



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

THESE

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

MAGISTER

Spécialité : Chimie organique

Option : Catalyse

Par

M^{elle} MERGHIT MOUNA

OXYDATION PARTIELLE DU METHANE SUR LES CATALYSEURS La-M-O (M= Ni, Cu, Mn), La-Ni-M-O (M= Cu, Mn) ET La-Sr-Ni-O

Soutenue publiquement le : 28 Juin 2001

Devant le jury composé de :

A. ADDOUN	Professeur.....	Président
N. DJEGHRI	Directeur de Recherche(SONATRACH).....	Examineur
O. CHERIFI	Professeur.....	Examineur
C. RABIA	Professeur.....	Examineur
O. MOHAMMEDI	Maître de conférences.....	Examineur
A. BARAMA	Professeur.....	Directeur de thèse

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITR III
PREPARATION ETCARACTERISATIONS
DES CATALYSEURS

CHAPITRE IV

REACTIVITE

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie du Gaz Naturel de la Faculté des Sciences (Chimie) de l'U.S.T.H.B sous la direction du professeur A.BARAMA.

J'exprime ma profonde gratitude à Madame A.BARAMA, pour le suivi et l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour les nombreux conseils qu'elle m'a prodigués.

Je remercie très respectueusement Monsieur A.ADDOUN, professeur à l'U.S.T.H.B, d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail et de présider ce jury.

Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur N. DJEGHRI, directeur de recherche à la SONATRACH, M^{me} O. CHERIFI, professeur à l'U.S.T.H.B , M^{me} C. RABIA , professeur à l'U.S.T.H.B et M^{me} O. MOHAMMEDI, maître de conférence à l'université de Blida, pour avoir bien voulu accepter de juger ce travail. Qu'ils acceptent l'expression de ma sincère gratitude.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent également à Monsieur A.DJAIDJA, Maître assistant à l'université de Tizi Ouzou, pour m'avoir initiée aux tests catalytiques et pour sa collaboration amicale et fructueuse, ainsi qu'à toutes les personnes du laboratoire pour leur aide précieuse, leur amitié et leur disponibilité.

Je ne peux manquer de remercier mes amis, en particulier N.Menasria, qui m'a soutenue et encouragée tout au long de mon travail.

Je ne peux terminer ces lignes de remerciements, sans évoquer tous mes très chers parents, mon père, ma mère, mes frères et sœurs, sans oublier Monsieur et Madame Amira, pour leur soutien moral.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I

I-PEROVSKITE.....	5
I-1 Définition.....	5
I-2 Utilisation des perovskites dans le domaine de la catalyse.....	7
I-3 Effet de la substitution.....	7
I-4 Méthodes de préparation des perovskites	8
II- PRODUCTION DU GAZ DE SYNTHESE	11
II-1 REFORMAGE DU METHANE PAR LA VAPEUR D'EAU	11
II-1-1 Catalyseurs du steam reforming.....	12
II-1-1-1 Méthodes de préparation des catalyseurs.....	12
II-1-1-2 Effet du support.....	12
II-1-1-3 Effet du promoteur.....	13
II-1-1-4 Effet de la teneur en vapeur.....	13
II-2 REFORMAGE DU METHANE PAR CO₂	13
II-2-1 Catalyseurs du sec reforming du méthane.....	14
II-2-1-1 Effet du support	15
II-2-1-1 Effet du promoteur	15
II-2-1-2 Utilisation de la perovskite.....	16
II-2-2 Mécanisme de la réaction du reformage du méthane par CO ₂	18
II-3 OXYDATION PARTIELLE DU METHANE :.....	20
II-3-1 Catalyseurs utilisés dans l'oxydation partielle du méthane.....	20
II-3-2 Désactivation des catalyseurs	23
II-3-3 Effet du support sur l'activité et la stabilité des catalyseurs.....	23
II-3-4 Effet du promoteur.....	25
II-3-5 Utilisation de la perovskite	26
II-3-5-1 Influence de la substitution des éléments A ou B dans la Structure ABO ₃	27
II-3-6 Mécanismes réactionnels proposés pour l'oxydation partielle du méthane.....	28
II-3-6-1 Oxydation partielle indirecte.....	28
II-3-6-2 Oxydation partielle directe.....	29
BIBLIOGRAPHIE.....	31

CHAPITRE II

I-CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS :METHODES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSES UTILISEES.....	36
I-1 Détermination des aires spécifiques par la méthode B.E.T.....	36
I-2 Etude cristallographique des catalyseurs par DRX	37
I-3 Spectroscopie Infrarouge	38
II- REACTIVITE DES CATALYSEURS.....	39
II-1-Description du montage expérimental	39
II-2 Conditions d'analyse.....	40
II-2-1/ Détecteur à ionisation de flamme (FID)	40
II-2-2/ Catharomètre (TCD).....	40
II-2-3/ Paramètres d'intégration	41
II-3 Condition de la réactivité	41
III- ETALONNAGE ET CALCUL DES FACTEURS DE REPONSE	44

CHAPITRE III

I- PREPARATION DES CATALYSEURS	47
I-1-METHODES DE PREPARATION DES CATALYSEURS	47
I-1-1- La méthode thermique.....	47
I-1-2- La méthode sol-gel :.....	48
I-2- PREPARATION DES CATALYSEURS	48
I-2-1 Préparation du catalyseur LaNiO_3	48
I-2-2 Préparation du catalyseur La_2NiO_4	49
I-2-3 Préparation des catalyseurs La-Ni-Cu-O	49
I-2-4 Préparation des catalyseurs $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	50
I-2-5 Préparation des catalyseurs $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_3$ et $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$	51
II- CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS	54
II-1- DETERMINATION DES SURFACES SPECIFIQUES	54
II-2- ETUDE DES CATALYSEURS PAR DRX	56
II-2-1/ Catalyseurs La-M-O (M= Ni, Mn, Cu).....	58
II-2-1-1/ Catalyseur La-Ni-O :.....	58
II-2-1-2/ Catalyseur La-Cu-O	60
II-2-1-3/ Catalyseur La-Mn-O	60
II-2-2/ Catalyseurs La-Ni-M-O (M= Cu, Mn).....	61
II-2-2-1/ Catalyseurs La-Ni-Cu-O	61
II-2-2-2/ Catalyseurs La-Ni-Mn-O	61
II-2-3/ Catalyseurs La-Sr-Ni-O	62
II-3- ETUDE DES CATALYSEURS PAR SPECTROSCOPIE IR	62
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	71

CHAPITRE IV

I-INTRODUCTION	73
I-1 Conditions réactionnelles	73
I-2- Expressions des résultats	74
II- RESULTATS ET DISCUSSION	77
II-1- Influence de la température de réaction	77
II-2- Influence des conditions du prétraitement	81
II-2-1- Influence de la température de calcination du catalyseur.....	81
II-2-2- Influence de la durée de calcination du catalyseur.....	82
II-2-3-Prétraitement en présence d'oxygène	85
II-2-4-Influence de la réduction sur l'activité catalytique	86
II-3- Effet de la méthode de préparation sur l'activité du catalyseur LaNiO_3	87
II-4- Influence de la composition du catalyseur sur l'activité catalytique	90
II-4-1- Catalyseurs La-M-O (M = Ni, Mn, Cu).....	90
II-4-1-1- Catalyseurs LaMO_3 (M = Ni, Mn).....	90
II-4-1-2- Catalyseurs La_2MO_4 (M = Ni, Cu).....	91
II-4-2-Catalyseurs type pérovskite mixte $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$	94
II-4-2-1/ Catalyseurs type pérovskite mixte $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	94
II-4-2-2/ Catalyseurs type pérovskite mixte $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$	96
II-4-2-3/ Catalyseurs biphasés La-Ni-Cu-O	99
II-5/ Etude du système catalytique $\text{LaNiO}_3 + \text{La}_2\text{CuO}_4$ (Ni/Cu = 0.9/0.1)	102
II-5-1/ Effet du rapport CH_4/O_2 sur la réactivité.....	102
II-5-2/ Effet de la température de réaction sur la réactivité.....	105
BIBLIOGRAPHIE	107
CONCLUSION	109

INTRODUCTION

Le gaz naturel est la source de carbone la moins chère et la plus disponible pour l'industrie pétrochimique. De ce fait la transformation du méthane, en produits de base pour la pétrochimie ou en produits facilement transportables, a fait l'objet de recherches intenses, ces deux dernières décennies. Plusieurs voies de transformation ont été développées. Parmi celles-ci, l'oxydation partielle de CH_4 , en gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$), constitue l'une des plus importantes voies de valorisation du méthane. Cette réaction présente certains avantages par rapport au conventionnel steam reforming qui est le procédé utilisé actuellement dans l'industrie pour la fabrication du gaz de synthèse. Elle est légèrement exothermique et conduit à la production du mélange $\text{CO} + \text{H}_2$ avec un rapport H_2/CO environ de 2. Ce rapport est le plus approprié pour la production du méthanol et la synthèse Fischer-Tropsch.

Les catalyseurs, étudiés dans l'oxydation partielle du méthane, sont très nombreux. Ils peuvent être classés en deux catégories:

- les catalyseurs à base de métaux de transition du groupe VIII tels que le nickel, le cobalt et le fer
- les catalyseurs à base de métaux nobles qui sont principalement le palladium, le rhodium, le platine et l'iridium.

Les catalyseurs contenant le nickel sont les plus utilisés dans l'industrie à cause de leur forte activité et leur disponibilité. Cependant, il est bien connu que ces catalyseurs sont peu stables à des températures élevées; ils se désactivent par perte et frittage du nickel et particulièrement par la formation de coke via la réaction de Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) et/ou le craquage du méthane ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$). La recherche de nouveaux catalyseurs actifs, plus stables et ayant une durée de vie plus longue, constitue actuellement l'objectif de nombreux groupes de recherche. Les deux propriétés principales recherchées pour un bon catalyseur d'oxydation partielle du méthane sont sa stabilité thermique et sa résistance au cokage. Une première solution pour améliorer les qualités d'un catalyseur est l'introduction d'un promoteur dans sa formulation. Dans la pratique industrielle, le potassium est ajouté au catalyseur à base de nickel pour augmenter sa stabilité vis à vis de la formation de coke. D'autres additifs tels que le cérium, le lanthane, le baryum, le molybdène ou le tungstène ont été utilisés. Leurs rôles sont multiples:

- ils peuvent modifier les propriétés catalytiques du solide en particulier les propriétés acido-basiques des sites actifs. Les promoteurs, possédant un caractère basique, sont considérés comme étant des inhibiteurs de la formation de coke.

- leur présence limite le frittage et assure une bonne dispersion des espèces actives.

Selon de nombreux travaux de la littérature, la désactivation d'un catalyseur par le coke dépend essentiellement de la taille des particules de la phase active. Par conséquent, une bonne dispersion en fines particules des espèces actives à la surface du catalyseur peut prévenir cette désactivation. Les catalyseurs ABO_3 , du type pérovskite, dans lesquels le précurseur de la phase active B (B= élément de transition) est uniformément distribué dans la structure en présence d'un élément basique A (A= élément de terre rare), répondent aux critères d'un bon catalyseur d'oxydation du méthane. Les pérovskites sont des matériaux de structures bien définie; elles présentent d'intéressantes propriétés rédox dues à la présence de l'élément de transition B. Les propriétés acido-basiques et rédox de ces matériaux peuvent être modifiées par une substitution partielle des l'éléments A et B. Cette substitution est rendue possible grâce à la haute stabilité de cette structure. Les éléments substitutifs peuvent avoir des degrés d'oxydation différents de ceux de A et de B, ce qui génère des défauts de structure (lacunes anioniques et cationiques) à la surface du solide. L'influence de ces défauts , sur les propriétés catalytiques, peuvent être considérables.

Pour notre part, nous avons étudié, dans la réaction d'oxydation partielle du méthane, une série de catalyseurs à base de nickel, de lanthane, de cuivre, de manganèse et de strontium :

- La-M-O (M = Ni, Cu, Mn)
- La-Ni-M-O (M = Mn, Cu)
- La-Sr-Ni-O.

Notre travail comporte quatre parties :

- 1/ la première partie est consacrée à l'étude bibliographique.
- 2/ dans la deuxième partie, nous décrivons les techniques expérimentales utilisées.
- 3/ la troisième partie concerne les préparations et caractérisations des catalyseurs.
- 4/ dans la quatrième partie, nous rapportons les résultats de la réactivité des catalyseurs dans l'oxydation partielle du méthane.

I - PEROVSKITE :

I-1 Définition :

La structure perovskite idéale, de symétrie cubique et de groupe spatial pm3m, est caractérisée par un réseau tridimensionnel 3D d'octaèdres BO₆ liés par leurs sommets, où l'élément B est en coordination octaédrique. Les cations A, en coordination 12, occupent les sites dodécaédriques de la maille cubique dont les sommets sont occupés par les éléments B et le milieu des arêtes par les atomes d'oxygène.

Les figures 1a et 1b donnent une représentation de la maille cubique idéale de la perovskite. La figure 1a, où les cations A occupent les sommets de la maille cubique, le cation B, le centre de la maille et les atomes d'oxygène, le centre des faces, fait ressortir la coordination octaédrique de l'élément B. La figure 1b, où les éléments A, B et O occupent respectivement le centre, les sommets et le milieu des arêtes, met en évidence la coordination dodécaédrique de l'élément A.

Les critères géométriques d'existence de ce type de structure doivent satisfaire à la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt « t » défini par :

$$t = \frac{r_a + r_o}{\sqrt{2}(r_b + r_o)} \quad \text{ou } r_a, r_b, r_o \text{ sont les rayons de A,B,O respectivement.}$$

pour :

- ❖ $0.77 < t < 0.95$: plusieurs types de distorsions peuvent survenir (quadratique, orthorhombique, rhomboédrique), et qui provoquent un abaissement de la symétrie et induisent des propriétés ferroélectriques.
- ❖ $0.95 < t < 1$: la structure idéale est conservée.
- ❖ $t > 1$: l'application d'autres formes cristallines (quadratique, hexagonale).

Beaucoup d'éléments sont stables dans la structure Perovskite de formule ABO_3 , à conditions que leur rayons cationiques s'accordent bien avec les dimensions des sites A (en coordination 12) et B (en coordination 6), c'est à dire : $r_a > 0.90\text{\AA}$ et $r_b > 0.51\text{\AA}$ [1].

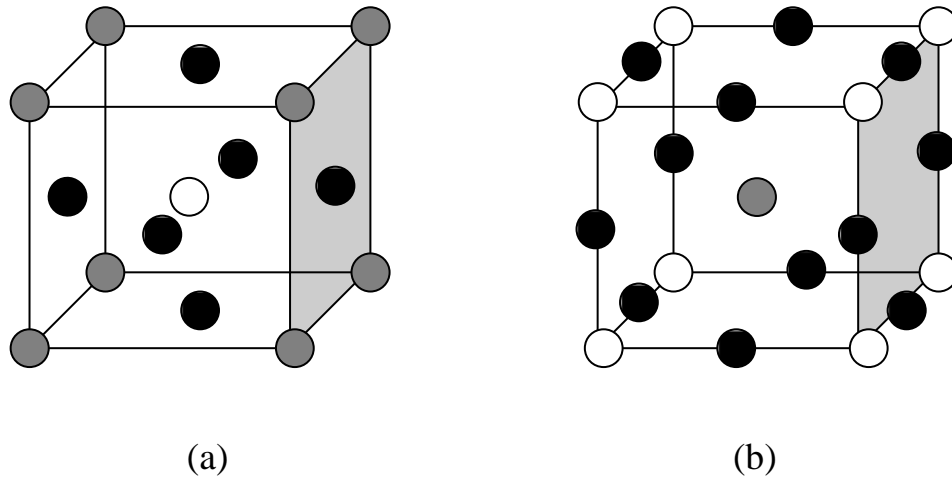


Figure I-1 : représentation de la maille idéale de la perovskite :

● : atome A, ○ : atome B, ● : atome O

I-2 Utilisation des perovskites dans le domaine de la catalyse :

Les solides appartenant à la famille des oxydes mixtes de structure perovskite sont largement étudiés tant pour leurs propriétés physiques (ferroélectricité, piezoélectricité, magnétisme, supraconductivité), que pour leurs propriétés catalytiques. Ces oxydes ont été proposés, durant ces deux dernières décennies, comme une alternative aux catalyseurs conventionnels dans plusieurs processus chimiques telles que les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation des oléfines, la combustion des hydrocarbures [1-5] et les réactions de dépollution (traitement des effluents automobiles) [6]. Les perovskites ABO_3 où A représente un élément de terre rare et B un métal de transition sont très utilisés dans l'oxydation des hydrocarbures [7,8] et en particulier dans celle du méthane [9] à cause de leur stabilité thermique et leur activité catalytique qui serait supérieure à celle des oxydes simples [6,10-12]. Cependant, malgré leurs nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes, leur utilisation dans le domaine de la catalyse reste limitée à cause essentiellement de leur faible état de division qui est une conséquence de leurs méthodes de préparation à des températures relativement élevées [13].

I-3 L'effet de la substitution :

Il a été démontré, dans de nombreux travaux de recherche, que l'activité catalytique des solides de structure perovskite ABO_3 peut être améliorée par une substitution partielle des cations A et/ou B [7,8,14]. Dans la perovskite substituée, représentée par la formule générale $AA'BB'O_3$, A et A' sont respectivement choisis parmi les lanthanides (Ce, Pr, Nd et particulièrement La) et les métaux alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba), tandis que les positions B et B' sont généralement occupées par des éléments des métaux de transition (Ni, Co, Mn, Fe, Cr, Cu, V). Cette substitution est rendue possible grâce à la haute stabilité de cette structure. Les éléments substitutifs peuvent avoir des degrés d'oxydation différents de ceux de A et de B, ce qui génère des défauts de structure (lacunes anioniques et cationiques) à la surface du solide [15-16]. L'influence de ces défauts, sur les propriétés

catalytiques, peut être considérable. En effet, pour la perovskite du type $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_3$, où La est partiellement substitué par A (A=Sr ou Cr), de nombreux travaux [6,11,17,18] ont montré une amélioration de l'activité du catalyseur dans la réaction de combustion du méthane. Par ailleurs, dans le système LaCoO_3 , la substitution de La par Sr et de Co par Fe ou Ni augmente considérablement l'activité de ce catalyseur dans la réaction du reformage sec du méthane [19].

Des résultats similaires ont été observés sur le catalyseur substitué $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, dont l'activité catalytique est nettement supérieure à celle du catalyseur de base LaFeO_3 [19]. D'une manière générale, les solides de structure perovskite, bien qu'ils possèdent des surfaces spécifiques faibles, présentent, dans des conditions appropriées, une activité catalytique comparable à celle des métaux nobles dans la transformation des hydrocarbures. Arai et coll. [20] ont montré que les catalyseurs $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ et $\text{Pt (1\% wt)/Al}_2\text{O}_3$ conduisent à des résultats similaires (50% de conversion de CH_4), bien que la surface du catalyseur $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ soit plus faible ($3\text{-}5\text{m}^2/\text{g}$).

I-4 Méthodes de préparation des perovskites :

Plusieurs méthodes de préparation des perovskites ont été décrites dans la littérature [21-31]. Il est bien connu que les propriétés physico-chimiques d'un matériau sont fixées au cours de sa synthèse [15,21,22], c'est pourquoi la méthode de préparation de la perovskite est choisie en fonction du domaine de son utilisation. Parmi les méthodes les plus couramment utilisées en catalyse, nous citons :

❖ Méthode de la réaction en phase solide (préparation des céramiques) :

Les perovskites sont généralement préparées par cette méthode; elles sont obtenues par traitement thermique de mélanges d'oxydes ou de carbonates préalablement broyés [1]. Elle exige des températures de traitement des oxydes très élevées ($>900^\circ\text{C}$) et conduit à des matériaux de très faibles surfaces spécifiques ($< 1\text{m}^2/\text{g}$). Cet inconvénient limite son utilisation dans le domaine de la catalyse.

❖ Méthode des citrates :

Cette méthode, mise au point par Zhang et coll. [26], est fréquemment utilisée ces dernières années. Le principe consiste à ajouter de l'acide citrique, en solution dans l'eau, au mélange des sels précurseurs (nitrates ou citrates). La solution obtenue est chauffée jusqu'à 120°C. Le liquide visqueux obtenu est porté à 180°C pour éliminer CO_x, NO_x et l'eau. Le solide obtenu est calciné à la température désirée. Il a été démontré que cette méthode conduit à une dispersion homogène des sels précurseurs et limite le phénomène de frittage.

❖ Méthode sol-gel¹:

Les oxydes de structure perovskite sont obtenus en mélangeant, sous agitation, les sels des précurseurs en solution dans l'acide propionique. Après évaporation du solvant, le solide obtenu est calciné [27]. Cette méthode offre de nombreux avantages: elle permet, d'une part, la synthèse d'oxydes de structure perovskite à des températures basses et d'autre part, elle conduit à des matériaux d'une grande pureté et possédant des surfaces spécifiques relativement élevées.

❖ Méthode thermique¹ :

Elle consiste à mélanger les sels des précurseurs, généralement les nitrates ou les citrates, dans un minimum d'eau. Cette étape est suivie de l'évaporation de l'eau et d'un traitement thermique du solide obtenu [28]. Pour l'obtention d'un matériau monophasé les échantillons sont traités à des températures élevées comprises entre 700 et 800°C. Les oxydes, obtenus par cette méthode, présentent de faibles surfaces spécifiques.

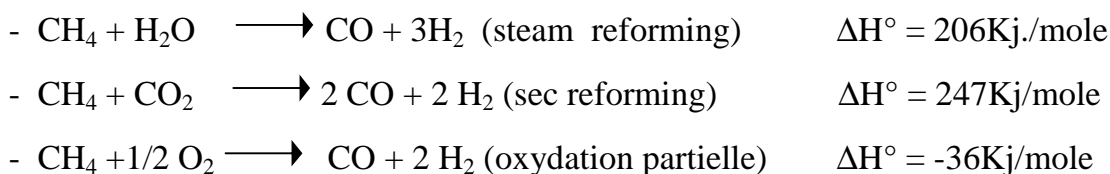
D'autres méthodes sont utilisées pour la préparation des perovskites, comme celles proposées par Gilbu et coll. [29], Grespin et coll. [30], et Tascon et coll. [31], et notamment la méthode de coprécipitation, mais leur utilisation est limitée.

¹ : Les étapes de ces méthodes sont décrites, en détail, dans le chapitre III.

L'activité d'un solide est souvent corrélée à sa surface spécifique [1], c'est pourquoi l'obtention de perovskite de grandes surfaces spécifiques constitue le grand défi dans le développement des catalyseurs. De nombreuses techniques ont été élaborées pour diminuer les températures de traitement des précurseurs de la perovskite et améliorer sa surface spécifique [32]. La technique des citrates semble être la plus appropriée. Cependant la plus grande surface, obtenue par cette méthode, reste faible et ne dépasse pas les quelques dizaines de m^2/g . De plus, au cours du test catalytique, elle subit une baisse considérable provoquée par le frittage des particules du solide. Pour palier à ce problème les perovskites sont supportées sur des oxydes thermiquement stables et ayant une surface spécifique adéquate. Le problème principal avec cette approche est l'affinité du cation B pour le support. L'utilisation de cations B^{3+} tels que Cr^{3+} , moins susceptibles de réagir avec le support a été proposée [15].

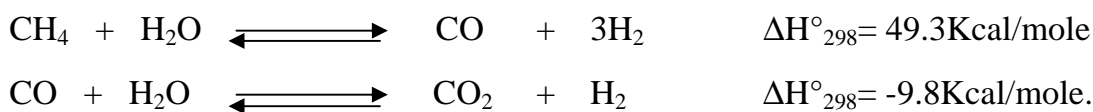
II- PRODUCTION DU GAS DE SYNTHÈSE :

A cause d'importantes réserves de gaz naturel, le méthane constitue la source de carbone la moins chère et la plus disponible pour l'industrie pétrochimique. Parmi les différentes voies de valorisation du méthane, la production de gaz de synthèse (CO+H₂) reste la plus importante. Le mélange CO+H₂ est, dans l'industrie, l'intermédiaire essentiel de la conversion du méthane en hydrocarbures supérieurs, fuels ou composés oxygénés (acides, alcools, aldéhydes...). Le gaz de synthèse est produit selon les schémas réactionnels suivants :

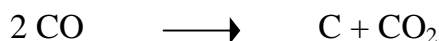


II-1 REFORMAGE DU METHANE A LA VAPEUR D'EAU :

Le steam reforming des hydrocarbures est l'une des plus importantes méthodes pour la production industrielle de l'hydrogène et du gaz de synthèse [33,34]. Le procédé implique les deux principales réactions suivantes:



La quantité de vapeur d'eau utilisée est déterminée par les réactions précédentes et par la nécessité d'empêcher la réaction suivante qui produit le coke:



Le processus est endothermique et nécessite des températures avoisinant 900°C.

II-1-1 Catalyseurs de Steam Reforming :

Les catalyseurs utilisés sont des catalyseurs supportés, essentiellement à base d'éléments de transition du groupe VIII (Co, Fe, Ni) et de métaux nobles (Pd, Rh, Ru, Ir, Pt) [35-37]. Les catalyseurs, les plus couramment utilisés, dans l'industrie, sont à base de nickel à cause de leur activité et leur avantage économique [38]. Il est cependant bien connu que ces catalyseurs sont peu stables à hautes températures et se désactivent par perte et frittage du nickel et par dépôt de coke. Plusieurs types de carbone peuvent se former et entraîner la désactivation des catalyseurs, par exemple le graphite et le carbure de nickel sont en partie responsables de la baisse d'activité des catalyseurs au nickel [39-40]. La source principale du coke, dans ce dernier cas, serait la décomposition du méthane selon:



Plusieurs paramètres peuvent améliorer la qualité d'un catalyseur du steam reforming :

II-1-1-1 Méthodes de préparation des catalyseurs :

La structure de surface et les propriétés d'un matériau catalytique peuvent être définies lors de sa préparation. La réalisation de matériaux de grandes surfaces est l'un des principaux objectifs visés. Deux principales méthodes de préparation sont utilisées: la coprécipitation [41] et l'imprégnation [42]. Cette dernière méthode conduit à des catalyseurs plus stables et plus actifs [43]. Les catalyseurs, préparés par coprécipitation, présentent une plus faible stabilité mécanique.

II-1-1-2 Effet du support :

Parmi les supports les plus utilisés (α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, MgO, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, MgAl₂O₃) [44], l'alumine reste le support le plus approprié à cause principalement de sa grande stabilité thermique.

II-1-1-3 Effet du promoteur :

L'une des propriétés essentielles d'un bon catalyseur du steam reforming des hydrocarbures est sa bonne stabilité thermique et sa résistance au cokage. La manière la plus simple d'optimiser ces deux propriétés pour un catalyseur à base de nickel est l'introduction de certains additifs (K, Ce, Ba, terres rares etc....) dans sa formulation [45]. Borowiecki et coll [46,47] ont montré que l'addition de Mo, W, Ba, K ou particulièrement celle de Ce aux catalyseurs à base de nickel améliore considérablement leur résistance au cokage mais entraîne une diminution de leur activité catalytique. L'activité et la formation de coke diminuent comme suit:

Ni-Ce > Ni > Ni-W, Ni-K > Ni-Ba > Ni-Mo

II-1-1-4 Effet de la teneur en vapeur d'eau

Il a été montré qu'un excès de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel pouvait réduire la formation de coke [48].

II-2 REFORMAGE SEC DU METHANE PAR CO₂:

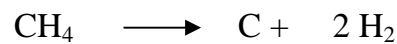
Le reformage du méthane, utilisant le dioxyde de carbone, est un procédé qui présente deux principaux avantages:

- La réaction conduit, par rapport au steam reforming ($H_2/CO \sim 3$), à un plus faible rapport H_2/CO (de l'ordre de 1) qui est très utilisé dans de nombreux procédés chimiques [49].
- La réaction est, du point de vue écologique, très intéressante, elle élimine deux gaz à effet de serre ($CH_4 + CO_2$) en les transformant en gaz de synthèse utile pour la pétrochimie.

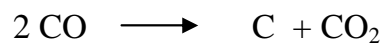
II-2-1 Catalyseurs du Reformage du méthane par CO₂ :

Les métaux de transition, en particulier le nickel et le cobalt, et les métaux nobles (Rh, Pt, Pd) déposés sur l'alumine, la silice, l'oxyde de magnésium, de zirconium ou sur des oxydes de terres rares, ont été rapportés comme étant des catalyseurs actifs dans le reforming sec du méthane [50-58]. Comme dans le cas du steam reforming, le problème majeur de ces catalyseurs est leur désactivation causée par un dépôt de coke. Ce dernier peut provenir de deux sources différentes:

- Craquage endothermique du méthane:



- Réaction de Boudouard :



Les catalyseurs à base de métaux nobles présentent une meilleure résistance au coke par rapport aux catalyseurs à base de nickel. En effet les catalyseurs étudiés par Rostrup-Nielsen et coll. [59], conduisent à des résultats très satisfaisants avec une faible formation de coke. Cependant les métaux nobles sont peu disponibles et trop coûteux et de ce fait les métaux de transition et particulièrement le nickel restent les plus utilisés dans le reforming sec du méthane. La durée de vie d'un catalyseur est liée à de nombreux facteurs [60-65] :

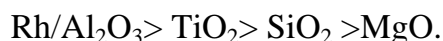
- la nature de la phase active et du support
- la dispersion et la taille des particules de la phase active
- la nature des précurseurs du catalyseur
- les ajouts de promoteurs
- les conditions réactionnelles
- la méthode de préparation.

La stabilité des catalyseurs au nickel est généralement améliorée par les ajouts métalliques, l'utilisation de supports à caractère basique ou par l'utilisation de matériaux de structure bien définie (perovskites, solutions solides) qui augmentent la dispersion du nickel.

I-2-1-Effet du support :

Nous savons que le support confère au catalyseur sa texture, sa résistance mécanique ainsi que sa morphologie, donc il est nécessaire de choisir le meilleur support afin d'améliorer les performances catalytiques.

V. A. Tspouriry et X. E. Verkios [66] ont étudié l'effet du support sur l'activité catalytique sur une série de catalyseurs à base de Rh, ils ont constaté que l'activité catalytique suit l'ordre décroissant suivant :



Une étude similaire [59] s'est intéressé aux mêmes supports : MgO, TiO₂ et α -Al₂O₃ mais sur des catalyseurs à base de Ni. Les auteurs ont montré que le catalyseur Ni/MgO présente une meilleure activité (>90% de conversion de CH₄), suivie de Ni/ α -Al₂O₃ (87% de conversion de CH₄), alors qu'une chute d'activité est clairement observée dans le cas du catalyseur Ni/TiO₂ après quelques heures de réaction.

