de limiter la formation de carbone en vaporeformage du méthane. Le soufre semble se placer sélectivement sur les sites responsables de la formation de carbone car le catalyseur reste toujours performant pour la conversion du méthane en gaz de synthèse. D'autre part, ces auteurs ont montré, pour le Ni, Ru, Pd, Rh et Pt supporté par MgO que le dépôt coke est dû à la décomposition du méthane.

A l'influence de la nature du métal sur la formation de carbone, s'ajoute l'effet de la taille des particules métalliques. Plus la taille des particules est grande, plus le dépôt de carbone est favorisé. Il a été rapporté que la proximité de 3 ou 4 atomes d'espèces actives favorise le reformage du méthane alors que 6 ou 7 atomes voisins favorisent la formation de carbone [88].

**II. 6. 1. 2. Influence du promoteur sur le dépôt de carbone:**

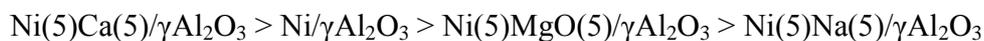
L'ensemble des éléments alcalins, alcalinoterreux, terre rare et d'autres métaux sont utilisés comme promoteurs des catalyseurs de reformage à sec du méthane. Le promoteur est utilisé afin d'augmenter la résistance du catalyseur au dépôt de carbone en influençant la taille des particules de la phase active, la basicité du catalyseur, la réductibilité du métal actif et la capacité d'échange d'oxygène.

Le dépôt de coke dépend fortement de la taille des particules du métal actif il est donc intéressant d'augmenter la dispersion de la phase active par ajout d'élément promoteur. Un exemple des éléments qui influencent la taille des particules de la phase active sont : K, Mg, Ca, Sn, Cu, La, Mn, S et Ce [89, 90, 91].

Le  $\text{CO}_2$  est une molécule acide, nécessite des sites d'adsorption basiques. L'ajout de promoteurs à caractère basique aide à inhiber l'accumulation du coke à la surface du

catalyseur [92]. Les promoteurs qui influencent la basicité d'un catalyseur sont les alcalins (Li, Na, K) et les alcalinoterreux (Mg, Ca, Sr, Ba) [93]. D'autre part, La [94], Mn [53] et Zr [95], favorisent l'adsorption de CO<sub>2</sub> à la surface du catalyseur. Une grande concentration de CO<sub>2</sub> à la surface du catalyseur favorise la réaction inverse de Boudouard, et par conséquent un faible dépôt de carbone.

S.Wang et all [95] ont étudié l'influence de l'ajout de NaO, MgO et CaO au catalyseur Ni/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réaction CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> à 800°C et ont constaté que le dépôt de coke diminue largement avec l'ajout de NaO (6% de coke) contre (13% de coke) pour le catalyseur Ni/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d'autre part, l'ajout de CaO augmente considérablement le dépôt de coke (30% de coke), l'ordre de dépôt de coke est le suivant :



Le dépôt de coke peut être également diminué par l'utilisation de promoteurs qui augmentent la capacité d'échange d'oxygène du catalyseur. Parmi ces promoteurs le CeO<sub>2</sub> présente le meilleur exemple. L'oxyde de cérium par ses propriétés oxydo-réductrices et sa grande capacité de stockage et/ou dégazage de l'oxygène [96], permet au carbone déposé sur les sites actifs de réagir avec l'oxygène de CeO<sub>2</sub> et de réduire le taux de carbone. S. M. Stagg et coll. [97, 98] ont rapporté que l'ajout de l'oxyde de cérium améliore l'activité et la stabilité des catalyseurs de Pt/ZrO<sub>2</sub> dans des conditions sévères de réaction. Ils ont interprété l'effet promoteur du cérium sur le catalyseur Pt/ZrO<sub>2</sub> en deux étapes indépendantes. L'une des étapes est la décomposition du méthane qui se produit sur le métal, ayant pour résultat la formation de l'hydrogène et du carbone, et l'autre est la réaction de ce carbone avec l'oxygène pour produire du monoxyde de carbone. Cet oxygène peut provenir du support ZrO<sub>2</sub> près de la particule de métal, ou de la décomposition du CO<sub>2</sub>.

L'augmentation de la réductibilité du métal actif peut empêcher le dépôt de coke en facilitant l'activation de CO<sub>2</sub> et contrôlant la décomposition complète de CH<sub>4</sub> en C et H<sub>2</sub>. La réductibilité d'un métal peut être améliorée par addition des métaux nobles tel que le Pt [99], Rh [100], Ru [101] ou par addition d'autres métaux oxydes tel que le CeO<sub>2</sub> [102].

Une étude sur l'effet de l'ajout de CeO<sub>2</sub> au catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le dépôt de carbone dans la réaction de reformage à sec du méthane à 700°C [102] a montré que le catalyseur contenant le CeO<sub>2</sub> présente un très faible taux de carbone 5% contre 13% pour le catalyseur non promu Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

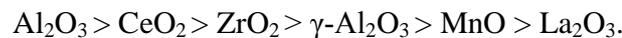
### **II. 6. 1. 3. Influence du support sur le dépôt de carbone :**

Généralement, le dépôt de carbone est favorisé en présence de grosses particules métalliques, plus la taille de la particule est grande et plus la vitesse de déposition du coke est importante [103]. Le rôle du support, dans ce cas, est d'assurer une bonne dispersion du métal. Par ailleurs, on note que l'interaction entre le métal et le support est le facteur déterminant de la vitesse d'agglomération des particules métalliques. En effet, plus l'interaction entre le support et le métal est grande, moins les particules seront mobiles et moins elles donnent d'agrégats cokants.

Des études sur le reformage du méthane par CO<sub>2</sub>, menées sur le platine [104], ont permis de classer les supports les plus couramment utilisés en fonction de leur pouvoir cokant comme suit:



Dans des travaux effectués sur la réaction CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> à 650°C en présence de catalyseurs à base de nickel supporté, S.H. Soek et al [53] ont rapporté le classement suivant de dépôt de coke :



S. Wang et Lu. [105] à l'issue de leur étude sur la même réaction en utilisant des catalyseurs à base de nickel supporté par  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ont abouti à l'ordre de dépôt de coke suivant :



Par ailleurs, Davydov et all. [106] ont montré que l'activité catalytique des oxydes en reformage du méthane dépendait de la basicité des sites oxygénés de surface et que certains supports pouvaient être classés par ordre de basicité croissante :  $\text{MgO} < \text{Sn}_2\text{O}_3 < \text{La}_2\text{O}_3 < \text{CaO}$ .

Le dépôt de coke est également influencé par la nature des interactions métal support. Zhang et all. [51] ont montré que la structure de la phase active dépend des interactions métal-support qui sont très liées aux propriétés du support. Pour les catalyseurs au nickel, la formation des espèces  $\text{Ni}^\circ$  mobiles, responsables du dépôt de coke, est favorisée lorsque le nickel est faiblement lié au support. En revanche, pour les catalyseurs, tels que  $\text{Ni/MgO}$  et  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , où le nickel forme avec le support des solutions solides  $\text{NiO-MgO}$  et  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , le frittage de la phase métallique est limité. Pour ces solides de structure bien définie, où le nickel est en forte interaction avec Mg ou Al, l'activité catalytique et la résistance contre la formation du coke, dans le reformage du méthane par  $\text{CO}_2$ , sont améliorées.

## **II. 6. 2. Désactivation par frittage :**

Mis à part le dépôt de coke, le frittage des particules métalliques peut être aussi une cause de désactivation des catalyseurs.

La désactivation des catalyseurs peut être d'origine thermique par transformation de la phase active en une phase non active due au frittage du catalyseur par migration et agglomération des particules métalliques [89]. Le frittage est un procédé complexe causé par la température, la dispersion du métal, milieu réactionnel, nature du métal, la texture, et par la porosité du support. La température et le milieu réactionnel sont deux paramètres dominant. Le frittage est accéléré lorsque la température est élevée ou en présence de l'eau. En négligent les interactions métal-support et les autres paramètres, la stabilité du métal dépend de la température de fusion du métal. Le frittage des métaux en milieu réducteur est donné par ordre décroissant :  $\text{Ru} > \text{Ir} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ni}$  [107].

Suite à leur étude en utilisant le  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Tsiporiari et coll. [55] ont observé un grand dépôt de coke pendant les premières 10 minutes, au-delà de ce temps, le taux de

dépôt de coke reste constant, par contre, la taille des particules Rh ainsi que la désactivation continuent à augmenter. Ceci peut être expliqué par la diminution de la surface spécifique par frittage des particules métalliques.

D'autre part, Swaan et coll. [60] en utilisant du nickel déposé sur la silice Ni/SiO<sub>2</sub>, ont remarqué une augmentation de la taille des particules Ni durant l'utilisation du catalyseur. Toutefois, ces auteurs ont observé deux types de coke déposé sur ce catalyseur, qui cause la désactivation de ce dernier. Ils ont constaté que le frittage présente un effet limite pour la désactivation du catalyseur.

### **III. Catalyseurs de structures bien définies en reformage du méthane.**

Il est important d'augmenter la dispersion de l'espèce active au sein d'un catalyseur par l'insertion de la phase métallique dans une structure bien définie telle que la structure : pyrochlore A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [108, 109], hydrotalcite [110], pérovskite ABO<sub>3</sub> [111], spinelle AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [112], solution solide de type AO-BO [113] où A et B sont des éléments compatibles (rayons très proches et mêmes degrés d'oxydation) ou structure hexa aluminates substitué M<sub>I</sub>M<sub>II</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> [114] (ou M<sub>I</sub> peut être un cation de valence +1, +2 ou +3 et M<sub>II</sub> peut être un métal du groupe VIII). La forte interaction existant entre les différents éléments de la structure permet de limiter le frittage de l'espèce active et par conséquent de diminuer la formation de carbone.

L'insertion de l'espèce active dans des structures bien définies présente plusieurs avantages :

- l'espèce active est répartie de manière assez homogène dans la structure, donc bien dispersée, ce qui crée un phénomène de dilution.
- l'espèce active est en interaction forte avec la structure, donc moins mobile qu'à la surface d'un support classique.
- la structure sert de réservoir à l'espèce active qui peut s'activer progressivement par une réduction in situ conduisant à l'obtention de sites métalliques bien dispersés. Cette bonne dispersion est le résultat de fortes interactions existant entre les différents éléments de la structure.

Ces propriétés devraient donc permettre de limiter la formation de gros agrégats de l'espèce active et par conséquent de diminuer la formation de coke. De plus la forte interaction existant entre le métal et la structure, ainsi que l'éventuel effet de mémoire de la structure permettent d'envisager une régénération du catalyseur après test.

**III. 1. La structure pyrochlore ( $A_2B_2O_7$ ).**

La structure pyrochlore la plus classique, de formule  $A_2B_2O_7$ , est appelée bimétallique ou oxyde binaire. Elle comporte, en plus de l'oxygène, deux éléments, dont l'un est généralement un alcalino-terreux ou une terre rare et le deuxième, un métal noble ou de transition, qui représente l'espèce active en reformage du méthane. Des études, menées par Ashcroft et coll. [109], ont de bons résultats pour les systèmes pyrochlores  $Eu_2Ir_2O_7$  dans la réaction d'oxydation partielle. D'autre part, M.L.H. Green et coll. [108], ont montré l'intérêt des systèmes de type pyrochlore ( $A_2B_2O_7$ ) comparés aux catalyseurs supportés. Ils ont trouvé que les solides  $Pr_2Ru_2O_7$  et  $Gd_2Ru_2O_7$  concurrençaient le catalyseur  $Ru/Al_2O_3$  en reformage oxydant du méthane et présentaient une meilleure stabilité dans le temps.

**III. 2. hydrotalcites.**

Les argiles de type hydrotalcites (HT) de formule générale  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}(A_{x/n}^{n-})_m \cdot mH_2O$  sont caractérisés par la présence de couches bidimensionnelles positivement chargées comportant de l'eau et des anions situés entre ces couches pour compenser les charges positives de la structure. Dans cette formule,  $M^{2+}$  est un ion métallique divalent comme  $Ni^{2+}$  ;  $Mg^{2+}$  ;  $Co^{2+}$  ;  $Cu^{2+}$  ;  $M^{3+}$  est un ion métallique trivalent comme  $Al^{3+}$ .  $A^{n-}$  est un anion, le plus souvent carbonate. Les cations les plus présents dans la structure hydrotalcite sont le magnésium et l'aluminium conduisant à une structure de type  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ . Dans la structure

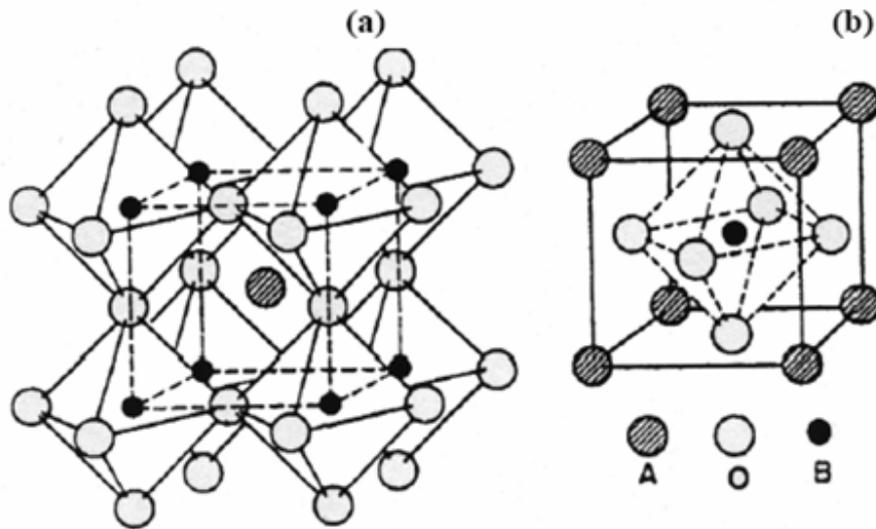
hydrotalcite, une partie des ions  $M^{2+}$  est remplacée par des ions  $M^{3+}$  ce qui conduit à des couches chargées positivement. Les contre-ions (généralement  $CO_3^{2-}$ ) et les molécules d'eau sont situées entre les couches [115].

Actuellement, les hydrotalcites sont très sollicités dans le domaine de la catalyse comme précurseurs de différents catalyseurs dans différentes réactions [116]. Les catalyseurs Ni/Mg-Al (SPC), préparés à partir de l'hydrotalcite Mg-Al (où Ni occupe des sites de Mg) comme précurseur, sont très utilisés dans les réactions d'oxydation partielle [117, de vaporeformage [118] et de reformage du méthane par  $CO_2$  [119].

### **III. 3. La structure pérovskite ( $ABO_3$ ).**

Les pérovskites sont des oxydes mixtes de formule  $ABO_3$  et de structure cubique idéale (fig8). Où les éléments A, B et O occupent respectivement le centre, les sommets et le milieu des arêtes, met en évidence la coordination dodécaédrique de l'élément A. L'élément A, cation généralement volumineux, est le plus souvent un alcalino-terreux ou une terre rare et l'élément B un métal de transition 3d, 4d ou 5d [120]. Une des conditions à respecter dans le choix des cations est l'électroneutralité de l'ensemble.

Les pérovskites présentent une bonne stabilité thermique et trouvent de nombreuses applications dans divers domaines. Dans le domaine de la catalyse, les pérovskites sont généralement employées dans les réactions d'oxydation. Des résultats satisfaisants ont été obtenus dans les réactions d'oxydation du méthane [121, 122], l'oxydation partielle du méthane, le reformage du méthane par  $CO_2$  ou  $H_2O$  [123, 124]. De nombreux travaux sur les pérovskites, en particulier  $LaCrO_3$ ,  $LaNiO_3$ ,  $LaCoO_3$  et  $LaRhO_3$ , ont permis d'établir la validité de ces systèmes pour la conversion du méthane en gaz de synthèse [125].



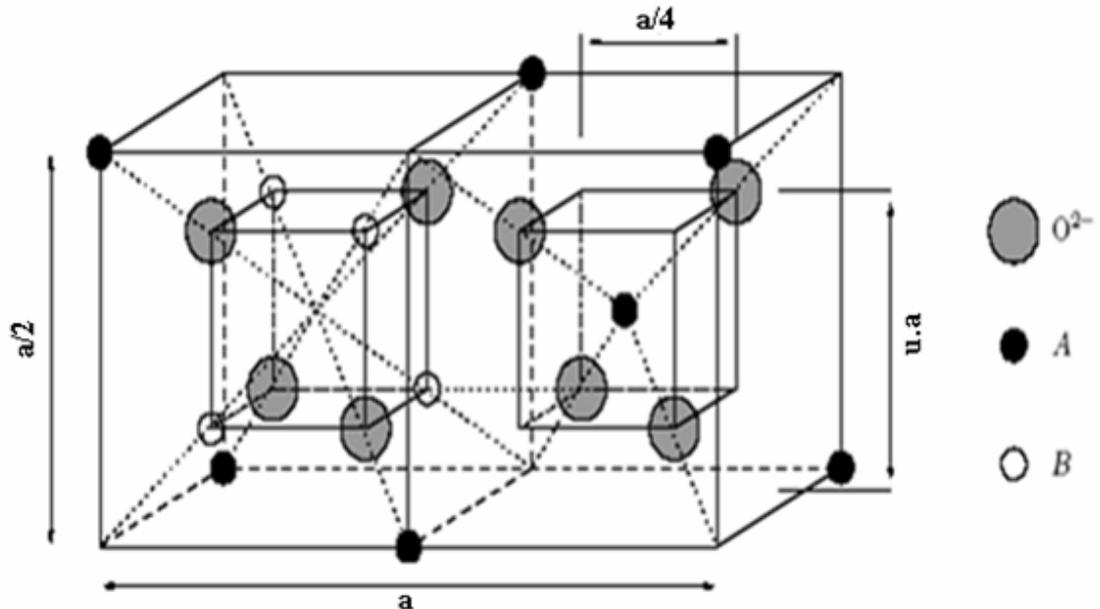
**Figure 8.** Structure pérovskite cubique idéale, avec **A** au centre de la maille (a), ou **B**(b).

### III. 4. La structure spinelle.

Le spinelle est un oxyde de formule  $AB_2O_4$  de structure cristalline dans laquelle les ions oxygénés forment approximativement un assemblage de type cubique compact à faces centrées, les cations occupent des sites octaédriques et tétraédriques de ces assemblages (fig9). Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires  $AB_2O_4$ . Le cation A peut être de valence +2, +4, +6 et B de valence +3, +2, +1 [126]. Une des conditions à respecter dans le choix des cations est l'électroneutralité de l'ensemble. Le minéral spinelle est  $(Mg^{2+})_A[(Al^{3+})_2]_B O_4$ . Il sert de référence à la description de la structure.

Les spinelles sont utilisés dans différents domaines, tel que la catalyse. Dans le reformage du méthane par  $CO_2$ , le spinelle  $NiAl_2O_4$  a été utilisé comme catalyseur pour réduire la formation de coke [127]. Récemment, Tsyganok et coll.[119] ont montré que les catalyseurs Ni-Mg-Al sont très actifs et présentent une bonne stabilité dans la réaction de reformage sec du méthane. De même, Gadalla et Bower [128] ont trouvé que le spinelle  $MgAl_2O_4$  est plus stable thermodynamiquement que  $Al_2O_3$ .

D'autre part, H. djaidja et coll ont montré [129] que l'utilisation des catalyseurs (Ni-Mg)/Al augmente à la fois l'activité et la résistance à la désactivation dans les réactions de reformage du méthane par  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ . Ce résultat est expliqué par la forte interaction existant entre Ni et Mg-Al grâce à la formation des spinelles  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .



**Figure (9).** Position des atomes dans deux octants adjacents de la maille de paramètre  $a$ .  
 ● : sites A ; ○ : sites B ; cercles gris : anions ;  $u=3/8$ .

### III. 5. Structure hexaaluminate

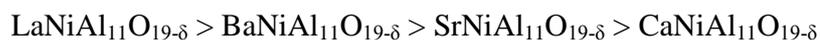
Les hexaaluminates se rapportent généralement à des poly-aluminates de structure hexagonal présentent sous deux forme :  $\beta$ -alumine (de formule idéale  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ) et magnetoplombite (de formule idéale  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) (figure 1 chapitre II). Ces deux formes sont similaire et sont caractérisé par une symétrie hexagonale du groupe  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ .

Les hexaaluminates sous la forme générale  $\text{MO}_I \cdot 6(\text{Al}_2\text{O}_3)$  tel que  $\text{M}_I$  peut être un un alcalino-terreux ou un lanthanide. La substitutin par un métal de transition a été rapportée dans la littérature [130, 131]. Cette substitution peut se faire dans le plan miroir (voir chapitre II), cation  $\text{M}_I$  ou dans les sites alumines  $\text{M}_{II}$ , les hexaaluminates substitués

par  $M_I$  et  $M_{II}$  ont la formule générale suivante  $M_I(M_{II})_yAl_{12-y}O_{19-\delta}$  (la structure hexaaluminate est bien détaillée dans le chapitre II).

Les solides à base d'hexaaluminates ont trouvé leur importance dans différents domaines tels que la catalyse. Récemment ce type de matériau a attiré beaucoup d'attention dans les réactions de combustion du méthane à cause de leur grande résistance à haute température [132, 133]. Des résultats satisfaisants ont été obtenus dans les réactions d'oxydation partielle [134] et les réactions de reformage du méthane par  $CO_2$ .

Z. Xu et coll. [114] ont étudié les catalyseurs  $LaNi_yAl_{12-y}O_{19-\delta}$  en reformage du méthane par  $CO_2$  à 780°C, ils ont montré que ces derniers présentent une grande activité et une très grande stabilité et que dans les mêmes conditions de réaction la conversion de  $CH_4$  et de  $CO_2$  augmente avec l'augmentation du pourcentage du nickel (y). Ces auteurs ont également montré, que cette série de catalyseur présente un avantage par rapport au catalyseur supporté au nickel en raison de leur grande résistance au frittage et dépôt de carbone. Par ailleurs ces auteurs ont étudié la série de catalyseurs  $ANiAl_{11}O_{19-\delta}$  (A=La, Ca, Ba et Sr) sur la même réaction à 780°C [135, 136]. Ces derniers ont mis en évidence l'influence du cation miroir (cation A) sur la réactivité et la stabilité de ces solides dans la réaction de reformage sec du méthane et ont obtenu l'ordre d'activité suivant :



Une autre étude toujours sur les hexaaluminates on utilisant le catalyseur  $LaNiAl_{11}O_{19-\delta}$  a été réalisée [137, 138]. Ce travail consiste à étudier la cinétique du carbone qui se dépose sur le catalyseur  $LaNiAl_{11}O_{19-\delta}$ . Cette étude a montré que le carbone déposé sur le catalyseur  $LaNiAl_{11}O_{19-\delta}$  durant la réaction de reformage sec du méthane provient de la décomposition du méthane. Deux types de carbone ont été formés durant cette réaction. La forme carbide qui se transforme en carbone graphite inactif et est prédominant.

J.X. Wang et coll. [139] ont étudié la série des catalyseurs  $LaNi_xCo_{1-x}Al_{12-y}O_{19-\delta}$  en reformage du méthane par  $CO_2$  entre 650°C et 800°C. ils ont montré que les performances catalytiques (activité et stabilité) sont liées à la présence de Co dans les

sites hexaaluminates en augmentant la résistance de la phase métallique vis-à-vis du frittage et sa résistance au dépôt de carbone.

Les catalyseurs  $\text{LaNi}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{11}\text{O}_{19+\delta}$  ont été étudiés dans la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone [140]. Ces catalyseurs sont très actifs et la formation de coke dans les conditions de réaction est négligeable.

Une étude menée par K. Zhang et coll [141] sur les catalyseurs hexaaluminates modifiés  $\text{La}_x\text{A}_{1-x}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$  (A= Pr et Ce) dans la réaction de reformage sec du méthane montre que le catalyseur  $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$  présente une activité catalytique meilleure que celle du catalyseur  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$ . Ces chercheurs ont montré que la phase active ( $\text{Ni}^\circ$ ) dépend fortement des interactions entre La et Ni qui sont reliées à la nature du substituant (Pr et Ce).

Une autre étude sur une série de catalyseurs  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$  dans la réaction de reformage du méthane par  $\text{CO}_2$  entre 500°C et 800°C a montré l'influence de la substitution de La par Pr [142]. Les résultats de cette recherche montrent que le Pr est considéré comme un promoteur qui permet d'augmenter l'activité catalytique des solides substitués et leur résistance au dépôt de carbone en améliorant la réductibilité de  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{Ni}^\circ$ , en diminuant la taille des particules  $\text{Ni}^\circ$  et en augmentant la dispersion de la phase métallique.

Par ailleurs Y. Liu et coll [143] ont étudié la réaction de reformage du méthane sur le catalyseur  $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$ , ils ont montré qu'il est excellent pour la réaction de reformage du méthane et présente une grande stabilité après 300h de réaction et une grande résistance au dépôt de carbone. Ces auteurs ont montré la présence de deux types de carbone formés par la décomposition du  $\text{CH}_4$  : le carbure formé à partir de nanotube de carbone et le carbone graphite qui est la forme prédominante pour la formation du carbone.

Une étude menée par J. Li et al [144] sur les catalyseurs  $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$  (A=Ca, Mg, Sr) a montré que la dispersion et la taille des particules dépendent fortement du rayon ionique de (Ca, Mg, Sr). Le catalyseur  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$  présente la meilleure activité catalytique et présente un faible dépôt de carbone.

L'utilisation des solides hexaaluminates comme support dans la réaction  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  a été également étudiée par H. Kim et coll [145]. Ils ont montré que le catalyseur

Ni/LaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> présente une activité catalytique et une résistance au dépôt de carbone meilleures que celles obtenus pour le catalyseur déposé sur l'alumine Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressé à ce type de catalyseurs et en particulier au catalyseur Ca-La hexaaluminate [146]. Pour la réaction de reformage du méthane par CO<sub>2</sub> les catalyseurs Ca-La hexaaluminates n'ont pas été étudié dans la littérature. Nous avons donc étudié l'influence de la substitution du calcium par le lanthane pour les solides Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>. L'ensemble des solides étudiés présentent une grande activité et une grande stabilité dans la réaction de reformage du méthane par CO<sub>2</sub> à 800°C. Le catalyseur Ca<sub>0,5</sub>La<sub>0,5</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub> qui présente le plus grand taux de réductibilité de Ni après TPR montre la plus grande activité et résistance au dépôt de carbone.

#### **IV. Objectif du travail**

L'objectif de ce travail de thèse a été de développer et d'optimiser la préparation d'un catalyseur efficace pour la production du gaz de synthèse par reformage du méthane. La recherche d'un catalyseur possédant une bonne activité en reformage du méthane, une bonne sélectivité vers le gaz de synthèse, une grande résistance mécanique et une formation de carbone minimale nous a conduit à insérer le nickel dans une structure bien définie telle que l'hexaaluminate ANiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>. L'insertion du nickel dans une structure hexaaluminate se traduit, par une réduction contrôlée de l'oxyde de nickel et la formation de particules nanométriques Ni<sup>0</sup> en forte interaction avec les éléments de la structure, ce qui permet d'inhiber la formation de coke et d'augmenter la durée de vie du catalyseur. La combinaison entre les avantages du lanthane avec ceux du calcium dans une même structure (hexaaluminate) peut également inhiber la formation du coke et d'améliorer l'activité catalytique.

► La première partie de notre travail, présentée au chapitre II, est consacrée au développement d'un solide de structure hexaaluminate pure qui présente de fortes interactions entre le nickel et le reste des éléments de la structure. Pour cela 4 séries de catalyseurs ont été élaborées **LaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub> préparé en utilisant différents solvants acide citrique, acide propionique acide stéarique et eau bidistillé, ANiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>, Ca<sub>1-</sub>**

$x\text{A}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-8}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-8}$ . Les systèmes obtenus ont été caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques mettant en évidence les interactions métal-structure et l'intérêt du lanthane pour la formation d'une structure hexaaluminate pure.

► La deuxième partie, présentée aux chapitres III, est consacrée à l'étude de la réactivité des différents systèmes catalytiques en reformage sec du méthane dans un réacteur à lit fixe. L'influence des différents paramètres de préparations, et de réactions, sur l'activité, la sélectivité et la stabilité des solides, a été examinée.

► La dernière partie, présentée au chapitre IV, traite de l'étude des catalyseurs après tests catalytiques. La quantification du carbone déposé et la stabilité des solides utilisés ont été examinées. Les caractérisations après tests nous ont permis de faire des propositions pour expliquer les résultats obtenus en réactivité.

### **Références Bibliographiques.**

- [1] International Energy Agency, World energy outlook, Paris (France) (2000).
- [2] J. A. Labinger et K. C. Ott, J. Phys. Chem.; 91(1987)2682.
- [3] Stéphane His, IFP, L'Hydrogène, vecteur énergétique du futur, 2003.
- [4] Saint. just, J. Basset, J. Bouquet et G. A. Martin; la recherche N° 222, 21 (1990)731.
- [5] A. Rojey, Rev IFP, 51(5)(1996)653.
- [6] Bp statistical review of world energy, bp.com/worldenergy/, (2010).
- [7] L. Bedel, Thèse de Doctorat, ULP (Strasbourg)-France, 2002.
- [8] J. H. Lunsford, Angew. Chem, Int. Ed. Engl 34(1995)970.
- [9] H. D. Gesser, N. R. Hunter et C. B. Prakash; Chem. Rev 85(1985)235.
- [10] V. A. Durante, D. W. Walker, S. M. Gussow et J. E. Lyons, U. S. Patent No. 4,918,249, to Sun Refining and Marketing Company, (1990).
- [11] K. Otsuka, T. Komatsu, K. Jinno, Y. Uragami et A. Morikawa, in: Proc. 9<sup>th</sup> Int. Congr. Catal, eds. M. J. Philips and M. Ternan (Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988), II, p. 915.
- [12] J. K. Dixon et J. E. Longfield, in: Catalysis, Vol. VII, ed. P. H. Emmett (Reinhold, New York, 1960), ch. 4, p. 281.
- [13] P. J. Leroux et P. M. Mathieu, Chem. Eng. Prog., 57(1961)54.
- [14] A. P. E. York, T. Xiao et M. L. H. Green, Topics in Catalysis, 22(2003)345.

- [15] F. Fischer et H. Tropsch, Breem Stoff, Chem 3(1928)39.
- [16] W. J. M. Vrmeiren, E. Blosma et P.A. Jacobs, Catal.today, 13 (1992)427.
- [17] J. B. Claridge, M.L. H. Green, S. Chi. Tsang, A.P.E. York, A.T. Aschcroft et P.D. Battle, Catal.Lett, 22(1993)299.
- [18] J.T. Jorgensen, Petrole et techniques 333(1987)11.
- [19] J.P. Arlie, J.P. Cario, Ph. Corty, A. Forestiere et P. Travers, Proc. 6th. Int. Sym. Onacohol Fel. Tech. Ottawa Canada 2(1984)92.
- [20] P. Courty et P. Chaumette, Energy Progress 7(1987)23.
- [21] J.R. Rostrop-Nielson, Catal.Today 18(1993)305.
- [22] D. Dissanayake, M.P.Rosynek, K.C.C. Khzras et J.H. Lnsford, J. Catal 132(1991)117.
- [23] R. Sheldon, Cemicels form synthesis gas, D. Reidel publishing company, Dordrecht (1983).
- [24] T. A. Chub, Sol. Energy 24 (1980)341.
- [25] T. A. Chub, J. H. McCray, G. E. McCray, J. J. Nemecek, D. E. Simmons, Proc. Meet. Am. Sect. Int. Sol. Engng. Soc 4 (1981) 166.
- [26] J. H. McCray, G. E. McCray, T. A. Chub, J. J. Nemecek, D. E. Simmons, Sol. Enegy.29 (1982) 141.
- [27] R. E. Hanneman, H. Vakil, R. H. Wentorf, Proc. 9<sup>th</sup> Intersoc. EnergyConvers. Engng Conf. ASME, (1974) 435.
- [28] S. Wang, G. Q. (Max) Lu, Energy and Fuels. 10 (1996) 896.
- [29] M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, A.K. Cheetham et A.T. Ashcroft, Catal. Today, 13(1992)417.
- [30] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham et A.T. Aschroft, catal.Lett 13(1992)417.
- [31] A.T. Aschroft, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon et A.K. Ceetham; Nature 352(1991)225.
- [32] V.R. Choudhary, V.H. Rane et A. M. Rajput, Catal. Lett., 22(1993)289.
- [33] K. Huszar, G. Racz et G. Szekely, Acta chim. Acad.Sci.Hungar 70(1971)287.
- [34] N. R. Udengaard, J.H. B. Hansen, D.C. Hanson , J.A. Stal , *Oil & Gas* , 90 (1992) 62.

- [35] A. Erdöhely, J. Cserényi, E.Papp, F. Solymosi, *Appl. Catal. A Gen.*, 108 (1994) 205.
- [36] C.Tsang, J.B. Claridge, M.L.H. Green, *Catal. Today*, 23 (1995) 3.
- [37] S.R. Mirzabekova, A.K. Mamedov, V.S. Aliev, O.V. Krylov, *Kinet. Catal.* 33 (1999) 467.
- [38] M.C.J. Bradford, M.A Vanice, *Catal.Rev-Sci.Eng* 41 (1999)1.
- [39] J.B. Claridge, M.L.H. Green, S.C. Tsang, *Catal. Today* 21 (1994) 455.
- [40] K. Asami, X. Li, K. Fujimoto, Y. Koyama, A. Sakurama, N. Kometani, Y. Yonezawa, *Catal. Today* 84 (2003) 27.
- [41] G. Valderrama, M.R. Goldwasser, C.U.D. Navarro, J.M. Tatibouet, J. Barrault, C. Batit-Dupeyart, F. Martinez, *Catal. Today* 107-108 (2005) 785.
- [42] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, *Appl. Catal.* 452 (1999) 225.
- [43] K. Bachari, R. Bouarab et O. Cherifi, *J. Soc. Alger. Chim.*, 11(2001)85.
- [44] K. Bachari, R. Bouarab et O. Cherifi, *Rev. Energ. Ren.*, 4(2001)101.
- [45] A.Gerrero. Ruiz, I. Rodriguez-Rmos et A. Seplveda, *J.Chem.Soc.Chem.Comm* 19(1993)487.
- [46] J. C. Choi, K. Ik Moon, Y. G. Kim, J. S. Lee, C H. Kim, D. L. Trimm, *Catal. Lett.* 52 (1998) 43.
- [47] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, *Ctal. Lett.* 87 (2003) 37
- [48] Y. Wang, L ; Yang, T. Wang, Z. Zhang, G. Ruan, S. Han, *React. Kinet. Lett.* 68 (1999) 183.
- [49] R. Martínez, E. Romero, C. Guimon, R. Bilbao ; *Appl. Catal A: General* 274 (2004) 139.
- [50] A.E. Castro Luna, M.E. Iriarte; *Appl. Catal A: General* 343 (2008) 10.
- [51] Xu Z, Li Y, Zhang J, Chang L, Zhou R, Duan Z *Appl Catal A Gen* 210(2001) 45
- [52] Luo JZ, Yu ZL, Ng CF, Au CT *J Catal* 194(2000) 198.
- [53] S.H. Seok, S.H. Choi, E.D. Park, S.H. Han, J.S. Lee; *J.Catal.* 209 (2002) 6
- [54] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *Appl. Catal. A : Gen.* 170 (1998) 177.

- [55] V. A. Tsipouriari, A.M. Estathiou, Z. L. Zhang et X. E. Verykios, *Catal. Today*, 21(1994)579.
- [56] K. Nagaoka, K. Seshan, K. Alike, J. A. Lecher, *J. Catalysis*. 197 (2001) 34.
- [57] J.H. Better, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal.*, 171 (1997) 279.
- [58] J.A. Lercher, J.H. Better, W Hally, W. Niessen , K. Seshan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101 (1996) 463.
- [59] Z. Cheng, Q. Wu, J. Li et Q. Zhu, *Catal. Today*, 30(1996)147.
- [60] H. M. Swan, V. C. H. Kroll, G. A. Martin, C. Mirodatos, *Catal. Today*. 21 (1994) 571.
- [61] X.S. Li, J.S. Chang, M.Y. Tian, S.E. Park; *Appl. Organometal. Chem* 15 (2001) 109.
- [62] A.D. Ballarini, S.R. de Miguel, E. L. Jablonski, O. A. Scelza , A.A. Castro *Catalysis Today* 107–108 (2005) 481.
- [63] I. M. Bodrov et L. O. Apelbaum, *Kinet. Catal.*, 8(1967)326.
- [64] I. M. Bodrov, L. O. Apelbaum et M. I. Temkin, *Kinet. Catal.*, 5(1964)614.
- [65] J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato et T. Uchijima, *Catal. Lett.*, 25(1994)265.
- [66] A. Erdöhelyi, J. Cserényi , F. Solymosi, *J. Catal.*, 141 (1993) 287.
- [67] A. Erdöhelyi, J. Cserenyi, E. Papp et F. Solymosi, *Appl. Catal. A.*, 108(1994)205.
- [68] J. R. Rostrup-Nielsen et J. H. Bak Hansen, *J. Catal.*, 144(1993)38.
- [69] R. A. Van Santen et M. Neurock, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 37(1995)557.
- [70] P.Ferreira–Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, J , A. Anderson, *Appl. Catal. A Gen.*, 202 (2000) 183.
- [71] J. Chen, C. Yao, Y. Zhao, P. Jia, *Int j. Hydrogen Energy* 35 (2010) 1630.
- [72] J. Wei et E. Iglesia, *J. Catal.*, 224(2004)370.
- [73] H. Burghgraef, A. P. J. Jansen et R. A. Van Santen, *Stud. Surf. Sci.*, 324(1995)345.
- [74] M. C. J. Bradford, M. A. Vannice , *Appl. Catal. A : General*. 142 (1996) 73.
- [75] A.Shamsi, C.D. Johnson ;*Catal. Today* 84(2003) 17.
- [76] J.B. Butt, E.E. Petersen, *Activation, Deactivation, and Poisoning of Catalysts*, Academic Press, San Diego, (1988).
- [77] L.F. Albright, R.T.K. Baker (Eds.), *Coke Formation on Metal Surfaces*, ACS Symposium Series 202, American Chemical Society, Washington, DC, (1982).
- [78] C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A*, 212 (2001) 17.

- [79] S.Wang, G. Q. Lu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2615.
- [80] S. Wang, G. Q. (Max) Lu, *Energy & Fuels*. 10 (1996) 896.
- [81] A.V. Bridgwater, *J. Chem. Eng.*, 91 (2003) 87.
- [82] A.V. Bridgwater et G.V.C. Peacocke, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(1999)1.
- [83] Z.L. Zhang, X.E. Verykios, *Catal. Today* 21 (1994) 589.
- [84] S.M. Stagg, E.Romeo, C.Padro , D.E. Resasco, *J. Catal.*, 178 (1998) 137.
- [85] F. Solymosi, G. Kutsan et A. Erdohelyi, *Catal. Lett.*, 11(1991)149.
- [86] L. M. Aparicio, *J. Catal.*, 165(1997)262.
- [87] J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, 85(1984)31.
- [88] D.C. Hanson, J.A. Stal, the first commercial sulphur passivated reforming (SPARG) plant, *Topose Seminar in Synthesis Gas Technologies* 1990.
- [89] E. Ruckenstein, B. Pulvermacher, *J. Catal* 29 (1973) 224.
- [90] J.Guo H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng, *Appl. Catal. A* 273 (2004) 75.
- [91] J.H. Lee, E.G. Lee, O.S. Joo, K.D. Jung, *Appl. Catal. A* 269 (2004) 1.
- [92] D.E. Ridler, M.V. Twing, in M.V. Twing (Editor), *Catalyst Handbook*, Wolfe Pub, London (1989) 125.
- [93] S.B. Wang, G.Q.M Lu, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75 (2000) 589.
- [94] R. Martinez, E. Romeo, C. Guimon, R. Bilbao, *Appl. Catal. A* 274 (2004) 139.
- [95] Y.Z. Chen, B.J. Liaw, W.H. Lai, *Appl. Catal. A* 230 (2002) 73.
- [96] R. S. Drago, K. Jurezyk, N. Kob, A. Bhattacharaya, J. Masin, *Catal. Lett.* 51(1998) 177.
- [97] S. M. Stagg, D. E. Resasco, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 199(1998) 813.
- [98] S. M. Stagg-Williams, R. Soares, E. Romero, W. E. Alvarez, D. E. Resasco, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130(2000) 3663.
- [99] B. Pawelec, S. Damyanova, K. Arishtirova, J.L.G. Ffierro, L. Petrov, *Appl. Catal. A* 323 (2007) 188.
- [100] M.E. Rivas, J.L.G. Fierro, M.R. Godwasser, E. Pietri, M.J. Perez-Zurita, A. Griboval-Constant, G. Leclercq; *Appl. Catal. A* 344 (2008) 10.
- [101] C. Crisafulli, S. Scire, S. Minico, L. Solarino, *Appl. Catal. A* 225 (2002) 1.
- [102] S. Wang, G. Q. Lu, *Appl. Catal. B* 19 (1998) 267.

