

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène**

**Faculté de Chimie**



**THESE**

Présentée pour l'obtention du **grade de DOCTEUR EN SCIENCES**

**En: CHIMIE**

**Spécialité : Chimie Organique Appliquée**

Mme : DJEBARRI Baya

**Sujet**

**Etude de l'influence de la nature du support de type oxydes et double lamellaire sur les performances catalytiques de la réaction de reformage sec du méthane**

**Soutenue publiquement le 04 juin 2016, devant le jury composé de :**

|                            |                   |                      |                            |
|----------------------------|-------------------|----------------------|----------------------------|
| <b>Mme C. RABIA</b>        | <b>Professeur</b> | <b>à l'UST.H.B</b>   | <b>Président</b>           |
| <b>Mme D. HALLICHE</b>     | <b>Professeur</b> | <b>à l'U.S.T.H.B</b> | <b>Directrice de Thèse</b> |
| <b>M. Y. FOUJIL CHERIF</b> | <b>Professeur</b> | <b>à l'U.S.T.H.B</b> | <b>Examineur</b>           |
| <b>M. N. BEZZI</b>         | <b>Professeur</b> | <b>à l'U.A.M.B</b>   | <b>Examineur</b>           |
| <b>M. B. HAMADA</b>        | <b>Professeur</b> | <b>à l'U.M.B.B</b>   | <b>Examineur</b>           |
| <b>M. S. TEZKRATT</b>      | <b>MCA</b>        | <b>à l'U.M.M.T.O</b> | <b>Examineur</b>           |

## *REMERCIEMENT*

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel (Faculté de Chimie) de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumediene dirigé par M<sup>me</sup> **C. Rabia**, en collaboration avec le laboratoire des sciences des matériaux inorganique de l'université de Séville dirigé par M<sup>r</sup> **A. Caballero** dans le cadre d'un programme de coopération inter-universitaire Algéro-espagnol.

J'exprime ma profonde gratitude à Madame **D. Halliche**, Professeur à USTHB, qui m'a dirigée tout au long de ces années de recherche. Je tiens à lui présenter ma plus grande estime, je la remercie pour ses qualités humaines, son encouragement et son apport scientifique. Son oeil critique m'a été très précieux pour structurer ce manuscrit, sa disponibilité permanente et ses discussions enrichissantes, son enthousiasme et son expérience sont pour une grande part dans l'aboutissement de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **J. P. Holgado**, Directeur de recherches au laboratoire des sciences des matériaux inorganique de Séville (Espagne). Ses compétences scientifiques et ses qualités de chercheur ont permis d'orienter ce travail de la manière la plus judicieuse.

Je tiens à remercier vivement Madame **C. Rabia**, Professeur à la Faculté de Chimie de l'USTHB, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance de thèse de doctorat.

Que Monsieur **N. Bezzi**, Professeur à l'université Abderahmane Mira trouve ici l'expression de mon respect et de ma reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie également Monsieur **S. Tezkraat**, Maître de Conférences et directeur de laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, de s'intéresser à mon travail et d'accepter de participer à ce jury.

Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur **B. Hamada**, Professeur à l'université de Boumerdes, qui a bien voulu accepter de juger ce travail et de se soustraire à ses nombreuses activités pour prendre part à ce jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **Y. Foudil Cherif**, Professeur à USTHB, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail et de participer au jury.

Je remercie tout particulièrement Madame **F. Bali** Maître de Conférences à USTHB. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour son soutien assidu et ses qualités de chercheur. Je lui suis gré de m'avoir fait bénéficier de ses conseils.

Mes remerciements vont également à Monsieur **A. Caballero**, Monsieur **V. M. Ganzalez** et Madame **F. Ternero**, pour leur aide qu'ils m'ont apporté pendant tout mon séjour au laboratoire de Chimie des matériaux inorganique à Séville (Espagne).

Je ne saurais oublier de remercier toutes les personnes du LCGN (USTHB), pour leur amitié et leur disponibilité et je tiens à exprimer ma sympathie à tous mes collègues et amis de de l'université M'hammed Bouggara de Boumerdes et mes amis des universités, Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et Abderhmane Mira de Bejaia.

Mon plus grand merci revient naturellement à ma famille, et plus particulièrement à mes parents, à mes frères et sœurs qui m'ont toujours soutenu dans mes choix. En partie, c'est à eux que je dois la réussite de ces années d'études. Enfin toutes mes pensées vont à mon mari qui m'a toujours soutenu et à nos trois enfants, à qui je dédie cette thèse de doctorat.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

# SOMMAIRE

## SOMMAIRE

|   |          |
|---|----------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>                                 | <b>1</b> |
| <b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>                         |          |
| <b>PREMIERE PARTIE : LES HYDROTALCITES</b>                        |          |
| INTRODUCTION.....   | 4        |
| I. Structure et composition des hydrotalcites.....                | 4        |
| I. 1. Nature des feuillets.....                                   | 6        |
| I.2. Espace inter-feuillet.....                                   | 6        |
| II. METHODES DE PREPARATION .....                                 | 7        |
| II.1. Coprécipitation.....  | 7        |
| II.2. Méthode d'échange anionique.....                            | 8        |
| a. L'affinité pour l'anion entrant .....                          | 8        |
| b. La composition chimique des feuillets.....                     | 8        |
| c. La température.....  | 9        |
| II.3. Reconstruction à partir d'oxydes.....                       | 9        |
| II.4. Méthode sol-gel.....  | 9        |
| III. APPLICATIONS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES.....         | 9        |
| III.1. Applications en catalyse .....                             | 10       |
| III.2. Applications en échange anionique et/ou adsorption.....    | 11       |
| III.3. Bio-applications.....                                      | 12       |
| III.3.1. Applications en médecine .....                           | 12       |
| <b>DEUXIEME PARTIE : GAZ NATUREL</b>                              |          |
| I. INTRODUCTION.....  | 13       |
| I.1. Pollution et sources d'énergie.....                          | 13       |
| II. GAZ NATUREL.....  | 14       |
| II.1. Réserves et consommation.....                               | 14       |
| II.2. Valorisation du gaz naturel.....                            | 16       |
| II.2. 1. Les différentes voies de transformations du méthane..... | 16       |
| II.2.2. Production du Gaz de synthèse.....                        | 17       |

|   |    |
|---|----|
| II.2. 3. Applications du gaz de synthèse.....   | 17 |
| III. REFORMAGE SEC DU METHANE.....  | 18 |
| III.1. Catalyseurs de reformage sec du méthane .....  | 18 |
| III. 1.1. Les catalyseurs usuels.....   | 18 |
| III. 1.2. Nature du métal.....  | 18 |
| III. 1.3. Influence du support.....   | 19 |
| III.2. Désactivation des catalyseurs.....   | 21 |
| III.3. Avantage de l'utilisation des structures bien définies dans les réactions de reformage sec du méthane..... | 22 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....  | 24 |

## **Chapitre II : Préparation et Caractérisation des Catalyseurs**

|   |    |
|---|----|
| I. INTRODUCTION.....  | 30 |
| II. DESCRIPTION DES DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE.....   | 31 |
| II.1. Méthode de coprécipitation.....   | 32 |
| II.2. Méthode de coprécipitation en présence de l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA).....         | 33 |
| II.3. Méthode de l'imprégnation sèche.....  | 34 |
| III. CARACTERISATION DES CATALYSEURS.....   | 35 |
| III. 1. ANALYSE CHIMIQUE .....  | 36 |
| III. 2. ANALYSE TEXTURALE.....  | 36 |
| III. 2. 1. Effet de la nature du cation $M^{2+}$ et $M^{3+}$ sur la texture des solides de la série 1.....  | 37 |
| III. 2. 2. Etude de l'effet de la teneur en cérium sur la texture des solides de la série 2.....            | 41 |
| III. 2.3. Effet de la méthode de préparation sur la texture des solides de la série 3.....                  | 44 |
| III. 3. ANALYSE STRUCTURALE DES CATALYSEURS PAR DRX.....  | 46 |
| III. 3.1. Effet de la nature du cation $M^{2+}$ et $M^{3+}$ sur la structure des solides de la série 1..... | 46 |
| III. 3. 2. Effet de la teneur en cérium sur la structure des solides de la série 2.....                     | 50 |
| III. 3. 3. Effet de la méthode de préparation sur la structure des solides                                  |    |

|  |    |
|--|----|
| de la série 3.....   | 53 |
| III.4. ETUDE DE LA REDUCTIBILITE DES CATALYSEURS PAR REDUCTION<br>A TEMPERATURE PROGRAMMEE (RTP).....                            | 57 |
| III.4. 1. Effet de la nature du cation $M^{2+}$ et $M^{3+}$ sur la réductibilité des solides<br>de la série 1.....               | 57 |
| III. 4. 2. Effet de la teneur en cérium sur la réductibilité des solides de<br>la série 2.....                                   | 59 |
| III. 4. 3. Effet de la méthode de préparation sur la réductibilité des solides de<br>la série 3.....                             | 61 |
| III. 5. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FTIR).....   | 63 |
| III.5.1.Effet de la nature du cation $M^{2+}$ et de $M^{3+}$ sur les spectres (FTIR)<br>des solides de la série 1.....           | 63 |
| III.5. 2. Effet de la teneur en cérium sur les spectres (FTIR) des solides de<br>la série 2.....                                 | 65 |
| III. 5. 3. Effet de la méthode de préparation sur les spectres (FTIR)<br>des solides de la série 3.....                          | 67 |
| III.6. ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DES CATALYSEURS PAR<br>MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....                             | 68 |
| III.6.1.Effet de la nature du cation $M^{2+}$ et $M^{3+}$ sur la morphologie<br>des solides de la série 1.....                   | 68 |
| III.6.2. Effet de la teneur en cérium sur la morphologie des solides<br>de la série 2.....                                       | 70 |
| III.6.3. Effet de la méthode de préparation sur la morphologie des solides<br>de la série 3.....                                 | 70 |
| IV. CARACTERISATION DES CATALYSEURS REDUITS A 750°C.....   | 71 |
| IV. 1. CARACTERISATION DES CATALYSEURS REDUITS PAR<br>MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....                             | 73 |
| IV. 1. 1. Effet de la nature du cation $M^{2+}$ et $M^{3+}$ sur la morphologie<br>des solides de la série 1 réduits à 750°C..... | 73 |
| IV.1.2. Effet de la teneur en cérium sur la morphologie des solides de la<br>série 2 réduits à 750°C.....                        | 73 |

|  |     |
|--|-----|
| IV.1.3. Effet de la méthode de préparation sur la morphologie des solides<br>de la série 3 réduits à 750°C.....                                      | 74  |
| IV. 2. ANALYSE STRUCTURALE ET TEXTURALE DES CATALYSEURS<br>REDUITS PAR DRX ET BET.....   | 74  |
| IV.2.1. Effet de la nature du cation $M^{2+}$ et $M^{3+}$ sur la structure et les surfaces<br>spécifiques des catalyseurs de la série 1 réduits..... | 74  |
| IV.2.2. Effet de la teneur en cérium sur la structure et les surfaces spécifiques<br>des catalyseurs de la série 2 réduits .....                     | 76  |
| IV.2. 3. Effet de la méthode de préparation sur la structure des catalyseurs<br>de la série 3 réduits.....   | 77  |
| V. CONCLUSION .....  | 79  |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....   | 81  |
| <b>Chapitre III: Réactivité Catalytique</b>  |     |
| I.INTRODUCTION.....  | 84  |
| II. GENERALITE SUR LE REFORMAGE SEC DU METHANE.....  | 85  |
| III. MISE EN OUVRE DU TEST CATALYTIQUE.....  | 86  |
| IV. EVOLUTION DE LA REACTION AU COURS DU TEMPS.....  | 87  |
| IV.1. Introduction.....  | 87  |
| IV. 2. Résultats et discussions.....   | 87  |
| IV.2.1. Etude des solides de la série 1.....   | 87  |
| IV. 2. 2. Etude des solides de la série 2.....   | 92  |
| IV.2.3. Etude des solides de la série 3.....   | 95  |
| IV. 3.Conclusion.....  | 99  |
| V. ETUDE DE L'EFFET DE PRETRAITEMENT.....  | 100 |
| V.1. Introduction.....   | 100 |
| V. 2. Résultats et discussions.....  | 100 |
| V.2. 1.Etude des solides de la série 1.....  | 100 |
| V. 2. 2. Etude des solides de la série 2.....  | 103 |
| V. 2. 3. Etude des solides de la série 3.....  | 106 |
|  | 109 |

|  |     |
|--|-----|
| V.2. Conclusion.....   |     |
| VI. ETUDE DE L’EFFECT DE LA TEMPERATURE DE REACTION.....                                       | 110 |
| VI.1. Introduction.....  | 110 |
| VI. 2. Résultats et discussions.....   | 110 |
| VI. 2.1. Etude des solides de la série 1.....  | 110 |
| VI. 2. 2. Etude des solides de la série 2.....   | 115 |
| V. 2. 3. Etude des solides de la série 3.....  | 118 |
| VI. 3. Conclusion.....   | 122 |
| VII. TEST DE STABILITE DU SOLIDE NiMgAl-HTc.....   | 123 |
| VII.1. Introduction.....   | 123 |
| VII.1.1. Frittage.....   | 123 |
| VII.1.2. Dépôt de carbone.....   | 123 |
| VII.2. Mise en œuvre du test catalytique .....   | 124 |
| VII.2. Résultats et discussions .....  | 124 |
| VIII. CARACTERISATION DES CATALYSEURS APRES REACTION.....                                      | 126 |
| VIII.1. ANALYSE DRX.....   | 126 |
| VIII. 1. 1. Evolution de la structure des solides de la série 1 après test catalytique.....    | 126 |
| VIII. 1. 2. Evolution de la structure des solides de la série 2 après test catalytique.....    | 127 |
| VIII.1.3. Evolution de la structure des solides de la série 3 après test catalytique.....      | 128 |
| VIII.2. ANALYSE MEB.....   | 130 |
| VIII. 2. 1. Evolution de la morphologie des solides de la série 1 après test catalytiques..... | 130 |
| VIII.2.2. Evolution de la morphologie des solides de la série2.....                            | 130 |
| VIII.2.3. Evolution de la morphologie des solides de la série3.....                            | 131 |
| Conclusion.....  | 132 |
| IX. CONCLUSION.....  | 133 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....   | 136 |
| CONCLUSION GENERALE.....   | 138 |
| ANNEXES.....   | 144 |

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

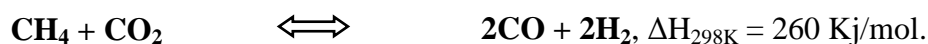
### INTRODUCTION GENERALE

La lutte contre la pollution atmosphérique, engendrée par des émissions de polluants de diverses sources, est l'une des principales préoccupations de la communauté internationale. La croissance démographique, enregistrée un peu partout dans le monde, s'est accompagnée d'une urbanisation intensive provoquant une augmentation des activités humaines et industrielles et une intensification des trafics urbains en particulier le transport automobile. Cette tendance à la concentration des populations dans les grandes agglomérations implique une augmentation de la consommation d'énergie. La production d'énergie, nécessaire aux besoins des populations, contribue au renforcement de l'effet de serre (émissions de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) et aux précipitations acides (émissions de SO<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub>) provoquant ainsi de sérieux problèmes écologiques dont l'impact en matière de santé publique devient de plus en plus préoccupant.

Ainsi, le développement de solutions alternatives, orientées vers le développement durable et s'appuyant sur la prévention de la pollution à la source, peut se réaliser à travers la transformation de certains composés polluants tels que CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, en produits valorisables. Parmi ces solutions, on peut citer le reformage du méthane.

La transformation du méthane en gaz de synthèse (CO + H<sub>2</sub>) ou en hydrogène (énergie renouvelable et propre) est la principale voie de valorisation du méthane. Elle constitue une étape pour la fabrication industrielle du méthanol, des alcools supérieurs et d'autres produits liquides issus de la pétrochimie. Les réactions d'activation catalytique du méthane en gaz de synthèse peuvent se faire en présence d'eau, d'oxygène ou de dioxyde de carbone.

Le reformage du méthane, utilisant CO<sub>2</sub> comme agent oxydant est :



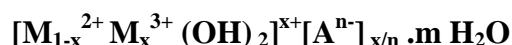
Ce procédé, bien qu'endothermique, suscite un intérêt particulier car il consomme deux gaz à effet de serre tels que CH<sub>4</sub> et particulièrement CO<sub>2</sub>. Le domaine de température, dans lequel cette réaction est thermodynamiquement favorisée, se situe au dessus de 640°C ( $\Delta G^\circ_{25^\circ\text{C}} = +173 \text{ KJ/mol}$  et  $\Delta G^\circ_{800^\circ\text{C}} = -44 \text{ kJ/mol}$ ). Le procédé a l'avantage de générer un mélange gazeux avec un rapport molaire H<sub>2</sub>/CO = 1 utilisable dans de nombreuses applications.

La littérature rapporte une grande variété de catalyseurs testée dans cette réaction. Des résultats intéressants ont été obtenus avec des composés à base de métaux nobles, mais leur

coût élevé empêche leur utilisation à grande échelle. Ainsi, plusieurs études ont été consacrées à la synthèse d'un matériau de faible coût, actif, stable et résistant au dépôt de coke. Les composés à base de métaux de transition, sont des candidats potentiellement intéressants. Parmi ces catalyseurs, ceux à base de nickel semblent les plus performants.

Le principal objectif de ce travail est de développer un catalyseur à base de nickel efficace, fonctionnant à des températures les plus basses possibles afin d'éviter la cokéfaction des solides. Par ailleurs, comme la dispersion de la phase active dans le catalyseur est un paramètre important dans l'acte catalytique, l'insertion du nickel dans une structure bien définie telle que les hydrotalcites, conduit à une très bonne dispersion de la phase active, à une bonne stabilité des catalyseurs et à de bonnes performances catalytiques. Il a aussi été souvent rapporté que le cérium ajouté comme agent dopant dans ces catalyseurs permet de réduire le dépôt de coke dans ce type de catalyseurs.

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), également connus sous le nom d'argiles anioniques ou hydrotalcites sont de très bons candidats pour de nombreuses applications en catalyse. Ces matériaux suscitent un intérêt tout particulier pour leurs propriétés physico-chimiques diverses, telles que leur nature acido-basique, leurs propriétés redox ainsi que des surfaces spécifiques relativement importantes. Leurs formule générale est :



Ces matériaux présentent une structure lamellaire formée d'un empilement de feuillets contenant des cations bi- et trivalents ( $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+}$ ) et d'un espace inter lamellaire contenant des anions mobiles et interchangeables ( $[A^{n-}]_{x/n} \cdot m H_2O$ ).

Ces composés peuvent être obtenus avec des compositions diverses, en effet, il est possible d'utiliser une large gamme de cations bivalents ( $M^{2+} = Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, \dots$ ) et trivalents ( $M^{3+} = Al^{3+}, La^{3+}$  ou  $Ce^{3+} \dots$ ) et de modifier la composition chimique de l'espace inter-feuillet, permettant de ce fait d'influencer directement la nature acido-basique et redox du solide selon le type d'application catalytique prévue.

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre présente étude qui a pour objectif d'incorporer le nickel dans une structure hydrotalcite afin d'obtenir un catalyseur efficace en reformage sec du méthane. Divers paramètres en vue d'obtenir un catalyseur actif et sélectif pour cette réaction ont été examinés:

- ✓ effet de la nature des cations  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$
- ✓ effet de la teneur en cérium introduite

### ✓ effet de la méthode de préparation

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique où il sera question de rappels concernant les matériaux de type hydrotalcites dans un premier temps et un aperçu sur les données de la littérature relatives au gaz naturel, son utilisation et sa transformation dans un second temps. Il sera donné quelques aspects sur les systèmes catalytiques utilisés dans le cas de la réaction de reformage sec du méthane.
- Dans le deuxième chapitre, nous exposerons les méthodes de mise au point des catalyseurs ainsi que les résultats de leurs caractérisations par différentes techniques physico-chimiques.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la réactivité des différents systèmes catalytiques en reformage sec du méthane. Les performances catalytiques observées sont corrélées aux caractéristiques physico-chimiques des échantillons telles que la position, la nature et la dispersion de l'espèce active. L'influence des différents paramètres de préparation, de prétraitement et de réaction, sur l'activité catalytique et la stabilité des solides a été examinée. Les résultats de caractérisation après test catalytique ont permis de suivre l'évolution de la structure des solides.
- Une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail, suivie de proposition de perspectives à donner à ce travail.
- En annexe, seront décrites les différentes techniques de caractérisations et les conditions expérimentales utilisées dans les tests catalytiques.

CHAPITRE I  
ETUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE

**INTRODUCTION**

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) appartiennent à la grande famille des argiles anioniques dont le premier prototype a été découvert en 1842 par le suédois Hochstetter sous la forme d'un minéral Mg/Al qui est une poudre blanche semblable au talc d'où le nom d'hydrotalcite donné à cet HDL. Plus tard, plusieurs travaux sur ces minéraux ont été rapportés par plusieurs autres minéralogistes: Kurnakov et Chernykh 1926 [1]; Aminoff et Broomé 1930 [2]; Read et Dixon 1933 [3]; Frondel 1941[4]. Ce n'est que vers la fin des années soixante que l'intérêt de la communauté scientifique s'est intensifié pour les hydrotalcites dont la particularité est due à leur forte flexibilité. Leurs caractéristiques diverses telles que la grande variété de composition, de structure et de morphologie, la forte capacité d'échange anionique, les propriétés électrochimiques, magnétiques et catalytiques sont mises à profit dans de nombreux domaines d'applications et en particulier dans les domaines de l'adsorption et de la catalyse [5].

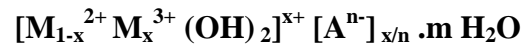
Dans la première partie de ce chapitre, nous allons donner un aperçu sur la structure, la composition, les méthodes de préparation, les propriétés et l'usage en catalyse des hydroxydes doubles lamellaires.

**PREMIERE PARTIE****LES HYDROTALCITES****I. STRUCTURE ET COMPOSITION DES HYDROTALCITES**

La structure des hydrotalcites découle de celle de la brucite,  $Mg(OH)_2$ . La structure de la brucite correspond à une superposition de feuillets plans d'octaèdres  $Mg(OH)_6$  dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène. Les octaèdres sont liés entre eux par leurs arêtes et chaque ion hydroxyle est partagé entre trois octaèdres [6].

Dans les hydrotalcites, la substitution partielle des cations divalents par des cations trivalents induit un excès de charge positive du feuillet. L'électro-neutralité est assurée par la présence d'espèces anioniques hydratées dans l'espace inter-lamellaire. La cohésion structurale de l'ensemble est assurée, d'une part, par des interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions, et d'autre part, par des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau, les anions inter-lamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

La **figure 1** représente un schéma de la structure des hydrotalcites. La formule chimique générale de cette structure est :

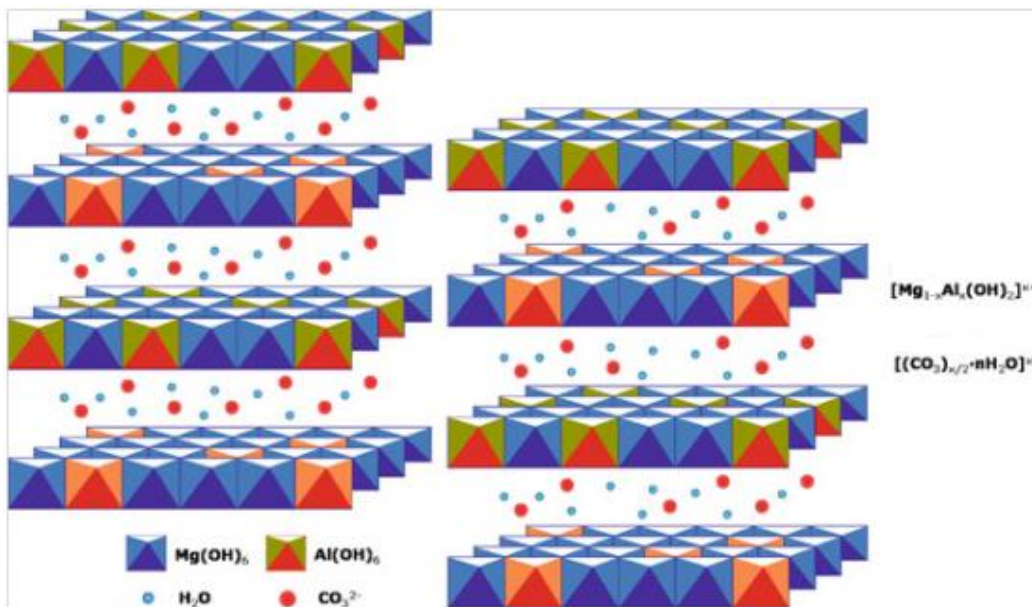


Où:

$M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ : Cations divalents et trivalents situés dans les emplacements octaédriques dans les couches hydroxylées.

$X$  : Le rapport molaire ( $n(M^{3+})/n(M^{2+}+M^{3+})$ ).

$A^{n-}$  : Anion échangeable de la couche inter lamellaire.



**Figure 1** : Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire

Il existe deux types de symétries pour les hydrotalcites:

- a) Hexagonale avec une périodicité de deux feuillets.
- b) Rhomboédrique avec une périodicité de trois feuillets.

Dans le **tableau 1**, nous avons recensé quelques minéraux lamellaires naturels de type HDL avec leurs dénominations, leurs compositions et leurs symétries, comme rapporté dans la littérature [7].

**Tableau 1:** Minéraux lamellaires naturels de type hydroxyde double lamellaire.

| Nom           | Composition chimique                                       | Symétrie      |
|---------------|--|---------------|
| Hydrotalcite  | $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$                        | Rhomboédrique |
| Manasseite    | $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$                        | Hexagonale    |
| Pyroaurite    | $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4,5H_2O$                      | Rhomboédrique |
| Sjögrenite    | $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4,5H_2O$                      | Hexagonale    |
| Stichtite     | $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$                        | Rhomboédrique |
| Barbertonite  | $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$                        | Hexagonale    |
| Takovite      | $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3, OH \cdot 4H_2O$                    | Rhomboédrique |
| Reevesite     | $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$                        | Rhomboédrique |
| Desautelsite  | $Mg_6Mn_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$                        | Rhomboédrique |
| Motukoreaite  | $NaMg_{19}Al_{12}(CO_3)_6,5(SO_4)_4(OH)_{54} \cdot 28H_2O$ | Rhomboédrique |
| Wermlandite   | $Mg_7AlFe(OH)_{18}Ca(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$                 | Hexagonale    |
| Meixnerite    | $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$                            | Rhomboédrique |
| Coalingite    | $Mg_{10}Fe_2CO_3(OH)_{24} \cdot 2H_2O$                     | Rhomboédrique |
| Hydrocalumite | $Ca_2Al(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$                               | Rhomboédrique |

### I. 1. Nature des feuillets

Les cations  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$  pouvant se combiner pour former des feuillets de type brucite doivent posséder un rayon ionique proche de celui de  $Mg^{2+}$  ( $r = 0,66 \text{ \AA}$ ). Cependant, le réseau de la structure hydrotalcite peut s'accommoder avec d'autres cations de rayon ionique compris entre 0,5 et 0,8  $\text{\AA}$  tels que :

Métaux divalents :  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ .....

Métaux trivalents :  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ .....

### I.2. Espace inter-feuillet

L'espace inter-feuillet n'est pas un domaine très ordonné, les anions sont mobiles dans ce domaine et faiblement liés à la structure, l'interaction étant de type électrostatique. La nature des ions de compensation n'influence pas la structure des feuillets. A priori, il n'existe aucune limitation dans l'intercalation des anions, cependant il faudrait que ces derniers soient stables dans les conditions opératoires de l'insertion et qu'ils aient la taille adéquate pour dépasser les problèmes dus à d'éventuelles contraintes stériques ou géométriques.

Selon les données de la littérature, de nombreuses espèces anioniques ont pu être intercalées dans le domaine inter lamellaire de la structure d'hydrotalcite [7, 8].

- Anions simples:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  .....
- Halocomplexes :  $(\text{NiCl}_4)^-$ ,  $(\text{CoCl}_4)^-$ ,  $(\text{IrCl}_6)^{2-}$  .....
- Cyanocomplexes :  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  .....
- Oxocomplexes :  $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{4-}$  .....
- Oxométallates : chromate, vanadate, molybdate.....
- Hétéropolyoxométallates :  $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ ,  $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$  .....
- Anions organiques ou polymères : acides adipiques, oxaliques, maloniques, ou acrylates et polyacrylates, sulfonates.....

Dans les structures d'hydrotalcites, il existe deux types d'interactions, les interactions entre les composants des feuillets et les interactions entre les feuillets et les espèces interlamellaires. Les premières sont beaucoup plus fortes que les secondes, ce qui justifie les propriétés d'échanges anioniques de ces systèmes.

## II. METHODES DE PREPARATION

Les méthodes de synthèse usuelles conçues pour la synthèse du matériau hydroxyde double lamellaire sont au nombre de trois. Les deux méthodes les plus utilisées sont la coprécipitation directe et l'échange anionique. La troisième méthode de synthèse dite de reconstruction est moins courante. Il existe d'autres méthodes comme, la synthèse par voie électrochimique et la synthèse sol-gel [9 -11].

### II.1. Coprécipitation

La coprécipitation méthode de synthèse la plus utilisée elle permet d'obtenir des hydroxydes doubles lamellaires avec une grande variété de cations et d'anions dans les feuillets et les inter-feuillets [12]. Elle consiste à mettre en présence d'une base, des cations (divalents et trivalents) et des anions. Les cations divalents et trivalents proviennent de sels métalliques (chlorure ou nitrates) car ceux-ci s'incorporent peu dans l'espace inter-feuillets, à l'inverse d'anions divalents comme les ions carbonates. Les ions carbonates sont ajoutés à la solution où ils peuvent être apportés involontairement par  $\text{CO}_2$  de l'air. En fait, il est nécessaire de travailler sous atmosphère inerte si on veut synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires sans ions carbonates dans les espaces inter-feuillets.

La coprécipitation consiste donc en une condensation en solution d'unités octaédriques  $\text{M}(\text{OH})_6$  qui conduit à la formation de feuillets brucitiques de distribution uniforme avec une

incorporation progressive d'anions solvatés [13]. Après coprécipitation, un traitement thermique est souvent effectué afin d'augmenter le rendement de précipitation.

## II.2. Méthode d'échange anionique

La méthode d'échange anionique est la seule voie de synthèse possible lorsque l'hydroxyde double lamellaire ne peut pas être formé directement.

C'est le cas par exemple lorsqu'il y a réaction entre un des cations métalliques et l'anion à intercaler. Cette méthode consiste à former dans une première étape un hydroxyde double lamellaire avec les cations métalliques du composé final et un anion présentant une faible affinité pour l'intercalation.

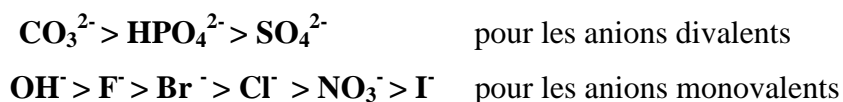
La seconde étape correspond à l'échange anionique entre l'anion intercalé dans la première étape et l'anion intercalé dans le composé final.

Les facteurs ayant une influence sur l'échange anionique sont les suivants :

### a. L'affinité pour l'anion entrant

L'affinité augmente avec la densité de charge de l'anion entrant, c'est à dire avec une augmentation de la charge de l'anion et une diminution de son rayon ionique.

L'affinité diminue ainsi dans l'ordre:



Les positions dans le classement des ions nitrates et des ions chlorures justifient le fait qu'ils sont habituellement employés comme anions sortants et comme contre-ions des sels métalliques utilisés pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires [14-17].

### b. La composition chimique des feuillets

La composition chimique des feuillets de l'hydroxyde double lamellaire a un effet direct sur la densité de charge des feuillets et sur leur état d'hydratation, affectant de ce fait le procédé d'échange ionique.

### c. La température

En général, une augmentation de la température du milieu favorise l'échange anionique mais celle-ci doit rester modérée pour conserver l'intégrité structurale de l'hydroxyde double lamellaire [18].

### II.3. Reconstruction à partir d'oxydes << effet mémoire>>

Après calcination d'une hydrotalcite aux basses températures. Il est possible de restaurer la structure de celle-ci par simple réhydratation. On parle alors de **l'effet mémoire** des hydrotalcites. Il s'agirait d'une reconstruction de la structure double lamellaire [19].

La méthode de reconstruction à partir d'oxydes consiste à effectuer un traitement thermique d'un hydroxyde double lamellaire à des basses températures pour obtenir les oxydes mixtes correspondants. Ces oxydes sont ensuite mis au contact d'une solution contenant un nouvel anion en absence d'ions carbonates. Ce contact conduit à la formation d'un hydroxyde double lamellaire, avec le nouvel anion intercalé dans les inter-feuillets [19- 21].

L'inconvénient de cette méthode réside dans la difficulté à obtenir une reconstruction complète des oxydes mixtes intermédiaires en hydroxyde double lamellaire.

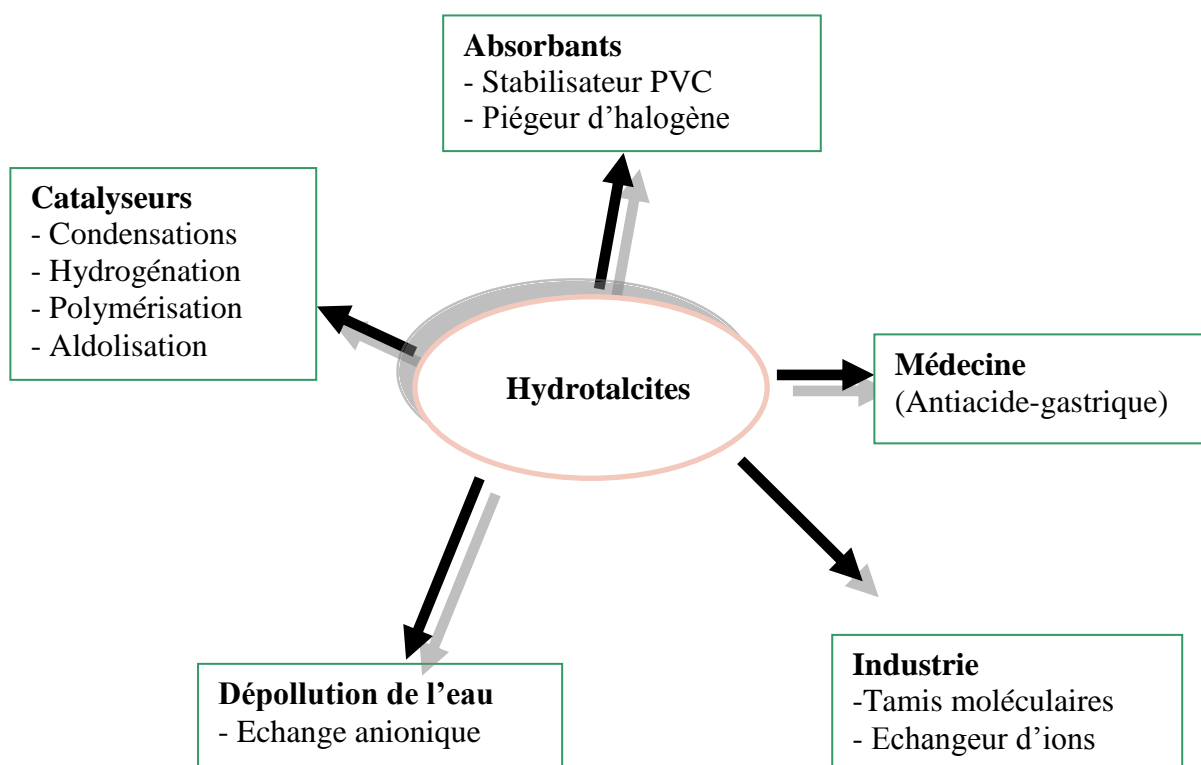
### II.4. Méthode sol-gel

Le principe de la méthode sol-gel consiste à préparer un gel (solide riche en liquide retenu dans sa masse) où la phase solide est constituée par un réseau polymérique tridimensionnel. Ce réseau résulte de l'hydrolyse contrôlée suivie de la condensation de précurseurs organiques d'éléments métalliques dissous dans un solvant. Les réactifs sont généralement des alcoxydes ou des carboxylates dissous dans le solvant organique correspondant. Le gel obtenu peut être directement calciné ou séché lentement pour former un solide. Cette méthode possède un certain nombre d'inconvénients tels que, la complexité à maîtriser tous les paramètres liés à la préparation et le coût élevé des alcoxydes ou des carboxylates. Valente et al. [22] ont synthétisé une série d'hydrotalcites de MgAl avec de l'éthanol, le 2-propanol, et le 1-butanol comme dissolvants par le procédé sol-gel.

