

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE (U.S.T.H.B) ALGER
INSTITU DE CHIMIE**

THESE

Présentée à l'U.S.T.H.B pour l'obtention du grade de

MAGISTER EN CHIMIE

Spécialité: Chimie organique

par

CHEBOUT REDOUANE



**OXYDATION PARTIELLE DU METHANE SUR LES
CATALYSEURS La-Co-Ni-O ($\text{Co/Ni} = 1-x/x$; $0 < x < 1$),
La-A-Co-Ni-O (A= Sr, Ce, K) ET
LaCo_{0.1}Ni_{0.9}O₃/(MgO ou La₂O₃+ γ -Al₂O₃)**

Soutenance prévue le 15 mars 2003 devant le jury composé de :

C. CHELGHOUM	Professeur.....Président
A. ADDOUN	Professeur.....Examineur
H. A. Y. BADJAH	Professeur.....Examineur
M. CHATER	Maître de conférences.....Examineur
L. BADACHE	Maître de conférences.....Examineur
A. DJAIDJA	Maître assistant.....Invité
A. BARAMA	Professeur.....Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé sous la direction du Professeur A.BARAMA, Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté de Chimie-U.S.T.H.B. Qu'elle trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour m'avoir guidé tout au long de ce travail et pour les nombreux conseils qu'elle m'a prodigués.

Je remercie vivement Monsieur C.CHELGHOU, Professeur à l'U.S.T.H.B, pour avoir accepté de présider ce jury.

J'exprime mes profonds remerciements à Messieurs Y.BADJAH.H.A et A.ADDOUN, Professeurs à l'U.S.T.H.B, Monsieur M.CHATER et Mademoiselle L.BADACHE, Maîtres de Conférences à l'U.S.T.H.B, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

J'adresse mes remerciements à Monsieur A.DJAIDJA, Maître Assistant à l'Université de Tizi-Ouzou, pour m'avoir initié aux techniques du Laboratoire et pour son aide précieuse.

Je remercie tous ceux qui m'ont soutenu et aidé dans la réalisation de ce travail, en particulier Monsieur BELKADI et Madame K.GUELLIL du CRD (SONATRACH).

Enfin j'adresse mes profonds remerciements à mes parents, mes amis sans oublier Mademoiselle K.AYOUZ pour son soutien moral.

SOMMAIRE

BIBLIOGRAPHIE.....24

CHAPITRE II ————— DISPOSITIFS EXPERIMENTALES

I. METHODES PHYSICO-CHIMIQUES UTILISEES POUR LA CARACTERISATION DES CATALYSEURS.....	30
I-1. ANALYSE TEXTURALE DES CATALYSEURS PAR LA METHODE B.E.T.....	30
I-2. ANALYSE STRUCTURALE DES CATALYSEURS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	31
I-3. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	32
II- REACTIVITE.....	34
II-1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	34
II-2. CONDITIONS D'ANALYSE.....	35
II-2-1. FID (chromatographe à ionisation de flamme).....	35
II-2-2. TCD (Chromatographe à détection catharométrique).....	35
II-2-3. Paramètres d'intégration.....	35
III. ETALONNAGE ET CALCUL DES FACTEURS DE REPONSES.....	38

CHAPITRE III ————— PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

I. PREPARATION DES CATALYSEURS.....	41
I-1. LES METHODES DE PREPARATIONS UTILISEES EN CATALYSE.....	41
I -1-1- Méthode céramique.....	41
I -1-2- coprécipitation.....	41
I-1-3- Méthode thermique.....	42
I- 1-4- Méthode sol-gel.....	42
I-1-5- Méthode citrate.....	42
I-2- PREPARATION DES CATALYSEURS.....	43
I -2- 1- Catalyseurs La-Co-Ni-O ($\text{Co/Ni}=1-x/x$, $0 < x < 1$).....	44
I -2- 2- catalyseurs La-A-Co-Ni-O (A= Sr, Ce ou K; $\text{Co/Ni}=0.1/0.9$; La/A=0.9/0.1).....	45
I -2- 3- catalyseur La-Co-Ni-O ($\text{Co/Ni}=0.1/0.9$) supporté.....	45
II- CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS.....	48
II-1- DETERMINATION DES AIRES SPECIFIQUES.....	48
II-2- CARACTERISATION DES SYSTEMES CATALYTIQUES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	50
II-2-1- Catalyseurs La-Co-Ni-O.....	50
II-2-2- Catalyseur La-A-Co-Ni-O (A= Sr, Ce, K).....	52
II-2-3. Catalyseur $\text{LaCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$ /MgO	53
II-3. CARACTERISATION DES SYSTEMES CATALYTIQUES PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	53

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	64
---	-----------

CHAPITRE IV ————— REACTIVITE

I- INTRODUCTION.....	67
I- 1. EXPRESSIONS LITTERALES DES RESULTATS.....	67
I-1-1. Taux de transformation globale(TTG).....	67
I-1-2. Taux de transformation en produit (i) (TTi).....	67
I-1-3- Sélectivité.....	68
I-1-4- Dépôt de coke.....	68
I-2. Conditions expérimentales.....	69
 II- RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	 69
II -1. SYSTEMES CATALYTIQUES La-Co-Ni-O.....	69
II-1-1. Influence de la composition du catalyseur La-Co-Ni-O (rapport Co/Ni = $1-x/x$; $0 < x < 1$).....	69
II -1-2. Influence de la méthode de préparation sur l'activité catalytique du solide La-Co.Ni-O (Co/Ni= 0.1/0.9).....	71
II -1-3. Effet des conditions de réaction et de pré-traitement sur les résultats de la réactivité.....	75
II -1-3-1. Influence de la température de calcination.....	75
II -1-3-2. Effet de la température de réaction.....	78
II-1-3-3. Influence de la composition du mélange réactionnel: rapport méthane/oxygène.....	81
II-2. SYSTEMES CATALYTIQUE La-A-Co-Ni-O (A=Sr, Ce, K; Co/Ni=0.1/0.9; La/A=0.9/0.1).....	83
II-3. SYSTEME La-Co-Ni-O/support: (effet du support).....	87

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	90
---	-----------

CONCLUSION.....	92
------------------------	-----------

INTRODUCTION

INTRODUCTION :

Considéré pendant longtemps comme un produit sans intérêt économique, le gaz naturel, formé essentiellement de méthane, est l'une des ressources naturelles la plus abondante dans le monde. Le gaz naturel est actuellement la source principale la moins chère pour produire l'hydrogène et le gaz de synthèse qui sont deux intermédiaires potentiels utilisés dans de nombreux procédés industriels tels que: la production de l'ammoniac, du méthanol et la synthèse Fischer-Tropsch pour la production des hydrocarbures.

Différents procédés de transformations du méthane, en gaz de synthèse, ont été développés: le steam reforming ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$), le sec reforming ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) et l'oxydation partielle du méthane ($\text{CH}_4 + \text{O}_2$). Cette dernière réaction, qui constitue une alternative intéressante pour la production du gaz de synthèse, a reçu une attention particulière pendant ces dix dernières années. Elle est légèrement exothermique et conduit à la production du gaz de synthèse avec un rapport H_2/CO (environ de 2) qui est très proche de celui utilisé dans la synthèse du méthanol et la synthèse Fischer-Tropsch.

Les systèmes catalytiques utilisés dans l'oxydation partielle du méthane, sont généralement à base de métaux nobles, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt ou de transitions Ni, Co et Fe. Les métaux nobles étant peu disponibles et trop onéreux, les catalyseurs les plus couramment utilisés, dans l'industrie, sont à base de métaux de transition et particulièrement à base de nickel pour les raisons économiques évoquées mais également à cause de leur bonne activité dans la transformation du méthane en gaz de synthèse.

L'inconvénient majeur des catalyseurs de l'oxydation partielle du méthane, notamment ceux à base de nickel, est leur rapide désactivation au cours de la réaction, due principalement à une accumulation de carbone de surface inactif (coke). Il a été démontré qu'une mauvaise dispersion de la phase active, par frittage, est à l'origine de

cette désactivation. Plusieurs solutions ont été suggérées pour améliorer la stabilité d'un catalyseur de l'oxydation partielle du méthane:

- le choix d'un bon support permettant une dispersion en fines particules de la phase active.

- L'introduction de promoteur dans la composition du catalyseur pour améliorer les interactions métal-support qui peuvent influencer sur la taille, la dispersion et la vitesse d'agglomération des espèces actives. Le rôle du promoteur est également d'ajuster les propriétés acido-basiques de surfaces. Les promoteurs basiques limitent la formation de coke en bloquant les sites acides de surface.

Pour améliorer la dispersion de l'espèce active et pallier aux problèmes de frittage et de désactivation par le coke, certains travaux récents ont privilégié des systèmes catalytiques présentant initialement une distribution homogène du métal (phase active) dans une structure bien définie. Les oxydes mixtes, notamment ABO_3 (A= élément alcalino-terreux ou terre rare; B= métal noble ou de transition) de structure perovskite, répondent à ce critère. Par ailleurs, les solides de structure perovskites présentent une bonne stabilité thermique et d'intéressantes propriétés rédox dues à la présence de l'élément de transition B. Un autre avantage de la perovskite est la possibilité de modifier, par substitution partielle des éléments A et B, les propriétés acido-basiques et rédox du solide pour les ajuster à une réaction donnée. De plus la substitution, par des éléments ayant des degrés d'oxydation différents de ceux de A et de B, crée des défauts de structure à la surface du solide. Ces défauts de structure peuvent modifier la chimisorption des réactifs et avoir des conséquences bénéfiques sur les propriétés catalytiques du solide.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse sur trois séries de catalyseurs à base de lanthane, de nickel et de cobalt:

1. $LaCo_{1-x}Ni_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$).
2. $La_{0.9}A_{0.1}Co_{0.1}Ni_{0.9}O_3$ (A= Sr, Ce, K).
3. $LaCo_{0.1}Ni_{0.9}O_3$ / support (support= MgO ; $La_2O_3 + \gamma-Al_2O_3$)

Ce travail comporte quatre chapitres:

1. Chapitre I: étude bibliographique
2. Chapitre II: description des techniques expérimentales utilisées
3. Chapitre III: préparation et caractérisations des catalyseurs
4. Chapitre IV: mesures d'activité des catalyseurs dans la réaction $\text{CH}_4 + \text{O}_2$.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.GAZ NATUREL:

I-1. COMPOSITION DU GAZ NATUREL :

Le gaz naturel est composé principalement de méthane (tableauI-1). On y trouve également l'éthane, le propane, le butane et des impuretés telles que H₂S, plomb, arsenic, COS, mercure, CO₂, mercaptants et composés chlorés et azotés [1].

TableauI-1 : composition de quelques gaz naturels (% volume)

Composant	Groningen (Pays-Bas)	Lacq (France)	Frigg (Norvège)	Hassi R'Mel (Algerie)	Ourengoi (CEI)	Uch (Pakistan)
Méthane	81.3	69.0	95.7	83.7	85.3	27.3
Ethane	2.9	3.0	3.6	6.8	5.8	0.7
Propane	0.4	0.9	traces	2.1	5.3	0.3
Butane	0.1	0.5	traces	0.8	2.1	0.3
C ₅ ⁺	0.1	0.5	traces	0.4	0.2	-
Azote	14.3	1.5	0.4	5.8	0.9	25.2
H ₂ S	-	15.3	-	-	-	-
CO ₂	0.9	9.3	0.3	0.2	0.4	46.2

I-2. ATOUTS DU GAZ NATUREL:

Le principal atout du gaz naturel est sa pureté comparé aux produits pétroliers. Les procédés de purification du gaz naturel telle que la captation du soufre par l'oxyde de zinc [2], et le procédé IFPEXOL [3] qui permet de conditionner le gaz naturel aux critères voulus pour son utilisation, sont une réalité industrielle. Ecologiquement le gaz naturel est moins polluant que le pétrole et le charbon, sa contribution à l'effet de serre est moindre comparée à celle provoquée par les produits pétroliers.

I-3. UTILISATION DU GAZ NATUREL :

Le gaz naturel est utilisé comme source d'énergie (industrielle et domestique), et comme matière première chimique pour la production principalement d'hydrogène et du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) utilisés industriellement pour la fabrication de nombreux produits tels que l'ammoniac, le méthanol, les alcools supérieurs etc...[4,5].

II. TRANSFORMATIONS DU METHANE :**II-1. TRANSFORMATION DIRECTE DU METHANE :**

Il existe de nombreux procédés permettant la transformation directe du méthane en produits de plus grande valeur ajoutée. Parmi ces procédés on peut citer (Tableau I-2):

Tableau I-2: quelques procédés de transformation directe du méthane

Matière première	Technique	Référence Bibliographique	Réaction
Gaz Naturel (CH_4)	Pyrolyse	HULS [6] BASF [7]	$\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{Arc électrique}} \text{Acétylène}$
	Couplage Oxydant	Mitchell et Waghorne(1980) Keller et Bashin (1982) [8]	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \begin{matrix} \text{Ethylène} \\ + \\ \text{Ethane} \end{matrix}$
	Oxydation Directe	[9]	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \begin{matrix} \text{Méthanol} \\ \text{Formole} \end{matrix}$
	Synthèse des Dérivés chlorés Ou bromés	[10]	$\text{CH}_4 + \text{HCl} \longrightarrow \text{Chlorométhane}$
	L' alkylation d'oléfines ou d'acétyléniques par le méthane	[11]	$\text{CH}_4 + \begin{matrix} \text{Propylène} \\ \text{ou} \\ \text{Ethylène} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \text{Hydrocarbure} \\ \text{C}^{2+} \end{matrix}$

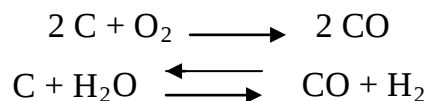
II-2. TRANSFORMATION INDIRECTE DU METHANE : (PRODUCTION DU GAZ DE SYNTHESE)

La transformation indirecte du méthane consiste à le convertir en gaz de synthèse (CO , CO_2 , H_2) qui sera utilisé dans diverses applications (tableau I-3).

Tableau I-3: les principales applications du gaz de synthèse [1] :

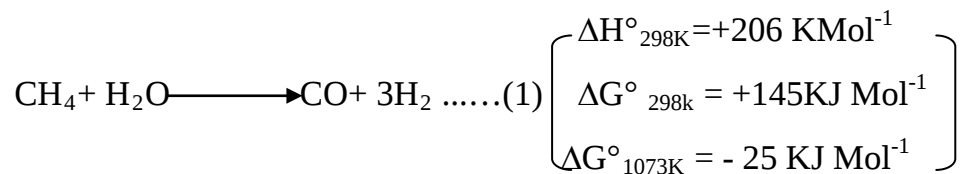
Procédé	Date	Inventeur	Propriété	Réaction
Méthanisation	1912	Sabatier	Univ. Toulouse	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Ammoniac	1913	Haber et Bosch	BASF	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$
Réaction de shift	1913	Bosch	BASF	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Méthanol	1913	Mittasch	BASF	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
Fisher-Tropsch	1915	Fisher, Tropsch	Inst.K. Wilhelme	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{hydrocarbure}$
Hydroformylation	1938	Roelen	Ruhrchemie	$\text{Ethylénique} + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{aldéhyde}$
Carbonylation	1939	Reppe, Koch	Ruhrchemie	$\text{Ethélynique} + \text{CO} + \text{ROH} \rightarrow \text{acide}$

La production du gaz de synthèse fut basée initialement sur la gazéification de la houille à l'air et à la vapeur d'eau selon les deux réactions suivantes :

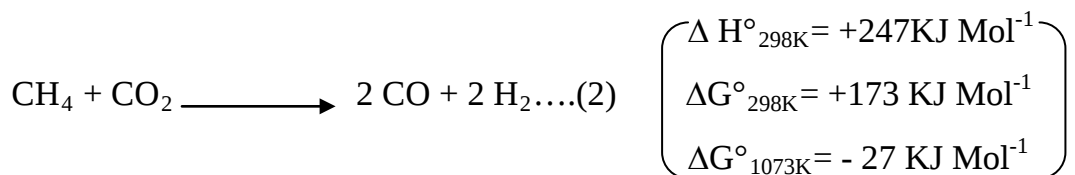


Actuellement les procédés industriels de production du gaz de synthèse sont :

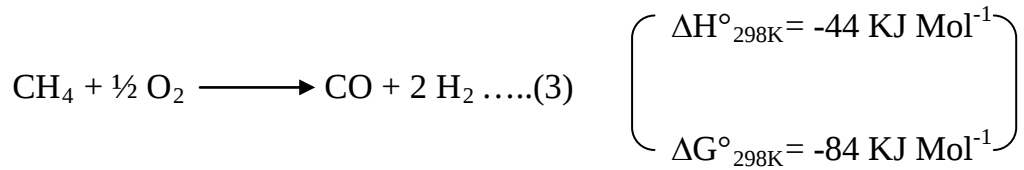
- Steam reforming :



- Le reformage du méthane par CO_2 :



- Oxydation partielle du méthane :



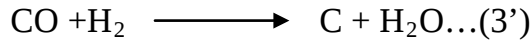
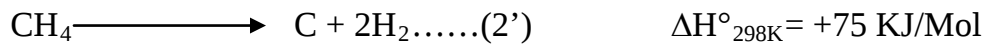
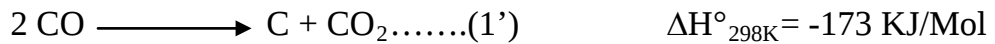
Aujourd'hui, la production du gaz de synthèse représente 70% des investissements d'une unité de production de méthanol [12] et 65% pour une unité de type SMDS[13] qui consiste à convertir l'hydrogène et l'oxyde de carbone en paraffine lourde par le procédé Fisher-Tropsch. La paraffine lourde est transformée, à son tour, en distillat moyen.

II-2-1. Steam reforming ou vaporeformage du méthane:

Le steam reforming est la principale voie d'obtention du gaz de synthèse dans l'industrie [14, 15]. Elle consiste à traiter les hydrocarbures, et en particulier le méthane, par la vapeur d'eau à des températures relativement élevées selon la réaction (1). D'après les données thermodynamiques, la réaction (1) est endothermique; elle est possible à des températures supérieures à 889K. Cette réaction donne des rapports $\text{H}_2/\text{CO} > 2$ ce qui répond à un besoin croissant en hydrogène. A la réaction (1), on ajoute l'action de la vapeur d'eau sur CO schématisée par l'équation (4)



Cette réaction est favorisée par un excès de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel. Ces deux réactions (1) et (4) produisent un gaz de synthèse riche en hydrogène avec un rapport $\text{H}_2/\text{CO} > 3$. Un tel mélange trouve des applications dans l'hydrotraitement des fractions diesel pour abaisser la teneur en composés aromatiques. Le problème majeur du vaporeformage est la formation inéluctable de coke qui est la cause principale de la désactivation du catalyseur. Les réactions suivantes illustrent la formation de coke à partir de sources différentes:



Un excès de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel (Rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ élevé) peut limiter la formation de coke.

II-2-2. Reformage du méthane par CO_2 :

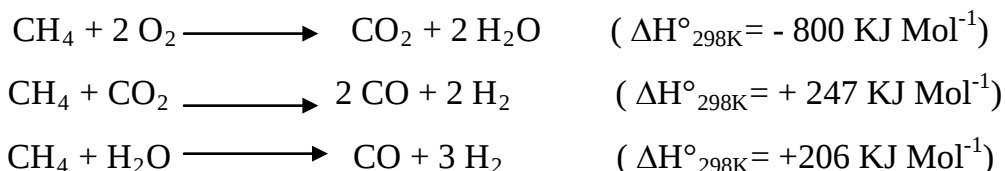
D'après les données thermodynamiques, la réaction du reformage du méthane par CO_2 (réaction 2) est endothermique et possible à des températures supérieures à 915K. Cette réaction, qui élimine deux gaz à effet de serre ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$), présente un intérêt écologique. Le rapport H_2/CO , de l'ordre de 1, trouve des applications dans l'hydroformylation ou dans les réactions de carbonylation[16,17].

Malgré les avantages que cette réaction présente, son intérêt au plan industriel reste cependant limité.

III-2-3. Oxydation partielle du méthane :

L'oxydation partielle du méthane, schématisée par la réaction principale (3), a fait l'objet de nombreux travaux de recherche ces deux dernières décennies [18]. Elle est, contrairement aux deux réactions précédentes, exothermique. D'après les travaux de W. J. M. Vermeiren[19], elle serait dix fois plus rapide que le réformage par H_2O . Elle a l'avantage de conduire à un rapport $\text{H}_2/\text{CO}=2$ qui est approprié pour la synthèse Fisher-Tropsch et la production du méthanol.

La réaction principale (3) serait la résultante des réactions suivantes: la combustion du méthane en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, le reformage du méthane par CO_2 et H_2O [20,21].



III. CATALYSEURS UTILISES DANS LA TRANSFORMATION DU METHANE EN GAZ DE SYNTHÈSE :

Les catalyseurs utilisés dans la transformation du méthane en gaz de synthèse sont principalement des catalyseurs supportés à base de métaux de transition Ni, Co et Fe [22-24], et de métaux nobles Pd, Rh, Ru, Pt, Ir [25-26]. Les supports, généralement utilisés, sont l'alumine, la silice et les oxydes de terres rares [27,28].

III-1. EFFET DE LA NATURE DU METAL SUR LA TRANSFORMATION DU METHANE:

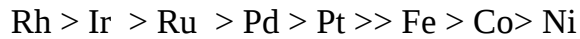
L'effet de la nature du métal sur l'activité et la sélectivité en gaz de synthèse des catalyseurs a été largement démontrée dans la littérature.

*En oxydation partielle du méthane :

P.D.F Vernon et coll. [29], ont constaté que les métaux nobles Rh, Ru, Ir et Pt, et le métal de transition Ni déposés sur de l'alumine produisent du gaz de synthèse, avec une haute sélectivité en CO (entre 96% et 99% à une température voisine de 1050K). Pour ces métaux, cette sélectivité varie dans l'ordre décroissant suivant :

$$\text{Ru} \approx \text{Rh} \approx \text{Ni} > \text{Ir} \approx \text{Pt} > \text{Pd}$$

Nakagawa et coll. [27] ont étudié une série de catalyseurs, à base de métaux nobles (Ru, Rh, Ir, Pt et Pd) et de métaux de transitions (Fe, Co et Ni) déposés sur TiO_2 dans l'oxydation partielle du méthane. Les résultats obtenus ont conduit au classement suivant des métaux dans l'ordre décroissant de leur activité:



En présence de Co et de Fe la conversion du méthane conduit essentiellement à la formation du dioxyde de carbone (des sélectivités en CO₂ de 94.3% pour Fe et de 100% pour Co) .

*** En reformage du méthane:**

En reformage du méthane par H₂O et par CO₂, J.R. Rostrup-Nielsen et coll. [30] ont établi un classement des métaux, habituellement utilisés dans la transformation du méthane en gaz de synthèse selon l'ordre décroissant de leur activité:

dans le reformage par H₂O : Ru $\approx$ Rh > Ni > Ir > Pt $\approx$ Pd $\gg$ Co $\approx$ Fe

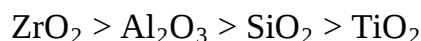
dans le reformage par CO₂ : Ru > Rh $\approx$ Ni $\approx$ Ir > Pt > Pd

III-2. EFFET DU SUPPORT SUR LA TRANSFORMATION DU METHANE:

En catalyse, il est bien connu que le support donne au catalyseur sa texture, sa morphologie ainsi que sa résistance mécanique. Par ailleurs, le support via les interactions métal-support, peut influencer les performances des catalyseurs.

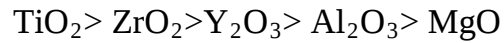
***En oxydation partielle du méthane :**

Les travaux de W.J.M.Vermeiren et coll. [19] et de R.S.Drago et coll. [28], sur Ni déposé sur une série de supports (ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂), ont abouti au classement de ces supports par ordre décroissant de l'activité catalytique du solide Ni/support:



avec une désactivation rapide de Ni/SiO₂ .

Nakagawa et coll [27] ont testé l'iridium déposé sur TiO₂, ZrO₂, MgO, Y₂O₃ ou Al₂O₃. Le classement suivant des supports par ordre d'activité a été suggéré :



Une étude a été effectuée, par une équipe du Laboratoire de Chimie du gaz naturel [31] sur l'oxyde de nickel supporté sur des oxydes de terres rares (Ce, Sm, La). Les résultats obtenus, en présence de CeO_2 et de Sm_2O_3 à des températures de réaction inférieures à 873K, ont montré que la formation du gaz de synthèse est accompagnée de celle des hydrocarbures (C_2H_6 , C_2H_4). Par contre, en présence de l'oxyde de lanthane la transformation du méthane conduit exclusivement à la formation du gaz de synthèse avec une activité catalytique dépassant 50%.

Les mesures d'activité du nickel, déposé sur des supports de type perovskite (SrTiO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3), effectuées par K.Takehira et coll. [32], ont abouti au classement suivant des catalyseurs selon leurs activités décroissantes :



avec une excellente sélectivité de 98% en CO pour Ni/SrTiO_3

*** En steam reforming :**

Parmi les supports les plus utilisés en steam reforming ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO , SiO_2 , $\text{SO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl_2O_3), l'alumine reste le support le plus approprié pour cette réaction à cause principalement de sa grande stabilité thermique [33].

J.Nakamura et coll. [34], ont testé le rhodium déposé sur différents supports (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) et ont confirmé les avantages de l'alumine sur les autres supports:



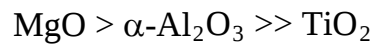
***En reformage du méthane par CO₂ :**

Une étude sur le platine a permis de montrer la supériorité de ZrO₂ par rapport à TiO₂ et Al₂O₃ [35].

Par ailleurs V.A.Tsipouriari et coll. [36] ont étudié l'activité de Rh déposé sur une série de supports et ont obtenu le classement suivant des supports par ordre décroissant d'activité des catalyseurs Rh/support:

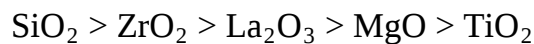


Une étude de J.R.Rostrup-Nielsen [37], sur Ni déposé sur différents supports, a permis à l'auteur d'établir le classement suivant des supports selon l'activité décroissante :



avec des conversions de CH₄ supérieures à 90% et 87% respectivement pour le MgO et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Une autre étude menée par C. Mirodatos et coll. [38] sur le nickel déposé sur SiO₂, ZrO₂, TiO₂, La₂O₃, MgO conduit au classement suivant:



Les travaux de Nakagawa et coll. [39] sur l'iridium a donné un classement analogue à celui obtenu en oxydation partielle du méthane (cité précédemment).

Le problème majeur rencontré pour tous les catalyseurs de transformation du méthane (oxydation partielle et reformage) est leur désactivation au cours du test catalytique. Celle-ci est essentiellement due à une accumulation de carbone (dépôt de coke) à la surface du solide favorisée par le frittage de la phase active (agglomération des particules actives).

IV. DESACTIVATION DES CATALYSEURS PAR FORMATION DE CARBONE :

La désactivation d'un catalyseur est principalement due comme nous venons de le mentionner au dépôt de carbone qui recouvre, lors de la réaction, la surface du système catalytique et empêche l'accès des réactifs aux sites actifs du catalyseur. De nombreux travaux de recherche, essentiellement sur des catalyseurs au nickel, se sont intéressés à l'origine et aux causes de la formation de ce carbone de surface. L'état de la surface du catalyseur (dispersion et taille de l'espèce active), la nature du support, l'interaction métal-support et les conditions de la réaction ont été cités comme étant les principaux facteurs pouvant influencer la formation de carbone.

IV-1. ORIGINE DE LA FORMATION DE CARBONE :

De nombreux auteurs considèrent la formation du carbone comme une étape dans les réactions de transformation du méthane en gaz de synthèse [40].

Des études cinétiques ont montré que la dissociation du méthane en espèces carbonées CH_x (coke), constitue l'étape déterminante dans la transformation oxydante du méthane [41]. En effet, une étude cinétique réalisée par C. Mirodatos et coll. [42], sur le reformage du méthane par CO_2 en présence de catalyseurs au nickel, a montré que la formation de carbone sur les sites métalliques est l'une des étapes de la réaction. Les auteurs ont également mis en évidence la présence d'un carbure de surface.