- [103] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka et T. Yashima, *Catal. Lett.*, 89(2003)121.
- [104] J. H. Bitter, W. Hally, K. Seshan, J. G. Van Ommen et J. A. Lercher, *Catal. Today*, 29(1996)349.
- [105] S. Wang, G. Q. M. Lu, *Appl. Catal. B : Environmental*. 16 (1998) 269.
- [106] A. A. Davydov, M. L. Shepotko et A. A. Budneva, *Catal. Today.*, 24(1995)225.
- [107] CH. Bartholomew, *Appl. Cata. Today* 37 (1997) 225.
- [108] M. L. H. Green, A Cheetham et P. D. F. Vernon, GB Patent 2239436 A (1991) Gas Research Institute.
- [109] R.H. Jones, A.T. Ashcoft, D. Wallen, A.K. Cheetham et K. Takehira, *Catal. Lett.*, 8(1991)169.
- [110] P. Arpentinier, F. Basile, P. Del Gallo, G. Fornasari, D. Gary, V. Rosetti et A. Vaccari, *Catal. Today*, 99(2005)99.
- [111] L. Bedel, A. C. Roger, C. Estournes et A. Kiennemann, *Catal. Today*, 85(2003)207.
- [112] Y. S. Han, J. B. Li, X. S. Ning, X. Z. Yang et B. Chi, *Mat. Sci. and Eng. A.*, 369(2004)241.
- [113] A. Shamsi, *Appl. Catal. A.*, 277(2004)23.
- [114] Z. Xu, M. Zheng, Y. Bi, K. Zhen, *Appl. Catal. A :General* 198(2000)267.
- [115] A. J. Marchi et C. R. Apesteguia, *Appl. Clay Sci.*, 13(1998)35.
- [116] T. Kawabata, Y. Shinozuka, Y. Ohishi, T. Shishido, K. Takaki et K. Takehira, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 236(2005)206.
- [117] T. Shishido, M. Sukenobu, H. Morioka, M. Kondo, Y. Wang, K. Takaki et K. Takehira, *Appl. Catal. A.*, 223 (2002) 35.
- [118] K. Takehira, T. Shishido, P. Wang, T. Kosaka et K. Takaki, *Chem. Phys.*, 5(2003)3801.
- [119] A. I. Tsyganok, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, K. Takehira et T. Hayakawa, *J. Catal.*, 213(2003)191.
- [120] J. Twu et P. K. Gallagher, « Properties and applications of perovskite-type oxides », L.G. Tejuca et J.L.G. Fierro (Eds.), M. Dekker Inc., New York, 1 (1993).
- [121] M. Teymouri, « Etude des propriétés catalytiques de pérovskites  $ABO_3$  (A=Ba, Sr, Ca ; B=Ti, Zr, Sn) en couplage oxydant du méthane. », Thèse de l'U.L.P. de Strasbourg (France), (1994).

- [122] H. Najjar , J.F. Lamonier , O. Mentré , J.M. Giraudon and H. Batis, Catal. Sci. Technol., 3( 2013)1002
- [123] J. J. Guo, H. Lou, Y.H. Zhu et X.M. Zheng, Mater. Lett., 57(2003)4450.
- [124] S. Rapagna, H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann et P.U. Foscoloa, Biomass and Bioenergy, 22(2002)377.
- [125] M. Parvary, S.H. Jazayeri, A. Taeb, C. Petit, A. Kiennemann, Catal. Communication 2(2001)357.
- [126] J.N. Roelofsen et R.C. Peterson, A. Mineral 77(1992)522.
- [127] N. Sahli, C. Petit, A. C. Roger, A. Kiennemann, S. Libs et M. M. Bettahar, Catal. Today, 113(2006)187.
- [128] A.M. Gadalla et B. Bower, Chem. Eng. Sci., 43(1988)3094.
- [129] A. Djaidja, S. Libs, A. Kiennemann et A. Barama, Catal. Today, 113(2006)194.
- [130] M. Machida, K.Eguchi, and H. Arai, Journal of Catalysis,123 (1990)447.
- [131] M.Machida, K. Eguchi, and H. Arai, , Journal of Catalysis, Vol. 120 (1989)377.
- [132] J. Zheng, X. Ren, Y. Song ; React.Kinet.Catal.Lett 93(2008)3.
- [133] J. Zheng, X. Ren, Y. Song, X. Ge ; React. Kinet. Catal. Lett 97(2009)109.
- [134] T. Gardner, J. Spivey, A. Campos, J. Hissam, E. Kugler, A. Roy, Catal Today 157(2011)1-4,
- [135] Z. Xu, M. Zhen, Y. Bi et K. Zhen ; Catal.Lett 64(2000)157.
- [137] Z. Xu, S. Jia, L. Zhao, Y. Ren, Y. Liu, Y. Bi et K. Zhen ; J of Natural Gas Chimistry 9(2000)132.
- [138] Y. Liu, Z. Xu, T. Cheng, G. Zhou, J. Wang, W. Li, Y. Bi, K. Zhen ; Kinet and Catalysis 43 (2002) 522.
- [139] J.X. Wang, Y. Liu, T. Cheng, W.X. Li, Y.L. Bi, K. Zhen ; Appl.Cata.A :General 250(2003)13.
- [140] J. Wang, D. Meng, X.Wu, J. Hong, D. An et K. Zhen; React.Kinet.Catal.Lett 96(1)(2009)65
- [141] K. Zhang, G. Zhou, J. Li, K. Zhen, T. Cheng; Catal. Lett 130(2009)246
- [142] K. Zhang, G. Zhou, J. Li, T. Cheng ; Catal. Communication 10(2009)1816.
- [143]Y.Liu, T. Cheng, D. Li, P. Jian, J. Wang, W. Li, Y. Bi et K. Zhen; Ctal.Lett 85(2003)101.

[144] Jing Li , Dong Wang , Guangdong Zhou, Yingxue Xue , Chao Li , and Tiexin Cheng, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (19)(2011)10955.

[145] H. Kim, S.J. Lee et K.S. Song ; *Korean. J.Chem. Eng* 24(3)(2007)477.

[146] K. Ikkour, D. Sellam, A. Kiennemann, S. Tezkratt, O. Cherifi ; *Catal Lett* 132 (2009)213.

## Chapitre II



**PREPARATION ET CARACTERISATION  
DES CATALYSEURS**

## **I. Introduction**

L'objectif de notre étude est de développer des catalyseurs actifs remplissant les critères définis dans le premier chapitre. Les catalyseurs à base d'hexaaluminates substitués par le nickel  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-8}$  ont été choisis pour leur grande stabilité et leur résistance à haute température. Afin d'optimiser la méthode de préparation, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres tels que la nature du solvant et la nature du cation A sur la formation de la structure hexaaluminate et la réductibilité du catalyseur obtenu. L'influence de ces différents paramètres sur l'activité catalytique dans le reformage à sec du méthane sera étudiée ensuite dans le chapitre III.

Afin de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de nos catalyseurs nous les avons caractérisés par mesures BET, thermoréduction programmée (TPR), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR), microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à EDX, spectroscopie des photoélectrons X (XPS).

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est primordial pour l'obtention de catalyseurs présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir différentes morphologies de phases de compositions variables, des systèmes présentant des interactions métal-support plus ou moins importantes et par conséquent une activité et une stabilité catalytique différentes. On distingue deux grandes approches de la synthèse des matériaux : la méthode céramique et les méthodes de chimie douce.

### **I.1. La méthode céramique.**

La méthode céramique est la méthode la plus ancienne. Elle reste utilisée, pour les préparations industrielles [1] du fait de sa simplicité et de son large domaine d'application. Elle consiste à broyer une quantité stoechiométrique de composés solides, en général des oxydes ou des carbonates métalliques, puis à calciner le produit obtenu à la température de cristallisation. La préparation sera d'autant plus efficace que les successions de broyage et de traitements thermiques seront nombreuses. Le faible coût

des matières premières ainsi que la simplicité de cette méthode sont ses deux principaux avantages. Cependant, le grand coût énergétique, l'hétérogénéité ainsi que les faibles surfaces spécifiques des composés obtenus limitent l'utilisation de cette méthode.

### **I.2. Les méthodes de chimie douce.**

Les méthodes de chimie douce proposent un mélange à l'échelle moléculaire des différents cations par un passage en solution des sels métalliques. Ceci permet l'obtention de phases cristallisées plus homogènes à des températures plus basses. Les méthodes les plus utilisées actuellement sont : l'imprégnation [2, 3], la co-précipitation [4, 5] et la méthode sol-gel [6, 7],

#### **I.2.1. La méthode d'imprégnation.**

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

#### **I.2.2. La méthode de co-précipitation.**

La co-précipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportion stoechiométrique, généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tel que: un hydroxyde (NaOH, KOH) [8], l'acide oxalique [9, 10] ou encore l'ammoniaque [11]. Le précipité obtenu, filtré puis lavé, est le précurseur du catalyseur. Ce dernier, après calcination, est converti en oxyde qui peut constituer la phase active ou le précurseur de la phase active.

**I.2.3. La méthode sol-gel.**

Le principe de la méthode sol-gel consiste à préparer un gel où la phase solide est constituée par un réseau polymérique tridimensionnel. Son principe consiste en une hydrolyse suivie de réaction de condensation de précurseurs organiques d'éléments métalliques dissous dans un solvant. Les réactifs sont généralement des alcoxydes (-OR) ou des carboxylates (-O-(CO)-R) dissous dans le solvant organique correspondant. Le gel obtenu peut être directement calciné ou séché lentement pour former un solide. La complexité à maîtriser tous les paramètres liés à la préparation, et le coût élevé des alcoxydes ou des carboxylates sont les principaux inconvénients de cette méthode.

Plusieurs études rapportent sur l'utilisation d'acide citrique pour la synthèse d'oxydes mixtes [12, 13]. Ce processus correspond à une méthode dérivée du procédé sol-gel (pseudo-sol-gel). Cette méthode consiste à dissoudre des sels métalliques, souvent des nitrates, dans une solution d'acide. L'évaporation de l'eau conduit à un solide plus ou moins gélatineux, qui est ensuite séché et calciné. Pour le travail présent nous avons décidé d'utiliser cette méthode pour la préparation de nos solides catalytiques.

**II. Structure hexaaluminate**

Les solides à base d'hexaaluminates ont trouvé leurs importance dans différentes applications tels que les conducteurs supersonique [14] host crystals for fluorescence lasers [15], stockage de déchets nucléaires [15] et comme support de catalyseurs [16, 17]. Recemment ce type de materiaux a suscité beaucoup d'interets dans les réactions de combustion du méthane à cause de leur grande résistance à haute température [18, 19].

Les solides hexaaluminates peuvent être sous deux formes : magnetoplombite ou  $\beta$ -alumine (figure 1 et 2). Les deux formes sont similaires et sont caractérisé par une symétrie hexagonale du groupe  $P6_3/mmc$ . Les hexaaluminates substitués sont sous la forme générale  $M_I O_6(Al_2O_3)$  tel que  $M_I$  peut être un alcalino-terreux ou un lanthanide. La substitution d'un aluminium par un métal de transition a été reportée dans la littérature [14, 20, 21]. Cette substitution peut se faire dans le plan miroir (cation  $M_I$ ) ou dans les

sites d'aluminium (cation  $M_{II}$ ), les hexaaluminates substitués par  $M_I$  et  $M_{II}$  ont la formule générale suivante  $M_I(M_{II})_yAl_{12-y}O_{19-\delta}$ .

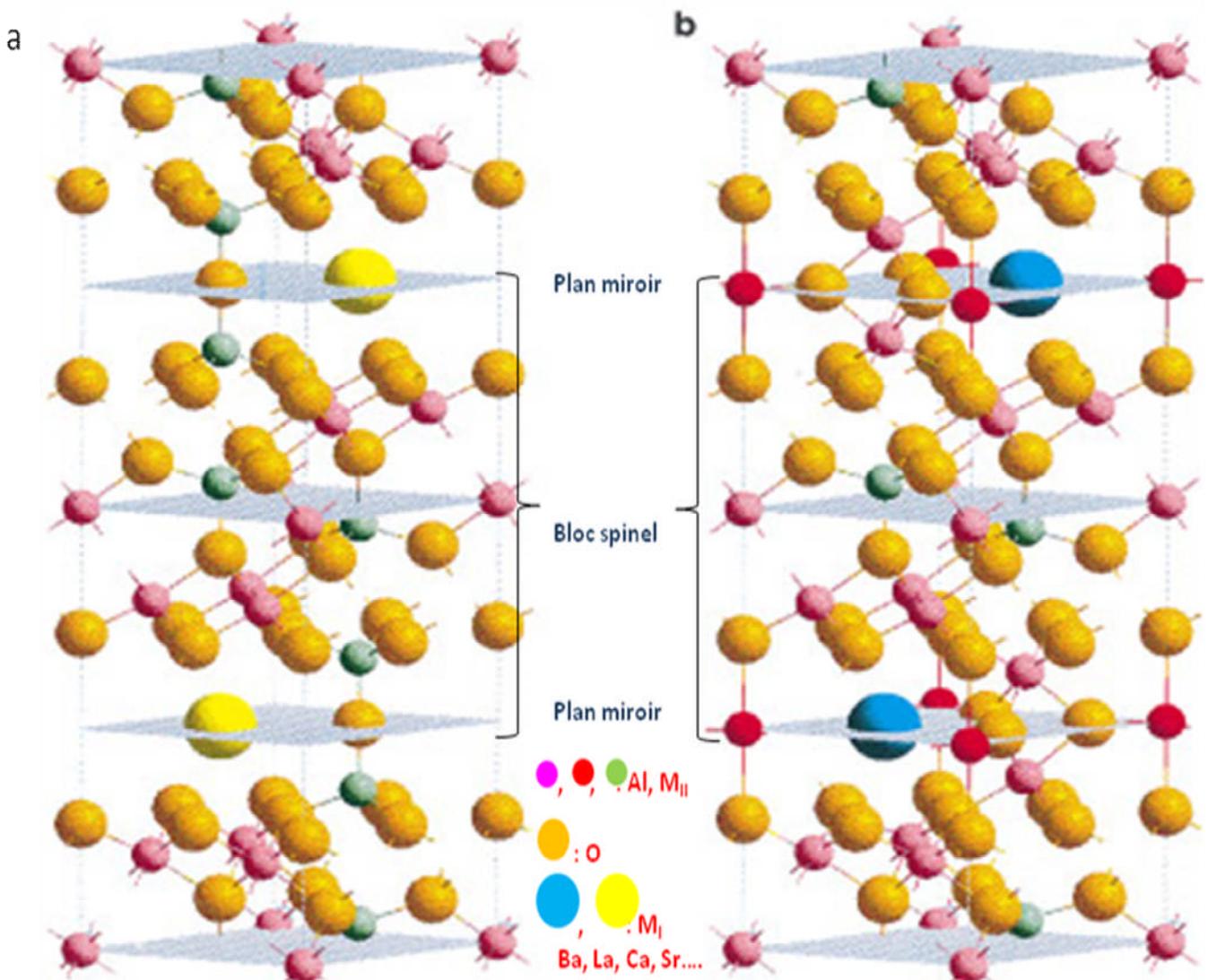
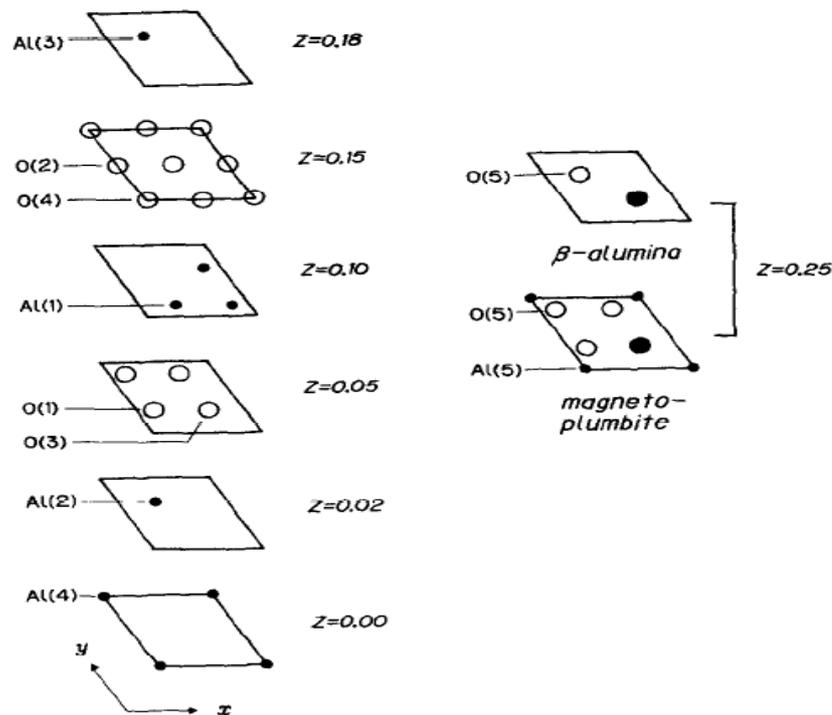


Figure 1. Structure idéale des hexaaluminates (a)  $\beta$ -alumine et (b) magnetoplumbite.



**Figure 2. Position des atomes dans la structure  $\beta$ -alumine et magnetoplumbite. Le plan miroir est situé à  $z = 0.25, 0.75$  et le centre de symétrie est à  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  [22].**

La structure hexaaluminate est composée d'un empilement alternatif de blocs spinels (Al-O) qui est constitué de quatre couches d'oxyde empilés dans un ordre cubique dont les sites sont octaédriques et tétraédriques.

Les blocs spinels adjacents sont séparés par une cinquième couche d'oxygène. Cette couche monoatomique joue le rôle d'un plan miroir contenant de gros cations ( $M_I$ ) qui ont pour rôle de stabiliser le bloc spinel. Ce plan miroir fait donc la différence entre les deux structures  $\beta$ -alumine et magnetoplumbite (fig2).

La substitution d'un métal de transition dans les sites de l'hexaaluminate permet une bonne dispersion des sites métalliques dans la structure. Il serait ainsi moins susceptible de fritter. Cette bonne dispersion permet d'utiliser ces solides en réformage du méthane avec l'espoir de diminuer le dépôt de carbone.

### II.1. Propriétés physiques et chimiques des constituants de l'hexaaluminate

Le type de la structure hexaaluminate ( $\beta$ -alumine ou magnétoplumbite) est relié à la charge et au rayon ionique ( $R_i$ ) des cations miroirs (figure 3). La nature de la structure des hexaaluminates contenant par exemple des cations divalents change selon leurs rayons ioniques. Les petits cations tel que  $Mg^{2+}$  ne permettent pas la formation d'une structure hexaaluminate. Dans le cas de gros cation  $R_i > 1.33 \text{ \AA}$  (tel que  $Ba^{2+}$ ) la forme  $\beta$ -alumine est privilégiée.

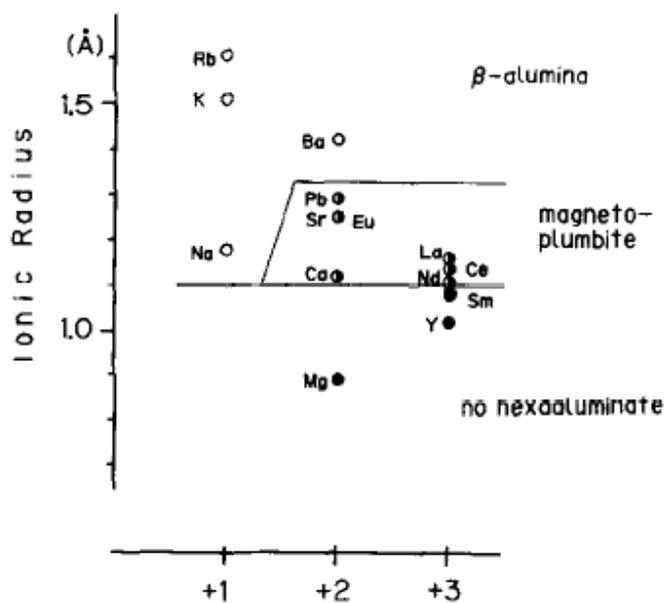


Figure 3. Description schématique de la structure  $\beta$ -alumine et magnétoplumbite en fonction du rayon ionique et de la charge du cation miroir [22].

Les propriétés physiques et chimiques des constituants des hexaaluminates préparés sont données dans les tableaux 1 et 2 d'après les références [23, 24].

◀ Le bloc spinel est constitué d'un métal qui peut être actif catalytiquement : nickel, cobalt, fer ou métaux nobles et de composants qui forment la structure : aluminium et oxygène. Les métaux de transitions reportés dans la littérature introduits dans la structure hexaaluminate sont divalents ou trivalents ; dans notre cas le nickel de valence +2 est inséré dans la structure et nécessite la perte d'un oxygène de valence -2. Afin qu'il soit inséré dans les sites de la structure hexaaluminate, le métal de transition doit avoir un

rayon ionique proche de celui de  $Al^{3+}$ . Dans notre étude le métal de transition utilisé possédait un rayon ionique ( $R_{Ni^{2+}}=0.69A^\circ$ ) proche de celui de  $Al^{3+}$  ( $0.51A^\circ$ ).

**Tableau 1 : propriétés physico-chimique des composants du bloc spinel**

Propriété	Al	O	Ni
<i>Masse molaire g/mol</i>	26.98	16.00	58.69
<i>Etat d'oxydation le plus stable</i>	+3	-2	+2
<i>Rayon ionique (<math>A^\circ</math>)</i>	0.51	1,36	0.69

◀ Le plan miroir est constitué de cations alcalino-terreux ou lanthanide. Les cations substitués dans le plan miroir possèdent un rayon ionique très supérieur à celui de  $Al^{3+}$ . Dans notre étude nous avons choisi des cations miroir de valence +2 et +3 (La, Ca, Ba et Sr) avec des rayons ioniques très différents afin de voir l'influence de ces derniers sur les propriétés physico-chimiques et les propriétés catalytiques du catalyseur hexaaluminate.

**Tableau 2 : propriétés physico-chimique des cations miroir utilisés**

Propriété	La	Ca	Ba	Sr
<i>Masse molaire g/mol</i>	138.91	40.08	137.33	87.62
<i>Etat d'oxydation le plus stable</i>	+3	+2	+2	+2
<i>Rayon ionique (<math>A^\circ</math>)</i>	1.02	0.99	1.34	1.12

### III. Préparation des catalyseurs par la méthode pseudo sol-gel.

L'objectif de notre étude sur la préparation des catalyseurs est de développer une méthode permettant la synthèse des systèmes catalytiques dans les meilleures conditions et avec les caractéristiques souhaitées. Les systèmes préparés sont destinés à servir de précurseurs de catalyseurs pour les réactions de reformage du méthane en gaz de synthèse. Nous avons vu, dans le premier chapitre, que le frittage d'un catalyseur, provoqué par l'agglomération des particules actives, représente avec les dépôts carbonés les principales causes de sa désactivation. Pour une dispersion maximale de l'espèce

active au sein du catalyseur, les méthodes de préparation doivent donc être reproductibles et remplir les conditions suivantes :

- réalisation d'un solide de grande homogénéité.
- obtention de grains de taille adéquate pour l'application envisagée.
- obtention d'un solide qui a une grande résistance mécanique.

Pour la préparation de nos catalyseurs, nous avons opté pour la méthode pseudo sol-gel selon le diagramme des figures 4 et 5, cette méthode est moins coûteuse que la méthode sol-gel. Son avantage est la très bonne dispersion de la phase active dans le catalyseur due aux interactions existant entre les différents éléments du catalyseur et l'obtention de poudres fines et homogènes. Les références de tous les produits utilisés pour nos synthèses sont données en annexes.

Nous avons synthétisé quatre séries de catalyseurs, en vue de choisir le système catalytique adéquat pour la réaction de reformage à sec du méthane en gaz de synthèse.

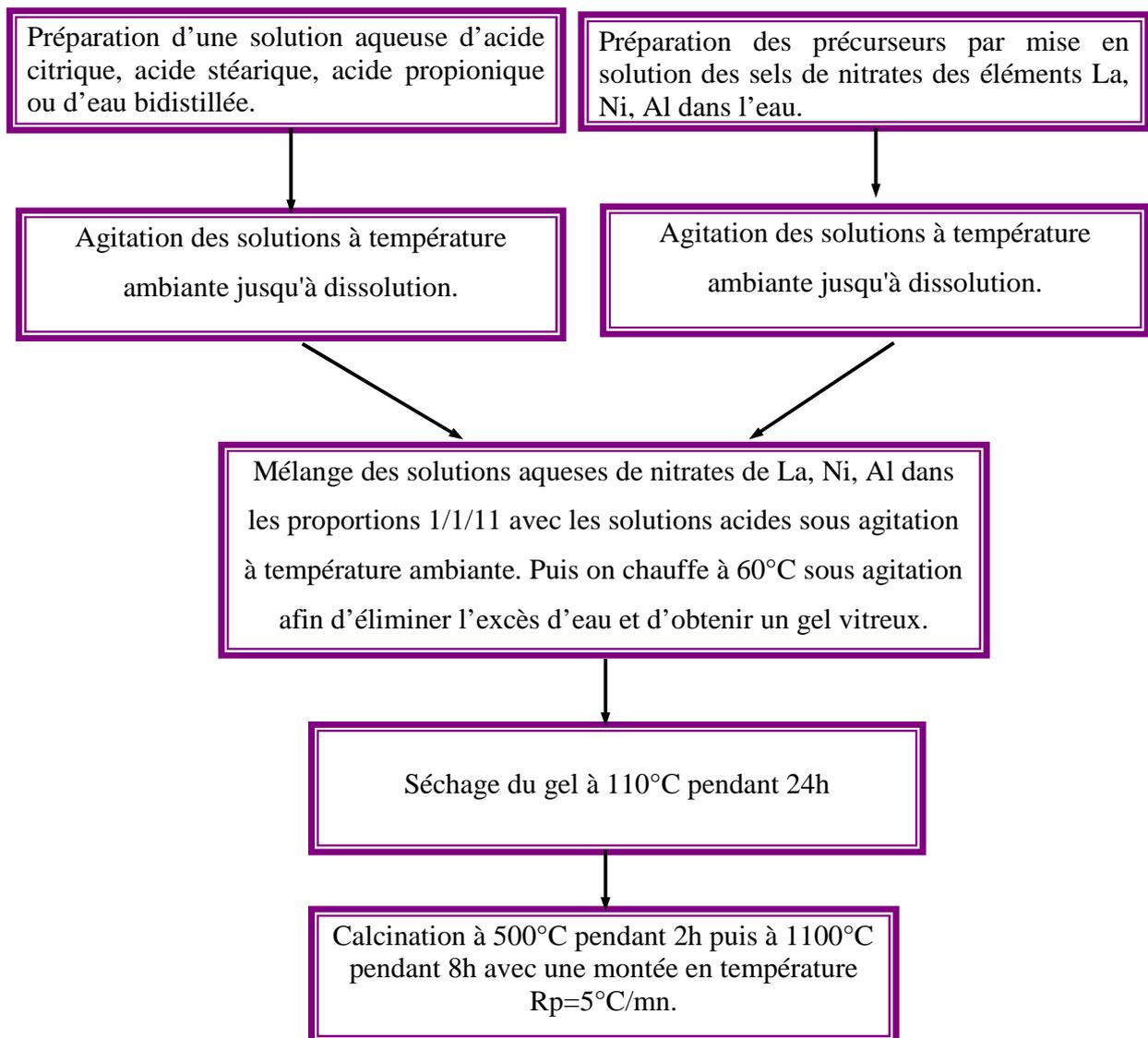
► **Série 1 :** Cette série est composée de catalyseurs  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  avec les proportions suivantes (1/1/11) respectivement et préparée par la méthode pseudo sol-gel en utilisant différents solvants (acide citrique (AC), acide stéarique (AS), acide propionique (AP) ou dans l'eau bi-distillée (EB)). Les catalyseurs de cette série sont :  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  (AC),  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  (AS),  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  (AP) et  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  (EB).

► **Série 2 :** Elle comporte des catalyseurs  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  avec les proportions en A/Ni/Al = 1/1/11 respectivement tel que A= La, Ca, Ba et Sr respectivement en utilisant comme solvants l'acide citrique (AC). Les catalyseurs de cette série sont :  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ ,  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  (AC),  $\text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  (AC) et  $\text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  (AC).

► **Série 3 :** Elle comporte des catalyseurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  avec les proportions suivantes en Ca/A/Ni/Al = (1-x)/x/1/11 respectivement ou le cation A= La, Ba, Sr est partiellement substitué par le calcium (x = 0.3 et 0.7) en utilisant comme solvants l'acide citrique (AC). Les catalyseurs de cette série sont :  $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ ,

$\text{Ca}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ ,  
 $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ .

► **Série 4:** Elle comporte des catalyseurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ou le calcium est partiellement substitué par le lanthane avec les proportions suivante  $\text{Ca/La/Ni/Al} = (1-x)/x/1/11$  respectivement tel que  $0 \leq x \leq 1$ . Les catalyseurs de cette série sont :  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ , et  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ .



**Figure 4 : Différentes étapes de préparation des catalyseurs  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  préparés par différents solvants.**

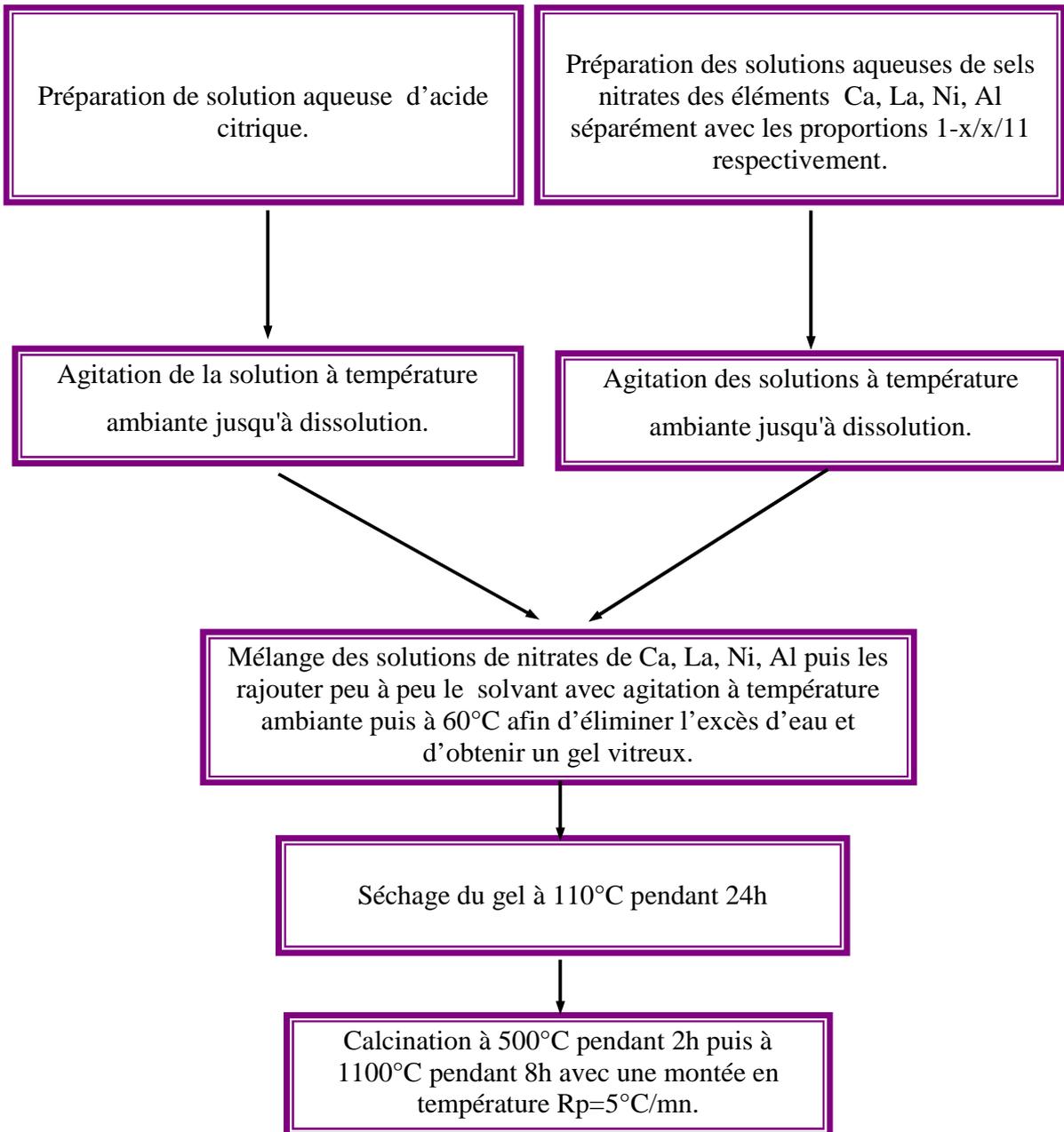


Figure 5 : Différentes étapes de préparation des catalyseurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ .

## IV. Caractérisation des catalyseurs

### IV. 1. Analyse chimique:

La composition chimique obtenue par EDX des différents solides est donnée dans le tableau 1.

**Tableau 1 : composition chimique des différents solides étudiés obtenu par EDX**

Éléments	Ca mol%		La mol%		Ba mol%		Sr mol%		Ni mol%		Al mol%		O mol%	
	EDX	theor	EDX	Theor										
LaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19.8</sub> (AC)	-	-	3.69	3.12	-	-	-	-	4.01	3.12	33.04	34.37	59.26	59.37
LaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19.8</sub> (EB)	-	-	4.23	3.12	-	-	-	-	3.91	3.12	35.24	34.37	56.62	59.37
LaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19.8</sub> (AP)	-	-	2.8	3.12	-	-	-	-	3.14	3.12	36.34	34.37	57.72	59.37
LaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19.8</sub> (AS)	-	-	2.71	3.12	-	-	-	-	4.25	3.12	35.37	34.37	57.67	59.37
BaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19.8</sub>	-	-	-	-	5.18	3.17	-	-	8.81	3.17	31.66	34.9	54.05	58.7
SrNiAl <sub>11</sub> O <sub>19.8</sub>	-	-	-	-	-	-	6	3.17	4.88	3.17	32.99	34.9	56.13	58.7
CaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19.8</sub>	4.21	3.17	-	-	-	-	-	-	5.26	3.17	32.84	34.9	57.69	58.7
Ca <sub>0.9</sub> La <sub>0.1</sub> NiAl <sub>11</sub> O <sub>19.8</sub>	3.70	2.85	0.42	0.31	-	-	-	-	4.56	3.17	34.58	34.86	56.74	58.79
Ca <sub>0.7</sub> La <sub>0.3</sub> NiAl <sub>11</sub> O <sub>19.8</sub>	2.74	2.21	1.2	0.94	-	-	-	-	4.74	3.16	36.64	34.75	54.68	58.92
Ca <sub>0.5</sub> La <sub>0.5</sub> NiAl <sub>11</sub> O <sub>19.8</sub>	1.51	1.57	1.66	1.57	-	-	-	-	3.67	3.15	32.65	34.64	60.51	59.05
Ca <sub>0.3</sub> La <sub>0.7</sub> NiAl <sub>11</sub> O <sub>19.8</sub>	1.05	0.94	2.11	2.19	-	-	-	-	3.69	3.14	32.79	34.53	60.36	59.18
Ca <sub>0.1</sub> La <sub>0.9</sub> NiAl <sub>11</sub> O <sub>19.8</sub>	0.42	0.31	2.47	2.81	-	-	-	-	3.89	3.13	33.14	34.42	60.08	59.31

On remarque que la composition réelle, obtenue par analyse EDX, est proche de la composition théorique pour les solides contenant un cation miroir lanthane. Ceci montre les bonnes conditions de préparation des catalyseurs. Pour les solides contenant un cation miroir alcalino-terreux, l'écart par rapport à la composition théorique est du probablement à la formation de phases secondaires (voir DRX).

### IV.2. Mesure de la surface spécifique (m<sup>2</sup>/g) des catalyseurs:

Les surfaces spécifiques (m<sup>2</sup>/g) de nos catalyseurs, ont été déterminées par la méthode développée par Brunauer, Emmet et Teller (BET) (voir annexes). Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux (2, 3, 4 et 5).

**Tableau (2).** Surfaces spécifiques des catalyseurs  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ .

<b>Catalyseurs</b>	<b>Surface BET (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ AC	1
$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ AP	1
$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ AS	1
$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ EB	1

**Tableau (3).** Surfaces spécifiques des catalyseurs  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ( $A=\text{La, Ca, Ba et Sr}$ )

<b>Catalyseurs</b>	<b>Surface BET (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	1
$\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	1
$\text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	8
$\text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	11

**Tableau (4).** Surfaces spécifiques des catalyseurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ( $A=\text{La, Ba et Sr}$ )

<b>Catalyseurs</b>	<b>Surface BET (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
$\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	1
$\text{Ca}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	2
$\text{Ca}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	2
$\text{Ca}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	7
$\text{Ca}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	6
$\text{Ca}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	9
$\text{Ca}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	5

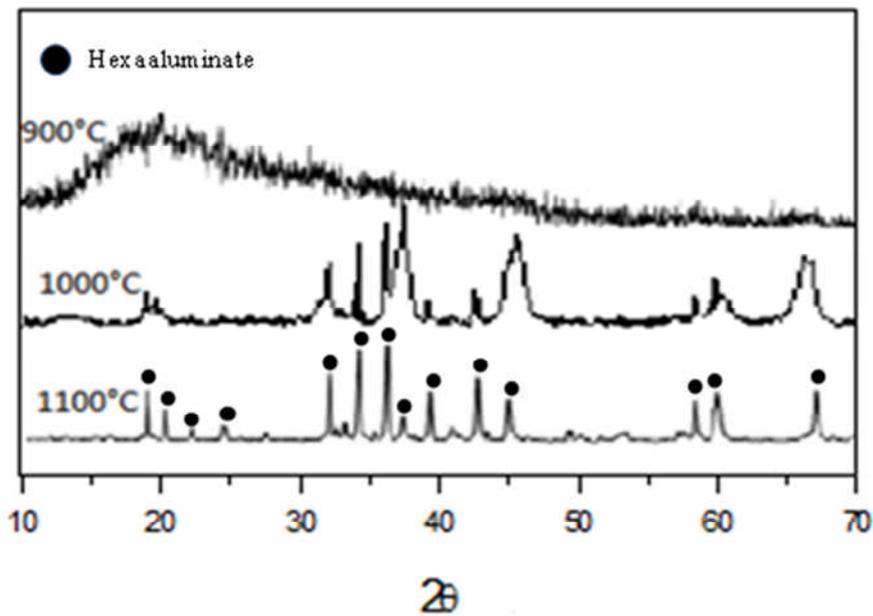
**Tableau (5).** Surfaces spécifiques des catalyseurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$

<b>Catalyseurs</b>	<b>Surface BET (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
$\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	1
$\text{Ca}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	3
$\text{Ca}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	2
$\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	6
$\text{Ca}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	2
$\text{Ca}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	5
$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	1

De faibles surfaces spécifiques ( $m^2/g$ ) ont été obtenues pour nos catalyseurs (table 2, 3, 4 et 5), celle-ci varie entre  $1m^2/g$  et  $11m^2/g$ . Le catalyseur  $SrNiAl_{11}O_{19-\delta}$  présente la plus grande surface spécifique  $11m^2/g$ . La substitution du calcium par le (lanthane, baryum ou le strontium) permet d'augmenter la surface spécifique celle-ci passe de  $1 m^2/g$  pour  $CaNiAl_{11}O_{19-\delta}$  à  $6 m^2/g$  pour  $Ca_{0,5}La_{0,5}NiAl_{11}O_{19-\delta}$ ,  $7 m^2/g$  pour  $Ca_{0,3}Ba_{0,7}NiAl_{11}O_{19-\delta}$  et  $9 m^2/g$  pour  $Ca_{0,3}Sr_{0,7}NiAl_{11}O_{19-\delta}$ .

**IV.3. Étude de la structure des catalyseurs par DRX.**

Les catalyseurs  $LaNiAl_{11}O_{19-\delta}$  préparé par l'acide citrique et calcinés entre  $900^\circ C$  et  $1100^\circ C$  ont été caractérisés par DRX. Les diffractogrammes obtenus sont donnés sur la figure 6.