## III. APPLICATIONS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

La **figure 2** résume les différents domaines d'applications des hydrotalcites, dont le domaine de la catalyse. Ces systèmes à fonctionnalités multiples ayant des propriétés

adsorbantes et des surfaces spécifiques relativement élevées, sont largement utilisés comme catalyseurs ou supports de catalyseurs. Associant les propriétés acido-basiques et redox, ils sont actifs dans de nombreux types de réactions (hydrogénation, polymérisation, oxydation..) sous la forme lamellaire ou sous la forme oxyde mixte obtenu après traitement thermique.



**Figure 2** : Domaines d'applications des hydrotalcites

### III.1. Applications en catalyse

#### A/ Pourquoi les hydroxydes doubles lamellaires sont-ils utilisés en catalyse ?

Les composés utilisés en catalyse sont des hydroxydes doubles lamellaires calcinés à plus ou moins haute température. Ils possèdent les propriétés suivantes :

- Basicité de la phase décomposée, cette propriété est très recherchée en catalyse.
- Formation de métaux mixtes homogène (solution solide d'oxydes de métaux) avec une taille cristalline très petite conférant une surface spécifique élevée.
- Effet mémoire qui permet la reconstruction de la structure double lamellaire quand le produit est calciné à des basses températures par une simple hydratation ou mis en contact avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler [23, 24].

### **B/ Différentes application des hydroxydes doubles lamellaires en catalyse**

Les hydroxydes doubles lamellaires avant et / ou après décomposition thermique, trouvent place dans beaucoup d'applications industrielles, et probablement dans d'autres encore dans le futur dans des domaines encore inexplorés [25, 26].

- **Catalyse basique (anionique ou cationique):** elle intervient entre autre, dans des réactions de polymérisation et pour la condensation d'aldols.
- **Catalyse redox :** elle intervient pour le reformage des hydrocarbures, le recours aux hydroxydes doubles lamellaires intervient aussi dans l'hydrogénation du nitrobenzène, les réactions du méthanation de CO (à partir des hydrotalcites à base de nickel), la synthèse du méthanol en basse et haute pression, ainsi que la réaction de FISCHER-TROPSH et les réactions d'oxydation.

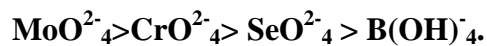
Les hydroxydes doubles lamellaires représentent une source peu coûteuse et potentiellement recyclable, de supports de catalyseurs ou de catalyseurs. Les mélanges NiO et NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenus après décomposition thermique d'hydroxydes doubles lamellaires [Ni-Al-CO<sub>3</sub>] présentent une grande surface spécifique (100-300 m<sup>2</sup>/g), une dispersion homogène des ions métalliques, une bonne stabilité thermique, des effets synergétiques entre les différents éléments [27]. D'autre part, les oxydes mixtes basiques obtenus après traitement thermique (à 400°C) des hydrotalcites, ont montré des propriétés catalytiques intéressantes en catalyse hétérogène, comme c'est le cas dans les réactions de polymérisation, déshydrogénation, alkylation et les réactions d'aldolisation [28]. Ces matériaux sont aussi appliqués aux réactions de reformage du méthane et la réaction d'alkylation des composés aromatiques par des halogénures aromatiques [29-33].

### **III.2. Applications en échange anionique et/ou adsorption**

Les hydroxydes doubles lamellaires ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par échange anionique grâce à la flexibilité de l'espace inter-feuillet. La capacité d'échange anionique dépend de la nature de l'anion présent dans l'inter-feuillet. Cette aptitude à piéger des anions est utilisable pour des applications de dépollution des sols ou des eaux.

C'est ainsi que de nombreuses études sont rapportées dans la littérature sur le piégeage d'oxoanions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ou d'anions simples ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) par des hydroxydes doubles lamellaires calcinés ou non calcinés [34, 35].

Une étude effectuée par M. Zhang et al. [36] a comparé les propriétés de rétention de l'hydrocalumite ( $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et de l'étringite ( $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) vis à vis des ions  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{MoO}_4^{2-}$  présents dans les eaux usées ; cette étude a montré un piégeage plus important de ces ions avec l'hydrocalumite dans l'ordre suivant :



En revanche, l'étringite présente l'affinité la plus élevée avec les ions  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ . En plus des espèces anioniques, des cations métalliques ou des métaux lourds ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) dans des solutions peuvent également être retenus via un processus d'échange anionique [37].

Le piégeage des cations métalliques se fait via une complexation de ces derniers avec l'EDTA et formation d'un complexe anionique susceptible d'inter-réagir avec la charge positive des feuillettes des hydroxydes doubles lamellaires. Les hydroxydes doubles lamellaires ou les produits issus de leur calcination sont aussi susceptibles de piéger des anions organiques par l'intermédiaire de réactions d'échange ionique et de reconstruction.

Ces anions organiques peuvent être des acides carboxyliques aromatiques, des phénols, des pesticides. A titre d'exemple, on peut citer :

- le cas des anions téréphtalate ou benzoate par les produits de calcination de  $\text{Mg-Al-CO}_3$  [38].
- le cas des pesticides (acide 4-chloro-2-méthylphénoxyacetic et des herbicides (terbutylazine, sebacate et dodecylsulfatesur  $\text{Mg-Al-CO}_3$  [40].

### **III.3. Bio-applications**

#### **III.3.1. Applications en médecine**

Les hydroxydes doubles lamellaires sont depuis longtemps utilisés comme agents anti inflammatoires et ils ont été également envisagés pour la fixation des ions phosphates du fluide gastro-intestinal afin de prévenir l'hyperphosphatémie [41-43].

Plus récemment, compte tenu de leur biocompatibilité, certains hydroxydes doubles lamellaires ont été incorporés dans des formulations pharmaceutiques en tant que matrices de molécules pharmaceutiques telles que l'anti-inflammatoire fenbufen ou l'acide hydroxy ethylidène-1,1-diphosphonique (HEDP).

Dans ces applications, ils interviennent dans la préservation des molécules pharmaceutiques lors de leur stockage mais ils peuvent aussi jouer un rôle dans le contrôle de leur lieu de libération, c'est à dire là où elles doivent agir dans l'organisme [44, 45].

## **DEUXIEME PARTIE**

### **GAZ NATUREL**

#### **I. INTRODUCTION**

Le gaz naturel est l'une des principales ressources de l'Algérie dont les principaux gisements sont situés à Hassi R'mel, In Amenas, Gassi Touil et In Salah. Il est constitué principalement de méthane (80% environ de CH<sub>4</sub>) avec de faibles proportions d'hydrocarbures C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Pour son pouvoir calorifique (37500 Kj/m<sup>3</sup>), il est principalement utilisé comme source d'énergie industrielle et domestique. Bien que moins polluant que les produits issus de la distillation du pétrole, le méthane est néanmoins un gaz à effet de serre. Sa combustion, par rapport à celle des hydrocarbures issus du pétrole, dégage moins de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> et SO<sub>2</sub>. Son influence, sur le climat, est moins importante que celle du dioxyde de carbone mais elle reste cependant préoccupante. Une molécule de méthane absorbe en moyenne 25 fois plus de rayonnement qu'une molécule de dioxyde de carbone sur une période de 100 ans, son potentiel de réchauffement global (PRG) est donc de 25. Le méthane est considéré comme le troisième gaz responsable du dérèglement climatique, après CO<sub>2</sub> et les fréons.

#### **I.1. Pollution et sources d'énergie**

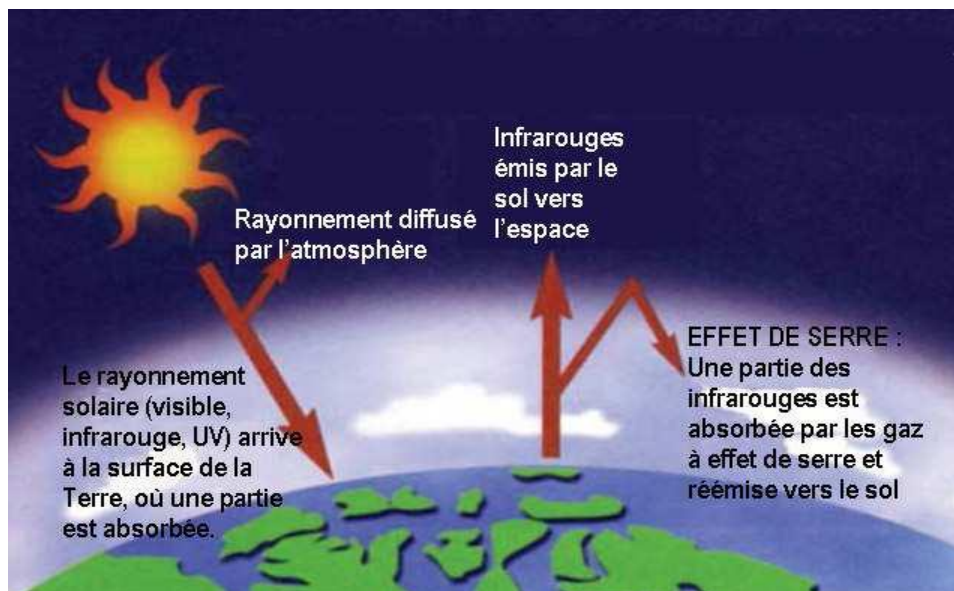
Aujourd'hui, les hydrocarbures fossiles (pétrole, charbon,.....) sont les principales matières premières pour la production d'énergie, environ 87% de la production mondiale d'énergie est obtenue à partir de combustibles d'origine fossile. De cette dépendance envers les ressources fossiles subviennent deux enjeux majeurs pour la durabilité de notre développement :

- la disponibilité des matières premières.
- le respect de l'environnement : la combustion des hydrocarbures (principale source d'énergie) conduit à l'émission des gaz à effet de serre qui sont principalement CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O. L'effet de serre est un phénomène naturel, provoqué par la présence de vapeur d'eau et de gaz dits « à effet de serre » (dioxyde de carbone, méthane, ...) dans

l'atmosphère, qui retiennent la chaleur irradiée par la terre sous forme de rayons infrarouges comme montré sur la (**figure 3**). Sans l'effet de serre, la température en surface serait de  $-18^{\circ}\text{C}$ .

Les émissions, dues aux activités humaines, en augmentant leurs teneurs, renforcent l'effet de serre qui est en grande partie responsable du changement climatique et de la dégradation de la qualité de vie animale et végétale.

Devant ces menaces, de nombreuses conventions et protocoles en rapport avec l'environnement ont été ratifiés par de nombreux pays. Tous ont pour objectifs de réduire et stabiliser les émissions de substances polluantes en particulier le dioxyde de carbone. Dans ce contexte, le gaz naturel reste la source d'énergie la plus sûre et la plus propre parmi les énergies fossiles, d'où la nécessité de l'impliquer davantage dans les différents secteurs économiques et industriels.



**Figure 3** : Phénomène naturel de l'effet de serre

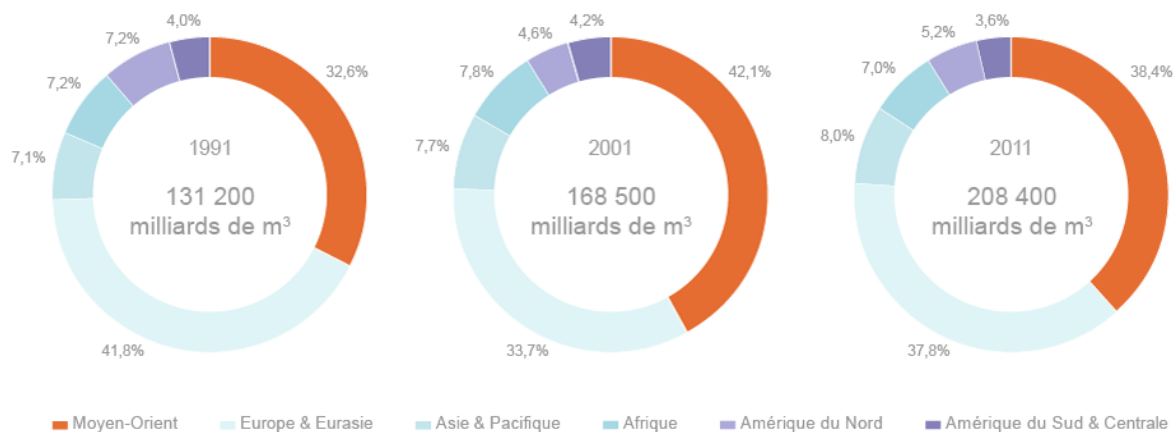
Source : Site sur le Changement Climatique du Gouvernement du Canada

## **II. GAZ NATUREL**

### **II.1. Réserves et consommation**

Le gaz naturel (composé essentiellement de méthane) est l'énergie fossile dont la combustion a l'impact le plus faible sur l'environnement. Dans un contexte de réduction des effets néfastes de la consommation d'énergie sur l'environnement (rejets de  $\text{CO}_2$ , ..), une utilisation accrue du gaz naturel ne peut que contribuer favorablement au respect des engagements de Kyoto.

Depuis 1991, les réserves de gaz naturel ont augmenté, passant de 131 200 milliards de m<sup>3</sup> à 208 400 milliards de m<sup>3</sup> en 2011 (**figure 4**).

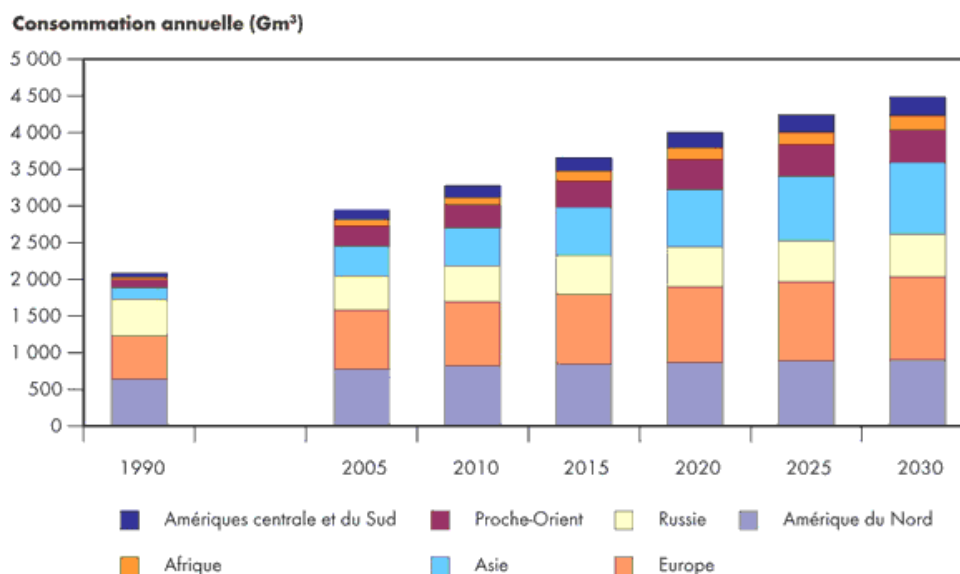


**Figure 4** : Réerves mondiales du gaz naturel (milliards m<sup>3</sup>)

Source : Energy Information Administration du gouvernement américain.

Depuis 1970, la demande gazière mondiale a progressé régulièrement à un rythme de 2,8% par an, pour se situer à 3700 milliards de m<sup>3</sup> en 2015 (**figure 5**). Elle atteindrait 4600 milliards de m<sup>3</sup> en 2030. Sur cette base, sa part dans le bilan énergétique mondial passerait de 21 % en 2015 à 23 % en 2030.

Au niveau mondial, le ratio réserves/production s'établissait au 1er janvier 2006 à 65 ans pour le gaz naturel contre 41 ans pour le pétrole brut. Les ressources en gaz Naturel de l'Algérie sont très importantes. Les réserves prouvées sont, au début Janvier 2012, de l'ordre de 4520 milliards de m<sup>3</sup>, soit 2,16 % des réserves mondiales.



**Figure 5** : Consommation mondiale de gaz naturel (milliards m<sup>3</sup>).

Source : Energy Information Administration du gouvernement américain.

## II.2. Valorisation du gaz naturel

Il est important de développer des sources d'énergie permettant à la fois de répondre à la demande et de remplacer les ressources déclinantes. De plus, les avancées significatives dans le domaine de la recherche sont nécessaires pour développer une gamme d'options énergétiques. Les recherches menées pour la valorisation du gaz naturel font parties intégrantes de ces objectifs. Dans l'avenir, le marché de la conversion chimique du gaz naturel pourrait s'élargir considérablement dans le contexte d'une augmentation du prix du pétrole et dans la perspective de progrès techniques améliorant la rentabilité des procédés.

Le constituant majoritaire du gaz naturel est le méthane. Il contient également des impuretés, tels que les composés soufrés ( $H_2S$ ), les composés azotés, du dioxyde de carbone  $CO_2$  ou des métaux lourds (Hg, Pb, As), qu'il convient d'éliminer avant son utilisation. On trouve également en proportions variables des hydrocarbures légers contenant entre 2 et 4 atomes de carbone. Les gaz naturels qui contiennent des hydrocarbures plus lourds subissent un dégasolinage. Ainsi, parler de «valorisation du gaz naturel» revient souvent à parler de «valorisation du méthane».

### II.2. 1. Les différentes voies de transformations du méthane

Le méthane est difficilement converti de manière directe. Rappelons d'ailleurs que l'énergie de la liaison C-H est forte et donc difficile à casser ( $104 \text{ kcal. mol}^{-1}$  à 298 K). La transformation directe du méthane en produits de base pour l'industrie pétrochimique a fait l'objet de nombreux travaux de recherche ces deux dernières décennies. Les résultats obtenus sont encore insuffisants pour concurrencer les produits issus du pétrole. Ainsi, pour le couplage oxydant du méthane en éthane et éthylène, le meilleur rendement obtenu ne dépasse pas 30% et pour la transformation directe du méthane en méthanol et en formaldéhyde, les résultats sont encore très insuffisants [46- 51].

Les procédés industriels pour la production des cyanures d'hydrogène à partir du méthane et l'ammoniac ou l'ammoniac et l'oxygène et par pyrolyse de l'éthylène sont par contre valables mais nécessitent des conditions de travail très sévères (température supérieure à  $1027^\circ\text{C}$ ) [52- 53].

Actuellement, la transformation indirecte du méthane en passant par le gaz de synthèse (mélange de CO et de  $H_2$ ) est intéressante et fiable économiquement.

### II.2.2. Production du Gaz de synthèse

De manière générale, le gaz de synthèse est un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone ( $H_2+CO$ ) dont les différents procédés d'obtention sont résumés dans le **tableau 2**, il peut être obtenu par vaporeformage, reformage à sec ou oxy-reformage du méthane ou par décomposition du méthanol [54, 55].

Le procédé le mieux maîtrisé et qui est utilisé dans l'industrie, pour la production de l'hydrogène et du gaz de synthèse, est le vaporeformage du méthane [56].

**Tableau 2 :** Procédés pour la production du gaz de synthèse à partir du méthane

| Procédés industriels      | Réaction                                      | $\Delta H_{25^\circ C}$ (kJ/mol) | Application                   |
|---------------------------|---|----------------------------------|-------------------------------|
| Vaporeformage             | $CH_4+H_2O \longleftrightarrow CO+3H_2$ (1)   | 206                              | Production de gaz de synthèse |
| CO <sub>2</sub> reformage | $CH_4+ CO_2 \longleftrightarrow 2CO+2H_2$ (2) | 247                              | Production de gaz de synthèse |
| Oxo-reformage             | $CH_4+1/2O_2 \longleftrightarrow CO+2H_2$ (3) | -36                              | Production de gaz de synthèse |

### II.2. 3. Applications du gaz de synthèse

Le méthane est d'abord converti en gaz de synthèse (monoxyde de carbone et hydrogène) lequel est transformé en de nombreux produits: méthanol, alcools supérieurs, aldéhydes, acides carboxyliques, hydrocarbures...etc. La synthèse des hydrocarbures, à partir du gaz de synthèse, est connue depuis 1902 lorsque Sabatier et Senderens obtiennent du méthane sur des catalyseurs à base de cobalt et de nickel [57].

Cependant, ce sont les travaux de Franz Fischer et Hans Tropsch, à partir de 1923 qui ont donné une grande importance à cette réaction qui portera par la suite leurs noms [58, 59]. Cette réaction consiste à hydrogéner le monoxyde de carbone sur des catalyseurs à base de fer, cobalt ou nickel, à pression atmosphérique et à des températures comprises entre 180 et 250°C. Les produits formés sont un mélange complexe d'hydrocarbures linéaires et ramifiés dont les principaux sont des paraffines ou des oléfines [60].

Les applications industrielles de cette réaction sont très nombreuses, elles ont débuté en Allemagne en 1938 [59, 61].

### **III. REFORMAGE SEC DU METHANE**

La réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone (Eq.2 **tableau 2**) utilise deux gaz à effet de serre par excellence [62, 63]. D'un point de vue thermodynamique la molécule de CO<sub>2</sub> est stable et nécessite donc des agents réducteurs comme l'hydrogène ou un hydrocarbure comme le méthane [64].

L'intérêt majeur de cette réaction réside dans les valeurs du rapport H<sub>2</sub>/CO proches de l'unité quand le mélange réactionnel de CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> est stœchiométrique. Cette valeur est très recherchée pour la fabrication de l'ammoniac et d'autres applications industrielles. De plus, il y a la production de l'hydrogène qui est l'une des énergies nouvelles et renouvelables, il est considéré comme le carburant du futur en termes de développement des piles à combustibles, de centrales électriques et de nouveaux véhicules non polluants.

#### **III.1. Catalyseurs de reformage sec du méthane**

##### **III. 1.1. Les catalyseurs usuels**

Les catalyseurs les plus couramment utilisés dans la réaction de reformage sec du méthane sont des catalyseurs supportés, généralement constitués d'un oxyde métallique déposé sur un support réfractaire stable dans les conditions opératoires qui sont souvent très sévères avec des températures de réaction élevées (entre 650°C et 1000°C).

Dans les réactions de reformage sec du méthane, la phase active est constituée d'espèces métalliques [65]. Tous les métaux ne présentent pas la même activité catalytique vis à vis de la réaction de reformage sec du méthane. De même, pour le support, l'activité du métal peut varier selon le support utilisé. Par ailleurs, un nouveau concept de préparation de catalyseurs a été mis au point; il s'agit de la " cristallisation de la phase solide (SpC)". Grâce à cette technique, des chercheurs sont arrivés à mettre au point des systèmes catalytiques pour le reformage sec et l'oxydation partielle du méthane en présence de particules de nickel fortement dispersées [66].

##### **III. 1.2. Nature du métal**

L'ensemble des éléments du groupe VIII (Rh, Pt, Ni, Co, Fe, Ir...) à l'exception de l'Osmium sont connus comme étant plus au moins actifs vis-à-vis de la réaction de reformage sec du méthane [67, 68]. Parmi les catalyseurs à base d'éléments cités précédemment, celui à base de Rh est de loin celui qui présente des performances catalytiques intéressantes sans pour autant montrer une forte tendance à la désactivation par dépôt de coke [69-71].

Cependant, les contraintes économiques ont stimulé et amplifié les recherches sur des systèmes à faible coût comme Ni, Co et Fe supportés, qui représentent une assez bonne alternative au rhodium pour cette réaction [72].

Darujati et al. [73,74] ont obtenu des résultats prometteurs en utilisant des catalyseurs carbures de molybdène pour le reformage sec du méthane.

### III. 1.3. Influence du support

De nombreux travaux ont montré que le choix d'un support est un facteur déterminant pouvant influencer l'activité d'un catalyseur mais aussi sa stabilité thermique et sa résistance au cokage. Le support présente plusieurs avantages, ainsi, il facilite la formation de fines particules métalliques, permet une meilleure dispersion de la phase active et de ce fait offre une grande surface catalytique. Il n'est pas nécessairement inerte, il existe des interactions métal-support qui peuvent affecter positivement l'activité des catalyseurs [75].

L'importance du choix du support a été aussi mise en relief par les travaux de Ferreira-Aparicio et al. [76] qui ont constaté deux séquences différentes pour des supports différents.

**Sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : Rh > Ni > Pt > Ru > Ir > Co.**

**Sur  $\text{SiO}_2$  : Ni > Ru > Rh, Ir > Co, Pt.**

Les travaux de Uchijima et al. [77], de Nakamura et al. [78] vont dans le même sens et ont montré qu'à 693°C, Rh déposé sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  était 18 fois plus actif que quand il est déposé sur  $\text{SiO}_2$ . Ils ont abouti à la séquence suivante d'activités décroissantes :

**Rh/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  > Rh/  $\text{TiO}_2$  > Rh/  $\text{SiO}_2$ .**

Tsipouriari et al. [79], relie les performances catalytiques plutôt à la taille des cristallites de Rh. Il constate l'évolution catalytique suivante :

**Rh/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  > Rh/  $\text{TiO}_2$  > Rh/  $\text{SiO}_2$  > Rh/  $\text{MgO}$ .**

De nombreux groupes de travail ont focalisé leur attention sur les supports  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ . Ils ont constaté que sur ces supports, le Pt atteint des activités beaucoup plus élevées que quand il est supporté par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  [80].

Bradford et al. [81] ont étudié de plus près le catalyseur Pt/TiO<sub>2</sub>. Ils ont constaté que ce dernier possède de bonnes performances catalytiques qu'ils attribuent à la formation d'une interaction métal-support pouvant promouvoir la dissociation de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub>.

Lercher et al. [82, 83] ont étudié, un catalyseur à base de Pt déposé sur TiO<sub>2</sub> ainsi que sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZrO<sub>2</sub>. Ils ont trouvé que parmi ces trois supports, ZrO<sub>2</sub> conduit à de meilleures performances d'un point de vue activité et stabilité.

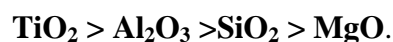
Slagtern et al. [84], Bradford et al. [81] ont recommandé suite à leur travaux, d'utiliser des supports à caractère basique avec un certain seuil aussi bien de basicité que d'acidité afin d'inhiber le dépôt de carbone.

Par ailleurs, la littérature a reporté que CeO<sub>2</sub> peut être un dopant ou un support adéquat pour le nickel [85]. Il a été montré ces dernières années que, CeO<sub>2</sub> additionné à l'alumine rehausse de manière significative les performances catalytiques.

C'est ainsi que S. Wang [85] a examiné de plus près une série de catalyseurs Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/CeO<sub>2</sub> et Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>. Il a montré que Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> présente de meilleurs résultats d'un point de vue activité catalytique et stabilité par rapport à Ni/CeO<sub>2</sub> seul (sans alumine), utilisé comme support du nickel.

Schuurman et al. [86] ont montré que l'addition de MgO à un système catalytique à base de Ru dispersé sur du carbone inerte améliore les performances du catalyseur de base.

Erdöhelyi et al. [87], ne notent aucune différence entre les catalyseurs à base de Rh déposé sur TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO contrairement au Pd, pour lequel ils observent la séquence d'activité décroissante suivante :



Dans de nombreux travaux, il a été question de l'utilisation de zéolithes comme éventuels supports pour la réaction de reformage sec du méthane.

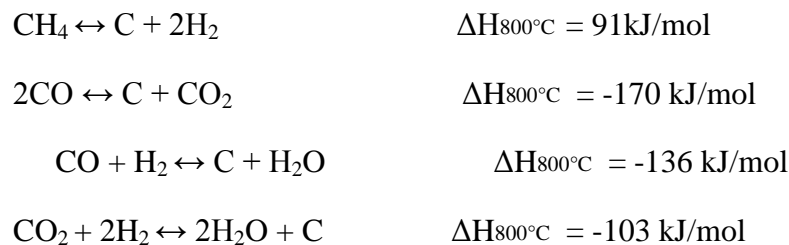
Ainsi, D. Halliche et al. [88, 89] ont testé des catalyseurs à base de zéolithe Y (USY) échangée par une série de métaux de transition Co, Cr, Fe et Ni. Ils ont constaté que, à l'exception de NiUSY, l'ensemble des catalyseurs est resté inactif vis-à-vis du mélange réactionnel.

Crisafulli et al. [90] ont comparé un support zéolithique (ZSM-5) à un support classique ( $\text{SiO}_2$ ) et ont constaté que quand le nickel est déposé sur  $\text{SiO}_2$ , il donne de meilleurs résultats en termes d'activité et stabilité. Cependant, Ru déposé sur  $\text{SiO}_2$  présente une plus faible activité que lorsqu'il est supporté sur ZSM-5.

### III.2. Désactivation des catalyseurs

Les problèmes majeurs rencontrés pour les catalyseurs supportés, et en particulier à base de Ni, sont les phénomènes de dépôt de carbone et de frittage de l'espèce active qui favorisent la formation de carbone inactif. Celui-ci empoisonne la surface du catalyseur et entraîne une perte d'activité. Le frittage est un phénomène qui résulte de la migration et de l'agglomération des particules métalliques (sous forme d'agrégats) entraînant une diminution de la dispersion de l'espèce active.

Le principal problème des catalyseurs de reformage des hydrocarbures, par  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CO}_2$ , est leur désactivation par le coke. Ainsi pour le reformage du méthane, on note plusieurs réactions possibles conduisant à la formation de carbone de surface par décomposition du méthane ou du monoxyde de carbone.



Parmi les différents paramètres qui peuvent avoir un impact sur la formation de coke nous pouvons citer : le rôle du métal, du support, des propriétés acido-basiques du support, des interactions métal-support, de la dispersion de la phase active métallique, des conditions de la réaction.

Cependant, la désactivation des catalyseurs de reformage du méthane, et en particulier les catalyseurs à base de nickel, a souvent été assimilée à la diminution de la surface active.

La perte de la surface active est une conséquence de phénomène de frittage des particules. Le frittage des particules métalliques, qui résulte de l'agglomération des espèces actives, se traduit par la formation de grands ensembles métalliques et par une chute de la dispersion de

la phase active. Tous ces phénomènes favorisent l'accumulation d'un carbone dit inactif ou toxique [79]. En effet l'accumulation de carbone peut bloquer les sites actifs et provoquer la désactivation du catalyseur.

### **III. 3. Les avantages de l'utilisation des structures bien définies dans les réactions de reformage du méthane**

Pour augmenter la dispersion de la phase active, plusieurs possibilités ont été suggérées.

La première consiste à choisir un support permettant d'assurer la dispersion de la phase métallique [91]. Le support doit avoir une surface spécifique suffisamment élevée pour que la dispersion du métal soit maximale. Par ailleurs, il a été démontré que la dispersion de la phase métallique dépend des interactions entre le support et le métal; plus ces interactions sont fortes et moins les particules métalliques sont mobiles et plus la formation d'agrégats est peu probable.

Une autre possibilité d'augmenter la dispersion de l'espèce active au sein d'un catalyseur est l'insertion de la phase métallique dans une structure bien définie telle que la pyrochlore  $A_2B_2O_7$  [92], pérovskite  $ABO_3$  [93,94], solution solide de type AO-BO [95-100] ou spinelle  $AB_2O_4$  [101-110] et hydrotalcite [111-118]. La forte interaction existant entre les différents éléments de la structure devrait permettre de limiter le frittage de l'espèce active.

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

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

Ces propriétés devraient donc permettre de limiter la formation de gros agrégats de l'espèce active.

Les hydrotalcites ont trouvé leur importance dans différents domaines tels que la catalyse. Ce type de matériaux a attiré beaucoup d'attention dans les réactions de transformation du méthane. Les solides Ni/Al, Ni/Mg/Al et Ni/Ca/Al obtenus à partir des hydroxydes double

lamellaire pour la fabrication du gaz de synthèse par oxydation partielle de méthane ont été largement étudiés avec des résultats prometteurs [119-123]. Vaccari et al.[124] ont rapporté qu'une série de catalyseurs à base de Rh et Ru supportés sur MgO préparés par calcination des hydroxydes doubles lamellaire appliqués à la réaction d'oxydation partielle du méthane, ils ont constaté que plus le rapport molaire Mg/Al est élevé plus le spinelle est formé ce qui conduit à une bonne distribution des particules. Ainsi l'échantillon à forte teneur en MgO présente une importante activité. Tsyganokov et al. [125] ont étudié l'oxydation partielle du méthane combiné au reformage sec du méthane (OPM-RSM) en gaz de synthèse à 850°C sur des métaux nobles supportés sur Mg/Al oxydes mixtes, ils ont montré que Ru donne de meilleures performances catalytiques et que la quantité du métal noble pourrait être abaissée de 2,0 à 0,1% du poids sans aucune diminution de l'activité catalytique et de la sélectivité en gaz de synthèse.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N.S. Kurnakov and V. V. Chernykh, *Izv. In-ta Fiz.-Khim. Analiza*, 485 (1926).
- [2] O. Aminoff and B. Broome, Contribution to the knowledge of the mineral, pyroaurite  
*Kungl. Svenska. Vetenskaps. Handel.* 9(1930)23.
- [3] H. H. Read and B. E. Dixon, On stichtite from Cunnings, burgh, Shetland Islands  
*Miner. Mag.* 23(1933)309.
- [4] C. Frondel, Constitution and polymorphism of the pyraurite and sjrgrenite groups  
*Amer. Mineral.* 26(1941)295.
- [5] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today*, 11(1991) 173.
- [6] J. Wang, A. G. Kalinichev, R. J. Kirkpatrick, *Geochimica et Cosmochimica, acta.*  
68(2004) 3351.
- [7] A. De Roy, C. Forano, K. El Malki, J.P. Besse. Anionic Clays, Trends in pillaring  
chemistry. In *Expanded clays and other microporous solids.* 2(1992)108.
- [8] V. Rives, M. A. Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.*, 181 (1999) 61.
- [9] A. I. Tsyganok, A. Sayari, *Journal of solid State Chemistry*, 179 (2006) 1830.
- [10] B. Ballarin, R. Seeber, D. Tonelli, A. Vaccari, *Journal of Electroanalytical, Chemistry*,  
463(1999)123.
- [11] T. Bujdosó, Á. Patzkó, Z. Galbács, I. Dékány, *Applied Clay Science*, 44 (2009)75.
- [12] S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, E. Narita, *Journal of Solid State  
Chemistry*, 162(2001)52.
- [13] H. Tamura, J. Chiba, M. Ito, T. Takeda, S. Kikkawa, Y. Mawatari, M. Tabata, *Journal of  
Colloid and Interface Science*, 300(2006)648.
- [14] R. P. Bontchev, S. Liu, J.L. Krumhansl, J. Voigt, T.M. Nenoff, *Chem. Mater.* 15 (2003)  
3669.
- [15] Y. F. Chao, P.-C. Chen, S.-L. Wang, *Applied Clay Science*, 40 (2008) 193.
- [16] M. R. Pérez, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M. C. Hermosin, M. A. Ulibarri,  
*Applied Clay Science*, 32 (2006) 245.
- [17] S. P. Newman, W. Jones, *J. solid State Chem.*, 148 (1999) 26.
- [18] W. Meng, F. Li, D. G. Evans, X. Duan, *Materials, Research, Bulletin*, 39 (2004) 1185.
- [19] X. Duan, D.G. Evans, D. M. P. Mingos, editor, *Layered Double Hydroxides: structure  
and bonding*, Springer Berlin Heidelberg, New York, (2005).
- [20] E. Zhouri, A. El Hajbi, *Ann. Chim. Sci. Mat*, 24(1999) 57.
- [21] T. Stanimirova, G. Kirov, *Applied Clay Science*, 22 (2003) 295.