II-2-1-2 Effet du promoteur :

Le promoteur peut modifier la structure (formation de particules généralement bimétalliques entre le promoteur et la phase active ou le support) ou la morphologie du catalyseur (dispersion et taille des particules). Il est ajouté soit au support soit à la phase active [67-69]. Des travaux, effectués sur le catalyseur Ni/Al₂O₃, ont montré que l'addition d'un oxyde basique CaO au support augmente la stabilité du catalyseur [67].

Pour le catalyseur Ni/SiO₂, l'addition progressive de CaO à la silice produit un changement dans la texture du support qui se traduit par une baisse de la surface BET et du volume poreux. En dépit de ce changement, les mesures d'activités ont montré que l'activité spécifique de Ni/SiCax augmente avec la teneur en CaO. Les auteurs [70] interprètent ce comportement par une amélioration des interactions phase active - support. La formation de coke est favorisée sur le catalyseur modifié; elle n'entraîne, cependant, aucune désactivation du solide durant la réaction.

Les modifications de la phase active d'un catalyseur supporté à base de nickel, par Mo et W d'une part et Ru et Pd [71] d'autre part, ont été examinées: le catalyseur 2%Ni/Al₂O₃, modifié par de faibles quantités de Mo, se désactive bien qu'aucun dépôt de coke n'ait été détecté. Tandis que l'activité et la stabilité du catalyseur dopé par le tungstène augmentent. Selon les auteurs, l'effet dopant de W, sur le catalyseur 2%Ni/Al₂O₃, peut-être celui d'inhiber la formation de " grands ensembles de nickel" qui seraient responsables du dépôt de coke.

Zhang et Verikios [67] ont rapporté que le support modifié par CaO améliore nettement la stabilité de Ni/Al₂O₃. La promotion de ce support a été également examinée dans d'autres études [68,69], qui ont montré que l'alumine modifiée par les métaux alcalino-terreux conduit à des effets positifs dans la réaction CO₂+CH₄.

II-2-1-3 Utilisation des perovskites dans le reforming sec du méthane :

Peu de travaux, concernant l'utilisation de matériaux de structure perovskite (ABO₃) dans le reformage du méthane par CO₂, ont été rapportés dans la littérature. L'activité et la stabilité de LaNiO₃ ont été comparées à celles des catalyseurs conventionnels à base de Ni supportés [72]. L'activité initiale de LaNiO₃ est faible par rapport à celle du catalyseur supporté, cependant elle augmente avec le temps et se stabilise pendant que celle du catalyseur supporté continue à baisser jusqu'à la désactivation du solide. Selon les auteurs [73], l'augmentation de l'activité serait due à une bonne dispersion des sites actifs formés lors de la réduction appropriée du solide pendant la réaction. L'absence de coke sur LaNiO₃ confirme les hypothèses

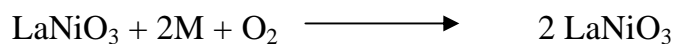
de J. Rostrup-Nielsen et coll. [74] qui stipulent que la formation de coke peut-être supprimée lorsque les sites actifs sont faiblement coordonnés. Il a été conclu que la désactivation par le coke peut être prévenue par une bonne dispersion des sites actifs.

❖ L'effet de la nature du métal de transition B (B= Co, Ni, Cr, Fe) sur les performances du catalyseur LaBO_3 a été examiné par X et coll.[28]. L'analyse des résultats de cette étude a permis de tirer les conclusions suivantes:

- l'activité catalytique de ces solides est liée aux propriétés rédox du métal B. Elle croît dans l'ordre: $\text{LaCrO}_3 < \text{LaFeO}_3 < \text{LaNiO}_3 \ll \text{LaCoO}_3$

- la stabilité des catalyseurs dépend également de l'élément B. La structure des solides à base de Fe et de Cr est conservée au cours de la réaction. Tandis que LaNiO_3 et LaCoO_3 se décomposent en Ni° , Co° et La_2O_3 . La décomposition conduit une bonne dispersion de la phase active, ce qui expliquerait le caractère actif de ces deux catalyseurs.

La structure des solides peut être régénérée par une simple calcination sous un courant d'oxygène selon:



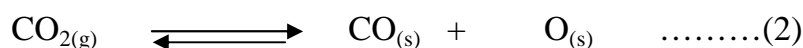
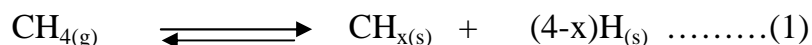
❖ La modification de la perovskite ABO_3 , par substitution partielle de A et /ou de B par des métaux alcalin, alcalino-terreux, ou de transition, a fait l'objet d'une attention particulière. La substitution a pour but d'augmenter la durée de vie du catalyseur en inhibant la formation de coke et de stabiliser et d'améliorer ses performances catalytiques. En effet les systèmes catalytiques $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x \geq 0.2$) [9], présentent tous un bon rendement (85%) et une bonne sélectivité (95%) en monoxyde de carbone. Pour toutes les formulations, excepté LaNiO_3 , les performances sont stables avec le temps. La désactivation de LaNiO_3 , non substitué ($x=1$), est essentiellement causée par le dépôt de coke. L'avantage des solutions solides $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 < x < 1$), est l'absence de coke. L'analyse DRX et MET,

- ❖ effectuées après le test catalytique, montre la présence d'un alliage bimétallique Ni-Fe . Celui-ci limite considérablement la formation de coke.

Par ailleurs, la substitution partielle de La, dans LaNiO_3 , par le strontium a été étudiée par R. Logo et son équipe [75]. Les catalyseurs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ ont été testés dans la réaction $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ à 900°C . Les meilleurs résultats sont observés sur le catalyseur $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$. L'analyse DRX montre une décomposition du catalyseur, au cours de la réaction, essentiellement en $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et SrCO_3 . Les espèces Ni° ne sont pas observées bien qu'elles soient la phase active dans l'oxydation du méthane. L'absence de coke, sur ce catalyseur, est due, selon les auteurs, à la bonne dispersion du nickel d'une part et d'autre part à la présence à la fois de deux métaux ayant un caractère basique important: La et Sr.

II-2-2 Mécanisme de la réaction de reformage du méthane par CO_2 :

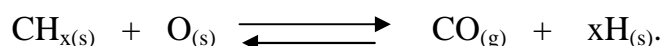
Comme nous l'avons mentionné précédemment, les catalyseurs à base des métaux nobles sont très performants pour la réaction de reformage sec du méthane. Pour cette raison, plusieurs recherches se sont intéressées à l'étude du mécanisme de cette réaction sur ces catalyseurs [76-80]. Rostrup-Nielson et Hansen [78] ont rapporté que le CH_4 et le CO_2 s'adsorbent séparément sur la surface du catalyseur :



Erdohelyi et coll. [77,79], Basini et Sanfilippo [80] ont constaté que la dissociation de CO_2 est aidée par la présence des espèces H adsorbées sur la surface du catalyseur:

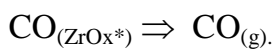
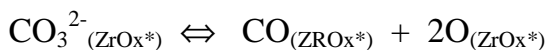
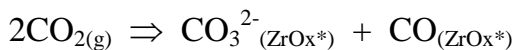
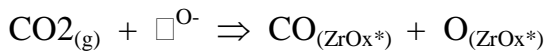
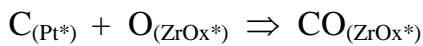
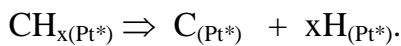
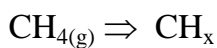


Le monoxyde de carbone serait le produit de la réaction entre les espèces de surfaces CH_x (s) et O (s) selon:



• **Mécanisme de la réaction ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) sur le catalyseur Pt/ZrO₂ :**

La réaction de reformage sec du méthane a été testée sur le catalyseur Pt/ZrO₂ [81]. Le mécanisme de cette réaction est schématisé sur la figure I-2. La molécule de CH₄ est adsorbée sur le Pt. elle se dissocie pour donner les espèces CH_x qui se dissocient à leur tour en atomes de carbone et d'hydrogène. Ces deux réactions se produisent rapidement. Le carbone formé à la surface du platine réagit avec l'oxygène de la matrice de ZrO₂ se trouvant dans à l'interface Pt-ZrO₂ pour former CO adsorbé. Les séquences suivantes résument les étapes de ce mécanisme:



(ou * représente le site qui se trouve sur la surface du catalyseur)

Ce mécanisme est conforté par l'absence des espèces CH_x à la surface du catalyseur.

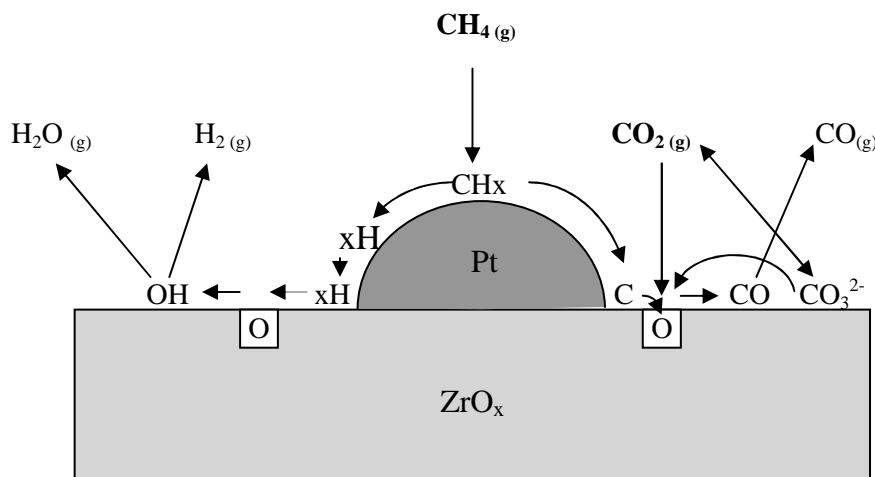


Figure I-2 : Modèle du mécanisme de la réaction de CO₂-Reforming de CH₄ sur le catalyseur Pt/ZrO₂

II-3- OXYDATION PARTIELLE DU METHANE :

L'oxydation partielle du méthane est l'un des plus importants procédés pour la conversion du gaz naturel en gaz de synthèse. La réaction, contrairement au reformage du méthane par la vapeur d'eau et par CO₂, est exothermique et conduit à la formation du gaz de synthèse avec un rapport H₂/CO environ de 2. Ce rapport, comparé à celui obtenu dans le steam reforming (H₂/CO=3), est le plus approprié pour la synthèse Fischer-Tropsch et la production du méthanol. De ce fait, ce procédé, très largement étudié ces dernières décennies, se présente comme une alternative au reformage par H₂O. De nombreuses études, rapportées dans la littérature [82,83], suggèrent que la production du gaz de synthèse, via l'oxydation partielle du méthane, implique les séquences suivantes :



II-3-1 Catalyseurs utilisés dans l'Oxydation partielle du méthane :

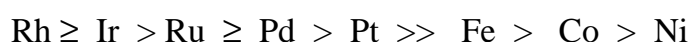
Dans une littérature récente, des catalyseurs, actifs et sélectifs dans l'oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse, ont été décrits [84-87]. Ils sont à base de Rhodium, Iridium, Ruthénium, Platine, Paladium, cobalt et nickel, généralement supportés sur des oxydes tels que Al₂O₃, SiO₂ ou Oxydes de terres rares. Les études sur les catalyseurs au nickel sont très nombreuses. A.M. Diskin et Coll.[84] ont étudié une série de catalyseurs à base de Ni déposé sur alumine, silice, oxyde de titane ou de cérium par thermoréduction programmée (TPR) et thermoréaction programmée couplée à la spectroscopie de masse (TPSR). Les mesures, par TPR, ont révélé la présence de deux pics de réduction correspondant à deux espèces différentes d'oxyde de nickel. Le pic à basse température est attribué à

la réduction de grands ensembles NiO (analogues à l'oxyde de nickel massif) et le pic à haute température est associé à la réduction de particules de NiO en interaction avec le support. Les mesures d'activité ont montré que les catalyseurs réduits sont plus sélectifs en oxydation partielle que les catalyseurs non réduits. En effet sur Ni/SiO₂, CO est obtenu avec une sélectivité de 85% sur le catalyseur réduit et de 39% sur le catalyseur non réduit. Ces résultats ont été attribués à la capacité de la phase métallique à dissocier facilement l'oxygène et le méthane en espèces de surface adsorbées. L'augmentation de la sélectivité en CO avec la température serait une conséquence de la capacité réductrice du réactif à haute température.

Les travaux de V.R.Choudhary et coll. [86] sur les catalyseurs à base de NiO et d'oxydes d'éléments alcalino-terreux (MgO, CaO, BaO, SrO) ont permis de mettre en évidence l'influence de ces oxydes sur les propriétés de surface et la réactivité des solides dans l'oxydation partielle du méthane. Parmi les catalyseurs NiO-oxyde(s) alcalinoterreux, NiO-CaO, NiO-MgO-CaO et NiO-MgO présentent les meilleures performances dans la transformation du méthane. L'addition de SrO aux catalyseurs NiO-MgO et NiO-CaO entraîne une désactivation des solides avec une baisse considérable de l'activité (87% contre 46% pour la conversion de CH₄) et de la sélectivité (95% contre 76% pour la sélectivité en CO). La présence de BaO dans ces catalyseurs inhibe complètement la réaction. Ces résultats ont été interprétés par les auteurs en termes de réductibilité de la phase active et d'interactions entre NiO et l'oxyde alcalino-terreux. Les résultats de TPR montrent une meilleure réductibilité des catalyseurs contenant SrO et BaO avec, cependant, une baisse considérable de l'aire spécifique de ces solides au cours de la réduction ce qui se traduit par un frittage néfaste pour l'activité catalytique. En revanche, dans le catalyseur NiO-MgO, le taux de réduction de NiO est le plus faible. Ce catalyseur, pour lequel NiO et MgO forment une solution solide, est difficile à réduire et présente la meilleure résistance au frittage. La réduction des espèces de surface, bien qu'elle soit difficile dans ce cas, mène à la formation de fines particules Ni⁰ et par conséquent à une bonne dispersion de la phase active.

Parmi les métaux nobles utilisés dans l'oxydation partielle du méthane, le rhodium occupe une place particulière. En effet les catalyseurs à base de Rh présentent, non seulement, de bonnes performances catalytiques dans la transformation du méthane mais aussi une durée de vie relativement plus longue par rapport aux catalyseurs au nickel.

K. Nakagawa et coll. [88] ont montré que la conversion du méthane, sur les métaux du groupe VIII supportés sur TiO_2 , dépend de la nature de l'espèce métallique. L'ordre d'activité pour les métaux étudiés est:



Les écarts observés entre les performances catalytiques de ces solides ont été interprétés en terme de réductibilité et de dispersion de la phase active.

Parmi les oxydes de terres rares associés à l'oxyde de nickel qui ont conduit à des résultats satisfaisants dans la transformation du méthane, nous citerons Les travaux, réalisés dans notre laboratoire, sur l'oxydation partielle du méthane par l'air en présence de catalyseurs NiO/oxyde de terre rare (La, Ce, Sm) [89]. Les produits de la réaction dépendent des conditions réactionnelles (température et rapport CH_4/O_2) et de la nature de l'élément de terre rare. En présence de Ce et Sm, la formation du gaz de synthèse est accompagnée de celle des hydrocarbures (C_2H_6 et C_2H_4) à une température inférieure à 600°C . Alors qu'en présence de La, la réaction conduit exclusivement à la formation du gaz de synthèse avec une conversion de CH_4 dépassant 50%.

II-3-2 Désactivation des catalyseurs de l'oxydation partielle du méthane :

La désactivation des catalyseurs de l'oxydation partielle du méthane est principalement due à la formation du carbone de surface qui a déjà été évoquée dans les paragraphes précédents (reforming du méthane par H_2O ou CO_2). Elle est provoquée par le craquage endothermique du méthane ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) et/ou par la réaction de Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}$). Certains facteurs ont été suggérés pour limiter le coke [84]:

- composition du mélange réactionnel CH_4/air ou CH_4/O_2 : la quantité de coke formée est plus faible si l'agent oxydant utilisé est l'oxygène et non l'air.
- Pression : en opérant à des pressions élevées, le pourcentage de coke diminue. En revanche, la sélectivité en CO augmente, d'où la diminution du rapport H_2/CO .
- Température de réaction: le dépôt de coke augmente généralement avec la température.

II-3-3 Effet du support sur l'activité et la stabilité des catalyseurs :

Le rôle du support n'est pas seulement d'offrir une aire spécifique importante pour une bonne dispersion de la phase active ; il peut également intervenir dans le processus catalytique en augmentant la stabilité du système et/ou en privilégiant en particulier un des chemins réactionnels. En effet:

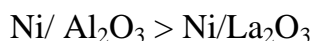
- les catalyseurs $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ont été étudiés dans l'oxydation partielle du méthane [66]. Les résultats ont montré que l'accumulation de carbone de surface est beaucoup plus faible sur $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ que sur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La quantité de carbone formée diminue en présence de La_2O_3 dès les premières heures de la réaction, alors qu'elle augmente en présence de Al_2O_3 . La désactivation du catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ peut être également attribuée à la faible réductibilité de ce solide principalement due à la formation de la phase NiAlO_4 . La DRX, réalisée après test catalytique sur le solide $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$, a montré la présence de nickel métallique et de trois espèces de carbone sous forme de Ni_3C , Ni-CO_3 et $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Les phases Ni métallique et $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ auraient un effet bénéfique sur la stabilité du catalyseur. Dans le cas de ce

catalyseur, les carbonates sont stables et ne sont pas affectés par les conditions réactionnelles.

- l'activité catalytique des matériaux à base d'iridium supporté, dans l'oxydation partielle du méthane, dépend considérablement de la nature du support [65].

L'activité de l'iridium, supporté sur Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 ou Y_2O_3 , a été évaluée entre 400 et 600°C. En présence de TiO_2 et Y_2O_3 l'activité catalytique de Ir commence à partir de 500°C. Tandis qu'avec les supports Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Ir est actif dès 400°C. Par ailleurs le catalyseur Ir/ TiO_2 , n'ayant aucune activité jusqu'à 500°C, présente les meilleures performances à 600°C. Une étude de ce catalyseur, réalisée en fonction de la température de réaction (400 → 600°C), a montré que le catalyseur, fonctionnant entre 400 → 600°C est inactif jusqu'à 500°C, par contre il présente une activité catalytique de 10% lorsqu'il fonctionne entre 400 → 600°C. L'analyse XPS a mis en évidence des espèces Ir métalliques pour le catalyseur Ir/ TiO_2 ayant travaillé à 600°C. Ces résultats, selon les auteurs, montrent clairement que l'espèce active, dans l'oxydation partielle du méthane, est l'iridium métallique. Un test catalytique réalisé entre 400-600°C sur Ir/ TiO_2 préalablement réduit, conforte les résultats précédents. Les différences, observées entre l'activité catalytique de Ir/ TiO_2 d'une part et l'activité catalytique de Ir/ Al_2O_3 et Ir/ SiO_2 d'autre part, seraient dues à la réductibilité de l'iridium plus facile en présence de Al_2O_3 et SiO_2 qu'en présence de TiO_2 .

Les supports acides favorisent l'oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse, alors que les supports fortement basiques orientent la réaction vers le couplage oxydant du méthane en hydrocarbures C_2H_6 et C_2H_4 [90]. Par ailleurs dans la transformation du méthane en gaz de synthèse, la désactivation des catalyseurs, par le coke, est liée au caractère acido-basique des supports [3,66,67]. V.A. Tsipouriari [66,67] a constaté que la formation de coke, sur les catalyseurs au nickel supporté, varie avec l'acidité du support, elle décroît dans l'ordre suivant: $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\text{CaO}$



II-3-4 Effet du promoteur :

Les promoteurs les plus couramment utilisés, dans l'oxydation partielle du méthane, sont les oxydes des métaux alcalins, alcalino-terreux et terres rares [90-95]. L'introduction de Li et de La dans le catalyseur NiO/ γ -Al₂O₃ améliore considérablement la stabilité du catalyseur et diminue le frittage et la perte du nickel de la masse catalytique [95]. Le solide LiLaNiO/ γ -Al₂O₃ possède, par ailleurs, d'excellentes performances catalytiques (conversion de CH₄ \approx 95% , sélectivité en CO \approx 98%) et une bonne résistance au cokage. L'analyse DRX, réalisée après réaction sur NiO/ γ -Al₂O₃ et LiLaNiO/ γ -Al₂O₃, montre, pour le catalyseur non promu, la transformation complète de γ -Al₂O₃ en α -Al₂O₃. Cette transformation n'est pas observée dans le cas de LiLaNiO/ γ -Al₂O₃. Les résultats de la spectroscopie d'absorption atomique, effectuée après le test catalytique, indiquent que la perte en nickel est beaucoup plus faible pour le catalyseur promu (11.2% pour NiO/ γ -Al₂O₃ contre 4.0% pour LiLaNiO/ γ -Al₂O₃).

Les oxydes de terres rares, particulièrement l'oxyde de cérium, sont de très bons promoteurs pour l'oxydation partielle du méthane [92,95]. L'addition de l'oxyde de cérium, aux catalyseurs à base de nickel supporté, augmente considérablement la conversion du méthane et les rendements en CO et H₂ (jusqu'à 93, 88 et 86% respectivement). L'analyse DRX montre une diminution de l'intensité des raies de diffraction de NiO en présence de l'oxyde de cérium. Par ailleurs l'étude de la surface par la technique XPS indique une forte diminution de la teneur en nickel de surface pour le catalyseur promu. Selon les auteurs, ces résultats pourraient suggérer que la cériine inhibe les grands ensembles métalliques et augmente leur dispersion et de ce fait elle diminue le coke et augmente la stabilité du solide.

L'effet de la cériine a également été étudié sur un catalyseur Pt/CeO₂/Al₂O₃ . Les auteurs attribuent L'augmentation des performances catalytiques, observées en présence de CeO₂ , aux sites Ce³⁺ formés lors de la réduction du catalyseur. Ils seraient le siège d'une adsorption dissociative de l'oxygène ou de l'eau en espèces

adsorbées -O ou -OH qui donneraient avec les radicaux CH_x de la surface CO, CO_2 , H_2 , H_2O . Un autre rôle du cérium, mis en évidence par la DRX et la microscopie électronique (SEM), est de diminuer la taille des particules du platine et d'empêcher leur frittage au cours de la réaction.

II-3-5 Utilisation des perovskites :

Les catalyseurs, où le métal est incorporé dans une structure bien définie, tels que les solides du type pyrochlore $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [96,97] ou du type perovskite ABO_3 [83,98], ont conduit à des résultats satisfaisants dans l'oxydation partielle du méthane. L'étude des oxydes de type perovskite a reçu une attention particulière ces dix dernières années. L'intérêt pour ces matériaux est dû à l'évolution de leur structure au cours de la réduction ou du test catalytique, ce sont de bons précurseurs pour produire de fines particules métalliques qui ont un effet inhibiteur important sur la formation de coke. Pour une série de catalyseurs LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$), la phase active serait le cobalt métallique. Bien que tous ces catalyseurs possèdent la même surface métallique Co^0 , déterminée par chimisorption d'hydrogène et analyse XPS, ils présentent des propriétés catalytiques très différentes. Ainsi le catalyseur Gd-Co-O possède d'excellentes performances catalytiques dans la formation du gaz de synthèse (73% de conversion de CH_4 et 79 et 81% de sélectivité de CO et H_2 respectivement); alors que le catalyseur La-Co-O produit uniquement du CO_2 et H_2O . Pour La-Co-O, les résultats DRX et XPS montrent que, dans les conditions de la réaction, le cobalt métallique est réoxydé et la perovskite LaCoO_3 est régénérée. L'oxydation totale du méthane, en CO_2 et H_2O , sur La-Co-O où le cobalt est dans un état d'oxydation élevé, est un résultat qui confirme ceux de Slagten et Olsbye [85]. Ces auteurs ont étudié les systèmes La-M-O ($\text{M} = \text{Co, Ni, R, Cr}$) dans l'oxydation partielle du méthane. Pour le système La-Co-O, composé de LaCoO_3 , La_2O_3 et Co_3O_4 , ils observent, pendant les premières heures de la réaction, principalement du dioxyde de carbone; après 30 heures de réaction, le monoxyde de carbone devient le produit principal. Ce changement de comportement est attribué à une réduction in situ du cobalt.

I-3-5-1 Influence de la substitution partielle des éléments A ou B de la structure perovskite ABO_3 :

L'addition du fer dans la structure perovskite $LaNiO_3$ a été étudiée par Kiennemann et Coll. [98] par DRX et microscopie électronique à transmission couplée à un spectromètre RX à dispersion d'énergie. La présence du fer permet de stabiliser la structure dans les conditions réactionnelles et de limiter la migration du nickel de la structure vers la surface. L'activité et la stabilité du système catalytique dépend de la teneur en fer dans la structure. Le système le plus actif $LaNi_{0.3}Fe_{0.7}O_3$ (94% de conversion de CH_4 et 96% de sélectivité en CO), riche en fer, ne présente aucune désactivation au cours de la réaction (à $800^\circ C$ pendant 250 heures) et possède une bonne résistance au cokage. Les systèmes riches en fer $LaNi_xFe_{1-x}O_3$ ($x \leq 0.4$) sont régénérés par une simple calcination. En revanche, les systèmes contenant une forte teneur en nickel tel que $LaNi_{0.7}Fe_{0.3}O_3$, décomposés au cours de la réaction en NiO, $LaFeO_3$ et La_2O_3 , conduisent, par calcination, à deux phases perovskites différentes $LaNiO_3$ et $LaFeO_3$.

Par ailleurs, Slagten et coll. [85] ont étudié les systèmes $LaNiO_3$, $LaRhO_3$ et $La(Rh,Ni)O_3$ dans l'oxydation partielle du méthane. Le catalyseur contenant le rhodium $LaRhO_3$ présente la meilleure activité et la meilleure stabilité pour la production de gaz de synthèse. Tandis que le catalyseur à base de Nickel $LaNiO_3$ se désactive rapidement après 17 heures de réaction. L'introduction du rhodium dans la structure $La(Rh,Ni)O_3$ augmente sa stabilité. Cet effet est attribué, par les auteurs, à une augmentation de la dispersion du métal.

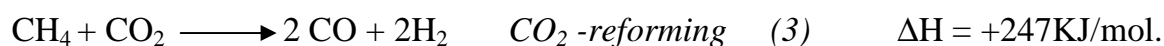
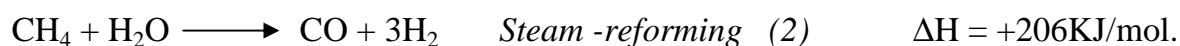
II-3-6 Mécanismes réactionnels proposés pour l'oxydation partielle du Méthane :

Bien que de nombreux progrès aient été accomplis dans le domaine de l'oxydation partielle du méthane, les mécanismes réactionnels proposés font encore l'objet de discussions. Deux principaux mécanismes réactionnels ont été suggérés:

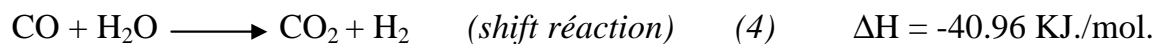
- l'oxydation partielle indirecte
- l'oxydation partielle directe

II-3-6-1 L'oxydation partielle indirecte

La majorité des études, rapportées dans la littérature, suggèrent que le gaz de synthèse est produit indirectement selon les séquences suivantes [99-104]:



Ces réactions sont accompagnées par la réaction du gaz à l'eau:



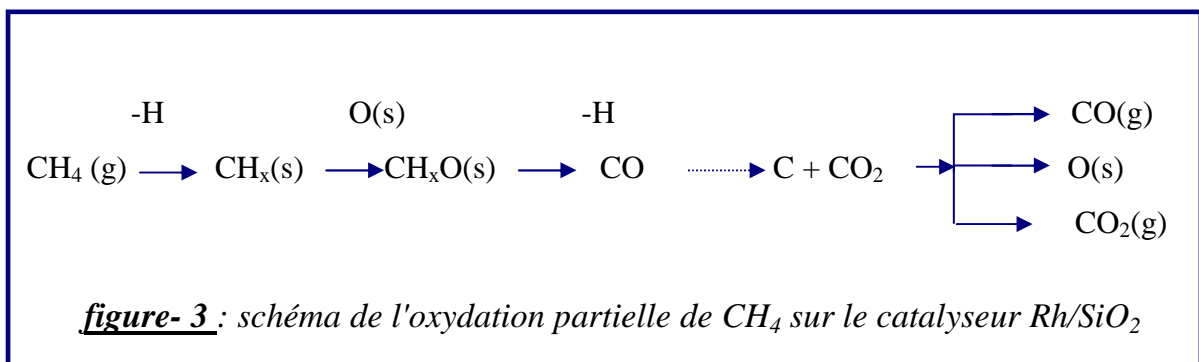
Ce mécanisme, proposé pour la première fois par Prettre et coll. [103], se déroule en deux étapes. Lors de la première étape, le méthane subit l'oxydation totale en CO_2 et H_2O . Cette réaction (1), hautement exothermique, fournit la chaleur et les réactifs nécessaires pour la deuxième étape du mécanisme qui regroupe le steam-reforming (2) et le CO_2 -reforming (3) du méthane. Dissanayake et coll. [102] ont tenté d'élucider les différentes étapes du mécanisme à l'aide de la technique XPS appliquée au catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Selon les auteurs, le catalyseur peut passer par des états de réduction différents dans l'oxydation partielle du méthane en présence d'oxygène. A des températures inférieures à 700°C , le catalyseur se présente essentiellement sous forme de NiAl_2O_4 où le nickel est engagé dans une structure spinelle. Cette phase, difficile à réduire, est très peu active dans l'oxydation du méthane. A des température supérieures à 700°C la phase

NiAl_2O_4 se décompose en NiO et Al_2O_3 . La phase NiO favorise la combustion du méthane au cours de laquelle l'oxygène est totalement consommé (réaction 1). Dans ce domaine de température, NiO peut être réduit en nickel métallique Ni° . Les sites Ni° sont le siège du reformage du méthane (réactions 2 et 3)

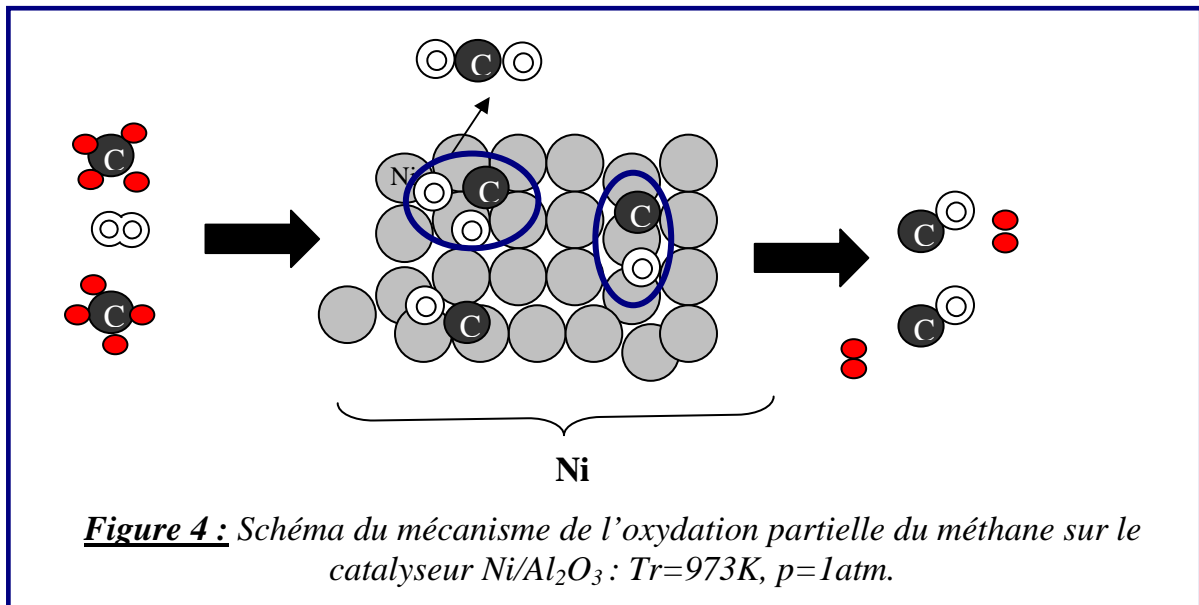
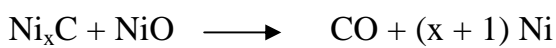
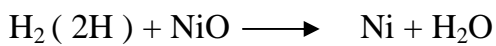
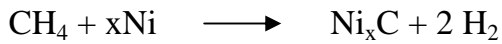
II-3-6-2 L'oxydation partielle directe

Ce mécanisme, évoqué par de nombreux chercheurs [67,105-107], est basé sur la pyrolyse du méthane en espèces de surface $\text{CH}_{x\text{ads}}$ et H_{ads} . L'hydrogène et le monoxyde de carbone, obtenus via les intermédiaires $\text{CH}_{x\text{ads}}$ et H_{ads} , sont les produits primaires de la transformation du méthane. H_2 est obtenu par dimérisation de H_{ads} et CO par oxydation de $\text{CH}_{x\text{ads}}$ par les espèces oxygène de surface.