**Figure 6.** Spectres DRX des catalyseurs  $LaNiAl_{11}O_{19-\delta}$  préparé par l'acide citrique et calciné à  $900^\circ C$ ,  $1000^\circ C$  et  $1100^\circ C$ :

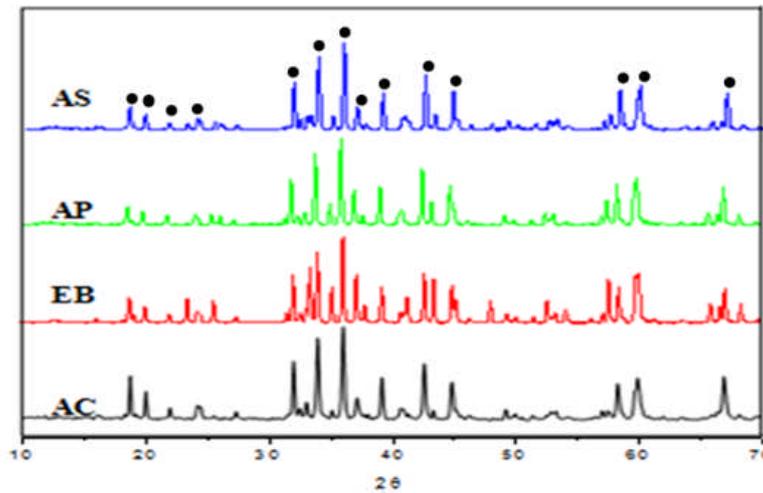
**Tableau (6).** Phase observée après analyse DRX des catalyseurs  $LaNiAl_{11}O_{19-\delta}$  calcinés entre  $900^\circ C$  et  $1100^\circ C$

Catalyseur	$T_{calcination} (^{\circ}C)$	Phases observées	Taille des particules (nm)
$LaNiAl_{11}O_{19}$ AC	900	amorphe	-
	1000	$LaNiAl_{11}O_{19}$ , $Al_2O_3$	40
	1100	$LaNiAl_{11}O_{19}$	32.6

L'analyse des spectres DRX des catalyseurs  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$  préparés par la méthode citrique et calcinés entre  $900^{\circ}\text{C}$  et  $1100^{\circ}\text{C}$  montre la présence d'une structure hexaaluminate pure  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$  à partir de  $1100^{\circ}\text{C}$ . Une structure amorphe a été formée à  $900^{\circ}\text{C}$ . À partir de  $1000^{\circ}\text{C}$  on remarque une cristallisation de la structure par la présence de pics caractéristiques de l'hexaaluminate situés à environ  $2\theta = 18.74^{\circ}; 20.1^{\circ}; 22.01^{\circ}; 24.26^{\circ}; 32.06^{\circ}; 34.02^{\circ}; 36.08^{\circ}; 37.22^{\circ}; 39.22^{\circ}; 42.62^{\circ}; 44.86^{\circ}; 58.34^{\circ}; 59.96^{\circ}$  et  $66.96^{\circ}$ , avec la présence d'une autre phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  située à  $37.3^{\circ}$  et  $45.7^{\circ}$ . L'intensité des pics correspondant à  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a tendance à diminuer avec l'augmentation de la température de calcination et disparaît après calcination à  $1100^{\circ}\text{C}$  pour obtenir une structure hexaaluminate pure à cette température. Par ailleurs, l'intensité des pics correspondant à la structure hexaaluminate augmente avec l'augmentation de la température de calcination. Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus dans la littérature [25, 26, 27] qui montrent qu'une structure hexaaluminate peut se former à partir de  $1000^{\circ}\text{C}$ . Ce qui est en désaccord avec certains travaux qui montrent qu'une structure hexaaluminate est obtenue qu'à partir de  $1200^{\circ}\text{C}$  de calcination [28]. Suite aux résultats obtenus nous avons décidé de calciner le reste de nos échantillons à la température de  $1100^{\circ}\text{C}$ .

Le calcul de la taille des particules (tableau 6) montre que celle-ci diminue avec l'augmentation de la température de calcination celle-ci passe de  $40\text{nm}$  à  $32.6\text{nm}$ , le résultat obtenu explique une meilleure cristallisation des particules quand la température passe de  $1000^{\circ}\text{C}$  à  $1100^{\circ}\text{C}$ .

L'effet de la méthode de préparation sur la formation de la structure hexaaluminate  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$  a été également étudié en utilisant différents solvants puis caractérisé par DRX. Les diffractogrammes obtenus sont donnés dans la figure 7.



**Figure 7.** Spectres DRX des catalyseurs  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  (acide citrique, eau bidistillée, acide propionique et acide stéarique) après calcination à  $1100^\circ\text{C}$ :

L'analyse des spectres DRX (fig7) des catalyseurs hexaaluminates  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  préparés par différents solvants montre la formation de la structure hexaaluminate par la présence des pics caractéristiques situés à  $2\theta = 18.74^\circ; 20.1^\circ; 22.01^\circ; 24.26^\circ; 32.06^\circ; 34.02^\circ; 36.08^\circ; 37.22^\circ; 39.22^\circ; 42.62^\circ; 44.86^\circ; 58.34^\circ; 59.96^\circ$  et  $66.96^\circ$ . Aucun pic de diffraction correspondant à l'oxyde de nickel  $\text{NiO}$  n'a été détecté. Ceci indique que l'oxyde métallique  $\text{NiO}$  est bien inséré dans la structure hexaaluminate  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  [29]. Une phase pure a été identifiée pour les solides préparés par l'acide citrique et l'acide stéarique. Pour les autres catalyseurs des pics à très faible intensité situés à environ  $37.7^\circ; 42.62^\circ; 44.86^\circ; 57.5^\circ; 65.7^\circ$  et  $68.3^\circ$  ont été enregistrés correspondant à des phases non identifiées présentes en quantités négligeables.

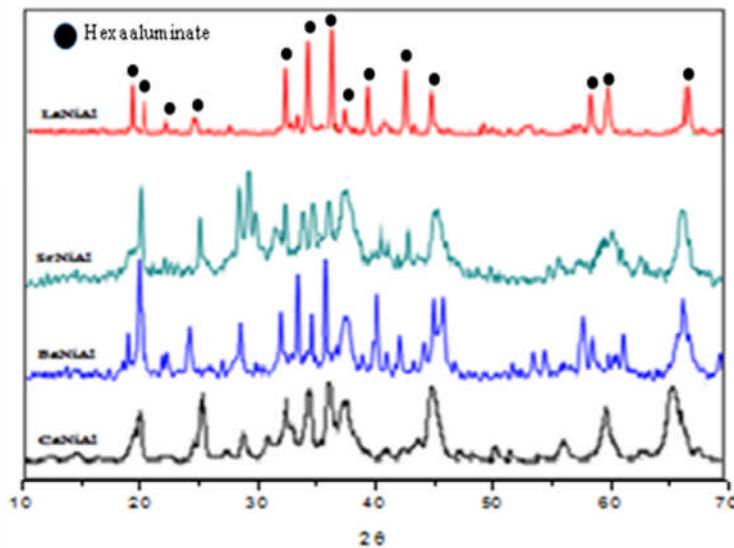
Pour chacun des catalyseurs, nous avons calculé la taille moyenne des particules par la formule de Debye-Scherrer. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (7).

**Tableau (7).** Taille moyenne des particules (nm) calculée par la relation de Debye-Scherrer pour les catalyseurs  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$

<i>Catalyseur</i>	<i>Phases observées</i>	<i>Taille des particules (nm)</i>
$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$ AC	$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$	32.6
$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ AP	$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$	38.4
$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ AS	$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$	38.4
$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ EB	$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$	40.7

Le calcul de la taille des particules montre que celles-ci sont nanométriques et varient en fonction de la nature du solvant et varie entre 32.6nm et 40.7nm, les catalyseurs  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  préparés par l'acide citrique présentent les plus petites particules.

Les catalyseurs  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  calcinés à  $1100^\circ\text{C}$  (non-réduits) ont été caractérisés par DRX. Les diffractogrammes obtenus sont donnés à la figure 8.



**Figure 8.** Spectres DRX des catalyseurs  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  (A= La, Ca, Ba, Sr) après calcination à  $1100^\circ\text{C}$ .

Les diagrammes des rayons X (figure 8) des catalyseurs hexaaluminates  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  calcinés à  $1100^\circ\text{C}$  montrent la présence des pics caractéristiques de la phase hexaaluminate  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  pure situé à  $2\theta = 18.74^\circ; 20.1^\circ; 22.01^\circ; 24.26^\circ; 32.06^\circ; 34.02^\circ; 36.08^\circ; 37.22^\circ; 39.22^\circ; 42.62^\circ; 44.86^\circ; 58.34^\circ; 59.96^\circ$  et  $66.96^\circ$ . Par ailleurs, le remplacement du cation miroir La de valence +3 par un alcalino-terreux de valence +2 montre la présence de phases secondaires en plus de la phase hexaaluminate. Pour les catalyseurs  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ ,  $\text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  une phase hexaaluminate située respectivement à ( $2\theta = 32.7^\circ, 34.5^\circ, 36.3^\circ$ ) et ( $2\theta = 31.86^\circ, 33.46^\circ$  et  $36^\circ$ ) a été observée, cette phase est accompagné par des phases secondaires telle que :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 25.3^\circ$  et  $66.8^\circ$ ),  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ( $2\theta = 37.1^\circ$ ) et  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  ( $2\theta = 28.3^\circ, 34.3^\circ, 45.03^\circ$ ).

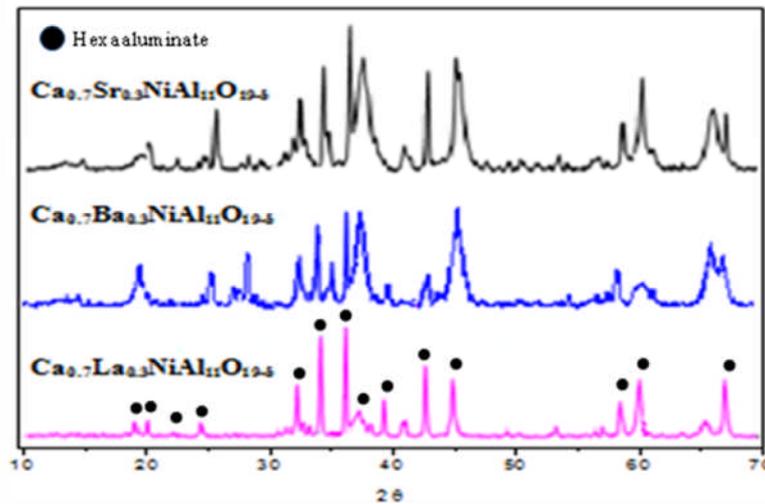
Pour le catalyseur  $\text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  la formation de la phase hexaaluminate à  $1100^\circ\text{C}$  est faible comparée aux autres solides, cette phase est accompagnée d'autres phases, les pics caractéristiques de ces phases sont d'intensités élevées et se situent à :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ( $2\theta = 45.6^\circ$  et  $66.4^\circ$ ),  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ( $2\theta = 37.1^\circ$ ,  $45.1^\circ$ ,  $65.2^\circ$ ) et  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  ( $2\theta = 28.37^\circ$ ,  $29.24^\circ$ ,  $30.1^\circ$  et  $35.04^\circ$ ). Les résultats obtenus montrent selon la littérature [30] que la formation de la structure hexaaluminate ( $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ ) est favorisée pour le catalyseur contenant l'élément de plus grande valence  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  (degrés d'oxydation = +3) les autres catalyseurs nécessiteraient donc des températures de calcination plus élevées. En effet, Z. Xu et al [31] ont étudié l'effet de la température de calcination (température de calcination entre  $1000^\circ\text{C}$  et  $1250^\circ\text{C}$ ) sur l'évolution de la structure des catalyseurs  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  (A=La, Ca, Ba et Sr). Ces auteurs ont montré que la formation de la structure hexaaluminate commence à des températures de calcination entre  $1000^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$  et cette formation se complète à la température de calcination égale à  $1250^\circ\text{C}$  pour avoir une phase hexaaluminate pure à cette température. Ils ont également montré que pour le catalyseur  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  une phase hexaaluminate pure a été obtenue dès la calcination à  $1100^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, des phases spinelles tel que  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  ont été enregistrées après calcination à  $1100^\circ\text{C}$  par remplacement de la phase A par un alcalino-terreux.

Le calcul des tailles des particules (tableau 8) montre que celles-ci sont nanométriques et sont liées à la nature du cation miroir et varient entre 32.6nm et 43.5nm, le catalyseur  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  a la taille la plus faible. Pour les solides contenant un cation miroir alcalino-terreux la taille moyenne des particules augmente avec l'augmentation du rayon ionique de l'alcalino-terreux.

**Tableau (8).** Taille moyenne des particules (nm) calculée par la relation de Debye-Scherrer pour les catalyseurs  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ .

<i>Catalyseur</i>	<i>Phases observées</i>	<i>Taille des particules (nm)</i>
$\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$	43.5
$\text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ , $\text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19}$	42.4
$\text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , $\text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$	37.2
$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$	$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$	32.6

La substitution du cation miroir alcalino-terreux (calcium) de valence +2 par un autre cation miroir alcalino-terreux de valence +2 (Ba et Sr) et par le lanthane de valence +3 a été étudiée afin de voir l'influence d'un cation miroir de valence supérieure sur l'évolution de la structure à la température de calcination étudiée (1100°C). La figure 9 présente les spectres DRX des catalyseurs  $\text{Ca}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  (A= La, Ba et Sr).



**Figure 9.** Spectres DRX des catalyseurs  $\text{Ca}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  (A= La, Ba, Sr)

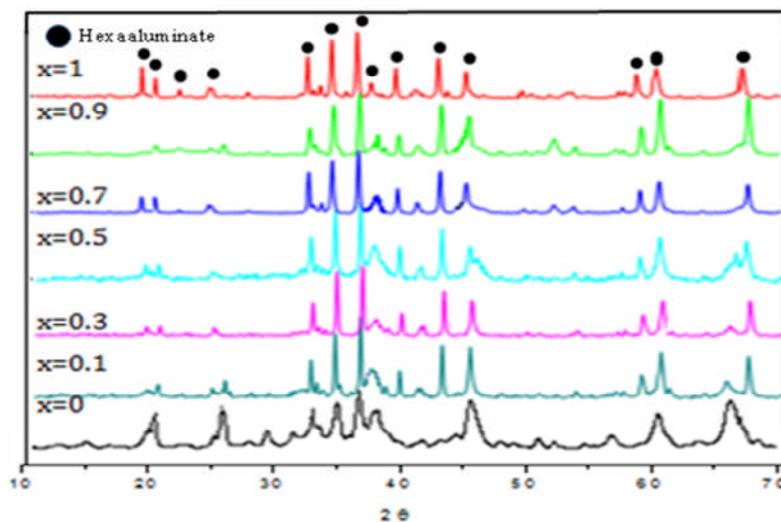
Cette figure montre qu'une structure hexaaluminate pure a été formée pour le catalyseur  $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ . Pour les solides substitués par un cation miroir alcalino-terreux ( $\text{Ca}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  et  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ ), la phase hexaaluminate est accompagnée par des phases secondaires telles que la phase spinelle et l'alumine. Ceci explique l'influence du cation miroir sur l'évolution de la structure hexaaluminate. Un cation miroir de valence supérieure favorise la formation d'une structure hexaaluminate pure à 1100°C. Ce résultat nous permet également d'étudier l'évolution de la structure en fonction du pourcentage du lanthane substitué.

Le calcul de la taille des particules (tableau 9) montre que la substitution du calcium par le lanthane permet de diminuer la taille moyenne des particules. Par ailleurs, pour les solides substitués par un cation miroir alcalino-terreux la taille moyenne des particules augmente avec l'augmentation du rayon ionique du cation substitué.

**Tableau (9).** Taille moyenne des particules (nm) calculée par la relation de Debye-Scherrer pour les catalyseurs  $\text{Ca}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ .

<i>Catalyseur</i>	<i>Phases observées</i>	<i>Taille des particules (nm)</i>
$\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	$\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$	40.7
$\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19}$	46.4
$\text{Ca}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$	42.8

L'analyse des spectres DRX figure 5 montre la formation de la structure hexaaluminate pure  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  par la présence de pics caractéristiques situés à environ  $2\theta = 32.06^\circ$ ;  $34.02^\circ$  et  $36.08^\circ$  dès la substitution du calcium par une partie du lanthane. Aucun pic de diffraction correspondant à l'oxyde de nickel NiO n'a été détecté après la substitution du calcium par le lanthane. Ceci confirme une bonne insertion de NiO dans la structure hexaaluminate  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ . La substitution du calcium par le lanthane est en faveur de la formation d'une structure hexaaluminate pure. Ce résultat confirme que le solide contenant le cation miroir de valence supérieure +3 est en faveur de la formation d'une phase hexaaluminate pure à  $1100^\circ\text{C}$ . Nos résultats sont en accord avec les résultats obtenus par S. Li et al [30] pour les catalyseurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  qui ont montré que le remplacement du calcium par le lanthane favorise la formation d'une phase hexaaluminate pure.



**Figure 10.** Spectres DRX des catalyseurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$  et 1) après calcination à  $1100^\circ\text{C}$ :

Des particules nanométriques ont été obtenues, leurs tailles dépendent fortement du pourcentage du calcium substitué par le lanthane (tableau 10). Celles-ci diminuent avec l'augmentation du pourcentage du lanthane substitué pour passer de 32.6 nm pour  $x=0$  à 43.5 nm pour  $x=1$ . Ce résultat montre que les particules sont mieux dispersées par la présence du lanthane.

**Tableau (10).** Taille moyenne des particules (nm) calculée par la relation de Debye-Scherrer pour les catalyseurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$

<i>Catalyseur</i>	<i>Phases observées</i>	<i>Taille des particules (nm)</i>
$\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$	43.5
$\text{Ca}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	$\text{Ca}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	42.9
$\text{Ca}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	$\text{Ca}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	40.7
$\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	$\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	36.6
$\text{Ca}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	$\text{Ca}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	35.5
$\text{Ca}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	$\text{Ca}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	33.8
$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$	32.7

#### IV.4. Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été également utilisée pour étudier la structure de nos solides. Pour interpréter les spectres infrarouges des différents échantillons préparés après calcination à  $1100^\circ\text{C}$ , nous nous sommes principalement intéressé à la gamme de fréquence  $[400-1100] \text{ cm}^{-1}$  dans laquelle apparaissent les bandes de vibration des oxydes métalliques M-O et M-O-M.

La zone  $1100-4000 \text{ cm}^{-1}$  nous permet également d'identifier les espèces hydroxyles ou nitrates existants dans nos échantillons (impuretés).

Un exemple de spectres infrarouges est donné dans la figure (11) Les résultats donnés par spectroscopie infrarouge de nos systèmes catalytiques sont consignés dans le tableau (11).

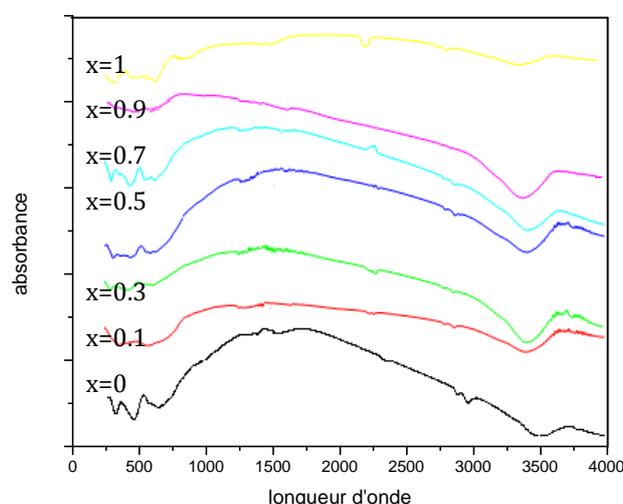


Figure 11: Spectres infrarouge des catalyseurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$

Tableau 11 : Bandes de vibrations obtenues par IR et leurs attribution

<i>Catalyseur</i>	<i>Bandes de vibrations (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>	<i>Attribution</i>
$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ (EB)	458, 590, 745	hexaaluminate
$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ (AS)	454, 580, 754	hexaaluminate
$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ (AP)	458, 592, 750	hexaaluminate
$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ (AC)	450, 557, 758	hexaaluminate
$\text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	586, 685, 820	hexaaluminate
$\text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	453, 511, 645, 791, 847	hexaaluminates
$\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$	523, 660, 815	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ hexaaluminate $\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Ca}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	477, 564, 789	hexaaluminate
$\text{Ca}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	477, 579, 768	hexaaluminate
$\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	467, 589, 759	hexaaluminate
$\text{Ca}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	460, 565, 752	hexaaluminate
$\text{Ca}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	455, 560, 740	hexaaluminate

Suite aux résultats obtenus, nous avons observé pour l'ensemble des solides la présence de bandes de vibrations de fortes intensités situées dans la zone spectrale [400-860 $\text{cm}^{-1}$ ] correspondant aux bandes de vibration attribuées selon la littérature [32, 33, 34, 35] et les résultats obtenus par DRX à la structure hexaaluminate.

Pour la série des solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  nous avons remarqué que la substitution du calcium par le lanthane déplace les bandes de vibration vers les longueurs

d'ondes les plus faibles. Ce résultat montre que la quantité de lanthane influence les propriétés IR de l'hexaaluminate.

Nous avons également observé la présence de bandes larges situées dans la zone [3300-3700 $\text{cm}^{-1}$ ], caractérisant l'élongation des groupements hydroxyles de surface [36, 37], et des bandes de vibration situées dans la zone [1620-1650 $\text{cm}^{-1}$ ] caractéristique de la déformation de  $\text{H}_2\text{O}$  interne [38].

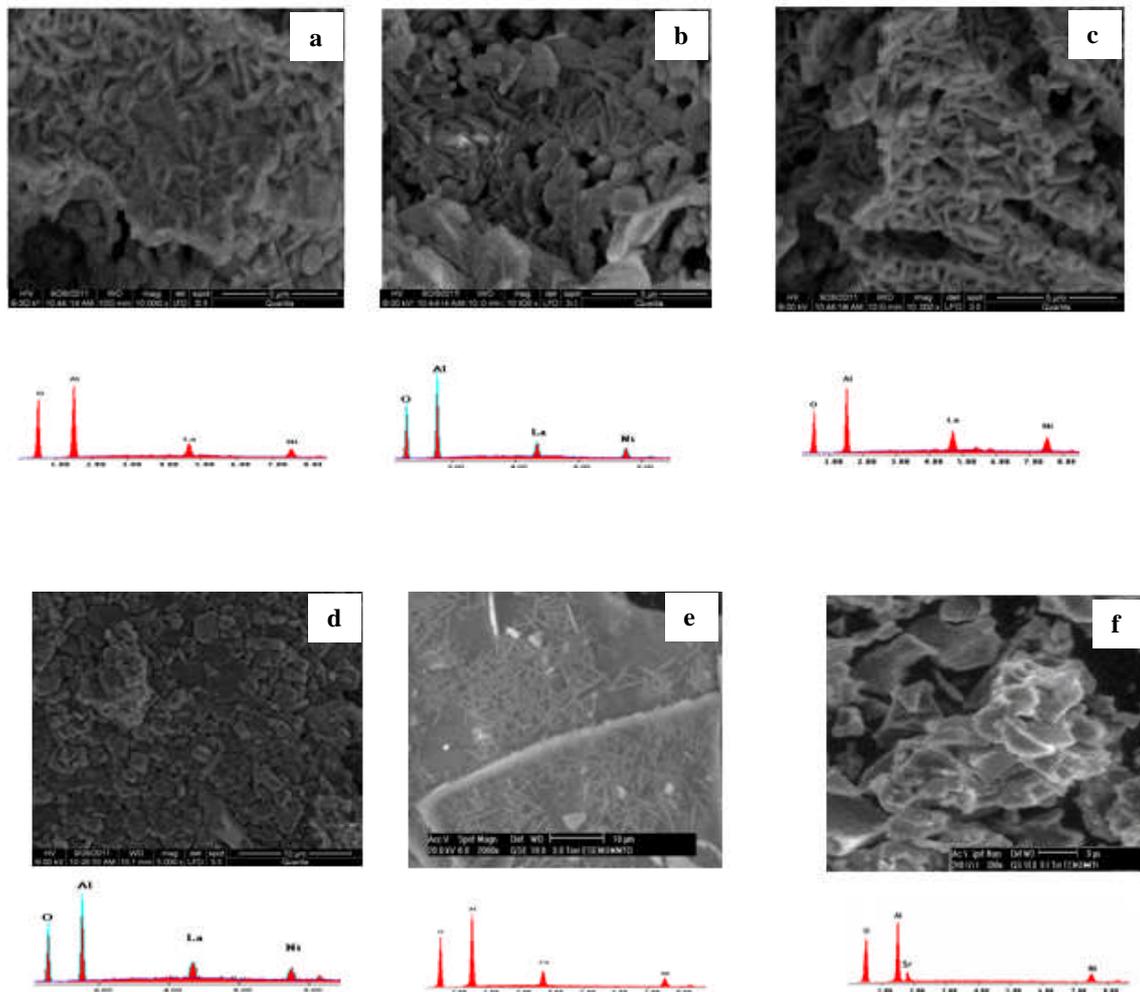
#### **IV.5. Étude de la morphologie des catalyseurs par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée au rayons X (EDX=electron dispersion X-ray).**

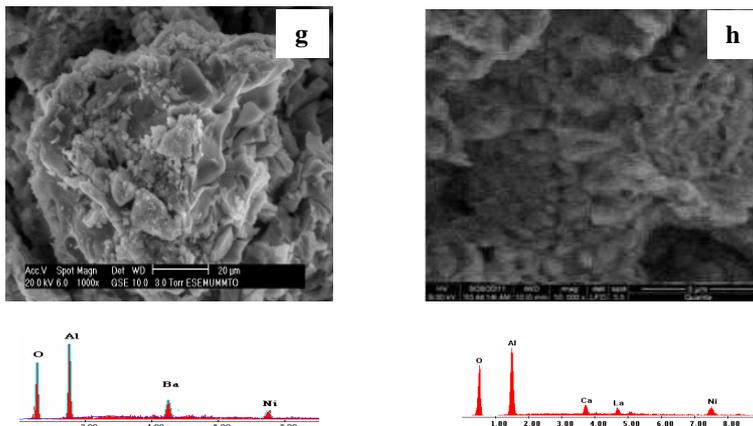
Nous avons étudié la morphologie des catalyseurs ( $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  préparé par différents solvants,  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  et  $\text{C}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  calcinés à 1100°C) par microscopie électronique à balayage. La figure 12 montre quelques exemples de micrographes obtenus par MEB. Une morphologie plane et uniforme avec des particules de l'ordre [14 à 28nm] a été observée pour l'ensemble des catalyseurs, cette morphologie plane correspond à une structure hexaaluminate ce qui est en accord avec les résultats des rayons X. Il a été proposé que ce type de morphologie due à une croissance anisotropique offre pour l'hexaaluminate une grande résistance contre le frittage [39, 40]. La morphologie a tendance à changer par remplacement du lanthane par un alcalino-terreux, ce qui est dû probablement à la présence d'autre phase en plus de la phase hexaaluminate (DRX).

La substitution d'une partie du calcium par le lanthane offre aux solides catalytiques une morphologie uniforme et plane avec une meilleure dispersion des particules. Ce qui est expliqué par la formation d'une structure hexaaluminate pure (DRX). La taille des particules est de l'ordre de [14 à 20 nm] et diminue avec l'augmentation du pourcentage du lanthane substitué.

Le couplage de la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) avec le MEB est très utile car il permet l'analyse quantitative des matériaux ainsi que la visualisation, par observation microscopique, des régions de la surface analysée. La spectroscopie EDX permet de déterminer la nature et l'abondance des différents éléments

chimiques présents dans la zone étudiée et d'avoir une estimation sur l'homogénéité de l'échantillon analysé. La quantification des éléments, basée sur la méthode des rapports de concentrations, nous donne une évaluation en pourcentage atomique des éléments chimiques présents dans l'aire analysée [41]. Par cette technique, nous n'obtenons que des valeurs semi-quantitatives car cette méthode n'utilise pas de témoins et surestime les éléments légers. L'analyse EDX en trois points différents de l'échantillon montre une distribution uniforme des différents constituants des solides hexaaluminates contenant le lanthane, ce qui explique l'homogénéité de la structure et confirme les résultats des rayons X qui montrent que les solides contenant le lanthane présentent une structure hexaaluminate pure. Pour les solides contenant un cation miroir alcalino-terreux présente une distribution non uniforme des particules sur les trois points étudiés, ce qui explique la non homogénéité de la structure et confirme les résultats de DRX qui montre que ces solides contiennent des phases secondaires qui accompagnent la structure hexaaluminate.





**Figure 12.** Photographies MEB et analyses EDX des catalyseurs  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ ,  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ( $A=\text{La}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$  et  $\text{Sr}$ ) et  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  après calcination à  $1100^\circ\text{C}$ : (a)  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  AC, (b)  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  EB, (c)  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  AP et (d)  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  AS, (e)  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ , (f)  $\text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ , (g)  $\text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ , (h)  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ .

Les études par microscopie électronique à balayage MEB et par diffraction des rayons X (DRX) ont permis de vérifier qualitativement la présence de différents constituants de l'hexaaluminate dans nos échantillons et leur homogénéité.

#### IV.6. Etude de la réductibilité des catalyseurs par TPR.

Les sites actifs en reformage du méthane par  $\text{CO}_2$ , sur des catalyseurs au nickel, sont sur les particules métalliques  $\text{Ni}^0$ . Il est donc important de connaître la température de réduction de l'oxyde de nickel de la structure.

Nous avons étudié la réductibilité de ces oxydes par réduction en température programmée (TPR). Les expériences ont été effectuées sur 50mg d'échantillon, dans le domaine de températures 25-1000°C (15°C/min), sous une atmosphère de 10% d'hydrogène dilué dans de l'argon pour un débit total de 50ml/min. Le schéma de principe de cette méthode est donné en annexe (voir annexes).

Les températures de réduction et le pourcentage de nickel réduit sont donnés dans le tableau 12.

Les profils de TPR obtenus sont donnés sur les figures (13, 14 et 15). Des profils TPR similaires ont été obtenus pour les différents solides catalytiques avec un seul pic de

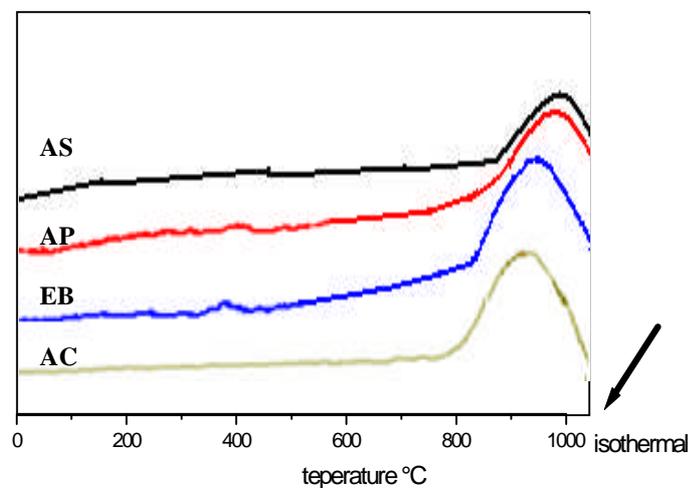
réduction pour la plupart de nos solides ce qui montre que le nickel est présent avec un seul degré d'oxydation  $Ni^{2+}$  [31].

**Tableau 12.** températures de réduction et pourcentage de nickel réduit

<i>Catalyseur</i>	<i>Températures de réduction en °C</i>	<i>Pourcentage de réduction%</i>
LaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub> (AS)	980	42.5
LaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub> (AP)	975	44.6
LaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub> (EB)	940	48.9
LaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub> (AC)	925	51.0
BaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	915	91.2
SrNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	895	89.8
CaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	920	88.4
Ca <sub>0,1</sub> La <sub>0,9</sub> NiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	900	91.0
Ca <sub>0,3</sub> La <sub>0,7</sub> NiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	895	52.0
Ca <sub>0,5</sub> La <sub>0,5</sub> NiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	900	94.1
Ca <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> NiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	920	90.1
Ca <sub>0,9</sub> La <sub>0,1</sub> NiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	915	91.8

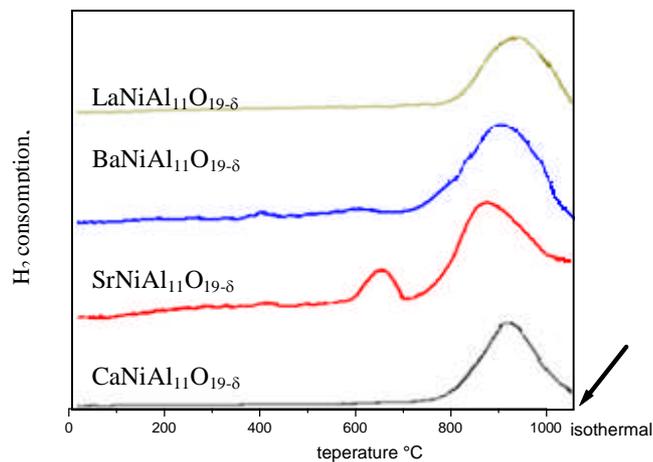
Pour l'ensemble des solides hexaaluminates, la réductibilité de l'oxyde de nickel est obtenue à très haute température, supérieures à 895°C, ce qui est dû aux fortes interactions des ions métalliques  $Ni^{2+}$  avec les autres ions dans la structure [42, 31].

Ce résultat montre que l'oxyde de nickel est bien inséré dans les sites de l'hexaaluminate et ceci nécessite une température de réduction très élevée comparée à celle de l'oxyde de nickel NiO libre qui se réduit à 400°C [43]. Ce résultat explique pourquoi il est nécessaire de réduire nos catalyseurs à 900°C avant réaction.



**Figure 13 :** profils TPR des catalyseurs LaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub> après mise en solution dans différents solvants.

Des profils TPR similaires ont été obtenus pour les solides  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  préparés par différents solvants (figure 13), ces profils montrent un seul pic de réduction pour tous les solides, attribué à la réduction de l'oxyde de nickel présent dans la structure hexaaluminate. Des températures de réduction très élevées (supérieure à  $900^\circ\text{C}$ ) ont été observées, ce qui explique la bonne insertion de l'oxyde de nickel dans la structure hexaaluminate et les fortes interactions entre l'oxyde de nickel et les autres éléments de la structure. A partir des surfaces des pics d'hydrogène consommé pendant la TPR, la réductibilité du catalyseur  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  est la plus élevée et est estimée à 51 %. Ce résultat peut conduire à des propriétés catalytiques meilleures pour le catalyseur préparé par la méthode citrique comparées à ceux préparés par les autres solvants.

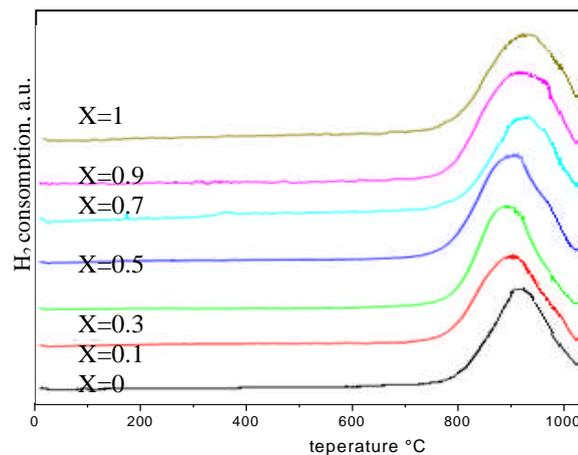


**Figure 14.** Profils de TPR des catalyseurs  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}$ ).

La figure 14 présente les profils TPR de la série de catalyseurs  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ( $\text{A}=\text{La}, \text{Ba}, \text{Ca}$  et  $\text{Sr}$ ). Le profil TPR du catalyseur  $\text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  montre deux pics de réduction, un situé à faible température  $638^\circ\text{C}$ , attribué à la réduction du nickel de la phase spinel  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [44] présent en faible concentration. Le deuxième pic situé à haute température  $895^\circ\text{C}$ , est attribué à la réduction du nickel de l'hexaaluminate. Le pic de réduction à haute température de  $\text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  se situe à une température moins élevée comparée à celle de  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ ,  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  et  $\text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ . Cela, est expliqué par l'apparition du pic de réduction à  $638^\circ\text{C}$  pour le solide  $\text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  qui permet au nickel réduit ( $\text{Ni}^0$ ) de dissocier l'hydrogène et cet hydrogène dissocié permet d'avancer la

température de réduction. La température de réduction la plus élevée est enregistrée pour le catalyseur  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ .

Comparé aux cations calcium, baryum ou strontium, le cation Lanthane produit un effet stabilisant de la liaison Ni-O dans les sites hexaaluminates vis-à-vis de la réduction [45]. On peut donc suggérer que les sites de réduction sont situés dans une région près du cation miroir. De ce résultat, on peut dire que la stabilisation de la liaison Ni-O dans cette région est influencée par les propriétés physico-chimiques du cation miroir. Tel que c'est indiqué dans le tableau (2), nous constatons que le lanthane possède un rayon ionique ( $R_{\text{La}}$ ) supérieur à celui du Calcium ( $R_{\text{Ca}}$ ) et inférieur à celui du Strontium ( $R_{\text{Sr}}$ ) et à celui du Baryum ( $R_{\text{Ba}}$ ): ( $R_{\text{Ba}} > R_{\text{Sr}} > R_{\text{La}} > R_{\text{Ca}}$ ). Cependant, le pic de réduction de  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ( $\text{Tr}_{\text{La}}$ ) se situe à une température supérieure à celle de  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ( $\text{Tr}_{\text{Ca}}$ ),  $\text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ( $\text{Tr}_{\text{Ba}}$ ) et de  $\text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ( $\text{Tr}_{\text{Sr}}$ ): ( $\text{Tr}_{\text{La}} > \text{Tr}_{\text{Ca}} > \text{Tr}_{\text{Ba}} > \text{Tr}_{\text{Sr}}$ ). Ce résultat montre que la réduction n'est pas contrôlée uniquement par la valeur du rayon ionique. D'autres propriétés physico-chimiques peuvent influencer la réductibilité de l'hexaaluminate, telles que l'électronégativité et l'état de valence du cation miroir [45]. Par ailleurs, à partir des surfaces des pics d'hydrogène consommé durant la TPR, le pourcentage du nickel réduit pour les solides contenant un cation miroir alcalino-terreux varie avec la valeur du rayon ionique du cation miroir et augmente avec l'augmentation du rayon ionique.



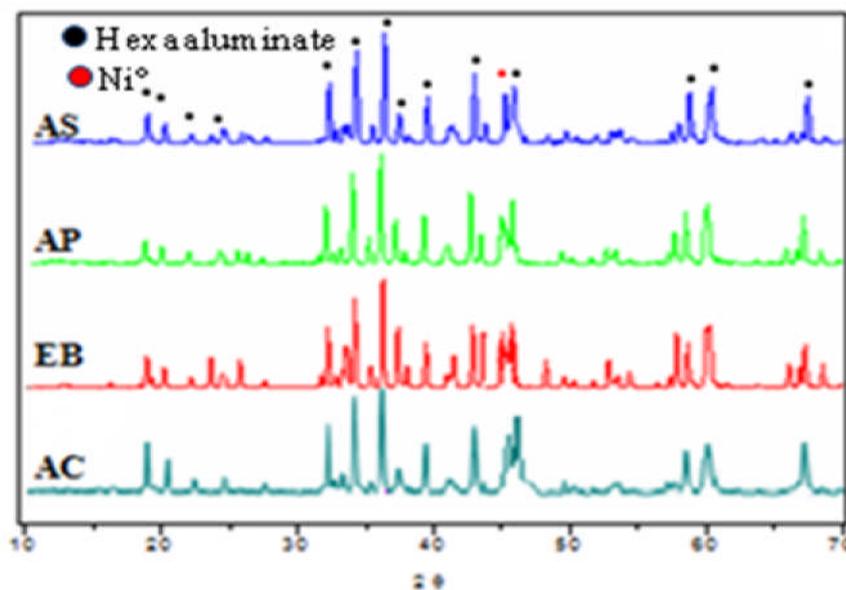
**Figure 15.** Profils de TPR des catalyseurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$

( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$  et 1).

La figure 15, présente les profils TPR de la série des catalyseurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$  et  $1$ ). Les catalyseurs de cette série présente tous un seul pic de réduction à  $T \geq 900^\circ\text{C}$  attribué à la réduction de NiO en forte interaction dans la structure hexaaluminate. Ceci indique que le profil de réduction est le même pour tous les catalyseurs de cette série. A partir des pics d'hydrogène consommé durant la TPR, le solide  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  se réduit à une température inférieure par rapport aux autres solides et la réductibilité de ce solide est la plus élevée et est estimée à 94%. Pour les autres catalyseurs leur réductibilité se situe entre 51% et 91,8%. Les catalyseurs  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  et  $\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  présentent le plus faible taux de réductibilité. Ce résultat (meilleure réductibilité) peut être responsable d'une meilleure activité catalytique pour le solide  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  comparé aux autres solides.

#### IV.7. Étude par DRX des catalyseurs réduits.

Les catalyseurs prétraités sous un flux réducteur, dans les conditions de la réactivité ( $T_{\text{réduction}} = 1000^\circ\text{C}$ , débit ( $\text{H}_2$ )=5ml/min), ont été analysés par DRX (figures 16, 17 et 18).



**Figure 16 :** Spectres DRX des catalyseurs  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  après mise en solution dans différents solvants après TPR.