- [22] J. S. Valente, M. S. Cantú, J.G.H.Cortez, R. Montiel, X. Bokhimi, and E. López-Salinas, *J. Phys. Chem.* 111(2) (2007) 642.
- [23] D. Wan, H. Liu, X. Zhao, J. Qu, S. Xiao, Y. Hou, *J. Colloid. Sci.* 332 (2009) 151.
- [24] S. Carlino, *Solid State Ionics.* 98 (1997) 173.
- [25] B. M. Choudary, N.S.Chowdari, K.Jyothi, M.L.Kantam, *J.Am.Chem.Soc.*124 (2002)5341.
- [26] A. Vaccari, *Catal. Today.*, 41(1998)53.
- [27] F. Kovanda, T. Rojka, K. Pacultova, Z. Bastl, T. Grygar, *Journal of Solid State Chemistry.*, 182(2009) 27.
- [28] V.J. Bulbule, V.H. Deshpande, S. Velu, A. Sudalai, S. Sivasankar, V.T.Sathe, *Tetrah.*, 55(1999) 9325.
- [29] A.I. Tsyganok, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, K.Takehira, T Hayakawa. *J. Catal.*, 213(2003)191.
- [30] T. Shishido, M.Sukenobu, H.Morioka, R.Furukawa, H.Shirahase, K.Takehira, *Catal. Lett.* 73 (2001) 21.
- [31] Z.Abdelssadek, F.Touhra, K.Bachari, A.Saadi, O.Cherifi, D.Halliche, *Adv. Micro. Mesop. mat. Sofia* (2008).
- [32] N. Tahir, Z. Abdelssadek, D. Halliche, A. Saadi, R. Chebout, O. Cherifi, K. Bachari, *Surf. Interface, Anal.* 40(2008) 254.
- [33] N. Tahir, Z. Abdelssadek, D. Halliche, A. Saadi, R. Chebout, O. Cherifi, K. Bachari, *Stud. Surf. Sci. Catal* 174(2008)1287.
- [34] L. Chatelet, J.V. Bottero, J. Yvon, A. Bouchelaghem, *Colloids, Surf. A: Physicochemical and, Engineering Aspects*, 111(1996)167.
- [35] J. Das, D. Das, G. P. Dash, *J. Colloid, Interface Sci.*, 251 (2002) 26.
- [36] M. Zhang, E.J. Readon, *Environ. Sci. Tech.*, 37(2003).
- [37] M. R. Pérez, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M. C. Hermosin, M. A. Ulibarri, *Applied, Clay. Science*, 32(2006)245.
- [38] E. L. Crepaldi, J. Tronto, L.P. Cardoso, J. B. Valim, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 211(2002)103.
- [39] J. Inacio, C. Taviot-Gueho C, C. Forano, J. P. Besse, *App. Clay Sci.*, 18(2001)255.
- [40] F. Bruna, I. Pavlovic, R. Celis, C. Barriga, J. Cornejo, M.A. Ulibarri, *Applied Clay, Science*, 42(2008)194.
- [41] P. Grubel, K. R. Bhaskar, D. R. Cave, P. Garik, H. E. Stanley, J.T. Lamont, *Aliment. Pharmacol. Ther.*, 11 (1997) 139.

- [42] M. Arco, S. Gutierrez, C. Martin, V. Rives, J. Rocha, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 3954.
- [43] A. Ookubo, K. Ooi, H. Hayashi, *J. Pharm. Sci.*, 81 (1992) 1139.
- [44] B. Li, J. He, D. G. Evans, X. Duan, *Appl. Clay Sci.*, 27 (2004) 199.
- [45] H. Nakayama, K. Takeshita, M. Tsuchioka, *J. Pharm. Sci.*, 92 (2003) 2419.
- [46] J. A. Labinger et K. C. Ott, *J. Phys. Chem.*, 91(1987)2682.
- [47] G. J. Hutchings, M. S. Scurrall et J. R. Woodhouse, *Chem. Soc. Rev.*, 18(1989)251.
- [48] J. H. Lunsford, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 34(1995)970.
- [49] H. D. Gesser, N. R. Hunter et C. B. Prakash, *Chem. Rev.*, 85(1985)235.
- [50] V. A. Durante, D. W. Walker, S. M. Gussow et J. E. Lyons, U. S. Patent, to Sun Refining and Marketing Company, No. 4, 918 (1990) 249.
- [51] K. Otsuka, T. Komatsu, K. Jinno, Y. Urugami et A. Morikawa, in: Proc. 9<sup>th</sup> Int. Congr. Catal, eds. M. J. Philips and M. Ternan (Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988), II, p. 915.
- [52] J. K. Dixon et J. E. Longfield, in: *Catalysis, Vol. VII*, ed. P. H. Emmett (Reinhold, New York, 1960), ch. 4, p. 281.
- [53] P. J. Leroux et P. M. Mathieu, *Chem. Eng. Prog.*, 57(1961)54.
- [54] Y. Liu, T. Hayakawa, T. Ishii, M. Kumagai, H. Yasuda, K. Suzuki, S. Hamakawa et K. Murata, *Appl. Catal. A.*, 210 (2001) 301.
- [55] S. Murcia-Mascaros, R. M. Navarro, L. Gomez-Sainero, U. Costantino, M. Nocchetti et J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, 198 (2001) 338.
- [56] J. R. Rostrup-Nielsen, in: *Catal. Sci Tech.*, Eds. J. R. Andersen et M. Boudart 54(1984)73.
- [57] P. Sabatier et J. B. Senderens, *C.R. Acad. Sci.*, 134(1902)514.
- [58] F. Fischer et H. Tropsch, *Brennstoff-Chem.*, 7(1926)97.
- [59] R. B. Anderson, «The Fischer-Tropsch synthesis», Academic press, New York, (1984).
- [60] L. Bedel, Thèse de Doctorat, ULP (Strasbourg)-France, (2002).
- [61] R. B. Anderson, «Catalysis» vol IV, Rheinhold, New York, (1956).
- [62] U.L. Portugal, C.M.P. Marques, E.C.C. Araujo, E.V. Morales, M.V. Giotto, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A, Gen.*, 193 (2000) 173.
- [63] S. Yamauchi, A. Satsuma, S. Komai, T. Asakawa, T. Hattori, Y. Murakami, *Stud. Surf. Sc. Catal.*, 84 (1994)157.
- [64] J. S. Chang, S.E. Park, K. W. Lee, M.J. Choi, *Stud. Surf. Sc. Catal.*, 84 (1994)1587.

- [65] V. R. Choudhary, V.H. Rane et A. M. Rajput, *Catal. Lett.*, 22 (1993) 289.
- [66] T. Shishido, M. Sukenobu, H. Moriaka, R. Furukawa, H. Shirahase, K. Takehira, *Catal. Lett.*, 73 (2001) 21.
- [67] N. R. Udengaard, J.H. B. Hansen, D.C. Hanson, J.A. Stal, *Oil & Gas*, 90 (1992)62.
- [68] T. Hayakawa, S. Suzuki, J. Nakamura, T. Uchijima, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Shishido, et K. Takehira, *Appl. Catal. A.*, 183(1999)273.
- [69] C.T. sang, J.B. Claridge, M.L.H. Green, *Catal. Today*, 23(1995) 3.
- [70] J.R. Rostrup-Nielsen, J.H. Bak-Hansen, *J. Catal.*, 144 (1993) 38.
- [71] P.D.F.Vernon, M.L.H. Green, A.K.Cheetam, A.T.Ashcroft, *Catal. Today*, 13(1992) 417.
- [72] A.T. Ashcroft, A. K. Cheetam, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, *Nature*, 352 (1991)225.
- [73] A. R. S. Darujati and W. J. Thomson, *Chem. Eng. Sci.*, 61(13) (2006)4309.
- [74] A. R.S. Darujati and W. J. Thomson, *Appl. Catal. A, Gen.*, 296(2)(2005)139.
- [75] C. K. Vanice et C. H. Bartholomew, *Appl. Catal.*, 7(1983)169.
- [76] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *Appl. Catal. A : Gen.*, 170 (1998) 177.
- [77] T. Uchijima, J. Nakamura, K. Saito, K. Aikawa, K. Kubushiro, K. Kunimori, Elsevier, *Sci.*, B.V. Natural Gaz Conversion, II (1994) 81.
- [78] J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato, T. Uchijima, *Catal. Lett.*, 25 (1994) 265.
- [79] V.A.Tsipouriari, A.M. Efstathiou, Z.L.Zhang, X.E.Verykios, *Catal.Today*, 21(1994)579.
- [80] S. M. Stagg, E. Romeo, C. Padro, D.E. Resasco, *J. Catal.*, 178 (1998) 137.
- [81] M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *J. Catal.*, 173 (1989) 17.
- [82] J. H. Better, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal.*,171 (1997) 279.
- [83] J.A. Lercher, J.H. Better, W. Hally, W. Niessen, K. Seshan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101(1996) 463.
- [84] A. Slagtern, Y. Schuurman, C. Leclerq, X.E. Verykios, C. Mirodatos, *J.Catal.*,172 (1997) 118.
- [85] S. Wang, G. Q. Lu, *Appl. Catal. B*, 19(1998)267.
- [86] Y. Schuurman, C. Mirodatos, P. Ferreira –Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero- Ruiz, *Catal. Lett.*, 66(2000)33.
- [87] A. Erdohelyi, J. C. Serényi, F. Solymosi, *J. Catal.*, 141 (1993) 287.
- [88] D. Halliche, O. Cherifi, A. Auroux, *J. Thermal Analys. Cal.*, 68(2002)997.
- [89] D. Halliche, A. Auroux, O. Cherifi, *J. Soc. Alger. Chim.*, 14(2) (2004) 281.
- [90] C. Crisafulli, S. Scirè, S. Minicò, L. Solarino, *Appl. Catal. A, Gen.*, 225 (2002) 1.
- [91] O. Dewaele, G. F. Froment, *J. Catal.*, 184 (1999) 49.

- [92] R. H. Jones, A. T. Ashcroft, D. Wallen, A. K. Cheetham et K. Takehira, *Catal. Lett.*, 8 (1991) 169.
- [93] C. Batiot-Dupeyrat, G. Valderrama, A. Meneses, F. Martinez, J. Barrault et J. M. Tatibouët, *Appl. Catal. A.*, 248 (2003) 143.
- [94] L. Bedel, A. C. Roger, C. Estournes et A. Kiennemann, *Catal. Today.*, 85 (2003) 207.
- [95] J. A. Montoya, E. Romero-Pascual, C. Gimón, P. Del Angel et A. Monzon, *Catal. Today.*, 63(2000) 71.
- [96] V. R. Choudhary et A. S. Mamman, *Appl. Energ.*, 66 (2000) 161.
- [97] Y. Matsuo, Y. Yoshinaga, Y. Sekine, K. Tomishige et K. Fujimoto, *Catal. Today.*, 63 (2000) 439.
- [98] K. Tomishige, *Catal. Today.*, 89 (2004) 405.
- [99] Z. Xu, Y. Li, Q. Ge et H. Xu, *Fuel, Processing, Technology.*, 86 (2005) 995.
- [100] A. Shamsi, *Appl. Catal. A.*, 277 (2004) 23.
- [101] P. Coquay, E. De Grave, R. E. Vandenberghe, C. Dauwe, E. Flahaut, Ch. Laurent, A. Peigney et A. Rousset, *Acta. Mater.*, 48 (2000) 3015.
- [102] J. Sehested, A. Carlsson, T. V. W. Janssens, P. L. Hansen et A. K. Datye, *J. Catal.*, 197 (2001) 200.
- [103] E. H. Walker Jr., J. W. Owens, M. Etienne, D. Walker, *Material Research Bulletin.*, 37 (2002) 1041.
- [104] C. Aksel, B. Rand, F. L. Riley et P. D. Warren, *J. of the European Ceramic Society.*, 22 (2002) 745.
- [105] H. S. Tripathi, B. Mukherjee, S. Das, M. K. Haldar, S. K. Das et A. Ghosh, *Ceramics International.*, 29 (2003) 915.
- [106] M. A. Sainz, A. D. Mazzoni, E. F. Aglietti et A. Caballero, *Materials Chemistry and Physics.*, 86 (2004) 399.
- [107] H. Zhang, X. Jia, Z. Liu et Z. Li, *Materials Letters.*, 58 (2004) 1625.
- [108] I. Ganesh, R. Johnson, G. V. N. Rao, Y. R. Mahajan, S. S. Madavendra et B. M. Reddy, *Ceramics International.*, 31 (2005) 67.
- [109] C. O. Areán, M. P. Mentrut, A.J. L. López et J. B. Parra, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 180 (2001) 253.
- [110] Y.S.Han, J. B. Li, X. S. Ning, X.Z. Yang et B. Chi, *Mat. Sci. and Eng. A.*, 369 (2004) 241
- [111] K. Takehira, T. Kawabata, T. Shishido, K. Murakami, T. Ohi, D. Shoro, M. Honda et K. Takaki, *J. Catal.*, 231 (2005) 92.
- [112] A. Fonseca et E. M. Assaf, *J. Power Sources.*, 142 (2005) 154.

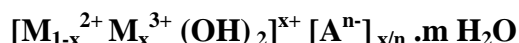
- [113] S. Kannan, V. Rives et H. Knözinger, *J. Solid State Chemistry.*, 177 (2004) 319.
- [114] F. Basile, G.Fornasari, V.Rosetti, F. Trifirò et A. Vaccari, *Catal. Today.*, 91(2004)293.
- [115] A. Olafsen, Å. Slagtern, I. M. Dahl, U. Olsbye, Y. Schuurman et C. Mirodatos, *J. Catal.*, 229 (2005) 163.
- [116] F.Kovanda, D.Kolousek, Z.Cilová et V. Hulinsky, *Appl.Clay, Science.*,28(2005)101.
- [117] P. Arpentiner, F. Basile, P. Del Gallo, G. Fornasari, D. Gary, V. Rosetti et A. Vaccari, *Catal. Today.*, 99 (2005) 99.
- [118] A. Bhattacharyya, W. D. Chang, M.S. Kleefisch, C.A.Udovich, *US Pat.*5(1997) 653.
- [119] A. Bhattacharyya, W. D. Chang, M.S. Kleefisch, C.A. Udovich, *USPat.* 5(1998)767.
- [120] A. Bhattacharyya, Chang W.D, Kleefisch M.S, Udovich C.A, *US.Pat.* 5(1997)591.
- [121] K. Takehira, T. Shishido, P .Wang, T. Kosaka, K. Takaki, *J. Catal.* 43(2004)221.
- [122] K. M. Lee, W.Y. Lee, *Catal. Lett.* 83(2002)65
- [123] H. Morioka, Y .Shimizu, M. Sukenobu, K .Ito, E .Tanabe, T. Shishido, K. Takehira, *Appl.Catal. A*, 11(2001)215.
- [124] A. Vaccari, F.Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, A.Kiennemann, *J. Catal.*245(2003)217.
- [125] A.I. Tsyganok, M .Inaba, T.Tsunoda, K. Suzuki, T. Kakehira, T. Hayakawa, *Appl. Catal. A*. 149 (2004) 275.

CHAPITRE II  
PRÉPARATION ET  
CARACTÉRISATION  
DES CATALYSEURS

## I. INTRODUCTION

L'objectif premier de toute recherche en catalyse est l'obtention d'un système catalytique présentant des caractéristiques physiques et chimiques permettant d'atteindre les meilleures performances aussi bien en activité, sélectivité et en durée de vie du catalyseur. Aussi, le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel, car selon la méthode choisie, il est possible d'obtenir différentes morphologies de catalyseurs, des compositions de phases variables, des systèmes présentant des interactions métal-support importantes ce qui influe de manière directe sur les performances catalytiques du solide.

Dans cette étude nous avons choisi de développer la synthèse d'un catalyseur efficace à base d'hydroxydes doubles lamellaires. Ces derniers ont été choisis pour leurs propriétés physico-chimiques diverses, telles que leur nature acido-basique (modulable à volonté), leurs propriétés redox ainsi que des surfaces spécifiques relativement importantes. Ces composés ont pour formule générale :



Où :

$M^{2+}$ ,  $M^{3+}$  : cations divalents et trivalents situés dans les centres des octaèdres dans les couches hydroxylées.

$x$  : le rapport ( $n(M^{3+}) / n(M^{2+} + M^{3+})$ ).

$A^{n-}$ : anion échangeable de la couche inter lamellaire.

Ce chapitre relate dans un premier temps, les différentes méthodes de préparation utilisées pour la synthèse des solides.

Dans un deuxième temps, nous examinerons les résultats de caractérisations physico-chimiques obtenus par analyse chimique (SAA), mesures de surfaces spécifiques et porosité (BET), diffraction des rayons X (DRX), réduction en température programmée (RTP), spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons non calcinés et calcinés à 800°C pendant 6h.

Enfin, dans un troisième temps, nous aurons à exposer aussi dans ce chapitre les résultats de caractérisations par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage

(MEB), mesures des surfaces spécifiques et porosité (BET) de nos catalyseurs activés sous  $H_2$  à une température de  $750^\circ C$ .

## II. DESCRIPTION DES DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE

Trois méthodes de synthèse sont utilisées (coprécipitation, coprécipitation en présence d'EDTA et imprégnation).

Nous avons mis au point trois séries de catalyseurs:

**Série 1 :** elle est constituée des solides synthétisés par la méthode de coprécipitation où nous avons examiné l'effet de la nature des cations divalents et trivalents ( $M^{2+}$  et  $M^{3+}$ ) par introduction des cations  $Mg^{2+}$  dans la structure double lamellaire des solides NiAl-HT et NiCe-HT (avec un rapport molaire  $Ni^{2+}/Mg^{2+}=1$  et la substitution des cations  $Al^{3+}$  par des cations  $Ce^{3+}$ ). Les solides ainsi obtenus sont notés : NiAl-HT, NiMgAl-HT, NiCe-HT et NiMgCe-HT.

**Série 2 :** elle est constituée des solides préparés aussi par la méthode de coprécipitation en introduisant dans la structure du solide NiMgAl-HT des teneurs croissantes en cérium par variation du rapport molaire  $Al^{3+}/Ce^{3+}$ , notés NiMgAlCe-x-HT (x : taux de substitution d'aluminium par le cérium). Les matériaux obtenus sont notés: NiMgAl-HT, NiMgAlCe-1-HT, NiMgAlCe-2-HT et NiMgCe-HT.

**Série 3 :** cette série est constituée des matériaux Ni/Mg/Al préparés selon trois protocoles :

- i) coprécipitation (NiMgAl-HT).
- ii) coprécipitation en intercalant les cations  $Ni^{2+}$  dans l'espace inter-feuillet de la structure hydrotalcite MgAl-HT à l'aide de l'agent complexant EDTA [Acide éthylène diamine tétra acétique].
- iii) imprégnation des espèces  $Ni^{2+}$  sur le support MgAl-HTc (obtenu par calcination de l'hydrotalcite MgAl-HT à  $450^\circ C$ , (6h à  $1^\circ C/min$ )). Les solides obtenus sont: NiMgAl-HT, [Ni(EDTA)]MgAl-HT et Ni/MgAl.

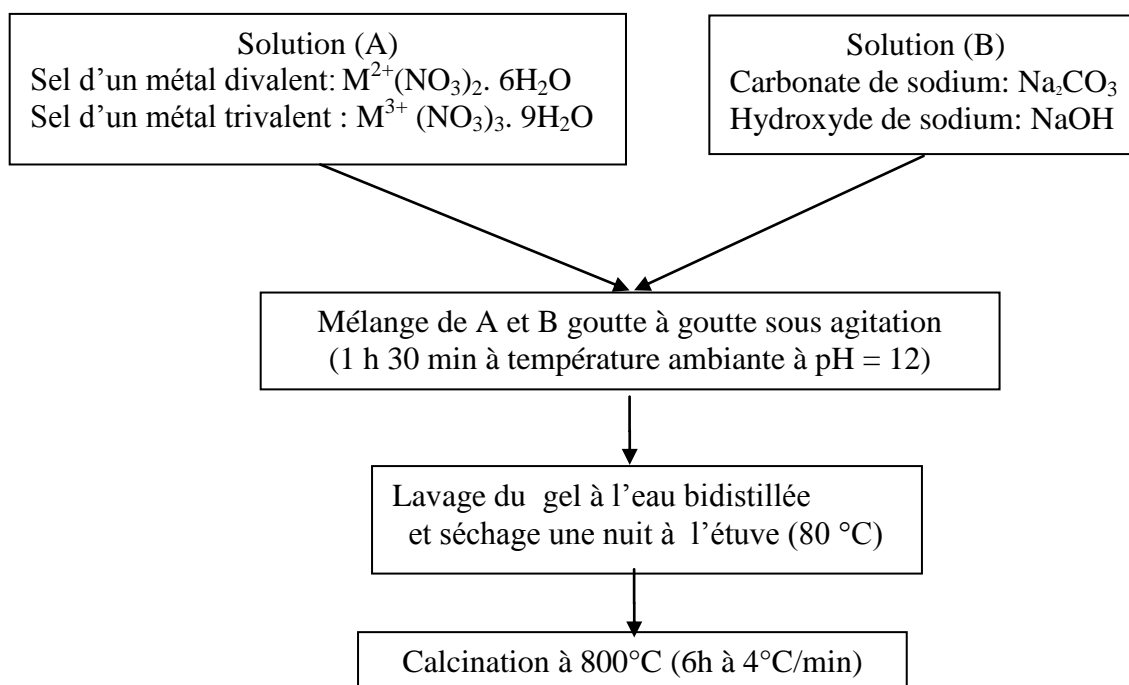
Pour l'ensemble des échantillons synthétisés, nous avons choisi :

- Un rapport molaire,  $R = (n(\Sigma(M^{+2}/M^{+3})))=2$
- $0,29 < X < 0,33$  avec,  $X = (n(M^{3+})/n(M^{2+}+M^{3+}))$ , n= nombres de moles.

## II.1. Méthode de co-précipitation

La co-précipitation consiste à dissoudre dans l'eau, différents sels métalliques en proportions stœchiométriques, puis à faire précipiter les cations métalliques par addition d'un agent précipitant. Dans notre cas nous avons choisi le mélange (NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) comme agent précipitant. Le précipité obtenu, filtré puis lavé est le précurseur du catalyseur.

Les étapes de préparation des solides par la méthode de coprécipitation adoptée pour la préparation des échantillons des séries 1 et 2, sont résumées sur le schéma présenté dans la **figure 1**.



**Figure 1:** Protocole de synthèse des solides par la méthode de coprécipitation.

Les solides calcinés de la série 1 sont notés : **NiAl-HTc**, **NiMgAl-HTc**, **NiCe-HTc** et **NiMgCe-HTc**.

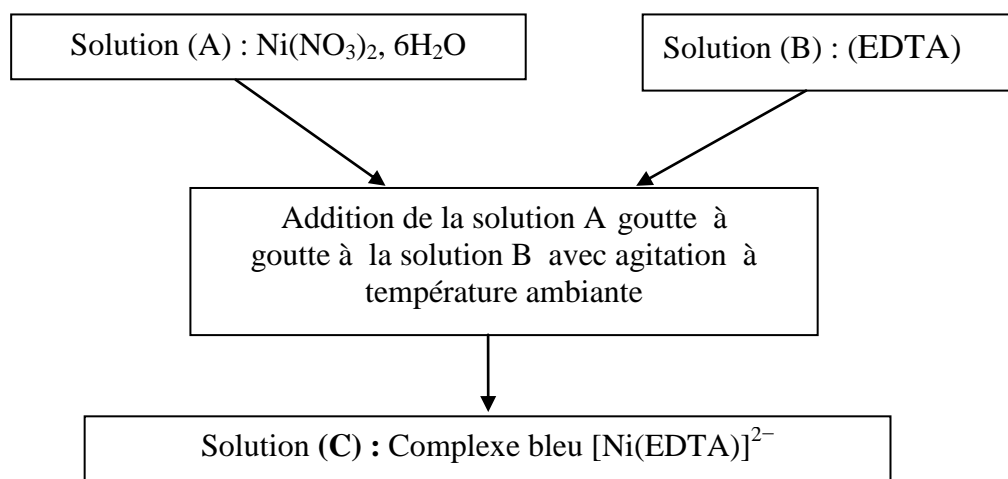
Les solides calcinés de la série 2 sont notés : **NiMgAl-HTc**, **NiMgAl-Ce-1-HTc (Ce%=10)**, **NiMgAlCe-2-HTc (Ce%=50)** et **NiMgCe-HTc**.

## II.2. Méthode de coprécipitation en présence de l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA)

Le solide  $[\text{Ni}(\text{EDTA})]\text{MgAl-HT}$  est préparé par la méthode de coprécipitation en intercalant les cations  $\text{Ni}^{2+}$  dans l'espace inter-feuillet de la structure hydrotalcite  $\text{MgAl-HT}$  à l'aide de l'agent complexant EDTA. En effet, la littérature rapporte l'aptitude des cations à former des complexes anioniques avec l'EDTA et celle des hydrotalcites à intercaler ces espèces anioniques dans leur espace inter lamellaire [1, 2].

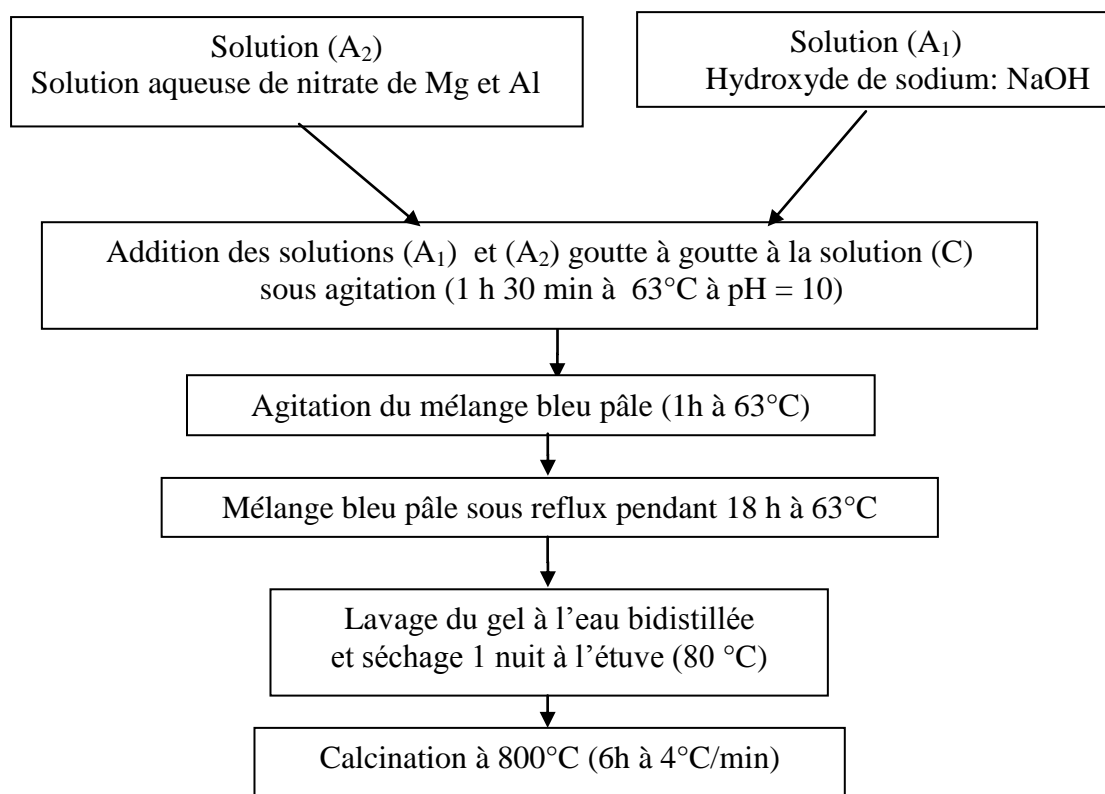
Ce solide est synthétisé en deux étapes :

- a) La première étape consiste à synthétiser le complexe  $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$  identifié par sa couleur bleu selon le protocole expérimental résumé après.



**Figure 2** : Schéma de synthèse du complexe de  $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$  de couleur bleu.

- b) La deuxième étape consiste en la préparation du solide [Ni(EDTA)]MgAl-HT selon le mode opératoire suivant :



**Figure 3** : Protocole de synthèse du solide par la méthode EDTA.

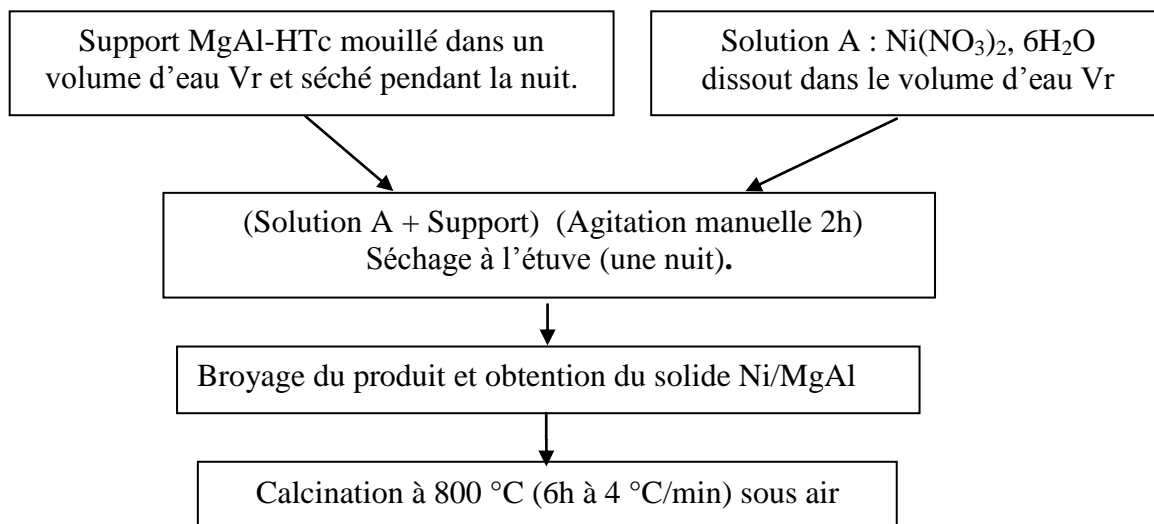
Le solide calciné est noté : [Ni(EDTA)]MgAl-HTc

### II.3. Méthode de l'imprégnation sèche

La préparation des catalyseurs par imprégnation sèche est la méthode la plus usuelle pour développer une méthode relativement simple des matériaux catalytiques. Cette technique consiste à mettre en contact la solution des sels précurseurs de la phase active, avec le support pour permettre au métal de s'introduire dans les pores de celui-ci. Afin d'avoir une répartition homogène de la phase active, la solution des sels précurseurs a été ajoutée goutte à goutte puis séchée à l'étuve. Les solides obtenus sont calcinés sous air à 800°C.

Le solide Ni/MgAl est synthétisé en deux étapes :

- a) Synthèse du support MgAl-HTc obtenu par calcination à 450°C, (6h à 1°C/min) de l'hydrotalcite MgAl-HT (avec un rapport molaire = 2, préparé selon le schéma précédemment donné en **figure 1**).
- b) Imprégnation de nickel sur le support MgAl-HTc, suivant le protocole expérimental résumé dans la **figure 4**.



**Figure 4** : Protocole de préparation du solide par imprégnation.

Le solide calciné est noté : **Ni/MgAl-c**.

## II. CARACTERISATION DES CATALYSEURS

L'interprétation des performances catalytiques et la compréhension du mécanisme réactionnel de l'acte catalytique nécessitent une bonne connaissance des propriétés physico-chimiques des catalyseurs.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour mieux comprendre les propriétés structurales et texturales des catalyseurs à savoir : Analyse chimique, BET, Analyse par diffraction aux rayons X, microscopie électronique à balayage (MEB), Réduction en température programmée (RTP). Le principe et les conditions opératoires de chaque technique utilisée sont détaillés en annexe.

### III. 1. ANALYSE CHIMIQUE

L'analyse chimique des échantillons calcinés a été évaluée par (SAA). Cette méthode d'analyse nous permet de déterminer la teneur de chaque élément constituant le catalyseur, afin d'établir une formulation chimique bien définie du système catalytique. La composition chimique obtenue pour les différents solides est reportée sur le **tableau 1**.

**Tableau 1** : Analyse chimique des catalyseurs calcinés à 800°C.

| Catalyseurs        | $x = n (M^{3+}) / n (M^{2+} + M^{3+})$ | Rapport molaire<br>$R = (n (\Sigma(M^{2+}/M^{3+}))$ | Formules chimiques                     |
|--------------------|--|---|--|
| NiAl-HTc           | 0,34                                   | 1,94  | $Ni_{0,66}Al_{0,34}$                   |
| NiMgAl-HTc         | 0,32                                   | 2,12  | $Ni_{0,36}Mg_{0,32}Al_{0,32}$          |
| NiCe-HTc           | 0,34                                   | 1,94  | $Ni_{0,66}Ce_{0,34}$                   |
| NiMgCe-HTc         | 0,31                                   | 2,22  | $Ni_{0,36}Mg_{0,33}Ce_{0,31}$          |
| NiMgAlCe-1-HTc     | 0,32                                   | 2,06  | $Ni_{0,33}Mg_{0,33}Al_{0,29}Ce_{0,03}$ |
| NiMgAlCe-2-HTc     | 0,31                                   | 2,16  | $Ni_{0,33}Mg_{0,34}Al_{0,16}Ce_{0,15}$ |
| MgAl-HTc           | 0,34                                   | 1,94  | $Mg_{0,66}Al_{0,34}$                   |
| [Ni(EDTA)]MgAl-HTc | 0,34                                   | 1,94  | $[Ni_{0,30}]Mg_{0,66}Al_{0,34}$        |
| Ni/MgAl-c          | 0,34                                   | 1,94  | 30%NiO/MgAl                            |

Il ressort de ce tableau que le rapport molaire expérimental est proche du rapport molaire théorique escompté ( $n (M^{2+}/ M^{3+}) = 2$ ). D'autre part, les valeurs de x obtenues sont comprises entre 0,31 et 0,34 elles correspondent aux valeurs optimales pour une bonne cristallisation de la structure hydroxalcite telles que rapportées dans la littérature [3, 4]. Tous ces paramètres confirment les bonnes conditions de préparation des solides.

### III. 2. ANALYSE TEXTURALE

La texture d'un solide est définie par sa surface spécifique, son volume poreux total, la forme de ses pores et la distribution des rayons de ses pores. La connaissance des propriétés texturales d'un catalyseur a dans la pratique, une grande importance, car la taille des particules et leur porosité ont une influence directe sur le nombre et l'accessibilité des sites catalytiques.

L'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les mesures de porosités ont été réalisées sur les échantillons non calcinés et calcinés via un appareil de type Micromeritics ASAP 2010, relié à un ordinateur permettant l'interprétation et l'interpolation des résultats en utilisant les équations BET et BJH. Avant chaque expérience, les échantillons sont dégazés à 150°C pendant 2h sous vide.

### III. 2. 1. Effet de la nature des cations $M^{2+}$ et $M^{3+}$ sur la texture des solides de la série 1

Nous avons examiné l'effet de la nature des cations  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$  sur la texture des échantillons calcinés et non calcinés de la série 1.

Le **tableau 2** présente les valeurs des surfaces spécifiques, le volume poreux, le volume microporeux et les diamètres moyens des pores des échantillons non calcinés.

**Tableau 2** : Caractéristiques texturales des échantillons non calcinés de la série 1.

| Echantillons Non calcinés | S. <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g) | Volume microporeux (cm <sup>3</sup> /g) | Diamètre moyen des pores (nm) |
|---------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---|-------------------------------|
| NiAl-HT                   | 68                                    | 0,116                              | 0,00193                                 | 6,8                           |
| NiMgAl-HT                 | 96                                    | 0,345                              | 0,00325                                 | 12,9                          |
| NiCe-HT                   | 176                                   | 0,455                              | 0,00861                                 | 10,3                          |
| NiMgCe-HT                 | 117                                   | 0,317                              | 0,00346                                 | 10,8                          |

L'examen des surfaces spécifiques des échantillons, a mis en relief l'influence de l'introduction des cations  $Ce^{3+}$  et  $Mg^{2+}$  dans la structure des solides. En effet, la substitution des cations  $Al^{3+}$  par  $Ce^{3+}$  dans le cas du solide NiAl-HT conduit à une augmentation sensible de la surface spécifique, 68 à 176 m<sup>2</sup>/g et 96 à 117 m<sup>2</sup>/g dans le cas des solides NiMgAl-HT et NiMgCe-HT respectivement. L'introduction du cation  $Mg^{2+}$  dans le solide NiAl-HT conduit à une augmentation de la surface spécifique, qui atteint 96 m<sup>2</sup>/g. En revanche, son introduction dans le solide NiCe-HT conduit à une diminution de la surface spécifique, 176 à 117 m<sup>2</sup>/g.

Pour l'ensemble des solides, nous avons également examiné la structure poreuse. On peut noter que le diamètre moyen des pores varie entre 6,8 nm et 12,9 nm, confirmant le caractère mésoporeux de ces matériaux.

L'introduction du magnésium dans le solide NiAl-HT conduit à une augmentation du diamètre des pores. 6,8 nm à 12,9 nm. En revanche, cet ajout du magnésium dans le solide

NiCe-HT ne provoque qu'une légère modification des diamètres poreux, ( $\varnothing=10,3\text{nm}$  et  $10,8\text{nm}$ )

L'examen des valeurs des volumes poreux pour l'ensemble des solides, montre que celles-ci évoluent entre  $0,116$  et  $0,455\text{ cm}^3/\text{g}$  et nous remarquons que le volume des micropores est voisin de zéro confirmant ainsi, que l'ensemble des pores de nos matériaux sont de type mésoporeux.