Dans le but de fournir des données supplémentaires pour l'interprétation du mécanisme réactionnel de l'oxydation partielle du méthane, Chao et coll. [108] l'ont étudié sur un catalyseur Rh/SiO_2 à l'aide de nombreuses techniques de caractérisation telles que la réaction de surface thermoprogrammée (TPSR), le piégeage chimique, XPS, la RMN du H et FTIR. Ils proposent le chemin réactionnel suivant qui consiste en une déshydrogénation partielle de CH_4 en CH_x puis en une insertion des espèces oxygène actives dans CH_x formant CH_xO suivie d'une déshydrogénation plus poussée de CH_xO en CO (s = surface et g = gaz).



Par ailleurs, Une étude cinétique, basée sur la chimisorption des produits et réactifs sur un catalyseur Ni/Al₂O₃, a permis à Shen et coll. [109] de proposer le schéma réactionnel de la figure 4. Le méthane se dissocie sur les sites Ni métalliques. Il se forme des carbures de nickel. La formation de Ni_xC s'accompagne par une désorption de H₂. Les carbures se transforment sur les sites NiO en CO et CO₂. Les séquences suivantes ont été proposées:



BIBLIOGRAPHIE :

- [1]- P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, M. Fiticanti, *Applied Catalysis, B : Environmental* 24 (2000) 243-253.
- [2]- S. Irusta, M.P. Pina, M. Menéndez, and J. Santamaria, *Journal of Catalysis* 179 (1998) 400-412.
- [3]- V. A. Tsipouriari, Z. Zhang, and X. E. Verkios, *Journal of Catalysis*, 179 (1998) 283-291.
- [4]- N. Yamazoe, and Y. Teraoka, *Cat. Today*, 8 (1990) 175.
- [5]- E. A. Trusova, M. V. Tsodikov, E. V. Slivinskii, and V. P. Marin, *Neftekhimia [Petrochemistry]*, 53 (1995) 1,13 (in Russian).
- [6]- M. F. M. Zwenkels, S. G. Jaras, P. G. Menai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35(3) (1993) 319
- [7]- M. V. Twigg, *Catalyst Handbook*, 2nd ed. Wolfe Publishing, London, 1989.
- [8]- A. M. De Groot, and G. F. Froment, *Catalysis Today* 37 (1997) 309-329.
- [9]- F. M. Ortega, C. Batiot, J. Barrault, M. Ganne, and J. M. Tatibouët, *Natural Gas Conversion V, Surface Science Studies and Catalysis*, Vol 119, (1998) 45-52.
- [10]- K. Eguchi, H. Arai, *Catal. Today* 29 (1996) 379.
- [11]- J.G. Mc Carty, H. Wise, *Catal. Today* 8 (1990) 231.
- [12]- L. Y. Margolis, and O. V. Krylov, *Problemy Kinetiki ; Katalyza [Problems of Kinetics and Catalysis]*, 18 (1981) 120 (in Russian).
- [13]- H. Triki, H. Batis, and A. Katrib, *J. Chim. Phys.* 95 (1998) 2015-2033.
- [14]- M. Stojanovic, H. Moudallal, A. J. Jacobson, and C. A. Mims, *J. Catal.* 166 (1997) 324.
- [15]- L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro (Eds.), *Properties and application of perovskite. Type oxydes*, Macel Dekker, New York, 1993.
- [16]- R. J. H. Voorhoeve, D. W. Johnson Jr., J. P. Remeika, P. K. Gallagher, *Science* 195 (1977) 827.
- [17]- M. Stojanovic, R. G. Haverkamp, C. A. Mims, H. Moudallal, and A. J. Jacobson, *J. Catal.* 165 (1997) 324.
- [18]- B. Gilbu, H. Fjellvag, and A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 48 (1994) 37.
- [19]- V. R. Choudhary, B. S. Uphade, and S. G. Pataskar, *Fuel* 78 (1999) 919-921.
- [20]- H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, and T. Seiyama, *Appl. Catal.* 26 (1986) 265.
- [21]- J. Kichnerova, and D. Klvana, *Solid State Ionics*, 123 (1999) 307-317.
- [22]- L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, J. M. D. Tascon, in : D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz (Eds.), *Advances in Catalysis*, Vol. 36, Academic Press, New York, (1989) 237.
- [23]- A. C. C. Tseung, H. L. Bevan, and J. Mater. Sci. 5 (1970) 604.
- [24]- L. Wachowski, *Surf. Coat. Technol.* 26 (1987) 303.
- [25]- T. Twu, P. K. Gallagher, *Properties and Applications of Perovskite. Type Oxides*, in : L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro (Eds.), *Chemical Industries*, Marcel Dekker, New York (1993) 1.
- [26]- H. M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe, *Chem. Lett.* (1987) 665.
- [27]- A. C. Roger, C. Petit, and A. Kiennemann, *J. Catal.* 167 (1997) 447.
- [28]- Y. Wu, O. Kawaguchi, and T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 563-572.
- [29]- B. Gilbu, H. Fjellvag, and A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.*, in Press.

- [30]- M. Crespin, P. Levitz, and L. Gatineau, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 79 (1983) 1181-1194.
- [31]- J. M. D. Tascon, A. M. O. Olivan, L. Gonzalez Tejuka, and A. T. Bell, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 791-795.
- [32]- R. Burch, *Catal. Today* 35 (1997) 27.
- [33]- Fisher and Tropsh, *Brenn Stoff, Chem P.* 3 (1928) 39.
- [34]- M. V. Twigg, *Edd. Catalysis Handbook*, 2nd Edn. Manson Publishing (1996).
- [35]- B. Neumann, and K. Jacob, *Z. Electrochem.* 30 (1924) 557.
- [36]- U. S. Patent. US I 935 836, 1927.
- [37]- J. R. Rostrup- Nielsen, in J. P. Anderson and M. Boudart (Editors), *Catalysis Science and Technology*, vol. 5, Springer, Berlin, (1984) 1-117.
- [38]- J. R. Rostrup- Nielsen, *Chem. Eng. World*, 5 (1970) 50, U. S. Patent 3 (1974) 791, 993.
- [39]- E. Tracz, R. Scholz, and T. Boroweicki, *Appl. Catal.*, 66 (1990) 133.
- [40]- D. W. Goodman, R. D. Kelly, T. E. Madey, and Y. M. White. *J. Catal.*, 64 (1980) 479.
- [41]- O. Clause, M. Gazzono, F. Tifiro, A. Vaccari and L. Zatorski, *Appl. Catal.*, 73 (1991) 217.
- [42]- Q. Zhuang, Y. Qin, and L. Chang, *Appl. Catal.*, 70 (1991) 1-8.
- [43]- G. R. Gavalas, C. Phichitkul and G. E. Voekd, *J. Catal.*, 88 (1984) 54-64.
- [44]- J. R. Rostrup- Nielsen, in «*Catalysis Science and Technology*», J. P. Anderson and M. Boudart, 20 (Sc). vol. 5, Springer, Verlag, New York (1984).
- [45]- M. V. Twigg, *Edd. Catalysis Handbook*, Wolfe, London, 1989.
- [46]- T. Borowiecki, and A. Golebiowski, *Catal. Lett.*, 25 (1994) 309.
- [47]- T. Borowiecki, A. Golebiowski, J. Ryczkowski, and B. Stasinska, *Natural Gas Conversion V. Studies in Surface Science and Catalysis*, vol 119, (1998) 711-716.
- [48]- J.R.H. Ross and M. C. F. Steel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I* 69, 10 (1973)
- [49]- J. T. Richarson, and S. A. Paripatyadar, *Appl. Catal.* 61 51 990° 293.
- [50]- A. M. Goudalla, and M. Sommer, *Chem. Eng. Sci.*, 44 (1989) 2825.
- [51]- S. C. Tsang, J. B. Claridge, and M. L. H. Green, *Catal. Today*, 23 (1995) 3.
- [52]- J. H. Edwards and A. M. Maitra, *Fuel Process. Technol.*, 42 (1995) 269.
- [53]- J. Nakamura, S. Umeda, K. Kubushiro, K. Kunimori, and T. Uchijima. *Sekiyu Gakkaichi (J. Petroleum Society Jpn.)* 36 (1997) 97.
- [54]- A. T. Aschcroft, A. K. Cheetham, M. L. H. Green, and P. D. F. Vernon, *Nature*, 352 (1991) 225.
- [55]- O. Takayasu, M. Yoshida, N. Matsud, N. Hongo, and I. Matsuura, *Shokubai (Catalysis)*, 34 (1992) 348.
- [56]- V. R. Choudhary, A. M. Rajput, and B. Prabhakar, *Angew Chem, Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 2104.
- [57]- T. Osaki, H. Masuda, and T. Mori, *Catal. Lett.*, 29 (1994) 33.
- [58]- N. R. Udengaar, J. H. Back Hansen, D. C. Hanson, and J. H. Stal, *Oil Gas J.*, 90 (1992) 62.
- [59]- J. R. Rostrup- Nielsen, *Catal. Today*, 18 (1993) 305.
- [60]- Z. Zhang, X. E. Verkios, S. M. Mac Donald, and S. Affrossman, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 744.
- [61]- R. Blom, I. M. Dahl, A. Slagtern, B. Sortland, A. Spjelkavic, and E. Tangstad,

- Catal. Today, 21 (1994) 535.
- [62]- A. Slagtern, U. Olsbye, R. Bolm, I. M. Dahl, and H. Fjellvag, Appl. Catal. A : General 145 (1996) 375-388.
- [63] S.M. Stagg and D.E. Resasco Stud. Surf. Sci. And Catal. 1998
- [64] C.H. Bartholomev, Catal. Rev.-Sci. Eng., 1982, 24, 67
- [65] S. Suzuki T. Hayakawa, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Shishido and K. Takehira Stud. Surf. Sci. And Catal. 1998
- [66]- V. A. Tsipouriari, and X. E. Verkios, Journal of Catalysis 179 (1998) 292-299.
- [67]- Z. Zhang, and X. E. Verkios, Catal. Today 21 (1994) 589.
- [68]- A.A. Lemonidou, and I. A. Vasalos, Appl. Catal. 54 (1989) 119.
- [69]- T. Tomita, and S. Kawamura, Proc. 7th Int. Congr. On Catalysis (1980) 804.
- [70]- C. E. Quincoces, S. Perez de Vargas, A. Diaz, M. Montes, and M. G. Gonzales. Natural Gas Conversion V. Studies in Surface Science and Catalysis, vol 119, (1998) 837.
- [71]- A. P. E. York, T. Suhartanto, and M. L. H. Green, Natural Gas Conversion V. Studies in Surface Science and Catalysis, vol 119, (1998) 777
- [72] J.W. Nam, H. Chae, and K. Y.Lee, Stud. Surf. Sci. And catal. 1998
- [73] H. Chea, J.W. Nam, and K.Y. Lee J. Eng. Sci. & Tech., Koréa Univ., 32, 1 (1996)
- [74] J.Rostrup-Nielsen, J.H.B. Hansen, J. Catal., 144, 38 (1993)
- [75]- R. Logo, G. Bini, M. A. Pena, and J. L. G. Fierro, Journal of Catalysis 167 (1997) 198-209.
- [76]- A. M. Efstathiou, A. Kladi, V. A. Tsipouriari and X. E. Verkios, J. Catal., 158 1 (1996) 64.
- [77]- F. Solymosi, Gy. Kutsan and A. Erdohelyi, Catal. Lett., 11 (1991) 149.
- [78]- J. R. Rostrup- Nielson and J. H. B. Hanson, J. Catal. 144 (1993) 38.
- [79]- A. Erdohelyi, J. Cserenyi and F. Solymosi, J. Catal. 141 (1993) 287.
- [80]- L. Basini and D. Sanfilippo, J. Catal. 157 (1995) 162.
- [81]- A. M. O'Connor, F. C. Meunier, and J. R. H. Ross, Natural Gas Conversion V. Studies in Surface Science and Catalysis, vol 119, (1998) 819.
- [82]- T. Hayakawa, A. G. Andersen, M. Shimizu, K. Suzuki, and K. Takehira, Catal. Lett., 22 (1993) 307.
- [83]- H. Provendier, C. Petit, C. Estournes, and A. Kiennman, Natural Gas Conversion V. Studies in Surface Science and Catalysis, vol 119, (1998) 741-746.
- [84]- A. M. Diskin, R. H. Cunningham, and R. M. Ormerod, Catalysis Today, 46 (1998) 147-154.
- [85]- A. Slagtern, U. Olsbye, Appl. Catal. 110 (1994) 99-108.
- [86] V.R. Choudhary, A.M. Rajput, and A. S. Mamman, J. of Catal., 178,576-585 (1998)
- [87] K.H.Hofstad, J.H.B.J.Hoebung, A. Holmenand G.B/ Martin, Catal. Today,40, (1998), 157-170.
- [88]- K. Nakagawa, N. Ikenaga, T. Suzuki, T. Kobayashi, and M. Haruta, Appl. Catal A : General 169 (1998) 281-290.
- [89] A. Djaidja, A. Barama, M.M. Bettahar, Catal. Today.....
- [90] Q. Miao, G. Xiong, X. Li, S. Sheng, and X. Guo, Catal. lett. 41 (1996) 165-169

- [91] -O. Yamazaki, T. Nozaki, K. Omata and K. Fujimoto, *Chem. Lett.* , (1992) 1953
- [92]- W. Chu, Q. Yan, Q. Li, X. Liu, Z. L. Yu and G. Xiong , *Stud. Surf. Sci. And Catal.*, 119 (1998), 849
- [93]- S. Liu, G. Xiong, H. Dong, W; Yang, S; Sheng, W. Chu, and Z. Yu, *Stud. Surf. Sci. And Catal.*, 130D (2000), 3567
- [94]- S. Liu, G. Xiong, S. Sheng, Q. Miao, W. Yang, *Stud. Sur. Sci. Catal.*, 119 (1998) 747
- [95]- Q. G. Yu, W. Chu, L. Z. Gao, S.Y. Yuan, *Natural Gas Conversion V. Studies in Surface Science and Catalysis*, vol 119, (1998) 855.
- [96]- M. L. H. Green, A. Cheetham, P. D. F. Vernon, G B 2 239 436 A, Assigned to Gas Research Institute, 1991.
- [97]- R. H. Jones, A. T. Ashcroft, D. Waller, A. K. Cheetham, K. Takehira, *Catal. Lett*, 22 (1993) 307.
- [98]- H. Provendier, C. Petit, C. Estournes, S. Libs, and A. Kiennman, *Applied Catalysis A : General* 180 (1999) 63-173.
- [99]- A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, J. S. Food, P. D. F. Vernon, and M. L. H. Green, *Nature* 344 (1990) 319.
- [100]- D. Dissanayake, M. P. Rsynek, and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 3644.
- [101]- H. Papp, P. Schuler, Q. Zhuang, *Top. Catal*, 3 (1996) 311.
- [102]- D. Dissanayake, M. P. Rsynek, K. C. C. Kharas, and J. H. Lunsford, *J. Catal.* 132 (1991) 117-127.
- [103]- M. Prettre, CH. Eichner, M. Perrin, *Trans. Faraday Soc.* 43 (1946) 335.
- [104]- P. D. F. Vernon, M. L. H. Green, A. K. Cheetham, and A. T. Ashcroft, *Catal. Today* 13 (1992) 417-426.
- [105]- D. A. Hickman, and D. L. Schmidt, *Science* 259 (1993) 343.
- [106]- V. Buyevskaya, D. Wolf, and M. Baens, *Catal. Lett.* 29 (1996) 07
- [107]- Y.H.Hu, E. Ruckenstein, *J. Catal.* 158(1996)158
- [108] - Z. S. Chao Q. G. Yan, T. H. Wu, W. Z. Weng, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130D (2000) 3555
- [109]- S. Shen, C. Li, and C. Yu, *Natural Gas Conversion V. Studies in Surface Science and Catalysis*, vol 119, (1998) 765.

I- CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS :METHODES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSES UTILISEES.

I-1 Détermination des aires spécifiques par la méthode B.E.T (Brunauer-Emmet-Teller) :

❖ Principe :

La procédure consiste à dégazer un échantillon à 200°C pendant 12h. L'échantillon, mis sous vide et refroidi à -195°C par l'azote liquide, est traversé par un flux continue de N₂. Le volume V_a d'azote adsorbé est mesuré à différentes pressions d'équilibre P de l'adsorption.

Le procédé utilisé pour la détermination des aires spécifiques des catalyseurs est basé sur le phénomène de l'adsorption physique d'un gaz (N₂) par un solide. La détermination du volume de gaz nécessaire pour former une couche unimoléculaire permet de calculer la surface spécifique de l'échantillon ramené, à 1g de catalyseur.

Les mesures ont été effectuées sur un appareil COULTRONICS type ACCUSORB 2100E.

L'équation B.E.T donnant la quantité de gaz (N₂) adsorbée en fonction de la pression relative (P/P₀) est la suivante :

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

Avec : P : Pression d'adsorption à l'équilibre.

P₀: Tension de vapeur saturante.

V_a: Volume adsorbé sous la pression P.

V_m: Volume du gaz adsorbé pour former une couche monomoléculaire.

C : Constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

Pour des valeurs de P/P_0 comprises entre 0.05 et 0.35, l'équation BET est celle d'une droite de pente $1/V_m$. Connaissant V_m et l'aire occupée par une molécule d'azote, l'aire spécifique est donnée par l'expression suivante :

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

Avec : σ = Section d'une molécule d'azote ($\sigma = 16.2 \text{ \AA}$)

N = Nombre d'Avogadro.

22414 cm^3 = Le volume molaire dans les conditions normales de température et pression (0°C et 1atm)

I-2 Etude cristallographique des catalyseurs par la méthode de diffraction des Rayons X :

La diffraction des rayons X est la méthode de choix pour identifier une phase cristalline et déterminer sa structure.

L'analyse de nos catalyseurs a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à poudre PHILIPS type PW 1710. La radiation utilisée est celle du cuivre K_α ($k_\lambda\text{Cu} = 1.541 \text{ \AA}$). Cet appareil comprend :

- ★ Un Tube de RX et un transformateur de HT.
- ★ Un Goniomètre qui mesure les angles des rayons diffractés.
- ★ Une Baie de mesure électronique chargée de traiter le signal en provenance du détecteur.

❖ Principe :

Le principe de cette méthode consiste à placer un échantillon dans un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ_0 . L'échantillon irradié émet, à son tour des rayons X diffractés, dont la longueur d'onde est égale à celle du rayonnement incident.

Les conditions pour que l'échantillon émet des rayons X diffractés est donnée par la loi de Bragg : $\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$

Avec : θ = Angle de BRAGG formé par les RX incidents avec les plans (hkl).

λ = Longueur d'onde du faisceau incident.

hkl = Indices de Miller.

d_{hkl} = Distance inter-réticulaire entre les plans (hkl).

Connaissant la longueur d'onde du cuivre et l'angle de Bragg θ , la relation de Bragg permet de calculer, les distances inter-réticulaires d_{hkl} . Leur comparaison avec les valeurs, consignées dans le fichier international ASTM (American Association for Testing Materials), permet de déterminer la nature et la structure de la substance cristalline.

I-3 Spectroscopie Infrarouge :

La spectroscopie IR est une technique très utilisée en catalyse hétérogène. Elle est utilisée dans l'étude des mécanismes réactionnels par chimisorption de molécules sondes. Elle permet d'avoir des informations sur la structure superficielle d'un solide.

❖ Principe :

Les molécules absorbent l'énergie des radiations infrarouges de longueurs d'ondes comprises entre 2.5 et 25 μm (ou de nombres d'ondes compris entre 400 et 4000 cm^{-1}). Cette absorption, dans le domaine de l'infrarouge, modifie l'énergie de vibration des molécules. Une radiation est active en infrarouge si elle implique une variation du moment dipolaire des molécules. Le pourcentage de l'énergie absorbée en fonction de la longueur d'onde exprimée en nombre d'onde constitue le spectre infrarouge.

❖ Préparation de l'échantillon :

Nos catalyseurs sont analysés sous forme de pastilles de diamètre $\Phi = 10\text{mm}$. La pastille est préparée en mélangeant 0.15mg de KBr, préalablement séché, avec quelques mg de catalyseur. Le mélange est soumis à une pression de quelques tonnes.

II- REACTIVITE DES CATALYSEURS :

II-1-Description du montage expérimental pour les mesures d'activité :

Le montage utilisé pour les tests catalytiques est schématisé sur la figure II-1. Il comporte :

- un four tubulaire équipé d'un programmeur de température à sonde de platine (figure II-3).
- un réacteur en quartz en forme de U (de 0.6cm de diamètre intérieur) muni d'un fritté sur lequel est déposé le catalyseur en une couche mince (figure II-4). Le réacteur est disposé verticalement le long de l'axe du four et alimenté en gaz (CH_4+O_2) par des bouteilles de gaz comprimés.
- des régulateurs massiques de débits (type Brooks 55878) qui permettent de contrôler les débits gazeux.
- un piège (figure-II-2) refroidi à la glace et placé à la sortie du réacteur. Celui-ci permet de condenser l'eau produite au cours de la réaction.
- des systèmes de vannes V1 à V23 qui permettent de sélectionner un passage pour produits et réactifs :
 - V10, V13, V14 V15 fermées et V16 ouverte : le mélange réactionnel passe directement vers l'analyse sans passer par le réacteur.
 - V10, V13, V16 fermées et V15 ouverte : le mélange réactionnel passe par le réacteur avant d'être analysé.
- quatre enceintes thermostatées qui permettent de chauffer les différents accessoires du montage.
- deux chromatographes "Delsi" type GC 121 DFL (FID et TCD), montés en série et couplés à un intégrateur- calculateur (I-C). L'ensemble permet l'analyse des produits et réactifs à la sortie du réacteur et l'exploitation pratique des résultats :
 - le chromatographe à ionisation de flamme (FID) sert à analyser CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 etc.....

➤ le chromatographe à détection catharométrique (TCD) sert à analyser CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , air etc....

Les deux chromatographes sont reliés à deux coffrets qui assurent l'injection automatique du mélange réactionnel.

II-2 Conditions d'analyse :

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

- Colonnes : elles sont en acier inoxydable
 - longueur: 4m
 - diamètre: 1/8 inch
 - phase stationnaire : Porapack N
 - température: 50°C

Elles sont conditionnées à 200°C sous azote (1l/h) pendant 12 heures.

- Débit et nature du gaz vecteur : azote (2l/h)
- Température du détecteur : 80°C
- Température de l'injecteur : 80°C

II-2-2/ le catharomètre (TCD)

- Colonnes: elles sont en acier inoxydable :
 - longueur: 4m
 - diamètre: 1/8 inch
 - phase stationnaire de la colonne d'analyse : Carbosieve SII.
 - phase stationnaire de la colonne de référence : Porapack Q
 - température: $T_1 = 50^\circ\text{C}$; $T_2 = 75^\circ\text{C}$; $t_1 = 5\text{mn}$; $t_2 = 20\text{mn}$; pente = $2^\circ\text{C}/\text{mn}$

Elles sont conditionnées à 200°C sous hélium (2l/h) pendant 12 heures.

- Débit et nature du gaz vecteur : hélium, 2.4l/h/gr.cat.
- Température du détecteur : 100°C.
- Température de l'injecteur : 100°C.

Dans ces conditions d'analyse, le temps de rétention des réactifs et des produits sont : ♦ $t_r \text{ O}_2 = 4.2 \text{ mn.}$

♦ $t_r \text{ N}_2 = 4.9 \text{ mn.}$

♦ $t_r \text{ CH}_4 = 17.23 \text{ mn.}$

♦ $t_r \text{ CO} = 7.5 \text{ mn.}$

♦ $t_r \text{ CO}_2 = 23.5 \text{ mn.}$

II-2-3/ Paramètres d'intégration :

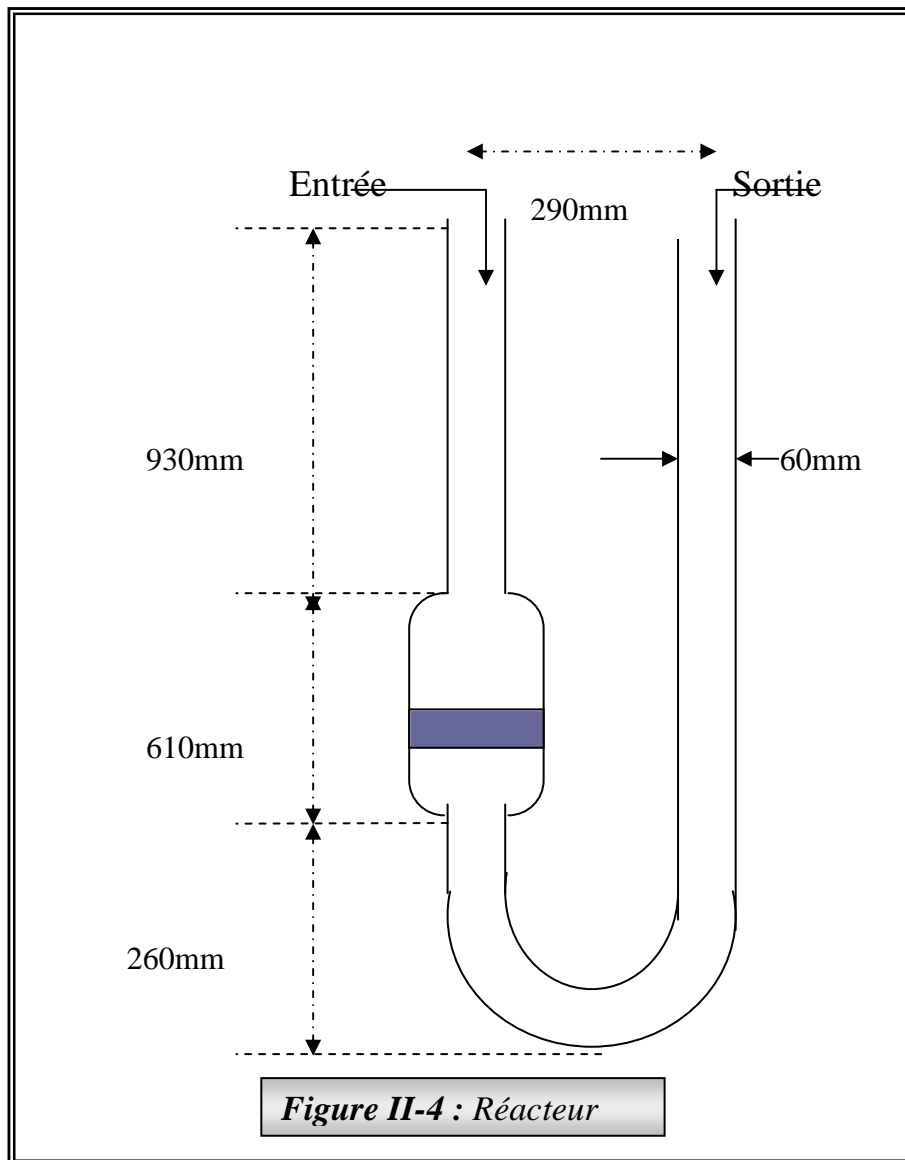
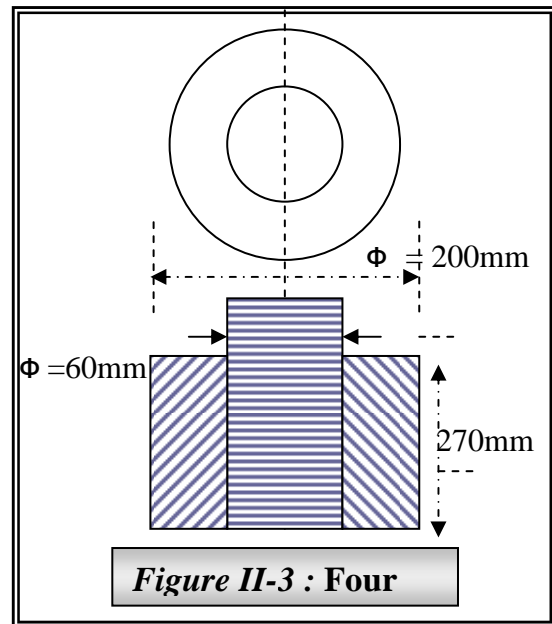
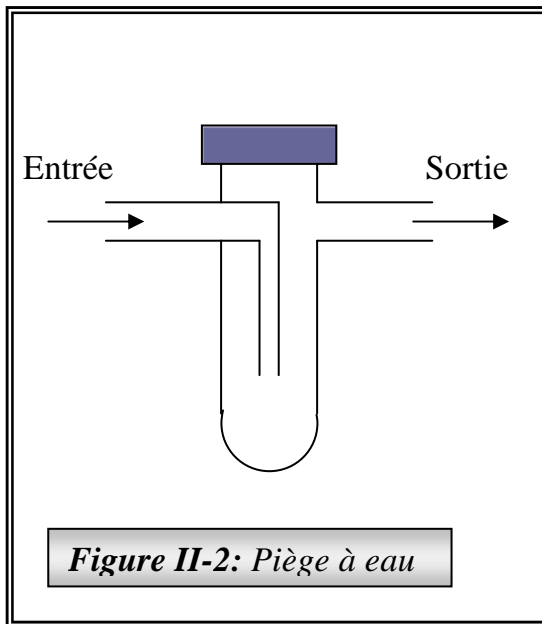
- Slope = 70 (seuil de détection du pic).
- Width = 5 (longueur du pic à mi- hauteur).
- Atténuation = 4.
- Min area = 3000 (surface minimale).
- Speed = 10 (vitesse de déroulement du papier).