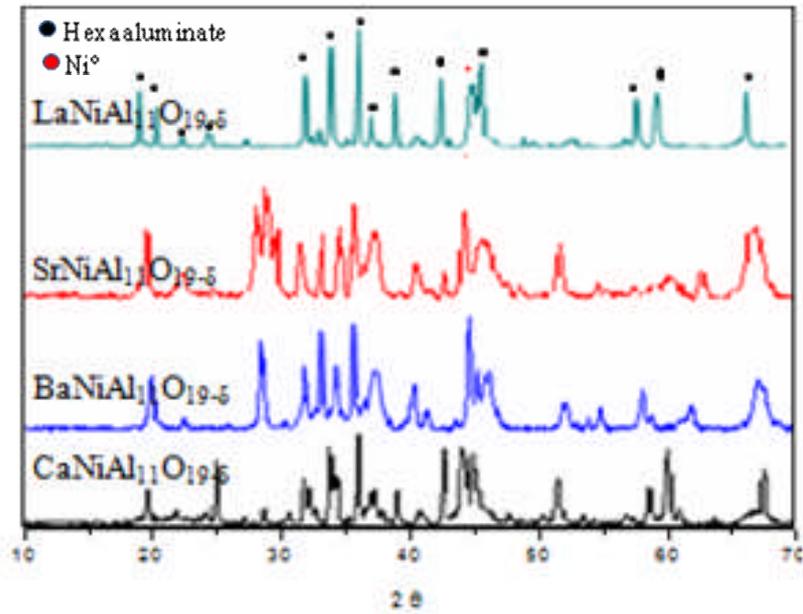


Figure 17 : Spectres DRX des catalyseurs  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  réduits (A= La, Ca, Ba et Sr)

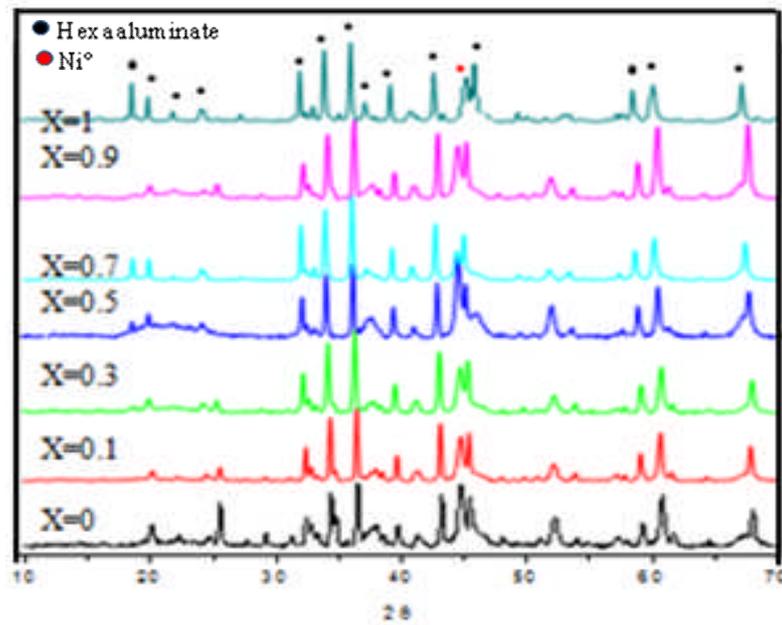


Figure 18. Spectres DRX des catalyseurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  réduits (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 et 1) :

Les diagrammes des catalyseurs hexaaluminates, ayant subi un traitement réducteur, présentent tous un signal correspondant à la phase métallique Ni<sup>0</sup> (figures 16, 17 et 18) situé à environ  $2\theta=44.5^\circ$ . L'intensité de ce pic dépend de la nature du cation miroir. La position et l'intensité des spectres DRX du solide LaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19.8</sub> restent inchangées après réduction à 1000°C sous flux d'hydrogène. Nous avons attribué ce résultat à la grande stabilité de la structure hexaaluminate [31, 42] et à la réductibilité partielle du nickel. Le catalyseur BaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19.8</sub> présente un pic Ni<sup>0</sup> de plus grande intensité qui correspond au pourcentage de réduction du nickel le plus élevé (voir TPR). Contrairement à LaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19.8</sub> la position et l'intensité des pics des catalyseurs ANiAl<sub>11</sub>O<sub>19.8</sub> (A= Ca, Ba et Sr) changent après TPR à 1000°C. L'intensité du pic NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> diminue largement par rapport à celui de ANiAl<sub>11</sub>O<sub>19.8</sub> ce qui est expliqué par la stabilité de la structure hexaaluminate par rapport à celle de la structure spinelle. D'après les résultats de la TPR, à cette température de réduction (1000°C), l'oxyde de nickel est partiellement réduit dans la structure hexaaluminate [31, 42].

La substitution du calcium par le lanthane Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19.8</sub> influence également la réductibilité des solides catalytiques, l'intensité du pic du nickel métallique Ni<sup>0</sup> change avec le pourcentage du calcium substitué. L'intensité la plus élevée a été enregistrée pour le catalyseur Ca<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19.8</sub>. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par le calcul de l'air des pics de réduction TPR.

#### **IV.8. Étude des catalyseurs par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS)**

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X nous a permis d'étudier l'état de surface de nos systèmes catalytiques. En particulier, elle renseigne sur les concentrations relatives des différents constituants d'un système dans les premières couches superficielles (15-50Å), sur les degrés d'oxydation des éléments présents et la nature des liaisons entre certains éléments. Nous avons utilisé des photons provenant de l'émission K $\alpha$  du magnésium ( $h\nu=1253,6$  eV).

**Tableau 13: Energies de liaison des éléments de surface**

échantillon	A 3d <sub>5/2</sub> (2p <sub>3/2</sub> )	Ni2p <sub>3/2</sub>	Al2p	O1S
CaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	347.1	855.2	74.1	530.7
SrNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	133,6	855.4	74.2	531,1
BaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	780,1	855.5	74.2	531
LaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	835.5	855.3	74.6	531

**Tableau 14: Composition chimique des éléments en surface de l'hexaaluminate****ANiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>**

échantillon	A%	Ni%	Al%	O%
CaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	5	0.9	44	50.1
SrNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	4.23	1,02	44,51	50.24
BaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	2,41	1.24	45.01	51.44
LaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	1.44	1.6	45.0	51.87

Nous avons étudié par cette technique les éléments La, Ca, Ba, Sr, Ni et Al ainsi que le carbone, qui sert de référence pour l'effet de charge résultant de la faible conductivité de l'échantillon. En effet, si l'échantillon n'est pas assez conducteur, les électrons ont tendance à s'accumuler à la surface, ce qui crée un décalage des pics en énergie. Afin de compenser ces effets, les spectres ont été calibrés par rapport à la raie 1s du carbone de contamination, fixée à 284,6 eV.

Les énergies de liaisons des éléments de surface des catalyseurs ANiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub> (A= La, Ca, Ba et Sr) mesurés par XPS sont données dans le tableau 13.

Les valeurs des énergies de liaison du nickel à la surface, montrent la présence d'un spectre Ni2p<sub>3/2</sub> situé à environ 855.5 eV ce qui indique que le nickel est substitué dans la structure hexaaluminate avec le degré d'oxydation +2 (Ni<sup>2+</sup>) [46]. Ce résultat est en accord avec celui obtenu en TPR qui montre un seul pic de réduction qui correspond à un seul type de nickel. Les valeurs des énergies de liaison des constituants des oxydes catalytiques : Ca, La, Ba, Sr, Ni, Al et O sont en accord avec celles obtenues dans la littérature [31, 46, 47, 48]. Pour le lanthane, un spectre La<sub>5/2</sub> situé à environ 835.5 eV à été observé, indiquant que le lanthane est présent sous le degré d'oxydation +3 (La<sup>+3</sup>). Le spectre Ca2p<sub>3/2</sub> situé à environ 347.1eV montre que le calcium est présent dans la

structure sous la forme  $\text{Ca}^{+2}$ , les spectres  $\text{Ba}3d_{5/2}$  et  $\text{Sr}3d_{5/2}$  situés à environ 780.1 et 133.6 eV respectivement montrent que ces derniers sont présents sous la forme  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ . Les valeurs des énergies de liaison de l'oxygène et l'aluminium montrent que ces derniers sont présents avec les états d'oxydation suivants : O (2-), Al (3+) pour tous les solides catalytiques.

La similitude entre les valeurs des énergies de liaisons obtenues et les valeurs théoriques montre que l'introduction du nickel dans la structure n'a pas d'influence sur les énergies de liaison des oxydes qui l'entourent [45].

Les surfaces des pics obtenus par la méthode XPS pour les éléments La, Ca, Ba, Sr, Ni et Al et O des catalyseurs  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (figures 19, 20, 21), nous ont permis de déterminer les concentrations relatives de ces constituants à la surface de nos solides (tableau 14).

Le calcul de concentrations de ces éléments a été fait à l'aide de la relation suivante :  $i\% = C_i / \sum C_i$  avec  $C_i = I_i / \text{FKS}\sigma_i L(\theta)$  donc  $i\% = I_i \sigma_i / \sum I_i \sigma_i$  (avec  $\sigma_i$  cross section) [49].

Les concentrations du nickel à la surface obtenues par XPS montrent que la quantité de nickel à la surface est faible comparée à celle présente dans tout le catalyseur (pourcentage théorique et EDX). Ce résultat peut être dû à la ségrégation d'un des éléments de la structure à la surface [31].

Xu et al [31] suggèrent que la concentration du nickel à la surface est influencée par la nature du cation miroir et est en relation avec la taille et la valence du cation miroir.

La composition du nickel à la surface des oxydes étudiés  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  change avec la nature du cation (La, Ca, Ba et Sr) (tableau 14). La concentration en nickel augmente avec l'augmentation du rayon ionique pour l'hexaaluminate contenant un cation miroir alcalino-terreux. Par ailleurs, la concentration en nickel la plus élevée a été obtenue pour l'hexaaluminate substitué par le lanthane  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ . Ni% varie dans le sens suivant :  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta} > \text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta} > \text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta} > \text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ . Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Xu et al [31] pour les catalyseurs  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  et  $\text{ANi}_{0.4}\text{Al}_{11.6}\text{O}_{19-\delta}$  (A=Ba, Ca, Sr et La). Par ailleurs, la concentration du nickel à la surface ne correspond pas à celle obtenue par Gardner et al [50] qui ont trouvé l'ordre suivant :  $\text{LaNi}_{0.4}\text{Al}_{11.6}\text{O}_{19-\delta} > \text{SrNi}_{0.4}\text{Al}_{11.6}\text{O}_{19-\delta} > \text{BaNi}_{0.4}\text{Al}_{11.6}\text{O}_{19-\delta}$ .

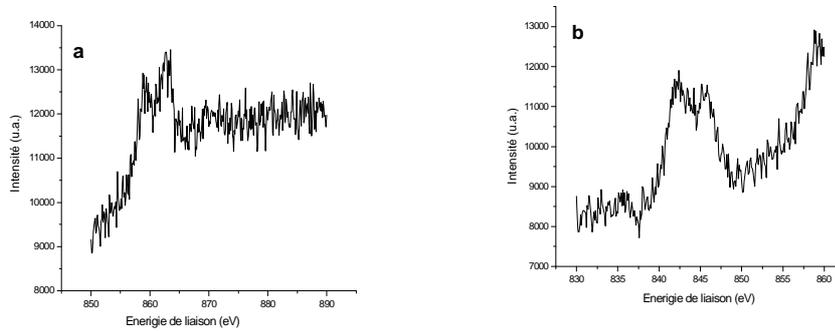


Figure 19 : Spectres XPS obtenus pour les énergies de liaison du niveau : (a)  $2p_{3/2}$  du nickel et (b)  $3d_{5/2}$  du lanthane du catalyseur  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (AC).

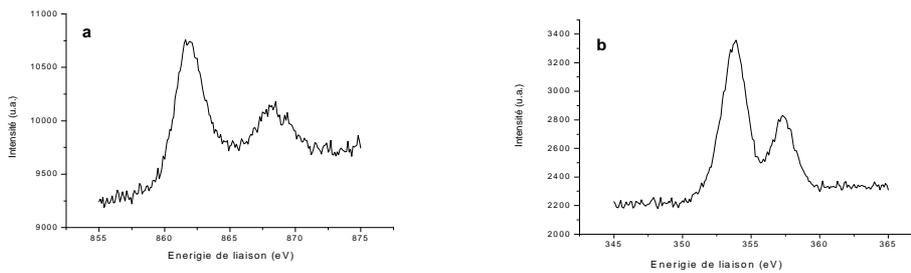


Figure 20 : Spectres XPS obtenus pour les énergies de liaison du niveau : (a)  $2p_{3/2}$  du nickel et (b)  $2p_{3/2}$  du calcium du catalyseur  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ .

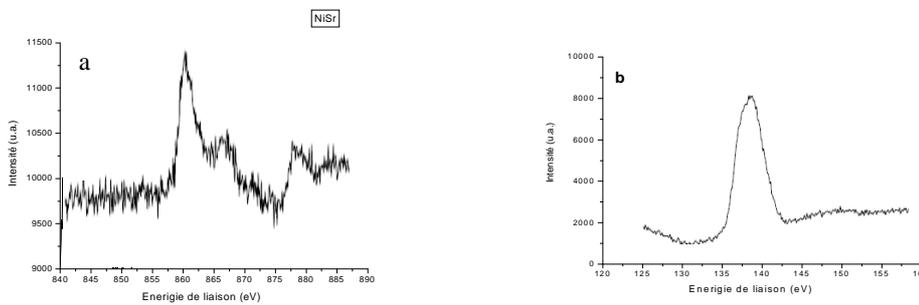
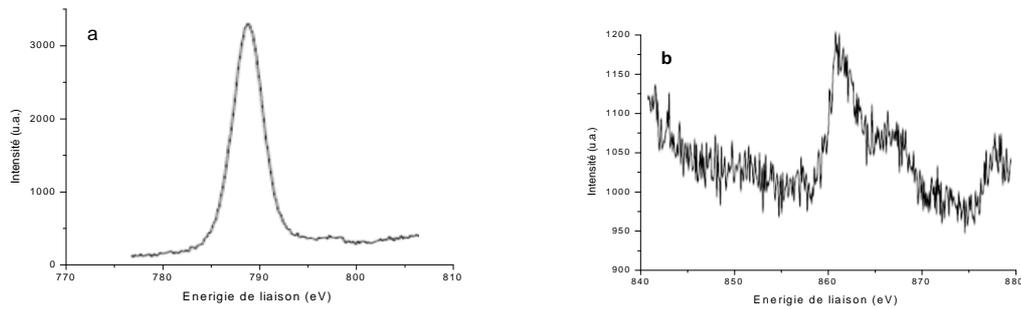


Figure 21 : Spectres XPS obtenus pour les énergies de liaison du niveau (a)  $2p_{3/2}$  du nickel et  $3d_{5/2}$  du strontium du catalyseur  $\text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ .



**Figure 13 :** Spectres XPS obtenus pour les énergies de liaison du niveau (a)  $3d_{5/2}$  du barium et (b)  $2p_{3/2}$  du nickel du catalyseur  $\text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ .

L'influence de la substitution partielle du calcium par le lanthane sur l'état d'oxydation des éléments a été également étudiée par XPS. Les valeurs des énergies de liaison des éléments de surface (Ca, La, Ni, Al et O) de l'hexaaluminate  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  mesurées par XPS (tableau 15) montrent que ces valeurs ne changent pas après la substitution du calcium par le lanthane. Ce résultat montre que les énergies de liaison ne sont pas influencées par la substitution du cation miroir, leur état de valence reste inchangé après la substitution de Ca par La.

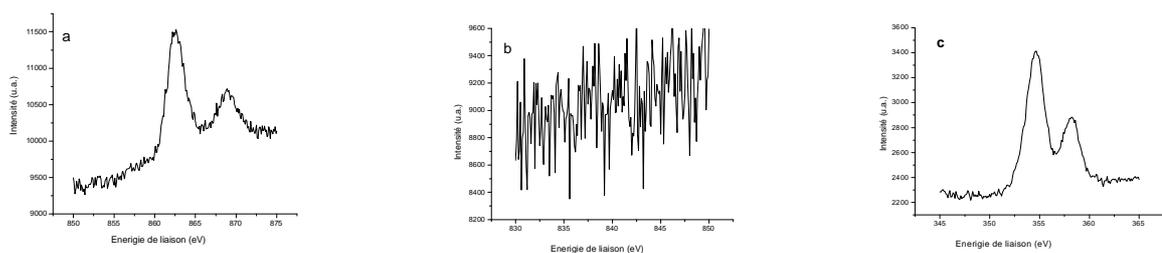
**Tableau 15 :** Energies de liaison des éléments de surface de l'hexaaluminates  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$

X	échantillon	Ca2p <sub>3/2</sub>	La3d <sub>5/2</sub>	Ni2p <sub>3/2</sub>	Al2p	O1s
0	$\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	347.1	-	855.2	74.1	530.7
0.1	$\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	347.5	835.2	855.4	74.5	530.9
0.3	$\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	347.5	835	855.5	74.6	531
0.5	$\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	347.5	835	855.5	74.5	531
0.7	$\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	347.4	835	855.5	74.6	531
0.9	$\text{Ca}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	347.2	835	855.3	74.7	531
1	$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	-	835.5	855.3	74.6	531

**Tableau 16 : Composition chimique des éléments à la surface de l'hexaaluminate  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$**

X	échantillon	Ca%	La%	Ni%	Al%	O%
0	$\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	5	-	0.9	44	50.1
0.1	$\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	4.43	0.1	1.08	44.15	50.24
0.3	$\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	3.85	0.2	1.1	44.57	50.28
0.5	$\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	2.72	0.48	1.13	44.1	51.57
0.7	$\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	1.9	0.88	1.2	44.1	51.92
0.9	$\text{Ca}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	1.04	1.24	1.28	44.5	51.94
1	$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	-	1.44	1.6	45.0	51.87

La composition chimique des éléments présents à la surface de l'hexaaluminate  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  est donnée dans le tableau 16. Les concentrations du nickel à la surface obtenues par XPS montrent que la quantité du nickel à la surface est faible comparée à celle présente dans tout le catalyseur (pourcentage théorique et EDX). La composition du nickel à la surface augmente de 0.9 à 1.6% après substitution du calcium par le lanthane. Le même résultat a été obtenu par J. Zeng et al pour le catalyseur  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  [51]. Ces auteurs ont montré que la composition du magnésium à la surface est largement faible comparé à celle de tout le catalyseur.



**Figure 22 :** Spectres XPS obtenus pour les énergies de liaison du niveau (a)  $2p_{3/2}$  du nickel,  $3d_{5/2}$  du lanthane et  $2p_{3/2}$  du calcium du catalyseur  $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ .

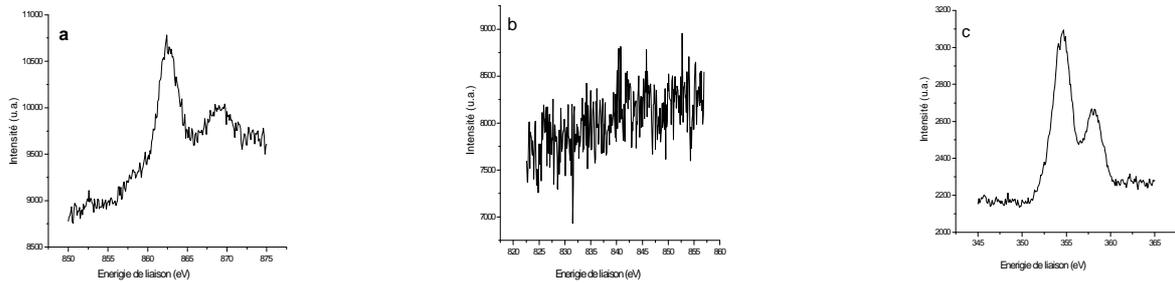


Figure 23 : Spectres XPS obtenus pour les énergies de liaison du niveau ( a)  $2p_{3/2}$  du nickel,  $3d_{5/2}$  du lanthane et  $2p_{3/2}$  du calcium du catalyseur  $Ca_{0.7}La_{0.3}NiAl_{11}O_{19-\delta}$ .

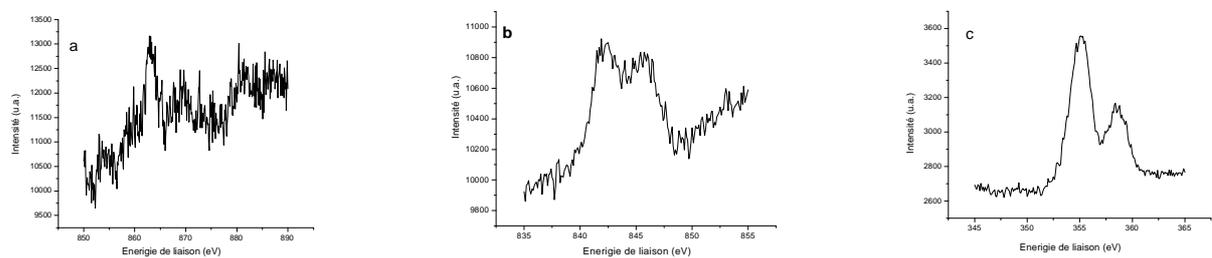


Figure 24 : Spectres XPS obtenus pour les énergies de liaison du niveau ( a)  $2p_{3/2}$  du nickel,  $3d_{5/2}$  du lanthane et  $2p_{3/2}$  du calcium du catalyseur  $Ca_{0.5}La_{0.5}NiAl_{11}O_{19-\delta}$ .

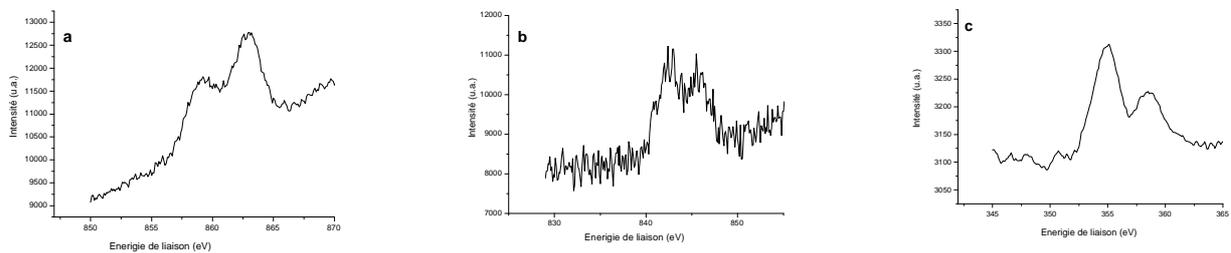


Figure 25 : Spectres XPS obtenus pour les énergies de liaison du niveau ( a)  $2p_{3/2}$  du nickel,  $3d_{5/2}$  du lanthane et  $2p_{3/2}$  du calcium du catalyseur  $Ca_{0.3}La_{0.7}NiAl_{11}O_{19-\delta}$ .

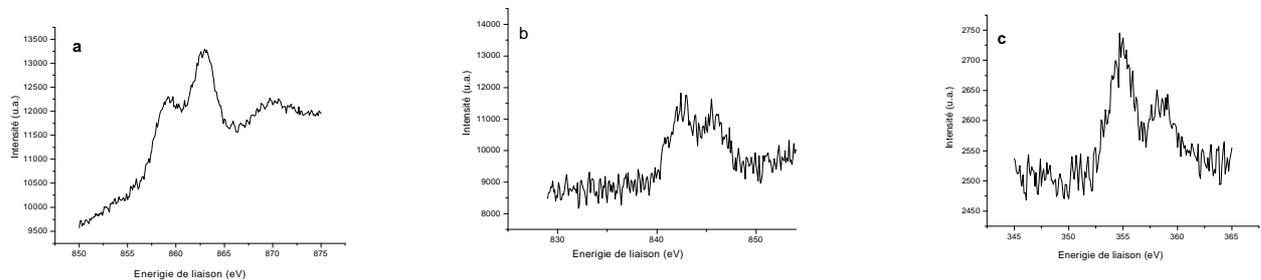


Figure 26 : Spectres XPS obtenu pour les énergies de liaison du niveau ( a)  $2p_{3/2}$  du nickel,  $3d_{5/2}$  du lanthane et  $2p_{3/2}$  du calcium du catalyseur  $Ca_{0.1}La_{0.9}NiAl_{11}O_{19-\delta}$ .

Cette étude portant sur les préparations et les caractérisations des catalyseurs hexaaluminates préparés par la méthode pseudo sol-gel nous a permis de développer des conditions de préparation adéquates pour la formation d'une structure hexaaluminate pure. Les analyses texturales et structurales, effectuées sur l'ensemble des catalyseurs hexaaluminates substitués, ont conduit aux principales observations suivantes :

- De faibles surfaces spécifiques ont été obtenues, celles-ci dépendent de la nature du cation miroir.
- Les analyses DRX ont montré, pour l'ensemble des catalyseurs, la formation de la phase hexaaluminate  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  à la température de calcination  $1100^\circ\text{C}$ . Celle-ci est complète pour les solides contenant un cation miroir lanthane. Après un traitement réducteur, les catalyseurs présentent tous un signal correspondant à la phase métallique Ni situé à environ  $2\theta=44.5^\circ$  en plus de la phase hexaaluminate.
- L'analyse par spectroscopie infrarouge nous a permis de confirmer la formation de la structure hexaaluminate obtenue par analyse DRX et cela par la présence de bandes de vibrations caractéristiques.
- La technique MEB-EDX a permis de voir la morphologie et l'homogénéité des solides étudiés et de confirmer la formation de la phase hexaaluminate par observation d'une morphologie plane pour l'ensemble des solides.
- La TPR s'est révélée particulièrement efficace pour le contrôle de la réductibilité des différents solides. Pour tous les catalyseurs, la température de réduction est très élevée en raison de la bonne incorporation de Ni dans les sites de la structure. La réductibilité augmente avec l'augmentation du rayon ionique pour les solides contenant un cation miroir alcalino-terreux. La quantité de nickel métallique, estimée par TPR, montre une meilleure réductibilité du catalyseur  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ . Ce résultat peut présenter un grand intérêt pour la réactivité en reformage du méthane.

- l'analyse XPS nous a permis de déterminer le degré d'oxydation des différents constituants du solide hexaaluminate. Les énergies de liaison des éléments ne sont pas influencées par la nature du cation substitué. La composition du nickel à la surface est faible comparée à la composition théorique.
- Les systèmes  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (différentes méthodes),  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (A=La, Ca, Ba et Sr),  $\text{Ca}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (A= La, Ba et Sr) et  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 et 1) que nous avons préparés seront testés dans la réaction de reformage à sec du méthane en gaz de synthèse.

**Références Bibliographiques.**

- [1] C. D. Chandler, C. Roger et J. M. Hampden-Smith; Chem. Rev., 93(1993)1205.
- [2] V. Calvino-Casilda, R. Martin-Aranda, I. Sobczak et M. Ziolek ; Appl. Catal. A., 303(2006)121.
- [3] A. Jasik, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Ziolek et M. M. Bettahar, J. Mol ; Catal. A., 242 (2005)81.
- [4] J. et R. Paris, « Les composés oxygénés des éléments de transition à l'état solide » ; Colloque du CNRS, (1964)100.
- [5] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego et M. Saba ; Catal. Today, 75 (2002) 103.
- [6] E. F. Vansant, P. Van Der Voort et K. C. Vrancken ; Stud. Surf. Sci. et Catal., 93(1995) Chap. 1,3.
- [7] J. C. Bernier ; Powd. Met. Int., 18(1986)164.
- [8] P. K. Gallagher, D. W. Johnson, E. M. Vogel, G. K. Wertheim et F. J. Schmetter ; J. Catal., 21(1977)277.
- [9] P. K. Gallaher et D. W. Johnson ; Thermochem. Acta, 4(1972)283.
- [10] W. S. Clabaugh, E. M. Swiggard et R. J. Gilchrist ; J. Res. Nat. Bur. Std., 56(1956)289.
- [11] Y. Tanaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi et K. Eguchi ; Appl. Catal. A., 279 (2005) 59.
- [12] H.M. Zhang, Y. Teraoka et N. Yamazoe ; Chem. Lett., (1987)665.
- [13] A. E. Goeta, G. F. Goya, R.C. Mercader et G. Punte ; Hperf. Int 90(1994) 371.

- [14] R.Collongues, J.Thery, J. P.Boilot; Solid Electrolytes. (P. Hagenmuller and W.Van Gool, eds.) Academic Press, New York (1979) 253. [15] A.Kahn, A. M.Lejus, M.Madsac, J.Thery, D.Viven, and J. C.Bernier; Journal of Applied Physics, Vol. 52 (1981) 6864.
- [16] G.Groppi, M.Bellotto, C.Cristiani, P. Forzatti, and P. L.Villa; Journal of Catalysis, 104 (1993) 101.
- [17] L. Majocchi, G.Groppi, C.Cristiani, P.Foratti, and A.Guarinoni; catalysis Letters, 65 (2000) 49.
- [18] P. O.Thevenin, A. G.Ersson, H. M. J.Kusar, P. G.Menon, S. G.Jaras; Applied Catalysis A: General, 212 (2001) 189.
- [19] M.Machida, K. Eguchi, and H.Arai; Journal of Catalysis, 103 (1987) 385.
- [20] M.Machida, K.Eguchi, and H.Arai; Journal of Catalysis, 123 (1990) 447.
- [21] M.Machida, K. Eguchi and H.Arai, Journal of Catalysis, 120 (1989) 377.
- [22] N. Iyi, S. Takekawa, et S. Kimura; Journale of Solide State Chemistry 83 (1989) 8-19.
- [23] A.Roine; HSC Chemistry Version 5.1, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland (2002).
- [24] R. C.Weast; CRC Handbook of Chemistry and Physics. 64th Ed. (1983) C-530.
- [25] G. Groppi, C. Cristiani, P. Forzatti; Appl. Catal. B: Environmental 35 (2001) 137.
- [26] L.C. Yan, L.T. Thompson; Appl. Catal. A: General 171(1998) 219.
- [27] S. Bai, L.C. Wang, B.J. Shi, P.C. Yang, M.S. Cui, Z.Q. Long, D.Q. Li, A.F. Chen; Sci China Ser B-Chem, 52 (2009) 31.
- [28] T.F. Yeh, J.L. Bi, H.G. Lee, K.S. Chu, C.B. Wang; J. Alloys and Compounds 425(2006) 353.
- [29] W. Chu\*, W. Yang, L. Lin ; Appl. Catal. A: General 235 (2002) 39
- [30] S. Li , H. Liu, L. Yan, X. Wang; Catal Communications 8 (2007) 237.
- [31] Z. Xu, M. Zhen, Y. Bi, K. Zhen; Catal. Lett 64 (200) 157.
- [32] G. Busca; Catal. Today 27(1996) 323
- [33] G. Busca; Catal. Lett 31 (1995) 65.
- [34] M. Bellotto, G. Busca, C. Cristiana, G. Groppi; J. Solid State Chem 117 (1995) 8.

- [35] Z.R. Long, R.S. Hu, G.J. Gao, X.H. Zhang; 6<sup>th</sup> International workshop on Catalytic Combustion.
- [36] H. Provondier, Thèse doctorat. Université Louis Pasteur de Strasbourg, 199.
- [37] L. Ji, S. Tang, H. C. Zeng, J. Lin, K. L. Tan, Appl. Catal. A :General 207 (201) 247.
- [38] S. Dekkar, mémoire de magistère, Université UMMTO, Tizi Ouzou, 2002.
- [39] A.J. Zarur, H.H. Hwu, J.Y. Ying ; Langmiur 16 (2000) 3042.
- [40] A.J. Zarur, J.Y. Ying; Nature 403 (2000) 65.
- [41] J. C. Doukhan, "La microanalyse X en MET", 9(1997)47.
- [42] J.X. Wang, Y. Liu, T.X. Li, Y.L. Bi, K.J. Zhen ; Appl. Catal. A : General 250 (2003) 13.
- [43] J.R. Rostrup-Nielsen, J. Schested, J.K. Norskov; Adv Catal 47 (2002) 65
- [44] Y. Liu, Z. Xu, D. Li, T. Cheng, G. Zhou, W. Li, Y. Bi, K. Zhen; Kinetics and Catalysis 43 (2002) 522.
- [45] Todd H. Gardner ; thèse de doctorat, Morgantown, West Virginia 2007.
- [46] Z. Xu, M. Zhen, Y. Bi, K. Zhen; Appl Catal A: General 198 (2000) 267.
- [47] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sohol, K.D. Bomber, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, Minnesota.
- [48] W. Chu, W. Yang, L. and Lin; Catal Lett 74 (2001) 139.
- [49] A.M. Venezia ; Catall. Today 77 (2003) 359.
- [50] T.H. Gardner, M. Shekhawat, D.A. Berry, M.W. Smith, M. Salazar, E.L. Kugler; Appl. Catal. A: General 323(2007) 1.
- [51] J. Zeng, X. Ren, Y. Song; React. Kinet Catal. Lett 93 (2008) 3.

## Chapitre III



**REACTIVITE DES CATALYSEURS**

## I. INTRODUCTION

L'objectif de ce travail est de convertir le méthane en gaz de synthèse. Pour cela, nous avons étudié le reformage catalytique du méthane par le  $\text{CO}_2$  (RMC). Le catalyseur développé à l'issue de cette étude, devra montrer d'excellentes performances catalytiques, une bonne stabilité dans le temps et dans les conditions d'utilisation, ainsi qu'une formation de carbone faible ou négligeable. D'après les données de la littérature (chapitre I) l'ensemble des éléments du groupe VIII (Ru, Rh, Pt, Ni, Co, Fe, Ir...) à l'exception de l'Osmium sont connus comme étant plus au moins actifs vis-à-vis de la réaction du reformage sec du méthane [1, 2]. Cependant, les catalyseurs au nickel sont les mieux adaptés à ces réactions, car ils présentent une activité élevée, une stabilité dans le temps satisfaisante et ils ont l'avantage d'être peu coûteux [3]. Toutefois, le problème majeur des catalyseurs à base de nickel est le dépôt de coke, qui influence négativement les performances catalytiques.

L'insertion du nickel dans une structure bien définie tel que les hexaaluminates a permis de donner des résultats prometteurs dans les réactions de reformage du méthane par le  $\text{CO}_2$  et les réactions d'oxydation partielle [4, 5, 6, 7] en raison de leur grande stabilité à haute température et leur résistance au frittage. L'activité et la sélectivité de ces catalyseurs sont attribuées aux sites métalliques du nickel [5, 6, 8].

L'étude de la réaction  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  a été réalisée sur des catalyseurs à base d'hexaaluminate substitués  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  en fonction de plusieurs paramètres (chapitre II). La variation de ces paramètres (méthode de préparation et la nature du cation A) nous a permis d'avoir une approche sur les performances des systèmes catalytiques étudiés.

Ce chapitre débutera par des généralités et des données thermodynamiques sur le reformage sec du méthane. Les conditions opératoires et la procédure expérimentale seront également précisées. Nous comparons les performances catalytiques des solides composant les trois séries. Nous étudierons également l'influence de certains paramètres (l'effet du solvant (série 1), effet de la phase A (série 2) ; effet de la substitution de Calcium par le Lanthane, Barium, et Strontium, l'effet du pourcentage de Calcium substitué par Lanthane sur les performances catalytiques.

## II. REFORMAGE SEC DU METHANE PAR CO<sub>2</sub>

### II.1. Introduction:

Le reformage sec du méthane (Eq.1) utilise deux gaz à effet de serre par excellence. C'est une réaction endothermique. Le domaine de température, dans lequel cette réaction est thermodynamiquement favorisée, se situe au-dessus de 640°C ( $\Delta G^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = +173$  kJ/mol et  $\Delta G_{800^{\circ}\text{C}} = -44$  kJ/mol). Le rapport H<sub>2</sub>/CO, obtenu est égal à 1.



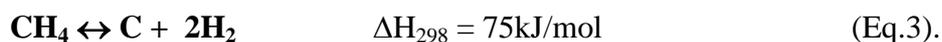
En général, la réaction de reformage sec du méthane est suivie de la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau (Eq.2) qui conduit à une conversion globale de CO<sub>2</sub> supérieure à celle de CH<sub>4</sub> et à une production de CO supérieure à celle de H<sub>2</sub>, impliquant un rapport H<sub>2</sub>/CO inférieur à 1.

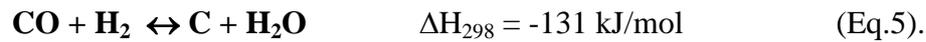


L'intérêt majeur du reformage du méthane par CO<sub>2</sub> réside dans les valeurs du rapport H<sub>2</sub> / CO proches de l'unité quand le mélange réactionnel de CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> est stœchiométrique. Cette valeur est très recherchée pour la fabrication de l'ammoniac et d'autres applications industrielles. De plus, le gaz de synthèse (CO + H<sub>2</sub>) et en particulier H<sub>2</sub>, l'une des énergies nouvelles et renouvelables, est considéré comme le carburant du futur en terme de développement des piles à combustibles, de centrales électriques et de nouveaux véhicules non polluant.

### II.2. Formation de carbone:

Le principal inconvénient du reformage du méthane est le risque d'une formation importante de carbone, principalement par les réactions de dissociation du méthane (Eq. 3), de Boudouard (Eq.4) ou de formation d'eau à partir du gaz de synthèse (Eq.5) ou à partir de H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> (Eq.6).

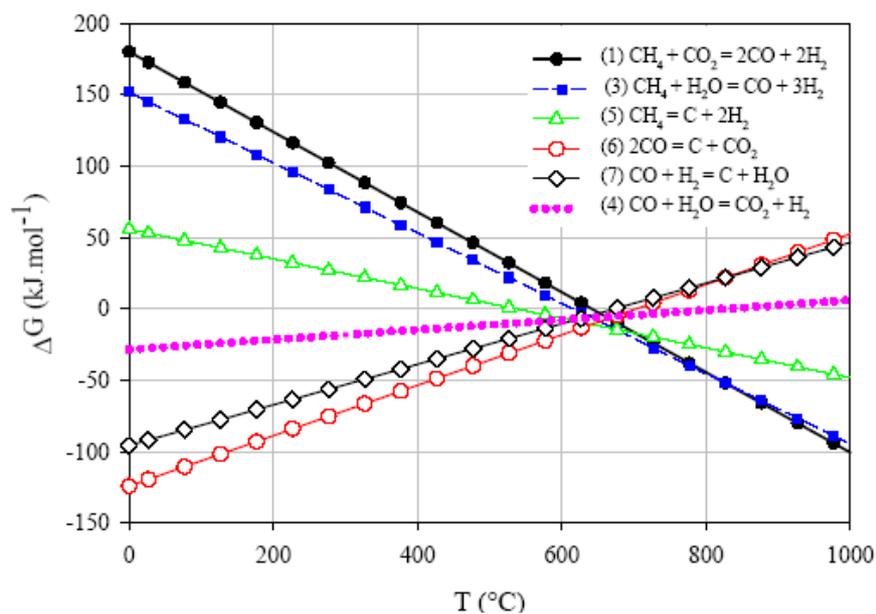




Le problème de formation de carbone peut être considéré comme un problème de sélectivité. Il doit être résolu en développant un catalyseur dont la sélectivité en produits désirés est suffisante pour défavoriser la formation de carbone.

### II.3. Données thermodynamiques:

Les enthalpies libres ( $\Delta G$ ) des réactions les plus significatives ayant lieu durant le reformage à sec et à la vapeur d'eau du méthane sont données en fonction de la température sur la figure 1 [9].



**Figure 1 :** Enthalpies libres en fonction de la température pour les réactions les plus significatives ayant lieu durant les réactions de reformage du méthane. Les courbes indiquées en symboles ouverts sont relatives aux réactions de formation du carbone.

Comme l'activation du méthane en gaz de synthèse (Eq. (1)) est fortement endothermique, les réactions sont favorables à hautes températures (627-1000°C) (900 K-1273 K).

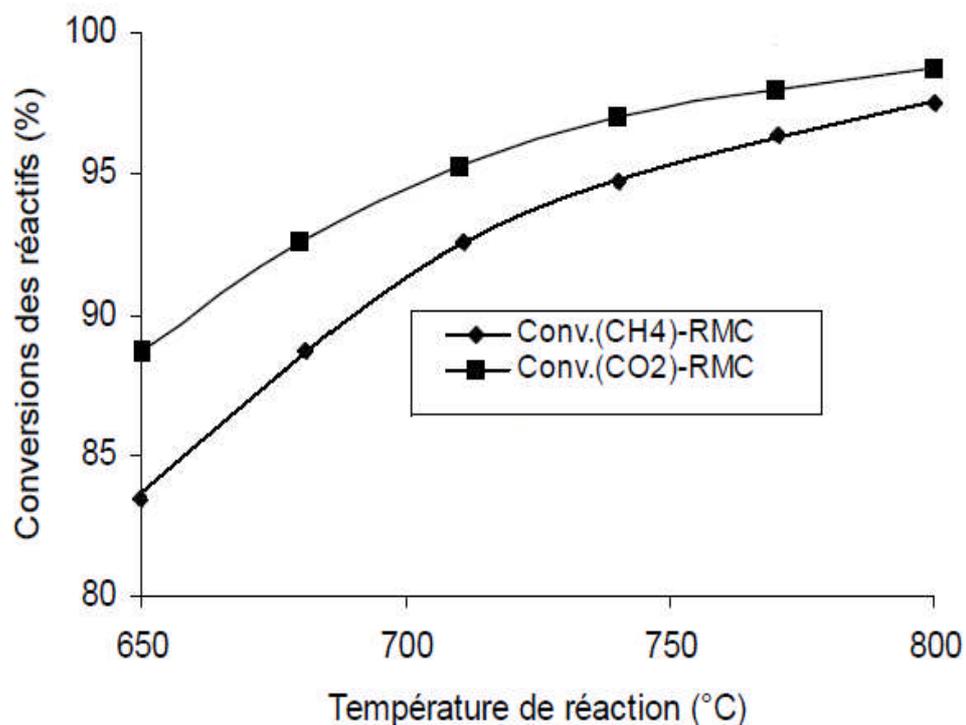


Figure 2. Variation de la conversion des réactifs ( $CH_4$  et  $CO_2$ ) en fonction de la température de réaction pour le RMC à l'équilibre thermodynamique.