Z.Zhang et X.E.Verykios [41], ont montré l'existence de plusieurs espèces carbonées notées C_α , C_β , C_γ formées au cours de la réaction de transformation du méthane. Selon les auteurs l'espèce C_α , très réactive, intervient dans le mécanisme réactionnel. Tandis que les espèces C_β et C_γ , plus stables, s'accumulent au cours de la réaction, bloquent les sites actifs et entraînent la désactivation du catalyseur.

IV-2. NATURE DU METAL :

Nakagawa et coll. [27] ont constaté, sur des catalyseurs à base de Ni, Ir, Pd et Rh supportés, une affinité plus prononcée du nickel pour la formation du carbone par rapport aux autres métaux lors de la réaction d'oxydation partielle du méthane.

P.D.F.Vernon et coll. [43], sur la réaction de reformage du méthane par CO_2 , ont montré que Ni et Pd sont deux métaux favorables à la formation de coke alors que les métaux nobles Ir, Pt, Rh et Ru ne présentent aucun dépôt de coke dans les conditions réactionnelles utilisées.

Claridge et coll. [44] ont étudié en oxydation partielle du méthane, le dépôt de carbone sur plusieurs catalyseurs supportés sur Al_2O_3 . La formation de coke décroît dans l'ordre suivant:

$$\text{Ni} > \text{Pd} \geq \text{Rh, Ru, Pt, Ir}$$

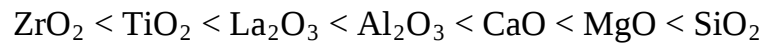
Bien qu'il soit actif dans l'oxydation du méthane, le nickel reste le métal qui présente le plus d'affinité pour le coke.

La formation de coke est sensible non seulement à la nature du métal mais également à la taille de la particule métallique. Il a été constaté que le dépôt de coke augmente avec la taille de la particule métallique active. Les espèces actives, initialement bien dispersées à la surface d'un catalyseur frais, peuvent, sous l'effet des conditions réactionnelles (température, mélange réactionnel), subir le frittage et entraîner une perte de l'activité et de la sélectivité du catalyseur. Il a été mentionné, dans la littérature [45], qu'une particule formée par un ensemble de 12 atomes de métal favoriserait le reformage du méthane tandis qu'un ensemble de 16 atomes serait en faveur de la formation de carbone.

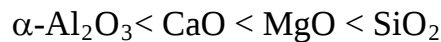
IV-3. INFLUENCE DU SUPPORT :

Une étude de Nakagawa et coll. [27], sur la réaction d'oxydation partielle du méthane en présence de catalyseurs à base d'iridium déposé sur une série de supports, a permis aux auteurs de distinguer entre les supports TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , Ca_2O_3 et MgO , conduisant à une bonne activité catalytique et possédant une faible tendance au cokage, et les supports Al_2O_3 et SiO_2 présentant une faible activité et favorisant la formation de coke.

Par ailleurs, d'autres travaux sur l'iridium [46] et le platine [35] supportés ont conduit au classement des supports par ordre croissant de leur pouvoir cokant :



Une partie de ce classement a été confirmée par S.B.Tsang et coll. [47] lors d'une étude sur le Ni supporté:

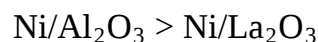


K.Takehira et coll. [32] ont testé les catalyseurs Ni/ATiO_3 ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) dans la réaction d'oxydation partielle du méthane et ont abouti au classement suivant des catalyseurs par ordre croissant de leur aptitude à former le coke :



Ce classement a été attribué à une meilleure dispersion des espèces métalliques sur SrTiO_3 et BaTiO_3 qui possèdent des surfaces spécifiques supérieures à celle de CaTiO_3 .

V.A.Tsipouriari et coll. [48,49] ont pu montrer, dans l'oxydation partielle du méthane, que la formation du coke est exaltée sur des supports acides. Ainsi pour les deux séries de catalyseurs suivantes la formation de carbone varie dans le même sens que l'acidité du support.



IV-4. EFFET DE L'INTERACTION METAL-SUPPORT SUR LA FORMATION DE COKE:

Il existe, selon P. Turlier et coll. [50], une corrélation entre la formation de coke et l'interaction métal-support. Cette interaction, si elle est importante, peut, en effet, ralentir la mobilité des particules métalliques et entraîner une faible évolution de la dispersion et de la taille des particules de l'espèce active, ce qui empêcherait l'agglomération de ces dernières.

Une étude de X.E. Verykios et coll. [51], sur le catalyseur Ni/La₂O₃ dans la réaction de reformage du méthane par le CO₂, a mis en évidence une interaction entre le métal Ni et le support La₂O₃. Selon les auteurs, le craquage du méthane se produit sur les sites métalliques Ni et l'activation de CO₂ a lieu sur l'oxyde de lanthane. L'utilisation de l'oxyde de lanthane affaiblit le caractère cokant du nickel en empêchant la formation de grands ensembles métalliques responsables de l'accumulation de carbone de surface.

Dans le cas du catalyseur Ni/SiO₂, l'addition de CaO à la silice provoque un changement dans la texture du support (diminution de la surface BET et du volume poreux). Ce changement se traduit par une augmentation de l'activité catalytique du solide en reformage du méthane par CO₂. Ces résultats ont été interprétés par une amélioration des interactions métal-support [52]. La formation de coke, favorisée en présence de CaO, ne semble cependant pas affecter la stabilité du catalyseur.

En steam-reforming, Borowiecki et coll. [53,54], en modifiant un catalyseur à base de Ni par addition de Mo, W, Ba, K, Ce, ont remarqué une amélioration de la résistance au cokage accompagnée d'une diminution de l'activité catalytique. Un classement des solides, par ordre décroissant de la formation de coke a été proposé:

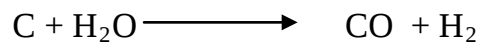


IV-5. CONDITIONS DE LA REACTION :

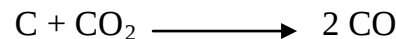
Le carbone, dont les principales sources sont la réaction de Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) et le craquage du méthane ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$), peut être limité par un bon choix des conditions de la réaction (température de réaction, composition du mélange réactionnel, débit...).

IV-5-1. Composition du mélange réactionnel :

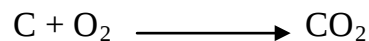
En steam-reforming, un excès de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 > 3$) pourrait réduire fortement la formation du coke [55]. Le carbone formé réagit avec l'eau pour donner CO et H_2 :



En reformage du méthane par CO_2 , un excès de CO_2 dans le mélange réactionnel pourrait limiter le dépôt de coke en favorisant la réaction suivante:



En oxydation partielle du méthane, un mélange réactionnel légèrement riche en oxygène ($1 < \text{CH}_4/\text{O}_2 < 2$) permet de diminuer le coke [56].



IV-5-2. Température de réaction :

Le dépôt de coke augmente généralement avec la température de réaction [3]. Actuellement, l'objectif recherché par de nombreuses équipes de recherche est l'activation et la transformation du méthane à basses températures.

V. UTILISATION DE LA PEROVSKITE DANS LA TRANSFORMATION DU METHANE :

Les catalyseurs, de structure perovskite ou apparentée à la perovskite, sont des composés bimétalliques qui possèdent une structure bien définie (ABO_3

ou A_2BO_4) où A est généralement un élément alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba) ou un élément de terre rare (La, Ce, Pr, Nd) et B un métal noble ou de transition (Rh, Fe, Co, Ni, Cr, Cu..). L'utilisation de la pérovskite, comme système catalytique dans la transformation du méthane, est un moyen efficace pour limiter la formation de coke. En effet, l'espèce active est insérée dans une structure bien définie où elle est uniformément bien dispersée et en fortes interactions avec les différents éléments de la structure. Ces interactions pourraient diminuer ou inhiber la formation de coke en limitant le frittage de la phase active.

V-1. STRUCTURE DE TYPE ABO_3 :

La perovskite ABO_3 , de structure idéale cubique et de groupe spatiale $pm3m$, possède une maille d'environ $4\text{\AA}$ contenant une unité ABO_3 .

Cette structure peut être représentée par la figure I-1 qui fait ressortir respectivement la coordination dodécaédrique de l'élément A et la coordination octaédrique de l'élément B.

- Sur la figure I-1a, l'élément A occupe le centre de la maille, les éléments B les sommets de la maille et les atomes d'oxygène le milieu des arêtes. Dans cette représentation, l'élément A, occupant les sites dodécaédriques, est en coordination 12.

- Sur la figure I-1b, les éléments A, B et O occupent respectivement les sommets, le centre et le centre des faces de la maille cubique. L'élément B, entouré par 6 atomes d'oxygène, possède un indice de coordination égal à 6.

L'existence de la structure pérovskite est régie par un facteur de tolérance défini par V.M. Goldschmidt [57]. Ce facteur (noté t) tient compte des rayons ioniques de l'ensemble des éléments qui constituent la structure. Il est donné par la relation suivante:

$$t = (r_a + r_o) / (2)^{1/2} (r_b + r_o)$$

Où r_a , r_b et r_o sont respectivement les rayons des éléments A, B et O.

La structure perovskite est vérifiée pour des valeurs de t comprises entre 0.75 et 1.

Pour les valeurs du facteur de tolérance:

- $0.75 < t < 1$: la structure idéale subit des contraintes qui conduisent à des déformations (orthorhombique (fig I-2a), rhomboédrique (fig I-2b)) [1].
- $t = 1$: la structure cubique idéale est conservée.
- $t > 1$: autres formes cristallines (quadratique, hexagonale)

Dans la littérature, de nombreux travaux se sont intéressés aux propriétés physiques, particulièrement électriques (ferroélectriques, piézo-électriques ou pyroélectriques) et catalytiques de ces matériaux [58,59].

Dans le domaine de la catalyse, la perovskite se présente comme une alternative aux catalyseurs classiques (supportés) pour les raisons citées précédemment (stabilité thermique, taille des particules, dispersion, résistance au frittage et au cokage). L'intérêt pour ces matériaux est en partie dû à l'évolution de leur structure au cours de la réduction et de la réaction conduisant à la formation de fines particules métalliques (espèces actives) dont l'effet inhibiteur sur la formation de coke a été démontré. Les perovskites sont utilisées généralement dans les réactions d'oxydation telles que : la combustion du méthane, l'oxydation de CO [60-63], le couplage oxydant du méthane [64], l'oxydation partielle du méthane [65,66] et également dans des processus tels que les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation des oléfines [67,68].

V-2. STRUCTURE DE TYPE A_2BO_4 :

Ces composés possèdent la structure de type K_2NiF_4 (figI-3) constituée alternativement d'une couche perovskite (ABO_3) et d'une couche de terre rare(AO).

VI. EFFET DE LA SUBSTITUTION PARTIELLE DES ELEMENTS A ET B SUR LES PROPRIETES CATALYTIQUES DE ABO_3 :

La substitution partielle des cations A et/ou B par d'autres éléments métalliques a fait l'objet de nombreux travaux de recherche rapportés dans la littérature [69-73]; elle a permis d'améliorer l'activité catalytique des solides dans l'oxydation du méthane. En effet, des systèmes tels que: $CaTi_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ [74], $La_{0.66}Sr_{0.34}NiO_3$ [75], $Ca_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ [76] et $La_{0.66}Sr_{0.34}Ni_{0.3}Co_{0.7}O_3$ [75] ont montré de bonnes performances catalytiques dans l'oxydation partielle du méthane.

Selon les travaux de Seiyama et coll. [77], la substitution de La^{3+} par Sr^{2+} (ayant un degré d'oxydation différent de celui de La) nécessite une compensation de charge qui se traduit par des défauts de structure à la surface du solide. Ces défauts de structure sont dus à la formation de lacunes d'oxygène dans le réseau $La_{1-x}^{3+}Sr_x^{2+}Co^{3+}O_{3-x/2}$. Les lacunes en oxygène constituent des sites d'adsorption pour l'oxygène de la phase gazeuse. L'analyse par désorption thermoprogrammée d'oxygène (TPD) montre, pour $La_{1-x}^{3+}Sr_x^{2+}Co^{3+}O_{3-x/2}$, un pic α de désorption d'oxygène à plus basse température comparé au pic β observé sur la pérovskite $LaCoO_3$ non substituée. L'oxygène, adsorbé par la pérovskite substituée, est plus labile et sera par conséquent plus réactif. Ces matériaux, bien que possédant de faibles surfaces spécifiques, présentent, dans des conditions appropriées, des performances catalytiques comparables à celles obtenues sur les métaux nobles. Ainsi Arai et coll. [78] ont montré que, malgré sa faible surface spécifique (3-5 m^2/g), $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ conduit, dans l'oxydation du méthane, à des résultats analogues à ceux obtenus sur $Pt(1\%wt)/Al_2O_3$ (50% environ de conversion de CH_4).

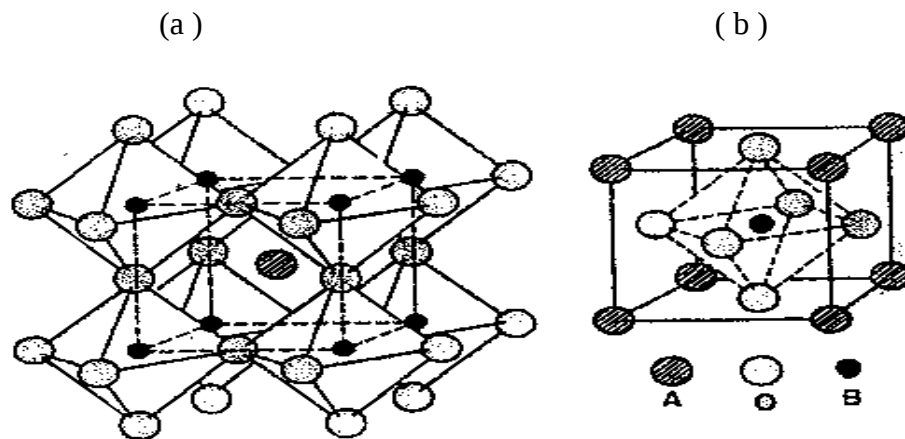


Figure I-1 : Structure type perovskite ABO_3 . a) A au centre de la maille. b) B au centre de la maille

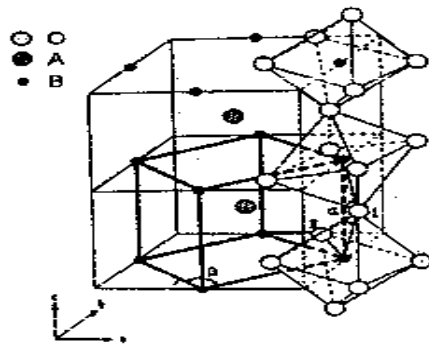


Figure I-2a : Déformation orthorhombique ($LaFeO_3$)

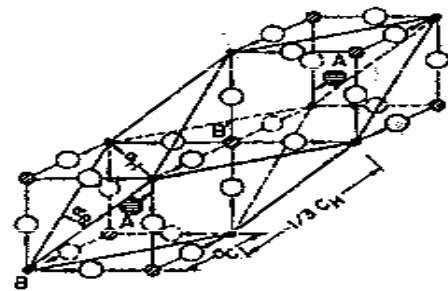


Figure I-2b : Déformation rhomboédrique ($LaNiO_3$)

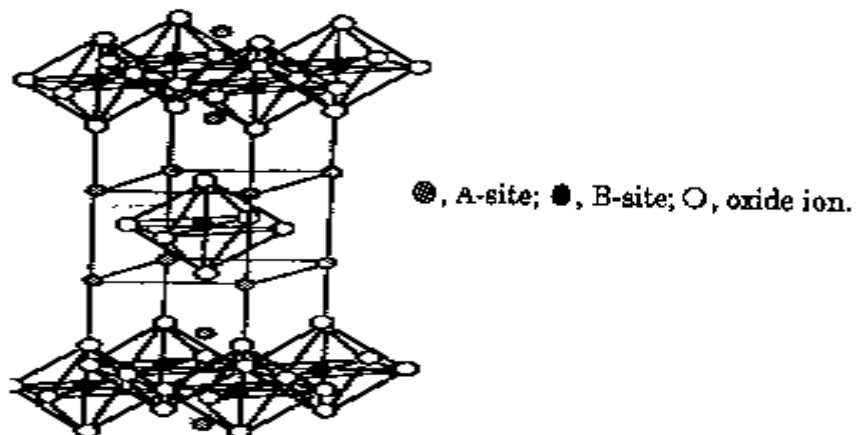


Figure I-3: structure de type K_2NiF_4 ($ABO_3 + AO$).

REFERNECES BIBLIOGRAPHIQUES:

- [1] H. Provendier, Thèse d'Etat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (1999).
- [2] M.V. Twigg, '*Catalyst handbook*', (2nd Ed.), Wolfe publishing Ltd, London (1989).
- [3] J. Larue et E. Lebas, Rev I. F. P., 51 (1996) 653.
- [4] Value add produits, catalysts handbook, ed Twigg, M.V., 2nd End. Masson Publishing (1996).
- [5] Bridger, G.W., Specialist Periodical Reports of The Chemical Society : Catalysis Vol.3, (1980) p 39.
- [6] Kirk- Othmer, '*Encyclopaedia of Chemical Technology*', (2nd Ed.), Wiley Ed., New York, 1 (1963) 171.
- [7] Ullmann, '*Ullman's Encyclopaedia of Industrial Technology*', (5th Ed.), VCH, Weinheim, A1 (1989) 97.
- [8] M.Baerns, F.F. Van der Wiele et J.R.H. Ross, *Catal. Today*, 6 (1990) 373.
- [9] M.J. Brown et N.D. Parkins, *Catal, Today*, 8 (1991) 305.
- [10] J.M. Fox, T.P. Chen et B.D. Degen, *Chem. Eng. Prog.*, 86 (1990) 42.
- [11] T. Koerts, P.A. Leclercq et R.A. van Santen, *J.Am. Chen. Soc.* 114 (1992) 7272.
- [12] J..R Rostrup-Nielsen, *Catal. Today*, 18 (1993) 385.
- [13] B. Torck, *Pétroles et Techniques*, 386 (1994) 61.
- [14] D.A. Hickman et L.D. Schmidt, *Science*, 259 (1993) 343.
- [15] F. Solymosi, Gy. Kutsan et A. Erdöhegyi, *Catal. Lett.*, 11(1991) 149.
- [16] Ph. Courty et P. Chaumette, *Energy Progress*, 7 (1) (1987) 23.
- [17] R. Sheldon, *Chemicals from Synthesis Gas*, D. Reidel Publishing Company Dordrecht (1983).
- [18] O.V. Krylov, *Catal. To day*, 18 (1993) 209-302.
- [19] W.J.M. Vermeiren, E. Blomsman et P.A. Jacobs, *Catal. Today*, 13 (1992) 427.
- [20] T. Hayakawa, A.G. Andersen, M.Shimizu, K. Suzuki, et K. Takehira, *Catal. Lett.*, 22(1993) 307.

- [21] H. Provendier, C. Petit, C. Estournes, et A. Kienneman, *Natural Gas Conversion V. Studies in Surface Science and Catalysis*, vol 119, (1998) 741-746.
- [22] V.R. Choudhary, V.H. Rane et A.M. Rajput, *Catal. Lett.*, 22 (1993) 289.
- [23] V. R. Choudhary, A.S. Mamman et S.D. Sansare, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31(1992) 1189.
- [24] Y. Shuurman, V.C.H. Kroll, P. Ferreira-Aparicion et C. Mirodatos, *Catal. Today*, 38 (1997) 129.
- [25] S.C. Tsang, J.B. Claridge et M.L.H. Green, *Catal. Today*, 23 (1995) 3.
- [26] A. Holmen, O. Olsvik et O.A. Rokstar, *Fuel Proc. Technol.*, 42 (1995) 249.
- [27] K. Nakagawa, N. Ikenaga, T. Suzuki, T. Kobayashi et M. Haruta, *Appl. Catal.*, 169 (1998) 281-290.
- [28] R.S. Drago, K. Jurczyk, N. Kob, A. Bhattacharyya et J. Masin, *Catal. Lett.*, 51 (1998) 177.
- [29] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham et A.T. Ashcroft, *Catal. Lett.*, 6 (1990) 181.
- [30] J.R. Rostrup-Nielsen et J.H. Bak Hansen, *J. Catal.*, 144 (1993) 38.
- [31] A. Djaidja, A. Barama, M.M. Bettahar, *Catal. Today*, 2117 (2000) 1-5.
- [32] K. Takehira, T. Shishido, M. Kondo, R. Furukawa, E. Tanabe, K. Ito, S. Hamakawa et T. Hayakawa, *Studies Surface and Science and Catalysis.*, 130 (2000) 3525-3530.
- [33] J.R. Rostrup-Nielsen, in "Catalysis Science and Technology", J.P. Anderson and M. Boudart, 20 (Sc). vol. 5, Springer, Verlag, New York (1984).
- [34] J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato et T. Uchijina, *Catal. Today*.
- [35] J.H. Bitter, W. Hally, K. Seshan, J.G. van Ommen et J.A. Lercher, *Catal. Today*, 29 (1996) 349.
- [36] V.A. Tsipouriari, A.M. Estathiou, Z.L. Zhang, X.E. Verykios, *Catal. Today* (1994) 579.
- [37] J. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today*, 18 (1993) 305.
- [38] H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin et C. Mirodatos, *Catal. Today*, 21 (1994) 751.

- [39] K. Nakagawa, K. Anzai, N. Matsui, n. Ikenaga, T. Suzuki, T.Kobayashi et M. Haruta, *Catal. Lett.*, 51(1998) 163.
- [40] M.F. Mark et W.F. Maier, *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 1657.
- [41] Z. Zhang et X.E. Verykios, *Catal. Today*, 21 (1992) 589.
- [42] Y. Schuuman, V.C.H. Kroll, P. Ferreira- Aparicio et C. Mirodatos, *Catal. Today*, 38 (1997) 129.
- [43] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham et A.T. Ashcroft, *Catal. Lett.*, 13 (1992) 417.
- [44] J.B. Claridge, M.L.H. Green, S.C. Tsang, A.P.E. York, A.T. Ashcroft, P.D. and Battle, *Catal. Lett.* 22 (1993) 299.
- [45] J.R. Rostrup- Nielsen, *Catal. Sci. Tech.*, 5 (1994) 1.
- [46] O.Yamazari, T. Nozaki, K. Omata, K. Fujimoto, *Chem. Lett.*, Iss. 10 (1992) 1953.
- [47] S.B. Tang, F.-L. Qui et S.-J.Lu, *Catal. Today*, 24 (1995) 253.
- [48] V.A. Tsipouriari et X.E. Verkios, *Journal of catalysis* 179 (1998) 292-299.
- [49] Z. Zhang et X.E. Verkios, *Catal. Today*, 21 (1994) 589.
- [50] P. Turlier, H. Praliaud, P. Moral, G.A. Martin et J.A. Dalmon, *Appl.Catal.*, 19 (1985) 287.
- [51] Z. Zhang, X.E. Verykios, S.M. MacDonald et S. Affrossman, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 744.
- [52] C.E. Quincoces, S. Perez de Vargas, A. Diaz, M. Montes, et M.G. Gonzales. Natural Gas Conversion V. Studies in Surface Science and Catalysis, vol 119, (1998) 837.
- [53] T. Borowiecki, A. Golebiowski, *Catal. Lett.*, 25 (1994) 309.
- [54] T. Borowiecki, A. Golebiowski, J. Ryczkowski et B. Stasinska, Natural Gaz Conversion V. Studies in Surface Science and Catalysis, vol 119 (1998) 711-716.
- [55] J.R.H. Ross et M.C.F. Steel, *J.Chem.Soc. Faraday Trans I* 69, 10 (1973).
- [56] A.M. Degroot, G.F. Fromment, *Catal. Today*, 37 (1997) 303-329.
- [57] V.M. Goldschmidt, *Skr. Nor. Videnk-Akad.*, Kl. 1, Mat.-Naturvidensk. Kl., 8(1926).

- [58] R.J.H. Voorhoeve, in J.J. Burton and R.L. Garten (Eds), *Perovskite-Related Oxides as Oxidation-Reduction Catalysts*, Advanced Materials in Catalysis, Academic Press, New York, 1977, pp 129-180.
- [59] M.Misono et E.A. Lombardo (Eds), *Perovskites*, *Catal. Today*, vol. 8, No.2, 1990.
- [60] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, et T. Saiyama, *Appl. Catal.*, 26 (1986) 265.
- [61] T. Nitadori et M. Misono, *J. Catal.*, 93 (1985) 93.
- [62] K.S. Chan, J.Ma.S. Jaenicke et G.K. Chuah, *Appl. Catal. A General*, 107(1994) 337.
- [63] R. Doshi, C.B. Alcock et J.J. Carberry, *Catal. Lett.*, 18 (1993) 337.
- [64] M. Teymouri, "Etude des propriétés catalytiques de perovskites ABO_3 (A= Ba, Ca ; B=Ti, Zr, Sn) en couplage oxydant du méthane" Thèse de l'U.L.P de Strasbourg (France), 1994.
- [65] F.M. Ortega, C. Batiot, J.Barrault, M. Ganne et J.M. Tatibouet, *Natural Gas Conversion V. Surface Science and Catalysis*, vol 119, (1998) 45-52.
- [66] C. Petit, A. Kienneman, P. Chaumette et O. Clause, Brevet Français 92/11638 du 28/09/1992.
- [67] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, M. Fiticanti, *Appl. Catal., B: Environmental* 24 (2000) 243-253.
- [68] J.O. Pentuchi, M.A. Ulla, J.A.Marcos et E.A.Lombardo, *J. Catal.*, 70 (1981) 536.
- [69] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, M. Fiticanti, L. Lisi, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, G. Russo et M. Turco, *Appl. Catal., B : Environmental* 24 (2000) 243-253.
- [70] P. Ciambelli, S. Cimino, L. Lisi, M. Fiticanti, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, *Appl. Catal., B : Environmental* 33 (2001) 193-203.
- [71] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, G. Minelli, P. Porta, G. Russo, *Appl. Catal., B : Environmental* 29 (2001) 239-250.
- [72] V.C. Belessi, A.K. Lavados, P.J. Poronis, *Appl. Catal., B : Environmental* 31 (2001) 183-194.

- [73] P. Ciambelli, S. Cimino, G. Lasorella, L. Lisi, S. De Rossi, M. Fiticanti, G. Minelli, P. Porta, *Appl. Catal., B: Environmental* 37 (2002) 231-241.
- [74] S. Rapagna, "Production catalytique d'hydrogène par gazéification de la biomasse dans un réacteur à lit fluidisé en présence de vapeur d'eau", Thèse de l'Université de Strasbourg (France) 1996.
- [75] D. Klavna, J. Kirchnerova, P. Gauthier, J. Delval et J. Chaouki, *Can. J. Chem. Eng.*, 75 (1997) 509.
- [76] T. Hayakawa, A.C. Andersen, M. Shimizu, K. Suzuki et K. Takehira, *Catal. Lett.*, 22 (1993) 307.
- [77] T. Seiyama, N. Yamazoe, K. Eguchi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24 (1985) 19.
- [78] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, et T. Seiyama, *Appl. Catal.* 26 (1986) 265.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS: METHODES PHYSICO-CHIMIQUES UTILISEES :

Nos catalyseurs ont été caractérisés par leurs surfaces spécifiques utilisant la méthode: Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T), par la diffraction des rayons X et par la spectroscopie infrarouge classique.

I-1. ANALYSE TEXTURALE DES CATALYSEURS: DETERMINATION DES SURFACES SPECIFIQUES PAR LA METHODE B.E.T:

Les mesures B.E.T ont été effectuées sur un appareil COULTRONICS type ACCUSORB 2100^E schématisé sur la figure (II-1).

La méthode est basée sur le phénomène de l'adsorption physique d'un gaz (N_2) par un solide. Elle consiste à dégazer l'échantillon à 200°C pendant une durée de 12 h et le placer dans l'azote liquide à -195°C. L'échantillon, sous vide et refroidi à -195°C, est soumis à un flux continu d'azote. Le volume V_a d'azote adsorbé est mesuré à différentes pressions d'équilibre P .