Les isothermes d'adsorption - désorption d'azote sont reportées sur la **figure 5a**, l'ensemble des solides présentent des isothermes du type IV caractérisées par un palier au voisinage de la saturation, les courbes d'adsorption- désorption présentent une hystérésis du type H1 typique des solides mésoporeux [5].

La boucle d'hystérésis présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales. Ce type de boucle d'hystérésis indique que les solides possèdent des tailles de pores et une mésoporosité uniformes de forme tubulaires, ouverts aux deux extrémités et dont la section, circulaire ou polygonale, varie peu sur toute la longueur du tube [6].

**Le tableau 3** regroupe les résultats de mesure des surfaces spécifiques, de volume poreux, des volumes microporeux et des diamètres moyens des pores des échantillons calcinés à  $800^\circ\text{C}$ ,

**Tableau 3** : Caractéristiques texturales des échantillons calcinés de la série 1.

| Echantillons calcinés | $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Volume poreux ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | Volume microporeux ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | Diamètre moyen des pores (nm) |
|-----------------------|--|--|---|-------------------------------|
| NiAl-HTc              | 114  | 0,253                                    | 0,00203                                       | 8,9                           |
| NiMgAl-HTc            | 101  | 0,305                                    | 0,00300                                       | 12,9                          |
| NiCe-HTc              | 41   | 0,257                                    | 0,00100                                       | 24,9                          |
| NiMgCe-HTc            | 20   | 0,0513                                   | 0,00403                                       | 10,0                          |

La surface spécifique des échantillons contenant l'aluminium (NiAl-HT) augmente après calcination,  $68$  à  $114\text{ m}^2/\text{g}$  pour le solide NiAl-HTc. Cette augmentation de la surface spécifique a largement été décrite dans la littérature, elle est associée au départ de molécules de  $\text{CO}_2$  et de molécules d'eau dans l'espace inter-lamellaire selon un mécanisme dit « cratering » [7, 8]. En revanche, les solides contenant le cérium, adoptent un comportement tout à fait

différent. Une diminution franche des surfaces spécifiques est enregistrée après calcination des échantillons. En effet, elles passent de 176 à 41 m<sup>2</sup>/g dans le cas du solide NiCe-HTc et de 117 à 20 m<sup>2</sup>/g dans le cas du solide NiMgCe-HTc. La formation des phases de CeO<sub>2</sub> dans les porosités de l'échantillon durant l'étape de calcination serait probablement la cause de cette diminution selon la littérature [9].

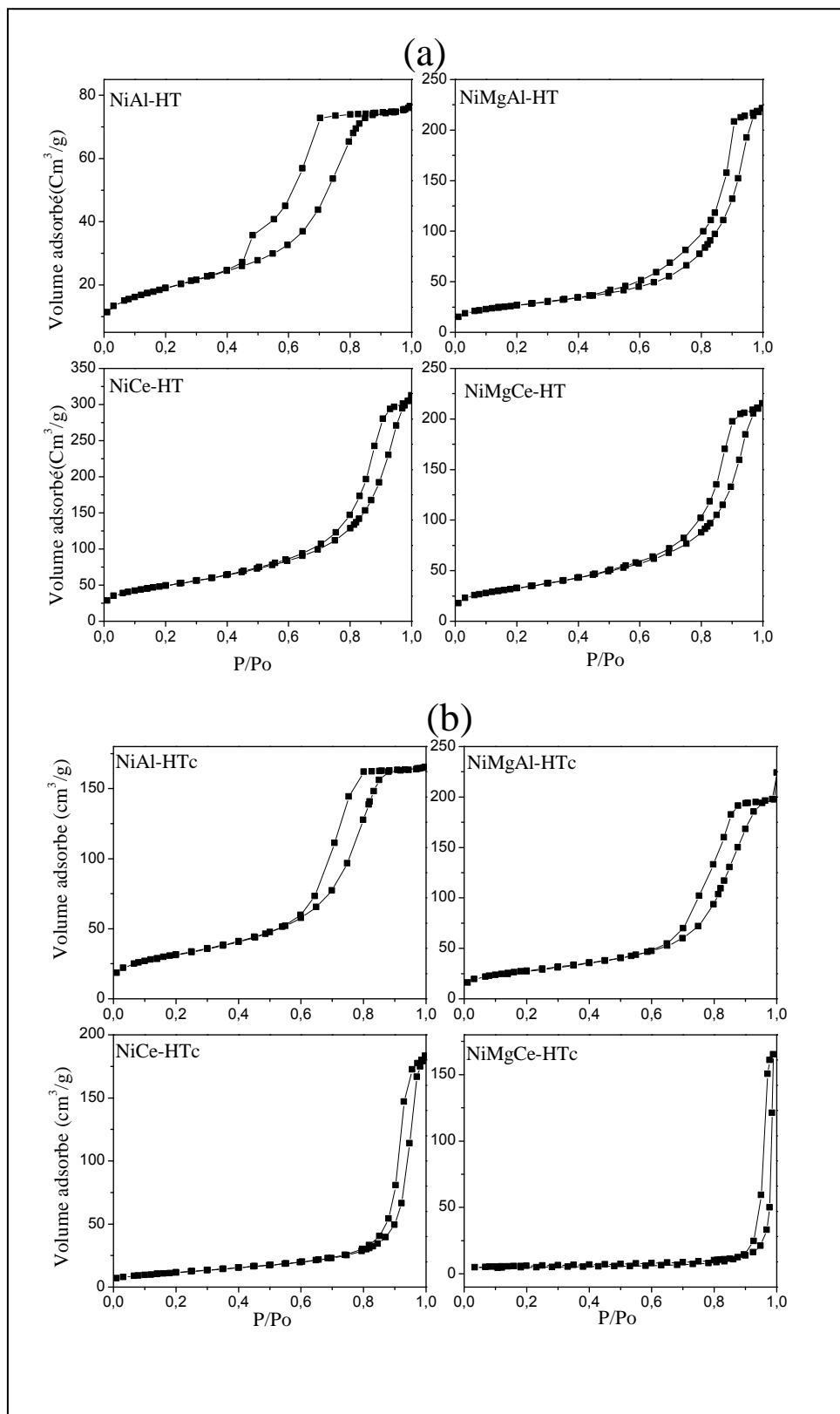
Après traitement thermique des solides, les diamètres des pores restent dans le domaine mésoporeux. Il apparaît ainsi que le traitement thermique des échantillons influe très peu sur ce paramètre, à l'exception du solide NiCe-HTc qui présente une valeur de diamètre moyen de pores double de celle enregistrée avant la calcination.

En revanche les valeurs des volumes poreux semblent être influencées par le traitement thermique. Le volume poreux du solide NiAl-HTc passe de 0,116 à 0,253 cm<sup>3</sup>/g. Quant au solide NiMgAl-HTc, son volume poreux diminue 0,345 à 0,305 cm<sup>3</sup>/g.

Les valeurs des volumes poreux des échantillons contenant le cérium diminuent. Cette diminution est plus importante dans le cas du solide NiMgCe-HTc. Ceci est dû à la formation de la phase CeO<sub>2</sub> qui est un matériau aporeux, qui s'insère dans les pores du matériau comme rapporté dans la littérature [9].

Les volumes des micropores des composés calcinés, comme le montre le (**tableau 3**) sont pratiquement nuls. Ces observations confirment encore une fois que les oxydes mixtes issus des hydroxydes doubles lamellaires sont des matériaux mésoporeux.

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des échantillons calcinés sont représentées sur la **figure 5b**. Les isothermes obtenues présentent la même allure que celles des solides non calcinés. Elles sont de type type IV et présentent une boucle d'hystérésis de type H1. Ceci montre que les solides, provenant de la décomposition thermique des hydroxydes double lamellaire conservent la même forme des pores.



**Figure 5 :** Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des échantillons de la série 1, (a) Échantillons non calcinés (b) Échantillons calcinés.

### III. 2. 2. Etude de l'effet de la teneur en cérium sur la texture des solides de la série 2

L'évolution des surfaces spécifiques et celle de la porosité des solides en fonction de la teneur de cérium introduite ont été étudiées pour les échantillons non calcinés et calcinés. Les valeurs des surfaces spécifiques, volume poreux, volume microporeux et diamètres des pores moyens des échantillons non calcinés sont regroupés dans le **tableau 4**.

**Tableau 4** : Caractéristiques texturales des échantillons non calcinés de la série 2.

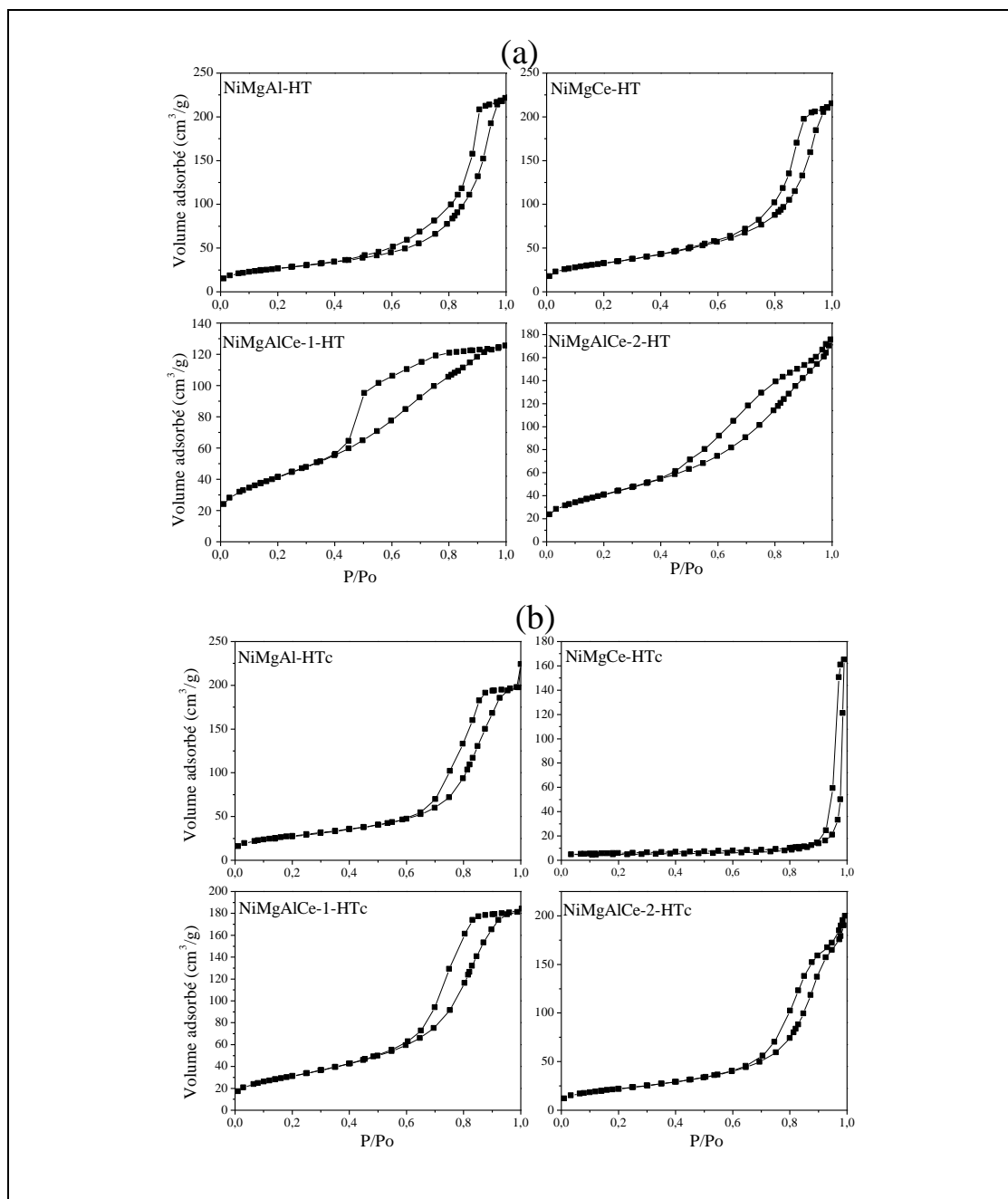
| Echantillons  | S <sub>BET</sub><br>(m <sup>2</sup> /g) | Volume<br>poreux<br>(cm <sup>3</sup> /g) | Diamètre<br>moyen des<br>pores (nm) | Volume<br>microporeux<br>(cm <sup>3</sup> /g) | Taux de<br>substitution<br>en Ce (%) molaire |
|---------------|---|--|-------------------------------------|---|--|
| NiMgAl-HT     | 96                                      | 0,345                                    | 12,9                                | 0,00325                                       | 0  |
| NiMgAlCe-1-HT | 150                                     | 0,191                                    | 5,0                                 | 0,00240                                       | 10   |
| NiMgAlCe-2-HT | 205                                     | 0,248                                    | 4,8                                 | 0,00170                                       | 50   |
| NiMgCe-HT     | 117                                     | 0,317                                    | 10,8                                | 0,00346                                       | 100  |

Il apparaît clairement que la substitution partielle de l'aluminium par le cérium influe de manière significative sur les valeurs de surfaces spécifiques, de sorte qu'elles augmentent quand la teneur en cérium augmente de 10 à 50 %) de 96 m<sup>2</sup>/g à 150 m<sup>2</sup>/g pour NiMgAlCe-1-HT et à 205 m<sup>2</sup>/g pour NiMgAlCe-2-HT. Ce résultat suggère que la présence simultanée d'aluminium et de cérium favoriserait l'augmentation de la surface spécifique. La substitution totale de l'aluminium par le cérium, n'implique qu'une légère augmentation de la surface spécifique, elle est de 96 m<sup>2</sup>/g pour le solide NiMgAl-HT et de 117 m<sup>2</sup>/g pour le solide NiMgCe-HTc.

Le diamètre moyen des pores du solide NiMgAl-HT est de 12,9 nm, la substitution totale de l'aluminium par le cérium n'influence pas la valeur du diamètre moyen des pores qui est de même ordre de grandeur. En revanche, la substitution partielle de l'aluminium par le cérium (NiMgAlCe-1-HT et NiMgAlCe-2-HT) conduit à une diminution très importante, pratiquement de la moitié de diamètre moyen des pores. Les valeurs des diamètres des pores obtenues pour les différents composés restent dans le domaine de la mésoporosité.

Le volume poreux de l'échantillon NiMgAl-HTc est supérieur au volume poreux de ses homologues de la même série contenant le cérium. Il pourrait s'agir d'un colmatage des pores par le cérium, dans le cas de ces derniers.

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des échantillons non calcinés sont représentées sur la **figure 6a**. Tous nos solides présentent comme dans le cas précédent, des isothermes du type IV caractéristiques d'une texture mésoporeuse, un phénomène d'hystérésis de type H1 très apparent y est observé [10].



**Figure 6** : Isothermes d'absorption-désorption de N<sub>2</sub> des échantillons de la série 2, (a) Échantillons non calcinés (b) Échantillons calcinés.

Les résultats de la caractérisation texturale des solides après un traitement thermique des échantillons à 800°C sont donnés dans le **tableau 5**.

**Tableau 5** : Caractéristiques texturales des échantillons calcinés de la série 2.

| Catalyseurs    | S. <sub>BET</sub><br>(m <sup>2</sup> /g) | Volume poreux<br>(cm <sup>3</sup> /g) | Diamètre moyen des pores<br>(nm) | Volume microporeux<br>(cm <sup>3</sup> /g) | Taux de substitution en Ce (%) molaire |
|----------------|--|---------------------------------------|----------------------------------|--|--|
| NiMgAl-HTc     | 101                                      | 0,305                                 | 12,9                             | 0,00300                                    | 0                                      |
| NiMgAlCe-1-HTc | 98                                       | 0,280                                 | 9,9                              | 0,00253                                    | 10                                     |
| NiMgAlCe-2-HTc | 80                                       | 0,271                                 | 13,5                             | 0,00072                                    | 50                                     |
| NiMgCe-HTc     | 20                                       | 0,0513                                | 10,0                             | 0,00403                                    | 100                                    |

Après calcination des échantillons de la série 2, la surface spécifique du solide NiMgAl-HTc augmente. En revanche, les solides contenant le cérium voient leurs surfaces spécifiques diminuer. Cette diminution devient plus importante avec l'augmentation de la teneur en cérium. Ce résultat pourrait être expliqué dans ce cas aussi, par la formation de CeO<sub>2</sub> qui couvrirait la surface du solide [9, 11].

Les diamètres des pores varient entre 9,9 nm et 13,50 nm ce qui confirme le maintien de la nature mésoporeuse de ces solides même après traitement thermique. Les valeurs des diamètres des pores doublent après l'étape de calcination dans le cas des solides NiMgAlCe-1-HTc et NiMgAlCe-2-HTc.

Les valeurs des volumes poreux sont respectivement 0,305 cm<sup>3</sup>/g, 0,280 cm<sup>3</sup>/g, 0,271 cm<sup>3</sup>/g et 0,0513 cm<sup>3</sup>/g pour les solides NiMgAl-HTc, NiMgAlCe-1-HTc, NiMgAlCe-2-HTc et NiMgCe-HTc, nous constatons que ces valeurs diminuent avec l'augmentation de la teneur en cérium. Cette baisse peut être due au colmatage des mésopores par les espèces CeO<sub>2</sub>. Pour ces solides, également, la microporosité est pratiquement nulle.

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote obtenues en présence des échantillons calcinés sont représentées sur la **figure 6b**. Ces isotherme présentent la même allure que celles obtenues avant traitement thermique (isothermes de type IV), avec des hystérisis de type H1.

### III. 2.3. Effet de la méthode de préparation sur la texture des solides de la série 3

L'évolution de la texture des solides obtenus par différentes méthodes de synthèse (décrites précédemment) est illustrée par les valeurs reportées dans le **tableau 6**.

**Tableau 6** : Caractéristiques texturales des échantillons non calcinés de la série 3.

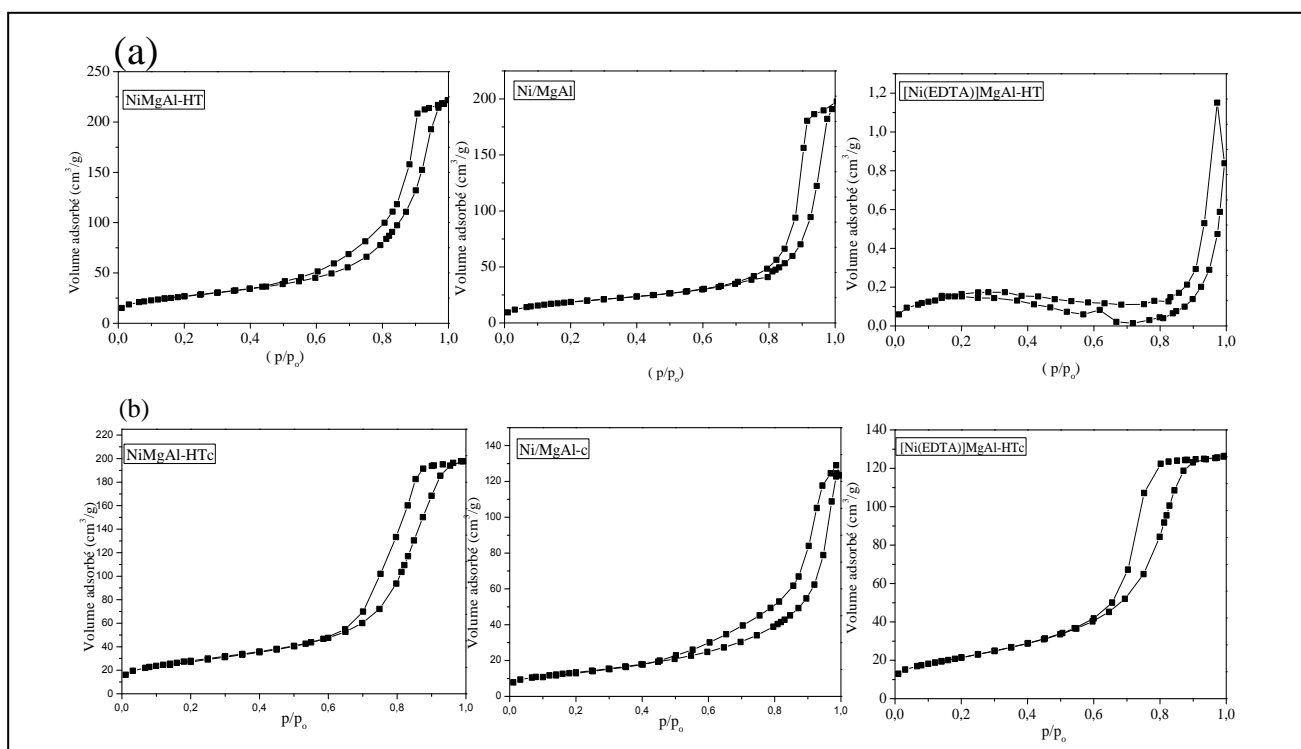
| Echantillons      | $S_{\text{BET}}$<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Volume poreux<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | Volume microporeux<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | Diamètre moyen des pores (nm) |
|-------------------|---|---|--|-------------------------------|
| NiMgAl-HT         | 96  | 0,345                                       | 0,00325  | 12,9                          |
| [Ni(EDTA)]MgAl-HT | 6   | 0,00733                                     | 0,0004   | 4,9                           |
| Ni/MgAl           | 20  | 0,235                                       | 0,00173  | 9,5                           |

Les surfaces spécifiques des échantillons NiMgAl-HT, Ni/MgAl et [Ni(EDTA)]MgAl-HT sont respectivement 96, 20 et 6  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ces résultats sont tout à fait cohérents avec les différentes méthodes de préparation. En effet, il est admis que la coprécipitation permet d'obtenir des surfaces spécifiques plus importantes que l'imprégnation. La faible surface spécifique observée dans le cas du solide obtenu par la méthode EDTA peut être expliqué par la pénétration de l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) dans les pores du matériau.

Les valeurs des diamètres moyens des pores sont dans le domaine des matériaux mésoporeux. Il est à noter que le diamètre moyen des pores (de 4,9 nm) du solide [Ni(EDTA)]MgAl-HT est le plus faible comparé à ses homologues de la même série et qui se situent entre 9,5 et 12,9 nm. La même évolution est constatée en ce qui concerne les volumes poreux. En effet le volume poreux est le plus faible dans le cas du solide [Ni(EDTA)]MgAl-HT. Le faible volume et diamètre des pores du solide [Ni(EDTA)]MgAl-HT est du au colmatage des pores par l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA). Pour les trois composés, les valeurs des micropores sont pratiquement nulles.

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des échantillons non calcinés sont représentées sur la **figure 7a**. Les isothermes des solides NiMgAl-HT et Ni/MgAl sont des isothermes de type IV avec des hystérésis de type H1 typique des matériaux mésoporeux. En revanche le solide [Ni(EDTA)]MgAl-HT présente des isothermes de type II, selon la classification de l'IUPAC, caractéristiques des matériaux macroporeux. L'existence d'une boucle d'hystérésis est due à la présence probable de mésopores [12-14]. Cette étude

texturale, nous permet de conclure que la méthode de synthèse influe sur la texture de ces solides.



**Figure 7** : Isothermes d'absorption-désorption de  $N_2$  des échantillons de la série 2, (a) Échantillons non calcinés (b) Échantillons calcinés.

Les résultats de mesure de surfaces spécifiques, de volume poreux, de volume microporeux et des diamètres moyens des pores des échantillons calcinés sont regroupés dans le **tableau 7**.

**Tableau 7** : Caractéristiques texturales des échantillons calcinés de la série 3.

| Catalyseurs        | $S_{\text{BET}}$<br>( $m^2/g$ ) | Volume<br>poreux<br>( $cm^3/g$ ) | Volume<br>microporeux ( $cm^3/g$ ) | Diamètre moyen<br>des pores (nm) |
|--------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| NiMgAl-HTc         | 101                             | 0,305                            | 0,00300                            | 12,9                             |
| [Ni(EDTA)]MgAl-HTc | 76                              | 0,195                            | 0,00101                            | 10,1                             |
| Ni/MgAl-c          | 48                              | 0,168                            | 0,00038                            | 13,9                             |

Après un traitement thermique des échantillons, les valeurs de surfaces spécifiques augmentent, notamment, dans le cas des composés Ni/MgAl-c et [Ni(EDTA)]MgAl-HTc. Elle est particulièrement importante pour ce dernier composé pour lequel la surface spécifique passe de  $6 m^2/g$  à  $76 m^2/g$ . Cette forte augmentation s'explique par le départ des carbonates et

des molécules d'eau inter-lamellaire d'une part, suivie par la combustion du ligand (EDTA)<sup>-4</sup> comme rapporté dans la littérature [1].

Ces résultats montrent l'influence de l'étape de calcination sur la texture des catalyseurs. Le solide préparé par imprégnation Ni/MgAl-c présente la plus faible surface spécifique comparé à ses homologues obtenus par coprécipitation.

Les diamètres moyens des pores sont compris entre 10,1nm et 13,9 nm, confirmant ainsi le maintien de la mésoporosité des matériaux calcinés obtenus après traitement thermique à 800°C. Le volume poreux du solide NiMgAl-HTc préparé par coprécipitation est supérieur aux volumes poreux de ses homologues de la même série. Par ailleurs, le volume des micropores est proche de zéro.

Ces observations nous permettent de conclure que la texture de ces solides est fortement modulée par la méthode de préparation. Le mode opératoire est un facteur déterminant dans l'évolution de la surface spécifique et de l'indice de porosité.

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des échantillons calcinés sont représentées sur la **figure 7b**. Les isothermes obtenues pour les solides (NiMgAl-HTc et Ni/MgAl-c) présentent une allure similaire à celles obtenues pour les échantillons non calcinés. En revanche, le solide [Ni(EDTA)]MgAl-HTc présente une isotherme d'une allure différente de celle observée avant calcination de sorte qu'il présente une isotherme de type IV avec un phénomène d'hystérésis de type H1. Pour ce composé, la calcination conduit à la disparition des macropores présents dans l'échantillon non calciné, il présente une structure mésoporeuse comme ses homologues de la même série.

### III. 3. ANALYSE STRUCTURALE DES CATALYSEURS PAR DRX

Les diffractogrammes des rayons X sont enregistrés au moyen d'un appareil Siemens D-501 et leur exploitation se fait à l'aide d'un logiciel (X Pert Highscore).

#### III. 3.1. Effet de la nature des cations M<sup>2+</sup> et M<sup>3+</sup> sur la structure des solides de la série 1

Nous avons étudié l'effet de la nature des cations M<sup>2+</sup> et M<sup>3+</sup> sur la structure des échantillons non calcinés et calcinés. Les diffractogrammes de Rayons X des échantillons non calcinés sont représentés sur la **figure 8a**. Les diffractogrammes des échantillons (NiAl-HT

et NiMgAl-HT) obtenus, mettent en évidence la présence d'une structure bien cristallisée. L'indexation des pics principaux permet de distinguer deux types de pics :

- Des pics intenses, aigus et symétriques : (003), (006), (110) et (113)
- Des pics larges asymétriques : (012), (015) et (018)

Ces deux types de pics constituent une référence ou une empreinte caractéristique de la structure double lamellaire appelée aussi « brucite ». La littérature rapporte que l'indexation des raies des rayons X peut être effectuée avec une maille hexagonale comportant trois feuillets par maille [7, 15]. Les hydrotalcites non calcinées sont d'ailleurs considérées comme « composés isomorphes » de la brucite. Celle-ci pourrait être obtenue par un simple remplacement des cations  $Mg^{2+}$  et  $Al^{3+}$  par d'autres cations divalent et trivalent dans la matrice de la brucite.

Le calcul des paramètres cristallographiques (a et c) de ces deux échantillons non calcinés, dans nos conditions opératoires sont donnés dans le **tableau 8**, sachant que :

$$a = 2d_{110} \text{ et } c = 3d_{003}$$

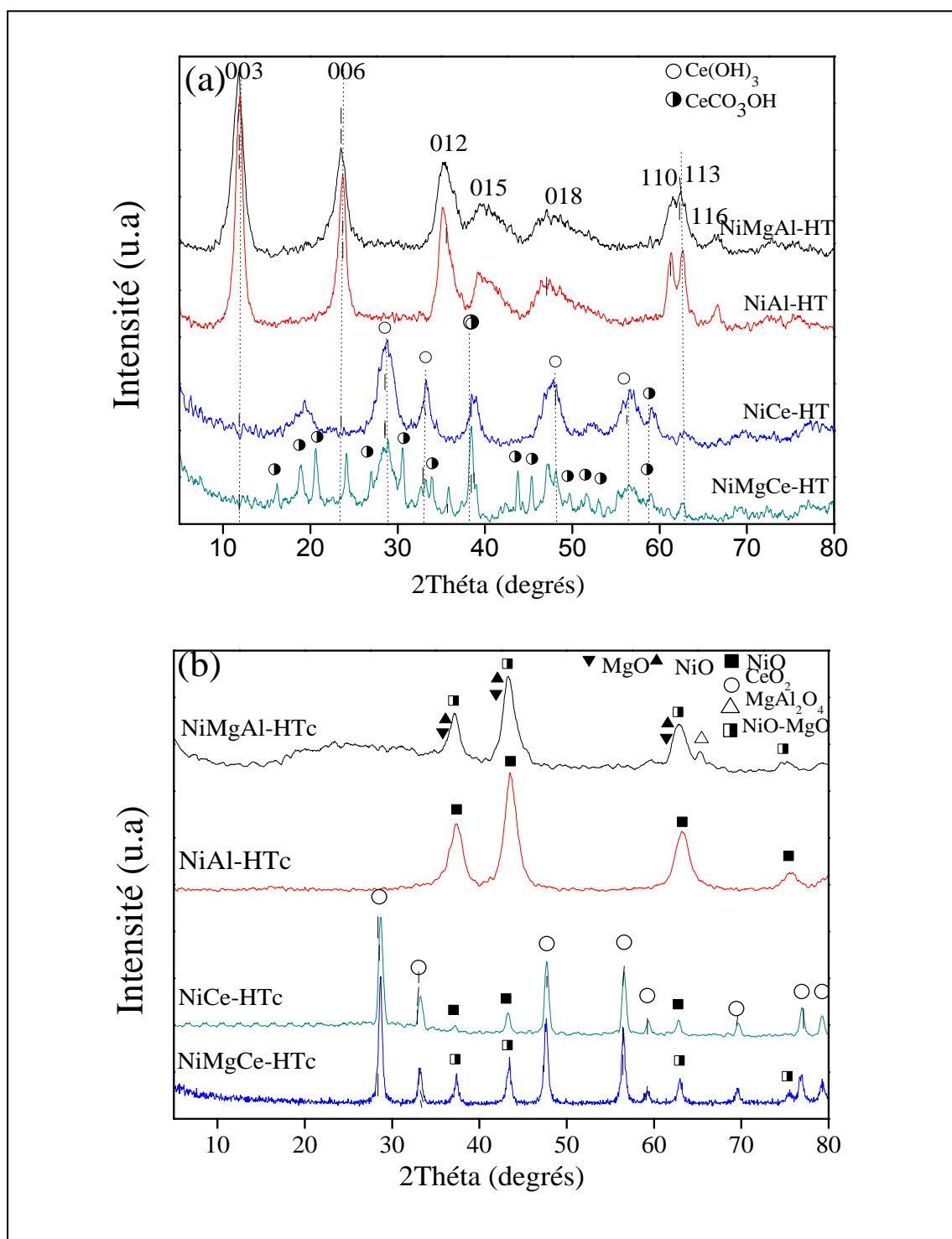
Où :

- « a » correspond à la distance des deux cations métalliques voisins.
- « c » correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés.

**Tableau 8** : Distances interréticulaires (003), (110) et paramètres de maille a et c correspondants aux échantillons non calcinés.

| Echantillons | d <sub>(110)</sub> (Å) | d <sub>(003)</sub> (Å) | a(Å) | c(Å)  |
|--------------|------------------------|------------------------|------|-------|
| NiAl-HT      | 1,51                   | 7,53                   | 3,02 | 22,59 |
| NiMgAl-HT    | 1,51                   | 7,38                   | 3,02 | 22,14 |
| NiCe -HT     | -                      | -                      | -    | -     |
| NiMgCe-HT    | -                      | -                      | -    | -     |

Ces valeurs sont proches de celles rapportées dans les travaux de Cavani et al. [16] confirmant ainsi l'obtention de la structure hydrotalcite. En revanche, la substitution de l'aluminium par le cérium, conduit à une disparition de la structure hydrotalcite, probablement, à cause de la



**Figure 8** : Diffractogrammes RX, des échantillons de la série 1,  
 (a) Echantillons non calcinés (b) Echantillons calcinés.

grande taille de rayon des cations de cérium (III) ( $1,12\text{Å}$ ) comme rapporté dans la littérature [11]. Les diffractogrammes correspondant à NiCe-HT et NiMgCe-HT, révèlent la présence des phases  $\text{Ce(OH)}_3$  et  $\text{CeCO}_3\text{OH}$ .

La littérature rapporte que l'obtention de la structure type de l'hydrotalcite est limitée par la nature des cations  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$  et leur dimension. Les cations  $M^{3+}$  les plus fréquents satisfaisant la structure double lamellaire seraient ceux, dont le rayon ionique varie entre  $0,50\text{Å}$  (Al) et  $0,69\text{Å}$  (Cr), et pour les cations M(II) dont le rayon ionique varie entre  $0,65\text{Å}$  (Mg) et  $0,80\text{Å}$  (Mn) [17,18].

La littérature a longuement rapporté la grande influence du traitement thermique et son impact sur la structure double lamellaire [19, 20].

Les échantillons calcinés à  $800\text{°C}$  sont analysés aussi par diffraction de rayons X et les diffractogrammes correspondant sont donnés sur la **figure 8b**.

Sur le diffractogramme du solide NiAl-HTc nous observons la présence de la phase NiO. Dans le cas du solide NiMgAl-HTc, en plus de cette phase NiO, le pic à  $2\theta = 65^\circ$  indique la présence probable du spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Il convient de remarquer que compte tenu de la position et de la largeur des raies attribués à NiO, certaines autres espèces comme NiO-MgO solution solide, peuvent exister, comme rapporté par les travaux de A. I. Tzykonov et al.[21] selon lesquels la coprécipitation de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  peut générer la formation des solutions solides après traitement thermique en raison des tailles similaires des cations.

Dans le cas du solide NiMgCe-HTc, en plus des espèces  $\text{CeO}_2$  et suivant la même discussion que précédemment, nous observons la présence de la phase solution solide NiO-MgO.

Le solide NiCe-HTc, présente clairement des pics correspondant aux deux phases (NiO et  $\text{CeO}_2$ ).

Pour l'ensemble des échantillons calcinés à  $800\text{°C}$ , nous avons déterminé la taille moyenne des particules. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau 9**.

**Tableau 9** : Taille moyenne des particules NiO et CeO<sub>2</sub> en (nm)

| Catalyseurs | NiO (nm) | CeO <sub>2</sub> (nm) |
|-------------|----------|-----------------------|
| NiAl-HTc    | 09       | -                     |
| NiMgAl-HTc  | 06       | -                     |
| NiCe-HTc    | 20       | 23                    |
| NiMgCe-HTc  | 24       | 24                    |

La taille moyenne des cristallites dans les solides calcinés à 800°C, varie entre 06 et 09 nm pour les solides contenant l'aluminium (NiAl-HTc et NiMgAl-HTc). Pour les composés contenant du cérium, la taille des particules est nettement supérieure (20 et 24 nm). L'ajout de cérium, semble favoriser l'agglomération des particules et la formation des cristallites de plus grande taille.

### III. 3. 2. Effet de la teneur en cérium sur la structure des solides de la série 2

Nous avons suivi l'évolution de la structure des échantillons non calcinés et calcinés en fonction de la teneur en cérium ajoutée dans le solide NiMgAl-HT.

L'examen des diffractogrammes de rayons X des composés de la série 2 (**figure 9a**) met en évidence la disparition progressive de la structure double lamellaire quand la teneur en cérium augmente. Ceci est dû essentiellement à la non inclusion (ou faible inclusion) du cation Ce<sup>+3</sup> dans la structure hydrotalcite, comme nous l'avons rapporté précédemment.