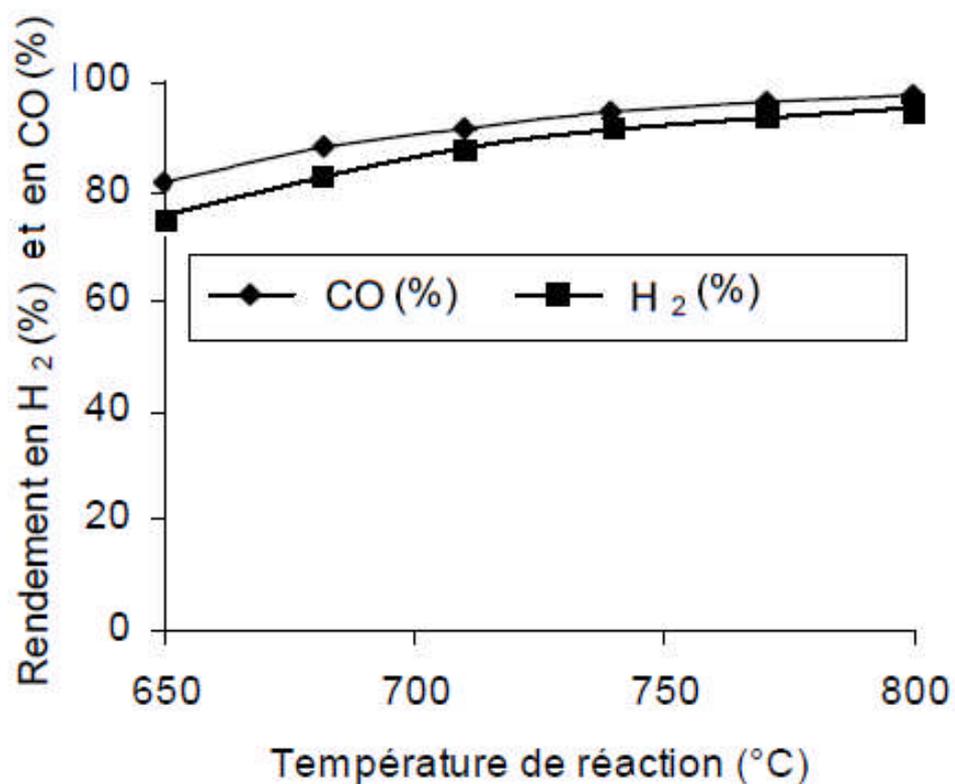
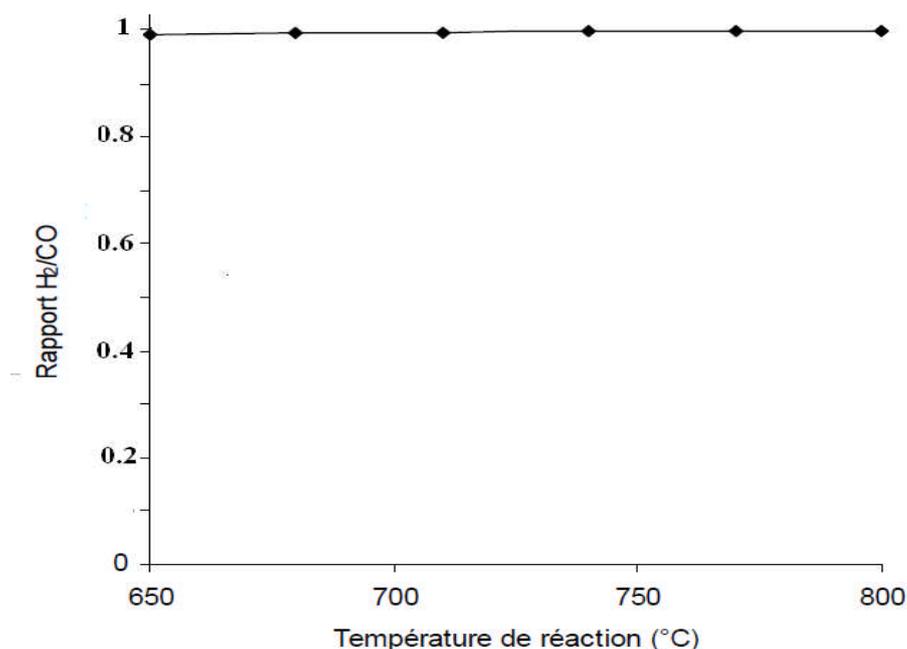


Figure 3. Variation des rendements des produits ( $H_2$ ,  $CO$ ) en fonction de la température de réaction à l'équilibre thermodynamique pour le RMC.



**Figure 4.** Variation du rapport  $H_2/CO$  en fonction de la température de réaction à l'équilibre thermodynamique pour le RMC.

A l'équilibre thermodynamique, la conversion de  $CH_4$  et les rendements en  $H_2$  et  $CO$  augmentent avec la température de réaction pour la réaction RMC (figures 2, 3). La conversion du méthane et le rendement en hydrogène sont déjà supérieurs à 90% à 750°C. Le rapport  $H_2/CO$  (figure 4) est très proche des rapports stoechiométriques ( $H_2/CO$  égal à 1).

La conversion du  $CO_2$  est supérieure à celle du  $CH_4$  et ce, quelle que soit la température de réaction dans le domaine 650-800°C (figure 2). Ce résultat peut s'expliquer par la participation de la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau ( $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ ) qui tend non seulement à augmenter la conversion de  $CO_2$  mais également le rendement en  $CO$  (figure 3).

### III. Procédure expérimentale et conditions opératoires:

La réaction du reformage sec du méthane a été réalisée à l'aide du dispositif expérimental décrit en annexe. Le catalyseur a été placé dans un réacteur en forme de U, à la pression atmosphérique. Le débit volumique total des réactifs et diluant introduits, est gardé constant

pour l'ensemble des tests catalytiques et a été fixé respectivement à  $1 \text{ l.h}^{-1}$  pour  $0.05 \text{ g}$  de catalyseur sous forme de poudre. Le rapport volumique gazeux des réactifs et diluant ( $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{Ar}$ ) égal à  $(20 : 20 : 60)$ . Les catalyseurs subissent préalablement une phase de réduction sous flux d'hydrogène ( $d=1 \text{ l/h}$ ) avec une vitesse de chauffe  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  entre la température ambiante et la température de réduction ( $900^\circ\text{C}$ ) avec un palier de deux heures à  $900^\circ\text{C}$ . Après une purge sous Argon ( $1 \text{ l.h}^{-1}$ ) pendant 10mn et un refroidissement jusqu'à la température de réaction, les catalyseurs activés sont soumis au flux du mélange réactionnel pendant environ 6 heures.

La température utilisée lors de la majorité des tests a été fixée à  $800^\circ\text{C}$ . Cette température, également utilisée dans de nombreux travaux de la littérature, est suffisante pour obtenir une conversion quasi totale du méthane en gaz de synthèse avec des systèmes catalytiques performants (voir étude thermodynamique).

Pour déterminer les paramètres optimums de l'activité et de la sélectivité des solides catalytiques, nous avons étudié leur réactivité en fonction:

♦ **du solvant:** influence de la nature du solvant utilisé pour la préparation du catalyseur sur la réactivité du catalyseur hexaaluminate  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ .

♦ **de la composition du système catalytique:** nous avons étudié l'effet du cation miroir A (catalyseur  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  tel que  $A=\text{La}, \text{Ca}, \text{Ba}$  et  $\text{Sr}$ ) ainsi que l'effet de la substitution du cation miroir Ca par un cation A (catalyseur  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  tel que  $A=\text{La}, \text{Ba}$  et  $\text{Sr}$ ).

♦ **du pourcentage de La:** nous avons étudié l'effet du pourcentage du calcium substitué par le lanthane.

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau 1

**Tableau 1: conditions opératoires des solides catalytiques.**

Paramètre	Abréviation	valeur
Température de réduction ( $^\circ\text{C}$ )	Tréd	900
Température de réaction ( $^\circ\text{C}$ )	Tr	500-900
Débit volumique total ( $\text{l.h}^{-1}$ )	D	1
Pression (atm)	P	1
Rapport réactifs et diluant	$(\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{He})$	$(20 : 20 : 60)$
Température de calcination ( $^\circ\text{C}$ )	Tc	1100

## IV. Résultats et discussion.

### IV.1. Etude de la série 1.

#### IV.1.1. influence du solvant sur la réactivité des catalyseurs $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$

Nous avons étudié l'influence de la méthode de préparation (la nature du solvant) sur les performances catalytiques du solide  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  dans les conditions de réaction fixées ( $T_r=800^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{red}}=800^\circ\text{C}$  sous hydrogène). Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux 2 et 3.

**Tableau 2 :** Variation des performances catalytiques en fonction de la nature du solvant:  $T_c=1100^\circ\text{C}$ ,  $T_r=900^\circ\text{C}$  (2h),  $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar})=(20:20:60)$ ,  $T_{\text{réa}}=800^\circ\text{C}$ .

Coke: moles de carbone/moles de  $(\text{CH}_4 + \text{CO}_2)$  converties.  $\text{h.g}_{\text{catalyseur}}$ ; (\*) : calcul thermodynamique

Catalyseur	Conversion%		Rend.(CO) (%)	Rend.(H2) (%)	Coke* $10^5$
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>			
LaNiAl AC	78(97.5) <sup>*</sup>	87(98.7) <sup>*</sup>	75(97.3) <sup>*</sup>	70(95.7) <sup>*</sup>	1.60
LaNiAl EB	61	78	92	82	1.20
LaNiAl AP	45	57	95	56	1.00
LaNiAl AS	38	41	78	51	1.42

**Tableau 3:** Le rapport  $\text{CO}/\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  et bilan carbone ( $X_c$ ) pour la série des catalyseurs  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ .  $T_c=1100^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{red}}=900^\circ\text{C}$  (2h),  $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar})=(20:20:60)$ ,  $T_{\text{réa}}=800^\circ\text{C}$ .

Catalyseur	CO/H <sub>2</sub>	Conv.( CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )
LaNiAl AC	1.07	1.11
LaNiAl EB	1.12	1.27
LaNiAl AP	1.69	1.26
LaNiAl AS	1.52	1.07

Les résultats de la réactivité (tableau 2 et figure 5) montrent que les valeurs obtenues sont loin des valeurs de l'équilibre thermodynamique et que le catalyseur hexaaluminate  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  préparé par la méthode citrique est relativement stable dans le temps. Ce catalyseur a montré une meilleure activité catalytique par rapport aux autres catalyseurs tout au long du test catalytique du reformage sec du méthane. Le catalyseur préparé par l'acide stéarique présente la plus faible activité catalytique. Les performances catalytiques changent donc avec la méthode de préparation et la nature du solvant utilisé.

Z. Xu et coll. [5] ont étudié les catalyseurs  $\text{LaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$  en reformage du méthane par  $\text{CO}_2$  à  $780^\circ\text{C}$  en utilisant l'alcool polyéthylène glycol comme solvant. Ils ont montré que ces derniers présentent une grande activité et une très grande stabilité. Ces auteurs ont montré,

que ce type de catalyseur (La-hexaaluminate) présente un avantage par rapport au catalyseur supporté au nickel en raison de leur grande résistance au frittage et dépôt de carbone.

H. Kim et coll [10] ont montré que l'utilisation de  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$  comme support préparé par la méthode sol-gel du catalyseur ( $\text{Ni}/\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$ ) dans la réaction  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  présente une activité catalytique et une résistance au dépôt de carbone meilleures que celles obtenues pour le catalyseur déposé sur l'alumine  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

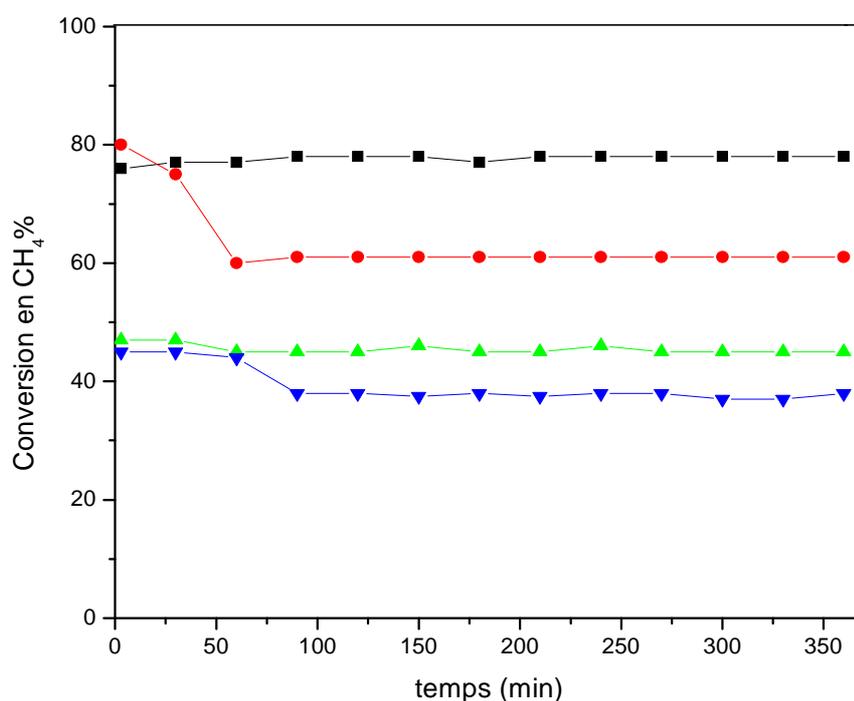


Figure 5 : Evolution des conversions de  $\text{CH}_4$  en fonction du temps des catalyseurs  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  : (■) acide citrique, (●) eau bidistillée, (▲) acide propionique, (▼) acide stéarique.  $T_r = 800^\circ\text{C}$ ,  $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}) = (20:20:60)$ ,  $D = 1 \text{ l.h}^{-1}$ .

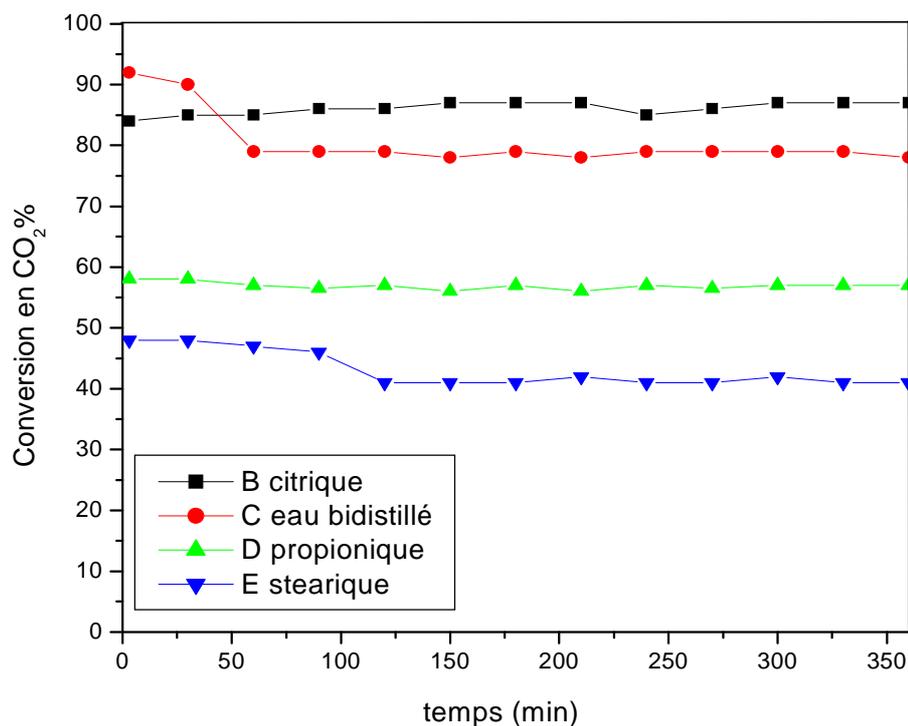


Figure 6 : Evolution des conversions de CO<sub>2</sub> en fonction du temps des catalyseurs LaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19.8</sub> : (■)acide citrique, (●) eau bidistillé, (▲) acide propionique, (▼)acide stéarique. Tr =800°C, (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar)=(20:20:60), D =1 l.h<sup>-1</sup>.

Le catalyseur préparé par l'acide citrique présente des conversions de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> égales à 78 et 87% respectivement (tableau 2), soit un rapport Conv.( CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) égal à 1.11 (tableau3) (légèrement supérieur à la valeur théorique qui est de 1). Les rendements en CO et H<sub>2</sub> obtenus sont de 75 et 70% respectivement soit un rapport CO/H<sub>2</sub> égal à 1.07 (tableaux 2 et 3) (légèrement supérieur à 1).

Le catalyseur préparé par l'acide propionique affiche également une bonne stabilité tout le long du test catalytique. Cependant, ce catalyseur présente de faibles conversions de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> qui sont égales à 57 et 45% respectivement (tableau2) soit un rapport Conv.( CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) égal à 1.26 (tableau3) (supérieur à 1). Les rendements en CO et H<sub>2</sub> obtenus sont de 95 et 56% respectivement soit un rapport CO/H<sub>2</sub> égal à 1.69 (tableaux 2 et 3) (très supérieur à 1).

Pour ces deux catalyseurs (AC et AP) l'écart, par rapport à la stœchiométrie de la réaction, peut s'expliquer par la participation de la réaction inverse de conversion du gaz à

l'eau ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) qui tend non seulement à augmenter la conversion de  $\text{CO}_2$  mais également le rendement en CO.

Le catalyseur préparé par l'eau bidistillée affiche une bonne conversion initiale en  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  (92% et 80% respectivement) (tableau 2). Les conversions du méthane et de  $\text{CO}_2$  subissent une diminution importante avant de se stabiliser à 78% et 61% respectivement, soit un rapport  $\text{Conv.}(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$  égal à 1.27 (tableau 3). Les rendements en CO et  $\text{H}_2$  obtenus sont de 92% et 82% respectivement soit un rapport  $\text{CO}/\text{H}_2$  égal à 1.12 (tableaux 2 et 3).

Pour le catalyseur préparé par l'acide stéarique (figures 5 et 6), une désactivation est clairement observée après 120 minutes. Les performances catalytiques de ce solide diminuent de 48% et 45% jusqu'à 41% et 38% respectivement pour la conversion de  $\text{CO}_2$  et la conversion de  $\text{CH}_4$ . Les rendements en CO et  $\text{H}_2$  obtenus pour ce catalyseur sont de 78% et 51% respectivement soit un rapport  $\text{CO}/\text{H}_2$  égal à 1.52 (tableaux 2 et 3).

Le rapport  $\text{CO}/\text{H}_2$  varie dans le même sens que le rapport des conversions, pour les catalyseurs  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  préparé par la l'acide citrique et l'eau bidistillée; une valeur plus proche de la valeur théorique ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ ) a été observée.

Compte tenu de ces résultats, on peut penser que le reformage du méthane par le  $\text{CO}_2$  est la réaction essentielle qui a lieu sur les catalyseurs préparés par ces deux solvants (EB et AS) et que les réactions secondaires, sont négligeables.

Cette différence, entre les propriétés catalytiques des solides, serait due probablement à la bonne réductibilité (TPR) de l'oxyde de nickel observée dans la phase hexaaluminate  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  préparée par l'acide citrique (51%), comparée aux autres solides préparés par les autres solvants. L'activité catalytique augmente avec l'augmentation du pourcentage du nickel réduit  $\text{Ni}^0$ , ce qui explique l'importance de la réduction des solides catalytiques avant réaction.

Aux conditions de réactions choisies, l'activité catalytique est meilleure pour le catalyseur préparé par la méthode citrique, nous avons donc retenu cette méthode pour la suite de notre étude.

## IV.2. Etude de la série 2.

IV.2.1. Influence du cation miroir sur l'activité catalytique du catalyseur  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-8}$  (A=La, Ca, Ba et Sr).

Afin de voir l'influence du cation miroir A sur l'activité catalytique de nos solides, nous avons varié la nature du cation A (A=La, Ca, Ba et Sr) des solides  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-8}$  préparés par la méthode citrique et nous avons suivi leurs performances catalytiques dans les conditions de réactions fixées ( $T_r=750^\circ\text{C}$ ,  $T_{réd}=800^\circ\text{C}$ ).

**Tableau 5:** Variation des performances catalytiques des catalyseurs  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-8}$  en fonction de la nature de la phase A:  $T_c=1100^\circ\text{C}$ ,  $T_{réd}=900^\circ\text{C}$  (2h),  $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar})=(20:20:60)$ ,  $T_{réd}=800^\circ\text{C}$ .

Catalyseur	Conversion%		Rend.(CO) (%)	Rend.(H2) (%)	Cok*10 <sup>5</sup>
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>			
LaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-8</sub>	78(97.5)*	87(98.7)*	75(97.3)*	70(95.7)*	1.86
CaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-8</sub>	84	90	87	82	1.60
SrNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-8</sub>	64	76	76	74	3.91
BaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-8</sub>	76	80	76	72	4.25

**Tableau 6:** Le rapport CO/H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et bilan carbone (X<sub>C</sub>) pour la série des catalyseurs  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-8}$ .  $T_c=1100^\circ\text{C}$ ,  $T_{réd}=900^\circ\text{C}$  (2h),  $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar})=(20:20:60)$ ,  $T_{réd}=800^\circ\text{C}$ .

Catalyseur	CO /H <sub>2</sub>	Conv.( CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )
LaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-8</sub>	1.07	1.11
CaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-8</sub>	1.06	1.07
SrNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-8</sub>	1.02	1.18
BaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-8</sub>	1.05	1.05

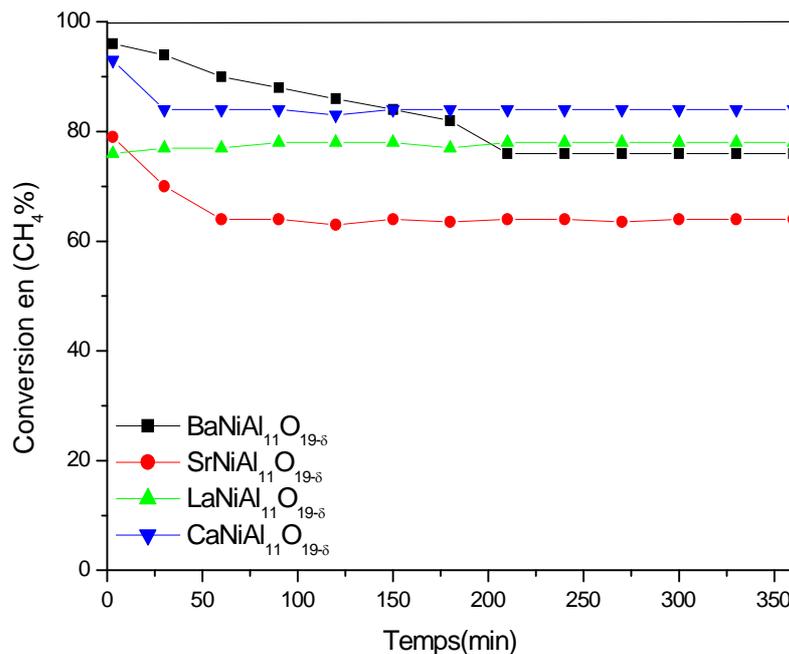


Figure 7 : Evolution des conversions de CH<sub>4</sub> en fonction du temps : (■) BaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>, (●) SrNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>, (▲) LaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>, (▼) CaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>. Tr = 800°C, (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar) = (20:20:60), D = 1 l.h<sup>-1</sup>.

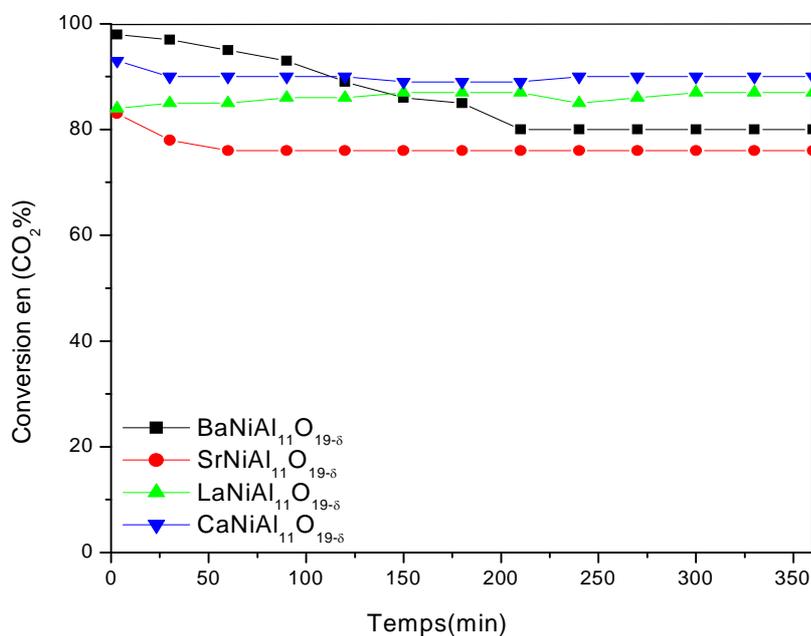


Figure 8 : Evolution des conversions de CO<sub>2</sub> en fonction du temps : (■) BaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>, (●) SrNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>, (▲) LaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>, (▼) CaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>. Tr = 800°C, (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar) = (20:20:60), D = 1 l.h<sup>-1</sup>.

D'après les résultats obtenus lors du reformage à sec du méthane (tableau 4 et 5), nous constatons que le cation miroir joue un rôle important sur la réactivité des catalyseurs hexaaluminates  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ . Une perte de l'activité catalytique a été observée (figure 7 et 8) pour les catalyseurs contenant un cation miroir alcalino-terreux. Cette perte d'activité a été attribuée soit à un changement de structure soit à un blocage des sites actifs après RMC. D'ailleurs, une diminution de l'intensité des phases secondaires et une augmentation de celles de la phase hexaaluminate a été observée après 6h de réaction (chap IV).

En effet, le catalyseur  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  affiche une activité assez élevée du méthane et du dioxyde de carbone. L'activité initiale de ce solide (figures 7 et 8) est de l'ordre de 93% et 93% avant de se stabiliser après 30 minutes de travail à 90% et 84% pour la conversion de  $\text{CO}_2$  et la conversion de  $\text{CH}_4$  respectivement. Soit un rapport  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  égal à 1.07. Ce même catalyseur présente une sélectivité élevée en hydrogène 82 % en monoxyde de carbone 87%. Soit un rapport  $\text{CO}/\text{H}_2$  égal à 1.06 légèrement supérieur à 1.

Par ailleurs, une désactivation est observée durant le RMC pour le catalyseur  $\text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (figures 5 et 6). Les performances catalytiques de ce solide diminuent de 98% et 96% à 80% et 76% pour la conversion de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CH}_4$  pour se stabiliser après 210 minutes. Les rendements en  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  obtenus pour ce catalyseur sont de 76% et 72% respectivement. Le même comportement a été observé pour le catalyseur  $\text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ , avec une perte d'activité catalytique au bout de 50min de travail. La conversion de  $\text{CO}_2$  et la conversion de  $\text{CH}_4$  de ce solide diminue de 83% et 79% pour se stabiliser à 76% et 64% respectivement. Les rendements en  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  pour ce catalyseur sont de l'ordre de 76% et 74% respectivement.

L'utilisation d'un cation miroir de valence +3 tel que le lanthane offre à notre solide une stabilité meilleure dès les premières minutes de réaction, l'activité catalytique durant 6h de travail est de 87% et 78% pour la conversion de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$ .

Pour l'ensemble des solides  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ , l'activité catalytique est influencée par la nature du cation miroir, l'ordre de réactivité suivant a été trouvé :  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta} > \text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta} > \text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta} > \text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ , la conversion de  $\text{CO}_2$  est supérieure à celle de  $\text{CH}_4$  et la sélectivité en  $\text{CO}$  supérieure à celle de  $\text{H}_2$ . Ce résultat peut impliquer une réaction secondaire (la réaction inverse du gaz à l'eau  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ).

Un faible dépôt de carbone a été observé sur nos solides catalytiques (tableau 5), le catalyseur contenant le baryum présente le plus grand taux de carbone déposé. Ce faible taux de dépôt de carbone est dû, selon les données de la littérature [4, 6, 11], à la bonne dispersion de la phase active dans la structure hexaaluminate et aux fortes interactions qui existe entre le nickel et les autres éléments de la structure. La basicité du cation miroir est également responsable du faible dépôt de carbone puisque les supports basiques favorisent l'absorption de CO<sub>2</sub> et par conséquent l'élimination du coke.

Nos résultats de la réactivité sont liés à la réductibilité des solides. Lors de l'étude par TPR (chapitre II), nous avons montré que les ions Ni<sup>2+</sup> sont plus faciles à réduire pour le catalyseur contenant un cation miroir alcalino-terreux et ces derniers montrent une température de réduction plus faible que celle du catalyseur contenant du lanthane, ce qui suggère que l'interaction entre Ni et le reste des constituants de la structure est moins forte. La réductibilité des catalyseurs est très liée au degré d'agrégation des particules de NiO [12]. Une bonne distribution des particules est le résultat de fortes interactions entre le nickel et les autres éléments de la structure. Elle se traduit par une température de réduction élevée et par une faible formation de coke lors de la réactivité.

La différence dans l'activité catalytique des catalyseurs hexaaluminates contenant un cation miroir différent a été également constaté [4, 13]. Ces chercheurs ont étudiés l'effet du cation miroir sur la réactivité des catalyseurs hexaaluminates ANiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub> (A=La, Ca, Ba et Sr) [4] et ANiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub> (A=Ba, Sr et Ca) [13] à 790°C (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1). Ils ont constaté que tous les catalyseurs de cette série montrent une très bonne activité en RMC avec une supériorité du catalyseur au lanthane, l'ordre de réactivité suivant à été trouvé LaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>>BaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>>SrNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>>CaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>. La différence dans l'activité catalytique des hexaaluminates contenant un cation miroir alcalino-terreux a été attribuée par ces auteurs au rayon ionique du cation miroir. L'activité catalytique augmente avec l'augmentation du rayon ionique. Cependant, dans notre cas le calcium possède le rayon atomique le plus faible mais il présente la plus grande activité catalytique, nous pouvons donc attribuer l'activité catalytique non seulement au rayon ionique des alcalino-terreux mais aussi à la réductibilité (TPR) du nickel dans la phase hexaaluminate.

## IV.3. Etude de la série 3.

## IV.3.1 Effet de la substitution de Ca par Ba, Sr et La (catalyseur

 $Ca_{1-x}A_xNiAl_{11}O_{19-\delta}$  :

Afin d'améliorer les propriétés physiques et catalytiques de nos solides nous avons substitué le catalyseur contenant le calcium de valence +2 ( $CaNiAl_{11}O_{19-\delta}$ ) par un alcalino-terreux (Sr et Ba de valence +2) et par le lanthane de valence +3.

**Tableau 6 :** Variation des performances catalytiques des catalyseurs  $Ca_{1-x}A_xNiAl_{11}O_{19-\delta}$  en fonction de la nature de la phase A:  $T_c=1100^\circ C$ ,  $T_{red}=900^\circ C$  (2h),  $(CH_4:CO_2:Ar)=(20:20:60)$ ,  $T_{réa}=800^\circ C$ .

Catalyseur	Conversion%		Rend.(CO) (%)	Rend.(H <sub>2</sub> ) (%)	Coke*10 <sup>5</sup>
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>			
$Ca_{0.7}La_{0.3}NiAl_{11}O_{19-\delta}$	87 (97.5)*	91(98.7)*	87(97.3)*	83(95.7)*	4.8
$Ca_{0.3}La_{0.7}NiAl_{11}O_{19-\delta}$	75	79	90	74	1.47
$Ca_{0.7}Ba_{0.3}NiAl_{11}O_{19-\delta}$	64	78	67	60	-
$Ca_{0.3}Ba_{0.7}NiAl_{11}O_{19-\delta}$	43	52	55	34	-
$Ca_{0.7}Sr_{0.3}NiAl_{11}O_{19-\delta}$	45	53	81	43	-
$Ca_{0.3}Sr_{0.7}NiAl_{11}O_{19-\delta}$	17	22	20	17	-

**Tableau 7 :** Le rapport CO/H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et bilan carbone (X<sub>C</sub>) pour la série des catalyseurs  $Ca_{1-x}A_xNiAl_{11}O_{19-\delta}$ .  $T_c=1100^\circ C$ ,  $T_{red}=900^\circ C$  (2h),  $(CH_4:CO_2:Ar)=(20:20:60)$ ,  $T_{réa}=800^\circ C$ .

Catalyseur	CO /H <sub>2</sub>	Conv.( CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )
$Ca_{0.7}La_{0.3}NiAl_{11}O_{19-\delta}$	1.04	1.04
$Ca_{0.3}La_{0.7}NiAl_{11}O_{19-\delta}$	1.21	1.05
$Ca_{0.7}Ba_{0.3}NiAl_{11}O_{19-\delta}$	1.11	1.22
$Ca_{0.3}Ba_{0.7}NiAl_{11}O_{19-\delta}$	1.61	1.2
$Ca_{0.7}Sr_{0.3}NiAl_{11}O_{19-\delta}$	1.88	1.23
$Ca_{0.3}Sr_{0.7}NiAl_{11}O_{19-\delta}$	1.17	1.35

Les résultats obtenus (figure 9 et 10) montrent que le catalyseur substitué par le lanthane est stable tout le long du test catalytique. L'activité catalytique augmente avec la substitution du calcium par le lanthane (x=0.3) les conversions du méthane et du CO<sub>2</sub> sont de 91 et 87% respectivement avec un rendement en CO et H<sub>2</sub> égal à 87 et 83% respectivement. Cette augmentation de l'activité catalytique peut être due à une augmentation des sites actifs.

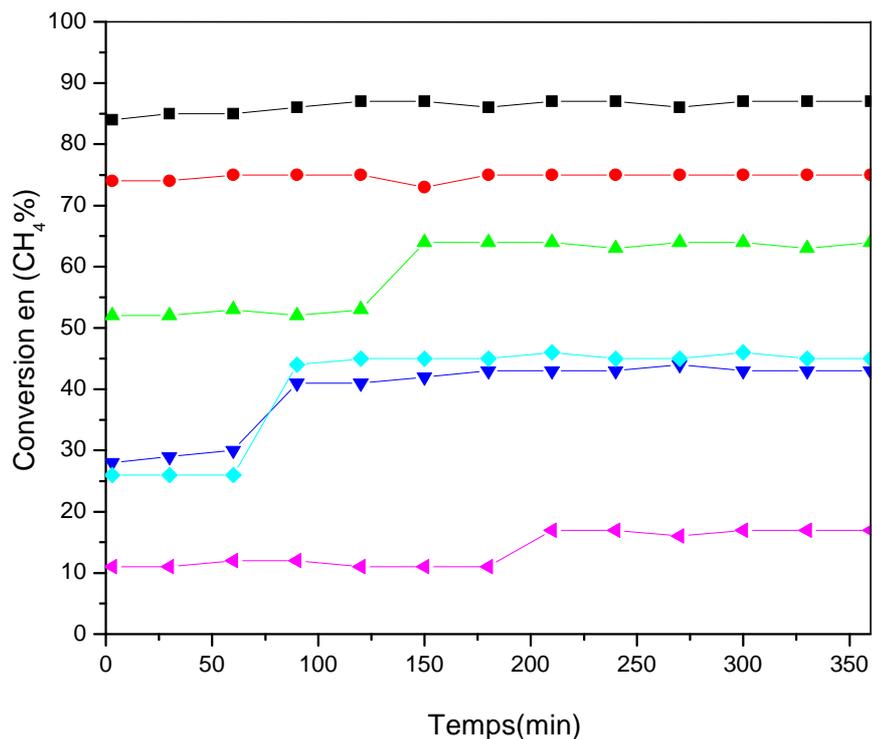


Figure 9 : Evolution des conversions de CH<sub>4</sub> en fonction du temps : (■)Ca<sub>0.7</sub>La<sub>0.3</sub>, (◆)Ca<sub>0.3</sub>La<sub>0.7</sub>, (▲)Ca<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>, (▼)Ca<sub>0.3</sub>Ba<sub>0.7</sub>, (◆) Ca<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.7</sub>, (◄)Ca<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>. Tr =800°C, (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar)=(20:20:60), D =1 l.h<sup>-1</sup>.

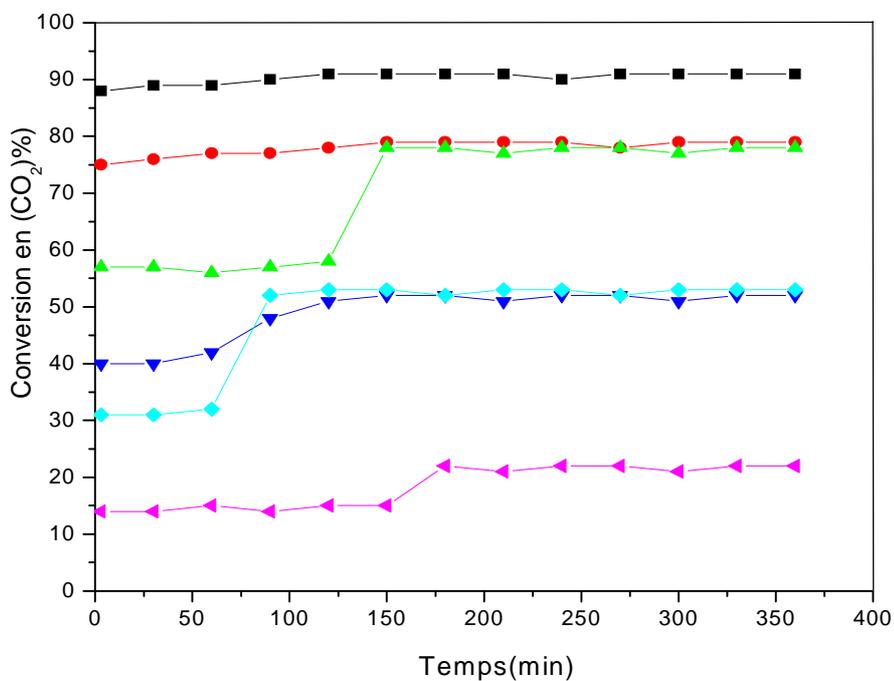


Figure 10 : Evolution des conversions de CO<sub>2</sub> en fonction du temps : Ca<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>: (■)Ca<sub>0.7</sub>La<sub>0.3</sub>, (◆)Ca<sub>0.3</sub>La<sub>0.7</sub>, (▲)Ca<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>, (▼)Ca<sub>0.3</sub>Ba<sub>0.7</sub>, (◆) Ca<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.7</sub>, (◄)Ca<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>. Tr =800°C, (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar)=(20:20:60), D =1 l.h<sup>-1</sup>.

Pour le catalyseur  $\text{Ca}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19,8}$  une légère diminution de l'activité catalytique a été enregistrée. Les conversions du méthane et de  $\text{CO}_2$  sont de 79 et 75% avec un rendement en CO et  $\text{H}_2$  égal à 90 et 74% respectivement. Pour les autres catalyseurs substitués par un cation miroir alcalino-terreux une diminution considérable de l'activité catalytique a été observé par rapport au catalyseur non substitué  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19,8}$ .

Pour l'ensemble des solides le catalyseur  $\text{Ca}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$  a montré les meilleures propriétés catalytiques. Le rapport des conversions  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  égal à 1.04 et le rapport  $\text{CO}/\text{H}_2$  égal à 1.04 ce qui est très proche des valeurs théoriques.

Compte tenu des résultats obtenus, le catalyseur substitué par le lanthane  $\text{Ca}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19,8}$  présente les meilleurs propriétés catalytiques, de plus ce solide présente une meilleure cristallisation de la phase hexaaluminate (chapitre II), nous allons donc étudier l'effet du pourcentage du lanthane sur la réactivité catalytique (catalyseur  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19,8}$ ).

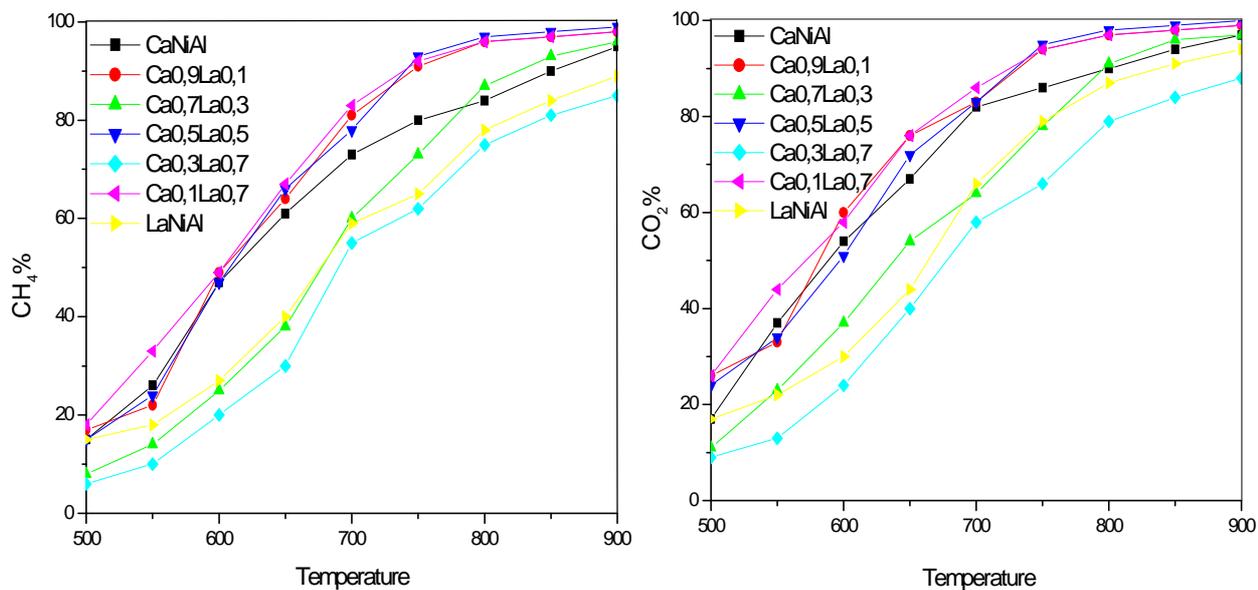
#### IV.4. Etude de la série 4.