L'aire spécifique en m^2 ramenée à 1g de catalyseur ($S \text{ m}^2/g$) est donnée par la relation (1)

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{\sigma V_m N}{22414} \quad (1)$$

avec:

σ (section d'une molécule d'azote)= $16.2 \text{ \AA}^2$.

N : Nombre d'Avogadro.

22414 cm^3 : Volume molaire dans les conditions normales de température (0°C) et de pression(1atm).

V_m : Volume de gaz nécessaire pour former une couche unimoléculaire.

Le volume V_m est déterminé par la relation (2)

$$\frac{P/P_0}{V_a (1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} P/P_0 \quad (2)$$

avec:

P : Pression d'adsorption à l'équilibre.

P_0 : Tension de vapeur saturante.

V_a : Volume adsorbé sous la pression P .

C : Constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

En traçant la courbe $\frac{P/P_0}{V_a (1-P/P_0)}$ en fonction de P/P_0 pour $0.05 < P/P_0 < 0.35$

$V_a (1-P/P_0)$

On obtient une droite de pente $C-1/V_m C$ (avec $C-1/C \approx 1$) et d'ordonnée à l'origine $1/V_m C$.

Connaissant V_m , la surface spécifique est donc déterminée par la relation (1).

I-2. ANALYSE STRUCTURALE DES CATALYSEURS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) :

Nos catalyseurs ont été analysés à l'aide d'un diffractomètre à poudre (PHILIPS type PW1710), en utilisant une radiation du cuivre K_α ($K_\lambda \text{ Cu} = 1.541 \text{ \AA}$).

L'appareil est composé de:

- un tube de RX et un transformateur de HT.
- un Goniomètre qui mesure les angles des rayons diffractés.
- une baie de mesure chargée de traiter le signal en provenance du détecteur.

Cette méthode consiste à soumettre l'échantillon à des radiations de rayons X de longueur d'onde λ_0 . L'échantillon irradié émet, à son tour des rayons X diffractés de longueur d'onde égale à celle du rayonnement incident.

Un cristal ne peut diffracter des rayons X que si la relation de Bragg est satisfaite:

$$\lambda = 2 * d_{hkl} * \sin\theta$$

avec :

λ : Longueur d'onde du faisceau incident.

θ : angle de Bragg formé par les RX incidents avec les plans (hkl).

d_{hkl} : distance inter réticulaire entre les plans (hkl).

hkl: indices de Miller.

Cette relation permet, connaissant les valeurs de λ et de θ , de déterminer les distances inter-réticulaires (d_{hkl}) qui par comparaison avec les valeurs données par les fiches ASTM (American Association for testing Materials), nous permettent d'identifier la nature des phases du cristal étudié.

I-3. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE:

L'analyse par spectroscopie IR est une technique très utilisée en catalyse. Elle permet d'identifier les différentes fonctions du système catalytique et de vérifier sa pureté.

Le principe est basée sur l'absorption de radiations situées dans le domaine infrarouge ($400\text{cm}^{-1} < \nu < 4000\text{ cm}^{-1}$) par des molécules. Cette absorption modifie l'énergie de vibration des liaisons et entraîne une variation du moment dipolaire des molécules. L'énergie absorbée en fonction du nombre d'onde constitue le spectre infrarouge.

Nos catalyseurs ont été analysés sous forme de pastilles préparées dans KBr (0.15g de KBr anhydre et quelques mg de catalyseur). La pastille est soumise à une pression de 10 tonnes environ puis mise à l'étuve sous vide pour une déshydratation.

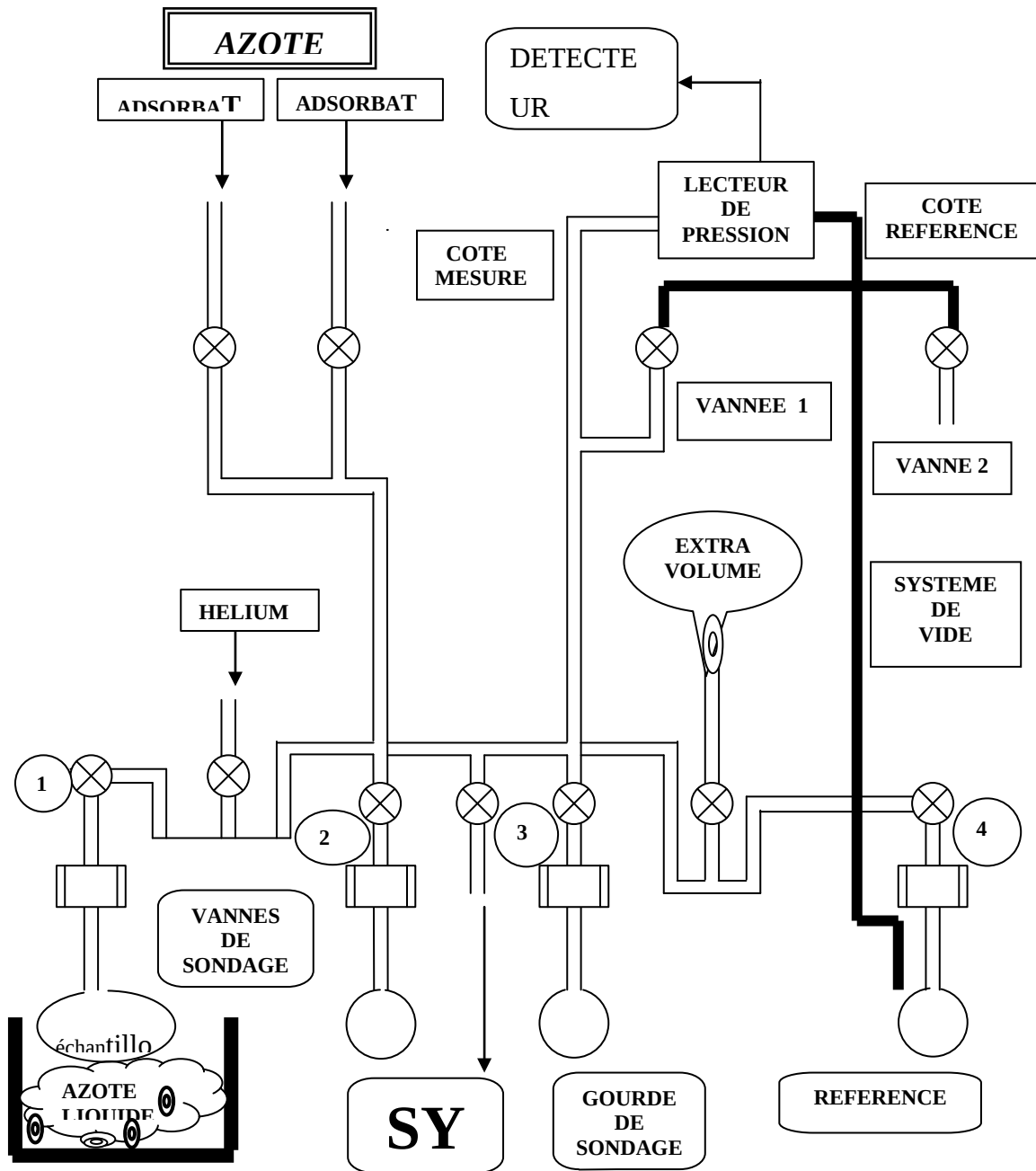


Fig II-1 : Schéma de montage d'analyse de surface BET.

II- REACTIVITE :

Les tests catalytiques ont été effectués dans un réacteur à lit fixe sur 200 mg de catalyseur.

II-1. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL :

Le dispositif utilisé est représenté sur la figure II-2. Il comprend:

- deux bouteilles de gaz (1 et 2) contenant respectivement les réactifs CH_4 et l'air.
- des régulateurs massiques de débits de type BROOKS 55878 : ils permettent de contrôler les débits gazeux.
- un réacteur en quartz, à lit fixe, en forme de U (de 0.6 cm de diamètre intérieur). Le réacteur est placé verticalement le long d'un four tubulaire équipé d'un programmeur de température à sonde de platine (fig. II-3).
- un piège (fig. II-4) refroidi dans un bain de glace, pour condenser l'eau formée au cours de la réaction.
- quatre enceintes thermostatées qui assurent le chauffage de l'ensemble des accessoires de l'appareillage (four, saturateur, capillaires, canalisations).
- des systèmes de vannes V_i ($i = 1-23$), qui permettent de sélectionner Le passage des réactifs:
 - V_{10} , V_{13} , V_{14} , V_{15} fermées et V_{16} ouverte, les réactifs sont directement analysés sans passer par le réacteur.
 - V_{10} , V_{13} , V_{16} fermées et V_{14} , V_{15} ouvertes, le mélange réactionnel passe par le réacteur avant d'être analysé.
- deux chromatographes "Delsi" type GC 121 DFL (à détection FID et TCD), montés en série et couplés à un intégrateur-calculateur (I-C) qui permettent la détection et la quantification des réactifs et produits formés.
- deux coffrets pour les injections automatiques du mélange réactionnel dans les colonnes d'analyse des deux chromatographes (FID et TCD).

II-2. CONDITIONS D'ANALYSE :

II-2-1. FID : (détecteur à ionisation de flamme)

Il sert à analyser CH_4 , C_2H_6 et C_2H_4 . La séparation de ces gaz se fait dans une colonne Porapak N (longueur= 4m, diamètre= 1/8 inch), avec une température d'analyse = 50°C.

- débit du gaz vecteur (azote) : 2 l/h.
- température du détecteur = 80°C.
- température de l'injecteur = 80°C avec un temps d'injection = 5s.

La colonne est conditionnée à 200°C sous azote (1 l/h) pendant 12h.

II-2-2. TCD : (détecteur à conductibilité thermique)

Il sert à analyser CH_4 , CO, CO_2 et H_2 . La séparation des gaz se fait dans une colonne Carbosieve II (longueur = 4m , diamètre = 1/8 inch), avec des températures d'analyse $T_1=50^\circ\text{C}$ et $T_2=100^\circ\text{C}$; les temps d'analyse respectifs sont $t_1= 5\text{mn}$ et $t_2= 40\text{mn}$.

- débit du gaz vecteur (hélium): (2.4 l/h).
- température du détecteur = 120°C.
- température de l'injecteur = 100°C avec un temps d'injection = 5s.

La colonne a été conditionnée a 200°C sous hélium (2 l/h) pendant 12h.

II-2-3. Paramètres d'intégration :

- Slope = 70 (seuil de détection du pic).
- Width = 5 (largeur du pic a mi-hauteur).
- Atténuation = 4.
- Min area = 3000 (surface minimale).
- Speed = 10 (vitesse du déroulement du papier).

Dans ces conditions les temps de rétention des réactifs et des produits sont regroupés dans le tableau suivant :

Gaz	Temps de rétention (mn)
O ₂	4.2
N ₂	4.9
CH ₄	17.23
CO	7.5
CO ₂	35

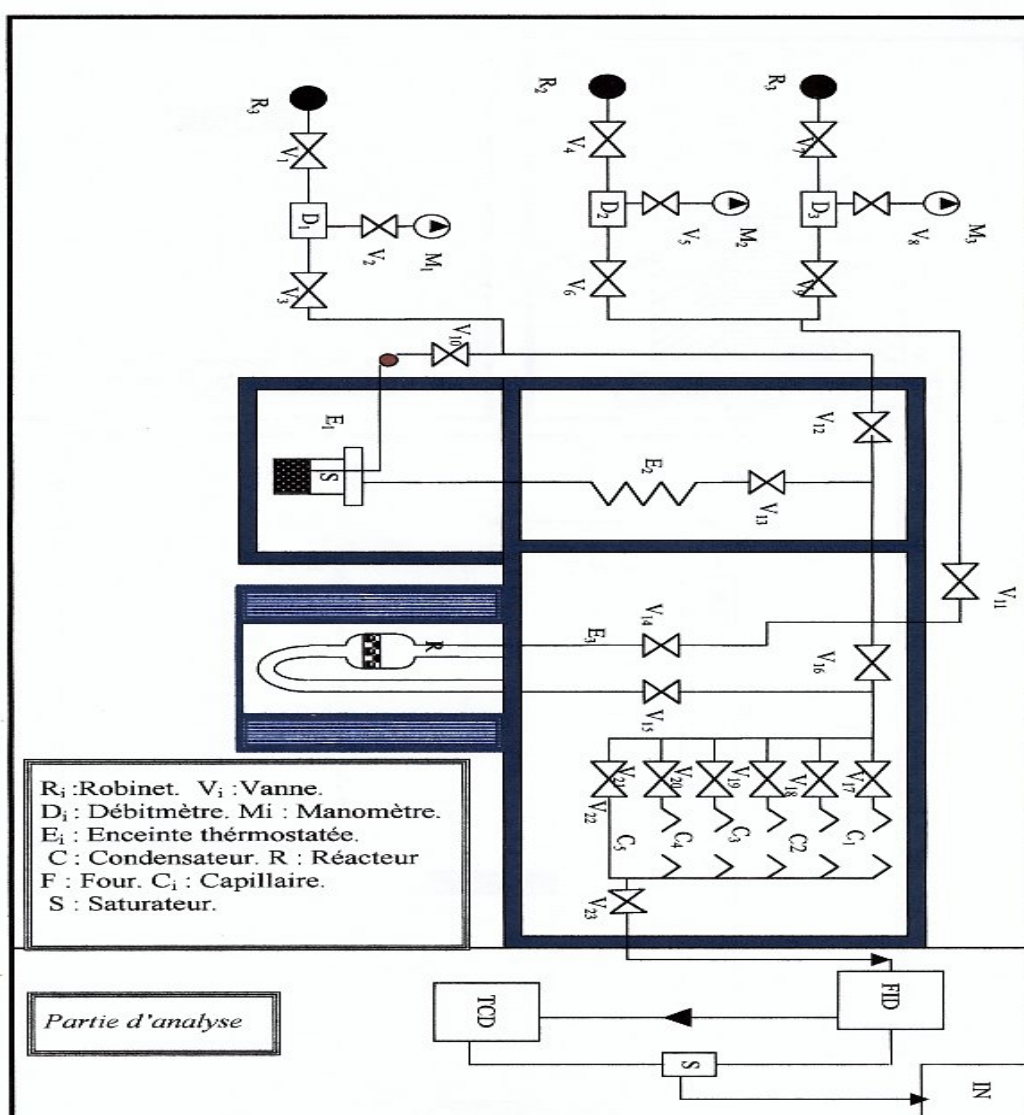


Fig II-2 : Schéma du test catalytique.

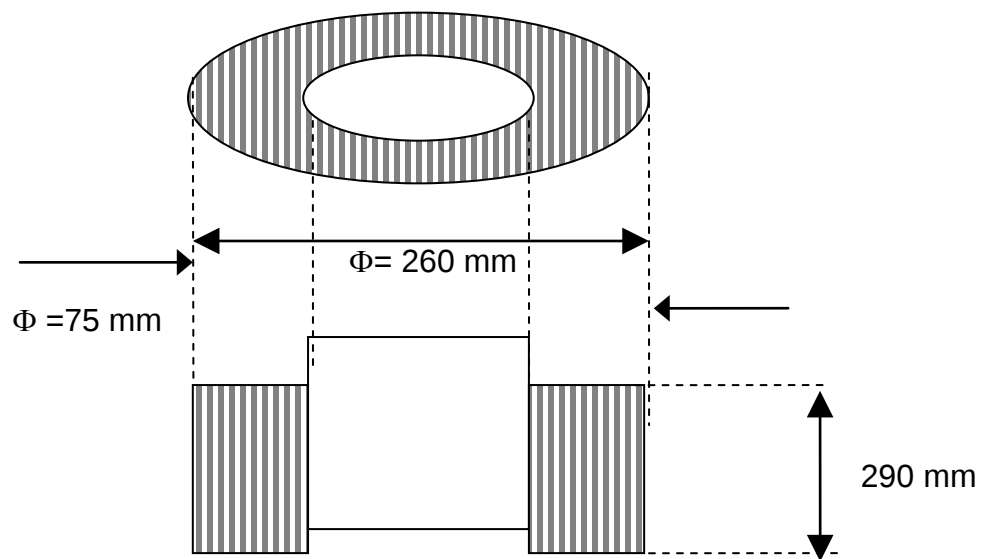


Fig II-3: schéma du four utilisé dans la réaction d'oxydation du méthane.

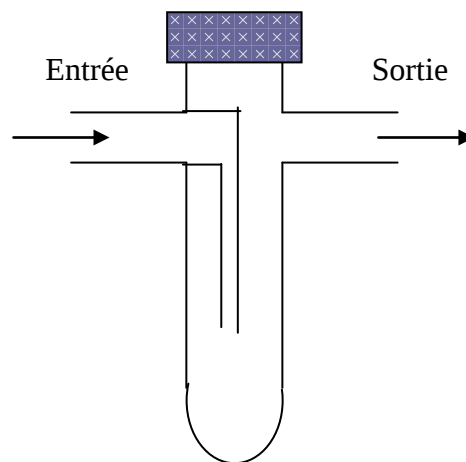


Fig II-4 : schéma du piège à eau.

III. ETALONNAGE ET CALCUL DES FACTEURS DE REPONSE :

Pour l'étalonnage, nous disposons des gaz suivants :

Bouteilles	Composition (%)
CH ₄	100
CO/CO ₂ /H ₂	CO:15.40 , CO ₂ :5.24 , H ₂ :78.36
O ₂	100

Les résultats de l'étalonnage sont donnés dans le tableau ci-dessous:

N°surface Gaz	Surface 1	Surface 2	Surface 3	S _i (moy)
CO	107093	107821	107635	107516.3
CO ₂	49910	46792	43487	46729.6
CH ₄	617726	608512	605430	610556
O ₂	676687	676669	676681	676679

Les facteurs de réponse des différents gaz sont calculés grâce à la formule suivante :

$$K_f(i) = X_i(\%) * 10^4 / S_i(\text{moy})$$

avec :

X_i : pourcentage volumique du constituant (i) dans le mélange étalon.

S_i(moy) : surface moyenne de pic du composé(i) donné par l'intégrateur.

K_f (i) : facteur de réponse du constituant (i).

i : CH₄, O₂, CO, CO₂.

Les valeurs des facteurs de réponse $K_f(i)$ sont données dans le tableau suivant :

constituant	$X_i(\%)$	S_i (moy)	$K_f(i)$
CH ₄	100	610556	1.637
O ₂	100	676679	1.477
CO	15.40	107516.3	1.432
CO ₂	5.24	46759.6	1.121

CHAPITRE III

PREPARATION ET CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS

I - PREPARATION DES CATALYSEURS :

Le choix de la méthode de préparation est un facteur crucial pour fixer les propriétés physico-chimiques de la perovskite. En conséquence plusieurs méthodes de préparation ont été décrites dans la littérature telles que la méthode céramique [1,2] et les méthodes de préparation par « Chimie douce ». Ces dernières regroupent un certain nombre de techniques telles que la méthode de coprécipitation [3,4], la méthode citrate [5], la méthode thermique [6] et la méthode sol-gel [7].

I-1. LES METHODES DE PREPARATIONS UTILISEES EN CATALYSE :

I-1-1- Méthode céramique :

Cette méthode consiste à mélanger des proportions stœchiométriques de solides préalablement broyés (oxydes ou carbonates) et à soumettre le mélange obtenu à un traitement thermique qui exige des températures très élevées ($> 900^{\circ}\text{C}$).

Cette méthode reste la plus ancienne et la plus utilisée notamment dans les études cristallographiques [1,2] car elle a l'avantage d'être simple et surtout économique (elle s'effectue en l'absence de solvant). Mais l'obtention de matériaux de très faibles surfaces spécifiques ($< 1\text{m}^2/\text{g}$) et les traitements thermiques à des températures très élevées restent des inconvénients qui limitent son utilisation dans le domaine de la catalyse.

I-1-2- La coprécipitation :

La coprécipitation est une méthode préconisée par J. et R. Paris [8]. Elle consiste à dissoudre les composés précurseurs dans l'eau, puis à former par coprécipitation un complexe mixte ayant la même stœchiométrie que le composé défini que l'on souhaite obtenir. Le précipité obtenu est filtré, lavé, séché, puis calciné, afin d'aboutir au composé final. Les agents précipitants généralement

utilisés sont les hydroxydes (NaOH, KOH) [9], l'acide oxalique [10,11] ou les sels de cyanures [12].

L'unique inconvénient de cette technique est qu'elle n'est applicable que dans un nombre limité de cas car il faut que le précurseur mixte existe.

I-1- 3- Méthode thermique :

Cette méthode consiste, dans un premier temps, à mélanger, sous agitation, des quantités stœchiométriques de sels précurseurs (nitrates ou citrates) dissous dans un minimum d'eau. L'agitation est maintenue jusqu'à évaporation totale de l'eau. Cette étape est suivie par un traitement thermique [6]. Afin d'obtenir un composé monophasé type perovskite, le solide est prétraité à une température de calcination comprise entre 700 et 800°C.

I- 1 -4- Méthode sol-gel :

Cette méthode consiste à mélanger, sous agitation, les sels précurseurs (généralement des nitrates) dissous dans de l'acide propionique. Après évaporation du solvant, le gel obtenu est calciné [7]. Comparativement aux autres méthodes, la méthode sol-gel permet d'obtenir, à des températures basses, des perovskites ayant une grande pureté et des surfaces spécifiques relativement plus élevées [13].

I-1-5- Méthode citrate :

Cette méthode de synthèse, élaborée par H. M. Zhang et coll. [5] a suscité un intérêt croissant durant ces deux dernières décennies notamment pour la synthèse des perovskites. Elle consiste à dissoudre, sous agitation, les sels précurseurs dans une solution d'acide citrique concentrée. Après évaporation du solvant à 80°C, le produit obtenu est calciné. Il a été démontré que cette voie de synthèse conduit à des produits très homogènes, possédant des surfaces spécifiques relativement élevées.

I-2- PREPARATION DES CATALYSEURS:

Pour notre étude nous avons préparé des catalyseurs par les méthodes thermique, citrate et sol-gel. Chaque méthode de préparation comporte trois étapes:

- **La dissolution :**

c'est l'étape qui distingue les trois méthodes de préparation. Elle consiste à dissoudre, sous agitation, des quantités calculées de sels précurseurs (généralement les nitrates) dans un solvant (eau, solution d'acide citrique ou propionique).

Méthode de préparation	Solvant utilisé
Thermique	Eau
Citrate	Solution d'acide citrique
Sol-gel	Acide propionique

- **Le séchage:**

La solution obtenue est placée, sous agitation constante, dans un bain de sable à 80°C jusqu'à l'obtention d'une pâte. Le produit obtenu est séché à l'étuve à 80°C pendant 12 heures.

- **La calcination :**

C'est l'étape qui détermine la structure et la texture du catalyseur. Le choix des conditions de prétraitement (température et durée de calcination) est par conséquent primordial.

I -2- 1- Catalyseurs La-Co-Ni-O (Co/Ni= 1-x/x; 0 < x < 1) :

Tous les catalyseurs de cette série ont été préparés par la méthode citrate et prétraités à 800°C sous air pendant 12 heures, à l'exception de La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9) qui a été préparé par les trois méthodes (thermique, citrate et sol-gel) et prétraité à différentes températures de calcination (Tc =600, 700, 800 et 900°C). Pour la préparation de nos échantillons, nous avons utilisé les nitrates de lanthane, de nickel et de cobalt.

$$\text{La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + x\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$$

$M_1 = 433.02$
 m_1

$M_2 = 291.04$
 m_2

$M_3 = 290.79$
 m_3

M_p
 m_p

$$\text{avec : } m_1 = \frac{M_1 * m_p}{M_p}, \quad m_2 = \frac{(1-x) * M_2 * m_p}{M_p}, \quad m_3 = \frac{x * M_3 * m_p}{M_p}$$

M_p (masse molaire de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$) = $M_{\text{La}} + (1-x) * M_{\text{Co}} + x * M_{\text{Ni}} + 3 * M_{\text{O}}$
 M_{La} , M_{Co} , M_{Ni} et M_{O} présentent respectivement les masses atomiques du lanthane, du cobalt, du nickel et de l'oxygène.

Tableau III-1 : les masses des sels de nitrate utilisées pour la préparation de 10g de catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=1-x/x ; 0<x<1)

x	M _p	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)
0	245.83	17.6	11.80	0
0.1	245.81	17.6	10.65	1.15
0.2	245.79	17.6	9.45	2.35
0.3	245.76	17.6	8.25	3.55
0.4	245.74	17.6	7.10	4.70
0.5	245.72	17.6	5.90	5.90
0.6	245.69	17.6	4.70	7.10
0.7	245.67	17.6	3.55	8.25
0.8	245.64	17.6	2.35	9.45
0.9	245.62	17.6	1.15	10.65
1	245.60	17.6	0	11.85

I -2- 2- catalyseurs La-A-Co-Ni-O (A= Sr, Ce ou K; Co/Ni=0.1/0.9; La/A=0.9/0.1) :

Ces catalyseurs ont été préparés par la méthode citrate et prétraités à 800°C sous air pendant 12 heures

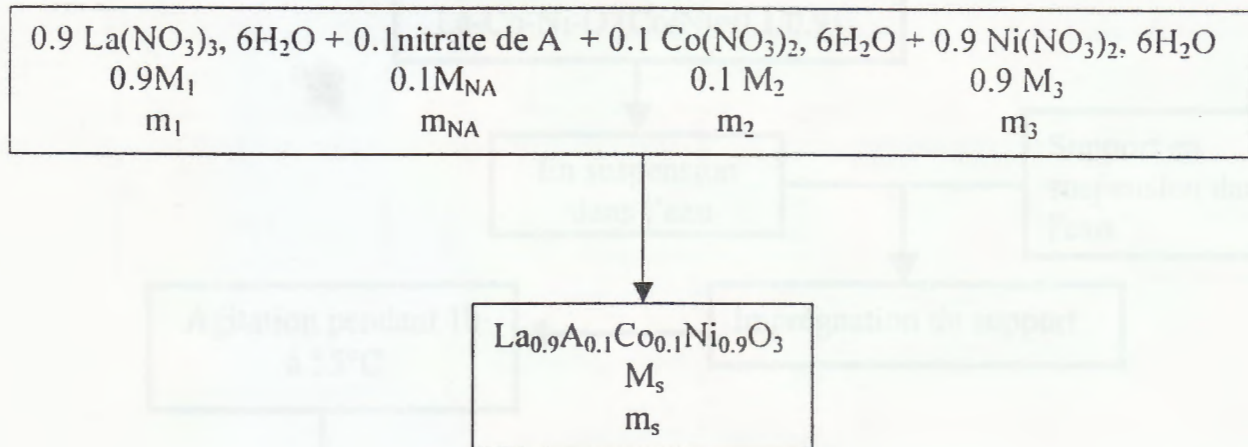


Tableau III-2 : les masses des sels de nitrate utilisées pour la préparation de 10g de catalyseur La-A-Co-Ni-O (A= Sr, Ce, K; Co/Ni=0.1/0.9; La/A=0.9/0.1).

A	M_{NA}	M_s	$m_{NA(g)}$	$m_{l(g)}$	$m_{2(g)}$	$m_{3(g)}$
Sr	211.63	240.50	0.36	5.20	0.25	2.20
Ce	434.23	245.75	0.57	5.07	0.24	2.15
K	101.10	235.64	0.17	5.31	0.25	2.24

I -2- 3- catalyseur La-Co-Ni-O(Co/Ni=0.1/0.9) supporté :

Les catalyseurs 30% La-Co-Ni-O/MgO et 30% La-Co-Ni-O/La₂O₃+ γ -Al₂O₃ sont préparés par la méthode d'imprégnation [14]. Elle consiste à ajouter, sous agitation, le solide La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9) de structure

perovskite au support en suspension dans l'eau. Le mélange obtenu est placé dans un bain de sable à 55°C jusqu'à évaporation totale de l'eau. Le produit obtenu est séché à l'étuve à 120°C pendant 16 heures, puis calciné sous air à 800°C pendant 3 heures.