II-3 Conditions de la réactivité :

Le catalyseur calciné est placé dans le réacteur. Le système catalyseur-mélange réactionnel ($\text{CH}_4 + \text{air}$) est chauffé progressivement jusqu'à la température de réaction avec une montée de chauffe de $2^\circ\text{C}/\text{mn.}$ Les conditions réactionnelles utilisées sont résumées dans le tableau suivant :

Température de calcination ($^\circ\text{C}$)	Tc	600, 700, 800
Durée de calcination (heure)	tc	12,24,36
Température de réaction ($^\circ\text{C}$)	Tr	450,500, 600,700,750
Rapport (CH_4/O_2)	/	1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 5
Pression (atm)	P	1

Figure II-1 : Montage



III- ETALONNAGE ET CALCUL DES FACTEURS DE REPONSE :

Les bouteilles étalon utilisées sont regroupées dans le tableau suivant :

<i>Bouteilles étalon</i>	<i>Composition</i>
CH ₄	100%
O ₂	100%
CO/ CO ₂ / H ₂	15.40%, 5.24%, 78.36%

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

<i>Composé</i>	<i>Surfaces</i>			<i>Moyenne</i>
	<i>1^{er} Essai</i>	<i>2^{er} Essai</i>	<i>3^{er} Essai</i>	
CH ₄	617726	608512	605430	610556
O ₂	676687	676669	676681	676679
CO	107093	107821	107635	107516.3
CO ₂	49910	46792	43487	46729.6

Le facteur de réponse d'un composé (i) est défini par la relation suivante:

$$Kf_i = X_i(\%) * 10^4 / S_i$$

Avec : X_i : Pourcentage volumique du composé (i) dans le mélange étalon.

S_i : Surface intégrée du pic du composé (i) donné par l'intégrateur.

Kf_i : Facteur de réponse du composé (i)

i : CH₄, O₂, CO, CO₂.

♦ Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

<i>Composé</i>	X_i	S_i	Kf_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

Remarque : Nous utilisons l'hélium comme gaz vecteur qui a presque la même conductibilité thermique que l'H₂ ; pour cela ce dernier ne peut être analysé quantitativement.

La quantité approximative en hydrogène dans le mélange réactionnel est estimée par la relation suivante :

$$X_{H_2}(\%) = 100\% - (X_{AIR}^S(\%) + X_{CH_4}^S(\%) + X_{CO}^S(\%) + X_{CO_2}^S(\%))$$

I- PREPARATION DES CATALYSEURS :

Nous avons préparé quatre séries de catalyseurs :

- Catalyseurs LaMO_3 (M= Ni, Mn).
- Catalyseurs La_2MO_4 (M= Ni, Cu).
- Catalyseurs mixtes $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1)
- Catalyseurs La-Ni-Cu-O
- Catalyseurs $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_3$ et $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$.

I-1-METHODES DE PREPARATION DES CATALYSEURS :

Ils ont été préparés par deux méthodes différentes : La méthode thermique et la méthode Sol-gel

I-1-1- La méthode thermique :

Elle comporte trois étapes (fig. III-1) :

❖ La dissolution :

C'est l'étape la plus importante de la chaîne de préparation d'un catalyseur massique. Elle consiste à dissoudre, sous agitation, des quantités de sels précurseurs (nitrate.....) dans un volume minimal d'eau nécessaire pour dissoudre les sels.

❖ Le séchage :

La solution obtenue est placée dans un bain de sable à 80°C. L'eau est évaporée, sous une agitation constante, jusqu'à l'obtention d'une pâte. Le produit obtenu est placé dans une étuve à 80°C, pendant 24h.

❖ *La calcination :*

Au cours de cette opération, le précurseur se décompose en agents actifs ou en précurseurs d'agents actifs (oxydes). Les conditions de calcination telles que la température, la durée de calcination, jouent un rôle déterminant dans la texture, la structure et la résistance mécanique du solide catalytique final.

I-1-2- La méthode sol-gel¹ :

Cette méthode consiste à dissoudre, sous agitation manuelle, les précurseurs séparément dans l'acide propionique très chaud afin d'obtenir des gels très homogènes (fig. III-2) [1].

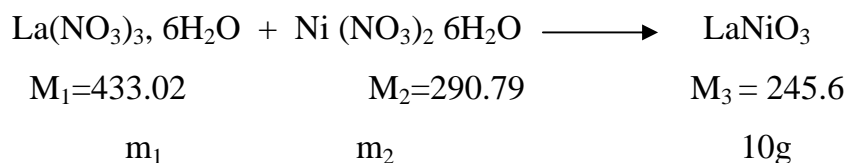
Après 30 mn d'agitation, le mélange des deux gels conduit à la formation d'une résine. Cette dernière devient un solide sous l'effet de l'ajout de l'azote liquide. Le solide ainsi obtenu est broyé puis calciné à 800°C pendant 12 heures.

I-2- PREPARATION DES CATALYSEURS

I-2-1 Préparation du catalyseur LaNiO₃ :

Ce catalyseur a été préparé par les deux méthodes : thermique et sol-gel, à partir des nitrates de Lanthane et de Nickel.

Exemple de préparation pour 10g de catalyseur :



¹ **Un sol :** est une suspension colloïdale d'une phase solide dans une phase liquide.

Un gel : est une substance contenant un squelette solide continu emprisonnant une phase liquide. La continuité de la structure solide donne au gel son élasticité

$$m_1 = \frac{M_1 \cdot 10}{M_3} \text{ g} \quad , \quad m_2 = \frac{M_2 \cdot 10}{M_3} \text{ g}$$

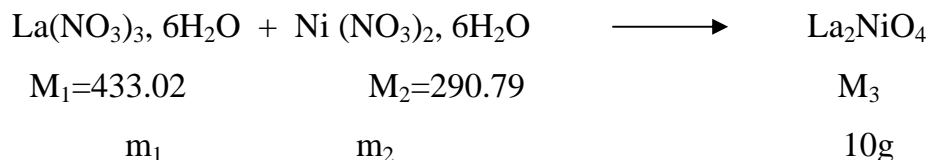
$$\text{d'où :} \quad m_1 = 17.6\text{g} \quad m_2 = 11.8\text{g}$$

L'oxyde LaNiO_3 , préparé par la voie thermique, est broyé puis calciné, sous air et à l'air ambiant, à différentes températures ($T_c = 600\text{-}800^\circ\text{C}$), et à des temps de calcination différents ($t_c = 12\text{h-}36\text{h}$). Pour le solide, obtenu par la méthode Sol-gel, la calcination est effectuée à 800°C , pendant 12h à l'air ambiant.

I-2-2 Préparation du catalyseur La_2NiO_4 :

Ce catalyseur a été préparé par la méthode thermique, calciné à 800°C , pendant 12h, à l'air ambiant.

Exemple de préparation pour 10g de catalyseur:



$$m_1 = \frac{M_1 \cdot 10}{M_3} \text{ g} \quad , \quad m_2 = \frac{M_2 \cdot 10}{M_3} \text{ g}$$

$$\text{d'où :} \quad m_1 = 21.62\text{g} \quad m_2 = 7.26\text{g}$$

I-2-3 Préparation des catalyseurs La-Ni-Cu-O :

Nous avons préparé ces catalyseurs à partir des nitrates de La, de Ni et de Cu, par la méthode thermique décrite précédemment. Tous les systèmes catalytiques obtenus ont été calcinés à 800°C , pendant 12 heures à l'air ambiant.

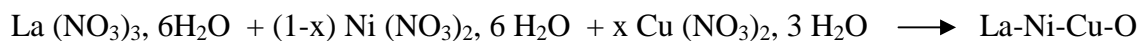
Exemples de préparations pour 10 de catalyseur:

Tableau III-1 : La masse des précurseurs utilisés pour la préparation de 10g de catalyseur La-Ni-Cu-O : rapport théorique Ni/Cu = 1-x/x

x	Masse de nitrate de lanthane (g)	Masse de nitrate de nickel (g)	Masse de nitrate de cuivre (g)
0	17.63	11.84	0
0.1	17.60	10.64	0.98
0.2	17.56	9.44	1.96
0.3	17.53	8.24	2.93
0.4	17.49	7.05	3.90
0.5	17.46	5.86	4.87
0.6	17.43	4.68	5.83
0.7	17.39	3.50	6.79
0.8	17.36	2.33	7.75
0.9	17.33	1.16	8.70
1	17.32	0	9.65

I-2-4- Préparation des catalyseurs $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$:

Ils ont été préparés par la méthode thermique, à partir des nitrates de lanthane, de nickel et de manganèse, puis calciné à 800°C , à l'air ambiant pendant 12 heures.

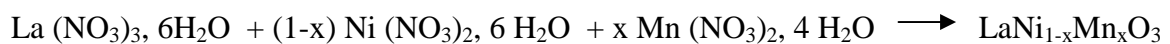
Exemple de préparation de 10g de catalyseur :

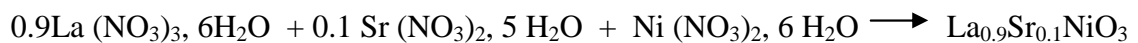
Tableau III-2 : La masse des précurseurs utilisés pour la préparation des perovskites $LaNi_{1-x}Mn_xO_3$

x	Masse de nitrate de lanthane (g)	Masse de nitrate de nickel (g)	Masse de nitrate de manganèse (g)
0	17.63	11.84	0
0.3	17.71	8.33	3.08
0.5	17.77	5.97	5.15
0.7	17.82	3.59	7.23
1	19.91	0	10.38

I-2-5 Préparation des catalyseurs $La_{0.9}Sr_{0.1}NiO_3$ et $La_{1.8}Sr_{0.2}NiO_4$:

Ces catalyseurs ont été préparés par la méthode thermique, puis calciné à 800°C, pendant 12 heures.

Exemple de préparation de 10g de catalyseur :



$$\begin{array}{ccccccc}
 0.9 M_1 & & 0.1M_2 & & M_3 & & M \\
 m_1 & & m_2 & & m_3 & & 10g
 \end{array}$$

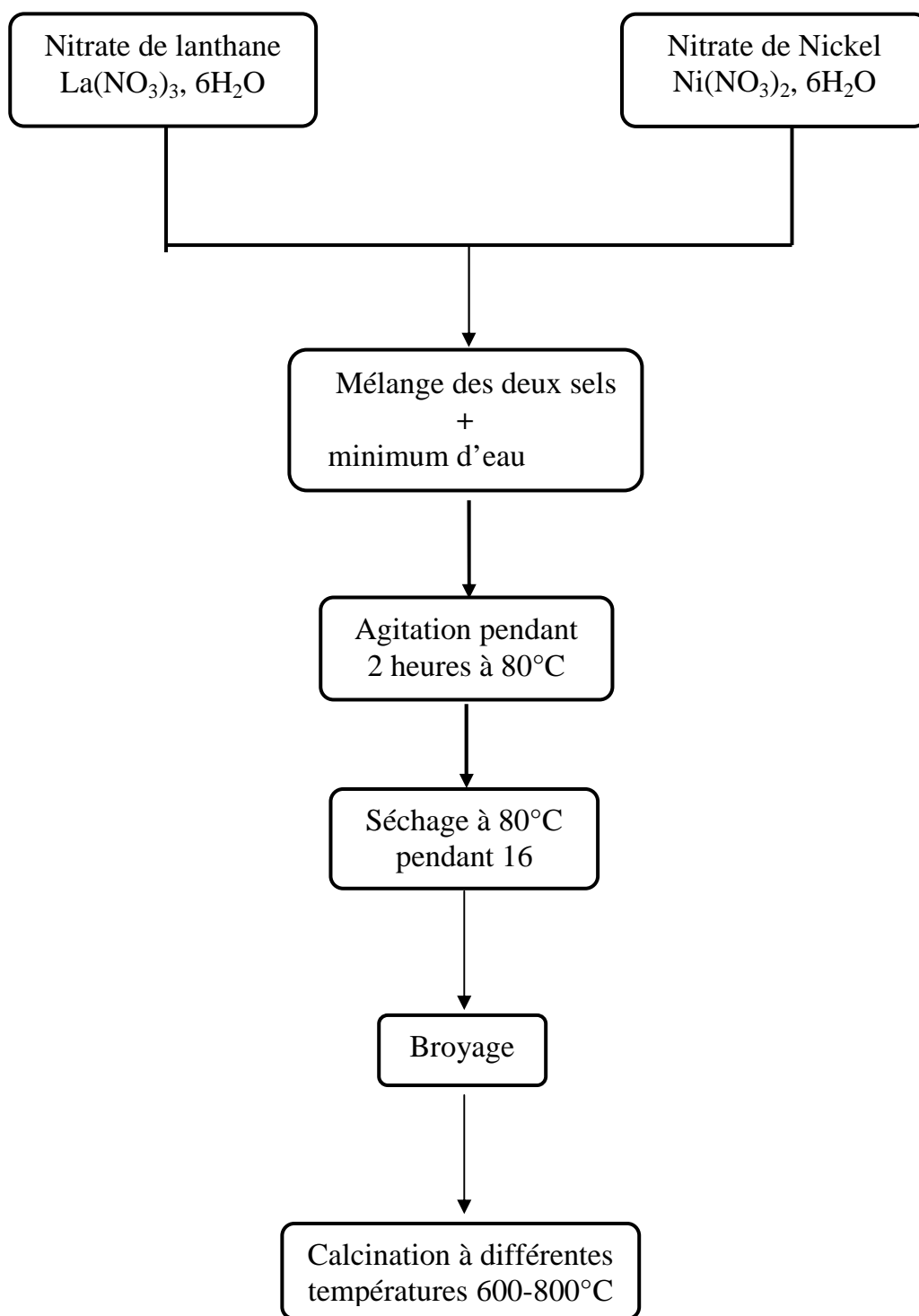


Figure III-1 : Etapes de la méthode de préparation thermique.

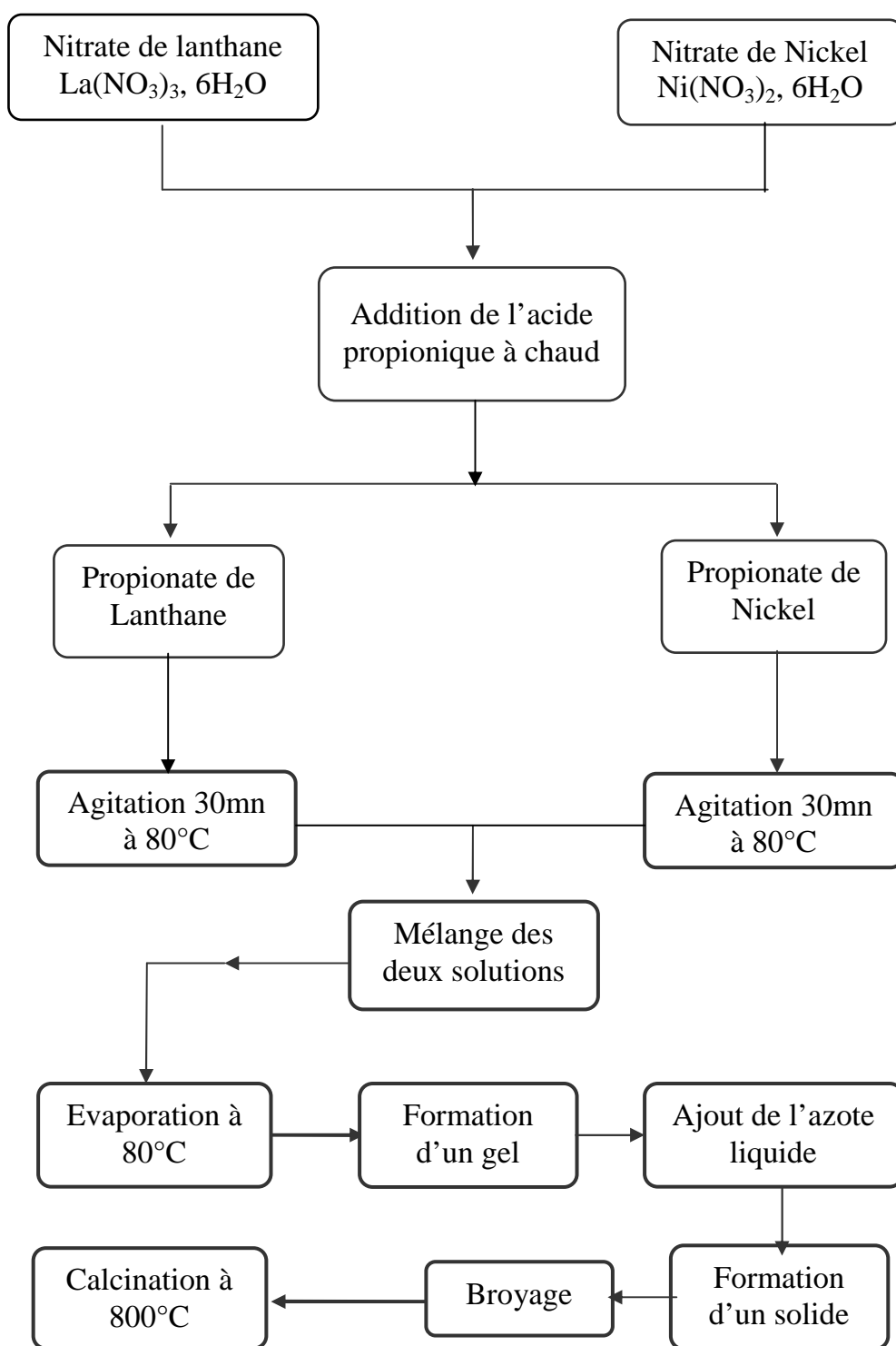


Figure III-2 : Etapes de la méthode de préparation sol-gel.

II- CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS :

II-1- DETERMINATION DES SURFACES SPECIFIQUES DES CATALYSEURS :

Les surfaces spécifiques , pour l'ensemble des catalyseurs, sont portées dans les tableaux III-3 à III-6.

Tableau III-3 : Surfaces spécifiques (en m^2/g) du catalyseur LaNiO_3 en fonction de la méthode de préparation et les conditions du prétraitement .

Méthode de préparation	Temps de calcination	Température de prétraitement		
		600	700	800
Méthode thermique	12h	14	12	11
	24h	/	/	7
	36h	/	/	2
Méthode Sol-gel	12h	/	/	9

Tableau III-4 : Surfaces spécifiques (en m^2/g) des catalyseurs La-M-O (M=Ni,Cu, Mn) avant et après réaction: $T_c=800^\circ\text{C}$, $t_c=12\text{h}$, $T_r=700^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$.

Catalyseurs	Surfaces spécifiques (m^2/g)	
	Avant réaction	Après réaction
LaNiO_3	11	2
LaMnO_3	5	/
La_2NiO_4	1	0.3
La_2CuO_4	1	0.3

Tableau III-5 : Surfaces spécifiques (en m^2/g) des catalyseurs La-Ni-M-O (M=Cu, Mn et Ni/M=1-x /x) avant et après réaction: $T_c=800^\circ C$, $t_c=12h$, $T_r=700^\circ C$, $CH_4/O_2=5$.

Catalyseurs	X	Surfaces spécifiques (m^2/g)	
		Avant réaction	Après réaction
La-Ni-Cu-O ($LaNiO_3+La_2CuO_4$)	0.1	1	14
	0.2	1	/
	0.3	2	2
	0.7	1.	/
	0.8	1	/
$LaNi_{1-x}Mn_xO_3$	0.5	5	1.8
	0.7	1	/

Tableau III-6 : Surfaces spécifiques (en m^2/g) des catalyseurs La-Sr-Ni-O, avant réaction: $T_c=800^\circ C$, $t_c=12h$, $T_r=700^\circ C$, $CH_4/O_2=2$.

Catalyseurs	Y	Surfaces spécifiques (m^2/g)	
		Avant réaction	Après réaction
$La_{1-y}Sr_yNiO_3$	0.1	0.2	/
$La_{2-y}Sr_yNiO_4$	0.2	16	/

Les catalyseurs La-M-O (M = Ni, Mn, Cu), La-Ni-M.O (M= Cu, Mn) et La-Sr-Ni-O présentent de faibles surfaces spécifiques ($1-16m^2/g$). La surface spécifique des catalyseurs est sensible aux conditions de prétraitement (durée de la calcination), à la nature de l'élément M, à la structure du solide, par contre elle est peu sensible à la méthode de préparation :

➤ la surface spécifique du catalyseur $LaNiO_3$ diminue de 14 à $11m^2/g$, lorsque la température de calcination augmente de 600 à $800^\circ C$ (tableau III-3).

- La surface spécifique du catalyseur LaNiO_3 diminue de 11 à $2\text{ m}^2/\text{g}$ quand la durée de la calcination augmente de 12 à 36 heures (tableau III-3)
- Les solides de structure pérovskite LaMO_3 ont des surfaces spécifiques relativement plus élevées que celles des solides de structure K_2NiF_4 (tableau III-4).
- La surface spécifique dépend de la nature de M (M= Ni, Cu, Mn): La substitution de Ni par Mn dans LaMO_3 abaisse la surface spécifique du catalyseur de 11 à $5\text{ m}^2/\text{g}$ (tableau III-4). L'introduction d'une faible quantité de Cu dans LaNiO_3 entraîne une diminution de la surface spécifique de 11 à $1\text{ m}^2/\text{g}$ (tableau III-5)

II-2- ETUDE DES CATALYSEURS PAR DIFFRACTIONS DES RAYONS X :

Les résultats de cette analyse, pour l'ensemble des catalyseurs sont résumés dans les tableaux III-7 à III-9 et portés sur les figures III-3 à III-9 . La diffraction des RX a été réalisée sur les échantillons calcinés avant et après réaction. Les spectres DRX des catalyseurs La-M-O indiquent la présence de la structure perovskite LaMO_3 , $\text{LaM}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_3$ ou de la structure apparentée La_2MO_4 . Ces structures sont accompagnées des oxydes libres La_2O_3 , NiO et CuO en excès et dont la teneur dépend de la méthode de préparation et des conditions de traitement de l'échantillon.

Tableau III-7 : Structure des catalyseurs La-M-O avant et après le test Catalytique.

Catalyseur	Nature de M	Phases identifiées	
		Avant réaction	Après réaction
La-M-O	Ni	LaNiO_3 La_2O_3 NiO(négligeable)	Ni métallique La_2O_3 NiO
	Cu	La_2CuO_4 CuO(négligeable)	Cu, Ni, La_2O_3
	Mn	LaMnO_3 La_2O_3	/

Tableau III-8 : Structure des catalyseurs La-Ni-M-O avant et après le test Catalytique.

Catalyseur	Nature de M	Ni/M	Phases identifiées	
			Avant réaction	Après réaction
La-Ni-M-O	Cu	0.9/0.1	LaNiO ₃ , La ₂ CuO ₄ NiO	Cu, Ni, La ₂ O ₃
		0.7/0.3	LaNiO ₃ , La ₂ CuO ₄ NiO, CuO(traces).	Cu, Ni, La ₂ O ₃
		0.3/0.7	LaNiO ₃ , La ₂ CuO ₄ NiO(négligeable) Traces de CuO	Cu, Ni, La ₂ O ₃
	Mn	0.7/0.3	La-Ni-Mn-O La ₂ O ₃ (important) NiO	/
		0.3/0.7	La-Ni-Mn-O La ₂ O ₃ (négligeable) Traces de NiO	/

Tableau III-9 : Structure des catalyseurs La-Sr-Ni-O avant et après le test Catalytique.

Catalyseur	La/Sr	Phases identifiées	
		Avant réaction	Après réaction
La-Sr-Ni-O	0.9/0.1	La-Sr-Ni-O La ₂ O ₃ NiO	Ni métallique NiO, La ₂ O ₃ SrO
	1.8/0.2	La-Sr-Ni-O La ₂ O ₃	Ni métallique NiO, La ₂ O ₃ SrO

II-2-1/ Catalyseurs La-M-O (M= Ni, Mn, Cu)

II-2-1-1/ Catalyseur La-Ni-O:

Les spectres DRX du catalyseur La-Ni-O, préparé par la méthode thermique et par la méthode sol-gel, sont représentés sur les figures III-3 à III-6. Ils montrent l'existence de trois phases: LaNiO_3 de structure pérovskite, La_2O_3 et NiO. La teneur en oxydes libres La_2O_3 et NiO dépend de la température et du temps de la calcination, de l'atmosphère sous laquelle se fait la calcination et de la méthode de préparation :

1/ La figure III-3 montre l'effet de la température de calcination sur l'allure du spectre DRX de l'échantillon La-Ni-O. Une augmentation de la température de calcination de 600 à 800°C entraîne une diminution de l'intensité des raies caractéristiques des oxydes La_2O_3 et NiO. Cette diminution devient considérable après une calcination à 800°C. A cette température, pratiquement tous le lanthane et le nickel sont dans la structure perovskite LaNiO_3 . La stabilité de LaNiO_3 est vérifiée jusqu'à 800°C, au delà de cette température, elle diminue et à 900°C elle se convertit en La_2NiO_4 et La_2O_3 [2].

2/ La durée de la calcination, sur la structure du catalyseur La-Ni-O, a également été examinée. Le catalyseur, pré-traité à 800°C pendant 12, 24 ou 36 heures, a conduit aux spectres de la figure III-4. Une diminution progressive de la teneur en oxydes libres est observée quand le temps de calcination augmente. Une calcination, effectuée à 800°C pendant 36 heures, conduit pratiquement à la formation de la pérovskite LaNiO_3 .

3/ L'atmosphère, sous laquelle s'effectue la calcination, joue un rôle dans la structure finale du catalyseur. En effet il a été constaté que la formation de la structure LaNiO_3 est favorisée lorsque la calcination est réalisée sous une atmosphère oxydante.

4/ Le système La-Ni-O a été préparé par deux méthodes différentes: thermique et sol-gel. L'effet de la méthode de préparation est illustré sur les spectres DRX de la figure III-5. Le spectre RX de l'échantillon, préparé par la méthode sol-gel (figure III-5-b) et pré-traité dans les conditions: $T_c=800^\circ\text{C}$, $t_c=12\text{Heures}$, indique seulement la présence de LaNiO_3 , tandis que celui de l'échantillon, préparé par la méthode thermique et pré-traité dans les mêmes conditions, montre également la présence de traces l'oxyde de lanthane libre.

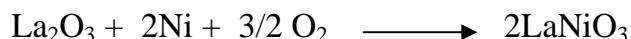
❖ *Décomposition de LaNiO_3 au cours du test catalytique:*

La diffraction des rayons X, effectuée sur le catalyseur LaNiO_3 après le test catalytique (figure III-6-a), montre la présence du nickel métallique et celle des oxydes La_2O_3 et NiO . L'absence de la phase LaNiO_3 , sur le spectre DRX, indique une décomposition totale de la structure pérovskite. La décomposition de LaNiO_3 , au cours de la réaction d'oxydation partielle du méthane, a été confirmée dans la littérature [3-5]. La formation du nickel métallique est attribuée à une réduction de la phase LaNiO_3 (réduction de Ni^{III} en Ni°) par l'hydrogène formé. La présence de l'oxyde de nickel NiO peut-être expliquée par une réduction partielle de Ni^{III} en Ni^{II} ou par une réoxydation de Ni métallique après la mise à l'air du catalyseur [5]. Cette dernière explication serait plus appropriée dans le cas de nos catalyseurs à cause de la faible quantité d'oxyde de nickel formée (spectre III-6-a).

Selon Crespin et coll. [6], la décomposition de LaNiO_3 commence à partir de 400°C . Des études, par thermoréduction programmée (TPR) réalisées sur ce catalyseur, ont montré deux pics de réduction au-delà de 400°C . Le premier pic, à 420°C , correspond à la formation de la phase $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ et il est attribué à la réduction de Ni^{III} en Ni^{II} . Le deuxième pic, à 550°C , est associé à la formation de la phase Ni métallique.

❖ *Régénération de la structure LaNiO₃:*

Le catalyseur LaNiO₃, décomposé au cours de la réaction d'oxydation partielle du méthane, est régénéré par une simple calcination à 800°C pendant 12 heures. Selon la littérature [7], la régénération du catalyseur LaNiO₃ s'effectuerait selon la réaction:



La diffraction des RX, effectuée sur le catalyseur régénéré, montre principalement les phases LaNiO₃, La₂O₃ et NiO libres (figure III-6-b).

II-2-1-2/ Catalyseur La-Cu-O:

Pour le catalyseur La-Cu-O, l'analyse par diffraction des RX ne révèle aucune présence de la phase pérovskite LaCuO₃. Par contre, elle montre la formation d'une phase stable La₂CuO₄ du type K₂NiF₄, ayant une structure apparentée à celle de la pérovskite (figure III-7). La structure LaCuO₃, où le cuivre possède un degré d'oxydation supérieur à +2, n'est pas synthétisée dans les conditions ordinaires, sa formation nécessite une calcination sous de très fortes pressions d'oxygène [8]. L'insuffisance d'oxygène, lors de la calcination, conduit à la phase instable LaCuO_{2,5} qui se décompose en La₂CuO₄² et CuO. La formation de La₂CuO₄ est en effet accompagnée de celle de CuO (spectre DRX III-7) dont la présence est expliquée par l'excès de cuivre introduit lors de la préparation.

I-2-1-3/ Catalyseur La-Mn-O:

En présence du manganèse, la structure pérovskite LaMnO₃ est observée à partir de 800°C . Sa formation est accompagnée de celle de l'oxyde de lanthane dont la teneur semble relativement plus importante par rapport à celle observée pour le catalyseur à base de Ni (figure III-7 b) .