##### *IV.4.1. Etude de l'effet du pourcentage de Ca substitué pour le catalyseur $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19,8}$ :*

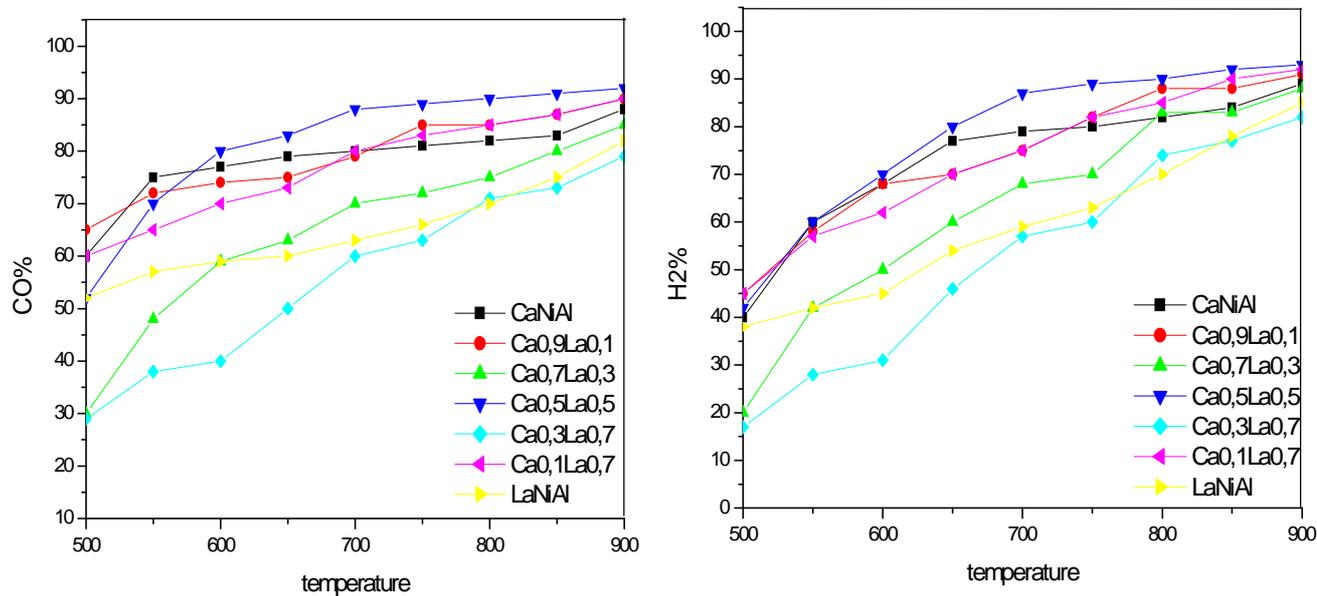
##### **IV.4.1.a. Effet de la température de réaction**

L'étude de la réactivité catalytique de  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19,8}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$  et 1) en fonction de la température de réaction a été réalisé dans le domaine de température (500°C à 900°C). Les résultats obtenus (tableau 6et7 et figure11 et 12) montrent que les catalyseurs de cette série présentent une bonne activité catalytique.

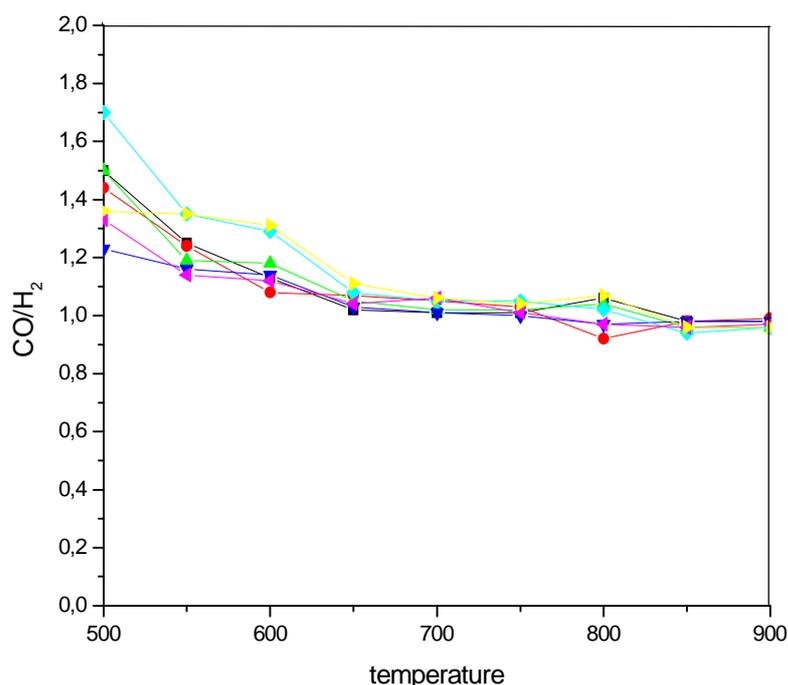
Les performances catalytiques de ces catalyseurs augmentent rapidement avec la température de réaction pour atteindre à 900°C les 100% et 99% de conversion de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CH}_4$  respectivement (figure 11) pour le catalyseur  $\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19,8}$ , soit un rapport  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  égal à 1.01 qui est très proche de la valeur stœchiométrique.



**Figure 11** : Evolution des conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  en fonction de la température de réaction: (■)  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ , (♦)  $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ , (▲)  $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ , (▼)  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ , (◄)  $\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ , (◆)  $\text{Ca}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ , (◀)  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ . Tr [500-900°C],  $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar})=(20:20:60)$ ,  $D = 1 \text{ l.h}^{-1}$ .



**Figure 12** : Evolution des sélectivités en  $\text{CO}$  et en  $\text{H}_2$  en fonction de la température de réaction: (■)  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ , (♦)  $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ , (▲)  $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ , (▼)  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ , (◄)  $\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ , (◆)  $\text{Ca}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ , (◀)  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ . Tr [500-900°C],  $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar})=(20:20:60)$ ,  $D = 1 \text{ l.h}^{-1}$ .



**Figure 13: Evolution du rapport CO/H<sub>2</sub> en fonction de la température de réaction :**

(■)CaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>, (◆)Ca<sub>0,9</sub>La<sub>0,1</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>, (▲)Ca<sub>0,7</sub>La<sub>0,3</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>,  
 (▼)Ca<sub>0,5</sub>La<sub>0,5</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>, (◀)Ca<sub>0,3</sub>La<sub>0,7</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>, (◆)Ca<sub>0,1</sub>La<sub>0,9</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>,  
 (▶)LaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>. Tr [500-900°C], (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar)=(20:20:60), D =1 l.h<sup>-1</sup>.

Les rendements en CO et en H<sub>2</sub> augmentent également avec la température de réaction pour atteindre à 900°C 92% et 93% en CO et H<sub>2</sub> respectivement pour le catalyseur Ca<sub>0,5</sub>La<sub>0,5</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>, soit un rapport CO/H<sub>2</sub> égal à 0,98 (figure 12 et 13).

Le rapport CO/H<sub>2</sub> est supérieur à 1 à des températures qui vont de 500°C à 800°C pour l'ensemble des catalyseurs, ce qui implique probablement la réaction inverse du gaz à l'eau (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> ↔ CO+H<sub>2</sub>O), ce rapport diminue avec la température de réaction pour se rapprocher de la valeur théorique à des températures supérieures à 600°C. Par ailleurs, à des températures supérieures ou égales à 800 °C le rapport CO/H<sub>2</sub> est inférieur à 1. La conversion de CO<sub>2</sub> légèrement supérieure à celle du méthane ainsi que la sélectivité en CO inférieure à celle d'hydrogène peut impliquer une transformation de CO via la réaction de Boudouard (2CO ↔ C+CO<sub>2</sub>). Les résultats des figures (11, 12, 13) montrent que, à haute température la principale réaction, sur l'ensemble des catalyseurs, est donc le RMC et les réactions secondaires sont minoritaires.

Le même comportement a été obtenu par Xu et al [4, 5] pour les catalyseurs  $\text{LaNi}_y\text{Al}_{12-y}$  et  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (A=La, Ba, Ca et Sr) entre 500°C et 900°C. Ces derniers ont montré que les conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  augmentent avec la température de réaction pour atteindre 100% de conversion à 790°C.

Wang et al [11] ont également étudié l'effet de la température de réaction sur les catalyseurs  $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_{11}\text{O}_{19+\delta}$  dans l'intervalle de températures 650°C à 800°C. Ces auteurs ont montré que les conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  augmentent avec l'augmentation de la température de réaction pour atteindre à 800°C 93 et 96% respectivement.

#### IV.4.1.b. mise en régime des catalyseurs $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ .

La stabilité de nos catalyseurs a été étudiée à 800°C. Les Figures 14 et 15 illustrent l'évolution des conversions du méthane et du dioxyde de carbone en fonction du temps de réaction.

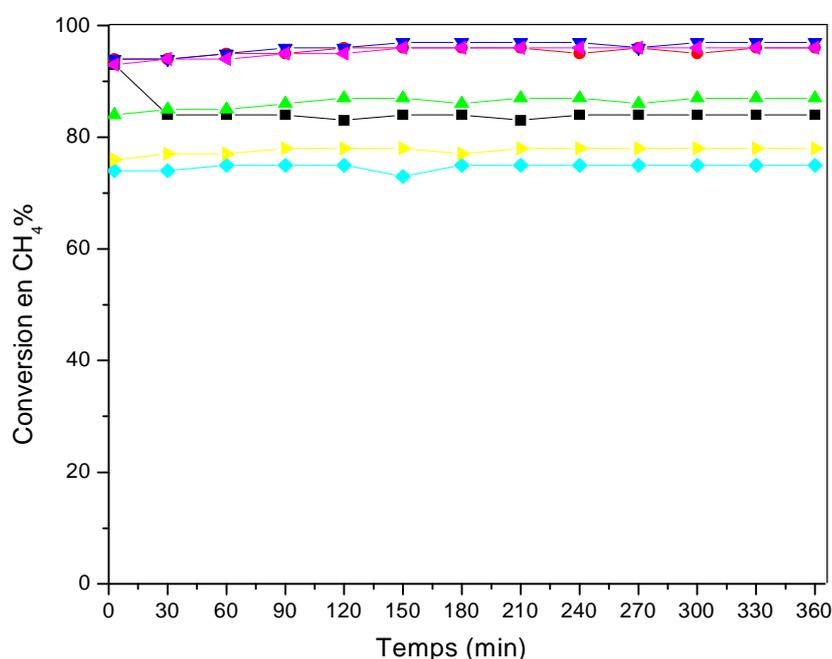
**Tableau 10 :** Variation des performances catalytiques des catalyseurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  en fonction de la nature de la phase A:  $T_c=1100^\circ\text{C}$ ,  $T_{red}=900^\circ\text{C}$  (2h),  $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar})=(20:20:60)$ ,  $T_{rea}=800^\circ\text{C}$ .

Catalyseur	Conversion%		Rend.(CO) (%)	Rend.(H2) (%)	Coke *10 <sup>5</sup>
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>			
<b>Ca NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	84 (97.5) *	90 (98.7) *	87 (97.3) *	82 (95.7) *	1.86
<b>Ca<sub>0,9</sub>La<sub>0,1</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	96	97	81	88	4.05
<b>Ca<sub>0,7</sub>La<sub>0,3</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	87	91	87	83	4.08
<b>Ca<sub>0,5</sub>La<sub>0,5</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	97	98	88	90	3.60
<b>Ca<sub>0,3</sub>La<sub>0,7</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	75	79	90	74	1.47
<b>Ca<sub>0,1</sub>La<sub>0,9</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	96	97	83	85	3.96
<b>LaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	78	87	87	84	1.60

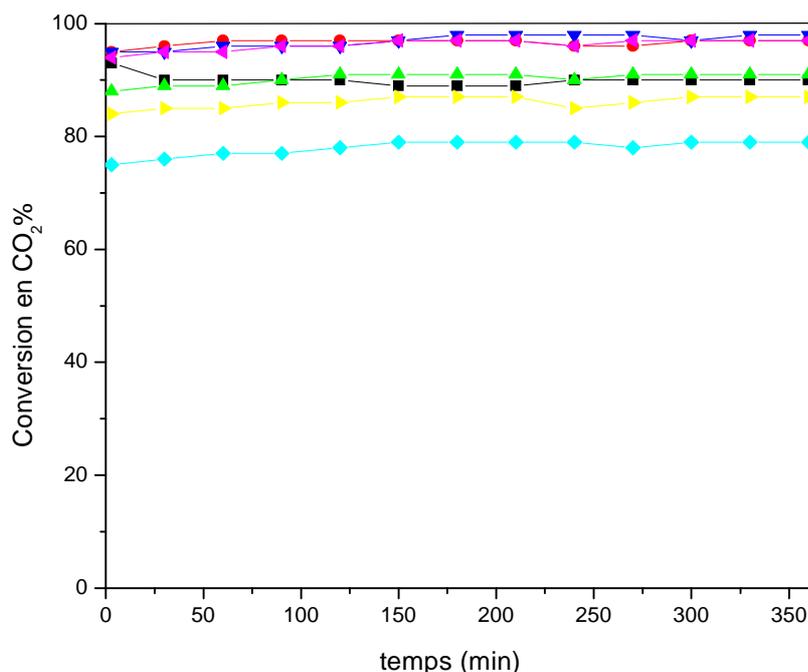
**Tableau 11:** Rapport  $CO/H_2$ ,  $CO_2/CH_4$  et bilan carbone ( $X_C$ ) pour la série des catalyseurs  $Ca_{1-x}La_xNiAl_{11}O_{19-\delta}$ .  $T_c=1100^\circ C$ ,  $T_{red}=900^\circ C$  (2h),  $(CH_4:CO_2:Ar)=(20:20:60)$ ,  $Tréa=800^\circ C$ .

Catalyseur	$CO/H_2$	Conv. ( $CO_2/CH_4$ )
$CaNiAl_{11}O_{19-\delta}$	1.06	1.07
$Ca_{0.9}La_{0.1}NiAl_{11}O_{19-\delta}$	0.92	1.01
$Ca_{0.7}La_{0.3}NiAl_{11}O_{19-\delta}$	1.04	1.04
$Ca_{0.5}La_{0.5}NiAl_{11}O_{19-\delta}$	0.97	1.01
$Ca_{0.3}La_{0.7}NiAl_{11}O_{19-\delta}$	1.21	1.05
$Ca_{0.1}La_{0.9}NiAl_{11}O_{19-\delta}$	0.97	1.01
$LaNiAl_{11}O_{19-\delta}$	1.07	1.11

L'ensemble des catalyseurs de cette série sont stables dans le temps. Une chute d'activité catalytique a été enregistrée pour le catalyseur  $CaNiAl_{11}O_{19-\delta}$  pour se stabiliser après 30 minutes de réaction. Une stabilité des catalyseurs a été observée dès le début de réaction après substitution d'une partie du calcium par le lanthane.



**Figure 14:** Evolution des conversions de  $CH_4$  en fonction du temps : (■)  $CaNiAl_{11}O_{19-\delta}$ , (♦)  $Ca_{0.9}La_{0.1}NiAl_{11}O_{19-\delta}$ , (▲)  $Ca_{0.7}La_{0.3}NiAl_{11}O_{19-\delta}$ , (▼)  $Ca_{0.5}La_{0.5}NiAl_{11}O_{19-\delta}$ , (◀)  $Ca_{0.3}La_{0.7}NiAl_{11}O_{19-\delta}$ , (◆)  $Ca_{0.1}La_{0.9}NiAl_{11}O_{19-\delta}$ , (▶)  $LaNiAl_{11}O_{19-\delta}$ .  $Tr=800^\circ C$ ,  $(CH_4:CO_2:Ar)=(20:20:60)$ ,  $D=1\text{ l.h}^{-1}$ .



**Figure 15:** Evolution des conversions de CO<sub>2</sub> en fonction du temps : (■)CaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>, (◆)Ca<sub>0,9</sub>La<sub>0,1</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>, (▲)Ca<sub>0,7</sub>La<sub>0,3</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>, (▼)Ca<sub>0,5</sub>La<sub>0,5</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>, (◄)Ca<sub>0,3</sub>La<sub>0,7</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>, (►)LaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>. Tr =800°C, (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar)=(20:20:60), D =1 l.h<sup>-1</sup>.

Le catalyseur Ca<sub>0,5</sub>La<sub>0,5</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub> a montré une excellente activité tout au long du test catalytique du reformage sec du méthane. Les conversions de CO<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> sont égales à 97% et 98% respectivement. Soit un rapport CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> égal à 1.01. Les rendements en CO et H<sub>2</sub> sont de 90% et 88% respectivement, soit un rapport CO/H<sub>2</sub> égal à 0.96.

Les catalyseurs Ca<sub>0,9</sub>La<sub>0,1</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub> et Ca<sub>0,1</sub>La<sub>0,9</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub> affichent également une bonne activité tout le long de la durée du test. Les conversions de dioxyde de carbone et du méthane pour ces deux solides sont de 97 et 96% respectivement. Soit un rapport CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> égal à 1.01. Les rendements en CO et H<sub>2</sub> diffèrent légèrement pour ces deux solides et sont égales à 83 et 85% pour Ca<sub>0,9</sub>La<sub>0,1</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub> et 81 et 88% pour Ca<sub>0,1</sub>La<sub>0,9</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub> respectivement.

Nos résultats de la réactivité sont liés à la réductibilité des solides. Lors de l'étude par TPR (chapitre II), nous avons montré que les solides Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub> (x=0.1, 0.5 et 0.9) présentent le plus grand taux de réduction de l'oxyde de nickel.

Selon les résultats obtenus, aucune corrélation entre l'activité catalytique et le pourcentage du calcium substitué. Un résultat similaire à celui obtenu lors de notre recherche

a été obtenu par S. Li et al [14] en utilisant la série de catalyseurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  dans la réaction de combustion du méthane. Ces auteurs ont relié la différence dans l'activité catalytique à la capacité d'activation de l'oxygène et à la mobilité des oxygènes.

J. Zeng et al ont montrés pour le catalyseur  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  [15] que la composition du magnésium à la surface est largement faible comparé à celle de tous les catalyseurs. Ils ont donc assimilé la réactivité catalytique au caractère redox de la phase active durant la réaction. Ces auteurs ont également montré que le solide  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  présente une très bonne activité catalytique dans la réaction de combustion du méthane. Ces auteurs ont également montré que la réactivité catalytique ne dépend pas de la surface spécifique.

Les résultats du tableau 10 montrent que, la conversion du méthane et du  $\text{CO}_2$  pour ces catalyseurs ( $x= 0.1, 0.5$  et  $0.9$ ) est pratiquement égale à celle prévisible de l'équilibre thermodynamique. Elle ne dépend pas de la composition du catalyseur. Le rapport  $\text{Conv.}(\text{CH}_4/\text{CO}_2)$  est très proche de la valeur théorique qui est de 1 et est égal à 1.01 (tableau 11). La principale réaction, sur l'ensemble des catalyseurs, est donc le RMC.

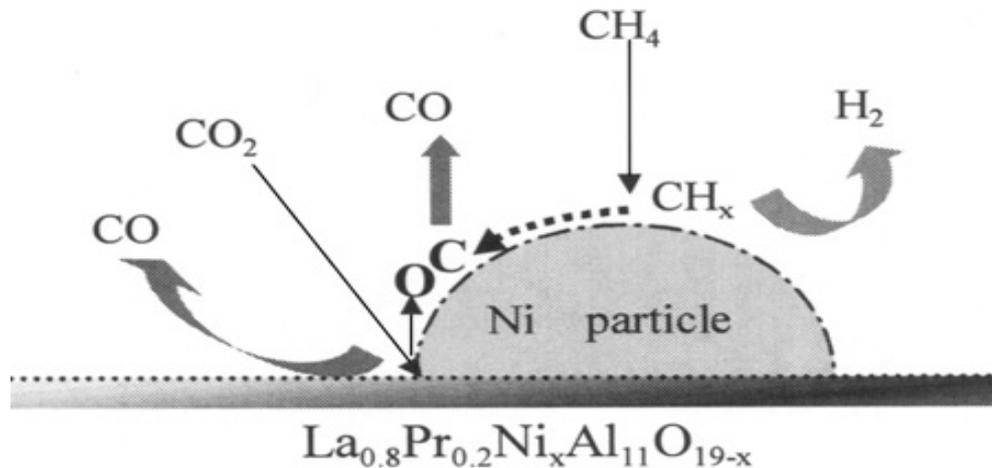
Un faible taux de carbone déposé a été observé sur nos solides (tableau 10). Ce résultat est attribué à la bonne dispersion de la phase active dans la structure hexaaluminate et aux fortes interactions qui existent entre le nickel et les autres éléments de la structure [4, 6, 11] et aux propriétés basiques du calcium et du lanthane [16]. Une étude menée par K. Zhang et coll [17] sur les catalyseurs hexaaluminates modifiés  $\text{La}_x\text{A}_{1-x}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$  ( $A= \text{Pr}$  et  $\text{Ce}$ ) dans la réaction de reformage sec du méthane montre que le catalyseur  $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$  présente une activité catalytique meilleure que celle du catalyseur  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$ . Ces chercheurs ont montré que la phase active ( $\text{Ni}^\circ$ ) dépend fortement des interactions entre La et Ni.

Yan Liu et al [6] ont étudié le catalyseur  $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$ , et ont montré que ce dernier présente, en RMC, une excellente activité et stabilité sans désactivation après 300h de réaction à  $750^\circ\text{C}$ . L'étude de ce catalyseur a montré que le nickel métallique est bien dispersé dans la structure, cette bonne dispersion est due aux fortes interactions qui existent entre le nickel métallique et les autres éléments de la structure [18]. Pour cette raison le catalyseur  $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$  est stable et résistant au frittage et au dépôt de carbone.

Ces auteurs ont proposé le mécanisme de la figure 16. Celui-ci montre:

► la formation d'espèces carbonées actives ( $\text{CH}_x$ ) à la surface du nickel métallique via l'activation de  $\text{CH}_4$ .

► suivi par adsorption des espèces carbonées à la surface de l'oxyde hexaaluminate. Ces espèces peuvent être éliminées par réaction avec le  $\text{CO}_2$  avant de se transformer en carbone inactif (nanotube de carbone).



*Figure 16: représentation du schéma du mécanisme réactionnel du catalyseur  $\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$  dans la réaction de reformage du méthane par  $\text{CO}_2$ .*

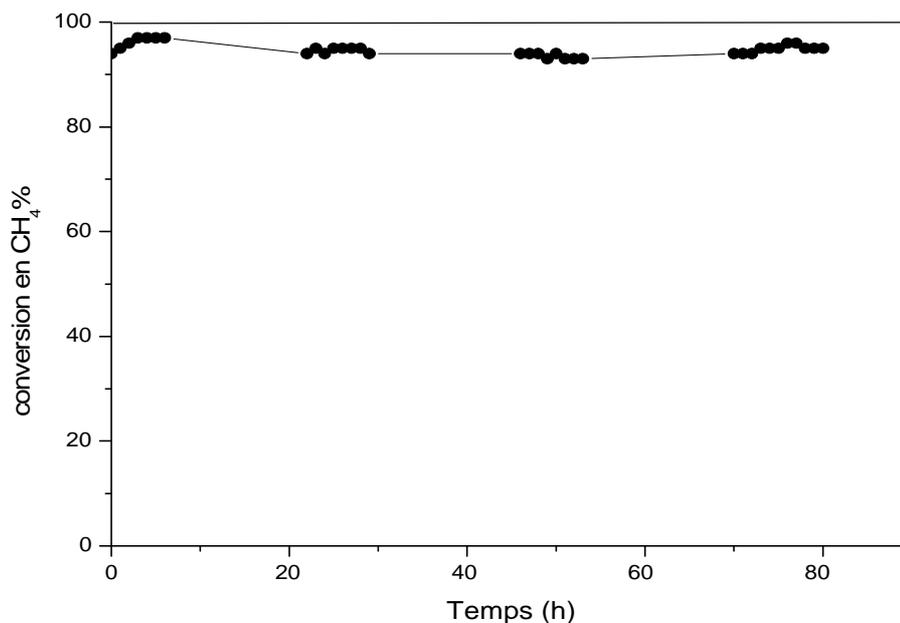
#### IV.4.2. Test de vieillissement du catalyseur $\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19,8}$

La désactivation des catalyseurs du reformage sec du méthane peut être assimilée à la diminution des sites actifs par déposition des espèces carbonées à la surface du catalyseur [19, 20] ou au frittage des particules métalliques [21, 22].

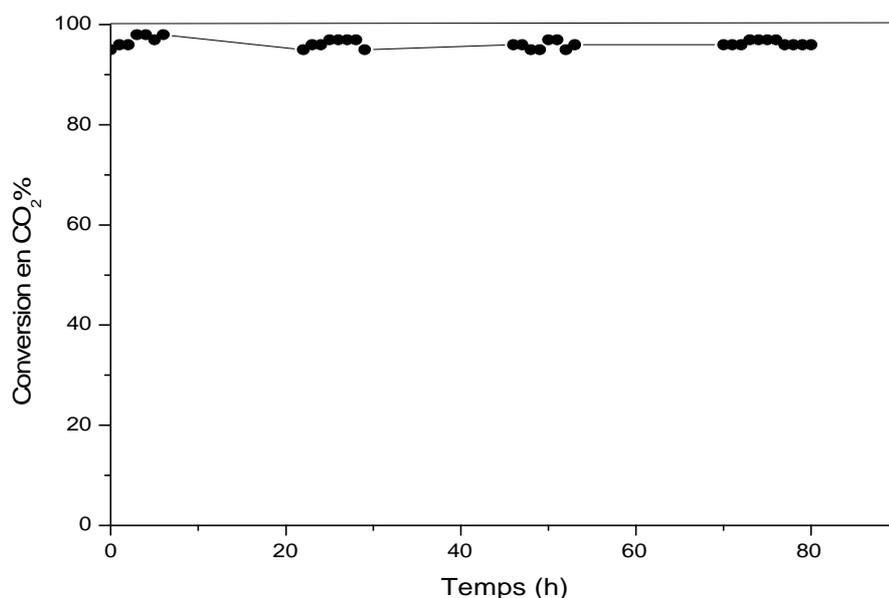
Les performances des catalyseurs désactivés par la formation du coke peuvent être restaurées par un traitement oxydant [19, 20] ou par hydrogénation [2341] des espèces carbonées.

Le test de vieillissement a été réalisé pour le catalyseur  $\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19,8}$  pendant 80 heures à  $800^\circ\text{C}$ .

Le catalyseur  $\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19,8}$  a montré une excellente activité et stabilité tout au long du test catalytique. Une légère désactivation est observée mais elle n'est pas significative.



**Figure 17:** Evolution de la conversion de CH<sub>4</sub> en fonction du temps pendant 80h pour le catalyseur Ca<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19.8</sub>, Tr =800°C, (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar)=(20:20:60), D =1 l.h<sup>-1</sup>.



**Figure 18:** Evolution de la conversion de CO<sub>2</sub> en fonction du temps pendant 80h pour le catalyseur Ca<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19.8</sub>, Tr =800°C, (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar)=(20:20:60), D =1 l.h<sup>-1</sup>.

La conversion en CH<sub>4</sub> et en CO<sub>2</sub> diminue légèrement pour se stabiliser à (95 et 96%) respectivement. Le rendement en CO et en H<sub>2</sub> subit également une légère diminution le long du test de vieillissement pour se stabiliser à (87% et 90 %) respectivement. Un rapport CO/H<sub>2</sub> égal à (0.96) tout le long du test, implique une très faible formation du coke. La substitution du calcium par le lanthane avec une fraction x=0.5 offre une grande stabilité pour le catalyseur. Cette grande stabilité peut être assimilée à la formation de petites particules de nickel par le prétraitement réducteur, bonne dispersion du nickel dans la structure qui est due aux fortes interactions du nickel avec les autres éléments de la structure, et à la basicité du

catalyseur. La substitution d'un alcalino-terreux par le lanthane permet la formation d'une structure hexaaluminate pure. Cette structure très stable à haute température résiste au frittage et par conséquent résiste au dépôt de coke. La grande stabilité du catalyseur  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  peut être aussi assimilée à l'absence de carbone filamenteux sur ce catalyseur (chap IV). Pour bien expliquer la grande stabilité de notre catalyseur des analyses après test seront réalisées.

## V. Conclusion du chapitre

Nous avons testé les quatre séries de catalyseurs préparées pour le reformage sec du méthane. Les conclusions sont les suivantes :

♦ L'étude comparative des catalyseurs de la série 1 a permis de constater que d'après les résultats obtenus lors du reformage sec du méthane, que les performances catalytiques changent avec la méthode de préparation et la nature du solvant utilisé.

Le catalyseur hexaaluminate  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  préparé par la méthode citrique est relativement stable dans le temps. Ce catalyseur a montré une meilleure activité catalytique par rapport aux autres catalyseurs. Ce catalyseur présente des conversions de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  égales à 78 et 87% respectivement avec des rendements en  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  de 75 et 70% respectivement. Le catalyseur préparé par l'acide stéarique présente la plus faible activité catalytique, soit des conversions en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{CH}_4$  de 41% et 38% avec des rendements en  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  de 78% et 51% respectivement. Cette différence, entre les propriétés catalytiques des solides est reliée au pourcentage de Ni réduit. L'activité catalytique augmente avec l'augmentation du pourcentage du nickel réduit  $\text{Ni}^\circ$ .

♦ L'étude de la série 2 a montré d'après les résultats obtenus lors du reformage à sec du méthane que le cation miroir joue un rôle important sur la réactivité des catalyseurs hexaaluminates  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (A=La, Ca, Ba, Sr). Pour l'ensemble des solides une perte de l'activité catalytique a été observé. Cette perte d'activité peut être attribuée à un changement de structure ou à un blocage des sites actifs après RMC.

Le catalyseur  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  présente une activité assez élevée en méthane et en dioxyde de carbone et est égale à 84% et 90% respectivement. Ce même catalyseur présente une sélectivité élevée en hydrogène 82 % en monoxyde de carbone 87%.

L'ordre de réactivité suivant a été trouvé :  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta} > \text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta} > \text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta} > \text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ . D'après les résultats obtenus nous pouvons attribuer l'activité catalytique au

rayon ionique des alcalino-terreux et à la réductibilité (TPR) du nickel dans la phase hexaaluminate.

♦ L'étude de l'effet de la substitution de Ca par Ba, Sr et La (catalyseur  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ ) montre que le catalyseur substitué par le lanthane ( $x=0.3$ ) présente une stabilité meilleure tout le long du test catalytique, La conversion du méthane et de  $\text{CO}_2$  est de 91 et 87% respectivement avec un rendement en CO et en  $\text{H}_2$  égal à 87 et 83% respectivement.

♦ L'étude de la série 4  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ( $x= 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$  et 1) montre que les performances catalytiques des catalyseurs de cette série augmentent rapidement avec la température de réaction pour atteindre à  $900^\circ\text{C}$  les 100% et 99% de conversion en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{CH}_4$  respectivement pour le catalyseur  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  avec des rendements en CO et en  $\text{H}_2$  égal à 92% et 93% respectivement.

L'étude de la stabilité des solides de la série 4 à  $800^\circ\text{C}$  a montré que l'ensemble des catalyseurs de cette série sont stables dans le temps et que l'activité catalytique augmente avec la substitution du calcium par le lanthane. Les résultats des tests catalytiques montrent que, la conversion du méthane et du  $\text{CO}_2$  pour les catalyseurs ( $x= 0.1, 0.5$  et  $0.9$ ) est pratiquement égale à celle prévisible de l'équilibre thermodynamique.

Le catalyseur  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  a montré la plus grande activité tout au long du test catalytique du reformage sec du méthane. Les conversions de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CH}_4$  sont égales à 97% et 98% respectivement. Les rendements en CO et  $\text{H}_2$  sont de 90% et 88% respectivement.

Nos résultats de la réactivité sont liés à la réductibilité des solides. Lors de l'étude par TPR, l'activité catalytique est d'autant plus grande que le taux de réduction de l'oxyde de nickel est grand.

L'étude de la stabilité du catalyseur  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  pendant 80h à  $800^\circ\text{C}$  a montré que ce solide est très stable. Cette grande stabilité est assimilée à la formation d'une structure hexaaluminate pure, très stable à haute température.

### Références bibliographiques

- [1] J.R. Rostrup - Nielsen et J.H. Bak- Hansen, J. Catal. , 38 (1993) 144.
- [2] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz , I. Rodriguez-Ramos, Appl. Catal. 170 (1998) 177.
- [3] S. C. Tsang, J. B. Claridge et M. L. H. Green, Catal. Today, 23(1995)3.

- [4] Z. Xu, M. Zhen, Y. Bi, K. Zhen; *Catal. Letters*, 64 (2000)157.
- [5] Z. Xu, M. Zhen, Y. Bi, K. Zhen; *Appl Catal A: General*, 198 (2000) 267.
- [6] Y. Liu, T. Cheng, D. Li, P. Jiang, J. Wang, W. Li, Y. Bi, K. Zhen, *Catal. Letters*, 85 (2003) 101.
- [7] Y. Liu, Z. Xu, D. Li, T. Cheng, G. Zhou, W. Li, Y. Bi, K. Zhen, *Kinet and Catal*, 43 (2002) 522.
- [8] T. H. Gardner, D. Shekhawat, D A. Berry, M.W. Smith E.L. Kugler, *Appl Catal A: General*, 323 (2007) 1.
- [9] K. Tomishige, Y. G. Chen et K. Fujimoto, *J. Catal.*, 181(1999)91.
- [10] H. Kim, S.J. Lee et K.S. Song ; *Korean. J.Chem. Eng* 24(3)(2007)477.
- [11] J.X. Wang, Y. Liu, T. Cheng, W.X. Li, Y.L. Bi, K. Zhen ; *Appl.Cata.A :General* 250(2003)13.
- [12] J. R. Rostrup-Nielsen, in: J. R. Anderson, M. Boudart (Eds), *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, Springer, Berlin, 1984, p.1.
- [13] Z. Xu, Y. Bi et K. Zhen ; *J of Natural Gas Chemistry* 12(2003)189.
- [14] S. Li, H. Liu, L. Yan, X. Wang ; *Catal.Communication* 8(2007)237.
- [15] J. Zheng, X. Ren, Y. Song ; *React.Kinet.Catal.Lett* 93(1)(2008)3.
- [16] M.V. Bukhtiyarova, A.S. Ivanova, L.M. Plyasova, G.S. Litvak, A.A. Budneva, E.A.
- [17] K. Zhang, G. Zhou, J. Li, K. Zhen, T. Cheng; *Catal. Lett* 130(2009)246.
- Paukshtis ; *React. Kinet. Catal. Lett* 93(2) (2008)375.
- [18] N.M. Rodriguez, *J. Mater. Res.* 8(1993) 3233
- [19] A. T. Ashcroft, K. A. Cheethan, M. L. H. Green, P. D. F. Vernon, *Science*. 352 (1991) 225.
- [20] N. R. Udengaard, J. B. Hansen, D. C. Hanson, J. A. Stal, *Oil and gas Journal*. 62 (1992) 9.
- [21] V. A. Tsipouriari, A. M. Efstathiou, Z. L. Zhang, X. E ; *Verykios, Catal. Today*. 21 (1994) 579.
- [22] H. M. Swan, V. C. H. Kroll, G. A. Martin, C. Mirodatos, *Catal. Today*. 21 (1994) 571.
- [23] T. Koerts, R. A. Van Santen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991) 1281.

**CARACTERISATION DES CATALYSEURS  
APRÈS TEST**

## I.Introduction

Les catalyseurs  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ , préparés par différents solvants,  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (A=La, Ca, Ba et Sr) et les catalyseurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ont été caractérisés après les tests catalytiques (RMC). Les techniques de caractérisation utilisées sont la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge et l'oxydation en température programmée (TPO). Cette étude a pour objectif de mettre en évidence l'évolution de la structure des systèmes catalytiques au cours du RMC et de répondre éventuellement à quelques interrogations quant à l'activité, la sélectivité et la stabilité des solides. La TPO, qui consiste à adsorber un flux d'oxygène contrôlé sur un catalyseur usé puis à effectuer une désorption en température programmée, permet de quantifier et d'identifier la nature du carbone formé au cours des tests. Il existe plusieurs types de dépôts de carbone : réversible et irréversible. Ce dernier constitue la cause principale de la dégradation des performances catalytiques des solides et leur désactivation au cours des réactions de reformage des hydrocarbures. La diffraction des rayons X nous permet de vérifier la stabilité de nos solides vis-à-vis de changement de phase et du frittage.

### I.1. Formation de carbone lors du reformage des hydrocarbures

Le principal problème des catalyseurs de reformage sec du méthane est la formation de carbone qui conduit à leur désactivation. L'inhibition de la croissance du carbone à la surface des solides est nécessaire pour éviter un empoisonnement des catalyseurs [1]. Les réactions suivantes peuvent conduire à la formation de carbone.



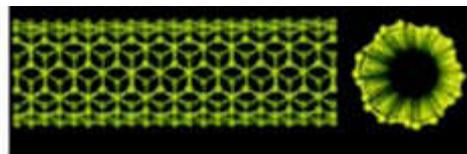
## I.2. Les différentes formes de carbone ou de coke

Les définitions de carbone et de coke sont reliées, par convention, à leur origine. Le carbone est le produit de la disproportionnation du CO alors que le coke est produit par la décomposition ou la condensation d'hydrocarbures à la surface des catalyseurs et est constitué d'hydrocarbures lourds polymérisés. Toutefois, les formes de coke peuvent aller d'hydrocarbures à masse moléculaire élevée à des carbones primaires, tels que le carbone graphite, en fonction des conditions dans lesquelles le coke a été formé.

Les différentes sortes de carbone et de coke formées à partir de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures ayant des morphologies et réactivités différentes sont formées comme suit : CO est dissocié sur le nickel métallique pour former  $C_\alpha$ , forme adsorbée de carbone atomique,  $C_\alpha$  peut alors se transformer en  $C_\beta$ , film polymérique de carbone. Les formes amorphes les plus réactives, formées à basse température ( $C_\alpha$  et  $C_\beta$ ) sont converties au cours du temps et à haute température en formes moins réactives, telles que les formes graphitiques [2].

Il faut aussi préciser que les différentes formes de carbone peuvent être à l'origine ou non de la perte d'activité catalytique. Par exemple, à basse température (<300–375°C), les films polymères condensés ou carbone- $\beta$  et, à haute température (>650°C), les films de carbone graphitique, encapsulent les surfaces métalliques des catalyseurs.

Dans la gamme de température intermédiaire comprise entre 375 et 650°C, des filaments de carbone sont formés. Les filaments sont couramment constitués de plans de graphites plus ou moins désordonnés formant des empilements coniques ou des tubes concentriques (Figure 1).

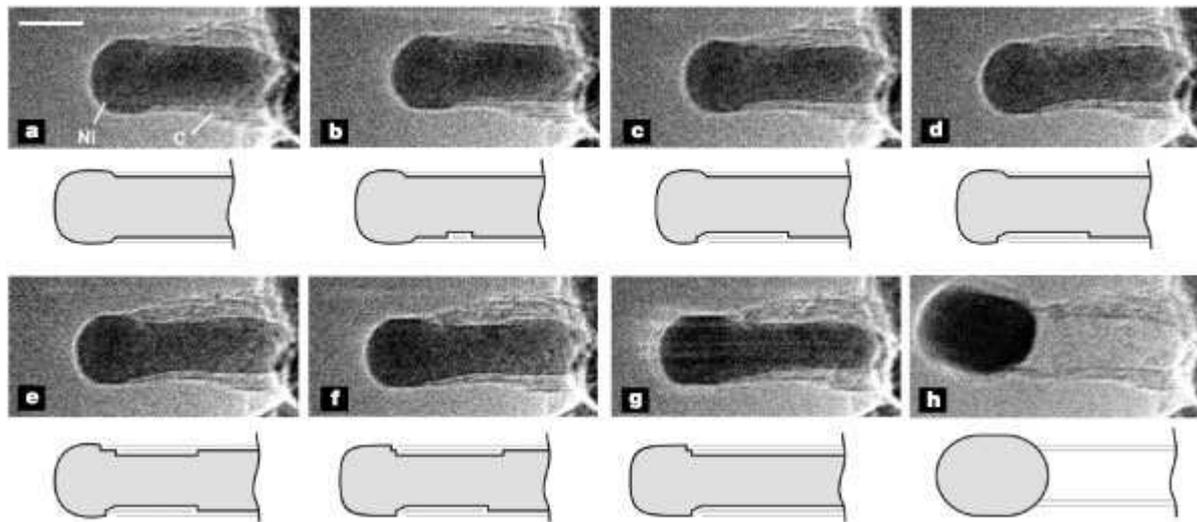


**Figure 1.** Illustration schématique de structure possible d'une monocouche de graphène.

Le diamètre des filaments est déterminé par le diamètre des particules catalytiques à partir desquelles ils croissent [3].

### I.3 Mécanisme de croissance des filaments de carbone

Le mécanisme de croissance catalytique des filaments de carbone n'était pas totalement connu jusqu'aux récents travaux de Helveg et al [4] sur l'étude, par microscopie à transmission *in situ*, de la formation de nanofibres de carbone lors de la décomposition du méthane sur des nanocristaux de Ni supportés. Les principales découvertes sur un scénario de croissance des filaments sont démontrées en Figure 2.