Le diffractogramme de NiMgAlCe-1-HT montre en plus de la structure hydrotalcite, la présence de pics attribués à Ce(OH)<sub>3</sub>. Le diffractogramme du NiMgAlCe-2-HT montre une plus grande cristallinité due à la présence des phases Ce(OH)<sub>3</sub> et CeCO<sub>3</sub>OH, toujours au côté de la structure hydrotalcite plus faiblement cristallisée. Enfin, sur le diffractogramme du NiMgCe-HT, la structure hydrotalcite a totalement disparu, les phases prédominante observées sont Ce(OH)<sub>3</sub> et CeCO<sub>3</sub>OH.

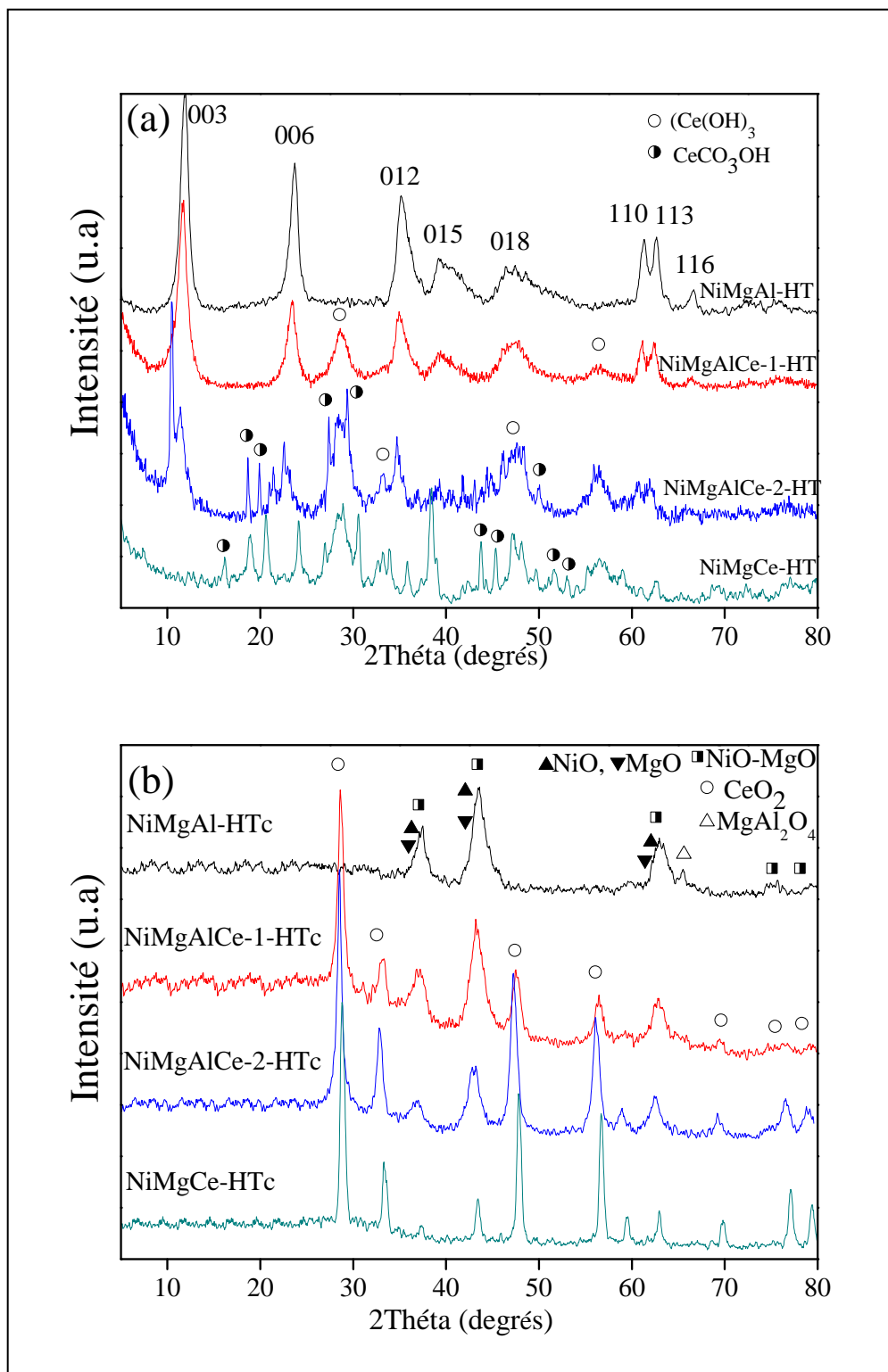
Les distances inter-réticulaires et paramètres de maille a et c correspondant aux échantillons non calcinés sont regroupés dans le **tableau 10**.

**Tableau 10** : distances inter-réticulaires (003), (110) et paramètres de maille a et c correspondants aux échantillons non calcinés.

| Echantillons  | $d_{(110)}$ (Å) | $d_{(003)}$ (Å) | a(Å) | c(Å)  | Taux de substitution en Ce (%) molaire |
|---------------|-----------------|-----------------|------|-------|--|
| NiMgAl-HT     | 1,51            | 7,38            | 3,02 | 22,14 | 0                                      |
| NiMgAlCe-1-HT | 1,51            | 7,54            | 3,02 | 22,62 | 10                                     |
| NiMgAlCe-2-HT | 1,51            | 7,75            | 3,02 | 23,25 | 50                                     |
| NiMgCe-HT     | -               | -               | -    | -     | 100                                    |

Les distances inter-réticulaires des raies (003) et (110) des échantillons de la série 2 montrent que les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs reportées par la littérature [22]. Nous constatons clairement que les valeurs du paramètre a sont de même ordre de grandeur pour l'ensemble des échantillons, Quant aux valeurs de paramètre c augmente légèrement avec l'augmentation de la teneur en cérium.

Après calcination à 800 °C, les catalyseurs sont analysés par diffraction de rayons X les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la **figure 9b**. Le diffractogramme du solide NiMgAl-HTc comme rapporté précédemment montre la présence d'une solution solide NiO-MgO et d'une phase spinelle  $MgAl_2O_4$ . Les diffractogrammes des solides contenant le cérium montrent la présence de phases NiO et MgO. La largeur des raies obtenues laissent supposer la formation d'espèces NiO-MgO après calcination. Les raies à  $2\theta = 34^\circ, 47^\circ, 69^\circ$  et  $77^\circ$  sont quant à elles probablement dues à la présence de la phase  $CeO_2$ .



**Figure 9** : Diffractogrammes RX des échantillons de la série 2,  
 (a) Echantillons non calcinés (b) Echantillons calcinés.

Pour l'ensemble des catalyseurs de la série 2, nous avons calculé la taille moyenne des particules. Les résultats obtenus sont reportés dans le **tableau 11**.

**Tableau 11.** Taille moyenne des particules NiO et CeO<sub>2</sub> en (nm).

| Catalyseurs    | NiO (nm) | CeO <sub>2</sub> (nm) |
|----------------|----------|-----------------------|
| NiMgAl-HTc     | 06       | -                     |
| NiMgAlCe-1-HTc | 20       | 20                    |
| NiMgAlCe-2-HTc | 22       | 25                    |
| NiMgCe-HTc     | 24       | 24                    |

D'après les résultats donnés sur le **tableau 11**, comme précédemment rapportée, nous remarquons que l'introduction du cérium dans la matrice du solide NiMgAl-HTc conduit à l'augmentation de la taille des particules. Cette augmentation est d'autant plus importante que la teneur en cérium augmente. Les tailles de particules de cérium varient entre 20 et 25 nm.

### III. 3. 3. Effet de la méthode de préparation sur la structure des solides de la série 3

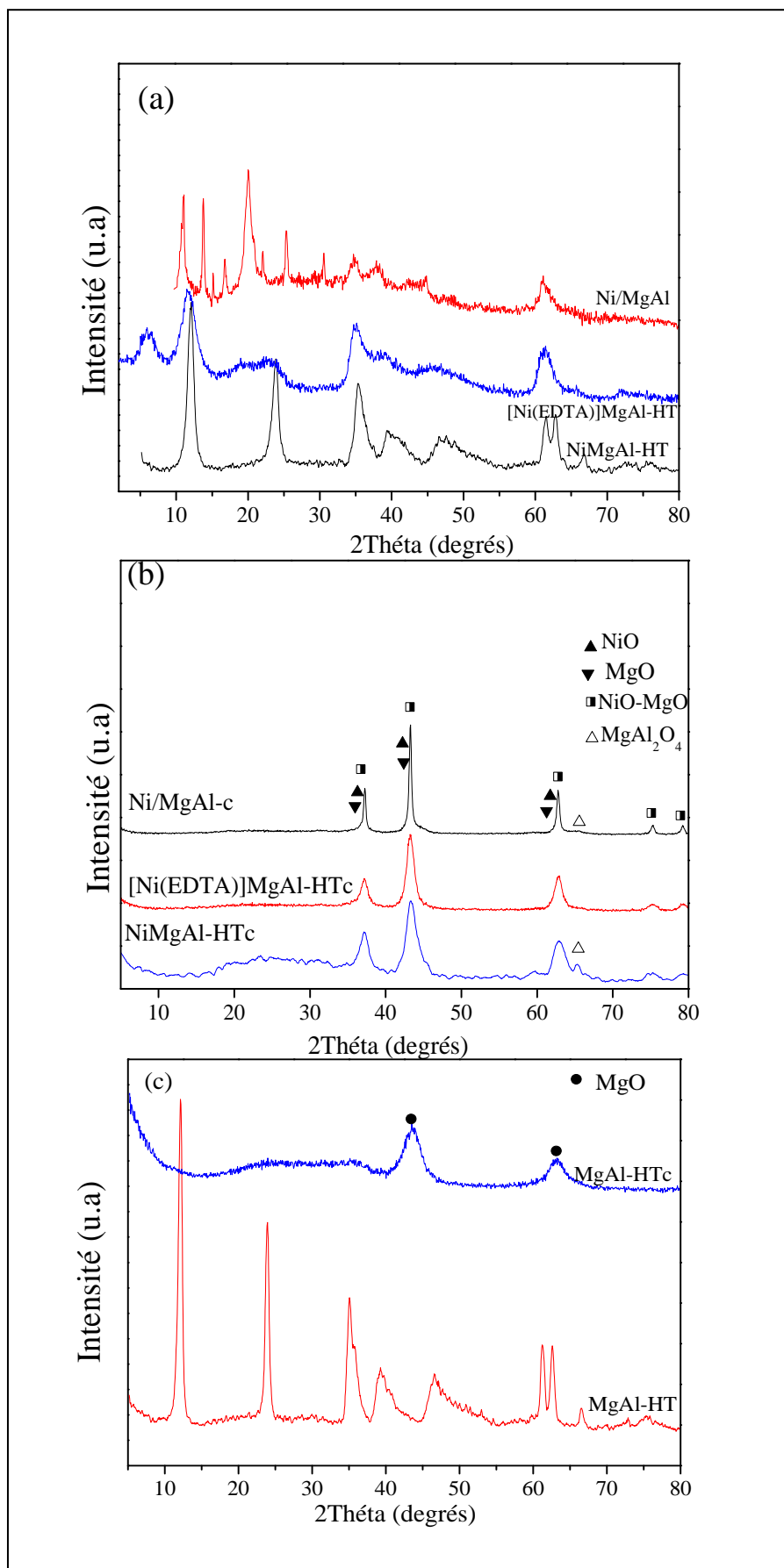
Nous avons étudié l'effet de la méthode de préparation sur la structure des échantillons calcinés et non calcinés. En effet la méthode de préparation engendre des positions de nickel différentes, (à la surface, dans l'espace inter-feuillet et dans les feuillets). La **figure 10a** montre les diffractogrammes de diffraction de rayons X des échantillons de la série 3 (NiMgAl-HT, [Ni(EDTA)]MgAl-HT et Ni/MgAl). Comparé au spectre du solide NiMgAl-HT, Le spectre du solide [Ni(EDTA)]MgAl-HT montre l'existence d'une structure hydrotalcite, déjà mise en évidence par A.I. Tzykonov et al.[1] pour un composé préparé par intercalation avec l'EDTA. Les pics identifiés pour cette phase se situent au voisinage de  $2\theta = 6^\circ, 12^\circ, 18,36^\circ$  et à  $60^\circ$ . Le pic (003) a été déplacé vers de plus faible valeur comme a été aussi rapporté par A.I. Tzykonov et al. [1]. Cependant, la largeur de ces pics laisse supposer la présence des phases hydroxydes de Mg et Ni.

Dans le **tableau 12** sont présentés les paramètres cristallographiques correspondant aux échantillons non calcinés.

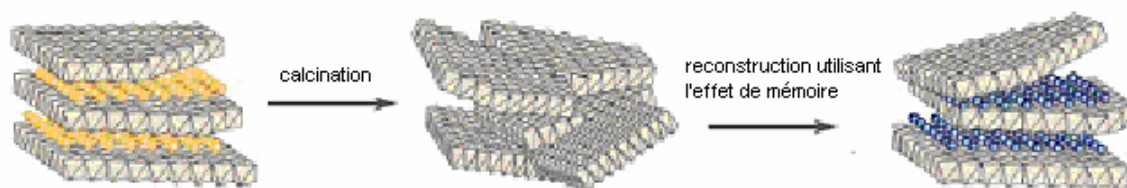
**Tableau 12** : distances inter-réticulaires (003), (110) et paramètres de maille **a** et **c** correspondants aux échantillons non calcinés.

| Echantillons       | $d_{(110)}$ | $d_{(003)}$ | $a(\text{Å})$ | $c(\text{Å})$ |
|--------------------|-------------|-------------|---------------|---------------|
| NiMgAl-HT          | 1,51        | 7,38        | 3,02          | 22,14         |
| [Ni(EDTA)]MgAl -HT | 1,51        | 14,99       | 3,02          | 44,97         |
| Ni/MgAl            | -           | -           | -             | -             |

Les diffractogrammes des solides NiMgAl-HT et [Ni(EDTA)]MgAl-HT présentent tous deux des pics de réflexion à  $2\Theta = 60^\circ$ , avec une même valeur de  $d_{110}$  (1,51 Å). Cela suggère qu'aucune modification de la distance cations-cations dans les couches de type brucite ne s'est produite. Le calcul de paramètre de maille  $a$  donne la valeur de 3.02 Å qui est en bon accord avec la littérature [1]. La valeur de paramètre  $c$  du solide [Ni(EDTA)]MgAl-HT est de 44,97 Å alors qu'il est d'environ 22,14 Å dans le cas du solide NiMgAl-HT. En effet, l'intercalation des espèces  $[\text{Ni}(\text{EDTA})^{-2}]$  entre les feuillettes de la brucite a conduit à l'extension de l'espace  $d_{003}$  et par conséquent une augmentation de paramètre de maille  $c$ . Le diffractogramme du solide Ni/MgAl est montré sur la **figure 10a**. Afin de suivre l'évolution de la structure cristalline des solides avant et après imprégnation nous avons présenté les diffractogrammes des solides (MgAl-HT et MgAl-HTc) sur la **figure 10c**. Le diffractogramme du solide MgAl-HT montre une structure typique de l'hydrotalcite qui laisse apparaître après calcination de l'échantillon à (450°C, 1°C/mn) des oxydes de magnésium MgO. Sur le diffractogramme du solide Ni/MgAl nous observons la réapparition de quelques pics caractéristiques de la structure de l'hydrotalcite ce qui nous laisse supposer que durant le processus de l'imprégnation, l'hydrotalcite peut être régénérée par réhydratation tel que rapporté par Richle [8]. La **figure 11**, illustre l'une des caractéristiques des hydrotalcites que nous appelons « effet mémoire », qui grâce à une réhydratation, permettrait de retrouver la structure double lamellaire de l'hydrotalcite d'origine [8,17].



**Figure 10** : Diffractogrammes RX des échantillons de la série 3, (a) Echantillons non calcinés (b) Echantillons calcinés. (c) MgAl-HT non calciné et calciné.



**Structure double lamellaire      Perte de la structure      Reconstruction de la structure**

**Figure 11** : Le processus de régénération des matériaux hydrotalcite  
« Effet mémoire ».

La littérature a longuement rapporté la grande influence du traitement thermique et son impact sur la structure double lamellaire [19, 20]. La calcination de l'hydrotalcite conduit à une déshydratation puis à la déshydroxylation suivie d'une décarboxylation dans le cas où les anions inter-feuillets sont des carbonates.

La **figure 10b** présente les diffractogrammes de rayons X des composés après calcination à 800°C. Leur allure est similaire pour les trois composés, on note la présence des oxydes NiO, MgO et de la solution solide NiO-MgO. En outre, la phase  $MgAl_2O_4$  est observée pour les solides Ni/MgAl-c et NiMgAl-HTc.

Pour l'ensemble des échantillons calcinés à 800°C, nous avons déterminé la taille moyenne des particules NiO. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau 13**.

**Tableau 13.** Taille moyenne des particules NiO en (nm)

| Catalyseurs         | NiO(nm) |
|---------------------|---------|
| NiMgAl-HTc          | 06      |
| [Ni(EDTA)]MgAl -HTc | 08      |
| Ni/MgAl-c           | 32      |

Les tailles des cristallites NiO des solides NiMgAl-HTc et [Ni(EDTA)]MgAl -HTc sont de l'ordre de 06 et 08 nm respectivement. En revanche, la taille des particules du solide Ni/MgAl-c est de l'ordre de 32 nm. Ces observations nous permettent de conclure que la méthode de préparation influe fortement sur la taille des particules. La coprécipitation conduit après calcination à des cristallites de faibles tailles. Cette méthode permet un mélange plus intime des sels de départ, créant de ce fait de fortes interactions entre les différents éléments constituant le catalyseur, ce qui empêche l'agglomération des particules.

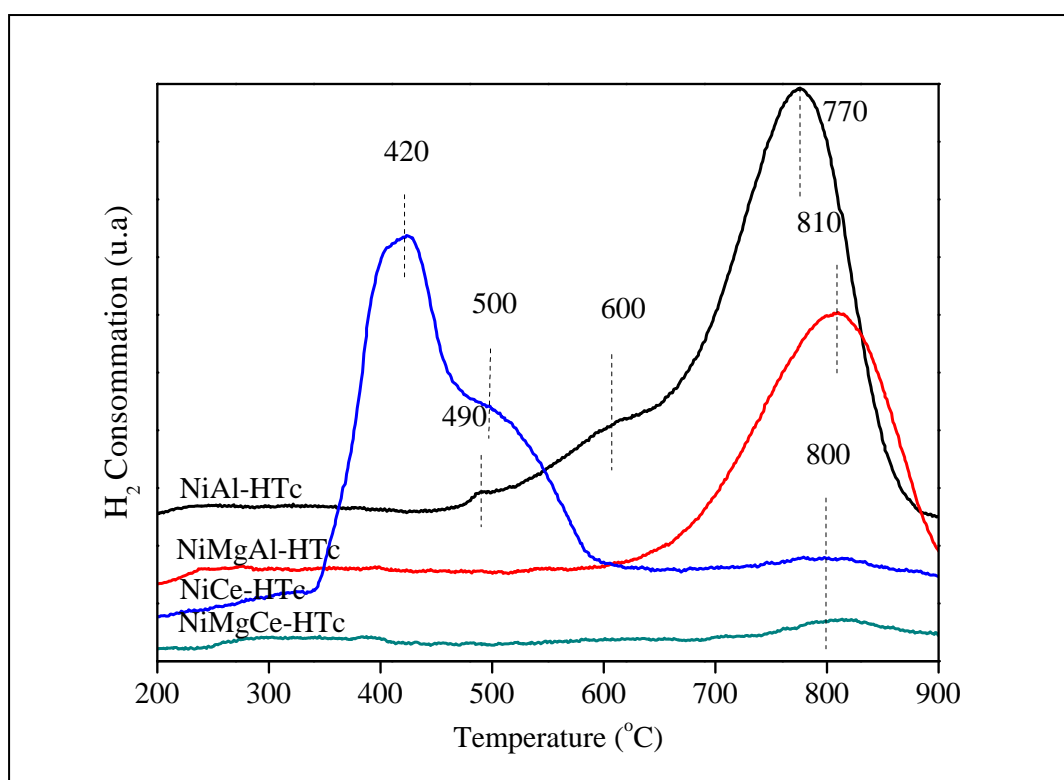
### III.4. ETUDE DE LA REDUCTIBILITE DES CATALYSEURS PAR REDUCTION A TEMPERATURE PROGRAMMEE (RTP)

Il est bien établi que les sites actifs en reformage du méthane par  $\text{CO}_2$ , sur des catalyseurs au nickel, sont les particules métalliques  $\text{Ni}^0$  [23]. Afin de connaître la température à laquelle cette espèce apparaît dans les différents solides synthétisés, nous avons étudié leur réductibilité par réduction en température programmée (RTP). Les expériences ont été effectuées sur une prise d'essai de 50 mg, dans le domaine de températures allant de 25 à 900°C avec une montée en température de 10°C/min et sous un flux d'hydrogène dilué dans l'argon à 10% pour un débit total de 50ml/min.

#### III.4.1. Effet de la nature du cation $\text{M}^{2+}$ et $\text{M}^{3+}$ sur la réductibilité des solides de la série 1

L'effet de la nature du cation  $\text{M}^{2+}$  et  $\text{M}^{3+}$  sur la réductibilité des solides de la série 1 a été étudié, les profils de réduction en température programmée de ces solides sont représentés sur la **figure 12**. NiAl-HTc présente un pic principal à 770 °C précédé de deux épaulements, l'un mineur aux environs de 490 °C et l'autre moins important et plus étalé centré à 600 °C. La température de réduction de l'épaulement à 490 °C est attribuée à la réduction de nickel libre ou faiblement lié avec la surface. En revanche, l'épaulement à 600 °C et le pic principal à 770 °C sont attribués à la réduction des espèces  $\text{Ni}^{2+}$  en forte interaction avec la surface, ces résultats rejoignent les résultats de la littérature [24-26].

La comparaison des profils de réduction des composés NiAl-HTc et NiCe-HTc semble indiquer que la substitution de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Ce}^{3+}$  entraîne la forte présence d'espèces réductibles dans le second composé. L'apparition de deux pics dans le composé NiCe-HTc est observée au voisinage de 420 °C et 500 °C, le premier est attribuable à l'espèce nickel libre ou faiblement liée avec la surface. Le second est du probablement à la réduction des mêmes espèces qui co-existent avec l'oxyde  $\text{CeO}_2$ . La littérature, rapporte l'existence d'un seul pic au voisinage de 390 °C pour le solide Ni/ $\text{CeO}_2$  qui correspond à la réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  libre comme rapportée par la littérature [27]. Le pic observé à 800 °C dans notre cas correspond à la réduction de  $\text{CeO}_2$  à  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  conformément aux données de la littérature qui rapporte que cette réduction Ce(IV)/Ce(III) se produit en deux étapes. La première étape comprise entre 480 °C et 500 °C correspondant à la réduction de l'oxyde de cérium superficiel et la seconde étape entre 780 °C et 800-900 °C correspond à la réduction de l'oxyde de cérium dans le réseau cristallin [28].



**Figure 12 :** Profils de température de réduction des solides de la série 1.

L'incorporation du magnésium dans NiAl-HTc modifie sensiblement le profil de température de réduction. En effet, NiMgAl-HTc ne présente qu'un seul et unique pic de réduction au voisinage de 810°C qui correspondrait à la réduction de particules de nickel contenues dans la solution solide NiO-MgO.

La substitution de Al<sup>3+</sup> par Ce<sup>3+</sup> dans NiMgAl-HTc pour obtenir le solide NiMgCe-HTc entraîne dans ce cas aussi une forte modification des profils de température de réduction. Ce dernier montre la présence d'un très faible pic de réduction à 800°C qui est due probablement à la réduction du cérium et des espèces de nickel dans la solution solide.

Ce résultat conforte l'hypothèse rapportée dans la littérature selon laquelle l'existence d'une solution solide NiO-MgO, rend le nickel difficilement réductible avant 1000°C [29].

La technique de réduction en température programmée est une méthode semi quantitative qui nous permet de connaître la quantité des espèces réductibles d'un matériau. Les consommations d'hydrogène exprimées en  $\mu\text{mol/g}$  et les taux de réduction pour l'ensemble des catalyseurs de la série 1 sont détaillées dans le **tableau 14**.

**Tableau 14.** Taux de réduction et consommation d'hydrogène en ( $\mu\text{mole/g}$ )

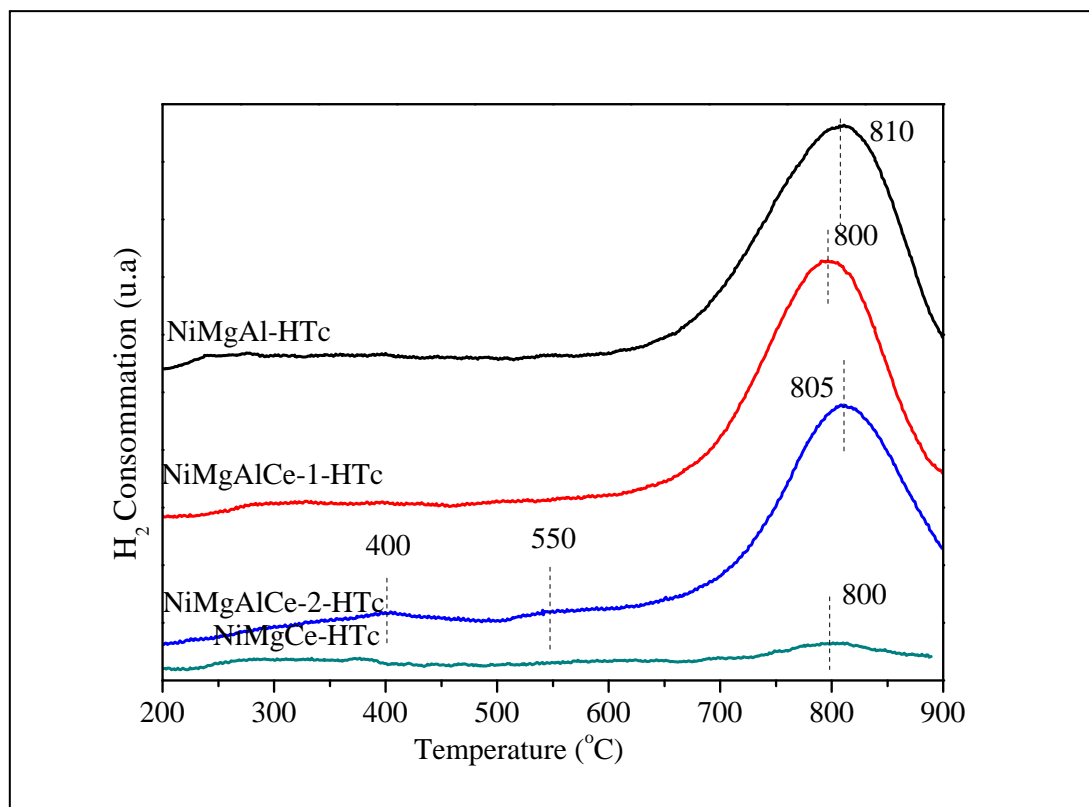
| Catalyseurs | Consommation d' $\text{H}_2$ ( $\mu\text{mole/g}$ ) | Consommation d' $\text{H}_2$ ( $\mu\text{mole/g}$ ) théorique | Taux de réduction (%) |
|-------------|---|---|-----------------------|
| NiAl-HTc    | 9031  | 10945   | 83                    |
| NiMgAl-HTc  | 5231  | 7162  | 73                    |
| NiCe-HTc    | 7099  | 6081  | >100                  |
| NiMgCe-HTc  | 685   | 2972  | 23                    |

D'après les résultats donnés dans ce tableau, les solides (NiAl-HTc, NiMgAl-HTc), présentent des consommations en hydrogène inférieures à celles nécessaires pour la réduction de la totalité des espèces Ni (II) en espèces Ni<sup>0</sup>. La quantité d'hydrogène consommée dans le cas du solide NiCe-HTc dépasse celles attendues dans le cas où le nickel serait la seule espèce réductible. Ce résultat nous conduit à suggérer en plus de la réduction des espèces de nickel celles des espèces de cérium, l'excès de consommation en hydrogène observé correspond probablement à la réduction de l'oxyde de cérium comme mentionné dans la littérature [28, 30].

Le solide NiMgCe-HTc consommant une faible quantité en hydrogène serait faiblement réductible comme suggérer précédemment. La quantité d'hydrogène consommée correspondrait probablement soit à la réduction de CeO<sub>2</sub> soit à celle de nickel contenu dans la solution solide. Ce qui suggère que le nickel forme des oxydes mixtes avec le magnésium et le cérium qui sont quant à elles plus difficilement réductibles.

### III. 4. 2. Effet de la teneur en cérium sur la réductibilité des solides de la série 2

Les profils de réduction en température programmée des solides de la série 2 sont représentés sur la **figure 13**. Le composé NiMgAl-HTc, comme nous l'avons déjà signalé présente un seul pic de réduction au voisinage de 810 °C. Dans le cas du solide NiMgAlCe-1-HTc donne lieu à un seul pic de réduction aux hautes températures aux environs de 800 °C. Ce pic de réduction pourrait correspondre à la réduction des espèces de nickel de la solution solide (NiO-MgO) et probablement à cette même température il y'a réduction de l'oxyde de cérium



**Figure 13 :** Profils de température de réduction des solides de la série 2.

de réseau cristallin de  $\text{CeO}_2$ . Le profil de réduction du catalyseur NiMgAlCe-2-HTc avec une teneur plus élevée en cérium montre trois pics de réduction. Le pic observé à 400 °C peut être assigné à la réduction des espèces NiO faiblement liées à la surface, le pic à 550 °C est dû à la réduction de l'oxygène superficielle de  $\text{CeO}_2$  et/ou à la réduction d'espèces nickel davantage liées au support. Le troisième pic enregistré aux environs de 800 °C serait attribué à la réduction des espèces nickel dans la solution solide et à la poursuite de la réduction de  $\text{CeO}_2$ .

Il semble que la substitution partielle de l'aluminium par le cérium entraîne un léger déplacement des températures de réduction vers de plus faibles valeurs.

Les consommations en hydrogène exprimées en ( $\mu\text{mol/g}$ ) ainsi que le taux de réduction de l'ensemble des catalyseurs de la série 2 sont reportées dans le **tableau 15**.

**Tableau 15.** Taux de réduction et consommation d'hydrogène en ( $\mu\text{mole/g}$ )

| Catalyseurs    | Consommation d' $\text{H}_2$ en ( $\mu\text{mole/g}$ ) | Consommation d' $\text{H}_2$ ( $\mu\text{mole/g}$ ) théorique | Taux de réduction(%) |
|----------------|--|---|----------------------|
| NiMgAl-HTc     | 5231   | 7162  | 73                   |
| NiMgAlCe-1-HTc | 4336   | 6216  | 69                   |
| NiMgAlCe-2-HTc | 3172   | 4729  | 67                   |
| NiMgCe-HTc     | 685  | 2972  | 23                   |

La substitution partielle d'aluminium par le cérium pour obtenir les solides (NiMgAlCe-1-HTc et NiMgAlCe-2-HTc) influe sur les taux de réduction, de sorte que plus la teneur en cérium introduit est importante le taux de réduction diminue. Le solide (NiMgCe-HTc) comme nous l'avons montré précédemment, le nickel en solution solide est difficilement réductible.

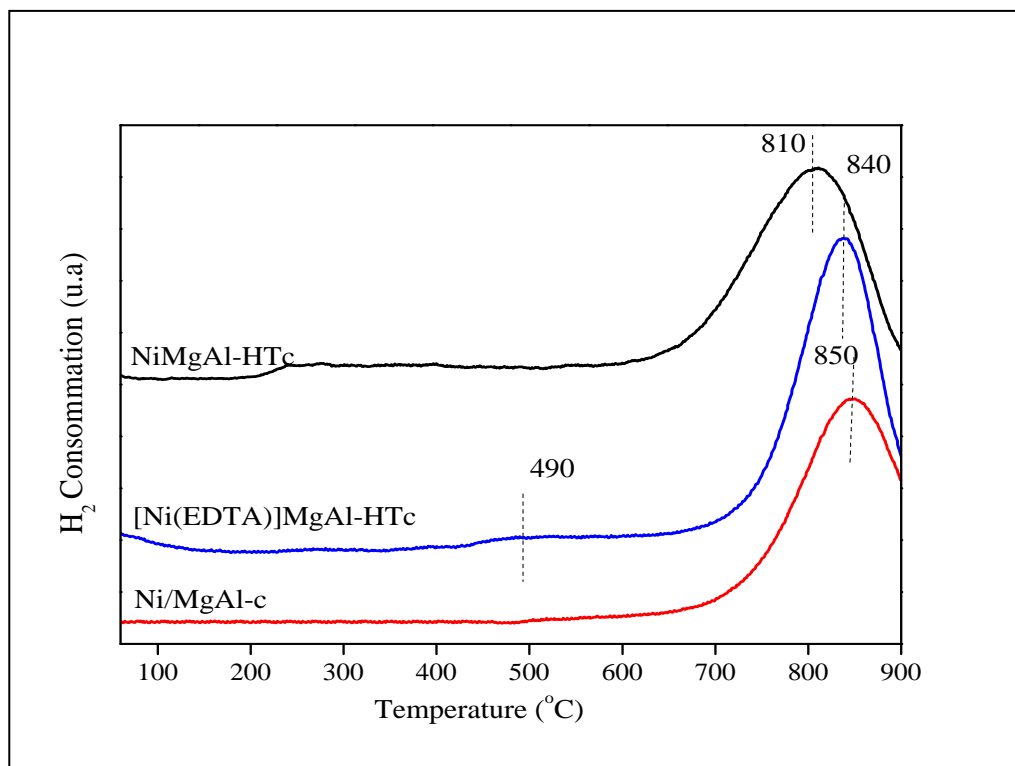
### III. 4. 3. Effet de la méthode de préparation sur la réductibilité des solides de la série 3

Nous avons examiné dans cette partie la réductibilité de nickel dans les solides catalytiques Ni/Mg/Al obtenu par différentes techniques de synthèse.

- ✓ Coprécipitation : NiMgAl-HTc (nickel dans les feuillets).
- ✓ Coprécipitation en présence de l'EDTA:[Ni(EDTA)]MgAl-HTc (nickel entre les feuillets).
- ✓ L'imprégnation : Ni/MgAl-c (nickel à la surface).

Les différentes techniques de synthèse de ces solides impliquent dans leur globalité des positions distinctes des espèces de nickel (à la surface, dans l'espace inter-feuillet et dans les feuillets). Les profils de réduction enregistrés sont illustrés sur la **figure 14**.

Il apparait clairement que le solide soit préparé par la méthode de coprécipitation (NiMgAl-HTc) ou par imprégnation (Ni/MgAl-c), les profils de réduction sous  $\text{H}_2$  en température programmée, restent similaires. Le profil de réduction ne montre qu'un seul pic situé aux hautes températures ( $810^\circ$ -  $850^\circ\text{C}$ ). Nous pouvons attribuer ce pic à la réduction de nickel



**Figure 14 :** Profils de température de réduction des solides de la série 3.

dans des structures stables telles que NiO-MgO au sein desquelles les interactions entre différents éléments constitutifs sont fortes et rendent de ce fait la réduction difficile. En revanche, l'introduction de nickel dans l'espace inter-feuillet ([Ni(EDTA)]MgAl-HTc) conduit à l'apparition de deux pics de réduction aux voisinages de 490°C et 840°C. Le premier pic observé est attribué à la réduction des particules de nickel libres ou faiblement liées au support et par analogie aux cas précédents, le pic de réduction observé aux hautes températures correspond à la réduction de nickel dans la solution solide (NiO-MgO). Pour les trois composés, la réductibilité des espèces nickel dans la solution solide, intervient vers 800°C. Il semble que l'intercalation des espèces de nickel dans l'espace inter feuillet et l'imprégnation de ces espèces sur le support entraîne un déplacement des températures de réduction vers de plus hautes valeurs.