² La structure La₂CuO₄ peut être décrite comme une succession de couches de type perovskite translattées l'une par rapport à l'autre d'un vecteur a/2, b/2, c/2. La structure résultante est dite quadratique centrée [8-9].

II-2-2/ Catalyseurs La-Ni-M-O (M= Cu, Mn)

II-2-2-1/ Catalyseurs La-Ni-Cu-O

Les analyses par diffraction des rayons X montrent la présence de deux phases cristallisées distinctes LaNiO_3 et La_2CuO_4 (figure III- 8-a). La formation de la pérovskite mixte $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ n'est observée pour aucune valeur de x . Le mélange LaNiO_3 et La_2CuO_4 est accompagné des oxydes de cuivre et de nickel. L'intensité des raies caractéristiques de l'oxyde de nickel dépend de la valeur de x , elle diminue quand x augmente. La présence de l'oxyde de cuivre libre dépend également de la valeur de x ; il est observé à partir de $x=0.3$ avec cependant de très faibles raies de diffraction qui augmentent avec la valeur de x .

Les deux phases LaNiO_3 et La_2CuO_4 sont affectées par le test catalytique; dans les conditions réactionnelles: 700°C et $\text{CH}_4/\text{O}_2= 5$, elles se décomposent en oxydes de lanthane et en nickel et cuivre métalliques.

II-2-2-2/ Catalyseurs La-Ni-Mn-O:

Pour le système La-Ni-Mn-O, la diffraction DRX indique la présence de la pérovskite mixte $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (figureIII-8-b). Le diffractogramme du catalyseur $\text{LaNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_3$, ayant un faible rapport Ni/Mn, indique un échantillon monophasique. Sur le spectre DRX de ce catalyseur, l'absence des oxydes libres, La_2O_3 , NiO et MnO, suggère que le lanthane, le nickel et le manganèse sont entièrement incorporés dans la structure. En revanche, pour le catalyseur $\text{LaNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$, ayant une teneur en nickel relativement plus élevée, les oxydes La_2O_3 et NiO accompagnent la structure pérovskite. Sur le diffractogramme de ce catalyseur, certaines raies enregistrées n'ont pas été attribuées; elles ne correspondent, à notre connaissance, à aucune phase déjà décrite dans la littérature.

II-2-3/ Catalyseurs La-Sr-Ni-O

Les mesures DRX, effectuées sur les échantillons obtenus par substitution partielle de La par Sr dans les pérovskite LaNiO_3 et La_2NiO_4 , montrent respectivement la présence de pérovskites mixtes $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$ et $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_4$. En plus des signaux caractérisant les phases pérovskites, des pics de diffraction attribués aux oxydes La_2O_3 et NiO sont détectés. Ces pérovskites mixtes se décomposent en Nickel métallique et en oxydes La_2O_3 et SrO au cours du test catalytique.

II-3- ETUDE DES CATALYSEURS PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :

La spectroscopie IR est une technique très précise pour la détermination de groupes fonctionnels dans l'échantillon étudié ainsi que pour vérifier la pureté de celui-ci par absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger. Cette technique est très utilisée en catalyse hétérogène et également pour l'étude des mécanismes réactionnels.

Les bandes d'adsorption infrarouge des catalyseurs étudiés LaNiO_3 et La-Ni-Cu-O sont regroupées dans le tableau III-10

Tableau III-10 : bandes d'adsorption caractéristiques des perovskites:

<i>Catalyseurs</i>	<i>Méthode de préparation</i>	<i>Bandes d'adsorption (cm^{-1})</i>	<i>Attribution</i>	<i>Espèces présentes</i>
LaNiO_3	Thermique	3608 2362 450,661	OH (pic large) CO_3^{2-} M-O, $\text{M}^{\text{I}}\text{-O-M}^{\text{II}}$	Hydroxyle lié Carbonate Perovskite
LaNiO_3	Sol-gel	3745 2362 450, 661	OH (pic large) CO_3^{2-} M-O, $\text{M}^{\text{I}}\text{-O-M}^{\text{II}}$	Hydroxyle lié Carbonate Perovskite
La-Ni-Cu-O	Thermique	3200 2827 418,520,678	OH (pic large) CO_3^{2-} M-O, $\text{M}^{\text{I}}\text{-O-M}^{\text{II}}$	Hydroxyle lié Carbonate Oxydes

- Tous les spectres infrarouges présentent une bande dans le domaine de fréquence ($\nu=3200\text{cm}^{-1}$ - 3600cm^{-1}), qui correspond à l'Hydroxyle de surface (OH lié).
- Les faibles bandes situées dans la région 2370cm^{-1} - 2340cm^{-1} sont liés à la décomposition des carbonates (CO_3^{2-}), ces espèces présumés se forment durant la calcination [10].
- La perovskite présente deux bandes caractéristiques dans la région 400 - 700cm^{-1} [11]. Les fréquences élevées sont usuellement attribuées à la vibration de la liaison M-O, tandis que les faibles fréquences correspondent à la vibration de la liaison $\text{M}^{\text{I}}\text{-O-M}^{\text{II}}$ (La-O-Ni dans la structure LaNiO_3). Ces bandes sont larges, ce qui peut être expliqué par une déformation de la structure.
- Les bandes situées entre 400cm^{-1} - 1200cm^{-1} correspondent à des liaisons métalliques de type M-O-M ou O-M-O [12].

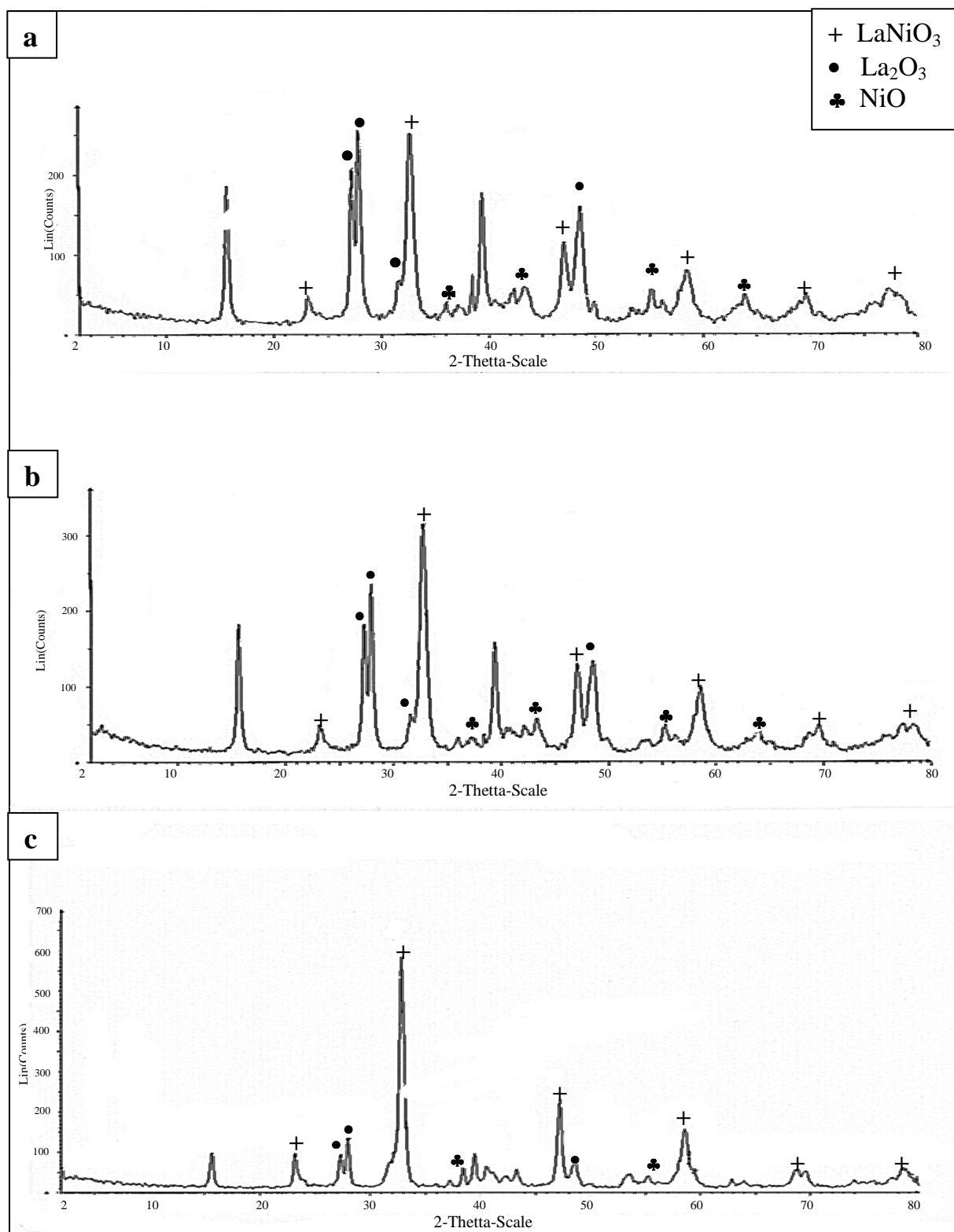


Figure III-3: Spectre RX du catalyseur La-Ni-O en fonction de la température de calcination :

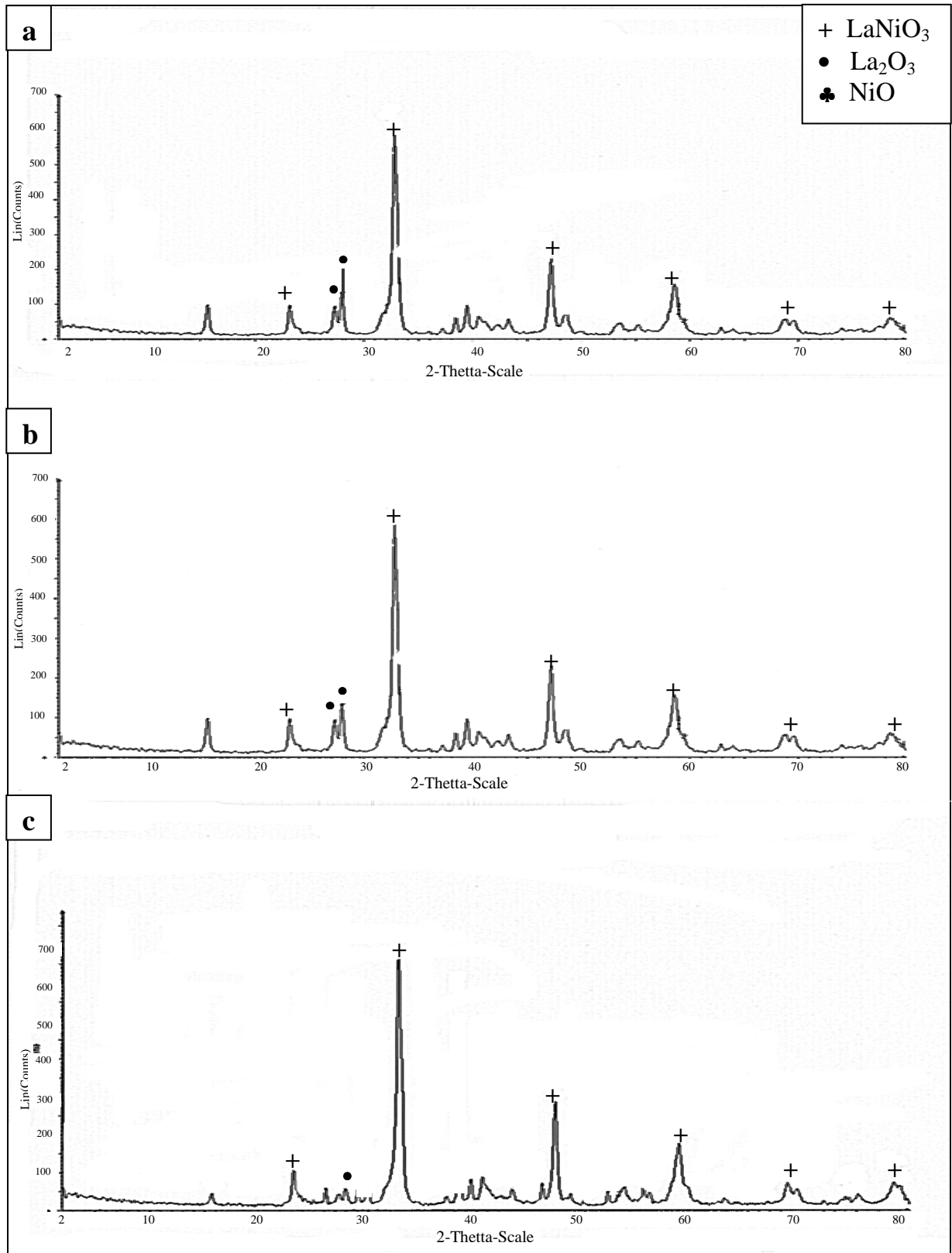


Figure III-4: Spectre RX du catalyseur La-Ni-O en fonction de la durée de calcination :
(a) : 12heurs, (b) : 24h, (c) 36h

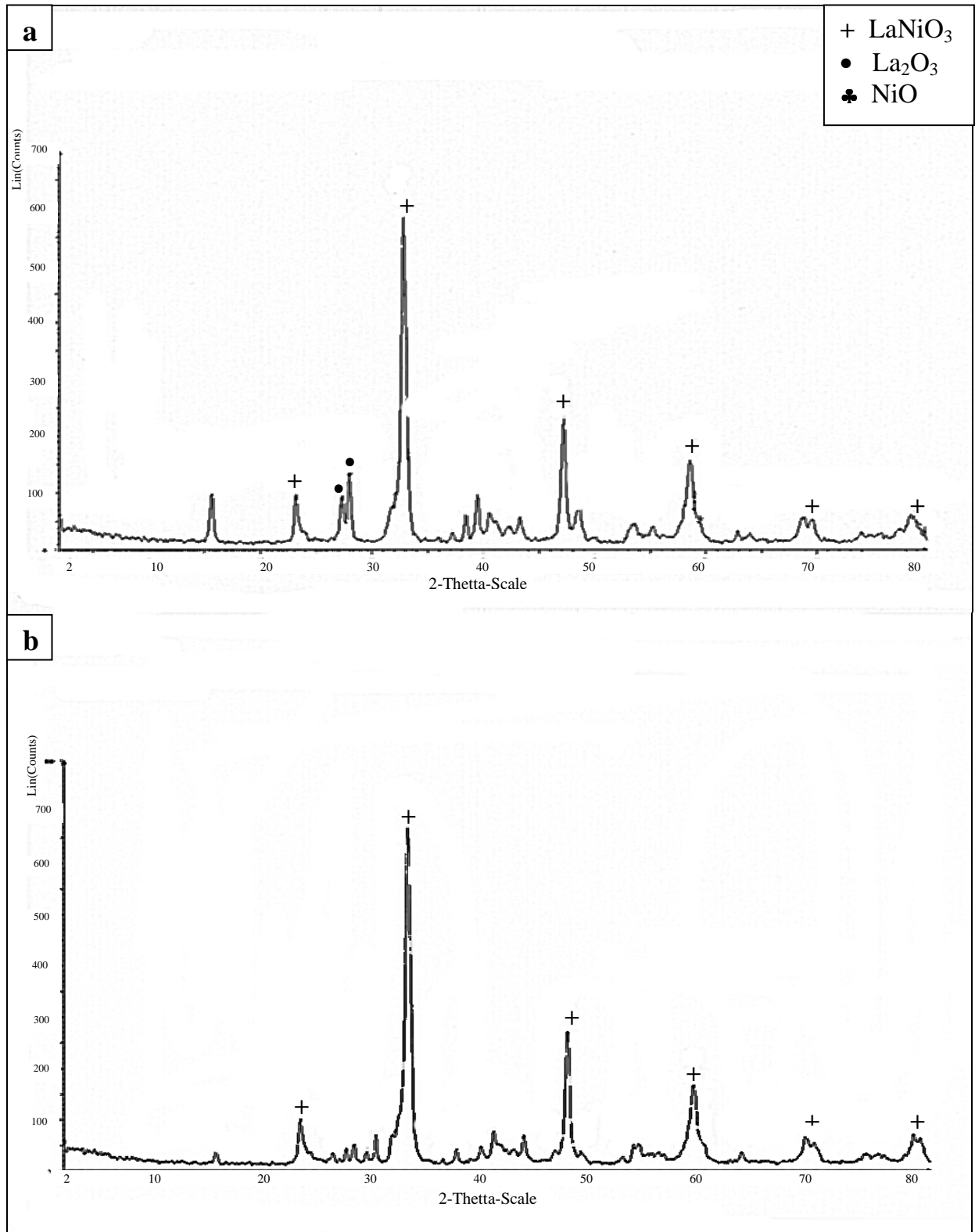


Figure III-5: Spectre RX du catalyseur La-Ni-O en fonction de la méthode de préparation : (a) : méthode thermique, (b) : méthode sol-gel.

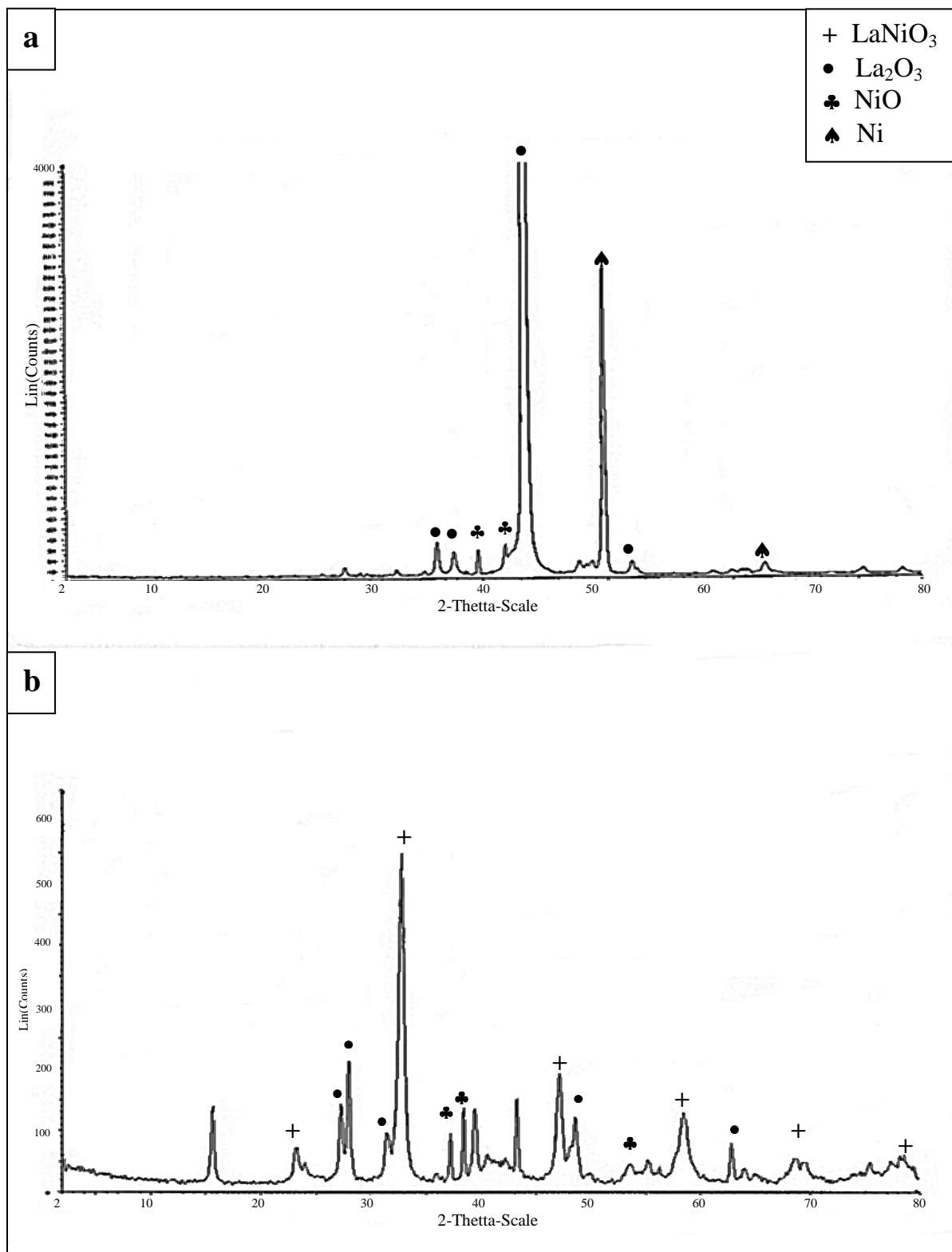


Figure III-6 : Spectre RX du catalyseur La-Ni-O : (a) :après réaction. (b) : catalyseur régénéré.

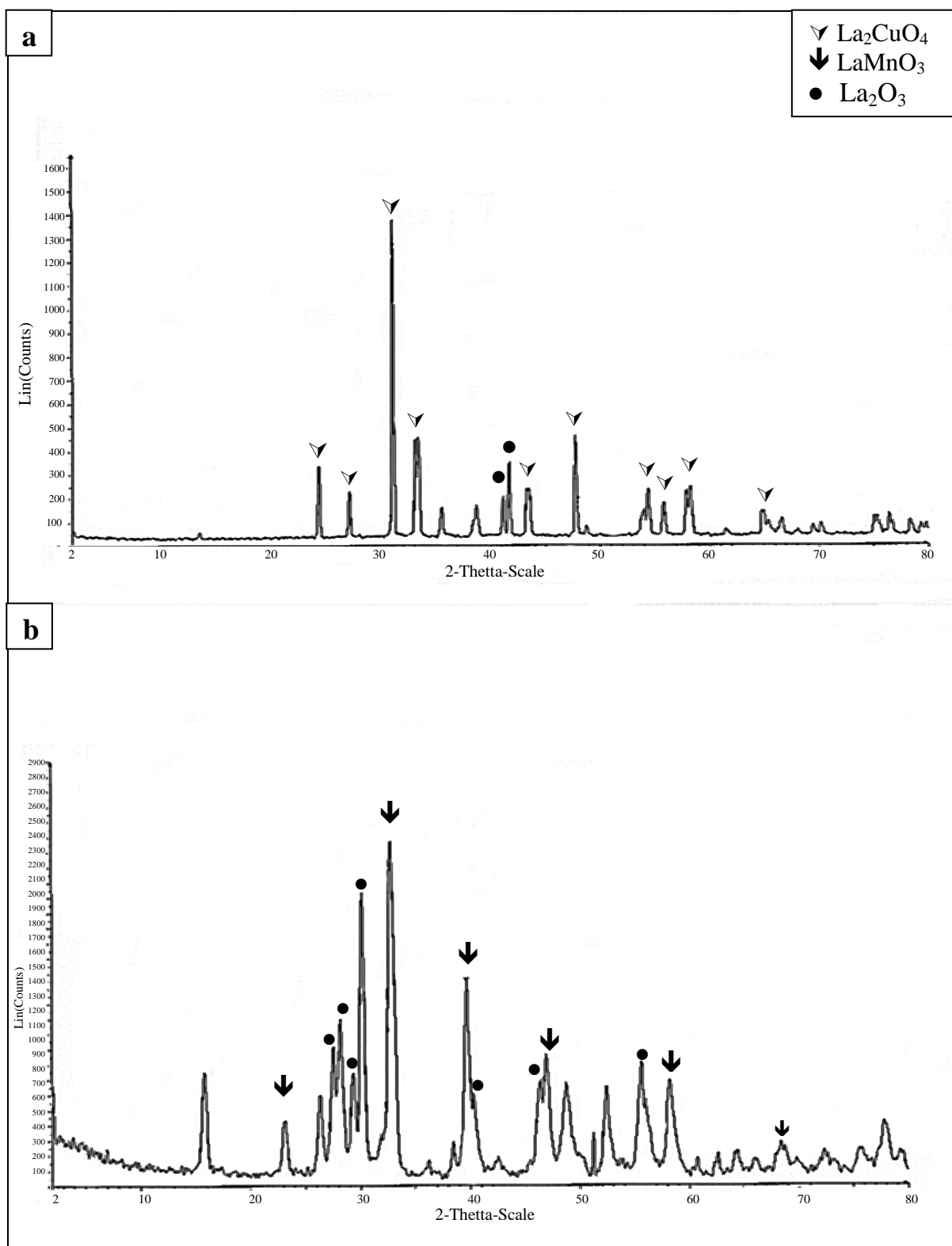


Figure III-7: Spectre RX du catalyseur La-M-O : (a) : $M=\text{Cu}$. (b) : $M=\text{Mn}$

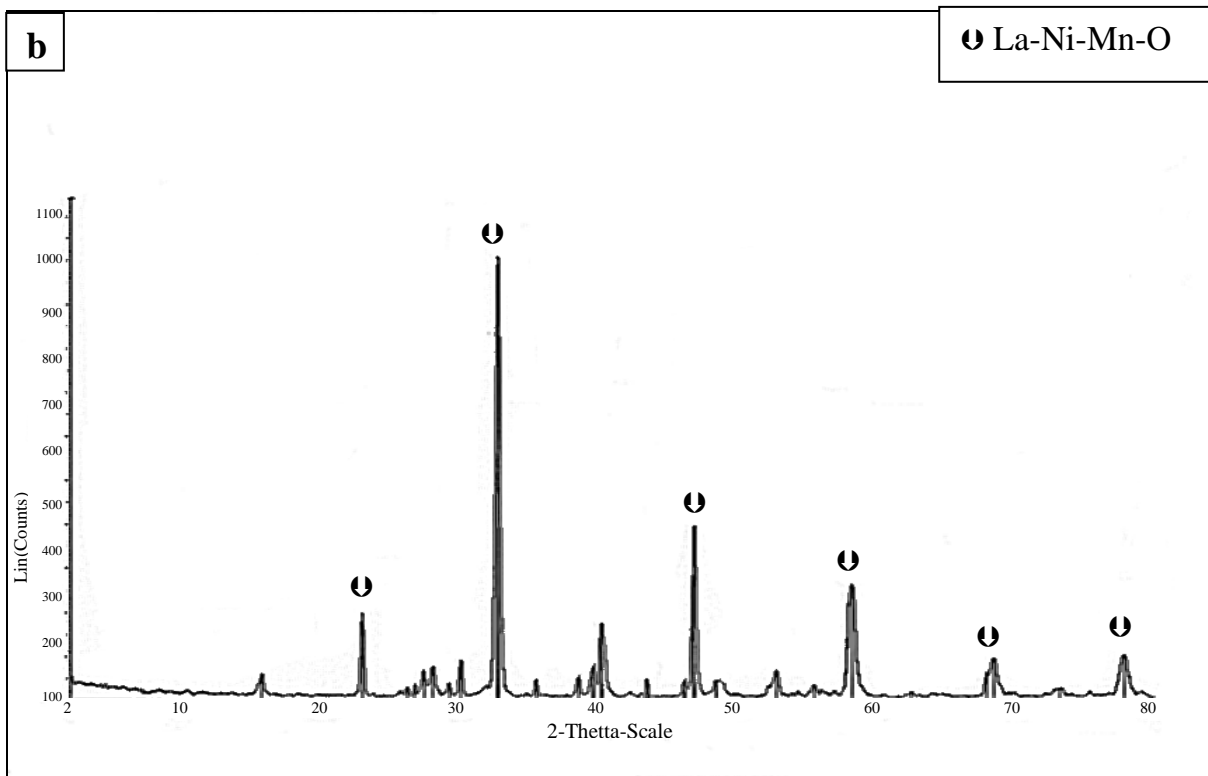
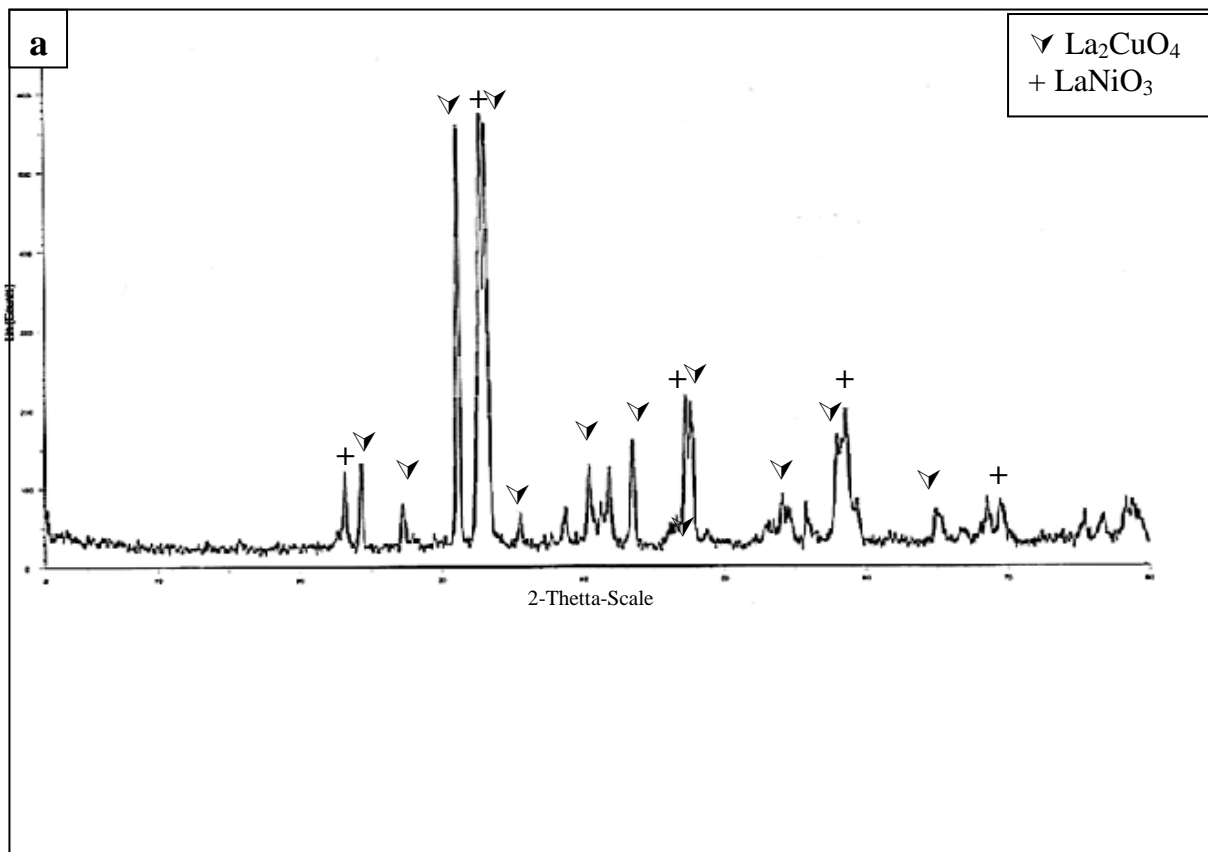


Figure III-8 : Spectre RX du catalyseur La-Ni-M-O, avec $x=0.7$:
 (a) : $M=Cu$. (b) : $M=Mn$.