**Figure 2 :** Séquences d'image de croissance d'une nanofibre de carbone. Les images a à h illustrent le procédé d'élongation/contraction. Des dessins sont associés aux images afin de mieux localiser le bord des marches de Ni mono-atomique à l'interface C-Ni. Toutes les images sont obtenues avec une vitesse de 2 images par seconde. Barre d'échelle : 5 nm.

La forme initiale à l'équilibre se transforme en une forme beaucoup plus allongée.

L'élongation de la particule de Ni apparaît corrélée à une formation plus importante de feuillets de graphène à l'interface graphène-Ni avec des plans de base (002) orientés parallèlement à la surface du Ni. C'est pourquoi, la restructuration des nanoclusters de Ni aide à l'alignement des couches de graphène dans une structure tubulaire. L'élongation du nanocristal de Ni continue jusqu'à s'achever à un rapport de forme (longueur/largeur) de plus de 4, et avant de se contracter brusquement en une forme sphérique en moins de 0,5 s (Figure 4h). La contraction est attribuée au fait que l'augmentation d'énergie de surface du Ni ne peut pas être plus longtemps compensée par l'énergie acquise pendant la formation de la liaison entre la fibre graphitique et la surface du Ni. Le scénario élongation/contraction continue d'une manière périodique avec la croissance de la nanofibre tant que les couches de graphène

n'encapsulent pas complètement la particule de Ni et que celle-ci reste en contact direct avec la phase gazeuse.

Les images de MET haute résolution révèlent, de plus, que les marches monoatomiques sont présentes à la surface du Ni et qu'un feuillet de graphène termine chacune de ces marches. Ces Ni de bord de marche jouent un rôle clé dans la nucléation et la croissance des feuillets de graphène même à l'interface graphène-Ni. Entre une paire de tels bords de marche, une couche additionnelle de graphène croit, une marche de Ni se déplace vers l'extrémité du cluster de Ni et disparaît. Ce procédé implique clairement un transport d'atomes de carbone vers l'interface graphène-Ni et des atomes de Ni à partir de cette interface. Le flux d'atomes de Ni est dirigé vers la surface libre du Ni, produisant l'élongation observée.

Il a donc été suggéré que le transport de surface des atomes de C constitue l'étape limitante de la croissance des nanofibres. Précédemment, il avait été proposé que le transport du carbone puisse aussi se faire par le bulk des particules de Ni. Bien que l'on ne puisse pas exclure qu'un tel effet contribue à la croissance sous certaines conditions, ces résultats suggèrent qu'il n'est pas nécessaire d'inclure la diffusion de bulk pour obtenir un mécanisme cohérent. Dans la croissance continue des nanofibres de carbone, les couches de graphène subissent une nucléation et croissent préférentiellement à l'interface graphène-Ni. Les observations directes et les calculs DFT (density functional theory) ont démontré, que les bords de marche agissent comme centres de croissance principalement pour le graphène car le carbone est plus fortement lié à ces sites qu'à ceux des facettes très denses du Ni.

#### I. 4 Origine du carbone en reformage du méthane

L'origine du carbone lors du reformage du méthane pourrait être due, soit à la disproportionnation de CO (Eq. (2)), soit à la décomposition du méthane (Eq.(1)).

La disproportionnation du monoxyde de carbone est exothermique; inversement, la décomposition du méthane est endothermique. Reitmeier et al. [5] montrent, pour n'importe quelle réaction d'un mélange de H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> à l'équilibre thermodynamique, que le taux du dépôt de carbone graphique durant le reformage diminue à plus haute température, en accord avec les résultats reportées dans la littérature [6, 7]. Ce résultat suggère que la principale contribution au dépôt de carbone durant le reformage sec du méthane, est la disproportionnation du monoxyde de carbone. En effet, le carbone formé lors de cette réaction est souvent sous forme de filaments [8, 9]. Rodriguez [10], a rapporté que l'étape déterminant la vitesse de formation des filaments de carbone était la diffusion du

carbone à travers une particule métallique. La force d'entraînement de ce procédé de diffusion était considérée comme étant la chaleur générée par un procédé exothermique de surface, tel que la disproportionation du monoxyde de carbone. Ce raisonnement reste également valable si on considère que l'étape limitante est la diffusion du carbone à la surface, comme démontré par Helveg et al.[11]. Par ailleurs, Tsipouriari et al.[12] et Swaan et al. [13], ont mis en évidence que le carbone formé lors du reformage  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  provient à la fois du méthane et du dioxyde de carbone, suggérant que la décomposition du méthane n'est pas le mécanisme dominant dans la formation du carbone. D'autres études par d'autres chercheurs [9, 14, 15, 16], ont montré que le carbone provient de la décomposition du méthane durant la réaction de reformage du méthane par le  $\text{CO}_2$ . Deux types de carbone déposé peuvent être formés durant la réaction de reformage du méthane sur le catalyseur  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ . Le premier carbone est sous forme de carbide, instable et qui peut être éliminé par le  $\text{CO}_2$ . ce carbone (carbide) se transforme en carbone graphique inactif, ce type de carbone est prédominant pour ce type de catalyseur.

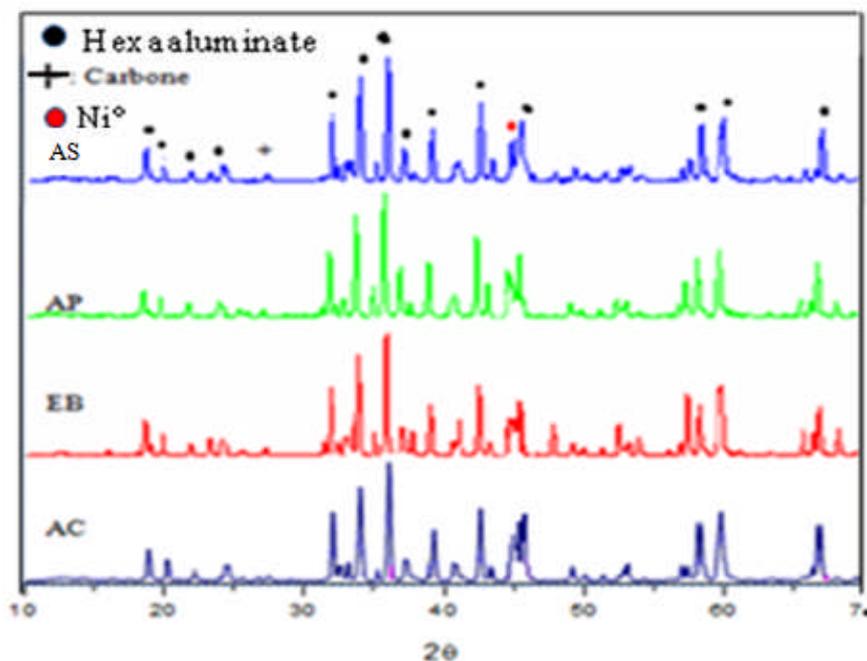
## II. Caractérisations des catalyseurs après réactions.

Dans cette étude, nous examinerons successivement les catalyseurs après RMC et tenterons d'établir des relations entre l'évolution de la structure du système catalytique et son activité.

### II.1. Analyse des catalyseurs par DRX après RMC.

Les figures (3, 4, 5) regroupe les diffractogrammes des catalyseurs  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ , préparés par différents solvants,  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (A=La, Ca, Ba et Sr) et des catalyseurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  enregistrés après 6 heures de réaction. Pour l'ensemble des solides nous avons observé un pic à environ  $44,4^\circ$  correspondant au nickel métallique  $\text{Ni}^\circ$  (111) légèrement décalé vers des angles de diffractions inférieurs par rapport à ceux obtenus après TPR (chapitre II), impliquant la dissolution de certaines espèces carbonées dans le cristallite  $\text{Ni}^\circ$ , pour former Ni-C ce qui est en accord avec les résultats de Slagtern et al [17].

## II.1.2 Influence de la méthode de préparation

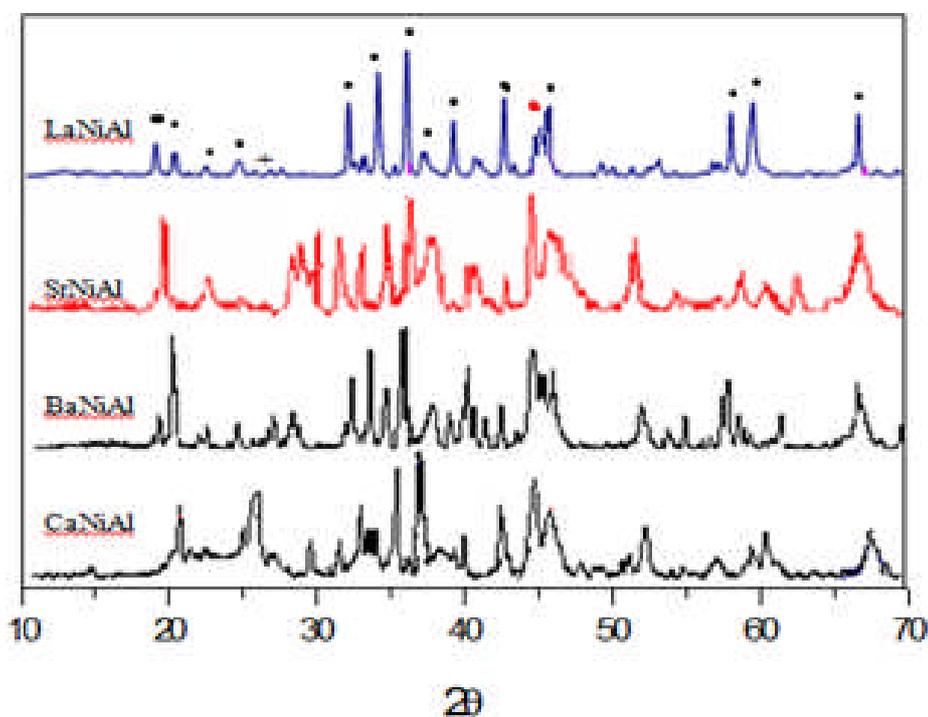


**Figure 3.** Spectres DRX des catalyseurs  $LaNiAl_{11}O_{19-\delta}$  préparé par différents solvants après 6h de réaction

La figure (3) montre, pour tous les catalyseurs  $LaNiAl_{11}O_{19-\delta}$  préparés par différentes méthodes et calcinés à  $1110^{\circ}C$ , la présence de la phase métallique  $Ni^{\circ}$ , cette phase est séparée de la structure hexaaluminate pour l'ensemble des solides de cette série. La phase hexaaluminate  $LaNiAl_{11}O_{19-\delta}$  est également présente avec l'absence de phase secondaire ; ceci indique que, durant le RMC, la réduction du nickel II en nickel 0 n'est pas totale et que seulement une partie est sous la forme métallique  $Ni^{\circ}$ . Il est également observé à la figure (3) que la quantité de nickel métallique formé diffère d'un solvant à un autre et que le catalyseur préparé par l'acide citrique présente le pic de  $Ni^{\circ}$  le plus intense donc le taux de  $Ni^{\circ}$  le plus élevé, ce résultat confirme celui de la TPR. Ceci montre que la force des interactions entre l'oxyde de nickel et le reste des éléments de la structure est influencée par la méthode de préparation. Plus cette force, est grande et plus la réductibilité du catalyseur est contrôlée, ce qui permet d'augmenter la dispersion de la phase active [10]. D'autre par, ce résultat explique que une réoxydation des solides catalytique est exclue ou négligeable durant la réaction du reformage du méthane par le  $CO_2$ . Il est également observé un faible pic à environ  $26^{\circ}$  correspondant au pic de carbone.

L'état du nickel dans la structure et la faible formation de carbone, explique la bonne stabilité des performances catalytiques des solides hexaaluminates (chapitre III). Pour l'ensemble des catalyseurs  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  préparés par différents solvants les spectres DRX avant réaction et après réaction sont similaires, la présence de la phase hexaaluminate et l'absence de phase secondaire confirme la grande stabilité de la phase hexaaluminate à haute température.

### II.1.3. Effet du cation miroir



**Figure 4.** Spectres DRX des catalyseurs  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  après 6h de réaction  
( $A=\text{La}$ , Ca, Ba et Sr)

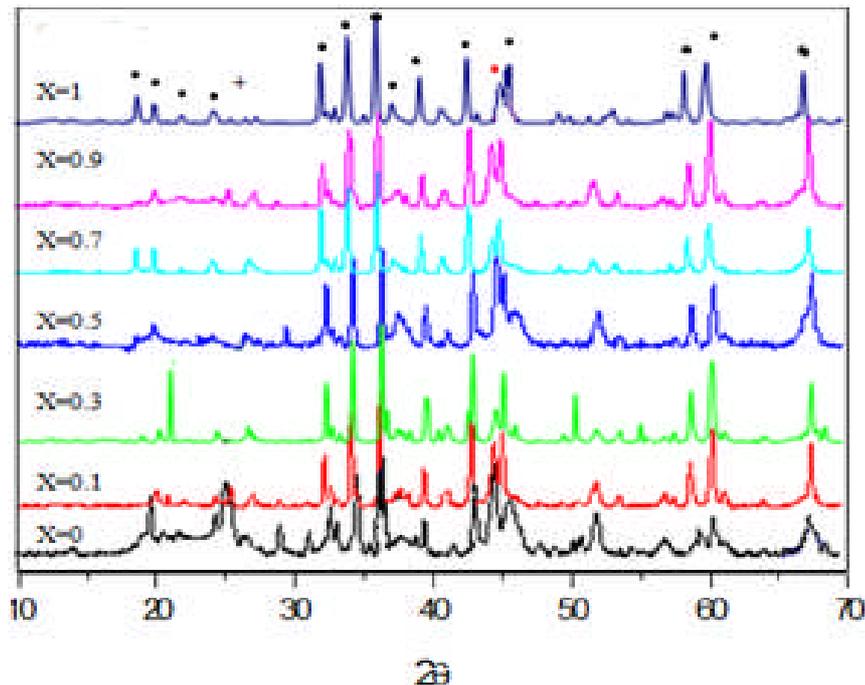
L'effet de la nature du cation miroir sur la stabilité de la structure hexaaluminate a été également étudié. Lorsque le cation miroir de valence +3 est remplacé par un alcalino-terreux de valence +2 (figure4) la structure cristalline des solides change après RMC avec une diminution des pics correspondant aux phases secondaires. Les pics caractérisant la phase hexaaluminate augmentent après RMC ce qui est expliqué par la formation de la structure au cours de la réaction et qui confirme la stabilité de la structure hexaaluminate. Le remplacement du cation miroir lanthane par un cation miroir alcalino-terreux est en faveur

d'une meilleure réduction du nickel, l'intensité du pic correspondant à la présence de la phase Ni<sup>0</sup> augmente. La quantité de nickel réduit après RMC pour les solides contenant un cation miroir alcalino-terreux peut être reliée à la basicité du cation miroir et au rayon ionique du cation miroir. Elle augmente avec l'augmentation du rayon ionique et la basicité du cation miroir. L'intensité du pic de carbone augmente également par le remplacement du lanthane par un alcalino-terreux Ca, Ba et Sr. Ceci explique la désactivation enregistrée par ces solides au cours de la réaction du reformage RMC. Pour les solides contenant un cation miroir alcalino-terreux l'intensité du pic correspondant au carbone augmente avec l'augmentation du rayon ionique et diminue avec la basicité du cation.

Z.Xu et al [18] ont étudié la réaction de reformage du méthane sur les catalyseurs ANiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub> (A=La, Ca, Ba et Sr). Ces chercheurs ont montré que la structure des solides catalytiques reste la même après réaction à 790°C pendant 18 heures et que seulement une partie de Ni<sup>2+</sup> qui se réduit. Par ailleurs, le frittage des particules de nickel et la désactivation due au dépôt de carbone sont exclus après 18h de test. Ces auteurs ont montré que le taux de carbone déposé augmente avec l'augmentation du rayon ionique en accord avec nos résultats de recherche.

#### **II.1.4. Effet du pourcentage du lanthane substitué Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19+δ</sub> (x= 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 et 1)**

La figure (5) illustre les spectres des rayons X des catalyseurs hexaaluminates Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19+δ</sub> (x= 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 et 1) après 6 heures de test catalytique.



**Figure 5.** Spectres DRX des catalyseurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  après 6h de réaction  
( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$  et 1) :

Pour tous les solides de cette série nous avons observé un pic à environ  $44,4^\circ$  caractéristique au nickel métallique Ni (111), cette phase est séparée de la structure hexaaluminate pour l'ensemble des solides de cette série. La présence de la phase hexaaluminate a été également enregistrée. Pour l'ensemble des solides les pics caractéristiques de la structure hexaaluminate des catalyseurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  restent inchangés après 6 heures de réaction par rapport à ceux obtenus après TPR (chapitre II). Pour le solide  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  nous avons remarqué une diminution des intensités des pics correspondant aux phases secondaires avec une augmentation des pics caractéristiques de la structure hexaaluminate ce qui est expliqué par la formation de la structure au cours de la réaction. La substitution du calcium par une partie de lanthane augmente la stabilité des solides catalytiques. Les solides contenant le lanthane présente une grande stabilité par rapport aux autres. Pour le solide  $\text{Ca}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19+\delta}$  nous avons observé une diminution de l'intensité de la phase métallique  $\text{Ni}^\circ$  par rapport au pic obtenu après TPR, cela peut être dû à la réoxydation de la phase métallique durant le test. Ce qui peut expliquer la faible réactivité catalytique par rapport aux autres solides. Un faible pic caractéristique au carbone a été observé à environ  $26^\circ$ . Le faible taux de carbone déposé peut être responsable de la stabilité des solides et par conséquent leur résistance au frittage.

## II.2. Analyse par thermodésorption programmée après adsorption de O<sub>2</sub> (TPO).

La TPO consiste à exposer l'échantillon à un flux gazeux contenant de l'O<sub>2</sub> dilué dans un gaz inerte tout en augmentant la température. La quantité de dépôt carboné qui s'oxyde est déduite de la quantification, par spectrométrie de masse, du CO<sub>2</sub> formé.

### II.2.1. Influence de la méthode de préparation

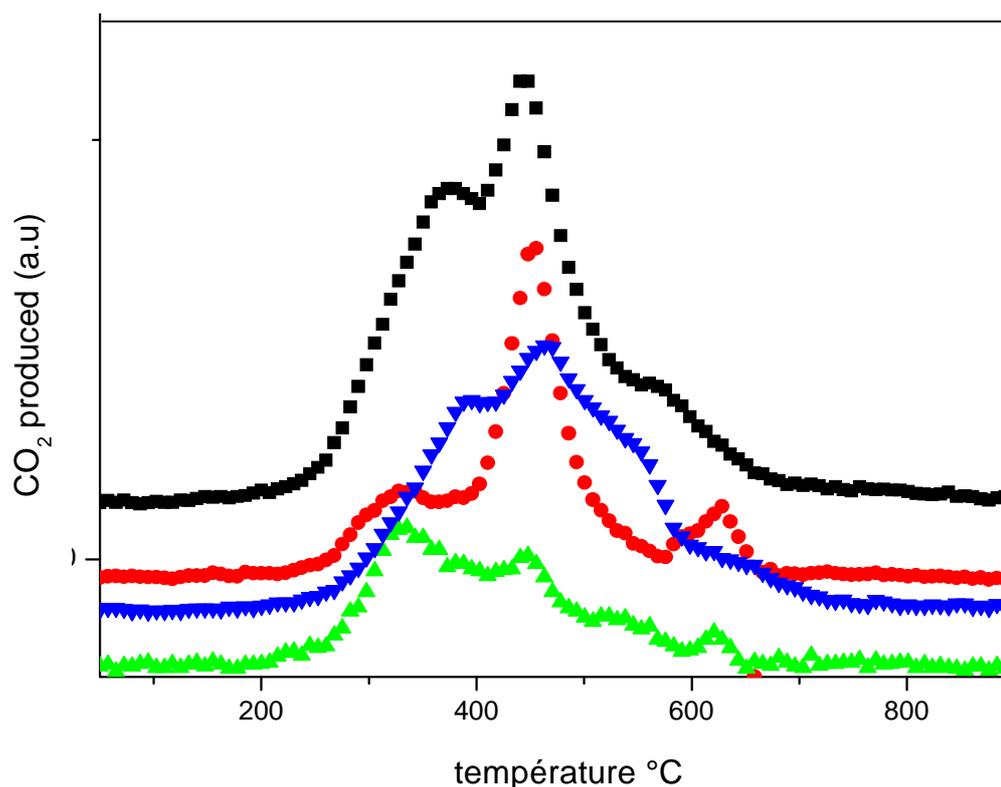
**Tableau1 : température d'oxydation et quantité de carbone déposé obtenu par TPO pour les solides préparés par différents solvants**

Echantillon	températures d'oxydation du carbone (°C)	carbone déposé(*). 10 <sup>5</sup>
LaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub> <b>AC</b>	370, 445, 565	1.60
LaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub> <b>EB</b>	332, 450, 622	1.20
LaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub> <b>AP</b>	330, 445, 522, 620	1.05
LaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub> <b>AS</b>	387, 456, 635	1.45

(\*): moles de carbone/moles de (CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>) converties.h.g<sub>catalyseur</sub>

Le dépôt de carbone, formé pendant la réaction de reformage du méthane, a été oxydé par thermooxydation programmée (TPO). La quantité de carbone déposée à la surface du solide est estimée à partir de la quantité de CO<sub>2</sub> désorbée au cours de la TPO et évaluée par spectrométrie de masse.

La figure (8) illustre l'influence de la méthode de préparation sur la formation du carbone en reformage sec du méthane.



**Figure 6. Profils TPO après RMC ( $T_c=1100^\circ\text{C}$ ,  $T_r=800^\circ\text{C}$  (6h), rapport  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1$ ).**  
 (■)  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  AC, (●)  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  EB, (▲)  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  AP, (▼)  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  AS.

Le solide préparé par la méthode citrique ( $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  AC) conduit à une formation de carbone la plus élevée comparée à celle obtenue sur les solides préparés par les autres méthodes ( $1.6 \cdot 10^{-5}$  moles de carbone/moles de  $(\text{CH}_4 + \text{CO}_2)$  converties.h.g<sub>catalyseur</sub> contre  $1 \cdot 10^{-5}$  moles de carbone/moles de  $(\text{CH}_4 + \text{CO}_2)$  converties.h.g<sub>catalyseur</sub> pour celui préparé par l'acide propionique (tableau 1)). Ce qui explique la différence dans leurs performances catalytiques ainsi que leurs stabilités. Ce qui pourrait être en relation avec la quantité et à la nature de coke formée au cours de la réaction.

J.Wang et al. [19] ont étudié la stabilité des catalyseurs  $\text{LaNi}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{11}\text{O}_{19+\delta}$  ( $1 \geq x \geq 0.4$ ) dans la réaction de reformage à sec du méthane. Ces auteurs ont montré que, pour le catalyseur  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Al}_{11}\text{O}_{19+\delta}$ , les fortes interactions entre l'oxyde de nickel et les autres constituants de la structure résultent de la grande dispersion du nickel et de la faible taille des particules de nickel formé après réduction, qui est bénéfique à la résistance au frittage et au dépôt de carbone. La quantité de carbone déposé dépend de deux facteurs principaux : (i) de la force des différentes interactions entre NiO et les autres éléments de la structure [19, 20] et (ii) de la présence d'éléments basiques. Dans le catalyseur préparé par la méthode citrique, les

interactions entre NiO et les autres éléments de la structure sont plus forte que celles des solides préparés par les autres solvants. Elles contrôlent la réduction du catalyseur et empêchent le frittage, principal responsable du dépôt de coke. Par ailleurs, la basicité de la surface, liée à la présence de sites basiques (lanthane), a un effet bénéfique sur la résistance à la formation du carbone en reformage à sec du méthane [21].

Les profils TPO figure (8) montrent en général quatre zones de formation de  $\text{CO}_2$  : 330-382°C, 439-452°C, 520-562°C et 620-687°C, attribuées à différents types de coke.

Swaan et al.[13] ont réalisé la TPO du catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> après 20h de reformage à sec du méthane et reporté, la présence de deux pics de CO<sub>2</sub> : le premier pic à basse température (350°C), de faible intensité et le deuxième, de forte intensité à 667°C. Ils concluent que le premier type de carbone formé à basse température souvent originaire des molécules de méthane, serait préférentiellement formé au premier stade du test catalytique. La formation de carbures de nickel de cœur est exclue. Ces auteurs considèrent toutefois la formation de carbure de surface provenant de l'adsorption dissociative du méthane. Pour preuve, les espèces de carbures de surface Ni<sub>3</sub>C sont généralement observées dans la chimie de CO/H<sub>2</sub> [14]. D'autre part, Yan Liu et al [9], ont réalisé la TPO du catalyseur LaNiAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> après décomposition de CH<sub>4</sub> et après reformage du méthane par CO<sub>2</sub> à différentes températures et ont montré, la présence de deux pics de températures : le premier à [450-600°C] et le deuxième à [650-950]. Ils montrent, que deux types de carbone peuvent être formés durant la réaction de reformage du méthane, celui à basse température sous forme carbure originaire du méthane, peut être éliminé durant le reformage par le CO<sub>2</sub> pour former le carbone graphite inactif et qui est la forme prédominante à haute température. La nature du carbone formé lors de la réaction de reformage du méthane par CO<sub>2</sub> à été également discuté par Z. Xu et al.[16] Deux types de carbone ont été formés durant cette réaction : le premier type est le carbure de carbone et le deuxième est le carbone graphique.

Sur la base des données de la littérature, nous pouvons attribuer les deux premières zones au coke contenant l'hydrogène (espèces CH<sub>x</sub>) et/ou au carbone de surface libre, la troisième au carbure de nickel NiC et la dernière, aux filaments de carbone difficiles à oxyder [22]. Pham-Huu et coll. [22] ont rapporté, lors d'une étude sur la réactivité des différents types de coke avec l'air, que l'oxydation des filaments de carbone a lieu en général vers 655°C.

Le carbone, formé sur les catalyseurs préparés par l'acide stéarique, propionique et eau bidistillé (pic à 620-655°C) pour lesquels nous avons observé une diminution de l'activité

catalytique (chapitre III), présent sous une structure de filaments, il constitue donc un poison pour les sites actifs en entraînant leur désactivation en bloquant les sites actifs. L'absence de ce type de carbone, sur le solide préparé par l'acide citrique explique la meilleure stabilité de ce solide. La différence entre les solides est due essentiellement à la formation de filaments de carbone. Elle explique la différence de stabilité observée pour ces catalyseurs lors du RMC. L'une des conditions importantes pour une bonne stabilité des performances catalytiques d'un solide est, probablement, l'absence de filaments de carbone. La détermination de la quantité totale du carbone ne serait pas suffisante pour nous renseigner sur la désactivation des catalyseurs, il est donc important de déterminer la qualité de carbone dominant dans le catalyseur.

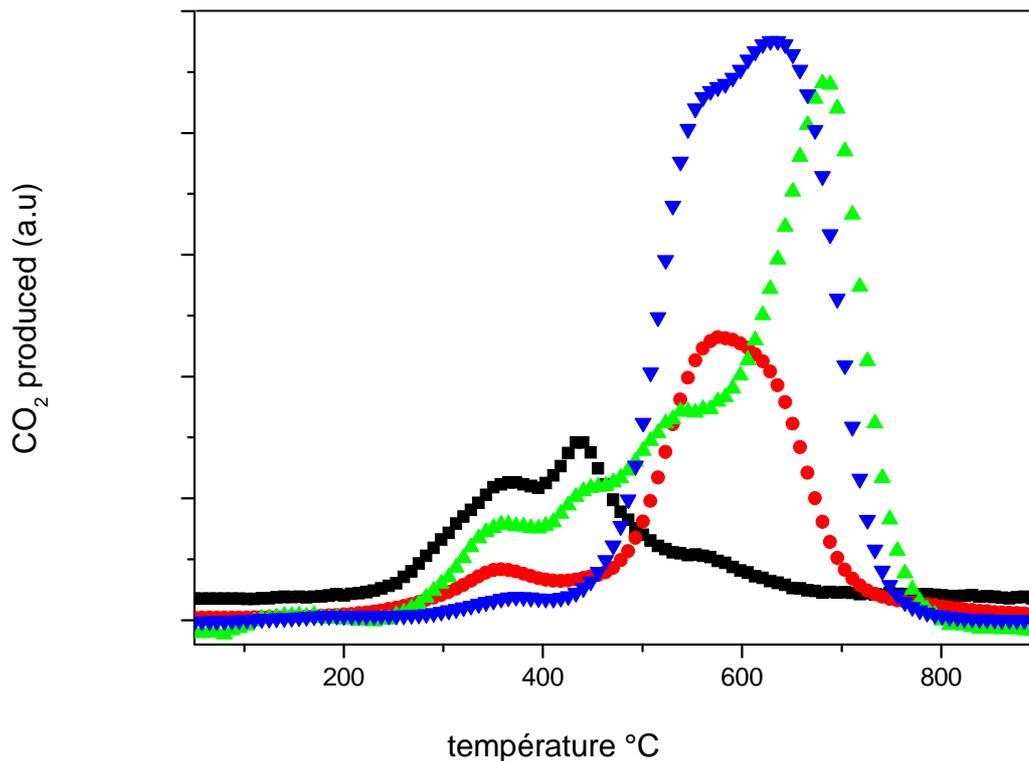
### II.2.2. Influence du cation miroir

**Tableau2 : température d'oxydation et quantité de carbone déposé obtenu par TPO pour les solides ANiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub> (A= La, Ca, Ba et Sr)**

Echantillon	températures d'oxydation du carbone (°C)	carbone déposé(*) .10 <sup>5</sup>
LaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	370, 445, 565	1.60
CaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	365, 558	1.80
BaNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	566, 635	4,25
SrNiAl <sub>11</sub> O <sub>19-δ</sub>	356, 439, 541, 687	3,91

(\*) : moles de carbone/moles de (CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>) converties.h.g<sub>catalyseur</sub>

Les profils TPO obtenu pour les catalyseurs ANiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub> (A= La, Ca, Ba et Sr) à 800°C sont présentés dans la Figure (9).



**Figure 7. Profils TPO après RMC ( $T_c=1100^\circ\text{C}$ ,  $T_r=800^\circ\text{C}$  (6h), rapport  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1$ ).  
 (■)  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ , (●)  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ , (▲)  $\text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ , (▼)  $\text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ .**

L'ensemble des catalyseurs de cette série montrent des performances catalytiques différentes avec une différence notable de stabilité qui peut être relié à la nature et la quantité de carbone déposé. Le solide contenant un cation miroir baryum ( $\text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ ) conduit à la formation de carbone la plus élevée comparée à celle obtenue sur le solide contenant un cation miroir lanthane ( $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ ) ( $4,25 \cdot 10^{-5}$ ) moles de carbone/moles de ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ) converties.h.g<sub>catalyseur</sub> pour le solide  $\text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  contre environ  $1,6 \cdot 10^{-5}$  moles de carbone/moles de ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ) converties.h.g<sub>catalyseur</sub> pour  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (tableau 2).

Les résultats du tableau (2) montrent que le taux de carbone déposé est plus élevé sur les solides contenant un cation miroir alcalino-terreux et augmente avec l'augmentation du rayon ionique de ces cations (chapitre II tableau (2)). Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par Z. Xu et al [23].

Les profils TPO des solides  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  présentés sur la figure (9) montrent la présence de quatre zones de température : 356-370, 439-445, 541-566, 635-687

Les solides contenant un cation miroir alcalino-terreux baryum et strontium ont enregistré la présence de pic de forte intensité à haute température 687°C pour le  $\text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  et 635°C pour  $\text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ , correspondant au carbone filament, qui constitue un poison des sites actifs, ce qui explique la chute de l'activité catalytique (chapitre III) par la diminution des sites actifs empoisonnés par le carbone. L'absence de ce type de carbone, sur le solide contenant un cation miroir calcium et lanthane explique leur meilleure stabilité. La différence entre la stabilité des solides est probablement due essentiellement à la formation de filaments de carbone.

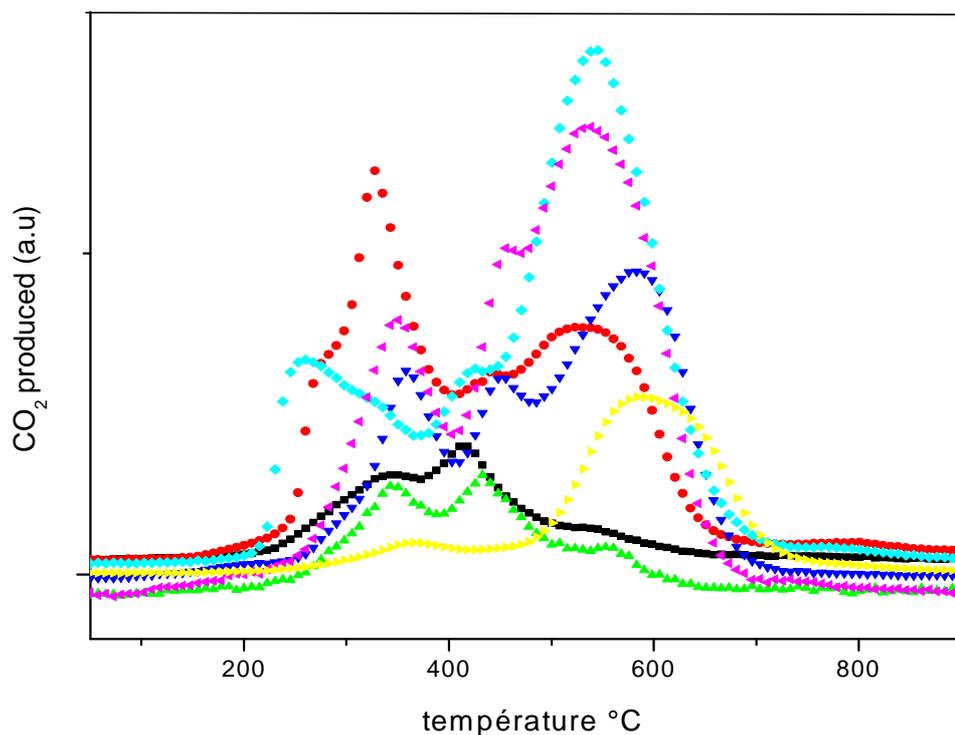
### II.2.3. Influence du pourcentage du lanthane substitué $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ (x= 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 et 1)

**Tableau3 : température d'oxydation et quantité de carbone déposé obtenu par TPO pour les solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$**

Echantillon	températures d'oxydation du carbone (°C)	carbone déposé(*). $10^5$
$\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	365, 588	1.86
$\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	350, 454, 540	4.05
$\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	331, 449, 568	4.08
$\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	358, 453, 585	3.60
$\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	356, 446, 566	1.47
$\text{Ca}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	330, 445, 540	3.96
$\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$	370, 445, 565	1.60

(\*) : moles de carbone/moles de  $(\text{CH}_4 + \text{CO}_2)$  converties.h.g<sub>catalyseur</sub>

Le tableau (3) illustre l'influence du pourcentage du lanthane substitué  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19+\delta}$  (x= 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 et 1) sur la formation de carbone en reformage du méthane par le  $\text{CO}_2$ . La masse de carbone formée pendant les 6h du test catalytique a été quantifiée et rapportée à la masse du catalyseur analysé.



**Figure 8.** Profils TPO après RMC ( $T_c=1100^\circ\text{C}$ ,  $T_r=800^\circ\text{C}$  (6h), rapport  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1$ ).  
 (▲)  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ , (◀)  $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ , (◆)  $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ , (▼)  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ ,  
 (▲)  $\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ , (●)  $\text{Ca}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ , (■)  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$

L'ensemble des catalyseurs substitués présentent des profils TPO différents figure (6) avec une différence dans la quantité de carbone formé.

D'après Ces résultats et les résultats du chapitre III, nous avons constaté qu'une grande conversion en  $\text{CH}_4$  et en  $\text{CO}_2$  avec un faible rendement en  $\text{CO}$  peut être reliée à la formation de carbone, et suggère que le dépôt de carbone soit préférentiellement issu de  $\text{CO}$ .

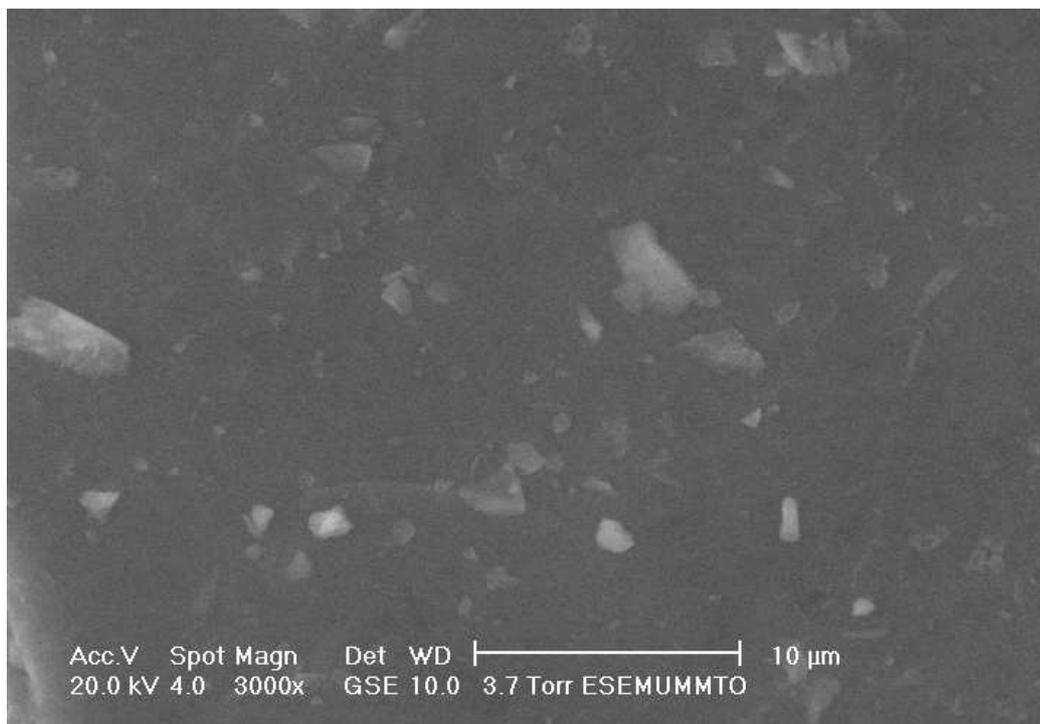
La différence enregistrée entre la quantité de carbone déposé pour les catalyseurs substitués peut être expliquée par une différence des interactions entre l'oxyde de nickel et le reste des éléments de la structure. Il est reporté dans la littérature [20, 24] que la présence de  $\text{NiO}$  en faible interaction dans la structure favorise la formation du coke. Dans notre cas nous avons confirmé que dans le solide  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$  l'oxyde de nickel est en forte interaction avec le support, ces fortes interaction inhibent la formation du carbone à la surface du catalyseur et empêchent sa désactivation.

La figure (8) montre la présence de trois pics d'oxydation situé à  $330\text{-}370^\circ\text{C}$ ,  $445\text{-}454^\circ\text{C}$  et  $540\text{-}588^\circ\text{C}$  pour les solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19.8}$ . Ces pics peuvent être attribués au

carbone de surface libre et au carbure de nickel NiC. L'absence de pic correspondant au carbone filament pour les solides de cette série explique leur grande stabilité et leur grande résistance au coke. Le pic de grande intensité enregistré pour le solide contenant un cation miroir calcium se situe dans une zone de température plus élevée que celui de grande intensité obtenu pour le catalyseur contenant le lanthane. La substitution du lanthane par le calcium diminue l'intensité du pic à haute température et augmente l'intensité du pic situé à faible température, ce résultat montre que la nature et la quantité du carbone sont influencées par la nature du cation miroir et son pourcentage dans le solide catalytique. La formation de carbure de nickel est favorisée pour les solides contenant le calcium. Nos résultats sont en contradiction avec ceux obtenus par J. Li et al [25] qui ont montré que le carbone filament se forme facilement sur le catalyseur  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ .

### II.3. Analyse par microscopie électronique à balayage

D'après la littérature [26], [27] les catalyseurs de réaction de reformage à sec du méthane peuvent se désactiver soit: par la formation de carbone ou bien par le frittage des particules métalliques. Afin de mettre en évidence la présence ou l'absence de carbone inactif et le deuxième phénomène de désactivation «frittage», des observations par MEB ont été réalisées pour le solide  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  vieillit sous un flux réactionnel ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ) pendant 80h.



**Figure 9.** Photographies MEB des catalyseurs  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  après 80h de RMC

La figure 9 enregistrée après 80 heures de test en RMC, comparée à la figure 12 du chapitre II obtenue avant le test, montre une évolution de la morphologie du catalyseur  $\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19,8}$  au cours de la réaction. Après RMC, on note une certaine homogénéité de la surface avec des grains semblables, plus au moins ordonnés. Avec de petites particules bien dispersées, et la formation d'agrégats n'est pas observée. Pour de faible grossissement d'image, des particules métalliques de nickel ont été détectées. Ces particules sont de faibles tailles. Ces particules subissent moins de frittage, donc elles sont moins enclines à former des dépôts carbonés.

La formation de carbone, sous forme de filaments, n'est pas détectée sur ce catalyseur, ce qui justifie la stabilité de ses performances observées pendant toute la durée du test (chapitre III figure 17). Nos résultats sont en accord avec ceux de notre analyse TPO et DRX rapportée ci-dessus.