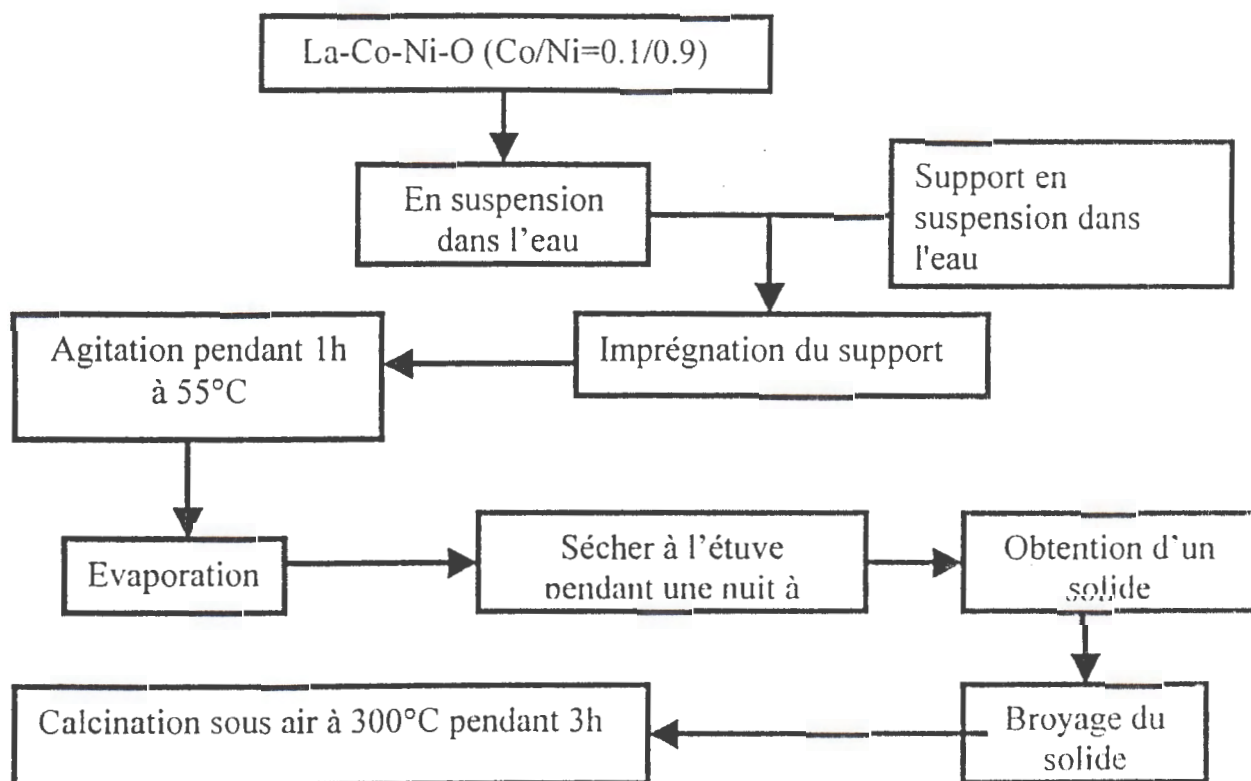


Figure III-1: les différentes étapes de la préparation des catalyseurs supportés.

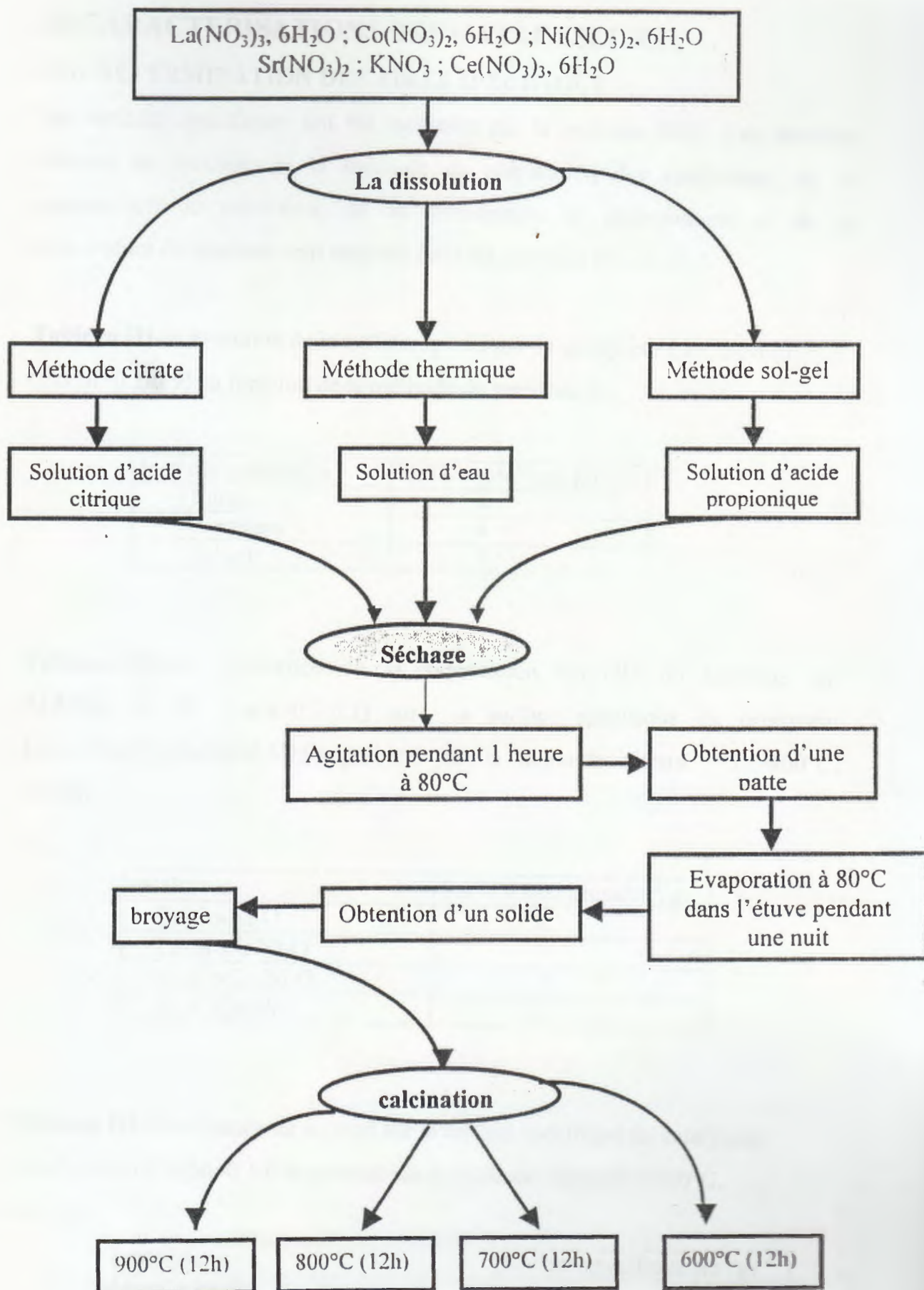


Figure III-2: les différentes étapes de préparation d'un catalyseur par les méthodes citrate, thermique ou sol-gel.

II- CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS :

II-1- DETERMINATION DES AIRES SPECIFIQUES :

Les surfaces spécifiques ont été mesurées par la méthode BET. Les résultats obtenus en fonction de la méthode de préparation des catalyseurs, de la composition du catalyseur, de la température de prétraitement et de la température de réaction, sont résumés dans les tableaux III-3 à III-7 .

Tableau III-3: évolution de la surface spécifique du catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9) en fonction de la méthode de préparation.

Méthode préparation	Surface spécifique (m ² /g)
Citrate	4
thermique	4
Sol gel	5

Tableau III-4: influence de la substitution partielle du lanthane par A(A=Sr, Ce, K ; La/A=0.9/0.1) sur la surface spécifique du catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9) préparé par la méthode citrate: Tc=800°C, tc=12h.

catalyseur	Surface spécifique(m ² /g)
La-Co-Ni-O	4
La-Sr-Co-Ni-O	3
La-Ce-Co-Ni-O	3
La-K-Co-Ni-O	2

Tableau III-5: influence du support sur la surface spécifique du catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9) préparé par la méthode citrate:Tc=800°C, tc=12h.

catalyseur	Surface spécifique (m ² /g)
La-Co-Ni-O	4
30% La-Co-Ni-O /MgO	7
30% La-Co-Ni-O /La ₂ O ₃ +γ-Al ₂ O ₃	56

Tableau III-6: évolution de la surface spécifique du catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9) préparé par la méthode citrate en fonction de la température de calcination.

Température de calcination (°C)	Surface spécifique (m ² /g)
600	17
700	11
800	4
900	6

Tableau III-7: influence de la température de réaction sur de la surface spécifique du catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9) préparé par la méthode citrate: Tc=800°C, tc=12h.

Température de réaction (°C)	Surface spécifique (m ² /g)
600	12
700	11
750	12
800	11

D'après ces résultats, on remarque que:

- la méthode de préparation a peu d'influence sur la surface spécifique du solide La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9) (4-5 m²/g) (tableau III-3).
- la substitution partielle du lanthane, par K, Sr ou Ce, entraîne une légère diminution de la surface spécifique du catalyseur en particulier avec le potassium (4-2 m²/g) (tableau III-4). En revanche, en présence du support, particulièrement La₂O₃+α-Al₂O₃, la surface spécifique subit une augmentation (tableau III-5).
- une augmentation de la température de prétraitement de 600°C à 800°C conduit à une diminution de la surface spécifique de 17 m²/g à 4 m²/g (tableau III-6).
- la surface spécifique augmente pendant le test catalytique de 4 m²/g à 11 ou à 12 m²/g. Cette augmentation est probablement due à un changement de structure suite à la décomposition du catalyseur. Mais elle ne varie pratiquement pas quand la température de réaction augmente (tableau III-7).

II-2- CARACTERISATION DES SYSTEMES CATALYTIQUES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X :

II-2-1- Catalyseurs La-Co-Ni-O

Les tableaux III-8 , III-9 et les figures III-3 à III-8 donnent un aperçu des résultats DRX du catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni= 0.1/0.9) obtenus en fonction de la méthode de préparation utilisée, de la température de prétraitement et de celle de la réaction. Ces résultats montrent une évolution de la composition du système La-Co-Ni-O en fonction de la température de calcination et au cours du test catalytique.

Tableau III-8: composition, obtenue par DRX, du catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni= 0.1/0.9), en fonction de la méthode de préparation et de la température de calcination

Méthode de préparation					
Citrate				Thermique	sol-gel
Températures de calcination (°C)					
600	700	800	900	800	800
P	P	P	P	P	P
NiO	NiO			NiO	NiO
La ₂ O ₃	La ₂ O ₃			La ₂ O ₃	La ₂ O ₃

P : phase perovskite LaCo_{0.1}Ni_{0.9}O₃

Tableau III-9: : DRX, du catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni= 0.1/0.9): évolution de la structure en fonction de la température de réaction. Méthode de préparation: citrate, température de calcination: 800°C, durée de la calcination: 12 heures. CH₄/O₂=2

Catalyseur	avant réaction	après réaction			
		Températures de réaction (°C)			
		600	700	750	800
La-Co-Ni-O	LaCo _{0.1} Ni _{0.9} O ₃			La ₂ NiO ₄	
			La ₂ NiO ₄	La ₂ CoO ₄	
			La ₂ CoO ₄	Ni métallique	
				Co métallique	
				La ₂ O ₃	
				CoO	

Avant le test catalytique:

Les spectres DRX du catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9), préparé par les méthodes citrate, thermique et sol-gel et prétraité à différentes températures, sont représentés respectivement sur les figures III-3 (page 56) et III-4 (page 57).

1- les spectres DRX de l'échantillon préparé par les trois méthodes et calciné à 800°C pendant 12 heures, montrent l'influence de la méthode de préparation sur la composition du solide. Pour les échantillons préparés par les méthodes thermique et sol-gel, la diffraction des rayons X indique la présence de trois phases $\text{LaCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$, La_2O_3 et M-O (NiO, CoO). En revanche, le spectre de l'échantillon préparé par la méthode citrate n'indique que la phase pérovskite pure $\text{LaCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$. La méthode citrate qui semble la plus favorable pour l'obtention d'une phase perovskite pure, a été retenue pour la suite des préparations.

2- L'effet de la température de calcination sur l'évolution de la structure du système catalytique La-Co-Ni-O, préparé par la méthode citrate, a été examiné dans le domaine de températures 600-900°C. La figure III-4 représente les spectres DRX obtenus respectivement à 600, 700, 800 et 900°C. Une augmentation de la température de calcination de 600 à 900°C entraîne une diminution des raies caractéristiques des oxydes libres La_2O_3 et MO (M= Co, Ni). A partir de 800°C, les spectres indiquent uniquement la présence de la pérovskite $\text{LaCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$; la disparition des oxydes La_2O_3 et MO (M=Co,Ni) laisse penser que le lanthane, le nickel et le cobalt sont entièrement incorporés dans la structure pérovskite.

Après le test catalytique:

Les spectres DRX, obtenus sur le solide La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9) calciné à 800°C pendant 12 heures et testé dans la réaction $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ à 600, 700, 750 et 800°C ($\text{CH}_4/\text{O}_2=2$), sont donnés sur la figure III-5 (page 58). A 600 et 700°C, la perovskite $\text{LaCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$ se transforme en deux phases plus stables La_2NiO_4 et La_2CoO_4 de type K_2NiF_4 dont la structure est apparentée à celle de la perovskite

(figure I-3, Chapitre I). Cette transformation, ayant lieu au cours du test catalytique, peut s'expliquer par une réduction du nickel Ni^{III} en Ni^{II} et du cobalt Co^{III} en Co^{II} par l'Hydrogène formé lors de la réaction. Quand la température de réaction augmente (jusqu'à 750 et 800°C), on assiste à une réduction plus poussée du catalyseur avec l'apparition, sur les spectres DRX, des phases métalliques Ni° ($\text{Ni}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ni}^{\circ}$) et Co° ($\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\circ}$).

Des études de thermoréduction programmée (TPR), effectuées sur les systèmes bimétalliques LaCoO_3 [15] et LaNiO_3 [16] vont dans le sens de nos interprétations. En effet les courbes de TPR montrent une réduction de la phase perovskite à des températures supérieures à 400°C. Les courbes de TPR indiquent deux pics de réduction pour chaque système bimétallique. Le premier pic de réducteur, à 450°C (système LaCoO_3) et à 420°C (système LaNiO_3), correspond à la formation des phases La_2CoO_4 et La_2NiO_4 avec une réduction partielle respectivement de Co^{3+} en Co^{2+} et de Ni^{3+} en Ni^{2+} ; le deuxième pic à 500°C (système LaCoO_3) et à 550°C (système LaNiO_3) est associé respectivement à la formation des espèces métalliques Co et Ni.

II-2-2- Catalyseur La-A-Co-Ni-O : (A= Sr, Ce, K)

Avant le test catalytique:

Les résultats DRX des échantillons La-A-Co-Ni-O (A= Ce, K, Sr; Co/Ni=0.1/0.9; La/A=0.9/0.1), préparés par la méthode citrate et calcinés à 800°C, sont représentés sur la figure III-6 (page 59).

En présence du cérium, l'analyse DRX indique la présence d'une phase cristalline $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$ de structure perovskite parfaitement pure [17]. En revanche, en présence du strontium le spectre XRD indique, en plus de la phase pérovskite $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$, des raies caractéristiques des oxydes de nickel et de strontium NiO et SrO et de carbonate de strontium SrCO_3 [18]. Pour l'échantillon contenant le potassium, le spectre DRX présente des similitudes avec les spectres des perovskites contenant le cérium et le strontium .

Par analogie, les raies de diffraction des rayons X de l'échantillon La-K-Co-Ni-O, très proches de celles des pérovskites à base de Ce et Sr, pourraient être attribuées, avec des réserves, à la structure perovskite $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$.

Après le test catalytique:

L'analyse par diffraction des rayons X de La-Sr-Co-Ni-O, après le test catalytique dans les conditions: $T_r=750^\circ\text{C}$ et $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$ (fig.III-7, page 60), montre la décomposition de la phase perovskite principalement en nickel et cobalt métalliques et en oxyde de lanthane La_2O_3 . Des raies de diffraction, correspondant à l'oxyde de strontium SrO et aux carbonates de strontium SrCO_3 , sont également obtenues.

II-2-3. Catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9)/MgO :

Les mesures DRX, effectuées sur le catalyseur 30% La-Co-Ni-O/MgO (figIII-8, page 61), montre clairement la présence de la phase perovskite $\text{LaCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$ et de celle du support MgO.

II-3. CARACTERISATION DES SYSTEMES CATALYTIQUES PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :

Les tableaux (III-10, III-11) et les figures (III-9, III-10 ; pages 62 et 63) résument les résultats des analyses par spectroscopie infrarouge, effectuées avant le test catalytique sur les catalyseurs :

- La-Co-Ni-O (Co/Ni= 0.1/0.9) préparé par les trois méthodes (citrate, thermique et solgel) et calciné à 800°C .
- La-A-Co-Ni-O (A=Sr, Ce, K; Co/Ni=0.1/0.9; $\text{La}/\text{A}=(0.9 \text{ } 0.1)$ préparés par la méthode citrate et calcinés à 800°C .

Tableau III-10: bandes d'absorption caractéristiques du solide La-Co-Ni-O (Co/Ni= 0.1/0.9) préparé par les méthodes citrate, thermique et sol gel et calciné à 800°C.

Méthode de préparation	Bandes d'adsorption (cm ⁻¹)	Attribution
Citrate	668, 10995, 1125 1384 1597	M-O, M ^I -O-M ^{II} (Perovskite) Nitrates CO ₃ ²⁻ (carbonates)
thermique	630, 663 1384 1654, 2336, 2362 3612, 3863	M-O, M ^I -O-M ^{II} (Perovskite) Nitrates CO ₃ ²⁻ (carbonates) OH (groupement hydroxyle)
Sol gel	639, 671 1379 1656, 2339, 2369 2860, 2924, 2969 3613, 3858	M-O, M ^I -O-M ^{II} (Perovskite) Nitrates CO ₃ ²⁻ (carbonates) CH ₃ , CH ₂ (acide propionique) OH (groupement hydroxyle)

Tableau III-11: bandes d'absorption caractéristiques des solides La-A-Co-Ni-O (A=Sr, Ce, K; Co/Ni=0.1/0.9; La/A=0.9/0.1) préparés par la méthode citrate et calcinés à 800°C.

Catalyseur	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attribution
La-Sr-Co-Ni-O	664, 857 1122 1385 1462, 1656, 2232, 2384, 2428 2853, 2924, 2957 3754	M-O, M ^I -O-M ^{II} (perovskite) M-O (oxydes libres) Nitrates CO ₃ ²⁻ (carbonates) CH ₃ , CH ₂ (acide citrique) OH (groupement hydroxyle)
La-Ce-Co-Ni-O	448, 664 1089, 1147 1379 1604, 2351 2924	M-O, M ^I -O-M ^{II} (perovskite) M-O (oxydes libres) Nitrates CO ₃ ²⁻ (carbonates) CH ₃ , CH ₂ (acide citrique)
La-K-Co-Ni-O	465, 664, 800 1096 1385 1656, 2338, 2364 2853, 2918, 2969 3439, 3855	M-O, M ^I -O-M ^{II} (perovskite) M-O (oxydes libres) Nitrates CO ₃ ²⁻ (carbonates) CH ₃ , CH ₂ (acide citrique) OH (groupement hydroxyle)

Tous les spectres infrarouges montrent:

- la présence de bandes, situées dans la zone spectrale ($3400\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$) qui sont caractéristiques des groupements OH de surface.
- des bandes d'absorption à basses fréquences, situées dans la région $450\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, qui sont attribuées à la pérovskite[19,20].
- des nitrates: $\nu \approx 1380\text{ cm}^{-1}$ [21].
- des bandes, entre 1300 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} , qui sont associées à l'existence de carbonates (CO_3^{2-}) stables dans nos conditions de pré- traitement (jusqu'à 800°C)[22,23].
- des bandes de vibrations, comprises entre 2800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} , qui correspondent aux groupements CH_3 et CH_2 liés à la présence de faibles quantités d'acide citrique ou propionique .

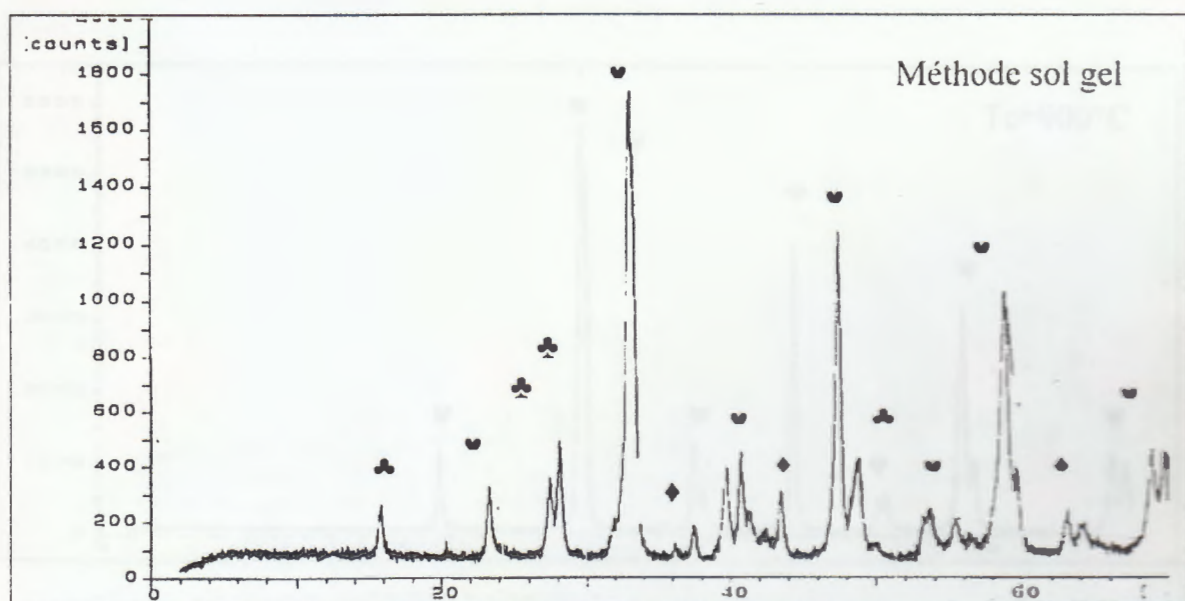
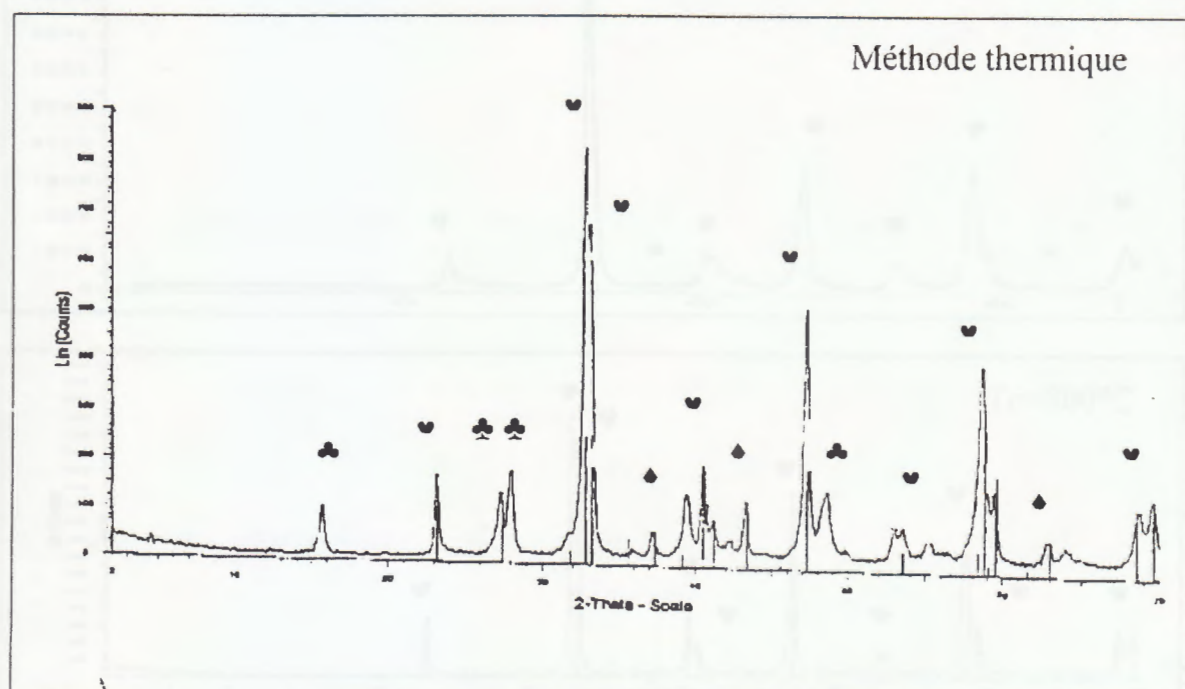
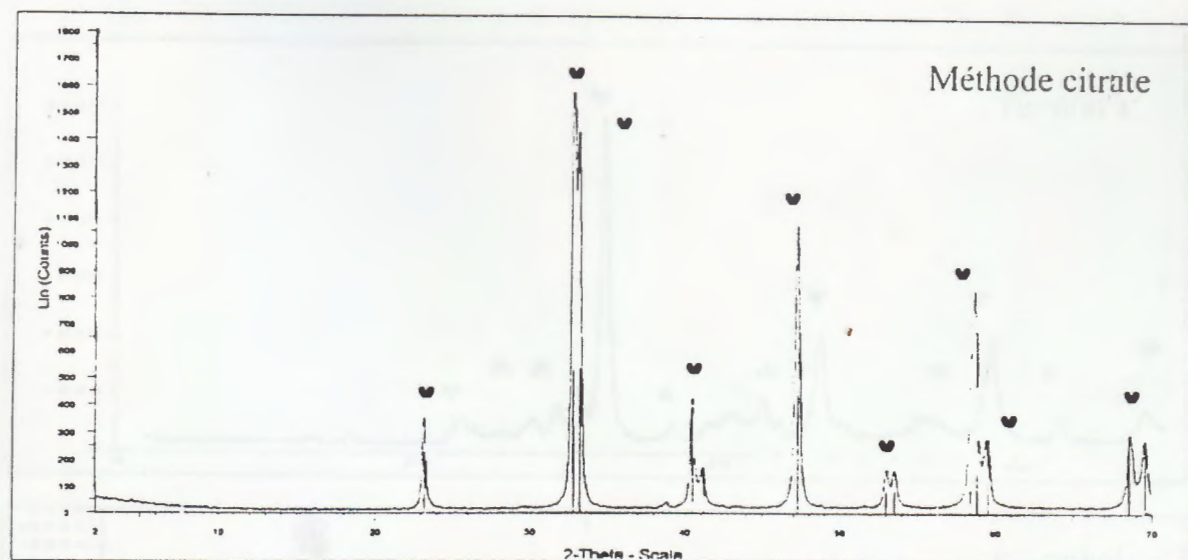


Figure III-3: spectres RX du catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9) en fonction de la méthode de préparation: ♥ $\text{LaCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_x$, ♣ La_2O_3 , ♦ M-O (M=Co,Ni).