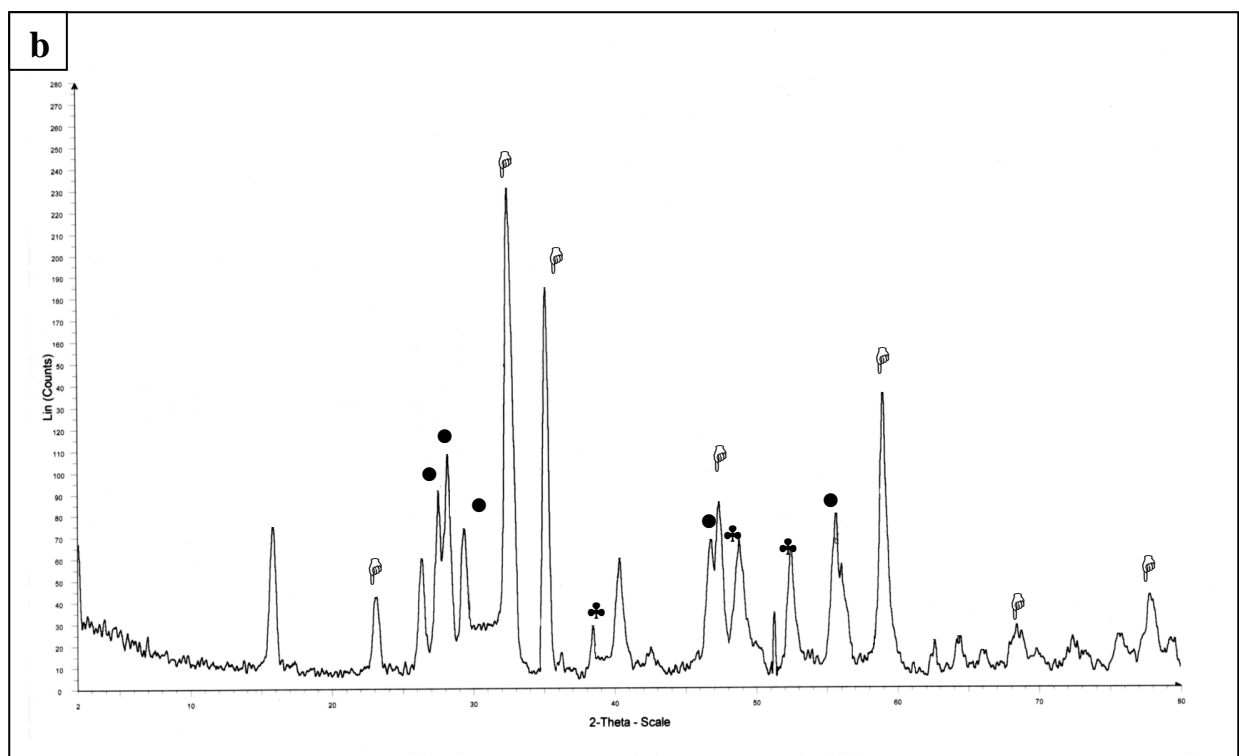
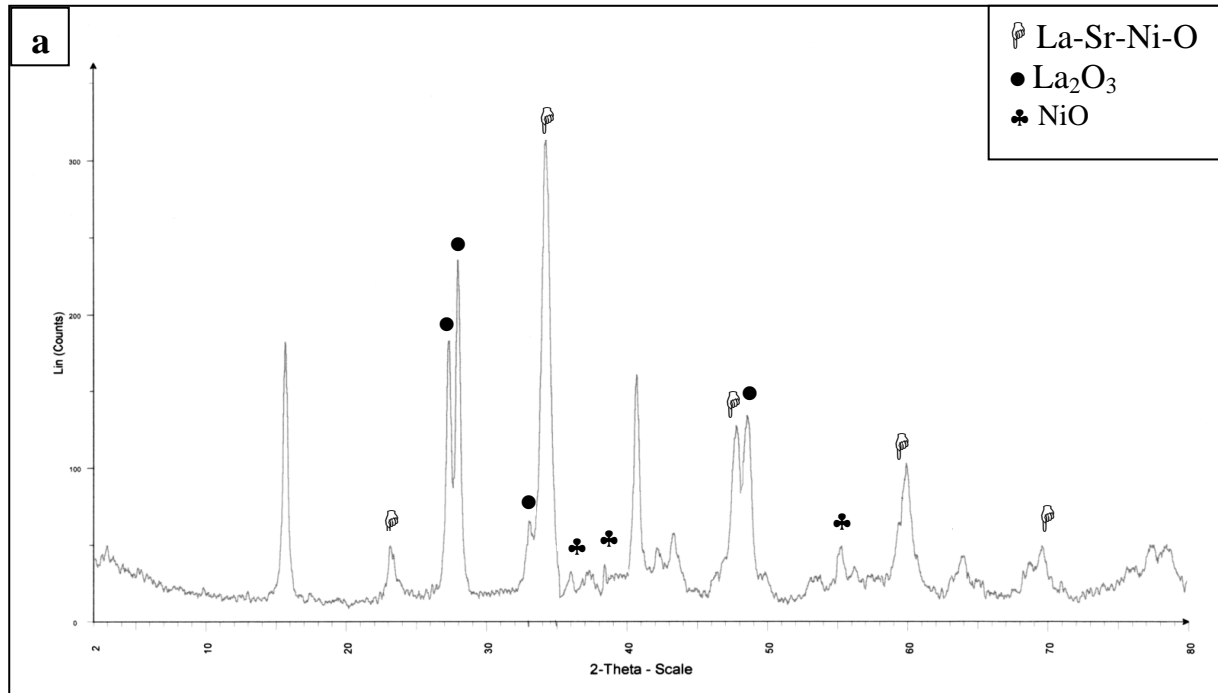


Figure III-9: Spectre RX du catalyseur La- Sr-Ni-O :
 (a) :La/Sr=0.9/0.1. (b) : La/Sr=1.8/0.2.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- 1-G. Demazeau, C. Parent, M. Pouchart, and P. Hagemuller, *Mater. Res. Bull.* 7 (1972) 913.
- 2-C. F. Kao, C. L. Jen, *Ceramics International* 25 (1999) 375-382.
- 3-Y. Wu, O. Kawaguchi, and T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 563-572.
- 4-F. M. Ortega, C. Batiot, J. Barrault, M. Ganne, and J. M. Tatibouët, *Natural Gas Conversion V, Surface Science Studies and Catalysis, Vol 119*, (1998) 45-52.
- 5-A. Slagtern, U. Olsbye, *Appl. Catal.* 110 (1994) 99-108.
- 6-M. Crespin, P. Levits, and L. Gataineau, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 79 (1983) 1181-1194.
- 7-A. C. Roger, C. Petit, and A. Kiennemann, *J. Catal.* 167 (1997) 447.
- 8-M. L. Rojas, J. L. G. Fierro, T. G. Tejuka, and A. T. Bell, *J. Catal.* 124 (1990) 41.
- 9-J. A. Brown Bourzutshky, N. Homs, and A. T. Bell, *Journal of Catalysis* 124 (1990) 52-72.
- 10-S. Nishiyama, T. Kimura, S. Tsuruga and M. Masai, *J. Mol. Catal., A: Chemical* 120 (1997) L17-L22.
- 11-N. M. Panich, G. N. Pirogova, R. I. Korosteleva, and Y. V. Voronin, *Russian Chemical Bulletin*, vol.48, No.4, April, 1999.
- 12-Z. Malek, *Thèse de Magister, USTHB*, 1994.

I- INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, nous rapportons les résultats de la réactivité, dans la réaction d'oxydation partielle du méthane, des catalyseurs : La-M-O (M=Ni, Cu, Mn); La-Ni-M-O (M=Cu, Mn) et La-Sr-Ni-O. L'oxydation du méthane, effectuée en présence de l'oxygène ($\text{CH}_4 + \text{O}_2$), a été étudiée en fonction des paramètres suivants :

- La température de réaction.
- Les conditions du prétraitement des catalyseurs :
 - ❖ La température de calcination du catalyseur.
 - ❖ La durée de calcination du catalyseur.
- La méthode de préparation.
 - ❖ La méthode thermique
 - ❖ La méthode sol-gel.
- La nature et la teneur de l'élément M dans la formulation catalytique.
- Le rapport CH_4/O_2 dans le mélange réactionnel.

I-1 CONDITIONS REACTIONNELLES :

La réaction d'oxydation partielle du méthane a été effectuée sur 0.2g, dans les conditions de prétraitement et de réaction résumées ci-dessous :

<i>Température de calcination (°C)</i>	Tc	600, 700, 800
<i>Durée de calcination (heure)</i>	tc	12,24,36
<i>Température de réaction (°C)</i>	Tr	450,500, 600,700,750
<i>Rapport (CH_4/O_2)</i>	/	1.5 , 2, 2.5, 3, 3.5, 5
<i>Pression (atm)</i>	P	1

I-2- EXPRESSIONS DES RESULTATS :

◆ *Taux de transformation (TT) :*

✧ La conversion ou le taux de transformation global (TTG) est le rapport du nombre total de moles de CH₄ transformées sur le nombre de moles de CH₄ introduites dans le réacteur.

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

✧ Le taux de transformation en produit «i » (TTi) ou le rendement est donné par le rapport du nombre de moles du produit formé sur le nombre total de moles de CH₄ introduites.

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

◆ *Sélectivité:*

La sélectivité du catalyseur en produit (i) est définie comme étant le rapport du nombre de moles de CH₄ transformées en produit (i) sur la somme de nombre de moles de produits formés. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{SEL(\%)} = \frac{\text{Nombre de moles de produit (i)}}{\Sigma \text{ Nombre de moles des produits formés.}} \cdot 100$$

Le nombre de moles d'un produit (i) obtenu lors de la réaction est estimé par la relation suivante :

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

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.
- m_{cat} : masse de catalyseur utilisée.

◆ *Dépôt de coke* :

La quantité de coke formé au cours de la réaction est calculée à partir des taux de transformation. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\% \text{ Coke} = \text{TTG} - \sum \text{TT}_i.$$

La figure IV-1 donne un récapitulatif des conditions de prétraitement et de réaction du catalyseur LaNiO_3 .

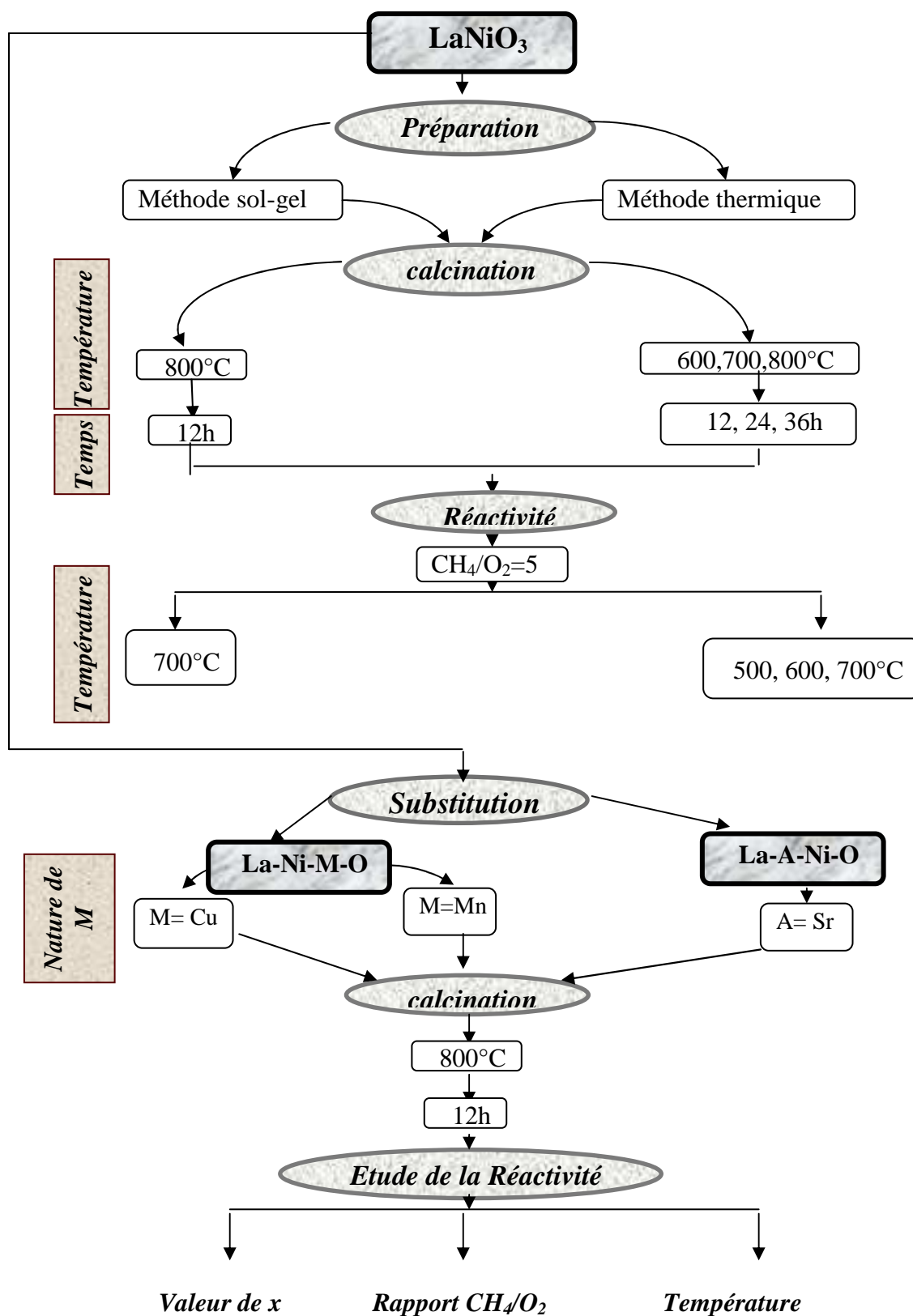


Figure IV-1 : Récapitulatif des conditions de calcination et de réactivité du catalyseur LaNiO₃.

II- RESULTATS ET DISCUSSION:

II-1- Influence de la température de réaction :

L'influence de la température de réaction a été étudiée sur le catalyseur La-Ni-O, préparé par la méthode thermique, et calciné à 800°C. L'étude a été effectuée dans le domaine de température 500°C-700°C, avec un rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$. Les résultats de la réactivité sont résumés dans le tableau IV-1 et les figures IV-2 à IV-4.

Tableau IV-1 : Influence de la température de réaction sur les performances catalytiques du solide LaNiO_3 : $T_c=800^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$.

T_C (°C)	T_R (°C)	Conversion de CH_4 (%)	Rendement% (Sélectivité%)		Coke (%)
			CO	CO ₂	
800	500	27	0(0)	21.6(100)	6
	600	44	13.8(63)	7.9(36.6)	22
	700	52	33.7(89.1)	4(10.8)	15

Les résultats du tableau IV-1 montrent que :

- ❖ la conversion de CH_4 augmente régulièrement avec la température, elle passe de 27% à 52% entre 500-700°C. Il existe une corrélation entre la conversion de CH_4 et la réductibilité du catalyseur. Nous avons montré, par DRX (chapitre III), que le catalyseur La-Ni-O, essentiellement sous forme de LaNiO_3 de structure perovskite, se décompose, au cours du test catalytique, en nickel métallique et en oxyde La_2O_3 . L'espèce Ni métallique est probablement l'espèce active dans la transformation du méthane. L'augmentation de la conversion du méthane avec la température pourrait être interprétée en terme de réduction progressive de LaNiO_3 et serait attribuée à une augmentation des espèces métalliques Ni.

- ❖ Les sélectivités en CO et CO₂ sont très sensibles à la variation de la température. Entre 500 et 700°C, la sélectivité en CO augmente de 0 à 89%, tandis que celle de CO₂ diminue de 100% à 11% environ. Ce résultat est probablement lié à l'état de réduction de la surface du catalyseur. En effet, l'étude du catalyseur NiAl₂O₄, par Lunsford et coll.[1], a montré que, seulement pour des températures supérieures à 700°C, le catalyseur pré-calciné est réduit, au cours de la réaction, en nickel métallique. Celui ci constitue la phase active dans la production du gaz de synthèse. Pour des températures faibles (environ 400°C), la consommation de l'oxygène n'est pas totale et tout le nickel de surface est réoxydé en NiAl₂O₄. Des résultats analogues ont été obtenus par R.Logo et coll. [2] sur les catalyseurs LnCoO₃ (Ln=La ,Pr, Nd, Sm, Gd). Par ailleurs, selon S.Shen et coll. [3], la formation de CO et CO₂ implique les mêmes intermédiaires et la production de CO est favorisée par une forte concentration d'espèces réduites à la surface du catalyseur.

- ❖ La formation de coke augmente généralement avec la température (tableau IV-1 et IV-2) ; elle implique les réactions :



Selon Rostrup-Nielsen [4], elle nécessite la présence de sites Ni métalliques. Pour nos catalyseurs, cette augmentation est observée dans le domaine de température 500-600°C et peut être interprétée par une réduction progressive du catalyseur. Cependant, à partir de 600°C, on assiste à une diminution du pourcentage de coke. Celui-ci est probablement brûlé par l'oxygène chimisorbé. Ce résultat peut s'expliquer par une augmentation des espèces métalliques et donc par une chimisorption d'oxygène plus importante. On note que l'oxygène adsorbé ne peut être activé que sur un site réduit pouvant ainsi fournir des électrons.

Les figures IV-2, IV-3 et IV-4 donnent respectivement l'évolution de la conversion de CH_4 et des sélectivités en CO et CO_2 en fonction du temps, pour le catalyseur LaNiO_3 testé dans le domaine de températures 500-700°C. Elles montrent une assez bonne stabilité du catalyseur à 600 et 700°C. Par contre à 500°C, la conversion (figure IV-2) augmente régulièrement jusqu'à l'état stationnaire, ce qui pourrait être dû à une évolution progressive de la surface du catalyseur (réduction progressive)

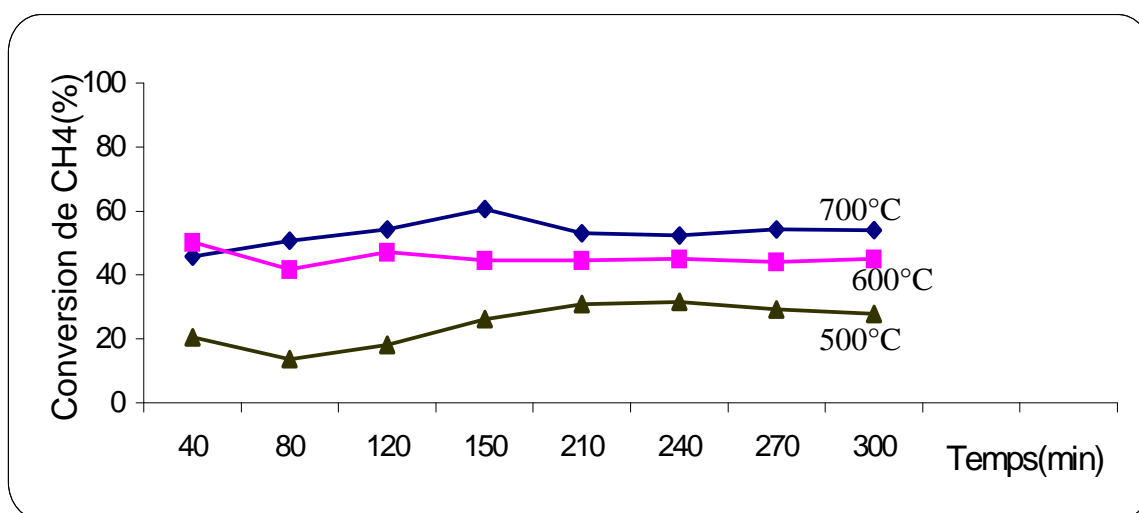


Figure IV-2 : Evolution de la conversion de CH_4 en fonction du temps pour le catalyseur LaNiO_3 . $T_c=800^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$.

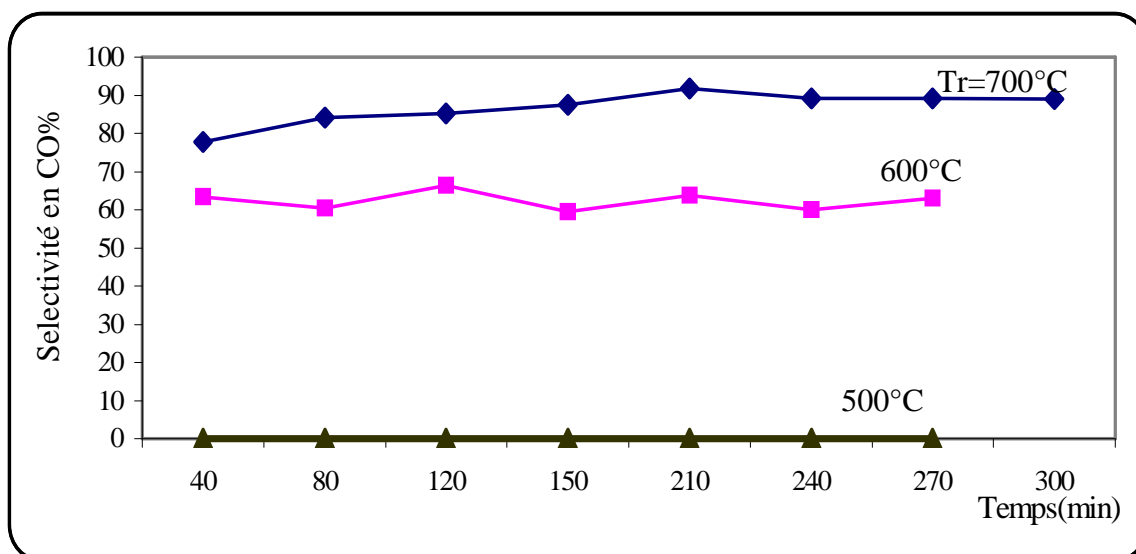


Figure IV-3 : Evolution de la sélectivité en CO en fonction du temps pour le catalyseur LaNiO_3 . $T_c = 800^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 5$.

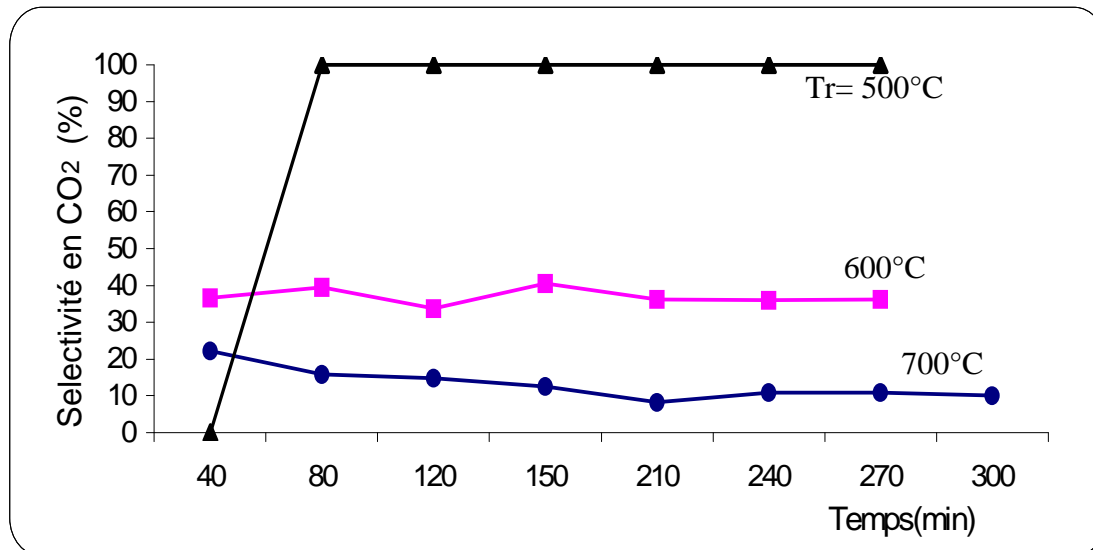


Figure IV-4: Evolution de la sélectivité en CO_2 en fonction du temps pour le catalyseur LaNiO_3 . $T_c = 800^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 5$.

constantes (61-64% et 35-39% respectivement). Ceci pourrait être interprété en terme de réductibilité, de dispersion et de taille des particules Ni métallique à la surface du catalyseur [5]. En effet, l'augmentation de la température de calcination favorise la formation de la perovskite LaNiO_3 au détriment des oxydes libres NiO et La_2O_3 . L'échantillon, calciné à 600°C , contient des teneurs en oxydes libres relativement élevées (voir spectre DRX figure III-3-a). Sa réduction, au cours de la réaction, pourrait conduire à de grands ensembles de nickel qui favorisent le dépôt de coke via la réaction (1). Par contre, lorsque le nickel est totalement incorporé dans la structure perovskite LaNiO_3 (échantillon obtenu après une calcination à 800°C), la décomposition et la réduction du catalyseur, au cours de la réaction, conduisent à une bonne dispersion de Ni métallique [2]. Nous rappelons que la dispersion de la phase active a été mentionnée dans de nombreux travaux de recherche (chapitre I), comme étant à l'origine de la limitation de coke. Cependant, dans le cas de nos matériaux, des analyses de surface, particulièrement la mesure de la taille des cristallites et leur distribution à la surface du catalyseur, sont nécessaires pour confirmer ces hypothèses.

II-2-2 Influence de la durée de calcination du catalyseur:

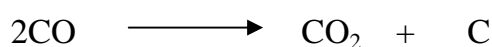
Nous avons examiné la durée du prétraitement sur l'évolution de la structure et les propriétés catalytiques du solide LaNiO_3 . Le catalyseur, calciné à 800°C pendant 12, 24 et 36 heures, a été testé à 700°C , avec un rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV-3 et les figures IV-5 et IV-6.

Tableau IV-3 : Influence du temps de calcination sur les performances catalytiques de LaNiO_3 préparé par la méthode thermique : $T_c=800^\circ\text{C}$, $T_r=700^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$.

Temps de calcination en Heures	Conversion de CH_4 (%)	Conversion de O_2 (%)	Rendement % (Sélectivité %)		Coke (%)
			CO	CO_2	
$T_c=12\text{h}$	52	100	33.7(89.1)	4(10.8)	15
$T_c=24\text{h}$	56.8	100	27.5(66.2)	14(34)	15.8
$T_c=36\text{h}$	63	100	26(72)	10(27)	27

D'une manière générale, quand la durée de la calcination augmente, les surfaces spécifiques diminuent. Cette diminution entraîne une baisse des performances catalytiques. Dans les cas de nos échantillons, la conversion de CH_4 augmente de 52 à 63%, mais la formation de carbone de surface subit également une augmentation importante (de 15 à 27%). Par ailleurs, le rendement en monoxyde de carbone diminue de 34 à 26% et celui de CO_2 varie entre 4 et 14%. Il existe probablement un lien entre les variations d'activité et de sélectivité observées et les caractéristiques du catalyseur. Nous avons montré, dans le chapitre III, que lorsque la durée de la calcination augmente, la surface spécifique du catalyseur diminue et la formation de la structure perovskite LaNiO_3 est favorisée.

L'échantillon, calciné pendant 36 heures, possède une très faible surface spécifique ($2\text{m}^2/\text{gcat}$). Pour ce catalyseur, la DRX montre uniquement la présence de LaNiO_3 ; les oxydes libres NiO et La_2O_3 qui accompagnent généralement la perovskite LaNiO_3 disparaissent quand le temps de calcination augmente. L'augmentation à la fois de CO_2 et du coke à la surface du catalyseur La-Ni-O (figure IV-5) laisse penser que dans nos conditions réactionnelles, la réaction de dismutation de CO est favorisée :



La figure IV-6 montre une meilleure stabilité du catalyseur pour le temps de calcination $t_c = 12$ heures.

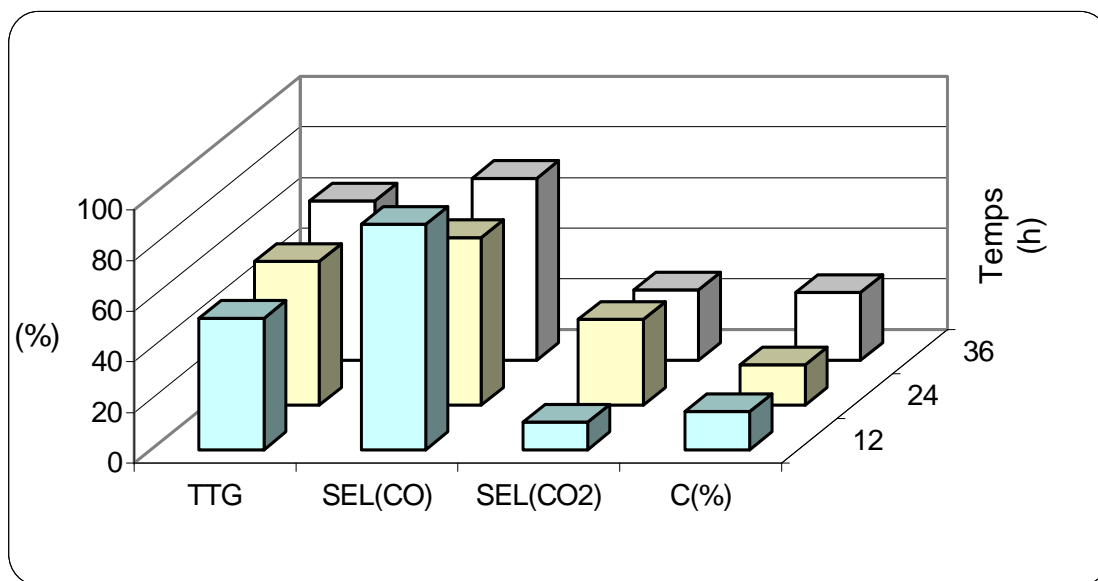


Figure IV-5 : la conversion de CH₄, de la sélectivité en CO et CO₂ et du coke en fonction du temps de calcination pour le catalyseur LaNiO₃. T_c=800°C, T_r=700°C, CH₄/O₂=5.