### III. 5. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FTIR)

Il s'agit sans doute de la technique spectroscopique la plus utilisée, du fait que toutes les molécules polyatomiques ont un spectre infrarouge. Les bandes d'absorption dans le spectre IR sont caractéristiques des vibrations internes de la molécule. La longueur d'onde absorbée donne immédiatement la fréquence de vibration. Les échantillons sont examinés par spectroscopie infrarouge, dans un domaine de vibration allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

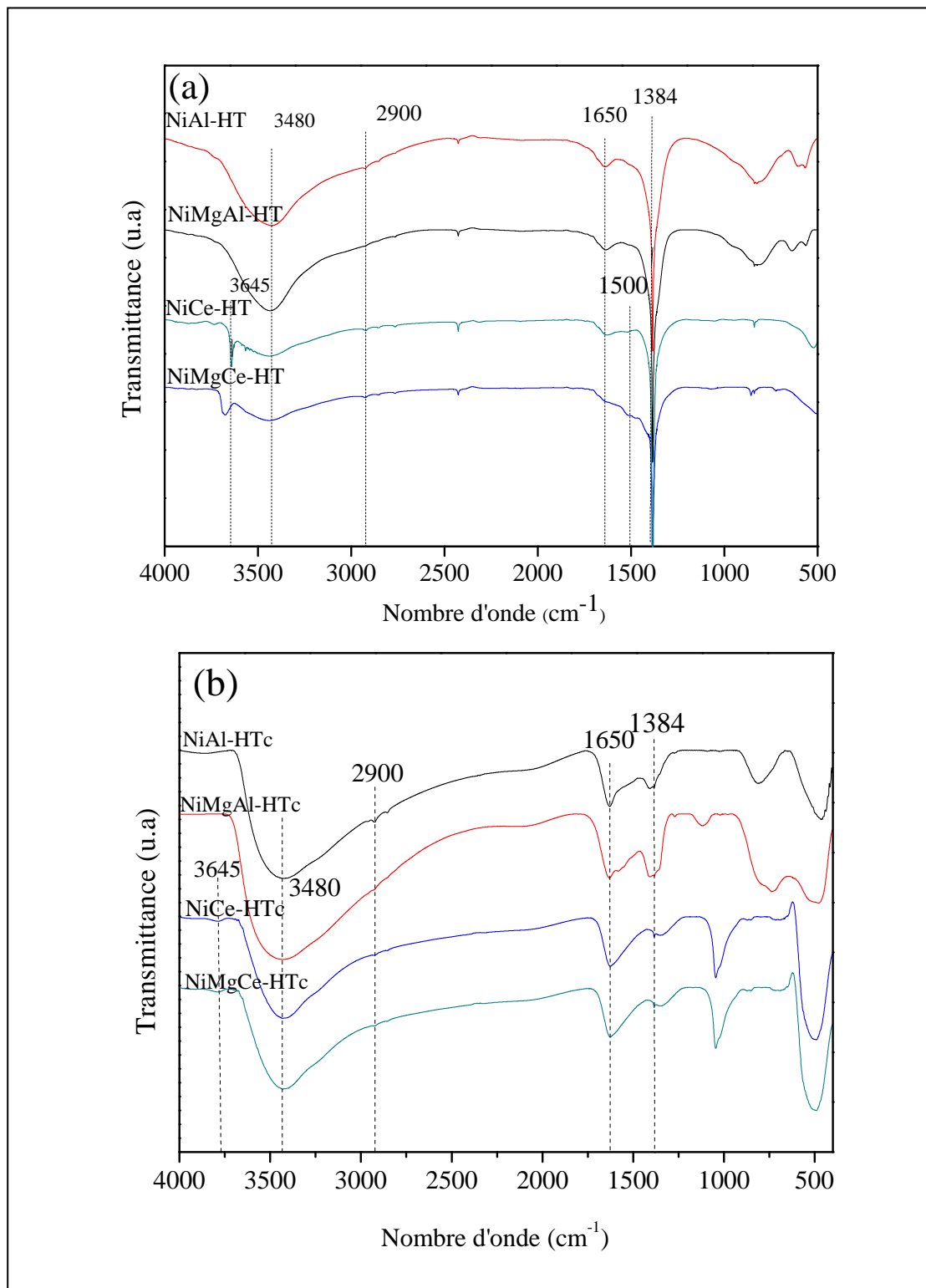
#### III.5.1. Effet de la nature du cation $M^{2+}$ et de $M^{3+}$ sur l'évolution des spectres FTIR des solides de la série 1

Nous avons suivi l'évolution des spectres FTIR enregistrés en présence des échantillons non calcinés et calcinés.

Les spectres FTIR obtenus sont présentés sur la **figure 15**. Ces spectres sont d'une allure en total accord avec ceux rapportés dans la littérature [31]. Ainsi, sur la **figure 15a** sont montrés les spectres des échantillons non calcinés, d'une manière générale, il y apparaît une bande large d'absorption centrée à 3480  $\text{cm}^{-1}$  attribuable à la vibration de la liaison O-H des groupements hydroxyles présents dans les couches lamellaires et aux molécules d'eau insérées dans l'espace inter-feuillet comme rapporté dans la littérature [25, 31, 33]. La faible bande observée aux environs de 2900-3000  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de la liaison ( $\text{CO}_3^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$ ) dans l'espace inter-lamellaire. Ce résultat conforte les données de la littérature [34, 35]. La bande à 1650  $\text{cm}^{-1}$  est due au mode de vibration des molécules d'eau intercalaire et /ou aux vibrations des molécules d'eau physisorbées comme rapporté dans la littérature [35].

Par ailleurs, nous observons une bande d'absorption intense située vers 1384  $\text{cm}^{-1}$  que nous attribuons à l'absorption correspondant au mode de vibration  $\nu_3$  des carbonates intercalaires selon les travaux de M. J. Holgado et al. [37]. Les bandes restantes en dessous de 1000 (600  $\text{cm}^{-1}$  - 680  $\text{cm}^{-1}$ ) sont dues aux vibrations de la liaison entre les deux métaux (M-O-M) comme rapportée dans la littérature [37].

La substitution des cations d'aluminium par le cérium influe de manière significative sur l'allure des spectres FTIR. Les spectres des échantillons contenant le cérium présentent en plus, par rapport à leur homologues sans cérium, une bande de vibration au voisinage de



**Figure 15** : Spectres Infrarouge des échantillons de la série 1,  
(a) Echantillons non calcinés (b) Echantillons calcinés.

3645  $\text{cm}^{-1}$  que nous pouvons associer à la liaison oxygène des phases  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  et  $\text{CeCO}_3\text{OH}$  observées précédemment par analyse de diffraction de rayons X. L'épaule observée au voisinage de 1500  $\text{cm}^{-1}$ , serait due à la baisse de symétrie des anions carbonates dans le cas des spectres d'échantillons contenant du cérium comme rapporté dans la littérature [38].

Le traitement thermique des échantillons (**figure 15b**) conduit à une diminution sensible de l'intensité des bandes de vibration précédemment observées au voisinage de 3480  $\text{cm}^{-1}$ , 1650  $\text{cm}^{-1}$  et 1384  $\text{cm}^{-1}$ . La déshydratation et la décarboxylation seraient à l'origine de la diminution d'intensité et/ou de la disparition de certaines bandes de vibration. Nous constatons par ailleurs, la persistance des bandes de vibration à 1384  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des carbonates, due probablement à l'affinité de ces composés pour le  $\text{CO}_2$  de l'air.

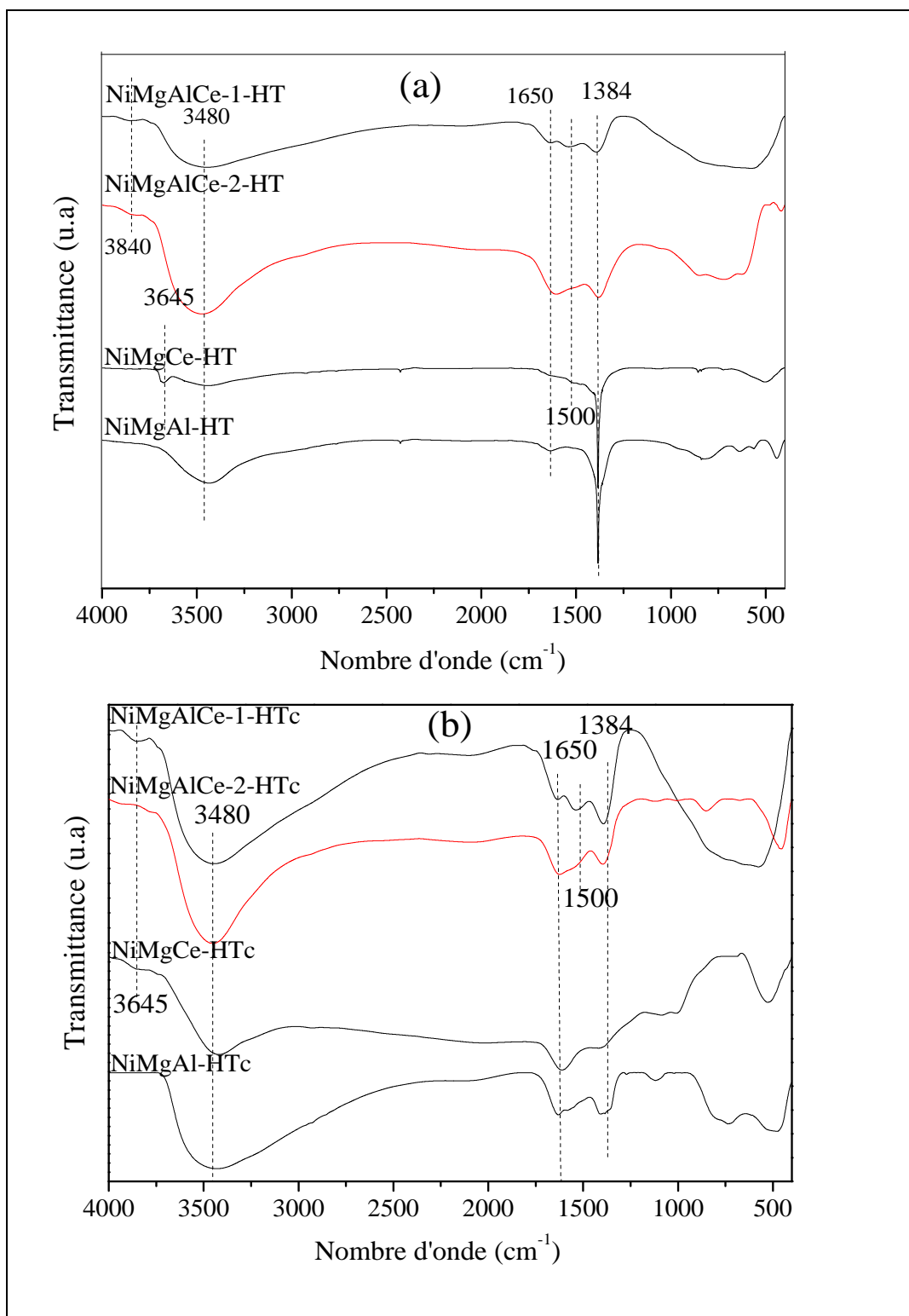
Les bandes de vibration en dessous de 1000  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées au mode de vibration de l'oxygène M-O-M d'après la littérature [37].

### III.5. 2. Effet de la teneur en cérium sur l'évolution des spectres FTIR des solides de la série 2

Dans cette étude nous avons suivi l'évolution des spectres infrarouge des échantillons en fonction de la teneur du cérium introduite dans la structure du solide. Les spectres FTIR des échantillons non calcinés sont présentés sur la **figure 16a**. Ces spectres sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [38].

Il a été constaté qu'en plus des bandes de vibration observées dans les solides sans cérium, de nouvelles bandes de vibration observées aux voisinages de 3645  $\text{cm}^{-1}$  et 3840  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent, elles peuvent être attribuées comme précédemment à la liaison de l'oxygène de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  et  $\text{CeCO}_3\text{OH}$ . Dans ce cas également, l'épaule observée au voisinage de 1500  $\text{cm}^{-1}$  serait due à la baisse de symétrie des anions carbonates. Ces observations nous permettent de conclure que l'ajout du cérium au solide NiMgAl-HT influe sur les spectres FTIR de ce dernier.

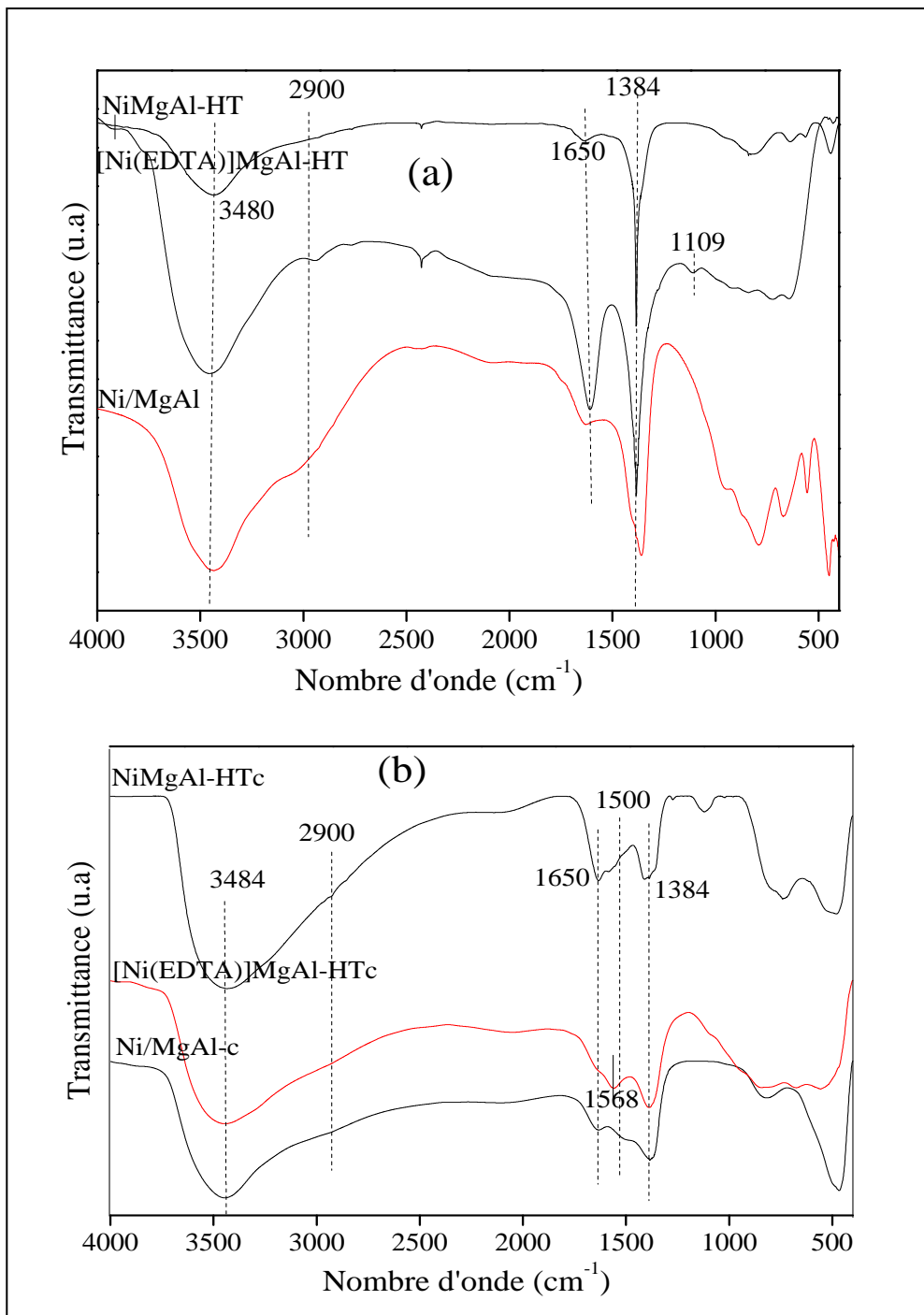
Les spectres infrarouge des échantillons calcinés sont présentés sur la **figure 16b** révélant la présence du même type de bandes de vibrations qu'avant calcination, avec une plus au moins importante diminution en intensité.



**Figure 16 :** Spectres infrarouge des échantillons de la série 2,  
(a) Echantillons non calcinés (b) Echantillons calcinés.

### III.5. 3. Effet de la méthode de préparation sur l'évolution des spectres FTIR des solides de la série 3

Les spectres FTIR obtenus pour les échantillons de la série 3 non calcinés et calcinés sont présentés sur la **figure 17**.



**Figure 17 :** Spectres infrarouge des échantillons de la série 3,  
(a) Echantillons non calcinés (b) Echantillons calcinés.

Le spectre infrarouge enregistré dans le cas du solide Ni/MgAl obtenu par imprégnation présente les mêmes bandes de vibration que son homologue NiMgAl-HT obtenu par coprécipitation. En revanche, le spectre du solide [Ni(EDTA)]MgAl-HT obtenu par coprécipitation en intercalant les cations  $\text{Ni}^{2+}$  dans l'espace inter feuillet diffère de celui du matériau de référence. L'allure du spectre obtenu dans ce cas, rejoint celle de l'étude [1], dans laquelle la méthode de préparation par EDTA a été employée.

En effet, outre la présence des bandes de vibration caractéristiques des composés obtenus par coprécipitation ou par imprégnation. Dans le solide [Ni(EDTA)]MgAl-HT, l'influence de l'EDTA est visible par la présence de bandes de faibles intensités situées entre  $2400\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ , dues aux liaisons C-H du groupement  $\text{CH}_2$  de l'EDTA [39] et celle observée à  $1109\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations de la liaison C-N [12]. Des bandes relativement plus intenses, détectées aux alentours de  $1384$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes de vibrations asymétriques et symétriques des groupement carboxylates libres de l'ion  $(\text{EDTA})^{4-}$  non liés aux cations métalliques [40-42].

Les bandes observées en dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$  correspondent à des vibrations M-OH des couches de la brucite [43, 44].

Après calcination à  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , une diminution en intensité des différentes bandes due à la déshydratation et la déshydroxylation a été observée [45, 46]. Nous observons aussi la disparition des bandes de vibration liée à la présence d'EDTA.

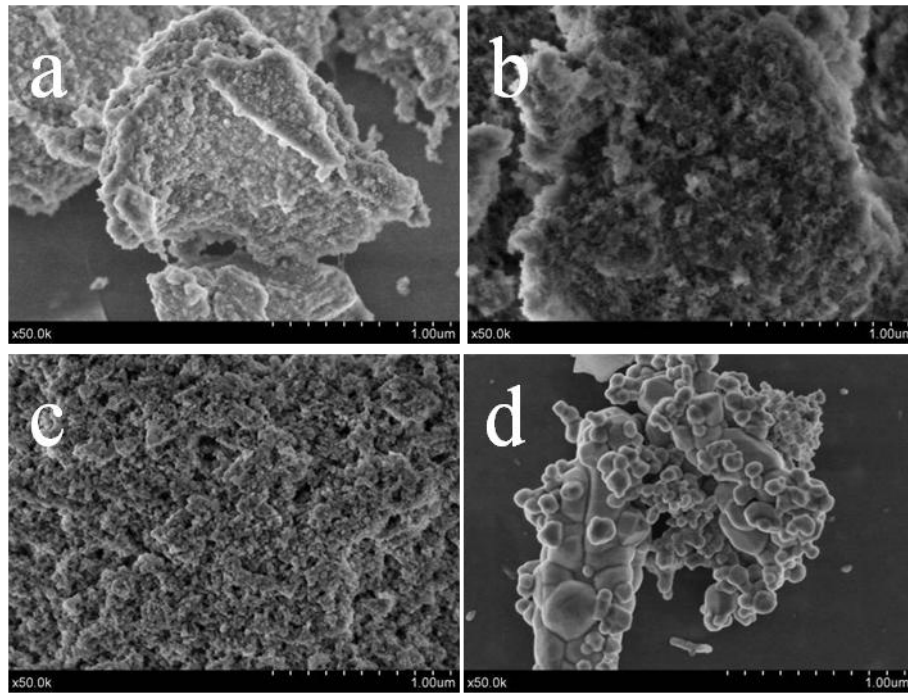
### **III.6. ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DES CATALYSEURS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE(MEB)**

#### **III.6.1.Effet de la nature du cation $\text{M}^{2+}$ et $\text{M}^{3+}$ sur la morphologie des solides de la série 1**

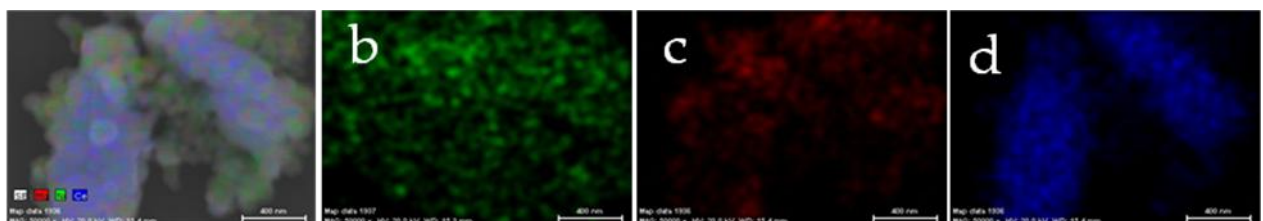
La morphologie des échantillons calcinés de la série 1 a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images obtenues sont présentées sur la **figure 18**. La micrographie du solide NiAl-HTc révèle un solide composé de cristaux et semble constitué de feuillets de formes plus ou moins régulières. Le solide NiMgAl-HTc présente un aspect plus compact avec des grains de petites dimensions. Par ailleurs l'image du solide NiCe-HTc montre un solide plus divisé présentant de petits grains de formes régulières. En revanche sur l'image du solide NiMgCe-HTc d'un aspect moins uniforme ou nous distinguons la présence

de petites particules correspondant probablement à la solution solide NiO-MgO et de gros agglomérats dus à la présence de grandes particules correspondant à CeO<sub>2</sub> et qu'une analyse par dispersion d'énergie de rayons X (**EDX figure 19**) nous a permis de confirmer [47].

La diversité de différentes morphologies montrées par les différentes micrographies, nous permet de conclure que la nature du cation influence sur la morphologie de ces solides.



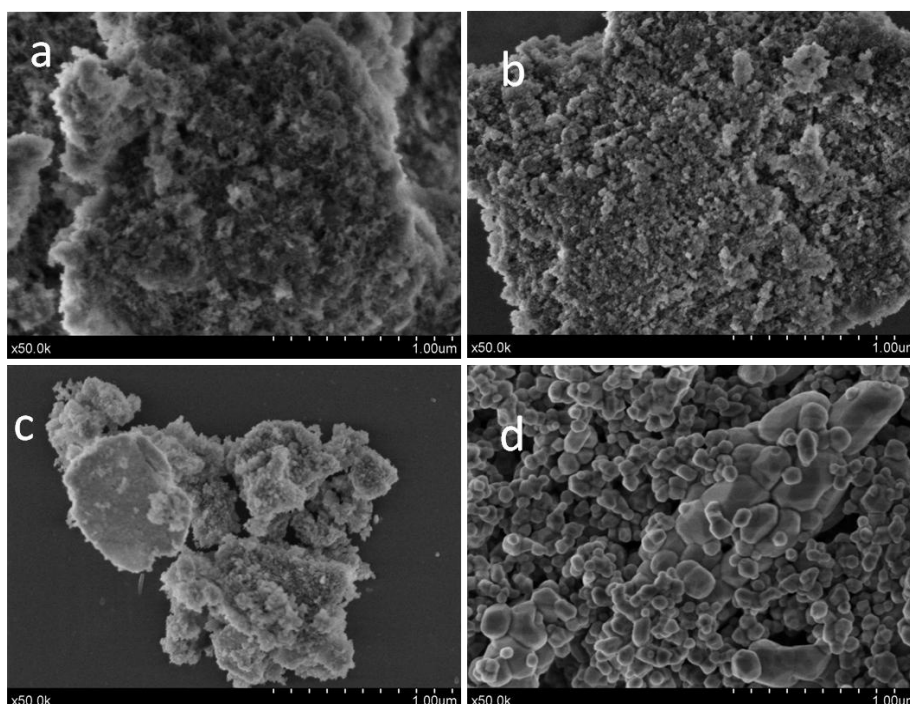
**Figure 18** : Micrographies des solides calcinés de la série 1 :  
NiAl-HTc (a), NiMgAl-HTc (b), NiCe-HTc (c), NiMgCe-HTc (d).



**Figure 19** : Image EDX du catalyseur NiMgCe-HTc (a), Nickel (b), Magnésium (c), Cérium (d).

### III.6.2. Effet de la teneur en cérium sur la morphologie des solides de la série 2

Nous avons étudié l'effet de l'ajout graduel de cérium au solide NiMgAl-HTc. Les clichés MEB des solides calcinés obtenus sont représentés sur la **figure 20**. Le solide NiMgAl-HTc présente une structure non définie. Il apparait clairement que la présence du cérium modifie nettement la texture, de sorte que plus la teneur en cérium augmente plus nous observons la formation de grosses particules qui sont confirmés par EDX (dispersion d'énergie de rayons X) comme étant des oxydes de cérium.

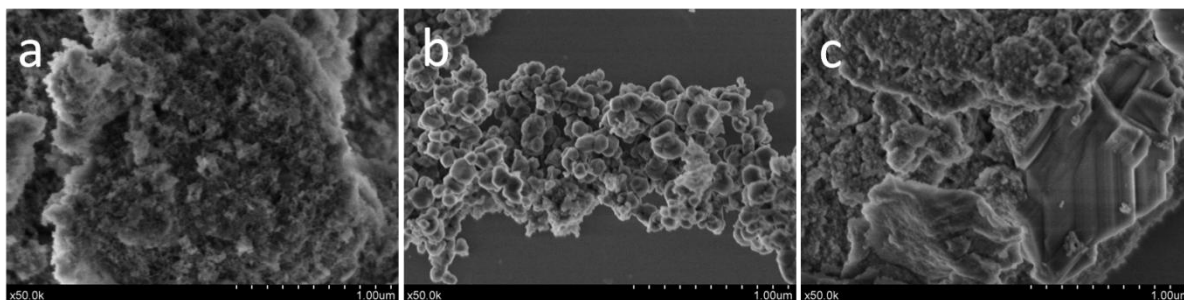


**Figure 20** : Micrographies MEB des solides calcinés de la série 2 :  
NiMgAl-HTc (a), NiMgAlCe-1-HTc (b), NiMgAlCe-2-HTc (c), NiMgCe-HTc (d).

### III.6.3. Effet de la méthode de préparation sur la morphologie des solides de la série 3

Les micrographies obtenues sont représentées sur la **figure 21**. Le solide NiMgAl-HTc comme déjà décrit précédemment présente une structure mal définie. En revanche sur la surface du solide Ni/MgAl-c une distribution granulométrique quasiment homogène est observée. Quant au solide [Ni(EDTA)]MgAl-HTc, il présente une structure qui semble différente de la structure de ses homologues, elle montre la présence de feuillets et d'agrégats

avec des grains de tailles différentes. Ces observations nous permettent de conclure que la morphologie des solides de cette série dépend clairement de la méthode de préparation.



**Figure 21** : Micrographies MEB des solides calcinés de la série 3:  
NiMgAl-HTc (a), Ni/MgAl-c (b), [Ni(EDTA)]MgAl-HTc (c).

#### IV. CARACTERISATION DES CATALYSEURS REDUITS A 750°C

Nos catalyseurs sont destinés à la réaction de reformage sec du méthane, comme le nickel doit être sous forme métallique pour qu'il soit actif, nous avons jugé important d'étudier la morphologie ainsi que les caractéristiques structurales et texturales de nos catalyseurs réduits à 750 °C. Dans ce contexte, les catalyseurs calcinés ont été réduits à 750 °C sous H<sub>2</sub> (5%)/Ar avec un débit de 50 ml /min pendant 1 heure, ce prétraitement réducteur est le même que le prétraitement réducteur dans les conditions de réaction et cela afin d'observer la morphologie et la taille des particules de nickel.

Les solides réduits sont notés :

Solides de la série 1 : NiAl-HTr, NiMgAl-HTr, NiCe-HTr et NiMgCe-HTr.

Solides de la série 2 : NiMgAl-HTr, NiMgAlCe-1-HTr, NiMgAlCe-2-HTr, NiMgCe-HTr

Solides de la série 3 : NiMgAl-HTr, Ni/MgAl-r, [Ni(EDTA)]MgAl-HTr.

#### IV. 1. CARACTERISATION DES CATALYSEURS REDUITS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

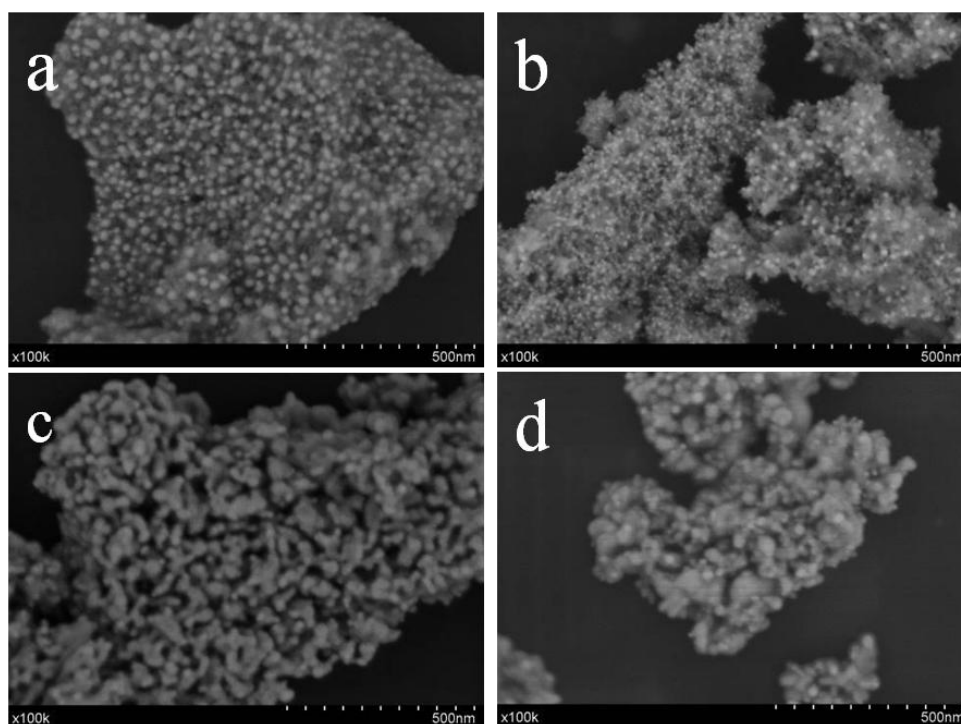
##### IV. 1. 1. Effet de la nature du cation M<sup>2+</sup> et M<sup>3+</sup> sur la morphologie des solides de la série 1 réduits à 750°C

Après l'étape de réduction des solides de la série 1, nous avons examiné ces solides par spectroscopie électronique à balayage. Les clichés MEB obtenus sont représentés sur la **figure 22**. Les micrographies ont révélé pour les solides contenant l'aluminium NiAl-HTr et NiMgAl-HTr réduits, la présence de petites particules de formes bien définies, réparties de

manière très homogène sur toute la surface des solides. Une analyse EDX (dispersion d'énergie de rayons X) des images obtenues nous a permis de confirmer qu'il s'agit de particules de nickel.

La taille des particules de nickel dans le cas du solide NiAl-HTr est de l'ordre de 25 nm, l'introduction de Mg conduit à une diminution de la taille des particules de nickel qui est de l'ordre de 15 nm, ce qui peut être expliqué par la présence d'une solution solide homogène qui engendre après réduction des particules de nickel de faibles taille réparties de manière homogène sur la surface du solide comme nous l'avons rapporté dans la littérature [47]. Il convient de noter aussi que la taille des particules enregistrée dans le cas de l'analyse par microscopie électronique à balayage est relativement proche de celle calculée par l'analyse de diffraction de rayons X comme montré dans le **tableau 16**.

Les images MEB des catalyseurs contenant le cérium montrent la présence des particules de nickel dans le solide NiCe-HTr avec une taille d'environ 20 à 25 nm. En revanche, dans le cas du solide NiMgCe-HTr, les particules de Ni ne sont pas décelables ce qui suggère probablement que cette espèce est incrustée dans la solution solide NiO-MgO. Ce résultat est tout à fait en accord avec l'étude de réduction en température programmée qui rapporte la difficulté de réduire le nickel quand il forme des oxydes mixtes avec le cérium et le magnésium comme nous l'avons rapporté dans nos travaux antérieurs [47].

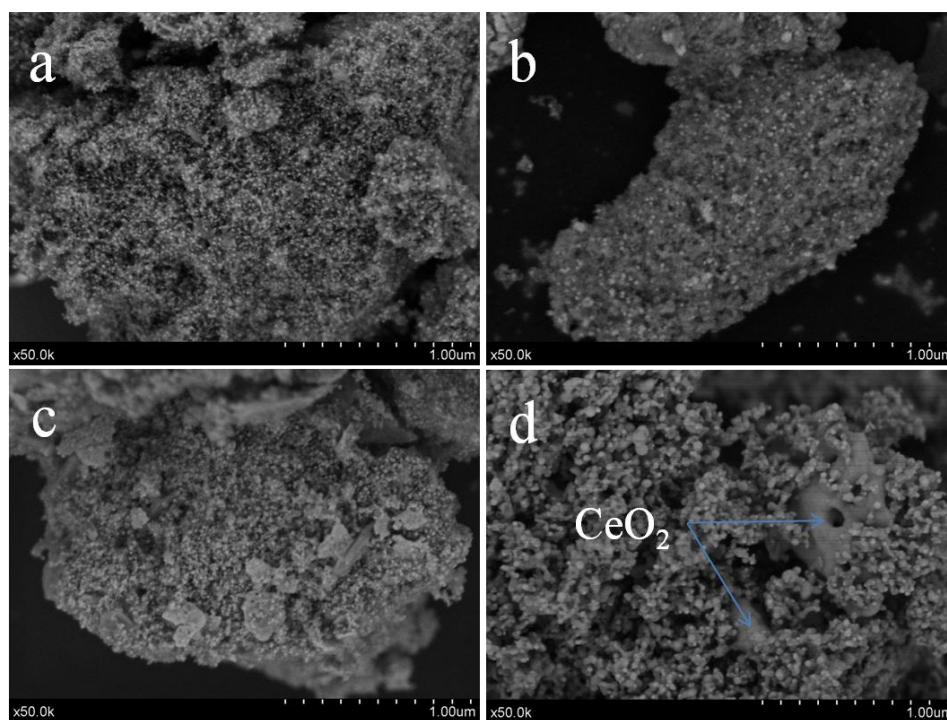


**Figure 22:** Micrographies MEB des solides de la série 1 réduits à 750°C

NiAl-HTr (a), NiMgAl-HTr (b), NiCe-HTr (c), NiMgCe-HTr (d).

#### IV.1.2. Effet de la teneur en cérium sur la morphologie des solides de la série 2 réduits à 750°C

L'évolution de la morphologie des solides réduits à 750°C en fonction de la teneur de cérium est mise en relief par les clichés MEB donnés sur la **figure 23**. Le solide NiMgAl-HTr présente une répartition quasi homogène des particules de nickel. La substitution partielle de l'aluminium par le cérium dans le solide NiMgAl-HTr montre la présence des particules de nickel à la surface de ces solides qui sont réparties de manière homogène comme montré sur les images (b et c). En revanche la substitution totale de l'aluminium par le cérium comme déjà expliqué précédemment donne un solide dont les particules de nickel sont peu visibles. Ce qui suggère que probablement le cérium masque les particules en nickel quand la teneur en cérium introduit est élevé.

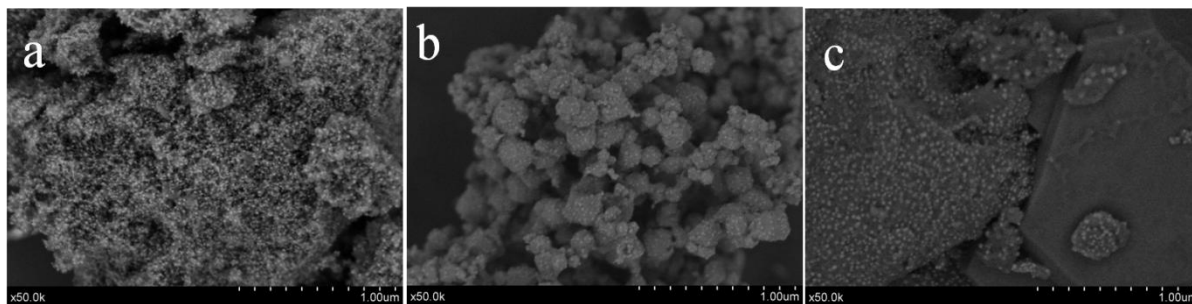


**Figure. 23** : Micrographies MEB des solides de la série 2 réduits :  
NiMgAl-HTr (a), NiMgAlCe-1-HTr (b), NiMgAlCe-2-HTr (c), NiMgCe-HTr (d).