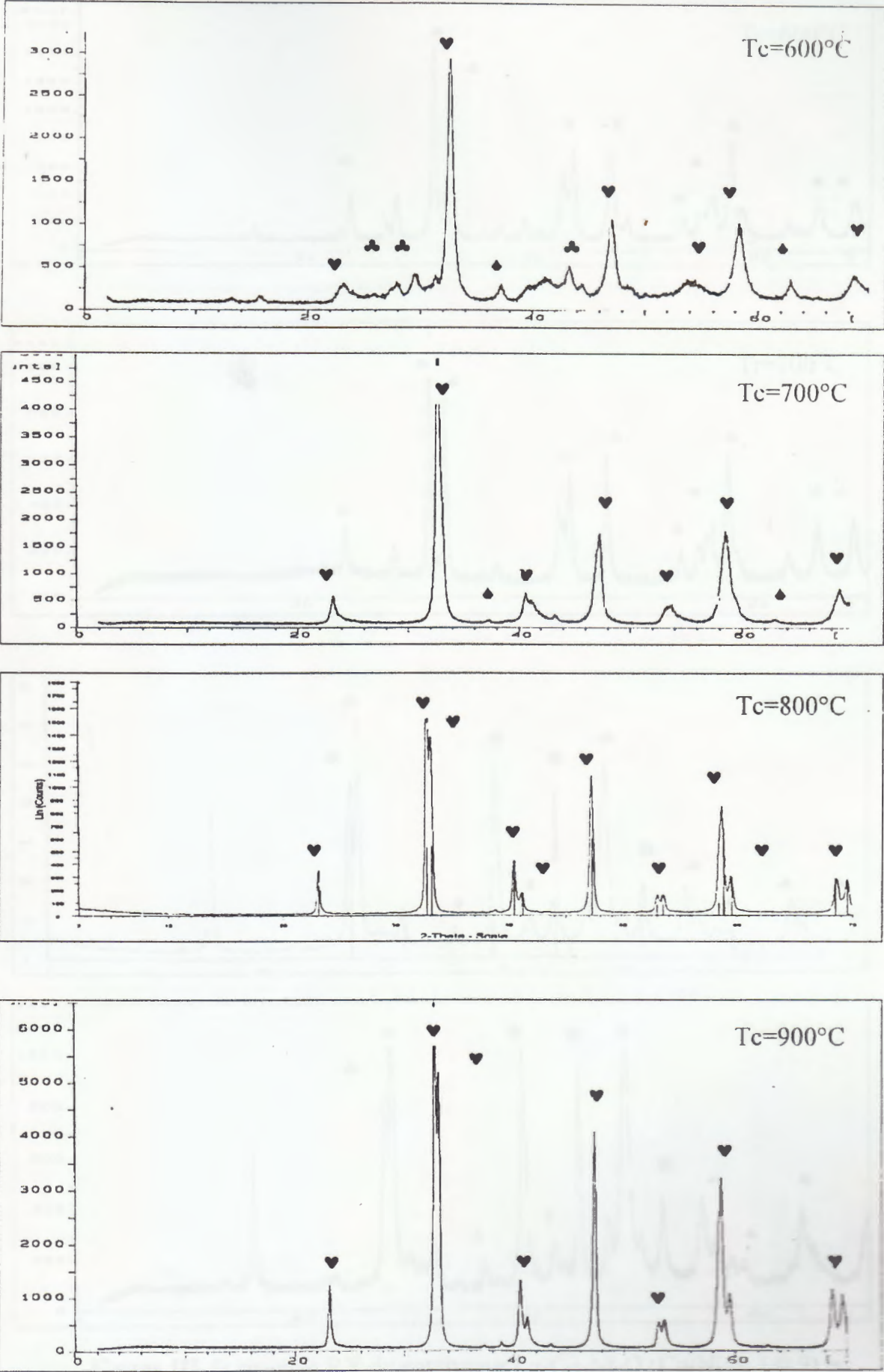


Figure III-4: spectres RX du catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9) en fonction de la température de calcination (T_c) : [♥ LaCo_{0.1}Ni_{0.9}O₃ , ♣ La₂O₃ , ♦ M-O (M=Co,Ni)].

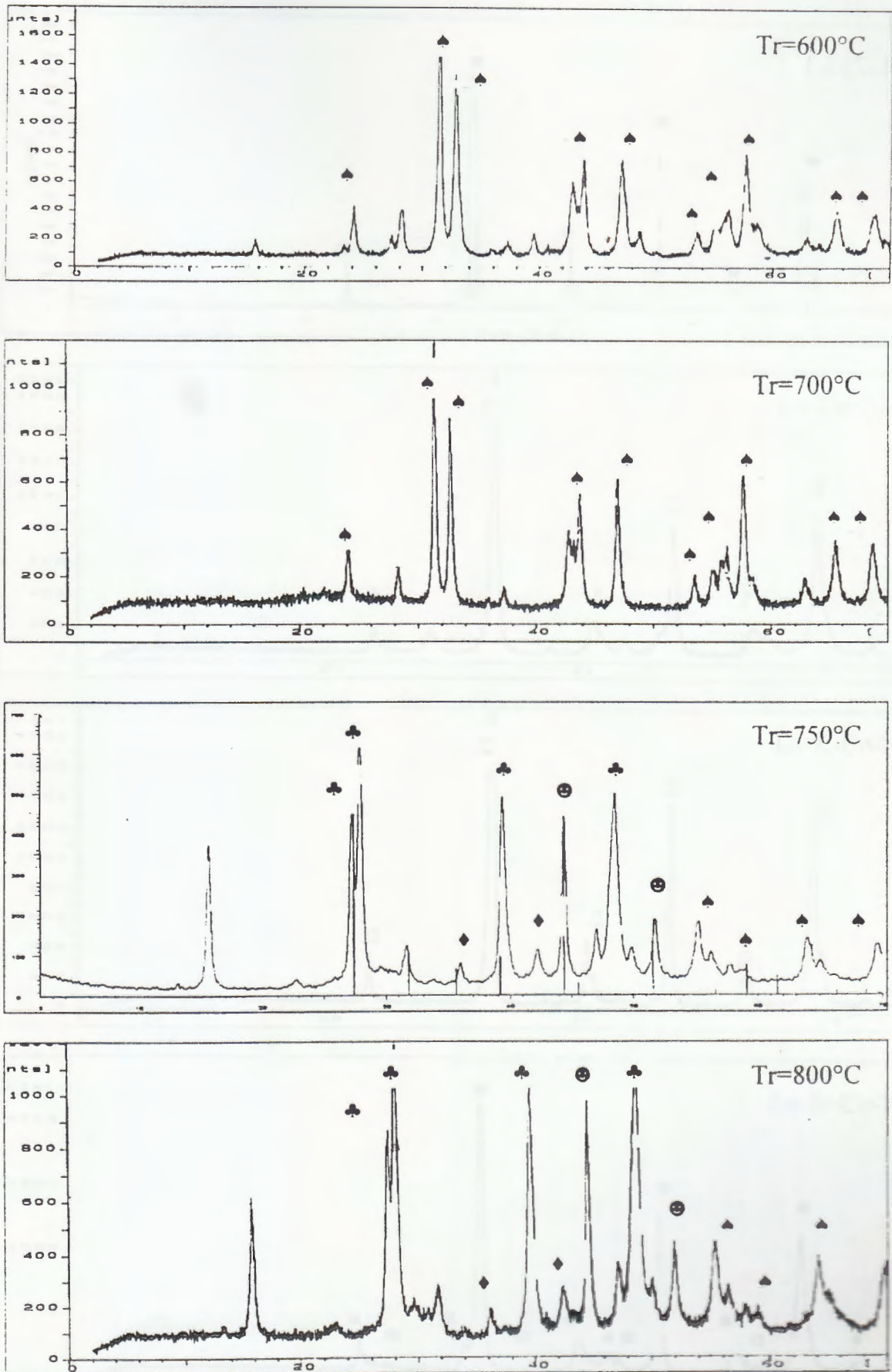


Figure III-5: spectres RX du catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9) en fonction de la température de réaction (T_r) : [$\blacktriangle$: La_2MO_4 (M=Co, Ni) , $\clubsuit$: La_2O_3 , $\blacklozenge$: CoO , $\oplus$: M^0 (M=Co, Ni)].

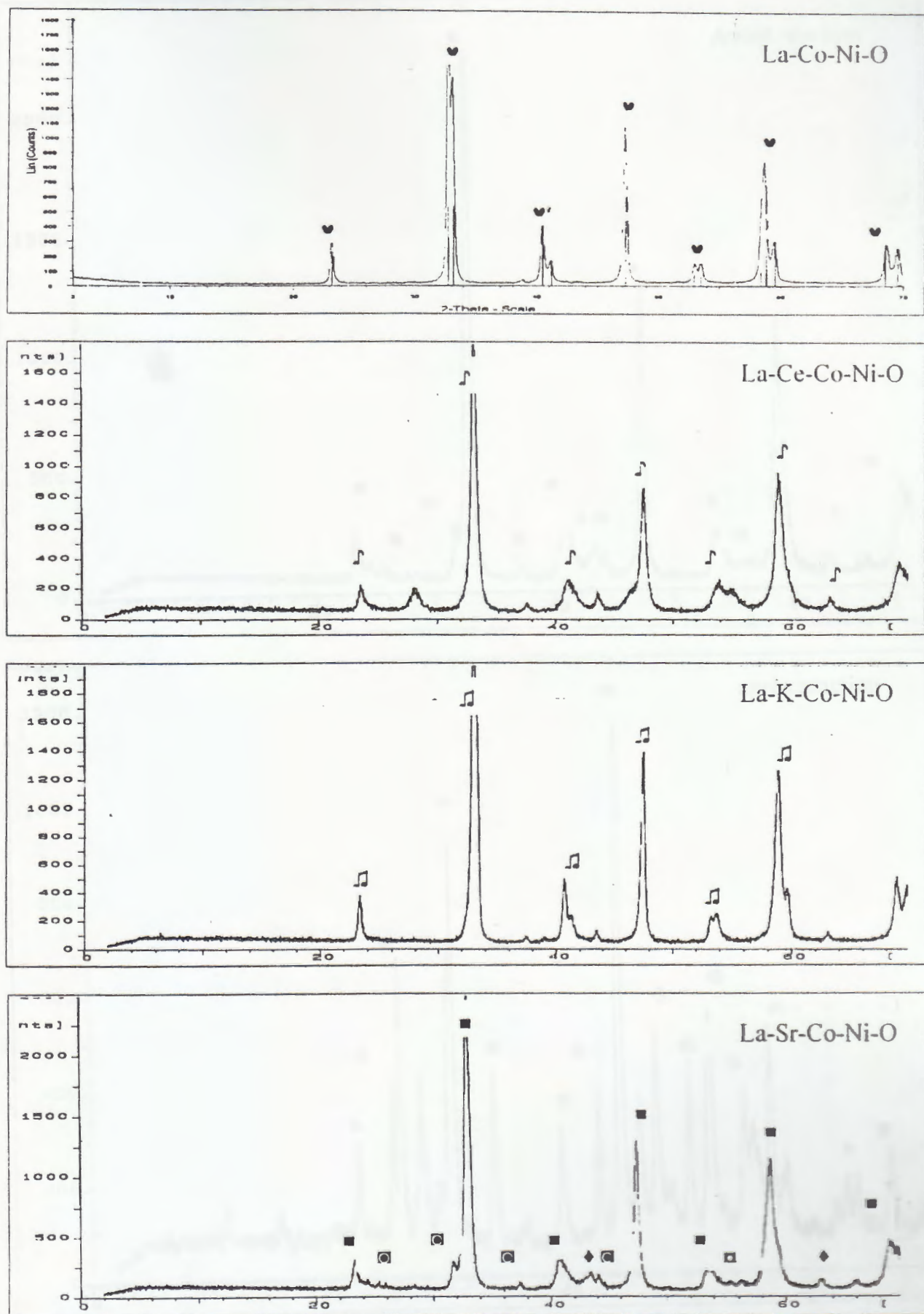


Figure III-6: spectres RX du catalyseur La-A-Co-Ni-O (A=Sr, Ce, K; Co/Ni=0.1/0.9; La/A=0.9/0.1). ♥: $\text{LaCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$, ♪: $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$, ♫: $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$, ■: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$, ♦: MO (m=Co, Ni), □: SrO, ◻: SrCO_3 .

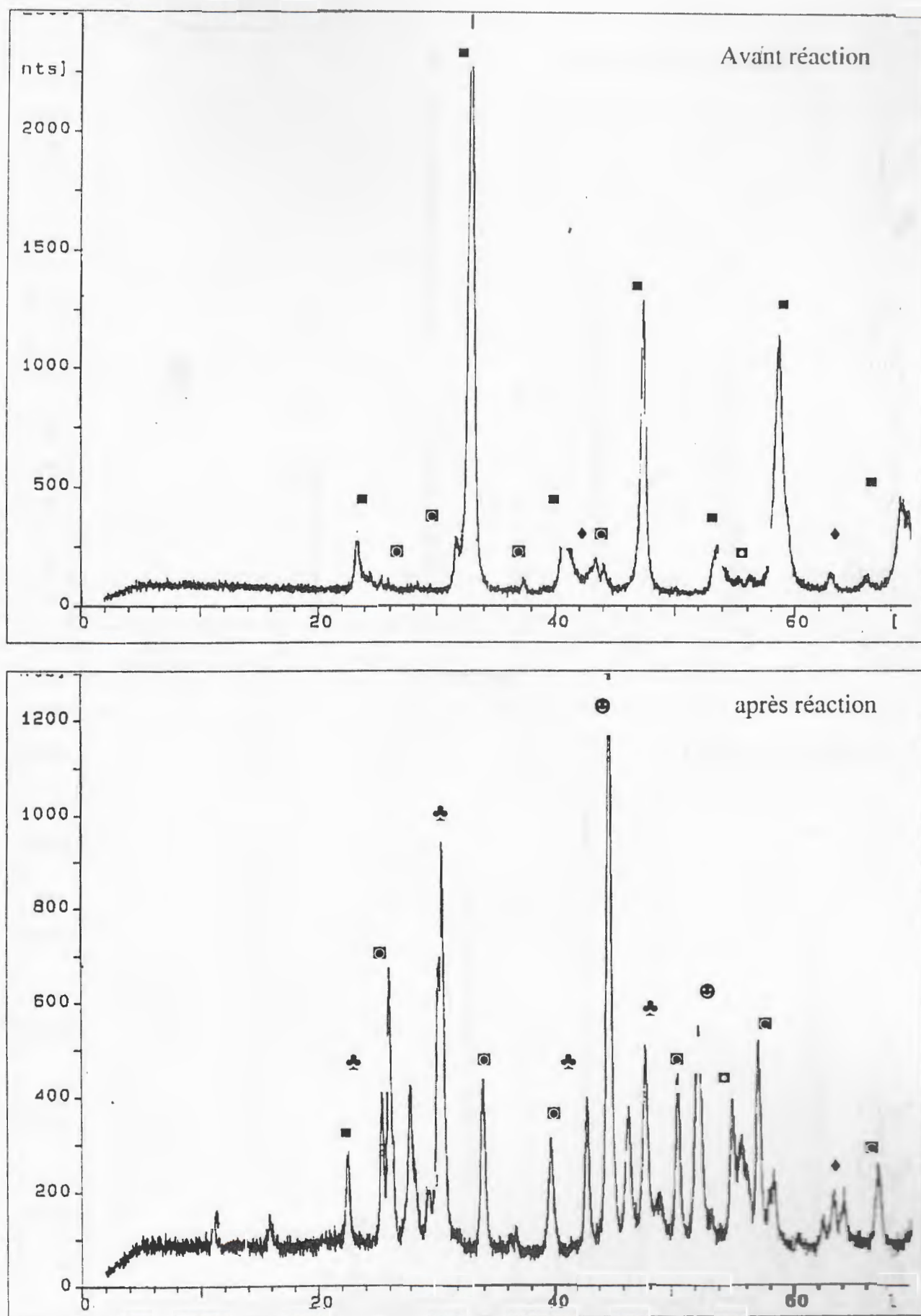


Figure III-7: Spectres RX du catalyseur La-Sr-Co-Ni-O avant et après teste catalytique. ($T_r=750^\circ\text{C}$). ■: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$, ♦: MO ($m=\text{Co, Ni}$), □: SrO , ◻: SrCO_3 , ⊕: M^0 ($\text{M}=\text{Co, Ni}$).

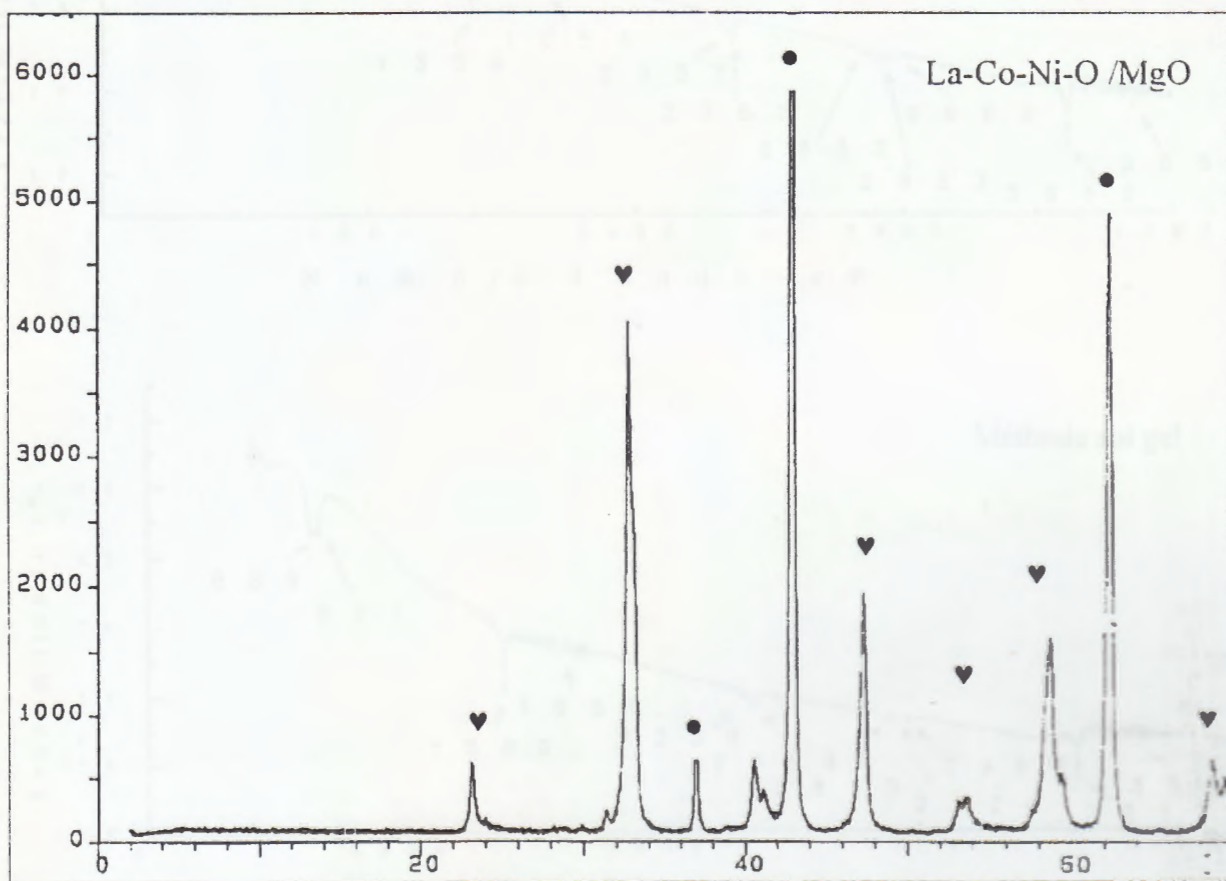
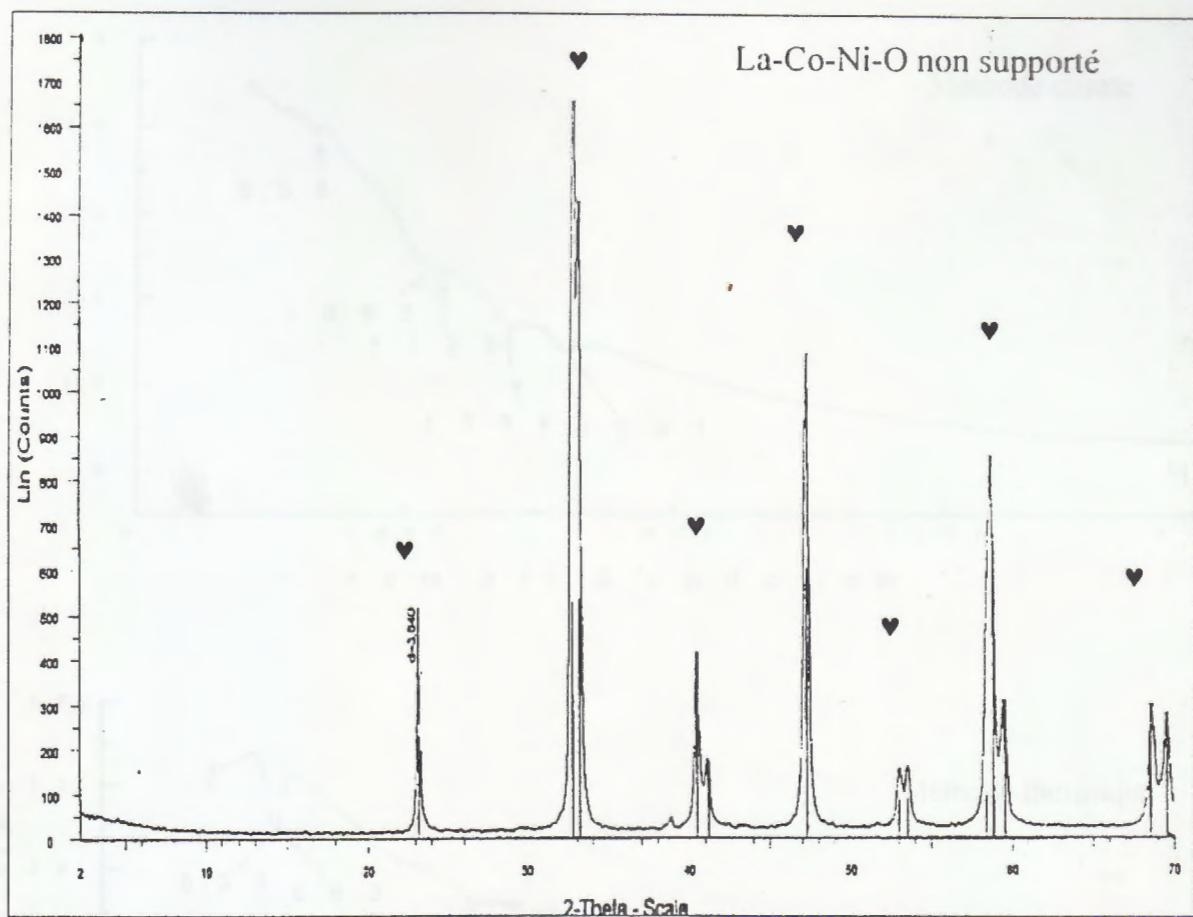


Figure III-8: spectres RX en fonction du support. ♥: perovskite ($\text{LaCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$) : ●: MgO

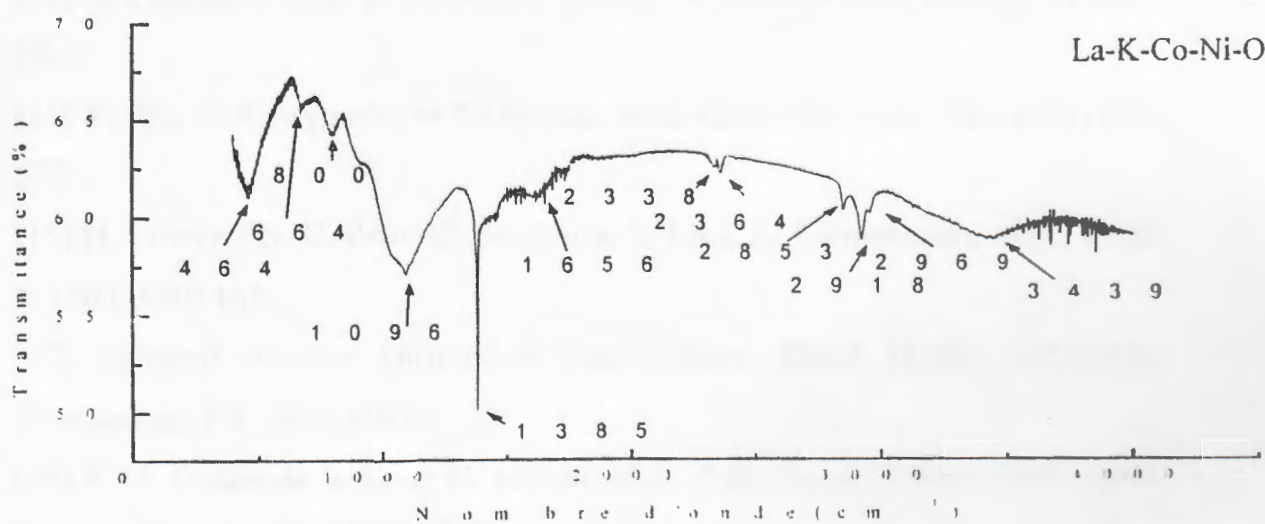
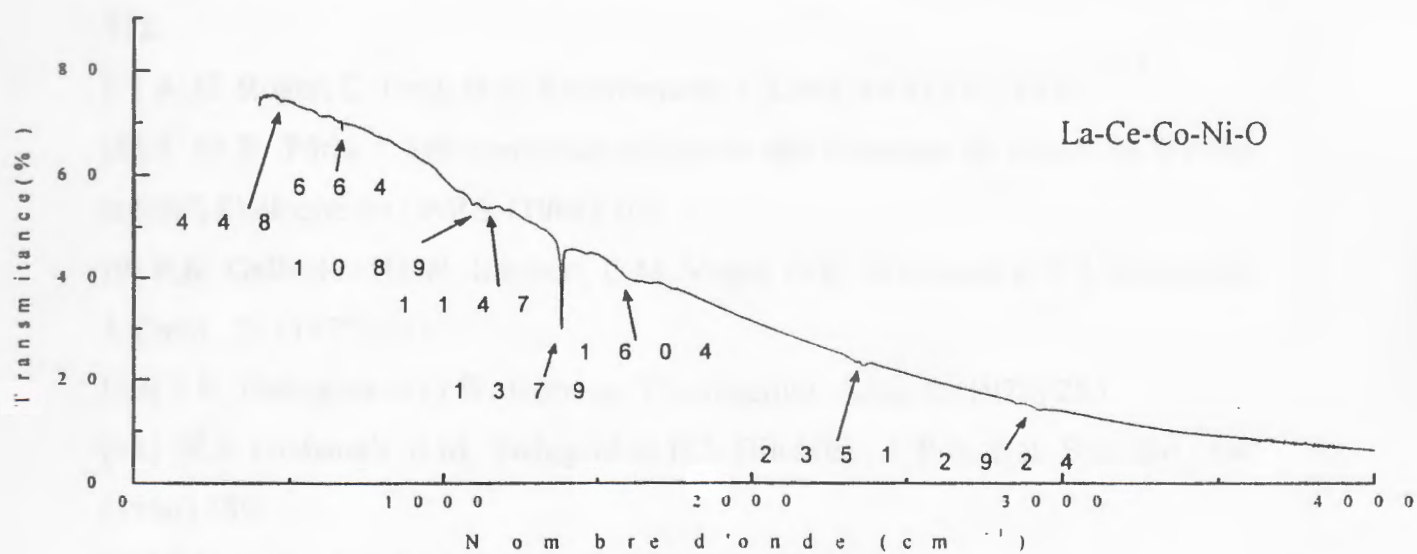
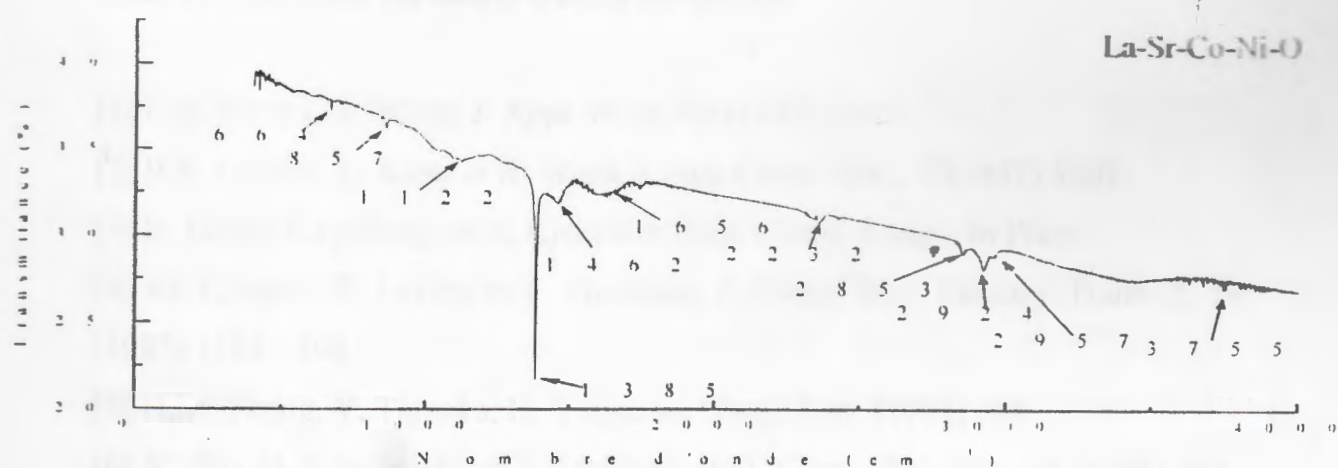


Figure III-10: spectres IR des solides La-A-Co-Ni-O
(A= Sr, Ce, K; Co/Ni=0.1/0.9; la/A=0.9/0.1)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L.B. Sis et G.P. Wirtz, *J. Appl. Phys.*, 44 (1973) 5553.
- [2] B.E. Gushee, L. Kartz et R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 79(1957) 5601.
- [3] B. Gilbu, H.Fjellvag, et A. Kjekshus, *Acta. Chem. Scand.*, in Press.
- [4] M. Crespin, P. Levitz, et L. Gatineau, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 79 (1983) 1181-1194.
- [5] H.M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe, *Chem. Lett.* (1987) 665.
- [6] Y. Wu, O. Kawaguchi, et T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 563-572.
- [7] A. C. Roger, C. Petit, et A. Kiennemann, *J. Catal.* 167(1997) 447.
- [8] J. Et R. Pâris, " Les composés oxygénés des éléments de transition à l'état solide", Colloque du CNRS, (1964) 100.
- [9] P.K. Gallagher, D.W. Johnson, E.M. Vogel, G.K. Wertheim et F.J. Schmetter, *J. Catal.*, 21 (1977) 277.
- [10] P.K. Gallagher et D.W. Johnson, *Thermochim. Acta*, 4 (1972) 283.
- [11] W.S. Glabau, E.M. Swiggard et R.J. Gilchrist., *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 56, (1956) 289.
- [12] P.K. Gallagher, *Mat. Res. Bull.*, 60 (1981) 566.
- [13] R.S. Weis et T.K. Gaylord, *Appl. Phys. A*, 37 (1985) 191.
- [14] S. Cimino, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, M. Turco, *Catal. Today*, 59 (2000) 19-31.
- [15] Y. Wu, O. Kawaguchi, et T.Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 563-572.
- [16] H. Provendier, C. Petit, C. Estournes, S. Libs, A. Kiennemann, *Appl. Catal. A* 180 (1999) 163.
- [17] Selected Powder Diffraction Data, Miner. DBM (1-40). J.C.P.D.S., Swarthmore, PA, 1974-1992.
- [18] R.M. Garcia de la Cruz, H. Falcon, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B: Environmental* 33 (2001) 45-55.
- [19] H. Provendier, Thèse d'Etat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (1999).