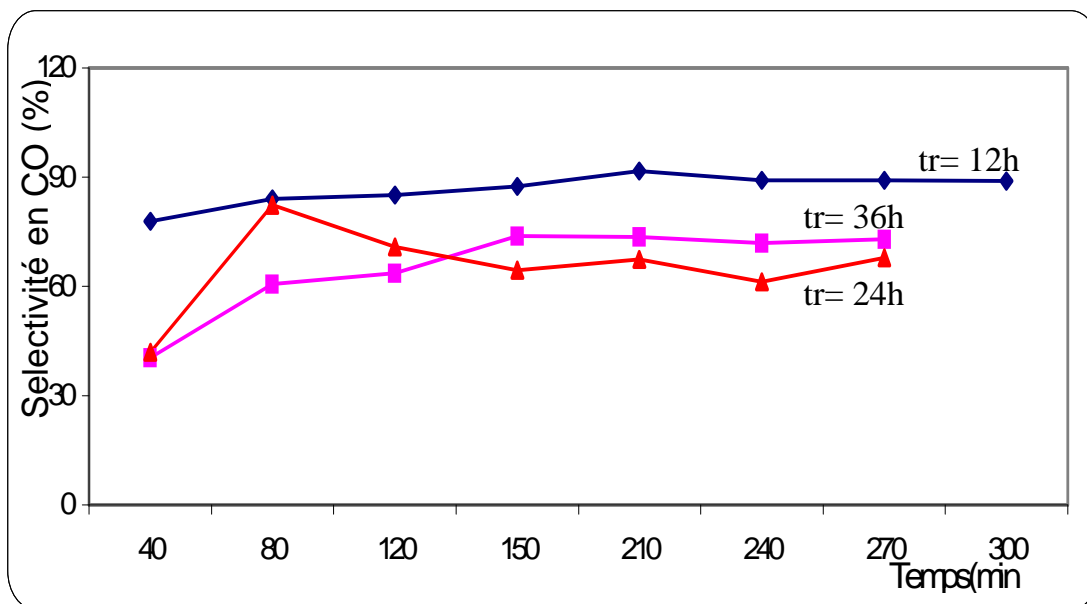


Figure IV-6 : Evolution de la sélectivité en CO en fonction du temps pour le catalyseur LaNiO₃. T_c=800°C, T_r=700°C, CH₄/O₂=5 .

II-2-3-Prétraitement en présence d'oxygène : effet sur l'activité Catalytique:

Le catalyseur LaNiO_3 est prétraîté à 800°C , sous atmosphère d'oxygène pendant 12 heures et testé dans les conditions : 700°C et $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau IV-4 et sont comparé à ceux obtenus sur le catalyseur prétraîté dans les mêmes conditions, mais sous atmosphère ambiante.

Tableau IV-4: Influence des conditions du prétraîtement sur les performances catalytiques de LaNiO_3 préparé par la méthode thermique : $T_c=800^\circ\text{C}$, $T_r=700^\circ\text{C}$ $t_c=12\text{h}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$.

Condition du prétraitement	Conversion de CH_4 (%)	Conversion de O_2 (%)	Rendement % (Sélectivité %)		Coke (%)
			CO	CO_2	
A l'air ambiant	52	100	33.7(89.1)	4(10.8)	15
Sous air	63.7	100	23.9(64.5)	13.2(35.5)	26.6

La calcination en présence d'oxygène n'entraîne aucune amélioration des performances du catalyseur. L'activité du catalyseur augmente de 52% à 64%. Cependant, plus de 40% de méthane est transformé en carbone de surface. Par ailleurs, le système catalytique devient moins sélectif en monoxyde de carbone. La diminution de CO et l'augmentation de CO_2 , dans le mélange réactionnel, pourrait être attribuées à une réoxydation du nickel métallique par l'oxygène présent dans le mélange réactionnel et probablement à la surface du catalyseur.

II-2-4-Influence de la réduction sur l'activité catalytique :

L'effet de la réduction a été étudié sur le catalyseur LaNiO_3 calciné à 800°C , sous atmosphère ambiante et réduit à 700°C par H_2 (1l/h/grcat). La durée de chaque prétraitement est de 12 heures. Le catalyseur prétraité et testé dans la réaction $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ ($\text{CH}_4/\text{O}_2=5$ à 700°C), conduit aux résultats du tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Influence de la réduction du catalyseur sur les performances catalytiques de LaNiO_3 : $T_c=800^\circ\text{C}$, $T_r=700^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$.

<i>Catalyseur</i>	<i>Conditions</i>	<i>Conversion de CH_4 (%)</i>	<i>Rendement%(Sélectivité%)</i>		<i>Coke(%)</i>
			<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	
LaNiO_3	Avant réduction	52	33.7(89.1)	4(10.8)	15
	Après réduction	26	15.3(64)	8.6(33)	2

La réduction du catalyseur par l'hydrogène ne conduit pas aux résultats de la réactivité attendus. Le prétraitement par l'hydrogène entraîne une dégradation des performances du catalyseur. La conversion de CH_4 et le rendement en CO diminuent considérablement (de 52 à 26% et de 34 à 15% respectivement), alors qu'une augmentation importante du dioxyde de carbone est observée dans le mélange réactionnel.

La diminution du rapport CO/CO_2 de 8.5 à 1.7 peut suggérer une réoxydation du catalyseur. Selon T.Seiyima et coll. [6], cette réoxydation peut être provoquée par la présence de H_2O à la surface de la terre rare. Cette eau, formée lors de la réduction, peut engendrer des groupes hydroxyles capables de réoxyder la phase métallique. Selon ces mêmes auteurs, la formation de ces groupes OH selon la réaction :



est favorisée par l'oxyde de lanthane qui possède un caractère basique relativement élevé.

II-3- Effet de la méthode de préparation sur l'activité du catalyseur LaNiO_3 :

Le catalyseur LaNiO_3 a été préparé par deux méthodes: thermique et sol-gel. Les échantillons, calcinés à 800°C pendant 12 heures et testés à 700°C , ont conduit aux résultats du tableau IV-6 et les figures IV-7 à IV-9.

Tableau IV-6 : Influence de la méthode de préparation du catalyseur sur les performances catalytiques de LaNiO_3 : $T_c=800^\circ\text{C}$, $T_r=700^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$.

Catalyseur LaNiO_3	Conversion de CH_4 (%)	Rendement% (Sélectivité%)		Coke(%)
		CO	CO_2	
Méthode thermique	52	33.7(89.1)	4(10.8)	15
Méthode sol-gel	42.5	23(77.8)	6.6(22)	12.8

Le catalyseur, préparé par la méthode thermique, est plus actif et plus sélectif en monoxyde de carbone (figure IV-7). Les figures IV-8 et IV-9, qui montrent respectivement l'évolution de la conversion de CH_4 et celle de la sélectivité en CO en fonction du temps, indiquent des différences importantes dans la mise en régime des deux échantillons. Pour le catalyseur, obtenu par la méthode thermique, l'état stationnaire est observé dès le début de la réaction. Par contre, pour la préparation sol-gel, les performances catalytiques augmentent avec le temps; la conversion en monoxyde de carbone, nulle au début de la réaction, atteint 23% à l'état stationnaire.

La conversion en dioxyde de carbone, plus importante pour l'échantillon sol-gel ($\text{CO}/\text{CO}_2=8.5$ pour la préparation thermique contre 3.5 pour la préparation sol-gel) peut suggérer la présence d'espèces oxygénées telles que les groupes OH où les carbonates formés à la surface du catalyseur au cours de la réaction. La DRX (chapitre III) montre une meilleure homogénéité pour la préparation sol-gel avant réaction.

Cette étude nous a permis d'une part de comparer deux méthodes de préparation des catalyseurs et d'autre part de déterminer les meilleures conditions de prétraitement et de la réactivité de ces catalyseurs. Pour la suite de ce travail, nous avons retenu la méthode de préparation thermique et les conditions résumées ci-dessous:

<i>Méthode de préparation</i>	Thermique
<i>Température de calcination</i>	800°C
<i>Temps de calcination</i>	12heures
<i>Condition du prétraitement</i>	A l'air ambiant
<i>Température de réaction</i>	700°C

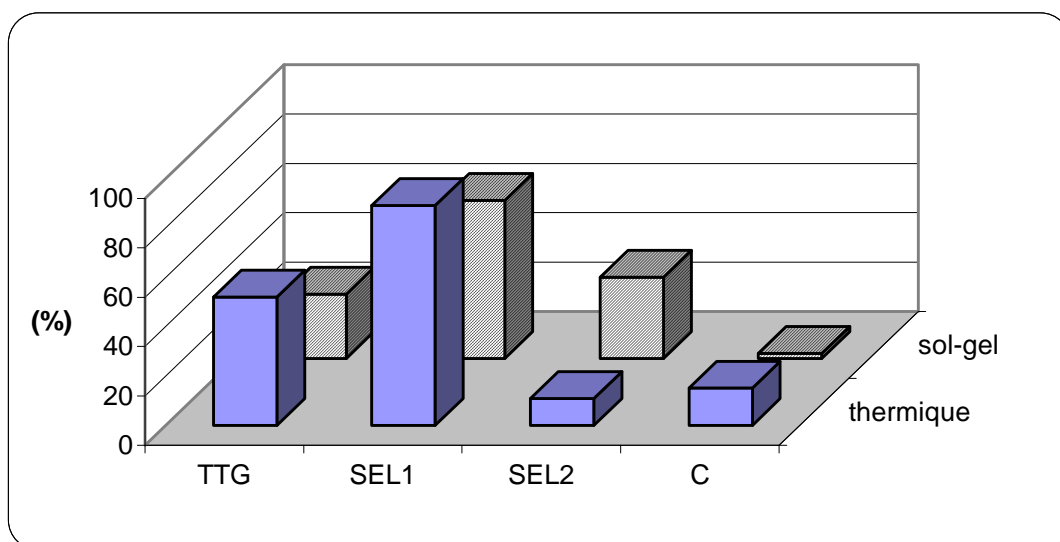


Figure IV-7 : la variation de la conversion de CH_4 , de la sélectivité en CO (SEL1) et en CO_2 , (SEL2) et le coke en fonction de la méthode de préparation : $T_c=800^\circ\text{C}$, $T_r=700^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$.

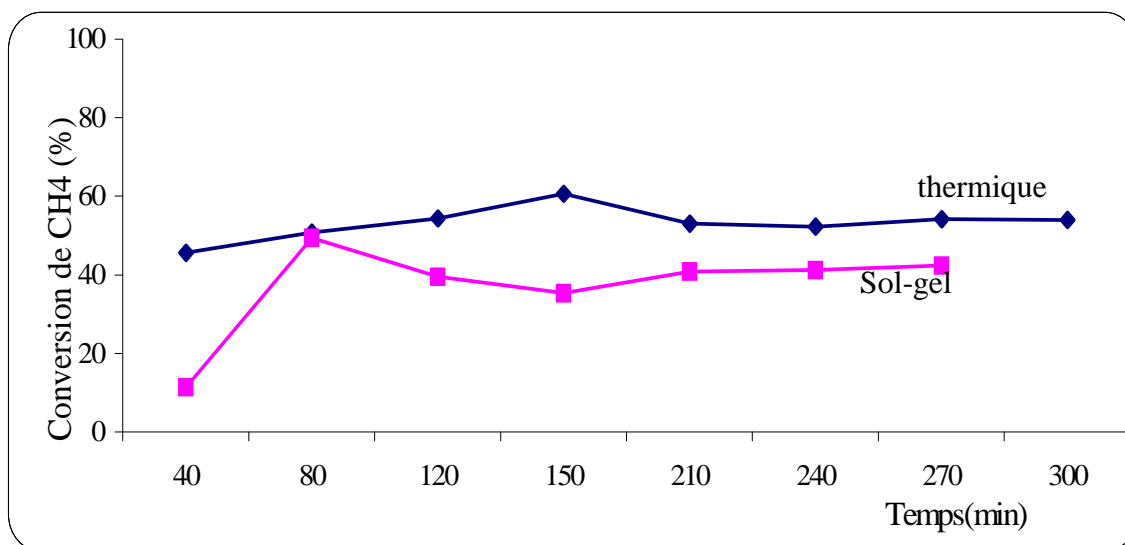


Figure IV-8 : Evolution de la conversion de CH₄ en fonction du temps pour le catalyseur LaNiO₃. T_c=800°C, T_r=700°C, CH₄/O₂=5.

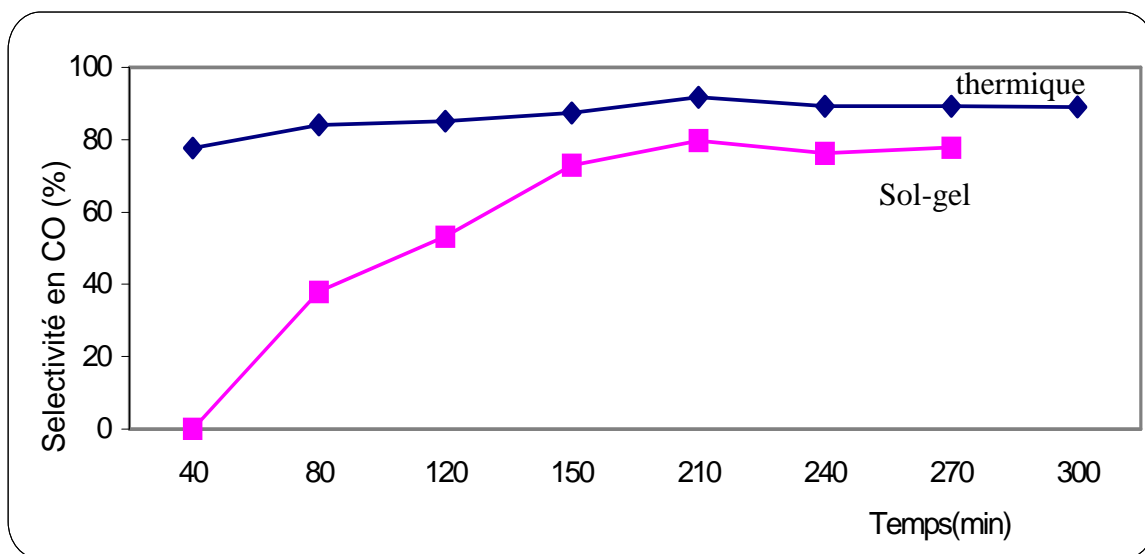


Figure IV-9 : Evolution de la sélectivité en CO en fonction du temps pour le catalyseur LaNiO₃. T_c=800°C, T_r=700°C, CH₄/O₂=5.

II-4- Influence de la composition du catalyseur sur l'activité Catalytique:

II-4-1- Catalyseurs La-M-O (M = Ni, Mn, Cu):

L'influence de l'élément de transition M, sur l'activité catalytique du solide La-M-O a été étudiée sur les catalyseurs LaNiO₃ et LaMnO₃ de type pérovskite et les catalyseurs La₂NiO₄ et La₂CuO₄ de type K₂NiF₄ de structure apparentée à la pérovskite.

II-4-1-1/ Catalyseurs LaMO₃ (M = Ni, Mn):

Les catalyseurs LaNiO₃ et LaMnO₃ ont été traités et testés dans la réaction CH₄ + O₂ dans les mêmes conditions. Le tableau IV-7 résume les résultats obtenus.

Tableau IV-7: Activités catalytiques des catalyseurs LaNiO₃ et LaMnO₃: influence de l'élément de transition: Tr=700°C, Tc= 800°C, CH₄/O₂ =5

Catalyseur	Conversion de CH ₄ (%)	Conversion de O ₂ (%)	Rendement % (Sélectivité %)		Coke (%)
			CO	CO ₂	
LaNiO ₃	52	100	33.7(89.1)	4(10.8)	15
LaMnO ₃	20	100	00(00)	00(00)	20

Nous constatons que l'activité catalytique du solide LaMO₃ dépend considérablement de la nature de l'élément de transition M. Le catalyseur à base de Mn présente une très faible activité comparée à celle du catalyseur contenant le nickel (20% contre 52% pour la conversion du méthane). Dans nos conditions réactionnelles, la transformation du méthane conduit uniquement à la formation de coke sur LaMnO₃ et essentiellement à la production de CO sur LaNiO₃. Il existe certainement un lien entre l'activité et la stabilité de la pérovskite LaMO₃ au cours

du test catalytique. La DRX, effectuée avant réaction, montre uniquement la présence de la phase pérovskite pour LaMnO_3 . Par contre, pour LaNiO_3 , les analyses indiquent, en plus des raies caractéristiques de la pérovskite, de faibles raies correspondant aux oxydes libres. La présence d'oxydes libres, accompagnant la structure pérovskite, pourrait être interprétée en terme de stabilité de LaMO_3 . Dans la littérature [7], la pérovskite LaMnO_3 a été décrite comme étant une structure très stable et difficile à réduire. Les mesures par thermoréduction programmée, effectuées sur les solides AMnO_3 (A= La, Nd, Sm), ont montré deux pics de réduction: $\text{Mn(IV)} \rightarrow \text{Mn(III)}$ et $\text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(II)}$; la deuxième réduction, nécessitant des températures relativement élevées, met en évidence la stabilité du manganèse vis à vis de la réduction. La présence de Mn(IV), dans toutes les pérovskites contenant le manganèse, est considérée comme un écart à la stoechiométrie de la phase. Par ailleurs, il a été rapporté, qu'à des températures inférieures à 750°C , la transformation du méthane, sur ces catalyseurs, ne conduit qu'à la formation de CO_2 . Dans nos conditions réactionnelles ($T_r=700^\circ\text{C}$), l'absence du monoxyde de carbone, nécessitant la présence de la phase métallique, pourrait être une indication de la faible réductibilité du manganèse au cours de la réaction.

II-4-1-2- Catalyseurs La_2MO_4 (M = Ni, Cu):

Les solides La_2MO_4 , de structure de type K_2NiF_4 , peuvent être décrits comme la succession de deux couches de type pérovskite translattées l'une par rapport à l'autre d'un vecteur $1/2 a + 1/2 b + 1/2 c$. Les phases La_2NiO_4 et La_2CuO_4 sont, comme LaMnO_3 , des phases non stoechiométriques ($\text{La}_2\text{MO}_{4+\delta}$). Les résultats de la réactivité, obtenus sur ces deux solides, sont résumés dans le tableau IV-8:

Tableau IV-8: Influence de l'élément de transition *M* sur l'activité catalytique de La_2MO_4 : $T_r=700^\circ\text{C}$, $T_c=800^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$

<i>Catalyseur</i>	<i>Conversion de CH₄(%)</i>	<i>Rendement% (Sélectivité%)</i> <i>CO</i> <i>CO₂</i>		<i>Coke (%)</i>
La_2NiO_4	60.5	2.4(13.4)	15.2(86.6)	42.9
La_2CuO_4	38.1	0(0)	15.9(100)	22.1

Les solides La_2NiO_4 et La_2CuO_4 sont de très mauvais catalyseurs pour la production du gaz de synthèse. Ils sont très sélectifs en dioxyde de carbone (86% et 100% de sélectivité en présence respectivement de Cu et Ni). Leurs propriétés catalytiques, dans l'oxydation partielle du méthane, sont analogues à celles de LaMnO_3 . Les réseaux correspondant à ces trois matériaux sont riches en oxygène ($\text{LaMnO}_{3+\delta}$ et $\text{La}_2\text{MO}_{3+\delta}$) [8]. La formation de coke est relativement importante sur ces solides. Sur La_2NiO_3 , le dépôt de coke représente les 2/3 du méthane transformé.

L'examen des résultats de la réactivité, obtenus sur LaNiO_3 et La_2NiO_4 (tableaux IV-7 et IV-8), permettent de constater que la structure du solide La-M-O joue un rôle très important sur son activité catalytique. La faible conversion en monoxyde de carbone, observée sur La_2NiO_4 , peut s'expliquer par la grande stabilité thermique de ce matériau et l'excès d'oxygène par rapport à la stoechiométrie.

La figure IV-10 compare les activités des catalyseurs LaMO_3 et La_2MO_4 . La plus faible conversion est observée sur le catalyseur contenant le manganèse. Ce résultat conforte l'hypothèse de la faible réductibilité du manganèse.

Pour les quatre catalyseurs, la conversion semble assez stable en fonction du temps. L'état stationnaire est observé dès la mise en route de la réaction (figure IV-11)

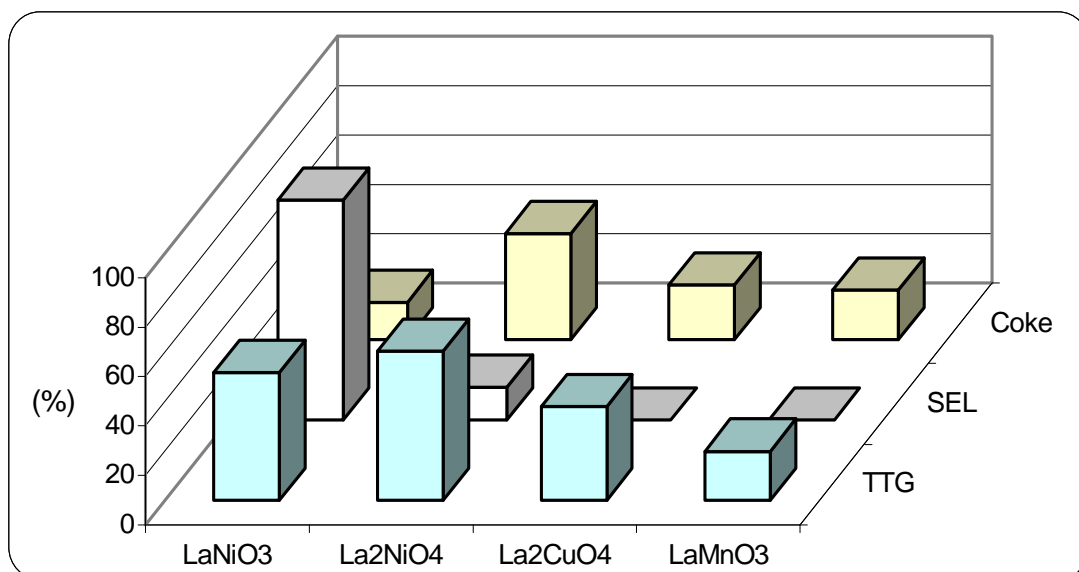


Figure IV-10: Evolution de la conversion de CH_4 , de la sélectivité en CO, et du coke en fonction de la composition des catalyseurs La-B-O/ $T_c=800^\circ C$, $T_r=700^\circ C$, $CH_4/O_2=5$.

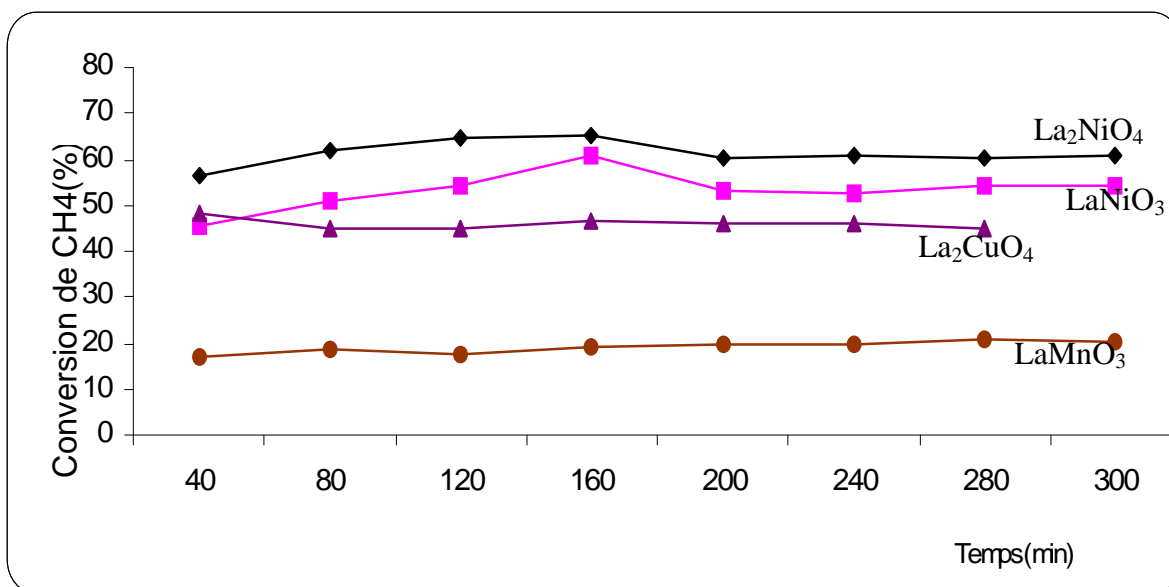


Figure IV-11 : Evolution de la conversion de CH_4 en fonction du temps pour les catalyseurs La-B-O. $T_c=800^\circ C$, $T_r=700^\circ C$, $CH_4/O_2=5$.

II-4-2-Catalyseurs type pérovskite mixte $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$:

Il a été rapporté que l'activité catalytique des solides LaMO_3 (M = métal de transition) est améliorée par une substitution partielle de La et/ou de M [8-9]. Cette substitution peut créer des trous positifs (formation de M^{4+}) et/ ou des lacunes d'oxygène. Ces défauts dans la structure sont considérés comme étant responsables de l'amélioration de l'activité. Des mesures par thermodesorption programmée, effectuées sur les oxydes de type pérovskite (notée ABO_3), ont montré que les substitutions partielles des cations en sites A et/ou B conduisent à une désorption ou adsorption d'une grande quantité d'oxygène. Cette espèce d'oxygène (faiblement lié aux cations métalliques) serait très réactif par rapport à l'oxygène du réseau.

II-4-2-1/ Catalyseurs type pérovskite mixte $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

L'influence du manganèse sur l'activité catalytique de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (x = 0; 0.3; 0.5; 0.7; 1) est résumée dans le tableau IV-9 et sur la figure IV-12.

Tableau IV-9 : Influence de la valeur de x sur les performances catalytiques de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: $T_c=800^\circ\text{C}$, $T_r=700^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$.

<i>Catalyseur</i>	<i>X</i>	<i>Conversion de CH_4 (%)</i>	<i>Rendement% CO</i>	<i>(Sélectivité%) CO_2</i>	<i>Coke (%)</i>
$\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	0	52	33.7(89.1)	4(10.8)	15
	0.3	69.7	10.8(100)	0(0)	58.9
	0.5	31.5	0(00)	4 (100)	27.5
	0.7	29.9	00(00)	4.9(100)	24.9
	1	20	00(00)	00(00)	20

La substitution partielle de Ni par Mn, dans la pérovskite LaNiO_3 , abaisse

fortement les performances du catalyseur. Celles-ci dépendent considérablement de la teneur en manganèse (valeur de x). D'après les résultats du tableau IV-9, il nous semble tout à fait clair que le nickel favorise la transformation du méthane en monoxyde de carbone par contre le manganèse catalyse celle du dioxyde de carbone. En effet nous constatons que pour des valeurs de Ni/Mn inférieures à 1 ($x < 0.5$), la formation du monoxyde de carbone diminue quand le taux de Mn augmente, cependant il reste le produit principal de la réaction d'oxydation du méthane (hors dépôt de coke). En revanche lorsque le rapport Ni/Mn augmente et devient supérieur ou égal à 1 ($x \geq 0.5$), le dioxyde de carbone est le seul produit de la réaction. Ces résultats peuvent suggérer que l'activité catalytique est liée à la réductibilité du solide.

La transformation du méthane, sur les catalyseurs contenant du manganèse $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$), conduit, dans nos conditions réactionnelles, principalement à la formation de coke. Celui-ci représente entre 83% et 100% de la conversion totale. Nos résultats, concernant l'activité du manganèse dans l'oxydation du méthane, ne rejoignent pas ceux de la littérature. Une étude plus approfondie est donc nécessaire pour expliquer ces écarts.

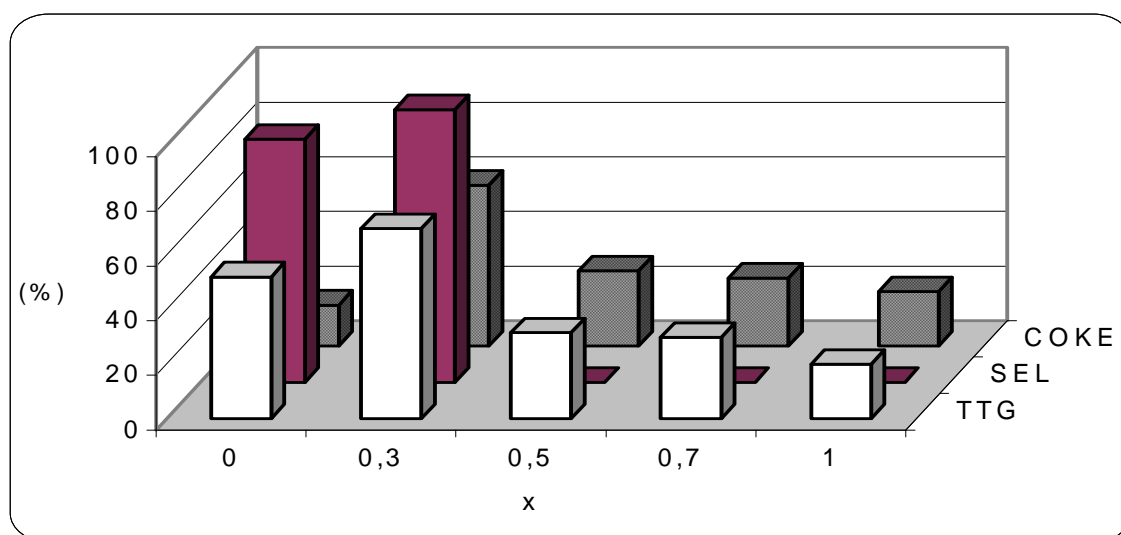


Figure IV-12 : Evolution de la conversion de CH_4 , de la sélectivité en CO, et du coke en fonction de x pour les catalyseurs LaNi-Mn-O ($x=0-1$). $T_c=800^\circ\text{C}$, $T_r=700^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$.

II-4-2-2/ Catalyseurs type pérovskite mixte $La_{1-x}Sr_xNiO_3$:

L'activité, dans l'oxydation des hydrocarbures, de La-Sr-Ni-O, où le lanthane est partiellement substitué par le strontium, a été étudiée par de nombreux auteurs [10-13]. Nous l'avons examinée, dans la réaction $CH_4 + O_2$ sur $La_{1-x}Sr_xNiO_3$. Dans le tableau IV-10 nous reportons les résultats de la réactivité des deux pérovskites: simple ($x=0$) et mixte ($x=0.1$)

Tableau IV-10 : Influence de la valeur de x sur les performances catalytiques de $La_{1-x}Sr_xNiO_3$: $T_c=800^\circ C$, $T_r=700^\circ C$, $CH_4/O_2=5$.