### III. Conclusion

◀ L'analyse par diffraction des rayons X a montré la présence de la phase hexaaluminate pour tous les systèmes après 6 heures de réaction de reformage sec du méthane à 800°C. Pour les catalyseurs contenant un cation alcalino-terreux les phases secondaires ont tendance à diminuer après test, ce qui explique la grande stabilité de la structure hexaaluminate par rapport aux autres phases. La phase métallique  $\text{Ni}^0$  est observée après réaction de reformage.

◀ Une alternative possible pour augmenter la stabilité catalytique en RMC des solides contenant du calcium était la substitution par une partie du lanthane. Celle-ci avait pour objectif de limiter le frittage de la phase métallique  $\text{Ni}^0$  en contrôlant la réduction de l'oxyde de nickel par formation d'une structure hexaaluminate pure. L'apport du lanthane, sur l'activité et la stabilité du catalyseur  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19,8}$  est bénéfique.

◀ La formation de carbone est observée pour tous les systèmes hexaaluminates. La quantité de carbone formée et mesurée par analyse TPO après 6h de réaction est négligeable (de l'ordre de  $10^{-5}$  moles de carbone/moles de  $(\text{CH}_4 + \text{CO}_2)$  converties.h.g<sub>catalyseur</sub>). Elle dépend du solvant et la nature du cation miroir. La quantité de carbone formée est plus importante pour les systèmes où l'oxyde de nickel est en faible interaction avec le support.

◀ L'analyse du carbone par TPO a permis de mettre en évidence la présence d'au moins 3 types de carbone

◀ La désactivation des catalyseurs de reformage ne dépend pas uniquement de la quantité de carbone déposé mais elle est également reliée à la nature du carbone déposé. Pour le catalyseur, ayant montré une perte d'activité au cours du RMC, l'analyse TPO a montré clairement que la formation de carbone filamenteux est la cause principale de la désactivation des catalyseurs. Par contre le carbone à basse température serait une forme de carbone actif qui jouerait le rôle d'intermédiaire réactionnel dans la formation du gaz de synthèse sur le catalyseur  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-8}$

◀ L'analyse par microscopie électronique à balayage a permis de confirmer l'absence de filament de carbone après 80 de test catalytique.

### Références bibliographiques

- [1] J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Nørskov, *Adv. Catal.* 47 (2002) 65.
- [2] C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A*, 212 (2001) 17.
- [3] R.T.K. Baker, P.S. Harris, R. Thomas, R. Waite, *J. Catal.* 30 (1976) 86.
- [4] S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P.L. Hansen, B.S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, *Nature* 427 (2004) 462.
- [5] R.E. Reitmeier, K. Atwood, H.A. Bennet, H.M. Baugh, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 620.
- [6] J.T. Richardson, S.A. Priyatadar, *Appl. Catal.* 61 (1990) 293.
- [7] Z.L. Zhang, X.E. Verykios, *Catal. Today* 21 (1993) 589.
- [8] J.R. Rostrup-Nielsen, J.H.B. Hansen, *J. Catal.* 144 (1993) 38.
- [9] Y. Liu, Z. Xu, T. Cheng, G. Zhou, J. Wang, W. Li, Y. Bi, K. Zhen ; *Kinet and Catal.* 43(4) (2002)522.
- [10] N.M. Rodriguez, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 3233.
- [11] S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P.L. Hansen, B.S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, *Nature* 427 (2004) 462.
- [12] V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, Z.L. Zhang, X.E. Verykios, *Catal. Today* 21 (1992) 417.
- [13] H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos, *Catal. Today* 21 (1994) 571.
- [14] C.H. Burtholomew, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 24 (1982) 67.

- [15] D.L. Timm, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 16 (1982) 155.
- [16] Z. Xu, S. Jia, L. Zhao, Y. Ren, Y. Liu, Y. Bi et K. Zhen ; *J of Natural Gas Chemistry* 9 (1)(2000)132.
- [17] A. Slagtern, U. Olsbye, R. Blom, I.M. Dahl and H. Fjellvag, *Appl. Catal. A* 145 (1996) 375.
- [18] Z.Xu, M. Zhen, Y. Bi, K. Zhen; *Catal.Letters*, 64 (2000)157.
- [19] J. Wang, D. Meng, X.Wu, J. Hong, D. An et K. Zhen; *React.Kinet.Catal.Lett* 96(1)(2009)65.
- [20] Y.Liu, T. Cheng, D. Li, P. Jian, J. Wang, W. Li, Y. Bi et K. Zhen; *Ctal.Lett* 85(2003)101.
- [21] M.V. Bukhtiyarova, A.S. Ivanova, L.M. Plyasova, G.S. Litvak, A.A. Budneva, E.A. Paukshtis ; *React. Kinet. Catal. Lett* 93(2) (2008)375.
- [22] C. Pham-Huu, N. Keller, V. V. Roddatis, G. Mestl, R. Schlogl, M. J. Ledoux, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4(2002)514.
- [23] Z. Xu, M. Zhen, Y. Bi et K. Zhen ; *Catal.Lett* 64(2000)157.
- [24] W. Chu\*, W. Yang, L. Lin; *Appl. Catal. A: General* 235 (2002) 39.
- [25] Jing Li , Dong Wang , Guangdong Zhou, Yingxue Xue , Chao Li , and Tiexin Cheng, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (19)(2011)10955.
- [26] J. Roggenbuck, G. Koch, M. Tiemann, *Chem. Mater*, 18 (2006) 4151.
- [27] F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun*, 9 (2003) 2136.



**CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

Ce présent travail se rapporte à l'étude de catalyseurs hexaaluminates  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (préparé avec différents solvants),  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (A=La, Ca, Ba et Sr),  $\text{Ca}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (A= La, Ba et Sr) et  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 et 1) et à leur activité catalytique Dans la réactions de reformage du méthane par  $\text{CO}_2$ . Cette étude nous a permis de développer des conditions de préparation, de prétraitement et de réaction.

Les catalyseurs ont été préparés par la méthode pseudo sol-gel. L'étude de l'influence du solvant et du cation miroir nous a permis de développer des conditions de préparation adéquates pour la formation d'une structure hexaaluminate pure. Les solides obtenus ont été caractérisés (avant réaction et après réaction) par de nombreuses techniques physico-chimiques d'analyse : BET, XPS, MEB-EDX, DRX, FTIR, TPR, puis testés dans le reformage du méthane en fonction de nombreux paramètres tels que: la méthode de préparation, la composition du système catalytique et les conditions de réaction (température de réaction).

1. Les analyses texturales et structurales, effectuées sur l'ensemble des catalyseurs hexaaluminates substitués avant test catalytique, ont conduit aux principales observations suivantes :

- De faibles surfaces spécifiques ont été obtenues, celles ci dépendent de la nature du cation miroir.
- Les analyses DRX ont montré, pour l'ensemble des catalyseurs, la formation de la phase hexaaluminate  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  à la température de calcination  $1100^\circ\text{C}$ . Celle-ci est complète pour les solides contenant un cation miroir lanthane. Après un traitement réducteur, les catalyseurs présentent tous un signal correspondant à la phase métallique Ni situé à environ  $2\theta=44.5^\circ$  en plus de la phase hexaaluminate.
- La formation de la structure hexaaluminate à été confirmée par analyse spectroscopie infrarouge FTIR et cala par la présence de bandes de vibrations caractéristiques.
- La technique MEB-EDX a permis de confirmer la formation de la phase hexa aluminate par observation d'une morphologie plane pour l'ensemble des solides.

- L'analyse TPR a montré que pour tous les catalyseurs, la température de réduction est très élevée en raison de la bonne incorporation de Ni dans les sites de la structure. La réductibilité augmente avec l'augmentation du rayon ionique pour les solides contenant un cation miroir alcalino-terreux. La quantité de nickel métallique, estimée par TPR, montre une meilleure réductibilité du catalyseur  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ .
- L'analyse XPS nous a permis de déterminer le degré d'oxydation des différents constituants du solide hexaaluminate. La composition du nickel à la surface est faible comparée à la composition théorique.

2. Les mesures d'activité en RMC ont été réalisées sur l'ensemble des catalyseurs :  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (différents solvants),  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (A=La, Ca, Ba et Sr,),  $\text{Ca}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (A= La, Ba et Sr) et  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 et 1. Les conclusions principale sont les suivantes :

Les performances catalytiques changent avec la méthode de préparation et la nature du solvant utilisé.

- Le catalyseur hexaaluminate  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  préparé par la méthode citrique est relativement stable dans le temps. Ce catalyseur a montré une meilleure activité catalytique par rapport aux autres catalyseurs, soit une conversion en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{CH}_4$  égales à 78 et 87% respectivement avec des rendements en CO et  $\text{H}_2$  de 75 et 70% respectivement. Le catalyseur préparé par l'acide stéarique présente la plus faible activité catalytique, soit des conversions en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{CH}_4$  de 41% et 38% avec des rendements en CO et  $\text{H}_2$  de 78% et 51% respectivement. Cette différence, entre les propriétés catalytiques des solides est liée au pourcentage de Ni réduit après TPR. L'activité catalytique augmente avec l'augmentation du pourcentage du nickel réduit  $\text{Ni}^0$ .
- L'étude de la série 2 a montré d'après les résultats obtenus lors du reformage à sec du méthane que le cation miroir joue un rôle important sur la réactivité des catalyseurs hexaaluminates  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  (A=La, Ca, Ba, Sr) .

Le catalyseur  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  présente une activité assez élevée en méthane et en dioxyde de carbone et est égale à 84% et 90% respectivement. Ce même catalyseur présente une sélectivité élevée en hydrogène 82 % en monoxyde de carbone 87%. L'ordre de réactivité suivant a été trouvé :  $\text{CaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta} > \text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta} > \text{BaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta} > \text{SrNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ .

D'après les nos résultats, l'activité catalytique est attribuée au rayon ionique des alcalino-terreux et à la réductibilité (TPR) du nickel dans la phase hexaaluminate.

- L'étude de l'effet de la substitution de Ca par Ba, Sr et La (catalyseur  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$ ) montre que le catalyseur substitué par le lanthane ( $x=0.3$ ) présente une stabilité meilleure tout le long du test catalytique, La conversion du méthane et de  $\text{CO}_2$  est de 91 et 87% respectivement avec un rendement en CO et en  $\text{H}_2$  égal à 87 et 83% respectivement.

- L'étude de la série de catalyseur  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ( $x= 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$  et 1) montre que les performances catalytiques des catalyseurs de cette série augmentent rapidement avec la température de réaction pour atteindre à  $900^\circ\text{C}$  les 100% et 99% de conversion en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{CH}_4$  respectivement pour le catalyseur  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  avec des rendements en CO et en  $\text{H}_2$  égal à 92% et 93% respectivement.

L'étude de la stabilité des solides de cette série à  $800^\circ\text{C}$  a montré que l'ensemble des catalyseurs sont stables dans le temps et que l'activité catalytique augmente avec la substitution du calcium par le lanthane.

Le catalyseur  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  a montré la plus grande activité catalytique tout au long du test catalytique du reformage sec du méthane. Les conversions de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CH}_4$  sont égales à 97% et 98% respectivement. Les rendements en CO et  $\text{H}_2$  sont de 90% et 88% respectivement. Les résultats de la réactivité sont liés à la réductibilité des solides. L'activité catalytique est d'autant plus grande que le taux de réduction de l'oxyde de nickel est grand.

- L'étude de la stabilité du catalyseur  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  pendant 80h à  $800^\circ\text{C}$  a montré que ce solide est très stable. Cette grande stabilité est assimilée à la formation d'une structure hexaaluminate pure, très stable à haute température.

**3.** Les analyses des solides après le RMC nous ont permis de répondre à quelques interrogations sur le comportement catalytique des solides.

- L'analyse par diffraction des rayons X a montré la présence de la phase hexaaluminate pour tous les systèmes après 6 heures de réaction de reformage à sec du méthane à  $800^\circ\text{C}$ . Ce résultat montre la grande stabilité de la structure hexaaluminate. La phase métallique  $\text{Ni}^0$  est observée après réaction de reformage.

- Une alternative possible pour augmenter la stabilité catalytique en RMC des solides contenant du calcium était la substitution par une partie du lanthane. Celle-ci avait pour objectif de limiter le frittage de la phase métallique Ni<sup>0</sup> en contrôlant la réduction de l'oxyde de nickel par formation d'une structure hexaaluminate pure. L'apport du lanthane, sur l'activité et la stabilité du catalyseur Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub> est bénéfique.
- La formation de carbone est observée pour tous les systèmes hexaaluminates. La quantité de carbone formée et mesurée par analyse TPO après 6h de réaction est négligeable (de l'ordre de 10<sup>-5</sup> moles de carbone/moles de (CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>) converties.h.g<sub>catalyseur</sub>). Elle dépend du solvant et la nature du cation miroir. La quantité de carbone formée est plus importante pour les systèmes où l'oxyde de nickel est en faible interaction avec le support.
- L'analyse du carbone par TPO a permis de mettre en évidence la présence d'au moins 3 types de carbone
- La désactivation des catalyseurs de reformage ne dépend pas uniquement de la quantité de carbone déposée mais elle est également reliée à la nature du carbone déposé. Pour le catalyseur, ayant montré une perte d'activité au cours du RMC, l'analyse TPO a montré clairement que la formation de carbone filamenteux est la cause principale de la désactivation des catalyseurs. Par contre le carbone à basse température jouerait le rôle d'intermédiaire réactionnel dans la formation de gaz de synthèse.
- L'analyse par microscopie électronique à balayage a permis de confirmer l'absence de filament de carbone après 80 heures de test catalytique sur le catalyseur Ca<sub>0,5</sub>La<sub>0,5</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>

### Perspectives.

Pour une meilleure compréhension des performances des systèmes catalytiques Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>, des suites seront données à cette étude :

- L'effet de la substitution de La par un autre alcalino-terreux ou lanthanide La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>NiAl<sub>11</sub>O<sub>19δ</sub> (A=Mg, Ba, Sr, Ce) sur les performances catalytiques de ces solides en reformage du méthane.

- L'influence du pourcentage de Ni dans la composition catalytique sur la réactivité et la stabilité de ces catalyseurs en reformage du méthane.
- L'étude de ces catalyseurs dans la réaction d'oxydation partielle du méthane et le vaporéformage du méthane.
- Des caractérisations in-situ des solides après tests (si les moyens le permettent).



**ANNEXE**

## I. Introduction.

L'interprétation des performances catalytiques et le schéma du mécanisme de l'acte catalytique, nécessitent une bonne connaissance des propriétés physico-chimique des solides avant réaction et après réaction.

Dans ce chapitre, nous avons donné tous les produits utilisés, ainsi qu'un descriptif des techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos systèmes catalytiques et un descriptif de l'appareillage des tests catalytiques. Nous présenterons les spécificités de chaque technique et les conditions utilisées.

## II. Produits utilisés.

Produits	Formule	Marque
Nitrate de nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	RIEDEL-DEHAEN
Nitrate de lanthane	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	ALDRICH
Nitrate de calcium	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	RIEDEL-DEHAEN
Nitrate de baryum	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	FLUKA
Nitrate de strontium	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	FLUKA
Nitrate d'aluminium	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	RIEDEL-DEHAEN
Acide citrique		
Acide propionique		
Acide stéarique		

## III. Techniques de caractérisation

### III.1 Mesure de la surface spécifique (BET)

Vue la très faible surface spécifique (pas de porosité) des solides utilisés nous avons limité l'utilisation de cette technique seulement à la mesure de surface spécifique.

#### III.1.1. Principe.

La mesure de la surface spécifique est réalisée par adsorption-désorption d'azote à  $-196^\circ\text{C}$  selon la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T)[1]. Le principe de cette méthode est basé sur l'adsorption physique d'un gaz ( $\text{N}_2$ ) par un solide avec une augmentation progressive de la pression d'azote en isotherme jusqu'à la pression de saturation,

suivie par une désorption. La détermination du volume d'azote adsorbé nécessaire pour former une mono-couche permet de calculer l'aire spécifique de ce solide.

Cette adsorption est régie par la loi :

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{V_0 \times C} + \frac{(C - 1) \times P}{V_0 \times C \times P_0}$$

V : Volume du gaz adsorbé à la pression d'équilibre P.

$V_0$  : Volume du gaz adsorbé pour former une couche monomoléculaire.

C : Constante qui dépend de la chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

P : Pression d'adsorption à l'équilibre.

$P_0$  : Pression de vapeur saturante de l'adsorbât à la température de l'expérience.

La linéarité de la droite obtenue en portant  $\frac{P/P_0}{V(P/P_0)}$  est respectée lorsque :

$$0,05 < P/P_0 < 0,35$$

La pente de la droite  $\beta = (C - 1) / V_0 C$  permet de calculer  $V_0$ , pour le cas de  $N_2$ , C est très grand devant 1 donc la pente  $\beta = 1 / V_0$ .

L'aire spécifique (S) par gramme de catalyseur est donnée par la relation suivante.

$$S = \sigma N V_0 / 22414$$

$\sigma$  : l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée ( $016,2 \text{ \AA}^2$  pour  $N_2$  à  $-196^\circ\text{C}$ ).

N : nombre d'avogadro

S : Surface spécifique exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$

M : masse molaire de l'zote.

$V_0$ : Volume du gaz adsorbé pour former une couche monomoléculaire, exprimé en  $\text{cm}^3/\text{g}$

$22414 \text{ cm}^3$ : volume molaire dans les conditions normales de température et de pression ( $0^\circ\text{C}$  et  $1\text{atm}$ ).

Nous avons utilisé un porosimètre Coulter SA 3100 qui nous a permis d'obtenir de manière automatisée les isothermes d'adsorption à  $77 \text{ K}$ . Les échantillons subissent un dégazage d'une heure à la température de  $200^\circ\text{C}$  sous flux avant de démarrer les mesures d'adsorption.

## III.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

### III.2.1. Principe.

Cette technique consiste à irradier l'échantillon (sous forme de poudre) par un faisceau de rayon X monochromatique produit par une anticathode à numéro atomique moyen. L'interaction de ce rayonnement avec la matière est responsable de la diffraction des rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  égale à celle du faisceau incident.

La connaissance de  $\lambda$  et l'angle de diffraction de rayon X ( $2\theta$ ), permet de déterminer les distances inter réticulaires ( $d_{hkl}$ ) par la loi de Bragg. Celles-ci nous permettent à leur tour de remonter à la nature et à la structure du solide grâce à un fichier de référence JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) et à un fichier ASTM (American Society for Testing Material).

Un cristal ne peut diffracter de rayons X que si la loi ci dessous est satisfaite :

Avec :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

n : nombre entier.

$\lambda$  : longueur du faisceau incident (Å°).

$d_{hkl}$  : distance interreticulaire.  $2\theta$  : angle de diffraction.

hkl : indice de Miller.

### III.2.2. Programme d'analyse utilisé

L'analyse de diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à poudre Siemens de type D5000, utilisant un rayonnement X monochromatique assuré par une anticathode de cuivre (raie  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) ou de cobalt (raie  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$ ).

Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés selon le programme suivant:

- angle de balayage :  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$
- pas en  $2\theta$  :  $0,05^\circ$
- temps de pose : 6s

### 3.1.2 Détermination de la taille des particules

Pour une orientation statistique des cristallites, la taille moyenne des particules est donnée par la relation de Debye Scherrer [2d].

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\varepsilon \cos \theta}$$

Avec :

$\theta$  : Angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian).

$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_m^2 - \varepsilon_0^2}$  : Elargissement à mi-hauteur des raies de diffraction,  $\varepsilon_0$  étant la largeur instrumentale (profil de raie obtenue par diffraction d'un solide infini et sans défauts) et  $\varepsilon_m$  l'élargissement angulaire.

$k$  : Constante de Scherrer (= 0,9 lorsque la largeur mesurée est à mi-hauteur du pic de diffraction).

## III.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage donne accès à différentes informations texturales, à savoir, la taille des particules, la forme et l'arrangement dans l'espace des grains de solide catalytique, etc [2chapIIImagister]. Dans l'étude de catalyseurs monophasiques, cette technique permet de contrôler l'homogénéité des préparations étudiées et d'évaluer la fréquence et la répartition des différents facteurs morphologiques à l'échelle microscopique.

### III.3.1. Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplé au MEB

La microanalyse X (EDX) couplée au MEB permet une analyse élémentaire, par détection des raies caractéristiques X des éléments en présence. Elle permet des analyses

ponctuelles avec une résolution spatiale de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$ . Elle est qualitative et quantitative (de manière relative).

Les analyses par MEB de nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental numérique type ESEM-XL30, marque PHILIPS, muni d'un filament en tungstène associé un spectromètre des rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

### III.4. Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS).

La spectrométrie photoélectronique X, ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (en anglais, *X-Ray photoelectron spectrometry* : XPS) est une méthode physique d'analyse chimique. Cette méthode permet de déterminer l'état d'oxydation des différents éléments, la composition chimique et la concentration relative des différents composants de l'échantillon dans les couches superficielles ( $5\text{-}50\text{\AA}$ ).

#### III.4.1. Principe

L'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. L'énergie cinétique  $E_c$  de ces photoélectrons est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée.

Chaque photon X incident a la même énergie  $h \cdot \nu$  (1 à 2 KeV), puisque le faisceau est monochromatique ( $h$  étant la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de l'onde lumineuse incidente). Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison,  $E_L$  ; le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique.

Le spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et l'on peut déterminer l'énergie de liaison correspondant à chaque pic par la relation d'Einstein :

$$E_L = h \cdot \nu - E_c$$

$E_L$  = Énergie de liaison [J]

$E_c$  = Énergie cinétique électronique [J]

$h$  = Constante de Planck [J s] ( $\sim 6,626\ 0\ 755 \times 10^{-34}$ )

$\nu$  = Fréquence de radiation [ $s^{-1}$ ]

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur : leur émission donne les pics XPS essentiellement caractéristiques, donc, de la nature de l'atome ; alors que l'information chimique (surtout le degré d'oxydation) est tirée des petits déplacements du pic XPS correspondant à la variation d'énergie entre les couches de valence, cette dernière (correspondant aux domaines de l'UV/visible/proche IR en général) est faible devant celle des rayons X.

On a finalement accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10 nanomètres environ, par comparaison avec des spectres connus. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur l'intégrale des pics.

Lors de l'analyse d'échantillons faiblement ou non conducteurs, l'éjection de photoélectrons induit, à la surface, l'apparition de charges positives, qui diminuent l'énergie cinétique apparente des photoélectrons. Cela se traduit par un déplacement des pics vers les énergies de liaisons plus élevées. Afin de recalibrer les spectres, nous utilisons comme référence le pic  $1s^{1/2}$  du carbone de contamination étalonné à 284,6 eV.

### III.4.2. Programme d'analyse utilisé

Le spectromètre utilisé pour nos analyses est un Thermo VG (Multilab 2000), opérant sous ultra vide de  $10^{-10}$  mbar. Il est constitué d'une chambre de préparation et d'une chambre d'analyse reliées par un soufflet métallique. L'échantillon, sous forme de pastille déposée sur une grille, est dégazé à température ambiante dans la chambre de préparation avant d'être analysé. Le rayonnement X utilisé provient de la raie  $K_{\alpha}$  d'aluminium ( $h\nu=1486,6$  eV) ou de celle de magnésium ( $h\nu= 1253.6$  eV). L'analyseur est couplé à un système informatique permettant de traiter les spectres.

### III.5. Réduction en Température Programmée (TPR)

Afin de connaître le domaine de température de réduction de la phase active dans la structure et de faire des hypothèses sur la nature des espèces réduites, les échantillons ont été analysés par réduction en température programmée.

La réduction en température programmée (TPR), permet d'étudier la réduction par l'hydrogène de phase oxydes massiques ou supportées en fonction de la température et des conditions d'étude choisies. Dans des conditions expérimentales données, la quantité d'hydrogène consommé durant la TPR ainsi que la température correspondant aux maxima de réduction constituent une véritable empreinte du matériau solide [3these 1]. La TPR donne alors une mesure de la stabilité des catalyseurs oxydes en atmosphère réductrice, des interactions métal-support et permet également de contrôler la reproductibilité des préparations.

#### III.5.1. Principe :

Une masse connue d'échantillon solide est traversée par un flux gazeux contenant de l'hydrogène et soumise à une montée en température contrôlée. La réduction d'un oxyde métallique MO par de l'hydrogène peut être décrite par l'équation suivante :

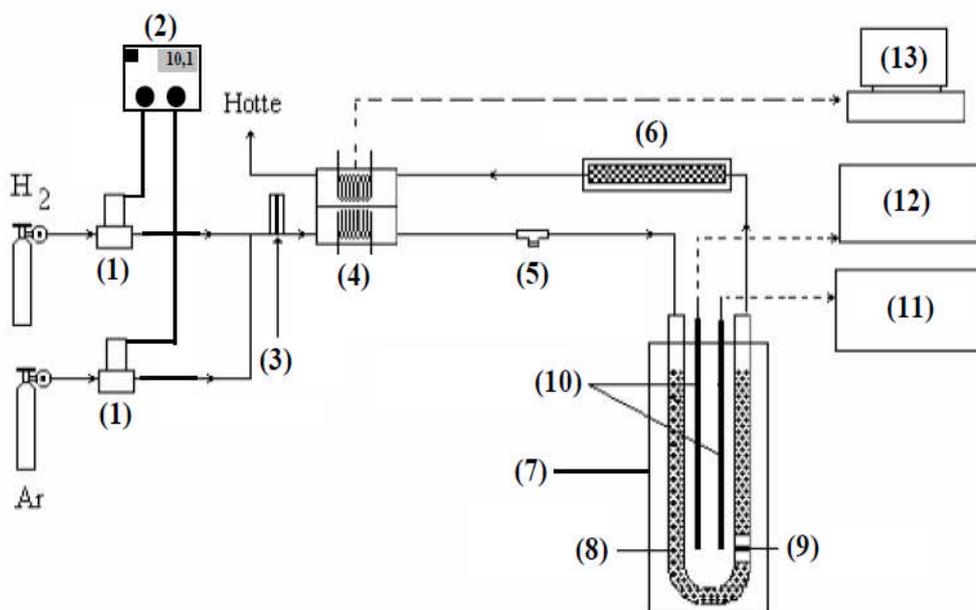


Le taux de réduction de l'oxyde peut être déterminé de manière continue, par la quantification de l'hydrogène consommé. Le nombre de moles d'hydrogène consommées par unité de masse du catalyseur est calculé à partir de l'aire des pics obtenus dans les spectres de TPR. Ensuite le rapport entre le nombre de mole d'hydrogène et celui du métal est déduit afin d'estimer les équations de réduction ainsi que la nature des espèces réduites.

#### III.5.2. Dispositif expérimental :

L'étude de la quantité d'hydrogène consommé en fonction de la température a été réalisée dans un réacteur à pression atmosphérique avec un mélange d'hydrogène (0,12 L.h<sup>-1</sup>) et d'argon (3L.h<sup>-1</sup>). Une quantité de 250 mg de catalyseurs est placée dans un réacteur en quartz sous forme de U (6,6 mm de diamètre interne) et chauffée sous le mélange de gaz de la

température ambiante jusqu'à  $T = 1000^{\circ}\text{C}$  avec une rampe de  $15^{\circ}\text{C} / \text{min}$ . La variation du flux d'hydrogène, après piégeage de l'eau formée sur un tamis moléculaire, est suivie par un détecteur de conductibilité thermique (catharomètre).



**Figure 1.** Schéma du montage de TPR : (1) débitmètres massiques, (2) régulateur des débits gazeux, (3) oxytrap, (4) catharomètre, (5) raccord en T muni d'un septum, (6) four/Tamis moléculaire, (7) four, (8) réacteur en quartz, (9) échantillon, (10) thermocouple, (11) enregistreur, (12) régulateur thermique, (13) PC.

### III.6. Oxydation en Température Programmée (TPO)

L'Oxydation en Température Programmée (TPO) consiste à exposer l'échantillon à un flux gazeux contenant de l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) dilué dans un gaz inerte tout en augmentant la température. Cette technique permet de détecter la présence des différentes espèces oxydables (différentes formes de carbone) ayant des températures et des vitesses d'oxydation différentes. La quantité de dépôt carboné qui s'oxyde est déduite de la quantification, par spectrométrie de masse (quadripôle – Fisons Instruments), du  $\text{CO}_2$  formé. A l'aide du spectromètre de masse, nous pouvons suivre et quantifier également les dégagements d'autres molécules formées :  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ainsi que la consommation d' $\text{O}_2$  en fonction de la température. La quantification des produits gazeux formés permet de déterminer non seulement la quantité de dépôt carboné

mais aussi sa nature chimique – nous pouvons déduire le degré d'aromaticité en fonction du rapport C/H.

L'oxydation en température programmée a été réalisée sur 25 mg de catalyseur ayant préalablement subi un test catalytique de reformage. L'échantillon est placé dans un réacteur identique à celui utilisé pour la TPR. Le mélange gazeux oxydant ( $O_2 = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $He = 45 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) traverse le réacteur chauffé de la température ambiante à  $950^\circ\text{C}$  ( $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Un étalonnage du spectromètre de masse est réalisé par injection d'une quantité connue de  $CO_2$ , permettant de relier l'intensité du signal de  $CO_2$  ou  $CO$  à la quantité de carbone.

La procédure expérimentale est la même que celle de la TPR (figure 1) sauf que l'hydrogène est remplacé par l'oxygène et l'argon par l'hélium. L'analyse dans ce cas est effectuée par spectroscopie de masse.

#### IV. Test de reformage sec du méthane.

##### IV.1. Appareillage du test catalytique.

Le dispositif catalytique, illustré sur la figure 1, se compose de trois parties principales :

- un système d'alimentation et de régulation des gaz réactifs, le réacteur catalytique, un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés.

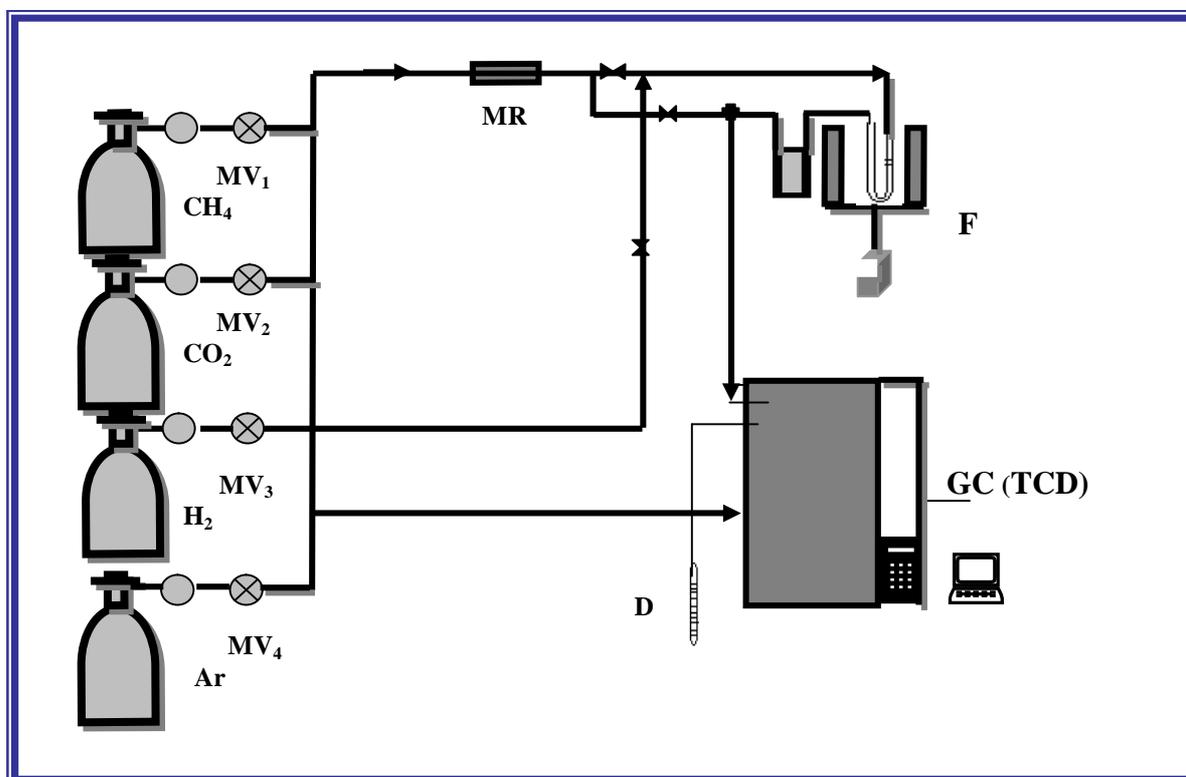


Figure 2 : Dispositif utilisé pour les tests catalytiques

<b>D</b>	: Débitmètre à bulle de savon.
<b>F</b>	: Four.
<b>MV<sub>1</sub>, MV<sub>2</sub>, MV<sub>3</sub></b>	: Microvanne.
<b>MR</b>	: Mélangeur de gaz.
<b>R</b>	: Réacteur
<b>TCD</b>	: Chromatographe en phase gazeuse à détecteur catharométrique.

## **IV.2. Introduction et régulation des réactifs :**

Les circuits d'alimentation de gaz sont constitués de méthane, de dioxyde de carbone, d'hydrogène et d'argon (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Ar). Les flux des gaz introduits sont contrôlés grossièrement par des manomètres fixés sur les bouteilles de gaz sous pression, puis régulés précisément à l'aide de microvane.

Le débit volumique total des réactifs et diluant introduits, est gardé constant pour l'ensemble des tests catalytiques et a été fixé à 1 l.h<sup>-1</sup>. Le rapport gazeux des réactifs et diluant (CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> : Ar) égal à (20 :20 :60).

## **IV.3. Le réacteur catalytique :**

Une vanne à quatre voies relie le système d'introduction des gaz et le réacteur. Elle permet, soit d'injecter les gaz dans le réacteur, soit de court-circuiter le réacteur (by-pass) et d'envoyer les gaz directement vers l'analyse afin d'identifier et de quantifier les gaz injectés avant réaction (blanc).

Le réacteur est constitué d'un tube en quartz sous forme de U, de diamètre interne de 6mm, munit d'un lit catalytique en laine de quartz placé dans la partie linéaire d'une des branches du réacteur. Le réacteur placé verticalement dans un four de telle manière que le catalyseur soit situé au milieu du four. Le four utilisé permet d'atteindre des températures élevées appropriées à nos tests catalytiques et permet une régulation au degré près, grâce à un régulateur (minicor) relié à un thermocouple placé contre le réacteur au niveau du lit catalytique. Les orifices du four sont bouchés avec de la laine de quartz, afin de limiter les pertes de chaleur et d'assurer une meilleure régulation de la température.

#### IV.4. Détection et quantification des produits formés :

Les réactifs restants CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> et les produits formés CO et H<sub>2</sub> sont analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse, muni d'un intégrateur.

La chromatographie en phase gazeuse (CPG), constitue une technique de choix pour la séparation et l'analyse de composé gazeux ou susceptible d'être évaporé, selon leur nature et leur volatilité [1chapVImagister]. Pour la détection des gaz issus de la réaction de reformage sec du méthane, nous avons utilisé un chromatographe en phase gazeuse de type GC-14B marque SHIMADZU équipé d'un détecteur catharométrique (TCD) (fonctionnant en isotherme et ayant comme gaz vecteur l'argon). Pour chaque gaz, la surface du pic chromatographique est proportionnelle à la concentration molaire de ce gaz dans le mélange. Cependant, la réponse du catharomètre, basée sur la différence de conductibilité thermique varie en fonction de la nature du gaz considéré. Il est donc nécessaire d'étalonner la réponse du détecteur pour les différents gaz que nous souhaitons quantifier, ce qui revient à calculer les facteurs de réponse molaires des différents gaz par rapport à un étalon, grâce à la formule ci-dessous.

$$f_i = \left( \frac{S_{\text{étalon}}}{S_i} \right) \left( \frac{V_i}{V_{\text{étalon}}} \right)$$

Avec :

$S_{\text{étalon}}$  et  $S_i$  sont les surfaces des pics chromatographiques de l'étalon et du gaz  $i$ .

$V_{\text{étalon}}$  et  $V_i$  sont les volumes ou débits volumiques de l'étalon et du gaz  $i$ , assimilés parfaits.

Pour nos analyses, les facteurs de réponse molaires ( $f_i$ ) du détecteur en fonction des gaz analysés ont été déterminés par rapport au méthane. Les valeurs calculées, ainsi que les temps de rétention observés, sont regroupés dans le tableau 1.

**Tableau 4. Facteurs de réponse molaires**

<i>Gaz analysé</i>	<i>Facteurs de réponse molaires (<math>f_i</math>)</i>
H <sub>2</sub>	77.4
CH <sub>4</sub>	28.2
CO	7.9
CO <sub>2</sub>	8.6

#### IV.5. Formules calculatoires.

Les formules générales, ci-dessous, sont utilisées pour le calcul des conversions des réactifs, des rendements en produits et de la quantité de bilan carbone

##### Conversion du réactif R :

$$\% \text{ Conv.}(R) = \frac{(n_{R \text{ entrant}} - n_{R \text{ sortant}}) * 100}{n_{R \text{ entrant}}} = \frac{(S_{R \text{ entrant}} - S_{R \text{ sortant}}) * 100}{S_{R \text{ entrant}}}$$

##### Sélectivité en produits P :

$$\% \text{ Rend.}(P) = \frac{(n_{P \text{ formé}} - n_{P \text{ initial}}) * a_R * 100}{n_{R \text{ entrant}} * a_P} = \frac{(S_{P \text{ formé}} - S_{P \text{ initial}}) f_P * a_R * 100}{S_{R \text{ entrant}} * f_R * a_P}$$

##### Formation de coke :

$$\text{Coke} = \frac{n_C}{n_{R(C) \text{ convertis}} * h * g_{\text{catalyseur}}}$$

Les symboles utilisés dans ces formules sont les suivants:

- $n_{R \text{ entrant}}$ ,  $n_{R \text{ sortant}}$ ,  $n_{P \text{ initial}}$  et  $n_{P \text{ formé}}$  : nombres de moles respectifs du réactif R entrant et sortant du réacteur, et ceux du produit P initialement présent et formé.
- $S_{R \text{ entrant}}$ ,  $S_{R \text{ sortant}}$ ,  $S_{P \text{ initial}}$  et  $S_{P \text{ formé}}$  : surfaces des pics analysées par CPG respectives du réactif R entrant et sortant et celles du produit P initialement présent et formé.
- $f_R$  et  $f_P$  : facteurs de réponse du chromatographe pour le réactif R et le produit P.
- $a_R$  et  $a_P$  : coefficients stœchiométriques de R et P à l'équilibre de la réaction.
- $n_C$  : nombre de moles de carbone déterminé par TPO.
- $n_{R(C) \text{ converti}}$  : nombre de moles de tous les réactifs convertis contenant le carbone.
- $h$  : heure
- $g_{\text{catalyseur}}$  : gramme de catalyseur.

Dans les formules précédentes, le réactif considéré est le réactif limitant au cas où il y' a initialement un excès de l'un des réactifs. Pour nos calculs, le réactif limitant est le méthane, les sélectivités en CO et en H<sub>2</sub> ont été donc déterminés par rapport au méthane.

## **Résumé**

*L'objectif de ce travail de thèse est la synthèse des catalyseurs à base d'hexaaluminates substitués pour une utilisation en catalyse hétérogène. La première partie a porté sur la synthèse et caractérisations de quatre séries de catalyseurs à base d'hexaaluminates préparés par la méthode pseudo so-gel:  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  préparé en utilisant différents solvants,  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ( $A=\text{La}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$  et  $\text{Sr}$ ),  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Ces solides ont de faible surface spécifique. L'analyse XPS, montre généralement une faible présence de l'oxyde NiO à la surface des solides. Pour l'ensemble des catalyseurs, la formation de la phase hexaaluminate  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  à  $1100^\circ\text{C}$  est identifiée par DRX. Celle-ci est complète pour les solides contenant un cation miroir lanthane. La température de réduction est très élevée pour l'ensemble des solides. Les catalyseurs présentent d'excellentes performances catalytiques et une très bonne stabilité en RMC. La conversion peut atteindre 99 % pour le méthane et 100% pour le  $\text{CO}_2$  à  $900^\circ\text{C}$ . Les analyses après RMC ont permis de répondre à quelques interrogations sur le comportement catalytique des solides. La désactivation des catalyseurs de reformage ne dépend pas uniquement de la quantité de carbone déposé mais elle est également reliée à la nature du carbone déposé.*

---

## **Abstract**

*This work deals with the synthesis of substituted hexaaluminate oxides for use in heterogeneous catalysis. The first study has focused on the synthesis and characterization of  $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  with different solvents,  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ( $A=\text{La}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$  et  $\text{Sr}$ ),  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  and  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). These compounds have low surface area. Surface concentrations of Ni obtained by XPS are largely lower than nominal composition. XRD analysis shows a formation of pure hexaluminate phases at  $1100^\circ\text{C}$  for lanthanum substituted hexaaluminate. For all the catalysts, reducibility of Ni is only obtained at very high temperature ( $> 800^\circ\text{C}$ ). The prepared solids were used as catalysts precursors in dry reforming of methane to synthesis gas. Under the same reaction conditions, the conversion of both  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  increased with an increase in the reaction temperature to reached 99% and 100% of their conversion at  $900^\circ\text{C}$  respectively. After  $\text{H}_2$  reduction and after reactivity test, Ni metal characterized by XRD is responsible of the high activity. hexaaluminate shows a remarkable high stability probably due to the low formation of surface carbon (TPO). This stability depends also on the natures of carbon deposited.*