- [20] I. Nakagawa, A. Tsuchida et T. Shimanouchi, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 982.
- [21] P. Odier, Y. Nigara, J. Coutures et M. Sayer, *J. Solid State Chem.*, **56** (1985) 32.
- [22] G. Siquin, " Destruction catalytique de Composés Organiques Volatils (COV) chlorés sur oxydes mixtes", Thèse de l'U.L.P. de Strasbourg (France).
- [23] S. Nishiyama, T. Kimura, S. Tsuruga et M. Masai, *J. Mol. Catal., A: Chemical* **120** (1997) L17-L22.

CHAPITRE IV

REACTIVITE DES CATALYSEURS

CHAPITRE IV

REACTIVITE

I- INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la réactivité obtenus sur les systèmes catalytiques La-Co-Ni-O, La-A-Co-Ni-O (A= K, Sr, Ce) et La-Co-Ni-O/ support (support= MgO, La₂O₃+γ-Al₂O₃) dans l'oxydation partielle du méthane par l'air à la pression atmosphérique et dans le domaine de températures 500-900°C. Sur le catalyseur La-Co-Ni-O, nous mettons en évidence l'influence que peuvent avoir des paramètres tels que la composition du catalyseur (rapport Co/Ni, support), la méthode de préparation (citrate, thermique ou sol-gel), la température de prétraitement (Tc), la température de réaction (Tr) et la composition du mélange réactionnel (rapport CH₄/O₂) sur la transformation du méthane. A partir des résultats obtenus, nous avons retenu les conditions optimales pour la suite du travail.

I- 1. EXPRESSIONS LITTERALES DES RESULTATS :

I-1-1. Taux de transformation globale(TTG) :

L'activité catalytique (rendement), évaluée par le pourcentage de conversion totale (ou taux de transformation globale TTG) est définie par le rapport entre le nombre total de moles de CH₄ transformées et le nombre de moles de CH₄ introduites dans le réacteur.

$$\text{TTG (\%)} = \frac{\text{Nombre total de moles de CH}_4 \text{ transformées}}{\text{Nombre de moles de CH}_4 \text{ introduites}} * 100$$

I-1-2. Taux de transformation en produit (i) : (TTi)

Le taux de transformation en un produit (i) (TTi) ou le rendement, est le rapport entre le nombre de moles du produit (i) formé lors de la réaction et le nombre total de moles de CH₄ introduites dans le réacteur.

$$TTi (\%) = \frac{\text{Nombre de moles du produit (i)}}{\text{Nombre de moles de CH}_4 \text{ introduites}} * 100$$

I-1-3- La sélectivité :

La sélectivité du catalyseur en un produit (i) est définie comme étant le rapport entre le nombre de moles du produit (i) formé et la somme des nombres de moles des produits formés lors de la réaction .

$$\%SEL (i) = \frac{\text{Nombre de moles du produit (i)}}{\Sigma \text{ nombre de moles des produits formés}} * 100$$

I-1-4- Dépôt de coke :

La quantité de coke formé, au cours de la réaction, est calculée approximativement par la relation suivante:

$$\text{Dépôt de coke (\%)} = TTG - \Sigma TTi$$

Le nombre de mole des réactifs (CH₄, O₂) et des produits (H₂, CO, CO₂) est donné par le relation suivante:

$$n_i (\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}) = \frac{X_i^s (\%). D^s}{22.4 . m_{\text{cat}}}$$

avec:

- X_i^s : composition volumique du produit (i) dans le mélange réactionnel à la sortie du réacteur.
- D^s : débit du mélange gazeux à la sortie du réacteur (l/h).
- m_{cat} : masse du catalyseur (g).

I-2. CONDITIONS EXPERIMENTALES:

Les conditions expérimentales utilisées dans cette étude sont résumées dans le tableau suivant:

Température de calcination(°C)	Tc	600,700, 800, 900
Durée de la calcination	tc	12 heures
Température de réaction (°C)	Tr	600, 700, 750, 800
Pression (bar)	P	1
Rapport CH ₄ /O ₂	CH ₄ /O ₂	1, 1.5, 2, 3, 5

II- RESULTATS ET DISCUSSIONS :

II -1. SYSTEMES CATALYTIQUES La-Co-Ni-O :

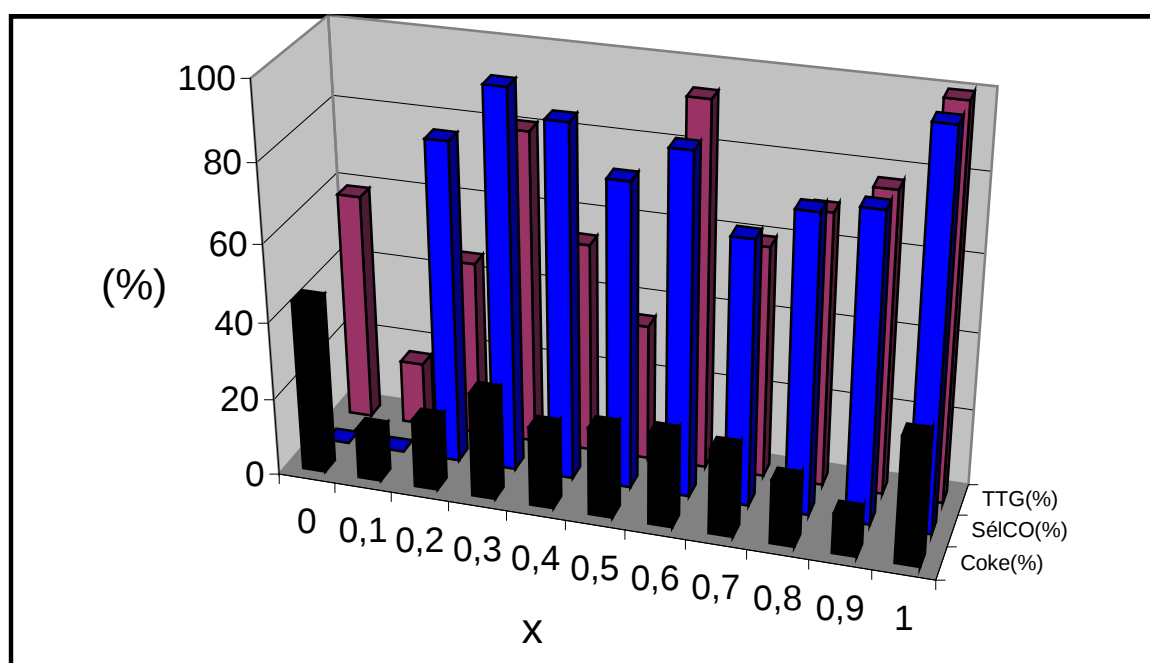
II-1-1. Influence de la composition du catalyseur La-Co-Ni-O (rapport Co/Ni = 1-x/x; 0 < x < 1) :

L'effet de la composition du catalyseur a été étudié sur la série de catalyseurs La-Co-Ni-O (Co/Ni=1-x/x; 0 < x < 1) préparée par la méthode citrate et prétraitée à 800°C pendant 12 heures. Le tableau IV-1 et la figure IV-1 montrent l'évolution des performances du solide La-Co-Ni-O en fonction de la valeur de x. L'activité catalytique des solides varie d'une manière irrégulière en fonction de la valeur de x. De ce fait, il ne nous est pas possible d'établir une quelconque corrélation entre le taux de transformation du méthane et la valeur de x. Cependant, la substitution diminue le taux de coke. Ainsi sur les systèmes catalytiques substitués $0.1 \leq x \leq 0.9$, le dépôt de coke est relativement moins important que sur les systèmes non substitués (x = 0 et x = 1); le catalyseur le plus coké est le catalyseur à base de cobalt avec un taux de coke de 44% environ contre 32% pour le catalyseur à base de nickel. D'une manière générale, le cobalt favorise la formation du dioxyde de carbone (100% de sélectivité en CO₂ pour

x=0 et 0.1) et le nickel exalte celle du monoxyde de carbone avec 100% de sélectivité en CO pour x=1 (figure IV-1).

Tableau IV-1 : influence de la composition du catalyseur La-Co-Ni-O (influence du rapport $\text{Co/Ni}=1-x/x$) sur la transformation du méthane. $T_r=750^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$, $T_c=800^\circ\text{C}$ $t_c=12\text{h}$.

Composition (X)	TTG (%)	TT(Sel)CO (%)	TT(Sel)CO ₂ (%)	Dépôt de Coke (%)
0	59.03	0 (0)	14.62 (100)	44.41
0.1	16.45	0 (0)	3.57 (100)	12.87
0.2	45.44	22.87 (82.44)	4.86 (17.55)	17.70
0.3	80.96	52.38 (97.09)	1.57 (2.90)	27.01
0.4	54.22	30.52 (90.40)	3.23 (9.59)	20.45
0.5	35.20	9.79 (78.05)	2.75 (21.94)	22.64
0.6	93.76	61.36 (87.19)	9.01 (12.80)	23.38
0.7	59.61	25.56 (67.88)	12.08 (32.11)	21.96
0.8	70.02	40.87 (76.23)	12.74 (23.76)	16.40
0.9	77.38	52.76 (78.64)	14.32 (21.35)	10.29
1	100	67.57 (100)	0 (0)	32.45



FigureIV-1: effet du rapport Co/Ni sur les performances catalytiques du solide La-Co-Ni-O: $T_r=750^\circ\text{C}$, $T_c(t_c)=800^\circ\text{C}(12\text{h})$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

En vue d'étudier la formation de coke et de déterminer les paramètres qui la favorisent, le catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9) de structure pérovskite (DRX: figure III-3), actif dans la transformation du méthane (77% de conversion de CH₄) et favorisant la formation du monoxyde de carbone (79% de sélectivité en CO) a été sélectionné pour une étude détaillée de la réactivité en fonction des différents paramètres cités ci-dessus à savoir la méthode de préparation, les conditions de prétraitement et de réaction, la composition du mélange réactionnel et la substitution partielle du lanthane par des éléments à caractère basique tels que le potassium, le strontium ou le cérium.

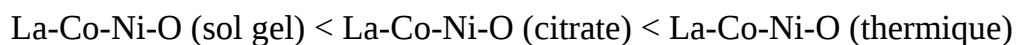
II -1-2. Influence de la méthode de préparation sur l'activité catalytique du solide La-Co-Ni-O (Co/Ni= 0.1/0.9):

Parmi les méthodes de préparation utilisées (sol gel, citrate et thermique), seule la méthode citrate permet d'obtenir un solide pur de structure perovskite de formule LaCo_{0.1}Ni_{0.9}O₃ (DRX: figure III-3). Les deux autres méthodes conduisent à un mélange composé principalement de la pérovskite LaCo_{0.1}Ni_{0.9}O₃ accompagnée essentiellement des oxydes La₂O₃, CoO et NiO (DRX: figure III-3). Nous avons étudié l'effet de la méthode de préparation sur la formulation calcinée à 800°C. Les conditions réactionnelles utilisées sont: T_r=750°C ; CH₄/O₂=2. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV-2 et schématisés sur la figure IV-2 (page 73).

Tableau IV-2 : influence de la méthode de préparation sur les performances catalytiques du solide La-Co-Ni-O (Co/Ni= 0.1/0.9): : T_c=800°C, T_r = 750°C, CH₄/O₂=2 .

Méthode De Préparation	TTG (%)	TT(Sel)CO (%)	TT(Sel)CO ₂ (%)	Dépôt de Coke(%)
Citrate	77.38	52.76 (78.64)	14.32 (21.35)	10.29
Thermique	100	63.94 (100)	0(0)	36.05
Sol gel	66.24	36.06 (73.84)	12.77 (26.15)	17.40

On remarque que l'activité catalytique (évaluée par la conversion du méthane) et la sélectivité en monoxyde de carbone varient selon l'ordre croissant suivant :



L'échantillon La-Co-Ni-O (thermique) conduit exclusivement à la formation de CO mais également au pourcentage de coke le plus élevé (36% contre 17% pour la méthode sol-gel et 10% pour la méthode citrate).

Il est maintenant admis que la production du gaz de synthèse ainsi que la formation de coke nécessitent la présence de sites métalliques [1]. Dans l'oxydation ménagée du méthane, ces espèces proviennent de la réduction du catalyseur pendant le test catalytique [2,3]. La teneur en coke, plus élevée sur les solides La-Co-Ni-O (thermique) et La-Co-Ni-O (sol gel), pourrait être en relation avec la réductibilité de la surface du catalyseur et la dispersion de ces espèces réduites. L'analyse DRX, effectuée sur les trois échantillons La-Co-Ni-O (thermique), La-Co-Ni-O (sol gel) et La-Co-Ni-O (citrate), montre, pour La-Co-Ni-O (thermique) et La-Co-Ni-O (sol gel), la présence de l'oxyde de nickel (et/ou de cobalt) libre NiO. La réduction de celui-ci ($\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\circ}$) est plus aisée que celle de $\text{LaCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$ où le nickel, incorporé dans la structure, est en forte interaction avec l'ensemble des éléments de cette structure. Par ailleurs, la réduction des espèces NiO (où le nickel est en faible interaction) peut conduire à une diminution de la dispersion par formation d'agrégats de particules métalliques Ni° (plus mobiles) qui, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, sont responsables de la production de coke [1].

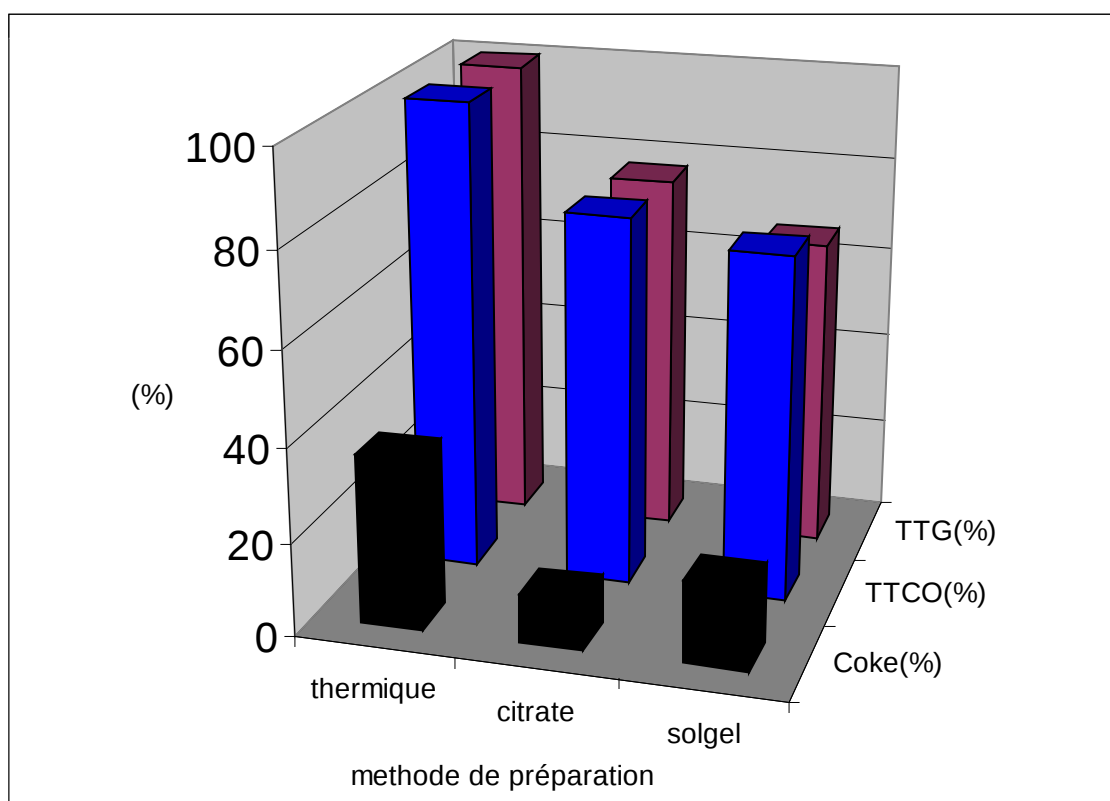


Figure IV-2: évolution de la conversion de CH_4 , de la sélectivité en CO et du coke en fonction de la méthode de préparation pour le catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9): $T_r=750^\circ\text{C}$, $T_c(tc)=800^\circ\text{C}(12\text{h})$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

Les figures IV-3, IV-4 et IV-5 montrent respectivement l'évolution de la conversion de CH_4 et des sélectivités en CO et en CO_2 en fonction du temps pour les trois échantillons. L'échantillon La-Co-Ni-O (thermique) montre, dès le début de la réaction une assez bonne stabilité des performances catalytiques. En revanche, pour les échantillons préparés par les méthodes citrate et sol-gel, le régime stationnaire est observé à partir de 240 minutes.

Pour la suite de notre travail, nous avons retenu la méthode citrate qui conduit à la fois à une préparation pratiquement pure de structure bien définie $\text{LaCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$ (absence d'oxydes libres) et à des résultats satisfaisants en réactivité, en particulier à la plus faible teneur en coke.

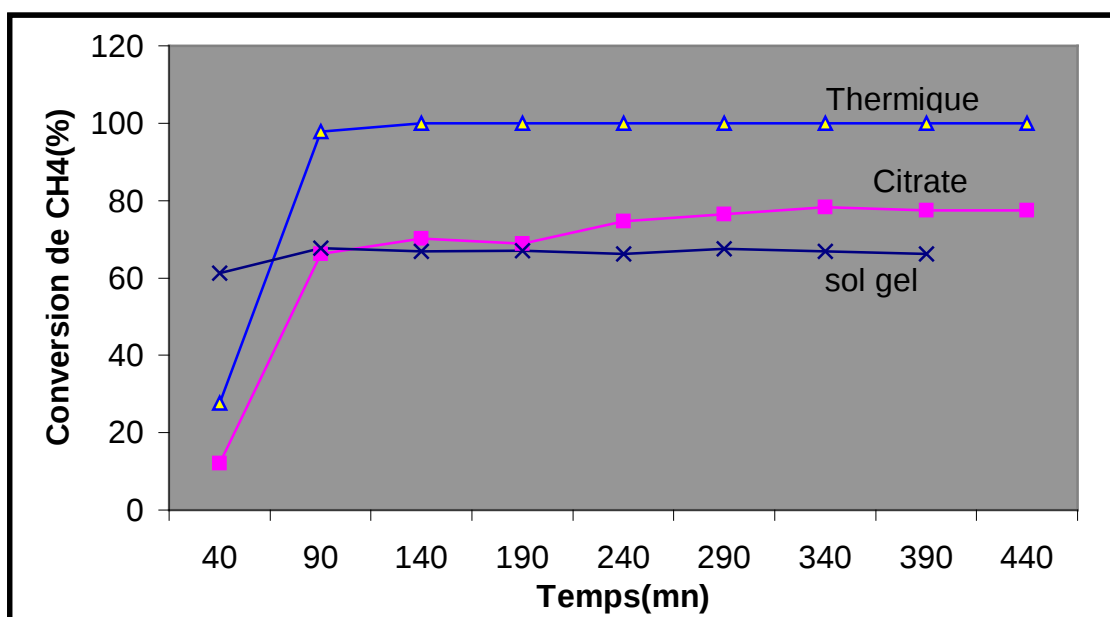


Figure IV-3: évolution de la conversion du CH₄ en fonction du temps pour le catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9): Tr=750°C, Tc(tc)=800°C(12h), CH₄/O₂=2.

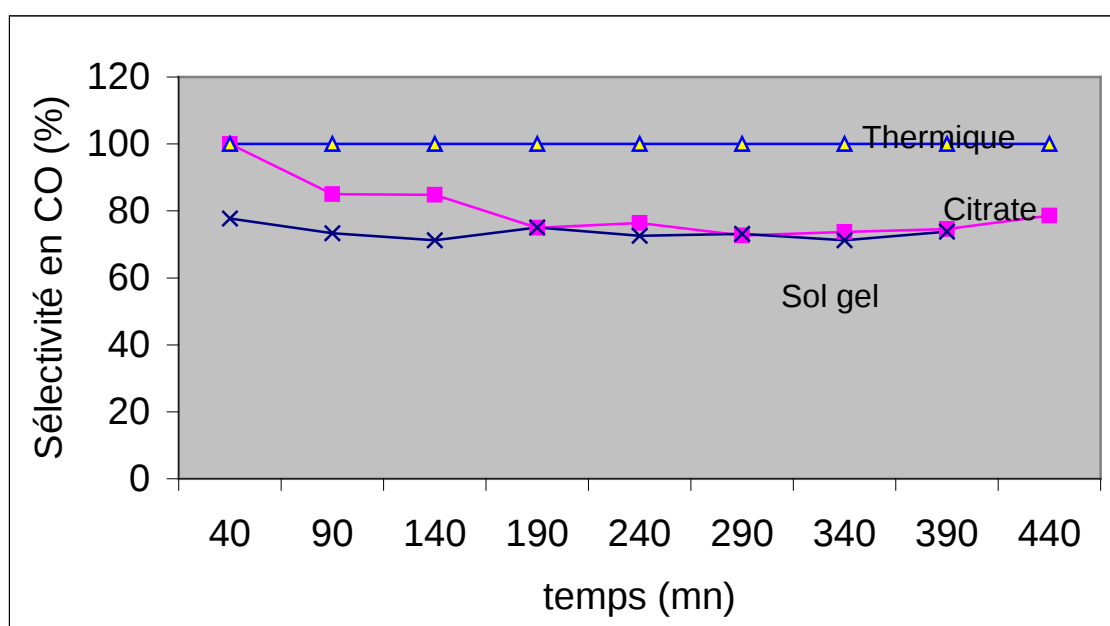


Figure IV-4: évolution de la sélectivité en CO en fonction du temps pour le catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9): Tr=750°C, Tc(tc)=800°C(12h), CH₄/O₂=2.

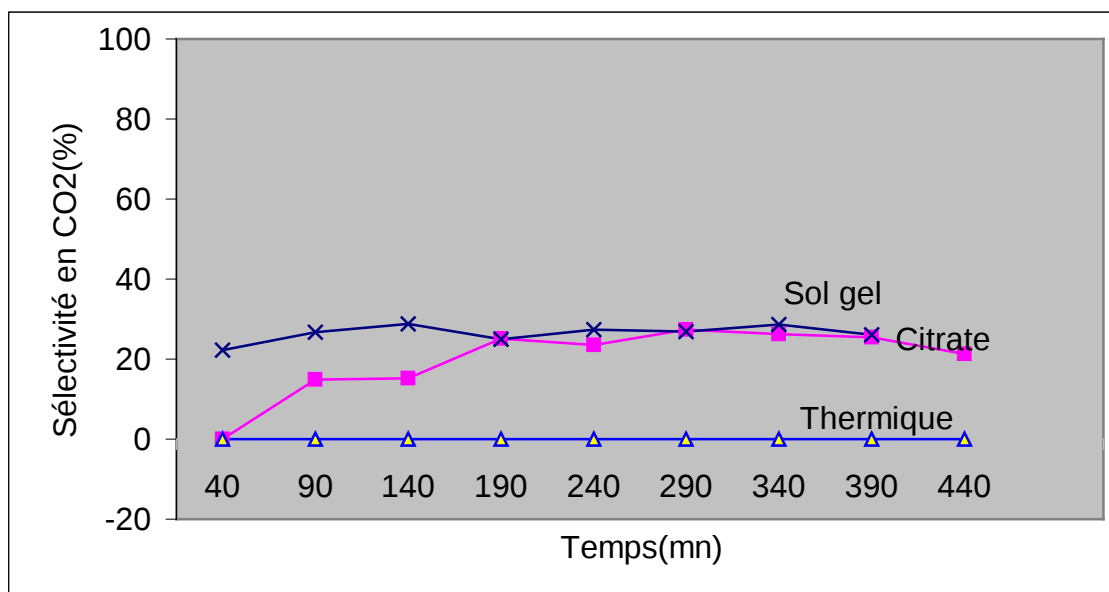


Figure IV-5: évolution de la sélectivité en CO₂ en fonction du temps pour le catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9): Tr=750°C, Tc(tc)=800°C(12h), CH₄/O₂=2.

II -1-3. Effet des conditions de réaction et de pré-traitement sur les résultats de la réactivité:

Les mesures d'activité, en fonction de la température de calcination, de la température de réaction et de la composition du mélange réactionnel (rapport CH₄/O₂) ont été réalisées sur le catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9) préparé par la méthode citrate.

II -1-3-1. Influence de la température de calcination :

Les mesures d'activité, en fonction de la température de calcination, ont été effectuées dans le domaine de températures de prétraitement 600-900°C et dans les conditions réactionnelles suivantes: Tr=750°C et CH₄/O₂=2. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV-3 et illustrés sur la figure IV-6.