Catalyseur	X	Conversion de CH_4 (%)	Rendement % CO	(Sélectivité %) CO_2	Coke (%)
$La_{1-x}Sr_xNiO_3$	0	52	33.7(89.1)	4(10.8)	15
	0.1	39.1	4.7(21.9)	16.7(78.1)	17.7

Bien que le pourcentage de substitution soit faible ($x=0.1$), l'effet sur l'activité et la sélectivité est important. Nous constatons que :

➤ la conversion de CH_4 subit une forte diminution (de 52 à 39%). Ce résultat ne va pas dans le sens de ceux cités dans la littérature. En effet dans de nombreux travaux de la littérature il est rapporté que la substitution partielle du lanthane par le strontium augmente la réductibilité du catalyseur et par conséquent améliore son activité catalytique dans les réactions d'oxydation. Cependant, sur le catalyseur $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, cette augmentation n'est observée que pour des valeurs faibles de x ($x \leq 0.2$). Pour des valeurs de x supérieures à 0.2 l'activité diminue bien que la réductibilité augmente. Les raisons de cette diminution n'ont pas été précisées. Pour notre part, nous suggérons, pour expliquer la désactivation du catalyseur $LaNiO_3$ modifié par le strontium, une réoxydation du nickel métallique en NiO ou en pérovskite de départ due à une faible stabilité de Ni^0 en présence de Sr.

➤ l'oxydation totale du méthane est favorisée au détriment de l'oxydation partielle: la sélectivité en monoxyde de carbone subit une forte diminution de 89 à 22% environ, par contre celle du dioxyde de carbone augmente de 11 à 78%.

La présence du strontium semble augmenter les propriétés oxydantes du catalyseur. Ce résultats est en accord avec ceux de la littérature[6].

Les figures IV-13 et IV-14 montrent une différence fondamentale entre les deux catalyseurs LaNiO_3 et $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$. En l'absence de Sr, le monoxyde de carbone semble le produit primaire de la réaction ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$). Par contre en présence de Sr, le monoxyde de carbone n'apparaissant qu'après 80mn de réaction, serait le produit secondaire de la réaction ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$).

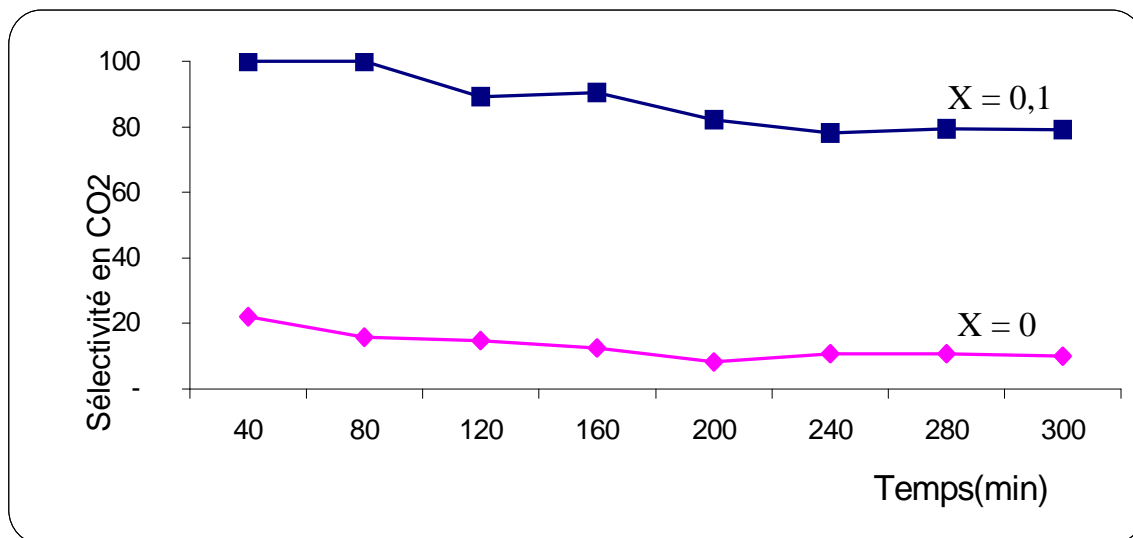


Figure IV-13 : Evolution de sélectivité en CO₂ en fonction du temps pour le catalyseur La_{1-x}Sr_xNiO₃ (x=0-0.1). T_c=800°C, T_r=700°C, CH₄/O₂=5.

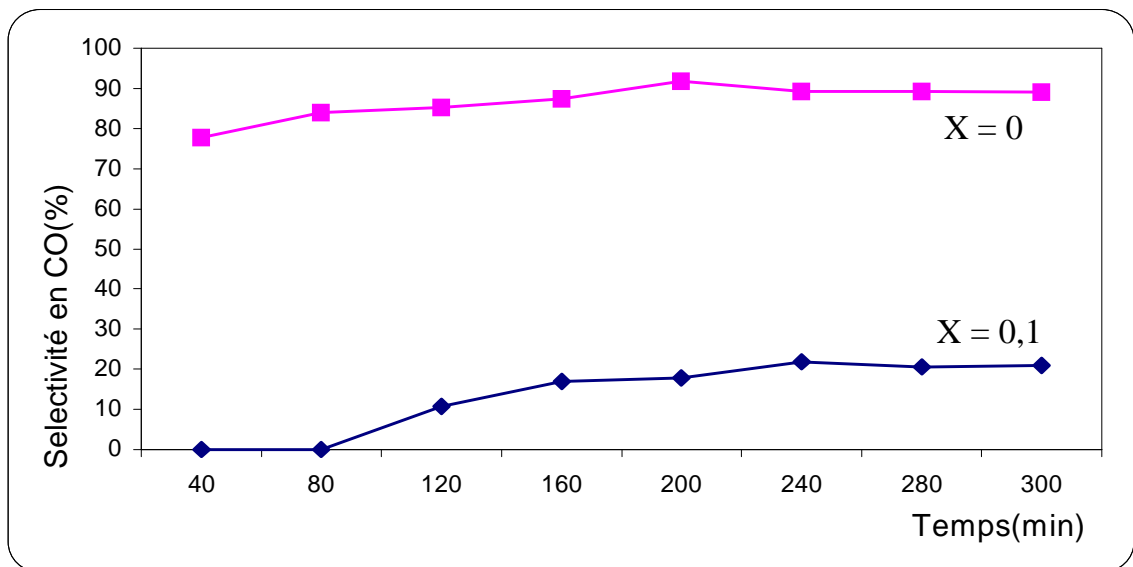


Figure IV-14: Evolution de la sélectivité en CO en fonction du temps pour le catalyseur La_{1-x}Sr_xNiO₃ (x=0-0.1). T_c=800°C, T_r=700°C, CH₄/O₂=5.

II-4-2-3/ Catalyseurs biphasés La-Ni-Cu-O

Comme il a été mentionné dans le chapitre III, les solutions $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ n'ont pu être réalisées dans nos conditions de synthèse; la diffraction des rayons X indique des catalyseurs biphasés $\text{LaNiO}_3 + \text{La}_2\text{CuO}_4$ avec différents rapports théoriques $\text{Ni}/\text{Cu} = 1-x/x$. Les tests catalytiques ont été effectués pour chaque valeur de x dans les conditions fixées ci-dessus (chapitre IV cf. II-3). Les résultats sont résumés dans le tableau IV-11 et les figures IV-15 et IV-16.

Tableau IV-11 : Influence du rapport Ni/Cu sur les performances catalytiques de La-Ni-Cu-O : $T_c=800^\circ\text{C}$, $T_r=700^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$.

Catalyseur	X	Conversion de CH_4 (%)	Rendement % (Sélectivité %) CO	CO_2	Coke (%)	Rapport H_2/CO
La-Ni-Cu-O	0	52	33.7(89.1)	4(10.8)	14.3	3.37
	0.1	60.5	25.2(100)	0(0)	35.2	3.39
	0.2	59.7	40.7(90.2)	3.1(9.8)	16.3	2.29
	0.3	44.6	22.9(87.9)	3.2(12.1)	18.65	2.79
	0.4	58.6	25.9(95.2)	1.5(4.8)	31.2	3.75
	0.5	38.1	15.9(100)	0(0)	22.1	2.14
	0.6	41.5	27.8(100)	0(0)	13.7	2.29
	0.7	43.3	17.9(89.1)	2.3(10.9)	23.1	2.35
	0.8	37.2	21.9(87.4)	3.1(12.6)	12.2	2.39
	0.9	34.4	12.6(58,4)	8.9(41.6)	12.9	2.4
	1	45.8	0(0)	9.1(100)	36.7	/

➤ la conversion de CH_4 ne varie pas régulièrement avec la valeur de x . Cependant, nous pouvons remarquer qu'elle devient globalement plus faible quand la teneur en cuivre augmente. La figure IV-15, représentant la variation de la conversion et celle de la sélectivité en CO en fonction de x , montre plusieurs maximums, le plus important, pour la conversion de CH_4 (60.5%), se situe à $x = 0.1$. Pour ce système biphasé $\text{LaNiO}_3 + \text{La}_2\text{CuO}_4$ (Ni/Cu = 0.9/0.1), la conversion du méthane est supérieure à celle de chacun des catalyseurs LaNiO_3 et La_2CuO_4 isolés. Cette amélioration de la conversion, en présence du cuivre, pourrait s'expliquer en terme de synergie entre le cuivre et le nickel.

➤ La valeur du rapport H_2/CO est comprise environ entre 2 et 3.7.

➤ Pour toutes les valeurs de x comprises entre 0.1 et 0.9, le monoxyde de carbone reste le produit principale de la réaction. Pour les valeurs de $x = 0.1; 0.5; 0.6$, les catalyseurs sont sélectifs et ne conduisent qu'au monoxyde de carbone (hors dépôt de coke)

➤ La formation de coke, sur ces systèmes catalytiques, reste importante quelle que soit la valeur de x . Elle est très élevée pour $x = 0.1$ ($\text{LaNiO}_3 + \text{La}_2\text{CuO}_4$: Ni/Cu = 0.9/0.1). Sur ce systèmes catalytique, très sélectif (%sélectivité de CO = 100%) et le plus actif (%conversion de $\text{CH}_4 = 60.5\%$) et remarquablement stable (figur IV-16), nous avons effectué une étude en fonction de la température de réaction et du rapport CH_4/O_2 pour tenter de limiter la formation de coke.

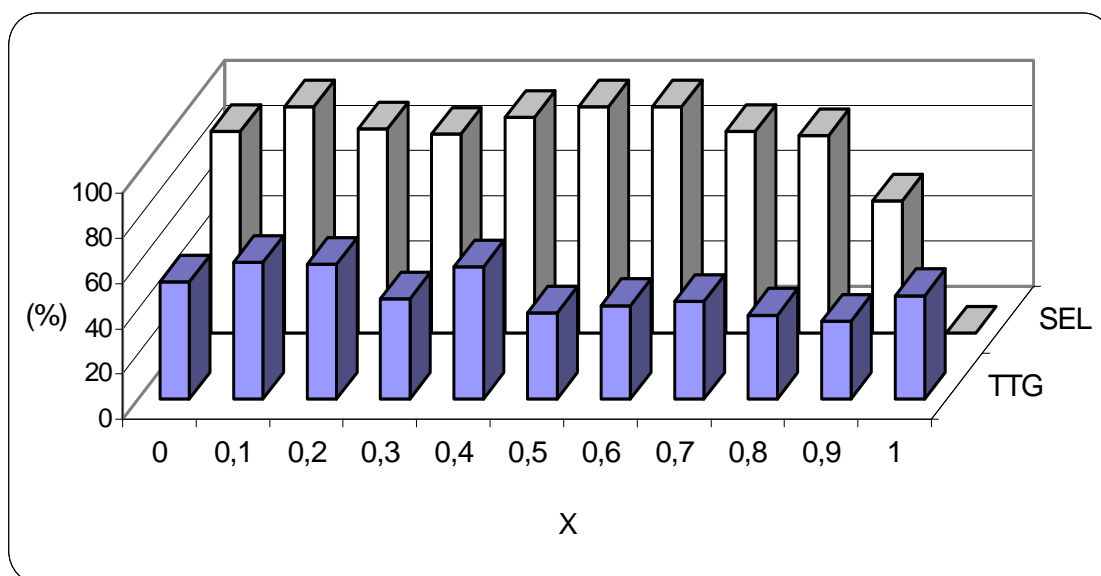


Figure IV-15 : Evolution de la conversion de CH₄ et la sélectivité é en CO en fonction de x pour les catalyseurs LaNi-Cu-O (x=0-1). T_c=800°C, T_r=700°C, CH₄/O₂=5.

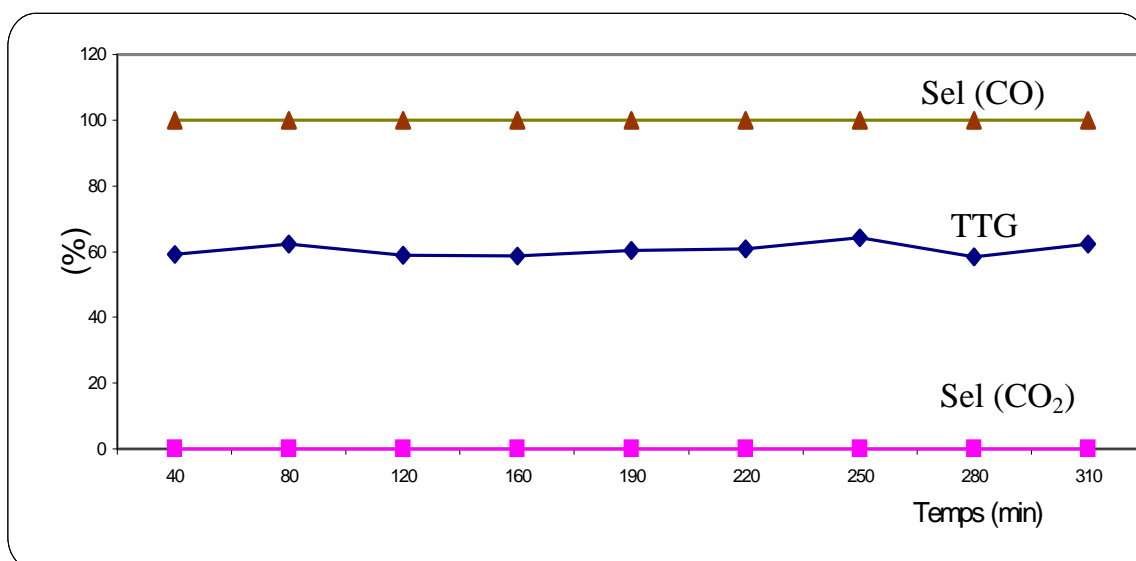


Figure IV-16: Evolution de la conversion de CH₄ ainsi que la sélectivité en CO et CO₂ en fonction du temps pour le catalyseur LaNi-Cu-O (x=0.1). T_c=800°C, T_r=700°C, CH₄/O₂=5.

II-5/ Etude du système catalytique $\text{LaNiO}_3 + \text{La}_2\text{CuO}_4$ (Ni/Cu=0.9/0.1)

II-5-1/ Effet du rapport CH_4/O_2 sur la réactivité

Nous avons suivi l'évolution de la conversion de CH_4 et des sélectivités en CO et CO_2 en fonction du rapport CH_4/O_2 . La température de réaction a été fixée à 700°C . Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau IV-12 et la figure IV-17.

Tableau IV-12 : Influence du rapport CH_4/O_2 sur les performances catalytiques de La-Ni-Cu-O: $T_c=800^\circ\text{C}$, $T_r=700^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$.

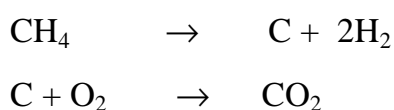
Catalyseur		Rapport CH_4/O_2	Conversion de CH_4 (%)	Reactivité% CO	(sélectivité%) CO_2	Coke (%)
La-Ni-Cu-O	Ni/Cu=0.9/0.1	1.5	77.7	55.2(75.6)	18.4(24.4)	2.1
		2	69.9	59.2(100)	0(0)	10.7
		2.5	66.1	45.4(100)	0(0)	20.7
		3	63.4	35.2(100)	0(0)	27.2
		3.5	60.9	26.8(85.6)	4.5(14.4)	38.7
		5	60.5	25.2(100)	0(0)	35.2

Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit:

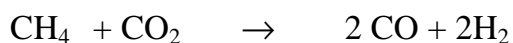
➤ la conversion de CH_4 diminue quand le rapport CH_4/O_2 augmente. Elle varie entre 60 et 78 %. Ce résultat n'est pas en accord avec ceux décrits dans la littérature sur les catalyseurs de structure pérovskite ABO_3 . Par ailleurs, il ne va pas le sens des travaux, réalisés dans notre laboratoire, sur l'oxydation ménagée du méthane en présence du catalyseur $\text{Ni}/\text{Sm}_2\text{O}_3$. En effet pour le catalyseur $\text{Ni}/\text{Sm}_2\text{O}_3$, il a été observé une augmentation de la conversion de CH_4 avec le rapport CH_4/O_2 [14]. L'augmentation de la conversion de CH_4 avec le rapport CH_4/O_2 , nous l'avons interprétée, en accord avec la littérature, par une augmentation des espèces métalliques formées par une réduction in situ du catalyseur par l'hydrocarbure au cours du test catalytique. Nous rappelons que la phase métallique a été suggérée comme étant la phase active dans l'oxydation ménagée du méthane. Sur notre catalyseur biphasé $\text{LaNiO}_3 + \text{La}_2\text{CuO}_4$ ($\text{Ni}/\text{Cu} = 0.9/0.1$), la diminution de la conversion de CH_4 observée quand le rapport CH_4/O_2 augmente pourrait être due à un empoisonnement de la surface du solide par le coke dont la formation augmente avec le rapport (Tableau IV-12).

➤ la valeur du rapport CH_4/O_2 ($1.5 \leq \text{CH}_4/\text{O}_2 \leq 5$) a une faible influence sur la sélectivité du catalyseur. Excepté pour les rapports 1.5 et 3.5, pour tous les autres rapports la sélectivité en monoxyde de carbone est de 100%. Le rendement en CO varie entre 25 et 59% .

➤ Le pourcentage de coke, déposé à la surface du catalyseur, suit la même variation que le rapport CH_4/O_2 . Il décroît quand la pression partielle de O_2 croît dans le mélange réactionnel. Il est peut-être éliminé, au cours de la réaction, par combustion utilisant l'oxygène de surface. Cette combustion entraînerait la formation de CO_2 selon les séquences suivantes:



L'absence du dioxyde de carbone dans le mélange réactionnel, à la sortie du réacteur, pourrait s'expliquer par une réaction entre CH_4 et CO_2 (reforming sec du méthane) pour former le monoxyde de carbone et l'hydrogène selon la réaction:



La figure IV-17 Montre des variations, généralement, régulières des performances catalytiques du système $\text{LaNiO}_3 + \text{La}_2\text{CuO}_4$ en fonction du rapport CH_4/O_2 . Pour la sélectivité en CO, le minimum observé à $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3.5$ n'est pas expliqué et pourrait être un artefact.

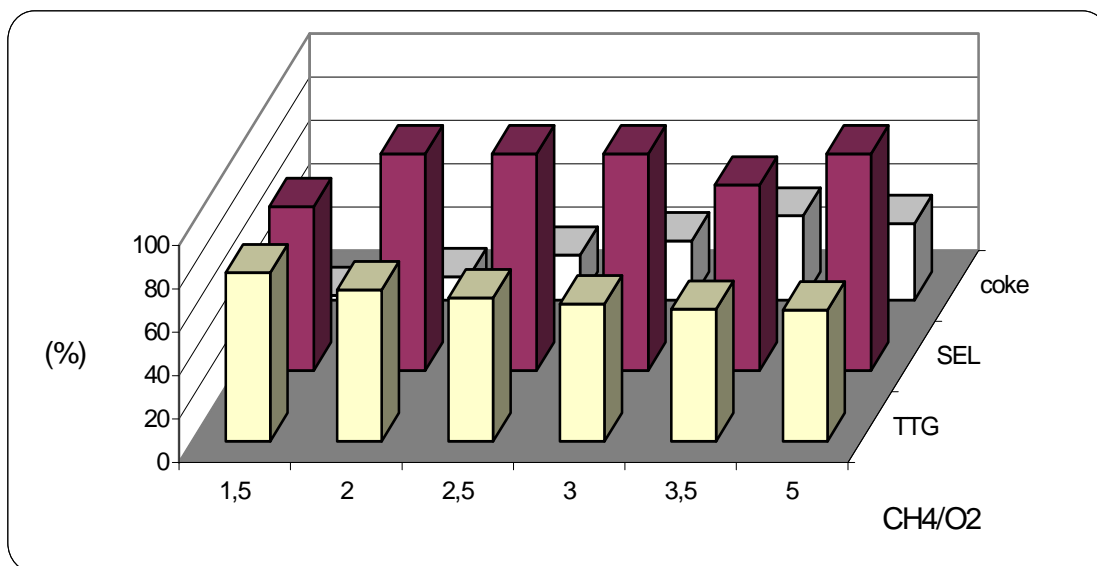


Figure IV-17 : Evolution de la conversion de CH_4 , de la sélectivité en CO, et du % coke en fonction du rapport CH_4/O_2 pour le catalyseur LaNi-Cu-O ($x=0.9/0.1$).
 $T_c=800^\circ\text{C}$, $T_r=700^\circ\text{C}$

II-5-2/ Effet de la température de réaction sur la réactivité:

L'étude de la réactivité de $\text{LaNiO}_3 + \text{La}_2\text{CuO}_4$ (Ni/Cu =0.9/0.1), en fonction de la température de réaction, a été effectuée dans le domaine de température 550-750°C avec un rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$. Ce rapport a conduit à une bonne conversion du méthane (70% environ) et exclusivement à la formation du monoxyde de carbone. Le tableau IV-13 résume les résultats de cette étude.

Tableau IV-13 : Influence de la température de réaction sur les performances catalytiques de La-Ni-Cu-O, Ni/Cu=9/1 : $T_c=800^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

<i>Catalyseur</i>	<i>Température de réaction</i>	<i>Conversion de CH4(%)</i>	<i>Reactivité% CO</i>	<i>(selectivité%) CO2</i>	<i>Coke (%)</i>	
<i>La-Ni-Cu-O</i>	<i>X=0.1</i>	550	8.8	0(0)	2.24(100)	2.2
		600	32.9	3(12.04)	22.1(87.9)	7.8
		650	62.8	32.4(77.5)	22.5(22.5)	7.9
		700	69.9	59.2(100)	0(0)	10.7
		750	83.8	57.7(81.5)	13.5(18.5)	12.6

➤ La conversion du méthane en gaz de synthèse augmente avec la température, elle passe de 9% à 84% dans le domaine de température étudié. Ce résultat prévisible, confirme les données de la littérature et en particulier celles observées sur les catalyseurs du type pérovskite LnCoO_3 (Ln = La, Pr, Nd, Sm and Gd) [2]. Quand la température de réaction augmente, la consommation d'oxygène devient complète ou presque complète, dans ces conditions l'atmosphère dans laquelle se trouve le catalyseur devient réductrice et favorise la formation de la phase métallique Ni^0 et Cu^0 . Les espèces Ni^0 catalysent la transformation du méthane en gaz de synthèse. Le rôle joué par Cu^0 , dans l'activation du méthane,

n'est pas encore définie, cependant il peut assister la réduction du nickel ($\text{Ni}^{\text{II}} \longrightarrow \text{Ni}^0$) en activant l'hydrogène formé au cours du test catalytique.

➤ La sélectivité en monoxyde de carbone augmente (de 0 à 81%), celle en dioxyde de carbone diminue (de 100 à 18%).

➤ La quantité de coke formé, au cours de la réaction, croît avec la température de réaction (de 2.2 à 12.6%).

BIBLIOGRAPHIE:

- 1- D. Dissanayake, M. P. Rsynek, K. C. C. Kharas, and J. H. Lunsford, *J. Catal.* 132 (1991) 117-127.
- 2- R. Logo, G. Bini, M. A. Pena, and J. L. G. Fierro, *Journal of Catalysis* 167 (1997) 198-209.
- 3- S. Shen, C. Li, and C. Yu, *Natural Gas Conversion V. Studies in Surface Science and Catalysis*, vol 119, (1998) 765.
- 4- J. R. Rostrup-Nielsen and J. H. B. Hanson, *J. Catal.* 144 (1993) 38.
- 5- H. Chea, J.W. Nam, and K.Y. Lee *J. Eng. Sci. & Tech., Koréa Univ.*, 32, 1 (1996)
- 6- T. Seiyama. *Catal. Rev-Sci. Eng.*, 34(4), 281-300 (1992).
- 7- P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, M. Fiticanti, *Applied Catalysis, B : Environmental* 24 (2000) 243-253.
- 8- Y. Teraoka, M. Yoshimatsu, N. Yamazoe and T. Seiyama, *Oxygen-adsorption properties and defect structure of perovskite-type oxides*, *Chem. Lett.*, 893 (1985).
- 9- N. Yamazoe, Y. Teraoka and T. Seiyama, *TPD and XPS study on thermal behaviour of adsorbed oxygen in La_{1-x}Sr_xCoO₃*, *Chem. Lett.*, 1767 (1985).
- 10- M. F. M. Zwenkels, S. G. Jaras, P. G. Menai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35(3) (1993) 319
- 11- M. F. M. Zwenkels, S. G. Jaras, P. G. Menai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35(3) (1993) 319
- 12- M. Stojanovic, R. G. Haverkamp, C. A. Mims, H. Moudallal, and A. J. Jacobson, *J. Catal.* 165 (1997) 324.
- 13- Choudhary *fuel* 78 (1998) 919-921
- 14- A. Djaidja, A. Barama, M.M. Bettahar, *J.Soc.Alger.Chim.*, 1999, 9(2),247-254..

CONCLUSION :

Ce travail a porté sur l'oxydation partielle du méthane par l'air sur deux séries de catalyseurs:

- catalyseurs La-M-O (M=Ni, Cu, Mn)
- catalyseurs La-Ni-M-O (M= Cu, Mn) et La-Sr-Ni-O

Les catalyseurs, de structure pérovskite, pérovskite mixte ou de structure du type K_2NiF_4 , ont été préparés par deux méthodes différentes (thermique et sol-gel), prétraînés dans le domaine de température 600-800°C, caractérisés par leurs surfaces spécifiques, DRX et IR et testés dans la réaction $CH_4 + O_2$.

1/ Les surfaces spécifiques sont généralement très faibles. Elles sont affectées par la durée du prétraitement, par la nature et la teneur de l'élément M, par la structure du catalyseur, mais dépendent très peu de la méthode de préparation. Elles diminuent quand la durée du prétraitement augmente et au cours du test catalytique. L'augmentation de la durée du prétraitement favorise la formation de la pérovskite.

2/La DRX, effectuée avant et après réaction sur quasiment l'ensemble des catalyseurs, a montré:

- pour les catalyseurs La-M-O, la formation de $LaMO_3$ (M=Ni, Mn) de structure pérovskite et La_2MO_4 (M=Ni, Cu) de structure type K_2NiF_4 . La pérovskite $LaCuO_3$, nécessitant des conditions de prétraitement très sévères (une pression de plusieurs atmosphères d'oxygène), ne se forme pas dans nos conditions de synthèse. La pérovskite $LaNiO_3$, traitée à une température supérieure à 900°C, se transforme en La_2NiO_4 thermiquement plus stable.
- pour les catalyseurs La-Ni-M-O, la formation de la pérovskite mixte $LaNi_{1-x}Mn_xO_3$ pour M=Mn mais celle d'un catalyseur biphasé $LaNiO_3 + La_2CuO_4$ pour M=Cu.
- la formation de la perovskite mixte $La_{1-x}Sr_xNiO_3$ par substitution partielle de La par Sr.

- la décomposition et la réduction des solides en La_2O_3 et M métallique pendant le test catalytique, à l'exception des solides à base de Mn pour lesquels la phase métallique Mn^0 n'est pas détectée. La structure pérovskite peut-être régénérée par une calcination sous air à 800°C ($\text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{Ni} + 3/2 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{LaNiO}_3$).

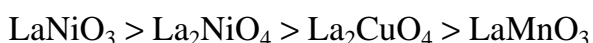
3/ Les analyses, par infra-rouge, confirment celles de la diffraction des rayons X. Elles indiquent la présence de deux bandes caractéristiques de la structure pérovskite dans la région spectrale $400\text{-}700\text{cm}^{-1}$. Les fréquences élevées sont attribuées à la vibration de la liaison Ni-O et les faibles fréquences à la vibration de la liaison Ni-O-La dans la structure LaNiO_3 . D'autres bandes, dans les domaines de fréquences $2370\text{-}2340\text{cm}^{-1}$ et $3600\text{-}3200\text{cm}^{-1}$, ont été observées. Elles sont liées à la présence respectivement des carbonates et des groupements OH (OH lié).

4/ les résultats de la réactivité montrent que l'oxydation du méthane conduit exclusivement au gaz de synthèse (CO , CO_2 , H_2). Les performances des catalyseurs (%conversion de CH_4 et %sélectivité en CO) dépendent des conditions de la réaction (température et rapport CH_4/O_2), des conditions de prétraitement, de la méthode de préparation et de la structure et la composition du catalyseur.

- L'activité vers la formation du gaz de synthèse est liée à la réductibilité du catalyseur. La phase métallique, formée au cours de la réaction, constitue la phase active dans la production du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$). Elle est favorisée par une atmosphère réactionnelle réductrice. Les sites non réduits catalysent la formation de CO_2 .

- Les meilleures performances sont obtenues sur les catalyseurs préparés par la méthode thermique.

- Pour les catalyseurs monophasés La-M-O, les solides à base de Ni sont plus actifs et plus sélectifs en CO que ceux contenant Cu ou Mn. L'activité catalytique varie comme suit:



- La faible sélectivité en monoxyde de carbone, des catalyseurs contenant le manganèse, pourrait être liée à leur faible réductibilité.
- Les catalyseurs biphasés, $\text{LaNiO}_3 + \text{La}_2\text{CuO}_4$ (à différents rapports théoriques Ni/Cu) présentent une bonne activité dans la production du gaz de synthèse. Des résultats très satisfaisants sont obtenus avec le rapport Ni/Cu=0.9/0.1. Une étude de la réaction en fonction du rapport CH_4/O_2 et de la température (pour Ni/Cu=0.9/0.1) a montré:

*une diminution de la conversion et une augmentation du dépôt de coke quand le rapport CH_4/O_2 augmente. La baisse d'activité est attribuée à l'empoisonnement des sites actifs par le coke. Les meilleures performances sont obtenues avec le rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$ (bonnes conversion et sélectivité et faible dépôt de coke).

*une augmentation de la conversion et de la sélectivité en CO avec la température. Ceci est attribué à une augmentation des espèces métalliques Ni° et/ou Cu° . Les espèces Ni° catalysent la transformation du méthane en gaz de synthèse. Le rôle, joué par Cu° dans l'activation du méthane, n'est pas encore défini, cependant il peut assister la réduction du nickel ($\text{Ni}^{\text{II}} \longrightarrow \text{Ni}^\circ$) en activant l'hydrogène formé.

- La substitution partielle du Lanthane par le Strontium dégrade les performances du catalyseur. Elle entraîne une diminution de la conversion de CH_4 et favorise la combustion au détriment de l'oxydation partielle.