#### IV.1.3. Effet de la méthode de préparation sur la morphologie des solides de la série 3 réduits à 750°C

La **figure 24** illustre les images MEB des solides réduits de la série 3. Les micrographies des composés (a et b) montrent une répartition quasi homogène des particules de nickel sur la surface bien que les dimensions des particules soient différentes entre les deux

composés. Elles sont de très petites dimensions dans le cas du solide NiMgAl-HTr et de dimension plus importante dans le cas du solide Ni/MgAl-r. La micrographie correspondante au solide [Ni(EDTA)]MgAl-HTr présente un aspect plus hétérogène, on distingue deux phases, un composé de petites particules et l'autre phase plus compacte. Cette hétérogénéité du composé à l'état réduit découle de la morphologie de ce composé à l'état calciné pour lequel la micrographie MEB (**figure 21**) montre deux phases distinctes.



**Figure 24** : Micrographies MEB des solides de la série 3 réduits :  
NiMgAl-HTr (a), Ni/MgAl-r (b), [Ni(EDTA)]MgAl-HTr (c).

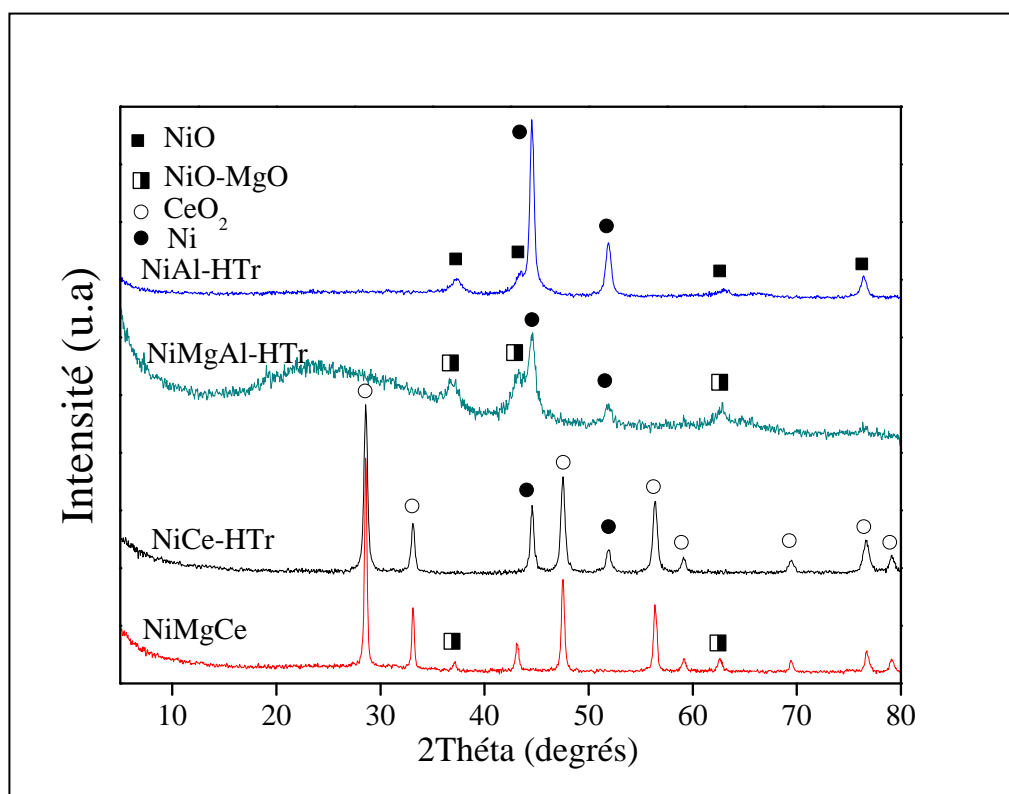
## IV. 2. ANALYSE STRUCTURALE ET TEXTURALE DES CATALYSEURS REDUITS PAR DRX ET BET.

Les solides, calcinés et prétraités sous un flux réducteur dans des conditions similaires à celles du test catalytique (température de 750°C sous H<sub>2</sub> (5%)/Ar avec un débit de (50ml /min) pendant 1 heure) ont été caractérisés par diffraction de rayons X (DRX) et mesure de surfaces spécifiques (BET).

### IV.2.1. Effet de la nature du cation M<sup>2+</sup> et M<sup>3+</sup> sur la structure et les surfaces spécifiques des solides de la série 1 réduits

Nous avons examiné l'évolution des surfaces spécifiques ainsi que l'évolution de la structure en fonction de la nature des cations M<sup>2+</sup> et M<sup>3+</sup>.

La **figure 25** illustre les spectres de diffraction de rayons X des échantillons de la série 1 réduits à 750 °C. Les spectres ont montré la présence d'espèces Ni<sup>0</sup>, CeO<sub>2</sub> et NiO-MgO. Cependant le prétraitement réducteur provoque une certaine perte de cristallinité des oxydes tels que les espèces NiO, chose confirmée par réduction de l'intensité des signaux de diffraction.



**Figure 25** : Diffractogrammes RX des solides de la série 1 réduits à 750 °C.

Le **tableau 16** représente les valeurs des surfaces spécifiques des échantillons réduits et la taille moyenne des particules  $\text{Ni}^0$  et  $\text{CeO}_2$  en (nm) des catalyseurs réduits à 750 °C.

**Tableau 16** : Surfaces spécifiques, taille moyenne des particules  $\text{Ni}^0$  et  $\text{CeO}_2$  en (nm) des catalyseurs réduits à 750°C.

| Catalyseurs | $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )<br>calcinés | $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )<br>réduits | NiO (nm) | $\text{Ni}^0$ (nm) | $\text{CeO}_2$ (nm) |
|-------------|--|---|----------|--------------------|---------------------|
| NiAl-HTr    | 114  | 65  | 09       | 28                 | -                   |
| NiMgAl-HTr  | 101  | 100   | 06       | 17                 | -                   |
| NiCe-HTr    | 41   | 18  | 20       | 26                 | 35                  |
| NiMgCe-HTr  | 20   | 13  | 24       | n.d                | 47                  |

n.d : Non déterminé à cause de faible signal de nickel.

La taille moyenne des particules varie entre 17 et 28 nm, une augmentation sensible de la taille des particules est observée pour les solides NiMgAl-HTr et NiAl-HTr et qui est plus sévère dans le cas du solide NiAl-HTr. En revanche, une légère augmentation de la taille des particules est observée pour l'échantillon NiCe-HTr réduit alors que ces particules  $\text{Ni}^0$  sont invisibles sur le spectre DRX du solide NiMgCe-HTr. Dans le **tableau 16**, nous avons également intégré les valeurs des surfaces spécifiques ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) des échantillons réduits à

750°C. Ces valeurs varient entre 13 et 100 m<sup>2</sup>/g, une diminution d'environ 50 % est observée pour tous les solides excepté le solide NiMgAl-HTr dont la valeur de la surface spécifique reste constante (101-100m<sup>2</sup>/g). Dans le cas du solide NiMgAl-HTr les particules semblent résister à ce processus d'agglomération. Cet effet est lié à la stabilité de ce solide comme nous l'avons rapporté dans nos travaux [47].

#### IV.2.2. Effet de la teneur en cérium sur la structure et les surfaces spécifiques des

##### Des solides de la série 2 réduits

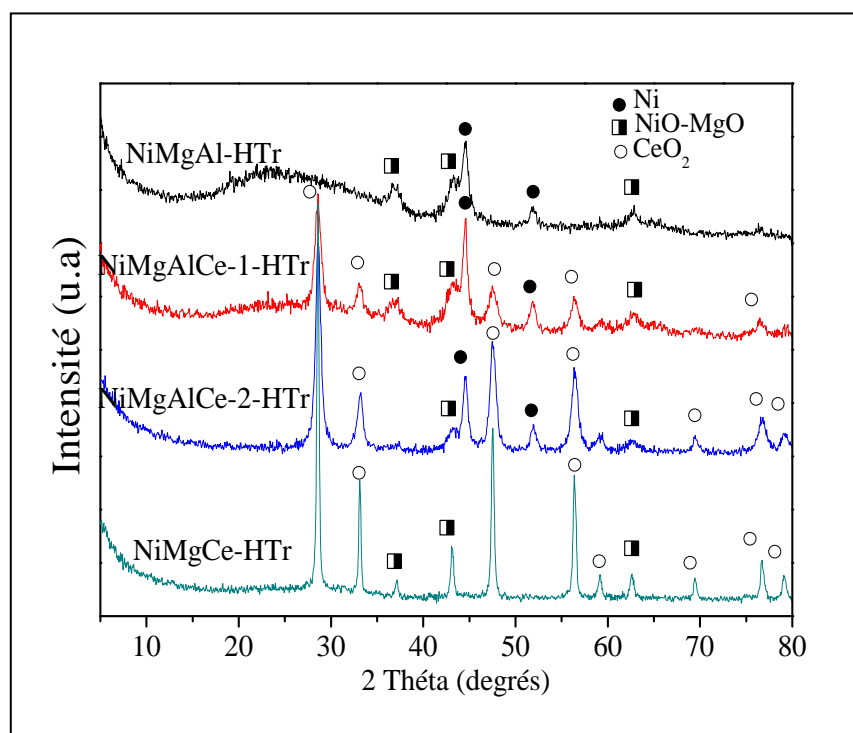
Nous avons examiné l'effet de l'ajout graduel de cérium au solide NiMgAl-HTr sur la structure des échantillons réduits à 750 °C. Les spectres de diffraction de rayons X obtenus sont illustrés sur la **figure 26**. Sur le spectre du solide NiMgAl-HTr nous observons l'apparition du signal à  $2\theta = 44$  degrés et 52 degrés qui correspondent bien aux espèces Ni<sup>0</sup>, le signal de la phase NiO-MgO reste visible. Il a été constaté principalement que dans les spectres des composés où il y a substitution partielle de l'aluminium par le cérium (NiMgAlCe-1-HTr) et (NiMgAlCe-2-HTr), le pic de nickel est observé, en plus du signal de la phase CeO<sub>2</sub>. En revanche, lors de la substitution totale de l'aluminium par le cérium (NiMgACe-HTr), on ne détecte aucun pic de nickel.

Le **tableau 17** regroupe les valeurs des surfaces spécifiques et la taille moyenne des particules Ni<sup>0</sup> et CeO<sub>2</sub> en (nm).

**Tableau 17** : Surfaces spécifiques, Taille moyenne des particules Ni<sup>0</sup> et CeO<sub>2</sub> en (nm)

| Catalyseurs    | S <sub>.BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)<br>calcinés | S <sub>.BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)<br>réduits | NiO (nm) | Ni <sup>0</sup> (nm) | CeO <sub>2</sub> (nm) |
|----------------|---|--|----------|----------------------|-----------------------|
| NiMgAl-HTr     | 101   | 100  | 06       | 17                   | -                     |
| NiMgAlCe-1-HTr | 98  | 67   | 20       | 39                   | 36                    |
| NiMgAlCe-2-HTr | 80  | 65   | 22       | 38                   | 36                    |
| NiMgCe-HTr     | 20  | 13   | 24       | n.d                  | 47                    |

n.d : Non déterminé à cause de faible signal ou de non apparition de pic du nickel.



**Figure 26 :** Diffractogrammes RX des solides de la série 2 réduits à 750°C.

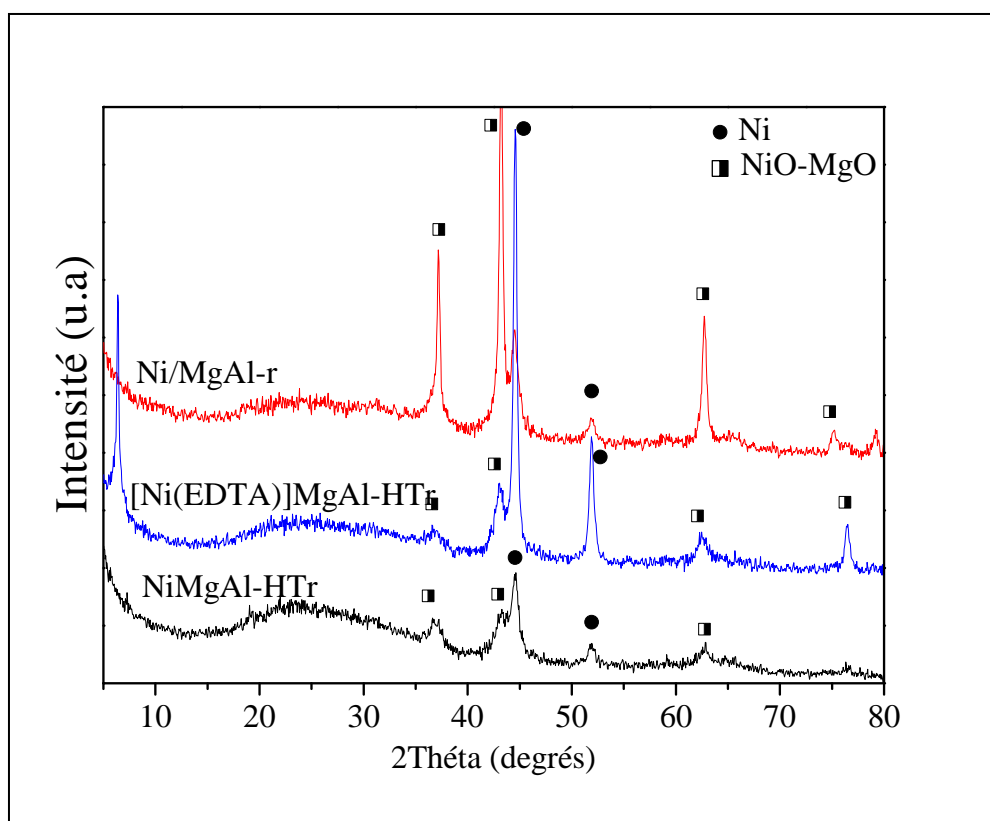
Nous avons constaté que l'ajout graduel de cérium conduit à une augmentation sensible de la taille des particules chose expliquée probablement par le frittage des particules de nickel.

Le **tableau 17** montre également les valeurs des surfaces spécifiques des solides réduits à 750 °C. Il apparait clairement que la substitution partielle de l'aluminium par le cérium influe de manière significative sur les valeurs de surfaces spécifiques de sorte qu'elles diminuent quand la teneur en cérium augmente. Ce résultat pourrait suggérer que plus la quantité de cérium est importante plus le frittage du catalyseur est favorisé.

#### IV.2. 3. Effet de la méthode de préparation sur la structure des solides de la série 3 réduits

Dans cette étude nous avons suivi l'évolution des surfaces spécifiques des solides réduits ainsi que l'évolution de la structure cristalline des solides la série 3 réduits à 750 °C.

La **figure 27** montre les spectres de diffraction de rayons X. Ils montrent tous un signal correspondant à la phase métallique Ni<sup>0</sup>. Ce signal est plus important dans le cas du solide [Ni(EDTA)]MgAl-HTr. Le signal de la phase NiO-MgO reste visible.



**Figure 27** : Diffractogrammes RX des solides de la série 3 réduits à 750°C

Pour l'ensemble des échantillons réduits à 750 °C, nous avons déterminé la taille moyenne des particules. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau 18**. D'après ces résultats, nous pouvons constater que la réduction des solides conduit à une augmentation de la taille des particules due au frittage des particules. Les valeurs des surfaces spécifiques (**tableau 18**) diminuent après l'étape de réduction le nickel soit intercalé entre l'espace inter-feuillet où déposé sur le support MgAl.

**Tableau 18** : Surfaces spécifiques, taille moyenne des particules Ni<sup>0</sup> (nm) calculée par la relation de Debye-Scherrer.

| Catalyseurs        | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)<br>calcinés | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)<br>réduits | NiO(nm) | Ni <sup>0</sup> (nm) |
|--------------------|--|---|---------|----------------------|
| NiMgAl-HTr         | 101  | 100   | 06      | 17                   |
| [Ni(EDTA)]MgAl-HTr | 76   | 53  | 08      | 22                   |
| Ni/MgAl-r          | 48   | 31  | 32      | 38                   |

## V. CONCLUSION

Cette étude portant sur les préparations et les caractérisations des catalyseurs de structure double lamellaire préparé par différentes méthodes nous a permis de développer des conditions de préparation adéquates pour la formation d'une structure hydrotalcite. Les analyses texturales et structurales, effectuées sur l'ensemble des catalyseurs ont conduit aux principales observations suivantes.

- ✓ La composition réelle, obtenue par analyse chimique, est très proche de la composition théorique. Ceci montre les bonnes conditions de préparation des catalyseurs.
- ✓ L'examen des catalyseurs non calcinés par diffraction de rayons X, a mis en évidence la formation de la structure hydrotalcite pour les échantillons contenant l'aluminium. L'introduction du  $Ce^{3+}$  dans ces solides conduit à une baisse significative de la structure, probablement, à cause de la grande taille de rayon des cations de cérium (III). Après calcination des échantillons les spectres de diffraction de rayons X montrent la présence, NiO, MgO, NiO-MgO,  $CeO_2$  et  $MgAl_2O_4$ .
- ✓ L'analyse texturale a montré que les précurseurs obtenus sont des composés mésoporeux dont les surfaces spécifiques varient entre 6 et 205  $m^2/g$ .  
L'introduction du  $Ce^{3+}$  dans la structure double lamellaire conduit à une augmentation sensible de la surface spécifique. En revanche, l'intercalation des particules de nickel dans l'espace inter feuillet conduit à une diminution de celle-ci.
- ✓ Après calcination, les surfaces spécifiques des échantillons contenant l'aluminium augmentent à cause de départ de molécules  $CO_2$  et de  $H_2O$ . En revanche celles des échantillons contenant le cérium diminuent à cause de la formation d'espèces  $CeO_2$  dans les porosités des solides.
- ✓ L'examen des catalyseurs en réduction à température programmée (RTP), a montré, que le profil de réduction du solide NiMgAl-HTc présente un seul pic de réduction vers 810 °C indiquant ainsi, l'existence d'un seul type de particules de nickel qui correspond à la réduction de nickel contenu dans la solution solide.

- ✓ L'introduction des cations du cérium dans la structure hydrotalcite déplace légèrement la réduction vers de faibles températures. En revanche l'intercalation des espèces de nickel dans l'espace inter-feuillets ainsi que l'imprégnation de celles-ci sur le support MgAl déplace la réduction vers de plus hautes températures.
- ✓ L'analyse par spectroscopie infrarouge a confirmé l'obtention des bandes de vibration caractéristiques de la structure double lamellaire, qui baissent d'intensité après calcination.
- ✓ L'analyse par microscopie électronique à balayage des solides à 750°C a montré la présence de nickel métallique sur toutes les micrographies des solides étudiés à l'exception du solide NiMgCe-HTc, ce qui confirme les résultats obtenus par réduction en température programmée (RTP).
- ✓ Après réduction des solides à 750 °C, les valeurs des surfaces spécifiques diminuent suite au frittage des particules, à l'exception du solide NiMgAl-HTc qui garde sa surface spécifique constante après l'étape de réduction, ce fait serait du à la stabilité du solide.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] I. A. Tsyganok, K. Suzuki, S.Hamakawa, K. Takehira and T. Hayakawa, *Catal. Letters*, 77(2001)75.
- [2] A. Fonseca, Elisabete M. Assaf, *Journal of Power Sources*, 142 (2005)154.
- [3] A.C.C. Rodrigues, C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro, *Mat. Res.*, 4 (2003) 563.
- [4] O.P. Ferreira, S.G.de Moraes, N.Durán, L.Cornejo, O.L.Alves, *Chem*, 62 (2006)80.
- [5] H. Peng Bi, M. Guan, J.Cheng Li,T. He Liu, *J. Porous Mater.*20 (2013) 1299.
- [6] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Academic Press, London,(1999) 441.
- [7] O. W. Perez-Lopez, A. Senger, Nilson R. Marcilio, Marla, A. Lansarin, *Appl. Catal. A:Gen.*, 303 (2006) 234.
- [8] W.T. Reichle, *Solide, State, Ionics.*, 22 (1986) 135.
- [9] C. E. Daza , C.R. Cabrera , S. Moreno , R. Molina, *Appl. Catal. A.*, 378 (2010) 125.
- [10] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola et B. Venturelli, *Catal. Today*, 41(1998)207.
- [11] C. E. Daza, S. Moreno, R. Molina *Int. J. Hydrogen, Energy.*, 36(2011)3886.
- [12] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, E. Pierotti, J. Rouquerol, T. Sieminienska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [13] K.S.W. Sing, S.J. Gregg, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- [14] R. Rojas, M. Ulibarri , C. Barriga, V. Rives ,*Microporous and Mesoporous Materials* 112 (2008) 262.
- [15] J. P. Ramirez, G. Mul, J.A. Moulijn, *Vibrational Spectroscopy*, 27(2001)75.
- [16] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari., *Catal. Today.*, 11 (1991) 173.
- [17] Z.Abdelssadek, F.Touhra, K.Bachari, A.Saadi, O.Cherifi, D.Halliche, *Topics in Chemistry and Material Science: Advanced micro-and mesoporous materials*, Book, Heron Press, (2008)60.
- [18] J.A. Rivera, G. Fetter, Y.Jiménez, M.M.Xochipa, P. Bosch, *Appl. Catal. A: Gen.*, 316 (2007) 207.
- [19] E. Kanazaki, *Sol. Stat. Ion.*, 106 (1998) 279.
- [20] L.Obalova, M. Valaskova, F. Kovanda, Z. Lacny, et K. Kolinova., *Chem.* 58 (2004) 33.
- [21] A. I. Tsyganok, M. Inaba, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Hayakawa, *Catal. Commun.* 4 (2003) 493.

- [22] C. E. Daza , J. Gallego , J. A. Moreno ,F. Mondrago, S. Moreno , R. Molina, Catal. Today. 133 (2008) 357.
- [23] R. Pereníguez, V.M. Gonzalez-DelaCruz, J. P. Holgado, A. Caballero, App. Catal. B: Environn. 93 (2010) 346.
- [24] W.U. Hai-Peng, Li. Wen-jing, G.U.O. Li, P.A.N. Yan-fei, X.U. Xiu-feng, J. Fuel. Chem. Teck. 39(7)(2011)550.
- [25] S. Albertazzi , F. Basile , P. Benito , P. Del Gallo , G. Fornasari, D. Gary , V. Rosetti , A. Vaccari, Cata. Today, 128 (2007) 258.
- [26] W.U. Hai-Peng, Li. Wen-jing, G.U.O. Li, P.A.N. Yan-fei, X.U. Xiu-feng, J. Fuel. Chem. Teck.39(2)(2011)115.
- [27] V. M. Gonzalez-Delacruz, F. Ternero, R. Pereníguez, A. Caballero, J. P.Holgado Appl. Catal. A, General., 384(2010)1.
- [28] J. P. Holgado, R. Alvarez, G. Munuera, Appl. Surf. Sci., 161 (2000) 301.
- [29] Y. G. Chen, K. Tomishige, K. Yokoyama, K. Fujimoto, App. Catal. A, General., 165 (1997) 335.
- [30] J. P. Holgado, G. Munuera, Stud. Surf. Sci. Catal., 96 (1995) 109.
- [31] J.T. Klopogge, R.L. Frost, in: V. Rives (Ed.), Layered Double Hydroxides: Present and Future, Nova Science Publishers, Inc., New York, (2001)139.
- [32] L. Castoldi, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzaitti. App.catal. B: environnemental,90(2009)278.
- [33] X. Yu, J. Wang, M. Zhang, P. Yang, L. Yang, D. Cao. J. Li, Solid state Sci, 11(2009)376.
- [34] J. T. Klopogge, R.L. Frost, J. Solid State Chem. 146 (1999) 506.
- [35] S. Velu, V. Ramkumar, A. Narayanan, C.S. Swamy, J. Mater. Sci. 32 (1997) 957.
- [36] G. Allegra, G. Ronca, Acta Crystallogr. Sect. A 34 (1978) 1006.
- [37] M.J. Holgado, V. Rives, M.S. San Román App. Catal. A, General., 214(2001)219.
- [38] J. Das, D. Das, K. M. Parida. J. of Coll. and Inter. Science, 301 (2006) 569.
- [39] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry (Wiley–Interscience, New York, 1997) ch. I-18.
- [40] A. Tsyganok, A. Sayari, J. Solid. State. Chem. 179 (2006) 1830.
- [41] C. Li, G. Wang, D.G. Evans, X. Duan, J. Solid. State. Chem. 177 (2004) 4569.,
- [42] M.R. Pe´rez, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M.C. Hermosin, M.A. Ulibarri,

- Appl. Clay. Sci. 32 (2006) 245.
- [43] R. Rojas, C. Barriga, M.A. Ulibarri, P. Malet, V. Rives, J. Mater. Chem. 12 (2002) 1071.
- [44] J. T. Kloprogge, R.L. Frost, in: V. Rives (Ed.), Layered Double Hydroxides: Present And Future, Nova Science Publishers Inc, NewYork, 2001, 139.
- [45] J.A. Gadsden, Infrared Spectra of Minerals and Related Compounds, Butterworth, London, 1975.
- [46] L. Poul, N. Jouini, F. Fievet, Chem. Mater. 12 (2000) 3123.
- [47] **B. Djebbari**, V. M. Gonzalez-Delacruz, D. Halliche, et al. Reac.Kinet. Mechan. Cata., 111(2014)259.

CHAPITRE III  
RÉACTIVITÉ  
CATALYTIQUE

## I. INTRODUCTION

Durant ces dernières années une grande attention a été accordée pour la réaction de reformage sec du méthane ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) pour des raisons environnementales et économiques. Une valeur proche de l'unité du rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$ , appelé gaz de synthèse est intéressante pour la production d'alcools, d'acide acétique et la synthèse d'hydrocarbures par le procédé Fischer-Tropsch. Cette réaction permet en outre, de réduire les émissions des deux gaz à effet de serre  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  [1]. La réaction de reformage sec du méthane est endothermique d'où la nécessité de l'activer avec des catalyseurs, à base de métaux nobles et/ou de nickel généralement supportés [2-4]. A l'échelle industrielle, le nickel reste le métal le plus utilisé en raison de sa disponibilité, de son faible coût, de ses propriétés redox et de son activité comparable à celle des métaux nobles.

La désactivation des catalyseurs par un dépôt de coke à la surface de nickel est un problème majeur rencontré durant la réaction de reformage sec du méthane. Cependant, il a été montré qu'une bonne dispersion de l'espèce métallique sur le support peut contribuer à réduire le phénomène de désactivation [5].

De récentes études ont montré que des catalyseurs issus des composés hydroxydes double lamellaire pouvaient représenter un intérêt réel en catalyse hétérogène, en général et pour la réaction de reformage sec du méthane en particulier [6-10]. En effet, ces matériaux présentent des surfaces spécifiques relativement élevées, une structure mésoporeuse et surtout, une distribution régulière des différents métaux, favorisant ainsi les interactions intermétalliques, propriété essentielle en catalyse hétérogène. L'importance de ces matériaux réside aussi dans leur nature acido-basique modulable [11, 12]. Par ailleurs, la préparation des catalyseurs par la méthode **SPC** (Cristallisation de la phase solide) utilisant les hydrotalcites comme précurseurs, conduit à une dispersion de la phase active à une stabilité des catalyseurs et à des performances catalytiques intéressantes (bonne activité et faible dépôt de coke) [8, 9].

Il sera relaté dans ce chapitre en plus des généralités sur la réaction de reformage sec du méthane, les conditions opératoires dans lesquelles les tests catalytiques ont été effectués. Les résultats de la réactivité catalytique en fonction de l'étude seront discutés, l'influence de certains paramètres tels que :

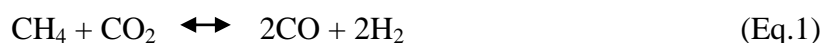
- effet de la nature du cation  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$  (**série 1**)
- effet de la teneur en cérium introduite dans le solide NiMgAl-HTc (**série 2**)
- effet de la méthode de préparation (**série 3**),

ainsi que l'effet des conditions expérimentales suivantes : prétraitement réducteur et la température de réaction.

Ces paramètres ont été étudiés afin d'examiner leur impact sur les performances catalytiques des solides composant les trois séries. Nous exposerons de même, quelques résultats de caractérisation des solides usés qui pourront éventuellement nous éclairer quand aux raisons de désactivation de nos solides en réaction de reformage sec du méthane.

## II. GENERALITES SUR LE REFORMAGE SEC DU METHANE

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



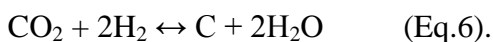
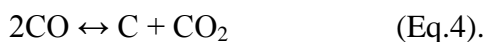
En général, la réaction de reformage sec du méthane est suivie de la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau thermodynamiquement favorisée à haute température (Eq.2) laquelle conduit à une conversion globale de  $\text{CO}_2$  supérieure à celle de  $\text{CH}_4$  et à une production de CO supérieure à celle de  $\text{H}_2$ , impliquant un rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  inférieur à 1.



L'intérêt majeur de la réaction de reformage du méthane par  $\text{CO}_2$  réside dans l'obtention des valeurs du rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  proches de l'unité quand le mélange réactionnel de  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  est stœchiométrique. Cette valeur est très recherchée pour la fabrication de l'ammoniac et d'autres applications industrielles. De plus, le gaz de synthèse ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) qui contient l'hydrogène l'une des énergies nouvelles et renouvelables est considérée comme le carburant du futur en termes de développement des piles à combustibles, de centrales électriques et de nouveaux véhicules non polluants.

Le principal inconvénient de cette réaction est le risque d'une formation importante de carbone, principalement par les réactions de dissociation du méthane (Eq.3), de Boudouard

(Eq.4) ou de formation d'eau à partir du gaz de synthèse (Eq.5) ou à partir de H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> (Eq.6).



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

### III. MISE EN ŒUVRE DU TEST CATALYTIQUE

La réaction de reformage sec du méthane a été réalisée à l'aide du dispositif expérimental décrit en annexe. La charge catalytique est placée dans un réacteur de forme tubulaire, à la pression atmosphérique. Le débit volumique total des réactifs et diluant introduits, gardé constant pour l'ensemble des tests catalytiques a été fixé à 300,000 L/kg.h et la masse du catalyseur est à 20 mg. Le rapport gazeux des réactifs et diluant, CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> : He est de 10 : 10 : 80. Les catalyseurs subissent préalablement une phase de réduction sous hydrogène, le catalyseur est chauffé (10 °C. min<sup>-1</sup>) sous mélange de 5 % H<sub>2</sub>/ Ar avec un débit de 50 ml/mn, entre la température ambiante et la température de réduction (750 °C) avec un palier d'une heure à 750 °C. Après l'étape d'activation la température est ramenée à la température ambiante. Le catalyseur est chauffé (10 °C min<sup>-1</sup>) sous mélange réactionnel jusqu'à la température de réaction (750 °C) pendant environ 8h. L'analyse des gaz à l'entrée et à la sortie du réacteur est réalisée par chromatographie en phase gazeuse.

L'évolution de l'activité catalytique (conversion de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et le rapport H<sub>2</sub>/CO) a été suivie pour chaque série de catalyseurs en fonction des paramètres suivants :

- ✓ temps de réaction
- ✓ prétraitement réducteur préalable par l'hydrogène
- ✓ température de réaction.

Nous avons, dans une seconde partie, étudié la stabilité du catalyseur NiMgAl-HTc à 750 °C sous mélange réactionnel pendant 24 heures de travail sous mélange réactionnel.

## IV. EVOLUTION DE LA REACTION AU COURS DU TEMPS

### IV.1.Introduction

L'étude de l'évolution de la réaction au cours du temps, nous permettra de vérifier plusieurs paramètres, parmi eux : le temps de la mise en régime des catalyseurs et leur stabilité dans le temps. La température utilisée lors des tests catalytiques a été fixée à 750 °C. Cette température également utilisée dans de nombreux travaux de la littérature est suffisante pour obtenir une conversion quasi-totale du méthane en gaz de synthèse avec des systèmes catalytiques performants [13-15].

Les conditions opératoires sont résumées ci-dessous :

|                           |   |
|---------------------------|---|
| Température de réaction : | Tréa = 750 °C                                       |
| Débit volumique total :   | GHSV = 300,000 l/kg.h                               |
| Pression :                | P = 1 atm   |
| Rapport gazeux :          | CH <sub>4</sub> : CO <sub>2</sub> : He = 10 :10 :80 |
| Masse du catalyseur :     | m = 20 mg   |
| Prétraitement :           | 5% H <sub>2</sub> /Ar à 750 °C, pendant 1 heure     |

### IV.2.Résultats et discussions

#### IV.2.1. Etude des solides de la série 1

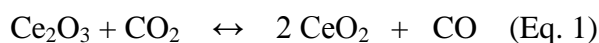
Nous avons suivi l'évolution des performances catalytiques des solides de la **série 1** en examinant l'effet de la nature du cation M<sup>2+</sup> et M<sup>3+</sup> sur les performances catalytiques des solides. Les taux de conversion de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> ainsi que le rapport H<sub>2</sub>/CO obtenus, sont illustrés sur la **figure 1(a, b et c)**.

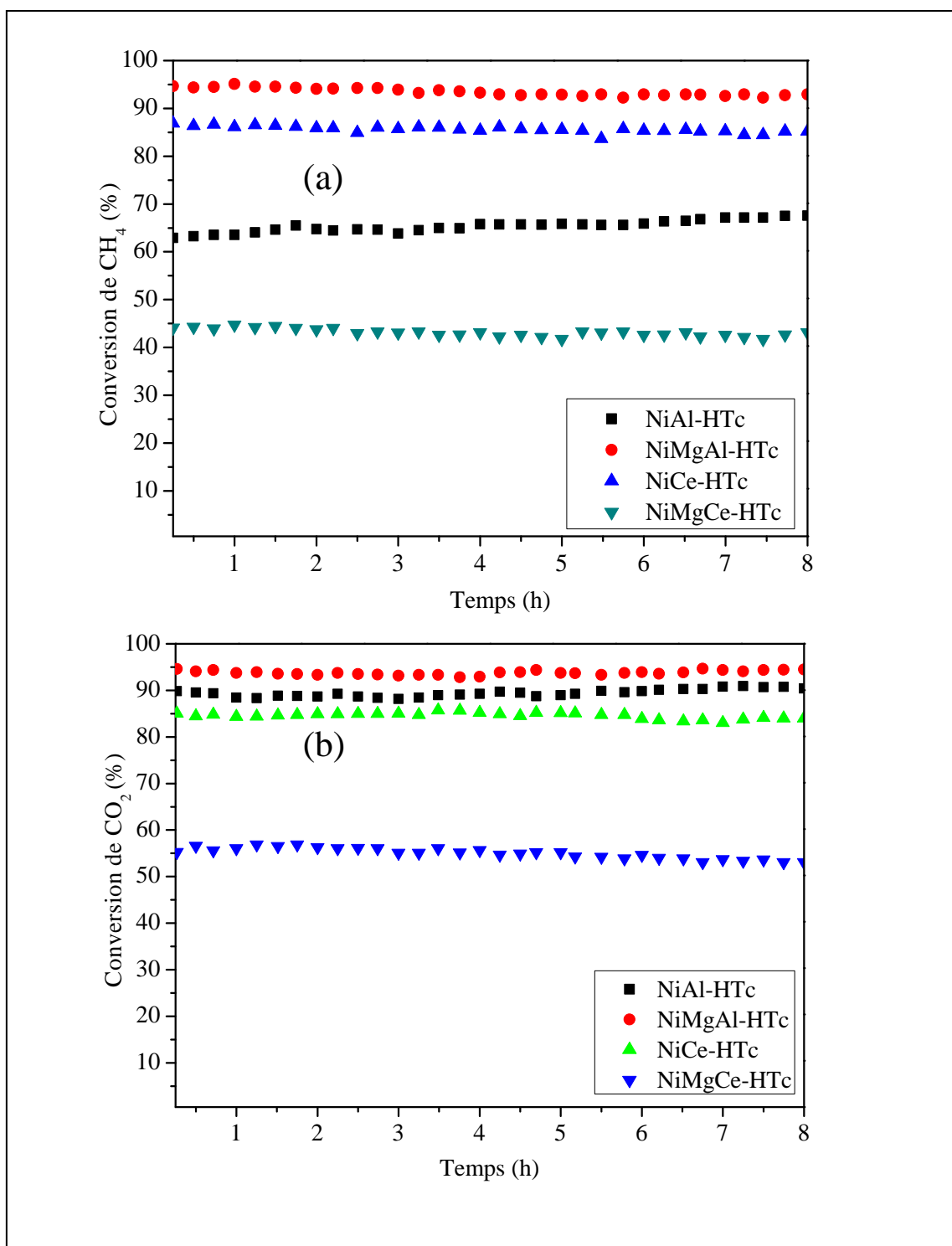
Il ressort de ces résultats que les catalyseurs de la **série 1** (NiAl-HTc, NiMgAl-HTc, NiCe-HTc et NiMgCe-HTc) sont actifs et présentent une phase de mise en régime relativement rapide. Ainsi, les conversions de CH<sub>4</sub> sont de 65,0; 95,0 ; 85,0 et 45,0 % et celles de CO<sub>2</sub> sont de 90,0 ; 95,0 ; 85,0 et 55,0 % respectivement dans le cas des catalyseurs NiAl-HTc, NiMgAl-HTc, NiCe-HTc et NiMgCe-HTc. Notons aussi, que ces conversions sont maintenues à ce niveau au-delà de 8h de travail sous mélange réactionnel. Par ailleurs, nous avons constaté, que dans le cas du catalyseur NiAl-HTc, les conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> sont respectivement de 65,0 et 90,0 % indiquant de ce fait une perte de sélectivité en gaz de synthèse probablement dû au déroulement de réactions secondaires notamment la réaction inverse du gaz -à- l'eau :



Il apparait aussi que l'introduction des cations  $\text{Mg}^{2+}$  dans la structure double lamellaire du solide NiAl-HTc (pour obtenir le solide NiMgAl-HTc) rehausse de manière significative ces conversions pour atteindre des valeurs de 95,0 %. Plusieurs paramètres peuvent expliquer ce comportement catalytique. L'un de ces facteurs pourrait être la valeur de la surface spécifique relativement élevée mesurée dans le cas du catalyseur NiMgAl-HTc aussi bien après calcination et après réduction ( $\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ). L'autre facteur pourrait être attribué à la formation de la solution solide NiO-MgO dont la présence a été dûment démontrée par l'étude en température programmée et l'analyse par diffraction des rayons-X (Chapitre II). En effet, la solution solide engendre après réduction des particules de nickel en forte interaction avec le support qui sont dispersées de manière homogène sur la surface du solide comme le montre nos résultats de caractérisation par microscopie électronique à balayage (**figure 22**, Chapitre II) ainsi que nos travaux antérieurs [17]. Ce résultat démontre une fois de plus l'intérêt et l'importance de l'introduction des cations  $\text{Mg}^{2+}$  dans les catalyseurs de reformage sec du méthane. En effet, il a été démontré dans de nombreux travaux de laboratoire et autres que sa présence sous forme de MgO qui a un caractère basique pourrait contribuer à la réduction du dépôt de carbone, premier responsable de la désactivation des catalyseurs de reformage sec du méthane [18, 19].