Tableau IV-3: effet de la température de calcination sur la réactivité du solide La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9): durée de la calcination: $t_c=12h$; $T_r=750^\circ C$; $CH_4/O_2=2$.

Température de calcination ($^\circ C$)	TTG (%)	TT(Sel) CO (%)	TT(Sel) CO ₂ (%)	Coke (%)
600	100	68.60 (100)	0 (0)	31.39
700	94.01	62.97 (100)	0 (0)	31.04
800	77.38	52.76 (78.64)	14.32 (21.35)	10.29
900	100	66.08 (100)	0 (0)	33.91

On rappelle que les échantillons calcinés à 600 et 700 $^\circ C$ se présentent sous forme d'un mélange formé de $LaCo_{0.1}Ni_{0.9}O_3$, de structure perovskite, et de traces d'oxydes libres La_2O_3 , NiO et CoO . Par contre les préparations calcinées à 800 et 900 $^\circ C$ sont pratiquement sous forme de $LaCo_{0.1}Ni_{0.9}O_3$ (DRX chapitre III figure III-4).

L'examen des résultats (tableau IV-3) montre, que quelle que soit sa température de calcination, l'échantillon La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9) est très actif et sélectif en monoxyde de carbone. La sélectivité en CO est supérieure à 78% et peut atteindre 100% pour les températures 600, 700 et 900 $^\circ C$. De même, la conversion du méthane dépasse 77% dans le domaine de température de calcination étudié; elle atteint la valeur de 100% à 600 et 900 $^\circ C$. La conversion du méthane, le rendement en CO et le dépôt de coke varient dans le même sens; ils passent par un minimum situé à 800 $^\circ C$ (figure IV-6).

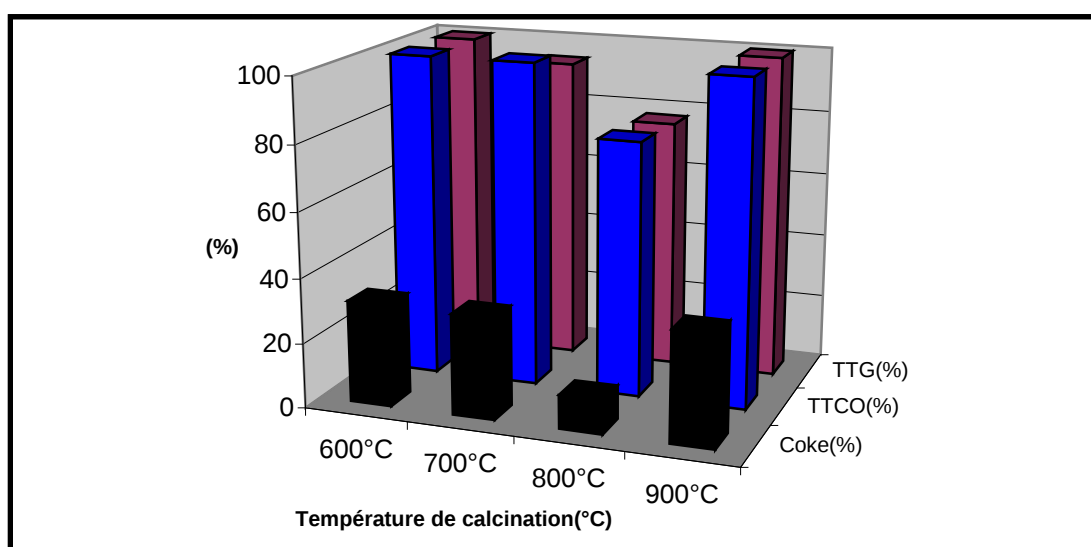


Figure IV-6: évolution de la conversion de CH_4 , de la sélectivité en CO et du coke en fonction de la température de calcination T_c pour le catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9): $T_r=750^\circ C$, $t_c=12h$, $CH_4/O_2=2$.

Les courbes, donnant l'évolution des performances catalytiques en fonction du temps (figures IV-7-IV-9), montrent pour les quatre températures de calcination une augmentation de l'activité catalytique avec le temps (figure IV-7). Pour l'échantillon calciné à 600°C, la mise en régime est plus lente que pour les autres catalyseurs; l'état stationnaire n'est observé qu'à partir de 240 minutes. Pour l'échantillon calciné à 700°C, on note une légère désactivation à partir de 140 minutes. En revanche, les échantillons calcinés à 800 et 900°C présentent une meilleure stabilité des performances catalytiques, le régime stationnaire est rapidement atteint (après 90 minutes de réaction).

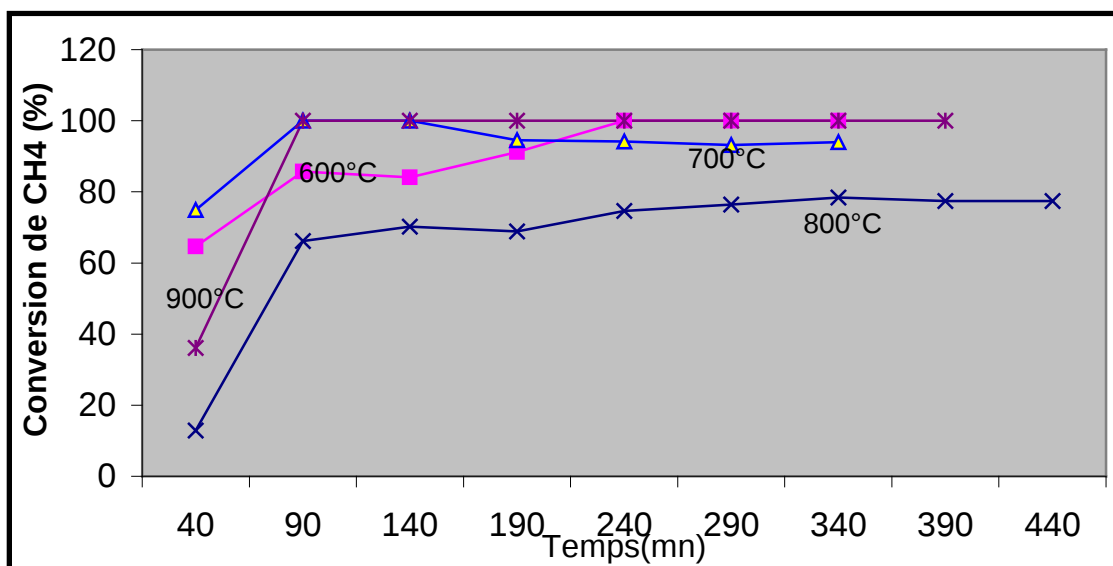


Figure IV-7: évolution de la conversion de CH₄ en fonction du temps pour le catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9): Tr=750°C, tc=12h, CH₄/O₂=2.

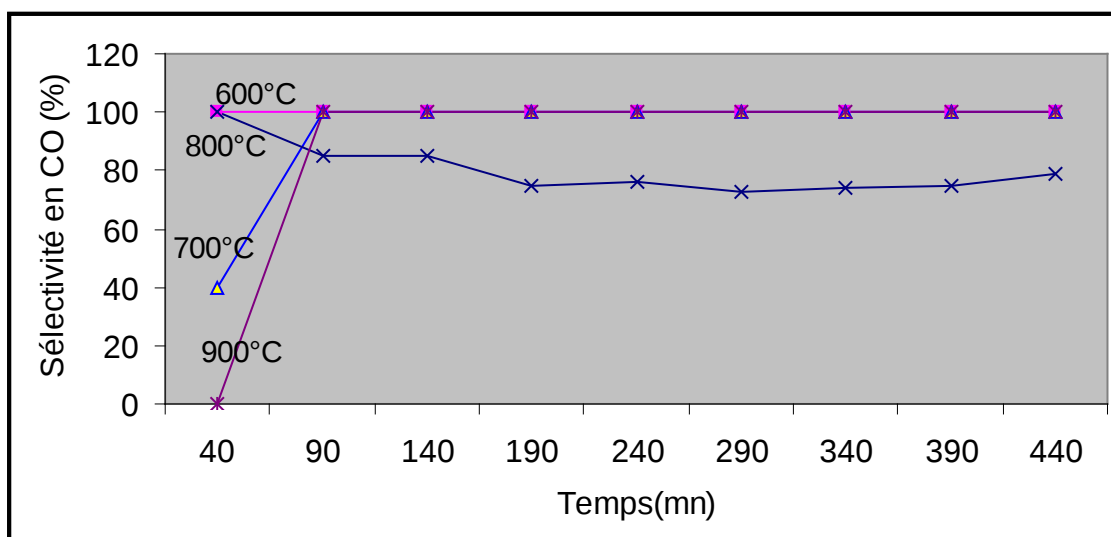


Figure IV-8: évolution de la sélectivité en CO en fonction du temps pour le catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9): Tr=750°C, tc=12h, CH₄/O₂=2.

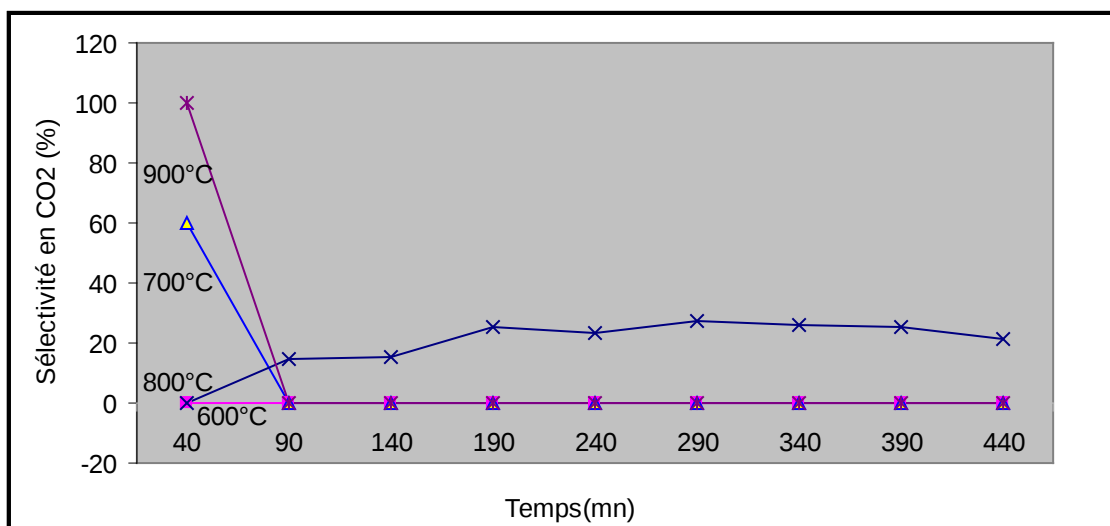


Figure IV-9: évolution de la sélectivité en CO₂ en fonction du temps pour le catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9): Tr=750°C, tc=12h, CH₄/O₂=2.

II -1-3-2. Effet de la température de réaction :

L'influence de la température de réaction sur les performances catalytiques du solide La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9), calciné à 800°C pendant 12 heures, a été examinée dans le domaine de températures 600-800°C avec un mélange réactionnel: CH₄/O₂=2. Les résultats sont consignés dans le tableau IV-4 et représentés sur la figure IV-10.

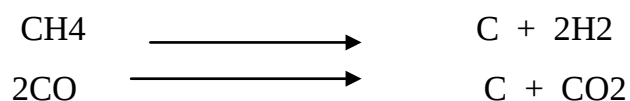
Tableau IV-4: effet de la température de réaction sur la réactivité du solide La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9): Tc=800°C; tc=12h; CH₄/O₂=2.

Température de réaction (°C)	TTG (%)	TT(Sel)CO (%)	TT(Sel)CO ₂ (%)	Coke (%)
600	9.002	0 (0)	8.11 (100)	0.88
700	14.34	0 (0)	12.35 (100)	1.98
750	77.38	52.76 (78.64)	14.32 (21.35)	10.29
800	97.40	68.09 (100)	0 (0)	29.31

D'après ces résultats, on constate que l'activité catalytique est très sensible à la variation de la température de réaction. La conversion du méthane et le rendement ainsi que la sélectivité en monoxyde de carbone augmentent avec la température de réaction. La conversion du méthane passe de 9% (à 600°C) à

97% (à 800°C). De même, la sélectivité en CO augmente de 0% (à 600 et 700°C) à environ 80 et 100% (respectivement à 750 et 800°C). La formation du dioxyde de carbone est favorisée aux basses températures; ainsi la sélectivité en CO₂ diminue de 100% (à 600 et 700°C) à 0% (à 800°C). La faible activité du catalyseur à 600 et 700°C est certainement en relation avec sa faible réductibilité à ces deux températures. Les analyses DRX, effectuées sur le catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9), après chaque test catalytique, nous ont permis de suivre la structure du catalyseur en fonction de la température de réaction (DRX chapitre III, fig III-5). Sur les spectres RX des échantillons testés à 600 et 700°C, on note la présence de la structure La₂MO₄ (M =Co^{II}, Ni^{II}), issue de la transformation de LaCo_{0.1}Ni_{0.9}O₃ dans nos conditions réactionnelles. Mais aucun signal caractéristique des espèces métalliques Ni⁰ et Co⁰ (sites actifs dans la transformation du méthane en gaz de synthèse) n'est observé à ces deux températures. L'apparition de ces signaux, sur les spectres RX des solides testés à 750 et 800°C, est en parfait accord avec les données de la littérature qui stipulent que la réductibilité des catalyseurs est l'un des principaux critères directement liés à l'activité catalytique [1]. La réduction partielle du nickel en Ni^{II} et du cobalt en Co^{II} (Ni^{III} → Ni^{II} et Co^{III} → Co^{II}) (à 600 et 700°C), semblent constituer des sites actifs pour la combustion du méthane avec formation exclusive de CO₂ et H₂O.

L'augmentation du carbone de surface inactif "coke" avec la température de réaction pourrait être interprétée par une réduction progressive du catalyseur et une augmentation des espèces métalliques permettant l'activation et la dissociation de CH₄ et de CO qui sont les deux principaux précurseurs du coke selon les deux réactions suivantes:



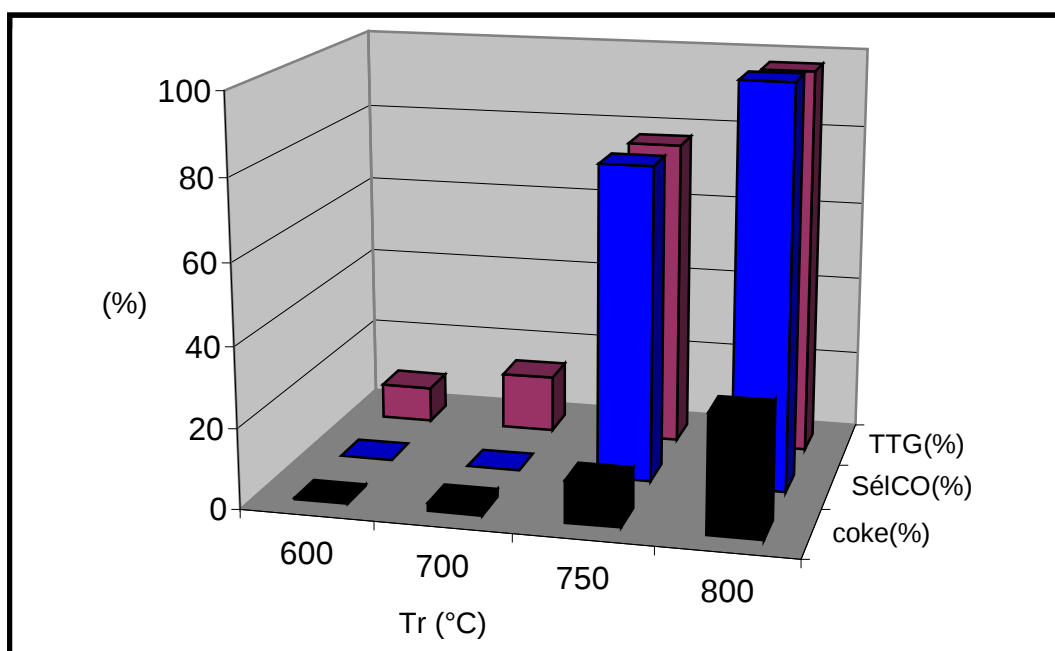


Figure IV-10: évolution de la conversion de CH_4 , de la sélectivité en CO et du %coke en fonction de la température de réaction(T_r) pour le catalyseur La-Co-Ni-O ($\text{Co/Ni}=0.1/0.9$): $T_c(t_c)=800^\circ\text{C}(12\text{h})$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

Les figures IV-11, IV-12 et IV-13 montrent la variation des performances catalytiques en fonction du temps. Les échantillons testés à 600, 700 et 800°C présentent une assez bonne stabilité par comparaison avec celui testé à 750°C. On note qu'à cette température, le catalyseur est moins sélectif, il conduit à la formation à la fois de CO et de CO_2 .

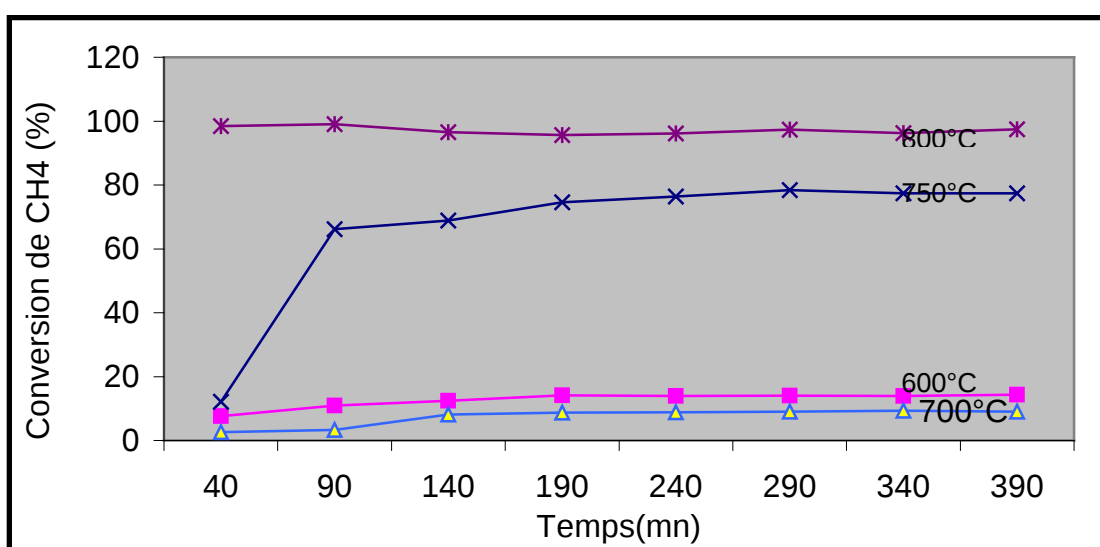


Figure IV-11: évolution de la conversion de CH_4 en fonction du temps pour le catalyseur La-Co-Ni-O ($\text{Co/Ni}=0.1/0.9$): $T_c(t_c)=800^\circ\text{C}(12\text{h})$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

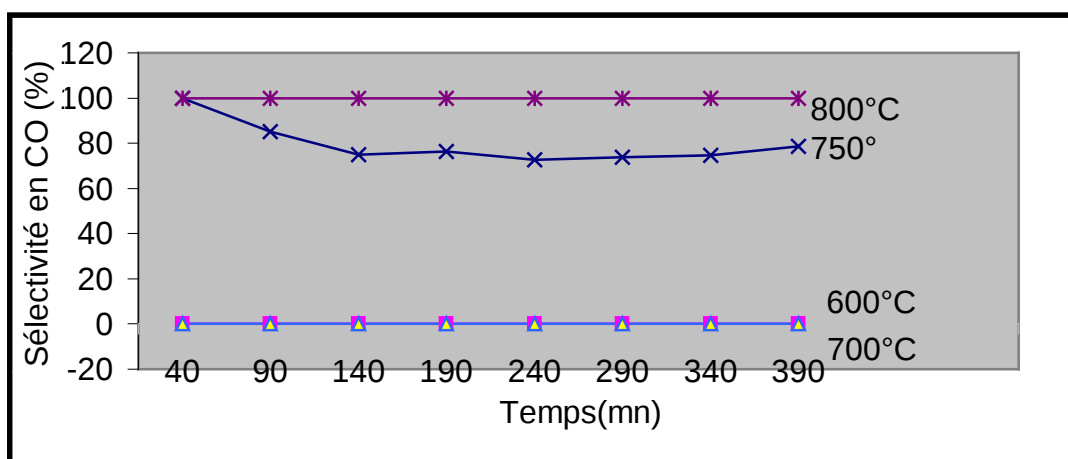


Figure IV-12: évolution de la sélectivité en CO en fonction du temps pour le catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9): $T_c(t_c)=800^\circ\text{C}(12\text{h})$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

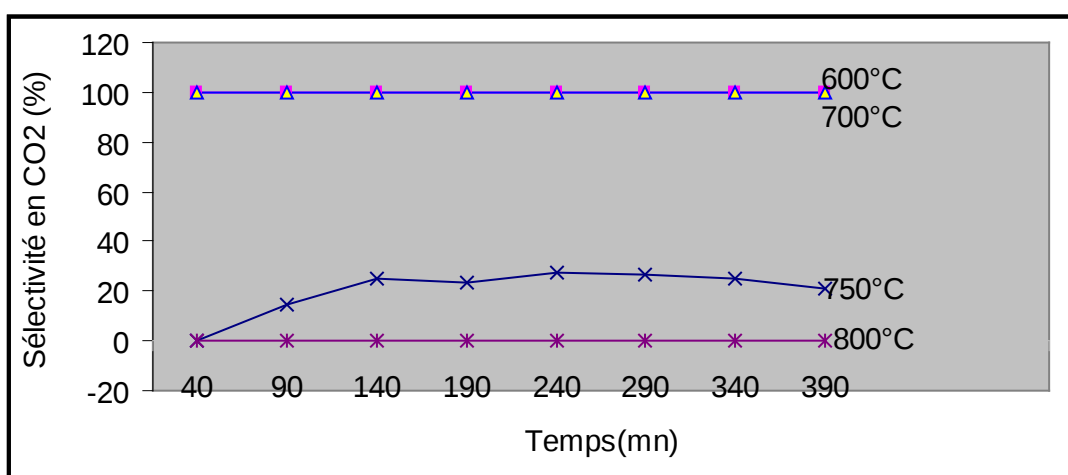


Figure IV-13: Evolution de la sélectivité en CO_2 en fonction du temps pour le catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9): $T_c(t_c)=800^\circ\text{C}(12\text{h})$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

II-1-3-3. Influence de la composition du mélange réactionnel: rapport méthane/oxygène:

Nous avons suivi l'évolution de l'activité du catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9) de structure perovskite, en fonction du rapport méthane/oxygène. Nous avons fixé la température de réaction à 750°C . Ce choix est motivé par les bonnes performances du catalyseur, en particulier la faible teneur en coke, obtenues à cette température (10% de coke contre 29% observés à 800°C). Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau IV-5 et représentés sur la figure IV-14 (page 83).

Tableau VI-5: Effet du rapport CH_4/O_2 sur les performances catalytiques du solide La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9): $T_r=750^\circ\text{C}$, $T_c=800^\circ\text{C}$; $t_c=12\text{h}$.

Rapport CH_4/O_2	TTG (%)	TT(Sel) CO (%)	TT(Sel) CO_2 (%)	Coke (%)
1	72.79	30.13 (41.54)	42.39 (58.43)	0.26
1.5	70.28	41.49 (64.22)	23.11 (35.77)	5.65
2	77.38	52.76 (78.64)	14.32 (21.35)	10.29
3	100	24.98 (100)	0 (0)	75.01
5	100	15.26 (100)	0 (0)	84.73

La conversion du méthane, la sélectivité en CO et le dépôt de coke augmentent avec le rapport CH_4/O_2 . Par contre la sélectivité en CO_2 subit une importante diminution quand le milieu réactionnel devient pauvre en oxygène. Pour les trois premières valeurs du rapport CH_4/O_2 (1; 1.5 et 2), le rendement en CO augmente (de 30 à 53%) et celui en CO_2 diminue (de 42 à 14%). Quand le mélange réactionnel devient moins oxydant ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3$ et 5), la conversion du méthane est totale et le monoxyde de carbone, qui devient le seul produit de la réaction, est obtenu avec de plus faibles rendements (inférieurs à 25%); il est accompagné par une augmentation considérable de coke dont la teneur dépasse 75%. Pour expliquer les variations observées, on suggère:

- dans le domaine $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1-2$, la transformation du méthane est une réaction d'oxydation avec formation de COx. L'équilibre $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$ est déplacé vers la gauche quand la teneur en O_2 diminue, ce qui explique la diminution de CO_2 quand le rapport augmente. Pour le rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1$, le faible pourcentage de coke observé est probablement dû à la combustion de celui-ci par l'oxygène en excès: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$.

- dans le domaine $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3-5$, le milieu réactionnel étant très pauvre en oxygène, on assiste donc à un simple craquage du méthane selon : $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$. La forte activité observée ($\%\text{CH}_4 = 100\%$) pourrait s'expliquer, en accord avec la littérature [4], par une augmentation des espèces métalliques formées par une réduction in situ du catalyseur par l'hydrocarbure et l'hydrogène formé.

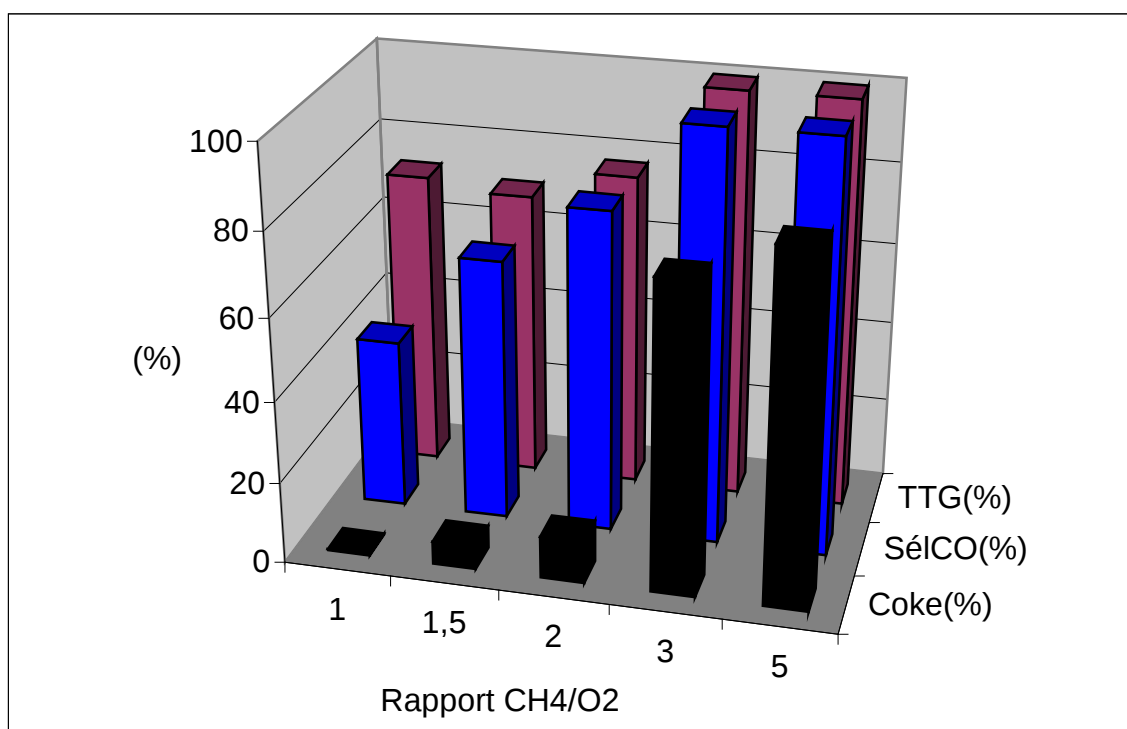


Figure IV-14: effet de la composition du mélange réactionnel(CH_4/O_2) sur les performances catalytiques du solide La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9): $T_r=750^\circ\text{C}$, $T_c(t_c)=800^\circ\text{C}(12\text{h})$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

II-2. SYSTEMES CATALYTIQUES La-A-Co-Ni-O (A=Sr, Ce, K; Co/Ni=0.1/0.9; La/A=0.9/0.1): influence de la substitution partielle de lanthane par un élément A

L'influence de la substitution partielle du lanthane par un élément alcalin (K), alcalino-terreux (Sr) ou de terre rare (Ce) sur l'activité du catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9) a été examinée dans les conditions opératoires de réaction et de prétraitement: $T_r=750^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$, $T_c=800^\circ\text{C}$ et $t_c=12\text{h}$. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV-6 et les figure IV-15 (page 85), IV-16, IV-17 et IV-18 (page 86).

Tableau IV-6: Influence de la substitution partielle de lanthane par un élément A (Sr,Ce,K ; La/A=0.9/0.1) sur la réactivité du solide $\text{LaCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$ préparé par la méthode citrate: $T_c(t_c)=800^\circ\text{C}(12\text{h})$, $T_r=750^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$:

Catalyseur	TTG (%)	TT(Sél)CO (%)	TT(Sél)CO ₂ (%)	Coke (%)
La-Co-Ni-O	77.38	52.76 (78.64)	14.32 (21.35)	10.29
La-Sr-Co-Ni-O	61.08	48.10 (80.07)	11.97 (37.11)	1.01
La-Ce-Co-Ni-O	61.60	36.57 (62.89)	21.59 (37.11)	3.43
La-K-Co-Ni-O	95.37	68.09 (100)	0 (0)	29.31

Quelle que soit leur composition, les catalyseurs sont tous très actifs et sélectifs en monoxyde carbone (tableau IV-6). L'examen des résultats permet de les classer par ordre décroissant:

- de leur activité (conversion de CH_4):

$\text{La-K-Co-Ni-O} > \text{La-Co-Ni-O} > \text{La-Ce-Co-Ni-O} \approx \text{La-Sr-Co-Ni-O}$

- de leur sélectivité ou rendement en CO respectivement:

$\text{La-K-Co-Ni-O} > \text{La-Sr-Co-Ni-O} \approx \text{La-Co-Ni-O} > \text{La-Ce-Co-Ni-O}$

$\text{La-K-Co-Ni-O} > \text{La-Co-Ni-O} > \text{La-Sr-Co-Ni-O} \approx \text{La-Ce-Co-Ni-O}$

- de leur capacité à former le coke:

$\text{La-K-Co-Ni-O} > \text{La-Co-Ni-O} > \text{La-Ce-Co-Ni-O} > \text{La-Sr-Co-Ni-O}$

- la substitution partielle du lanthane par le potassium augmente à la fois la conversion du méthane (de 77 à 95%), la sélectivité et le rendement en CO (respectivement de 79 à 100% et de 53 à 68%) et la formation de coke (de 10 à 29%) (figure IV-15). L'augmentation de l'activité avec la substitution est conforme aux données de la littérature [5]. En effet il a été observé que la substitution entraîne des défauts de structure (trous positifs ou lacunes d'oxygène) capables d'adsorber et de désorber de grandes quantités d'oxygène (oxygène mobile, faiblement lié aux cations métalliques) actif dans l'oxydation du méthane. Cependant l'augmentation du dépôt de coke (généralement favorisé sur des sites acides), avec l'introduction d'un élément basique (le potassium), semble en parfaite contradiction avec la littérature [6].

Le strontium et le cérium ont des actions tout à fait comparables. En effet, ils conduisent à une diminution de l'activité catalytique (de 77 à 61% environ) et à une baisse du rendement en monoxyde de carbone (de 53 à environ 48 et 36% respectivement) et de la quantité de coke formé (de 10 à 1 et 3% environ). Le faible pourcentage de coke, observé sur le catalyseur à base de strontium, est probablement en relation avec la présence de carbonates SrCO_3 , observés avant réaction (DRXchapitreIII, figure III-6) et qui deviennent beaucoup plus abondants au cours du test catalytique (DRXchapitreIII, figure III-7).

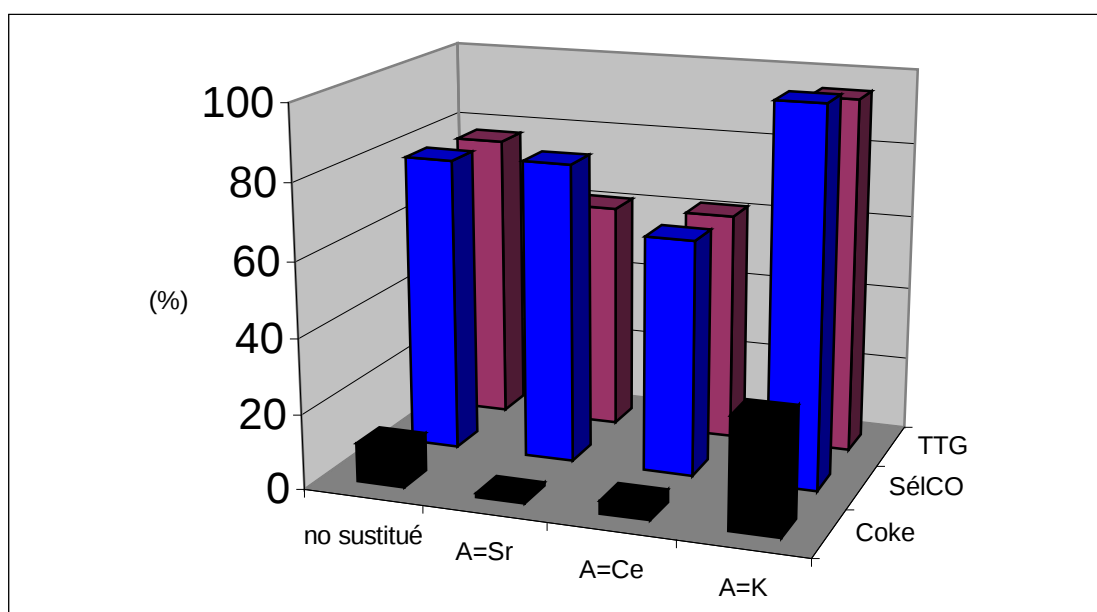


Figure IV-15: effet de la substitution partielle du lanthane sur les performances catalytiques du solide La-Co-Ni-O(Co/Ni=0.1/0.9): $T_r=750^\circ\text{C}$, $T_c(tc)=800^\circ\text{C}(12\text{h})$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$

Les figures IV-16 à IV-18 montrent l'évolution des performances catalytiques en fonction du temps pour les quatre solides La-Co-Ni-O, La-K-Co-Ni-O, La-Ce-Co-Ni-O et La-Sr-Co-Ni-O. Dans l'ensemble, les catalyseurs présentent une bonne stabilité; celle-ci reste pratiquement constante pendant la durée de l'opération qui est environ de 7 à 8 heures. Le catalyseur contenant le potassium représente un cas particulier, le régime stationnaire est, contrairement aux autres catalyseurs, atteint dès les premières 40 minutes de la réaction. L'absence, sur ce catalyseur, du dioxyde de carbone pendant toute la durée de la réaction suggère que le monoxyde de

carbone (figure IV-18) est le produit primaire de la réaction ($\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$). En revanche sur les catalyseurs à base de Sr et Ce, pour lesquels la formation de CO augmente avec le temps et celle de CO_2 diminue, le monoxyde de carbone semble le produit secondaire de la réaction ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$). De même pour le catalyseur, non substitué (La-Co-Ni-O), le dioxyde de carbone, absent dans le mélange gazeux au début de la réaction, apparaît au cours du temps et pourrait provenir via la réaction: $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$.

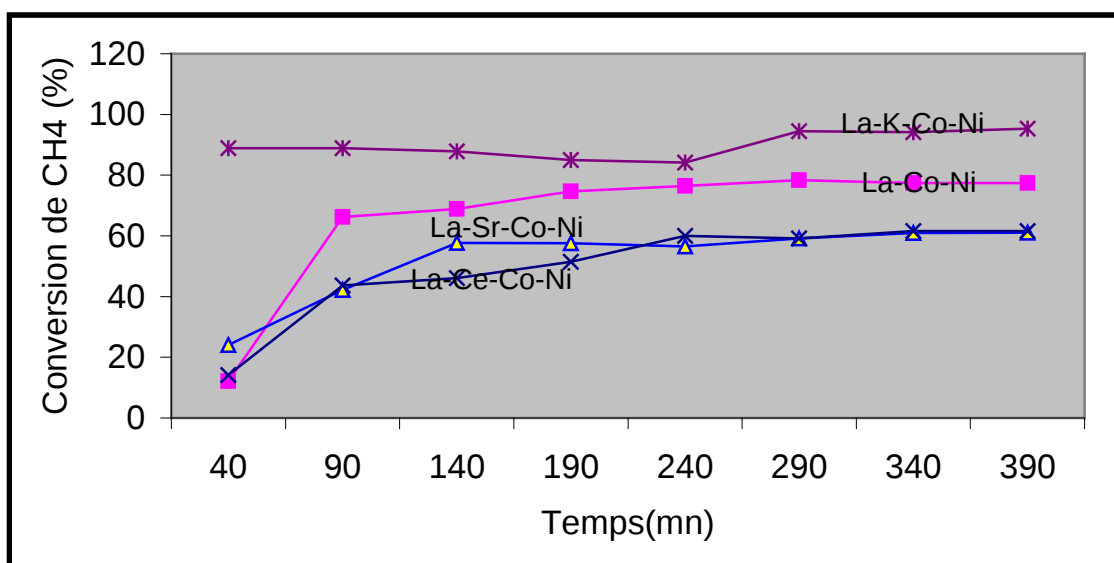


Figure IV-16: évolution de la conversion de CH_4 en fonction du temps pour La-Co-Ni-O; La-Sr-Co-Ni-O; La-Ce-Co-Ni-O et La-K-Co-Ni-O: $T_r=750^\circ\text{C}$, $T_c(tc)=800^\circ\text{C}(12\text{h})$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

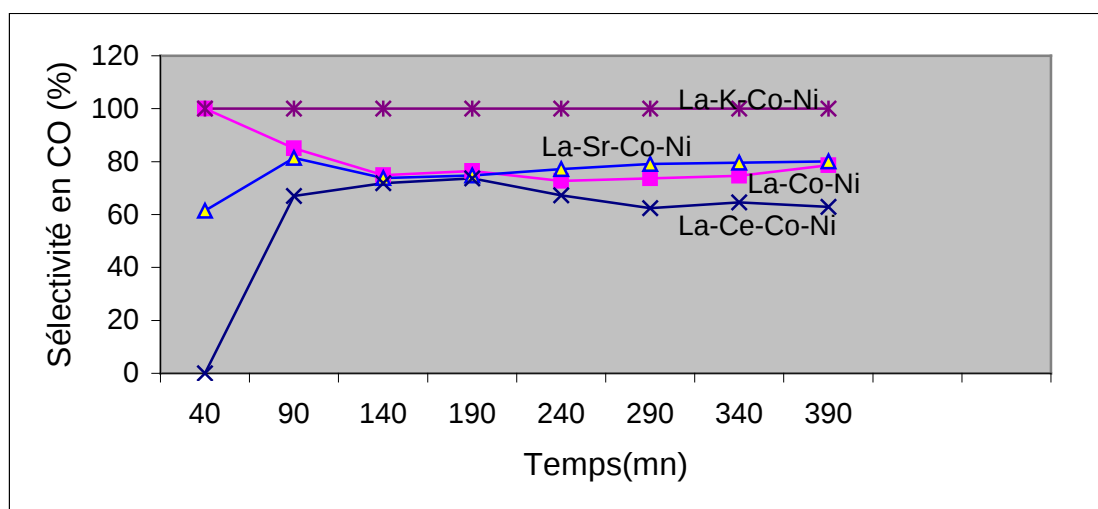


Figure IV-17: évolution de la sélectivité en CO en fonction du temps pour La-Co-Ni-O; La-Sr-Co-Ni-O; La-Ce-Co-Ni-O et La-K-Co-Ni-O: $T_r=750^\circ\text{C}$, $T_c(tc)=800^\circ\text{C}(12\text{h})$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

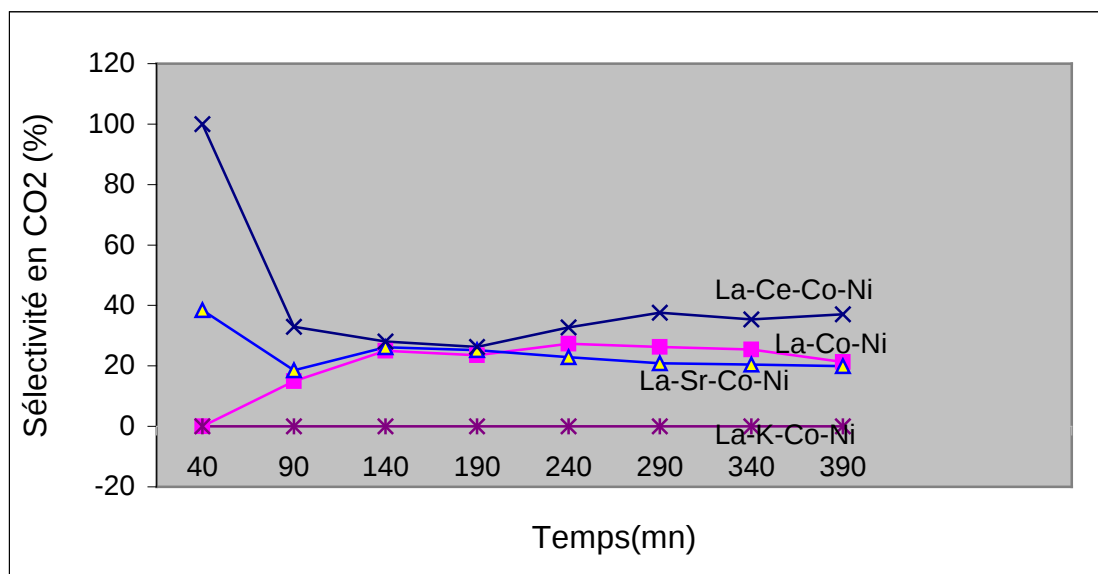


Figure IV-18: évolution de la sélectivité en CO₂ en fonction du temps pour La-Co-Ni-O; La-Sr-Co-Ni-O; La-Ce-Co-Ni-O et La-K-Co-Ni-O. Tr=750°C, Tc(tc)=800°C(12h), CH₄/O₂=2).

II-3. SYSTEME La-Co-Ni-O/support: effet du support

Le catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9) a été supporté sur les oxydes MgO et γ -Al₂O₃ stabilisé par La₂O₃ [7]. Le catalyseur supporté a été prétraité à 800°C et testé à 750°C avec un rapport CH₄/O₂= 2.

Tableau IV-7: effet du support sur les performances catalytiques du solide La-Co-Ni-O(Co/Ni=0.1/0.9): Tr=750°C, Tc(tc)=800°C(12h), CH₄/O₂=2.

Catalyseur	TTG (%)	TTCO (SEL) (%)	TTCO2 (SEL) (%)	Coke (%)
La-Co-Ni-O	77.38	52.76 (78.64)	14.32 (21.35)	10.29
La-Co-Ni-O/MgO	35.49	0 (0)	5.87 (100)	29.61
La-Co-Ni-O/La ₂ O ₃ + γ -Al ₂ O ₃	27.69	0 (0)	4.49 (100)	23.20

En comparant les résultats du tableau IV-7 et de la figure IV-19, nous constatons, pour les deux catalyseurs supportés sur MgO ou La₂O₃+ γ -Al₂O₃, une dégradation des performances catalytiques; la conversion du méthane passe de 77% (en l'absence du support) à 35% (pour MgO) et à 28% (pour La₂O₃+ γ -Al₂O₃). Dans nos conditions opératoires de réaction et de prétraitement, l'action du support semble inhiber la formation de CO et favoriser la combustion du

méthane avec 100% de sélectivité en CO_2 . La formation de coke, sur ces catalyseurs, représente plus de 80%. La faible activité, observée en présence du support, pourrait être attribuée aux interactions entre la phase active et le support [7]. Ces interactions, comme nous l'avons mentionné au chapitre I et au paragraphe précédent (§ II-1-2 chapitre IV), pourraient ralentir la réduction du catalyseur et limiter la formation des espèces métalliques actives dans la transformation du méthane. Des mesures de thermoréduction programmée sont cependant nécessaires pour vérifier cette hypothèse.

La mise en régime (figure IV-20), semble plus lente sur les catalyseurs supportés. L'état stationnaire qui est observé à 90 minutes sur le catalyseur de référence $\text{LaCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$, n'est atteint qu'à partir de 190 minutes sur les catalyseurs supportés.

On peut donc conclure, d'après ce qui précède, que le catalyseur La-Co-Ni-O (Co/Ni=0.1/0.9), supporté sur MgO ou $\text{La}_2\text{O}_3+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, est un catalyseur peu intéressant pour l'oxydation ménagée du méthane.

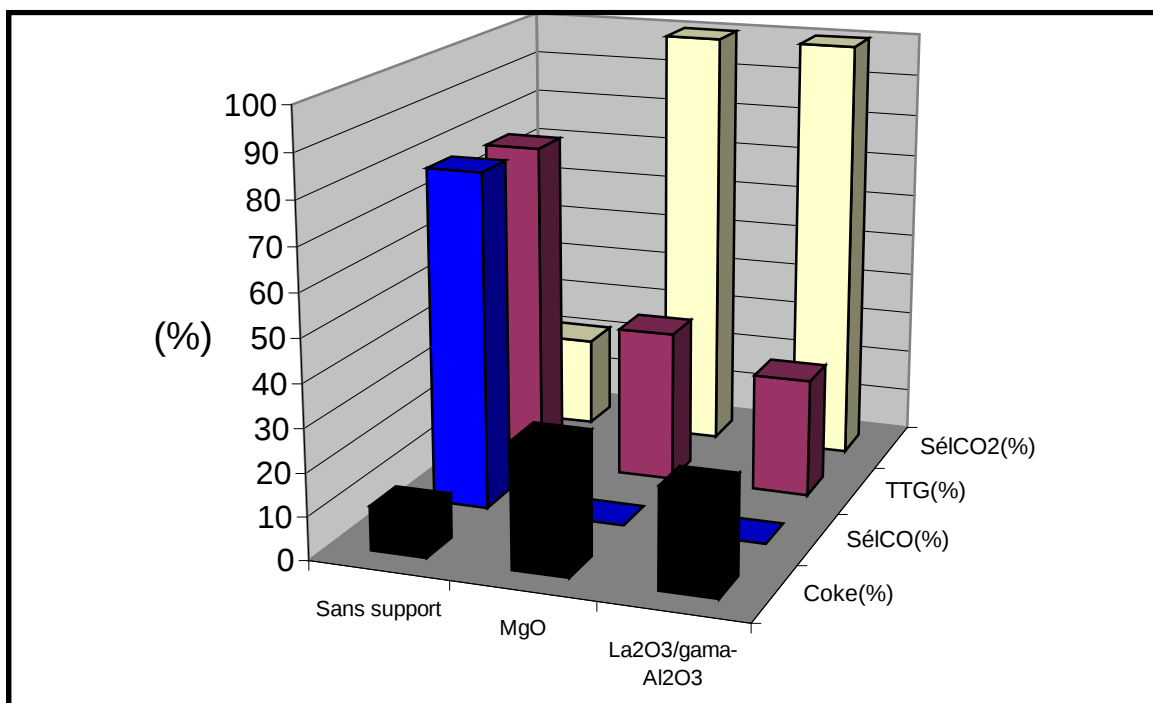


Figure IV-19: effet du support sur les performances catalytiques du solide La-Co-Ni-O(Co/Ni=0.1/0.9), $T_r=750^\circ\text{C}$, $T_c(tc)=800^\circ\text{C}(12\text{h})$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

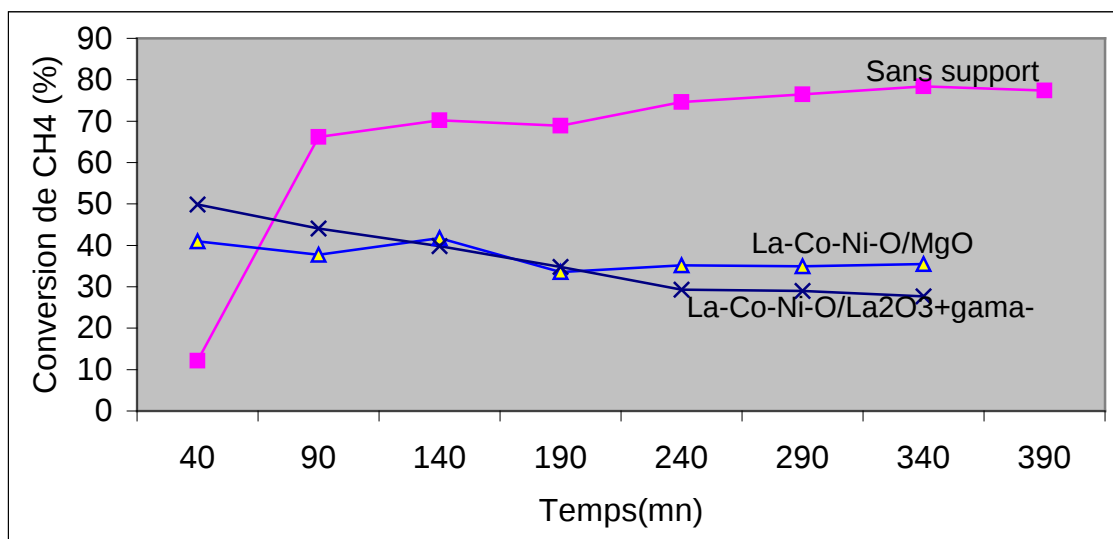


Fig IV-20: variation de la conversion de CH₄ en fonction du temps. (Tr=750°C, Tc(tc)=800°C(12h), CH₄/O₂=2).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

- [1] V.R. Choudhary, V.H. Rane et A.M. Rajput, *Catal. Lett.*, 22 (1993) 289.
- [2] H. Provendier, C. Petit, C. Estournes, S. Libs, A. Kiennemann, *Appl. Catal. A* 180 (1999) 163.
- [3] Y. Wu, O. Kawaguchi, and T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 563-572.
- [4] A. Djaidja, A. Barama, M.M. Bettahar, *J. Soc. Alger. Chim.*, 9(2) (1999) 247-254.
- [5] D. Klavna, J. Kerchova, P. Gauthier, J. Delval et J. Chaouki, *Can. J. Chem. Eng.*, 75 (1997) 509.
- [6] Y.I. Pyatnisky, N.I. Ilchenko, I.N. raevskaya, L.Y. Dolgikh et N.V. Pavlenko, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 A (2000) 707.
- [7] S. Cimino, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, M. Turco, *Catal. Today*, 59 (2000) 19-31.

CONCLUSION

CONCLUSION:

Les perovskites constituent des systèmes catalytiques actifs dans la transformation du méthane en gaz de synthèse. Pour notre étude, nous avons préparé et testé dans l'oxydation partielle du méthane trois séries de catalyseurs:

La-Co-Ni-O

La-A-Co-Ni-O

La-Co-Ni-O supporté

Nos solides ont été préparés par trois méthodes de préparation "sol-gel", "thermique" et "citrate", prétraités entre 600 et 900°C et caractérisés par leurs surfaces spécifiques, par la diffraction des rayons X et par la spectroscopie infrarouge. Les mesures d'activité ont été effectuées à la pression atmosphérique en fonction des facteurs suivants:

- méthode de préparation
- conditions de prétraitement et de réaction
- substitution partielle du lanthane
- support

Les principaux résultats obtenus sont:

1. Tous les solide préparés possèdent de faibles surfaces spécifiques. Les surfaces spécifiques dépendent peu de la méthode de préparation et de la composition de la pérovskite. Elles augmentent en présence du support. Elles diminuent quand la température de calcination augmente. Elles sont affectées par le test catalytique mais ne varient pas avec la température de réaction.

2. La diffraction des rayons X, effectuée sur l'échantillon La-Co-Ni-O, préparé par la méthode citrate, montre la formation d'une phase perovskite pure $\text{LaCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$ pour des températures de prétraitement supérieures à 700°C. Par contre pour les préparations, obtenues par les voies thermique et sol-gel, la phase perovskite est accompagnée des oxydes libres La_2O_3 et NiO . Pour les catalyseurs modifiés (par K, Sr Ce), la DRX montre la présence de la structure pérovskite seulement en présence des éléments K et Ce. Avec le strontium la structure pérovskite est accompagnée des

oxydes libres SrO , SrCO_3 , CoO , NiO . Le support ne modifie pas la structure définie de $\text{LaCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$. Après le test catalytique, la DRX du solide La-Co-Ni-O ($\text{Co/Ni}=0.1/0.9$) montre, pour les basses températures de réaction 400-700°C, la décomposition de la phase perovskite $\text{LaCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$ en deux phases plus stables La_2NiO_4 et La_2CoO_4 de type K_2NiF_4 . Pour les températures supérieures à 700°C, la perovskite se décompose en La_2O_3 et en cobalt et nickel métalliques.

3. Les analyses par spectroscopie IR confirment la présence de la perovskite par les bandes caractéristiques situées dans la zone spectrale $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$. Elles indiquent également la présence de bandes dans les domaines $1300 \leq \nu \leq 2400\text{ cm}^{-1}$ et $3400 \leq \nu \leq 3600\text{ cm}^{-1}$ attribuées respectivement au carbonates (CO_3^{2-}) et groupements hydroxyles.

4. Les mesures d'activité des solides dans l'oxydation ménagée du méthane montrent que les propriétés catalytiques du solide La-Co-Ni-O sont liées à la composition et la structure du catalyseur, à la méthode de préparation et aux conditions de prétraitement et de réaction. Ainsi:

- les catalyseurs La-Co-Ni-O riche en nickel sont favorables à la formation de CO , ceux riches en cobalt favorisent la formation de CO_2 .

- la perovskite mixte La-Co-Ni-O présente une meilleure résistance à la formation de coke par rapport aux perovskites bimétalliques LaNiO_3 et LaCoO_3 .

- Le dépôt de coke le plus faible est observé sur le catalyseur obtenu par la méthode citrate. La décomposition de la perovskite (citrate), où les éléments métalliques sont entièrement incorporés dans la structure, conduirait à une meilleure dispersion de la phase active en limitant la formation d'agrégats métalliques responsables de l'accumulation de carbone de surface.

- la réductibilité des catalyseurs est maintenant admise comme étant l'un des principaux critères directement liés à l'activité catalytique. La phase métallique (Ni^0 et Co^0), formée au cours de la réaction par décomposition de $\text{LaCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$ à des températures supérieures à 700°C, constitue la phase active pour l'oxydation partielle du méthane en $\text{CO} + \text{H}_2$; par contre, à des températures plus basses (inférieures ou égales à 700°C), la réduction partielle du nickel et du cobalt ($\text{Ni}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}}$ et

$\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$), conduisant à la formation de La_2NiO_4 et La_2CoO_4 , semble fournir des sites actifs pour la combustion du méthane avec formation exclusive de CO_2 et H_2O .

- L'activité catalytique varie avec la composition du mélange réactionnel (rapport CH_4/O_2). Pour un rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2 \leq 2$, le méthane est principalement transformé en oxydes de carbone CO_x . Par contre, quand le rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2 \geq 3$ (mélange réactionnel pauvre en O_2), le craquage du méthane ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$), conduisant à une importante formation de coke, remplace la réaction d'oxydation.

- la réactivité du solide La-Co-Ni-O ($\text{Co/Ni}=0.1/0.9$) varie quand le lanthane est partiellement substitué par un élément alcalin (K, Sr, Ce).

-malgré sa plus grande surface spécifique, le catalyseur La-Co-Ni-O ($\text{Co/Ni}=0.1/0.9$) supporté sur MgO ou $\text{La}_2\text{O}_3+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, est un catalyseur peu intéressant pour l'oxydation ménagée du méthane.