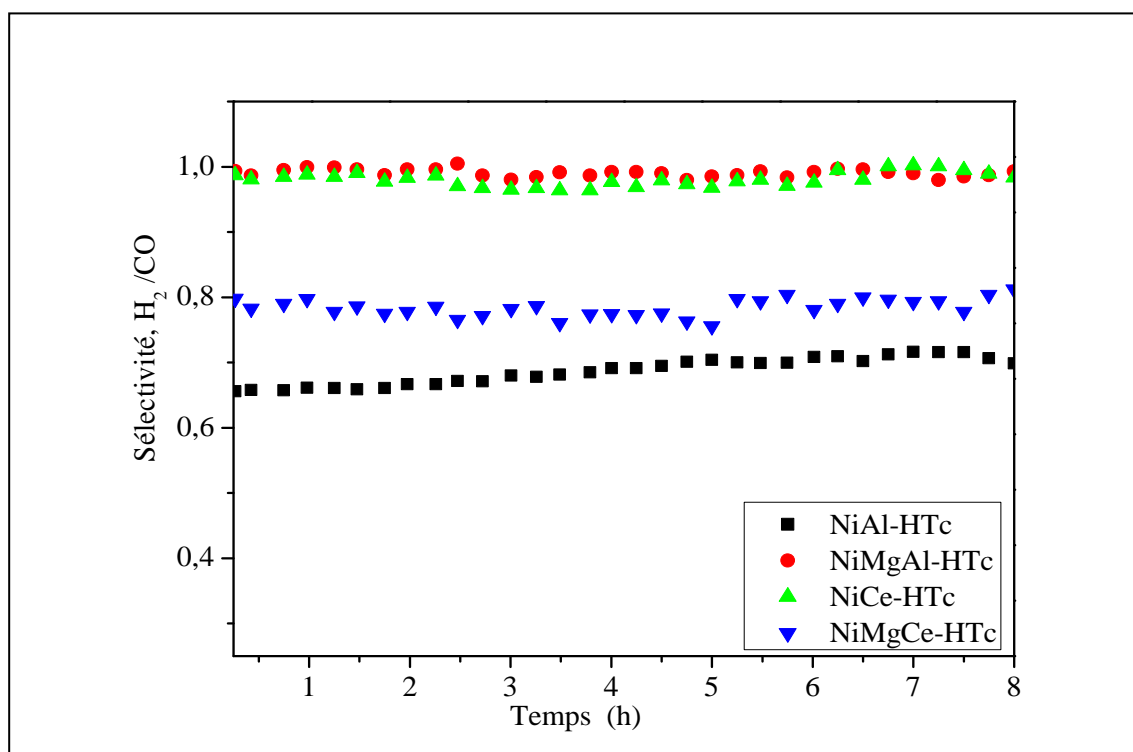
Nous avons également observé à la lumière des résultats illustrés sur la **figure 1 (a, b)** que la substitution d'aluminium par le cérium dans la matrice du solide NiAl-HTc conduit à une augmentation sensible des conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  qui sont de l'ordre de 85,0 % (solide NiCe-HTc). Nous pouvons considérer que le caractère basique et / ou redox de l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2 \leftrightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3$ ) serait à l'origine de l'évolution des conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$ . La littérature a rapporté que durant le processus de reformage sec du méthane, le  $\text{CO}_2$  est adsorbé sur des sites basiques ou redox pour former du CO et engendrer des espèces  $\text{CeO}_2$  dans (Eq 1, 2). Par la suite,  $\text{CeO}_2$  réagit avec le carbone déposé pour produire des espèces  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  et  $\text{CO}_2$  à nouveau [20-22].





**Figure 1** : Evolution des conversions de CH<sub>4</sub> (a) et de CO<sub>2</sub> (b) en fonction du temps de réaction en présence des catalyseurs de la série 1.

(Tréa = 750 °C, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1, P = 1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h).



**Figure 1c** : Evolution de la sélectivité  $H_2/CO$  en fonction du temps de réaction en présence des catalyseurs de la série 1.

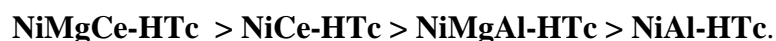
(Tréa = 750 °C,  $CH_4/CO_2 = 1$ ,  $P = 1$  atm, GHSV = 300,000 l/kg.h).

Il est à noter aussi que la présence de fortes interactions entre le nickel et le support  $CeO_2$  pourraient contribuer aussi sensiblement à améliorer les performances catalytiques du solide Ni-Ce durant la réaction de reformage sec du méthane comme confirmé par les travaux de V. Manuel et al.[23].

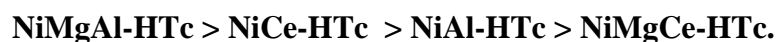
Dans ce même contexte, Carlos Enrique Daza et al. [24-28] ont montré que les catalyseurs issus de précurseurs d'hydrotalcite promus au cérium présentent de bonnes performances catalytiques en reformage sec du méthane.

De plus, il apparaît sur la **figure 1**, que la substitution de l'aluminium par le cérium dans NiMgAl-HTc pour obtenir NiMgCe-HTc, conduit à une diminution significative des conversions pour atteindre des valeurs de conversions de  $CH_4$  et  $CO_2$  de 45,0 et 55,0 % respectivement. Cette baisse de réactivité pourrait s'expliquer probablement par la basicité supplémentaire introduite par la formation de l'oxyde de cérium du cérium comme mentionné précédemment. En effet, dans des études précédentes il a été montré que la basicité et / ou l'acidité (en force et en concentrations de sites) représentait un facteur déterminant quant au fonctionnement du catalyseur en réaction de reformage sec du méthane [29].

Ainsi, le classement des échantillons selon leur caractère basique pourrait suivre l'évolution suivante :



Par ailleurs, l'examen de l'évolution des performances catalytiques de ces mêmes solides permet de les classer selon la séquence suivante :



Il apparaît ainsi clairement, que les performances catalytiques de ces échantillons sont fortement liées de façon inversement proportionnelle à leur basicité. Cependant, pour permettre une meilleure corrélation avec la nature acido-basique des solides, une étude microcalorimétrique d'adsorption de molécules sondes comme  $\text{NH}_3$  et ou  $\text{CO}_2$  (ou même  $\text{SO}_2$ ) serait bien évidemment utile et permettrait de trancher quant à l'étendue de l'influence de ce paramètre sur le comportement catalytique de ces solides. Bien entendu, ce paramètre ne serait pas le seul à influencer de manière directe sur les performances catalytiques de nos solides. En effet, la présence de différents types de forces d'interactions nickel-support, les valeurs de surfaces spécifiques et la réductibilité des catalyseurs pourraient être d'autres paramètres, pouvant influencer de manière synergique sur leur fonctionnement.

Carlos Enrique Daza et al. [24-28] ont pu mettre en évidence l'effet indéniable promoteur du dopage par le cérium des catalyseurs en reformage sec du méthane. En revanche, dans notre cas le solide NiMgCe-HTc obtenu dans nos conditions opératoires, ne semble montrer que de faibles performances catalytiques. La faible réductibilité et la faible surface spécifique enregistrée pourraient contribuer à cette diminution de l'activité catalytique comme nous l'avons démontré dans nos travaux antérieurs [17].

Pour une étude complète et une évaluation correcte des performances catalytiques de nos solides, il faut tenir compte et des taux de conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  et des sélectivités en gaz de synthèse ainsi que la stabilité dans le temps et la résistance au dépôt de carbone.

Dans ce contexte, nous avons suivi l'évolution du rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  (sélectivité en gaz de synthèse) en fonction du temps de réaction. Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure 1c**.

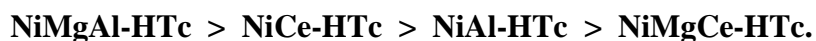
Les valeurs du rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  calculées dans le cas de NiMgAl-HTc et NiCe-HTc semblent proches de celles correspondant à l'équilibre thermodynamique, suggérant l'absence pratiquement totale de réactions secondaires qui accompagnent habituellement la réaction de reformage sec du méthane telles que les réactions de craquage du méthane, de Boudouard et la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau.

En revanche dans le cas de NiAl-HTc et NiMgCe-HTc, les valeurs du rapport H<sub>2</sub>/CO s'éloignent de l'unité et sont respectivement de l'ordre de 0,72 et 0,81. L'écart par rapport à la stœchiométrie de la réaction, principalement dans le cas de NiAl-HTc est probablement dû au déroulement de réactions secondaires éventuellement la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau :



Cependant, seule une étude mécanistique détaillée peut nous aider à identifier les réactions secondaires qui se dérouleraient en même temps que la réaction de reformage sec du méthane.

En résumé, les performances catalytiques des catalyseurs de la **série 1** suivent la séquence suivante:

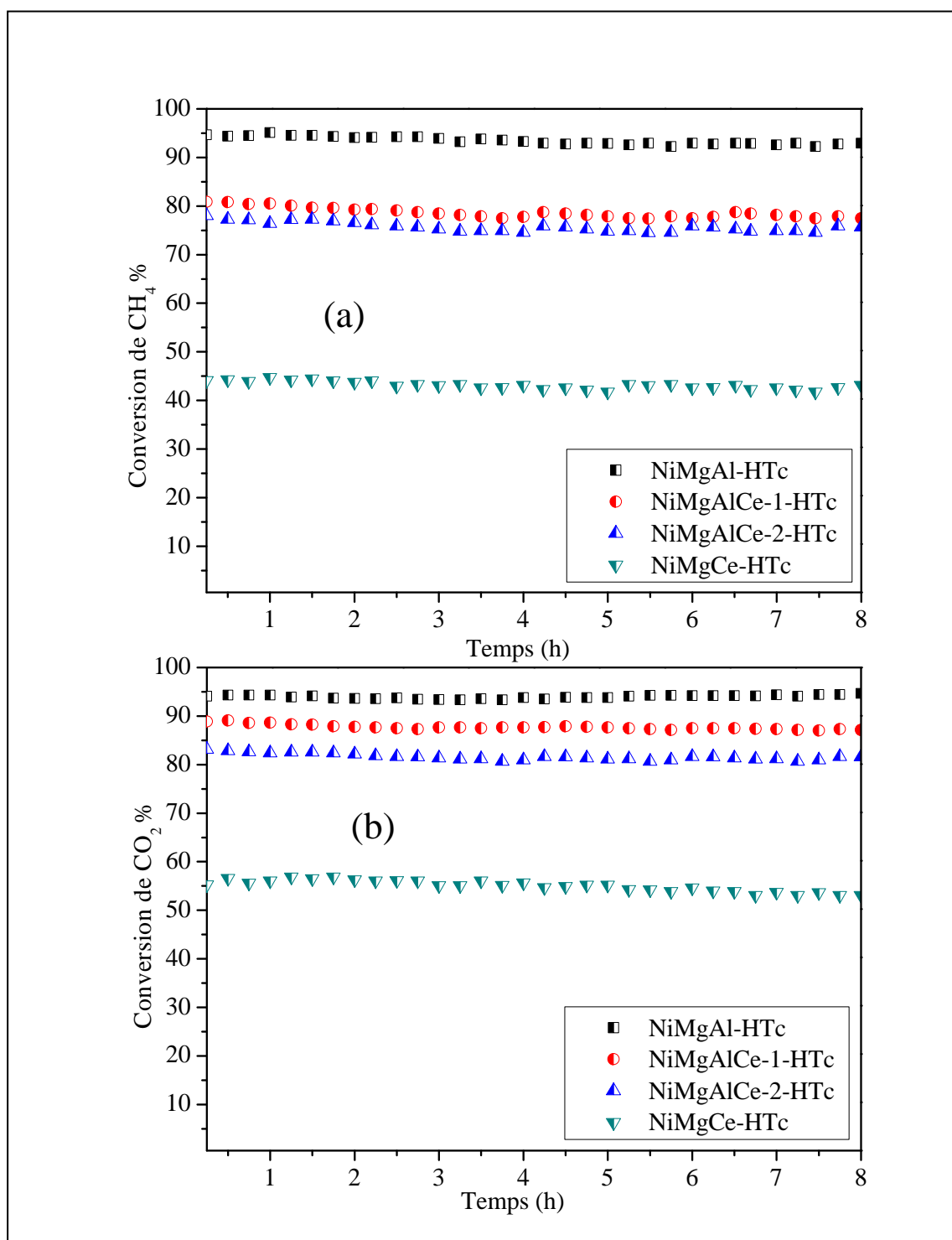


#### IV. 2. 2. Etude des solides de la série 2

Nous avons suivi l'évolution des performances catalytiques des solides de la **série 2** en fonction de la teneur en cérium ajoutée. Pour rappel, dans cette série, nous avons substitué progressivement l'aluminium du solide NiMgAl-HTc par le cérium. L'évolution des taux de conversion de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> ainsi que le rapport H<sub>2</sub>/CO obtenues, en présence de ces solides sont illustrés sur la **figure 2 (a, b, c)**. Les conversions de CH<sub>4</sub> enregistrées sont respectivement de 95,0; 80,0; 78,0 et 45,0 % et celles de CO<sub>2</sub> sont 95,0 ; 90,0 ; 82,0 et 55,0 % en présence des catalyseurs NiMgAl-HTc, NiMgAlCe-1-HTc, NiMgAlCe-2-HTc et NiMgCe-HTc .

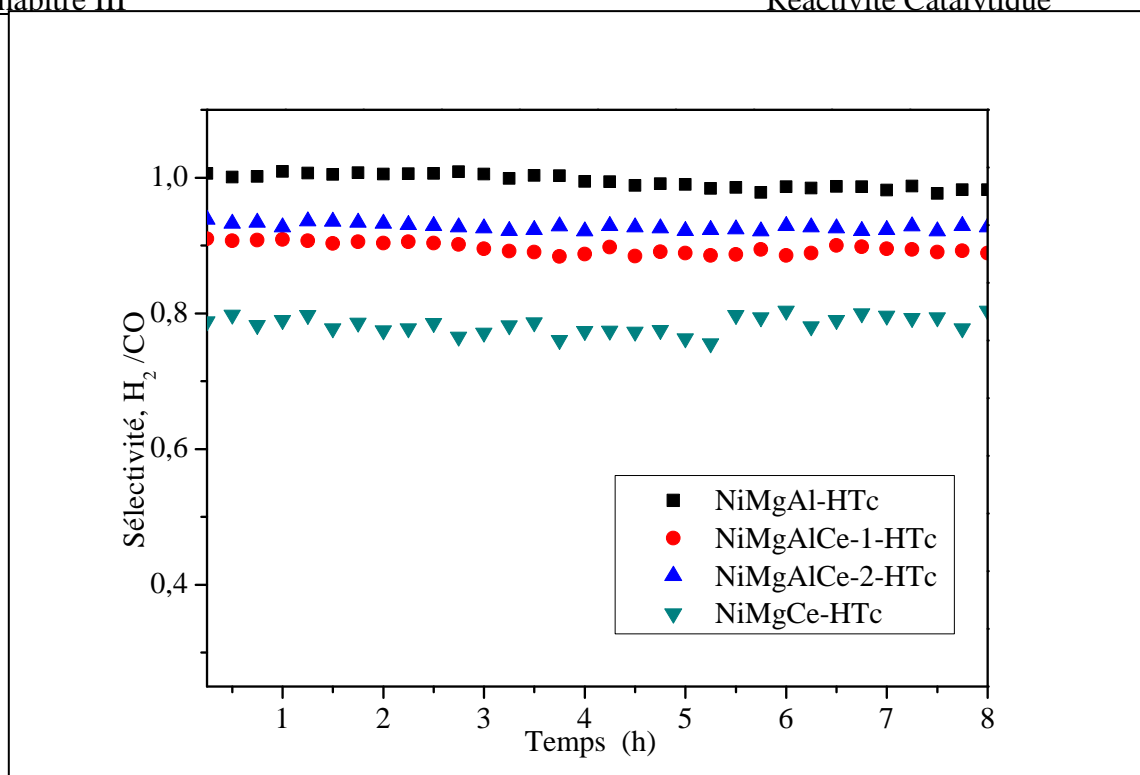
En premier lieu, il apparait clairement, que le catalyseur sans cérium (NiMgAl-HTc) présente les meilleures performances catalytiques comparé à celles enregistrées dans le cas de ses homologues modifiés par des ajouts de plus en plus importants de cérium.

En second lieu, nous remarquons de manière très claire aussi, l'influence de l'introduction progressive du cérium dans la charpente de l'hydrotalcite. En effet, nous constatons qu'au fur et à mesure que la teneur en cérium introduite augmente, l'activité catalytique diminue. Il est probable que les teneurs en cérium ajoutées de plus en plus importantes, recouvrent progressivement la surface active des solides, empêchant de ce fait l'accès des réactifs aux sites actifs. Ainsi, une substitution totale des cations d'aluminium par le cérium conduit à



**Figure 2 :** Evolution des conversions de  $\text{CH}_4$  (a) et de  $\text{CO}_2$  (b) en fonction du temps de réaction en présence des catalyseurs de la série 2.

( $T_r = 750$  °C,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$ ,  $P=1$  atm,  $\text{GHSV} = 300,000$  l/kg.h).



**Figure 2c** : Evolution de sélectivité  $H_2/CO$  en fonction du temps de réaction, en présence des catalyseurs de la série 2.

( $T_r = 750\text{ °C}$ ,  $CH_4/CO_2 = 1$ ,  $P = 1\text{ atm}$ ,  $GHSV = 300,000\text{ l/kg.h}$ ).

une baisse drastique des performances catalytiques dans le cas du solide NiMgCe-HTc. Cette baisse des performances catalytiques pourrait être engendrée soit par la faible surface spécifique et /ou par l'augmentation de la taille des particules de nickel et de  $CeO_2$  comme montré précédemment (chapitre II).

L'autre hypothèse à émettre et qui pourrait éventuellement expliquer cette baisse de l'activité pourrait être l'évolution et l'augmentation caractère basique au fur et à mesure que la teneur en cérium introduite est importante. Cela a été rapporté dans les travaux de Bhat et al. [29] sur des solides zéolithiques, où ils constatent qu'un seuil modéré aussi bien en basicité qu'en acidité serait plutôt favorable pour un catalyseur performant à tous points de vue (stabilité activité productivité). Bien entendu cela pourrait être envisagé aussi bien pour les oxydes. En effet, dans le cas des hydrotalcites le choix du cérium même si excellent dopeur dans d'autres type de catalyseurs pour la réaction de reformage sec du méthane, son insertion dans le cas présent reste limité et peu bénéfique à cause de sa taille qui provoque une perte sensible de structure double lamellaire.

Cet aspect nous permet de confirmer du même coup, l'importance indéniable de la structure double lamellaire comme précurseur adéquat et de souligner la nature des interactions

intrinsèques et synergiques de ces solides pour la réaction de reformage sec du méthane. Nous avons également, constaté que la présence de l'aluminium dans la structure du solide présente un effet bénéfique sur l'activité catalytique du solide.

La **figure 2c** représente les sélectivités  $H_2/CO$  en fonction du temps de réaction des solides de la **série 2**. Il apparait clairement que les valeurs du rapport  $H_2/CO$  obtenues dans l'ensemble des cas s'éloignent de l'unité. Ce résultat laisse suggérer le déroulement de réactions secondaires notamment la réaction inverse du gaz à l'eau ( $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ ).

#### IV.2.3. Etude des solides de la série 3

Nous examinerons dans ce qui suit l'évolution des performances catalytiques en fonction de la méthode de synthèse des catalyseurs. En effet, la méthode de synthèse pourrait impliquer des positions distinctes de nickel dans le catalyseur ce qui pourrait induire des comportements catalytiques différents. Effectivement, Wei et al. [30, 31] ont rapporté que quand le nickel est déposé à la surface du support  $MgO$  ou  $\gamma-Al_2O_3$  par imprégnation, il présente un niveau de performance important aussi bien en terme de réactivité que de stabilité dans le temps. De même, Osaki et al. [32] ont montré que le catalyseur  $NiO-Al_2O_3$ , obtenu par la méthode de coprécipitation, semble être très actif et moins favorable à la désactivation par dépôt de carbone comparé aux solides obtenus par imprégnation. Shishido et al. [33] ont développé une série de catalyseurs de type spc-Ni/Mg-Al (méthode **spc** : cristallisation de la phase solide) à partir des hydrotalcite qui donnaient des résultats intéressants quant à l'activité et stabilité dans le temps par rapport à un catalyseur classique  $Ni/\alpha-Al_2O_3$  préparé par imprégnation. Cela démontre clairement que la méthode de synthèse adoptée présente un effet direct sur les performances catalytiques des solides. En effet, la méthode de préparation d'un catalyseur met en jeu la dispersion de la phase active et son positionnement ainsi que le type d'interactions dans le solide en question.

L'évolution des conversions de  $CH_4$  et de  $CO_2$  ainsi que les sélectivités  $H_2/CO$  des solides de la **série 3** en fonction du temps de réaction sont données sur la **figure 3(a, b et c)**. Pour rappel, cette série comporte

le solide  $NiMgAl-HTc$  obtenu par coprécipitation où le nickel est disposé au départ aux centres des octaèdres (feuillet).

- ✓ le solide  $[Ni(EDTA)]MgAl-HTc$  obtenu par coprécipitation en présence de l'EDTA où les ions de nickel sont placés au départ dans l'espace inter-feuillet

- ✓ le solide Ni/MgAl-c obtenu par imprégnation et où le nickel est à la surface du support.

D'après les résultats montrés sur la **figure 3(a, b)**, nous constatons que les catalyseurs sont actifs et présentent des conversions de CH<sub>4</sub> de : 95,0 ; 86,0 et 75,0 % et des conversions de CO<sub>2</sub>, de 95,0 ; 90,0 et 85,0 % respectivement dans le cas des solides NiMgAl-HTc, [Ni(EDTA)]MgAl-HTc et Ni/MgAl-c. Ces taux de conversions sont maintenus au-delà de 8h de travail sous mélange réactionnel et ce quelque soit la méthode de synthèse. Il est toutefois, utile de rappeler que le solide MgAl-HTc seul ne présente aucune activité catalytique.

Nous constatons au vu de ces résultats, que le solide NiMgAl-HTc présente de meilleure performance catalytique comparée à ses homologues de la même série.

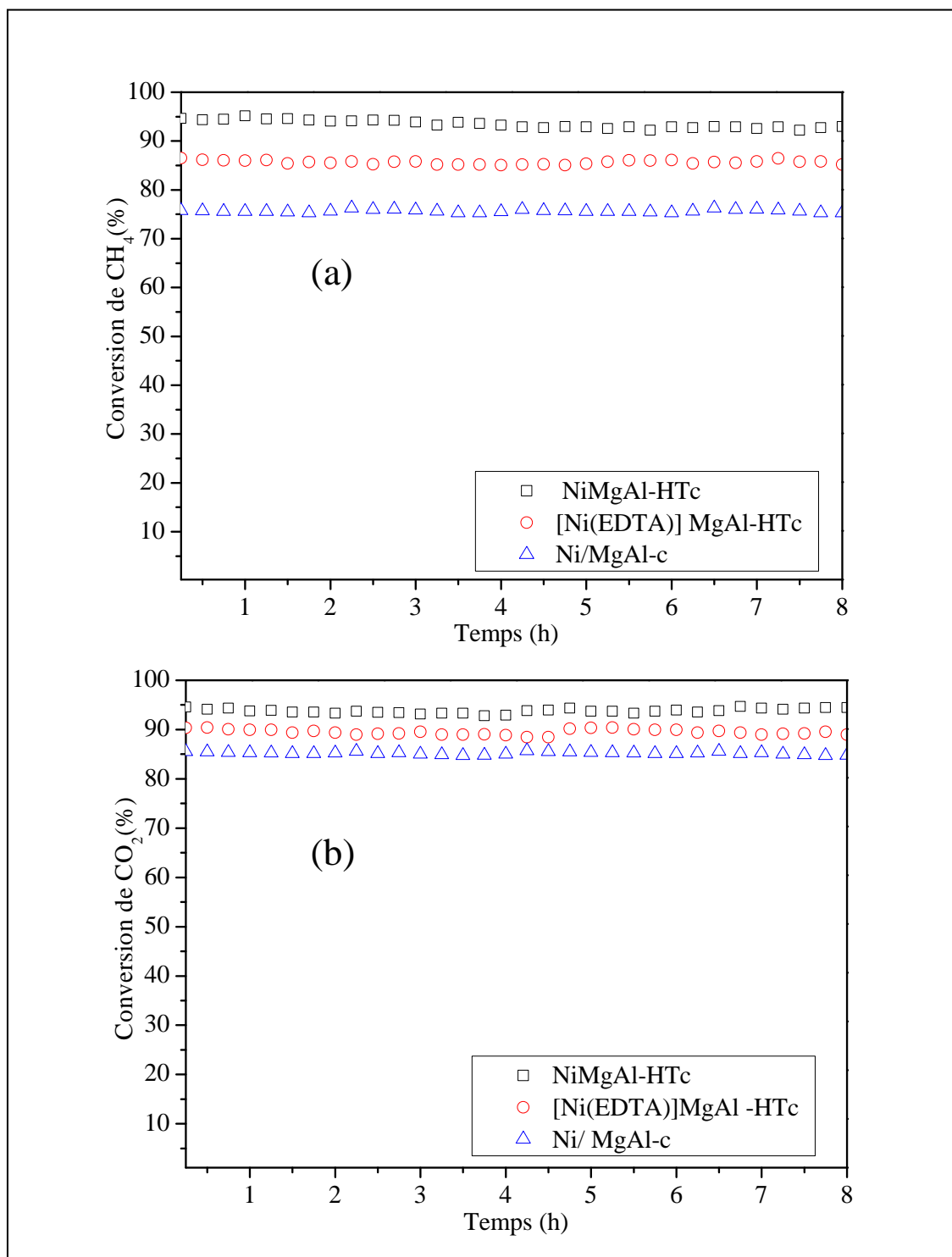
Nous regroupons dans le tableau suivant l'évolution des conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> enregistrées à 750°C, en fonction des surfaces spécifiques et de la taille des particules de nickel.

**Tableau 1:** Evolution des conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> en fonction des surfaces spécifiques et de la taille des particules.

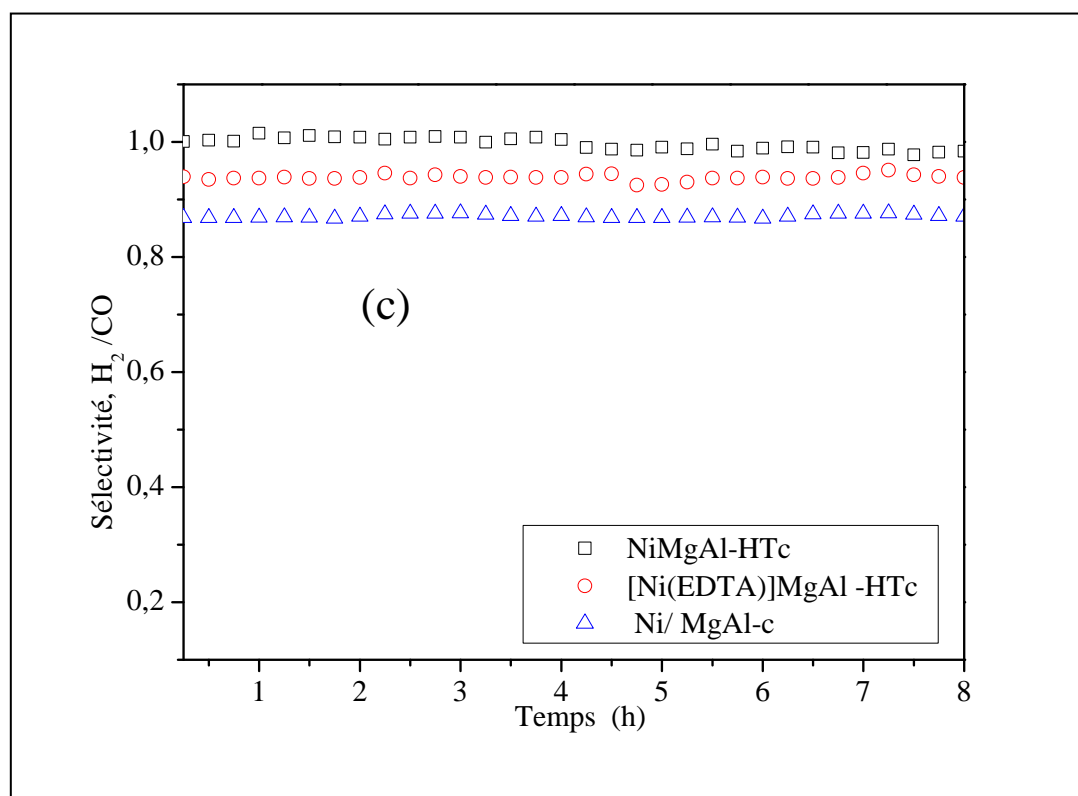
| Catalyseurs                          | NiMgAl-HTc | [Ni(EDTA)]MgAl-HTc | Ni/MgAl-c |
|--------------------------------------|------------|--------------------|-----------|
| S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | 100        | 76                 | 48        |
| Taille des particules (nm)           | 06         | 08                 | 32        |
| Conversion CH <sub>4</sub> (%)       | 95,0       | 86,0               | 75,0      |
| Conversion CO <sub>2</sub> (%)       | 95,0       | 90,0               | 85,0      |
| Sélectivité H <sub>2</sub> /CO       | 1          | 0,95               | 0,88      |

Nous constatons que l'activité catalytique **tableau 1** croît avec l'augmentation de la surface spécifique. En effet, l'accès des réactifs aux sites actifs est d'autant plus aisé que la surface spécifique est élevée. Ainsi, les performances catalytiques, de ces catalyseurs suit la séquence suivante : **NiMgAl-HTc > [Ni(EDTA)]MgAl-HTc > Ni/MgAl-c**.

Par ailleurs, il est largement reconnu que la taille des particules de nickel est un paramètre déterminant pour l'obtention d'un catalyseur performant. En effet, les performances catalytiques de ces solides sont d'autant plus importantes que la taille des particules diminue comme le confirment les valeurs représentées sur le **tableau 1**.



**Figure 3** : Evolution de la conversion de CH<sub>4</sub> (a) et de CO<sub>2</sub> (b) en fonction du temps de réaction en présence des catalyseurs de la série 3.  
(Tréa =750 °C, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h).



**Figure 3c** : Evolution de sélectivité  $H_2/CO$  en fonction du temps de réaction en présence des catalyseurs de la série 3.

( $T_{réa} = 750$  °C,  $CH_4/CO_2 = 1$ ,  $P = 1$  atm,  $GHSV = 300,000$  l/kg.h).

La **figure 3c** illustre l'évolution de la sélectivité (assimilée aux valeurs du rapport  $H_2/CO$ ) en fonction du temps de réaction. Nous remarquons ainsi, que le solide NiMgAl-HTc présente un rapport  $H_2/CO$  égal à l'unité, ce qui laisse supposer que le reformage sec du méthane est pour l'essentiel, la réaction qui a lieu sur ce catalyseur. Cependant, dans le cas des autres solides, ce rapport s'éloigne légèrement de l'unité : 0,95 et 0,88 respectivement dans le cas des solides [Ni(EDTA)]MgAl-HTc et Ni/MgAl-c. Cet écart par rapport à l'unité est du probablement au déroulement de réactions secondaires.

Nous pouvons conclure, suite à cette étude que le solide NiMgAl-HTc obtenu par coprécipitation présente de meilleures performances catalytiques comparé à ses homologues de la même série, [Ni(EDTA)]MgAl-HTc obtenu par la méthode dite de l'EDTA et Ni/MgAl-c obtenu par imprégnation. Il apparaît donc que la position de nickel est un paramètre déterminant dans le comportement catalytique des solides. Il semble ainsi, que la position de nickel dans les feuillets conduit à de meilleurs résultats quant aux performances

catalytiques de ce type de solides si on le compare à ses homologues où le nickel est disposé dans l'espace inter-feuillet ou sur la surface du catalyseur. Il est probable que le nickel positionné dans les feuillets au centre de l'octaèdre conduit à des interactions favorables au bon fonctionnement du catalyseur.

### IV.3. Conclusion

- ✓ L'étude de la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone a montré que tous les systèmes catalytiques présentent de bonnes performances catalytiques et qu'ils sont stables dans le temps.
- ✓ La nature des cations divalents et trivalents  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$  influe d'une façon significative sur les performances catalytiques des solides. Nous avons montré que l'introduction du cation  $Mg^{2+}$  dans le solide NiAl-HTc et la substitution de  $Al^{3+}$  par  $Ce^{3+}$  améliore l'activité catalytique du solide, la présence du magnésium favorisant la dispersion des particules et réajustant les propriétés acido-basiques ainsi que le caractère basique et redox de l'oxyde de cérium seraient à l'origine de ces bonnes performances catalytiques.  
En revanche, la substitution des cations  $Al^{3+}$  par  $Ce^{3+}$  dans le solide NiMgAl-HTc conduit à une diminution de l'activité catalytique.
- ✓ La substitution partielle des cations d'aluminium dans NiMgAl-HTc par le cérium ne modifie que très peu l'activité catalytique des solides. La présence de l'aluminium semble indispensable et permet d'obtenir des performances catalytiques intéressantes.
- ✓ La méthode de préparation a un effet direct dans le fonctionnement du catalyseur, de sorte que le solide préparé par coprécipitation présente de meilleures performances catalytiques comparé à ses homologues de la même série préparé par imprégnation ou par la méthode d'EDTA.

## V. ETUDE DE L'EFFET DE PRETRAITEMENT

### V.1.Introduction

Comme la présence des espèces Ni<sup>0</sup> est un facteur déterminant pour qu'un catalyseur à base de nickel puisse présenter des activités intéressantes, il nous a semblé nécessaire d'examiner le comportement catalytique de nos solides en absence de toute réduction préalable sous hydrogène. Il est utile de rappeler ainsi que le mélange réactionnel (CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>) est lui-même réducteur.

L'étude des performances catalytiques des solides des trois séries a été examinée dans les conditions opératoires suivantes :

|                           |   |
|---------------------------|---|
| Température de réaction : | Tréa = 750 °C                                       |
| Débit volumique :         | GHSV = 300,000 l/kg.h                               |
| Pression :                | P = 1 atm   |
| Rapport gazeux :          | CH <sub>4</sub> : CO <sub>2</sub> : He = 10 :10 :80 |
| Masse du catalyseur :     | m = 20 mg   |

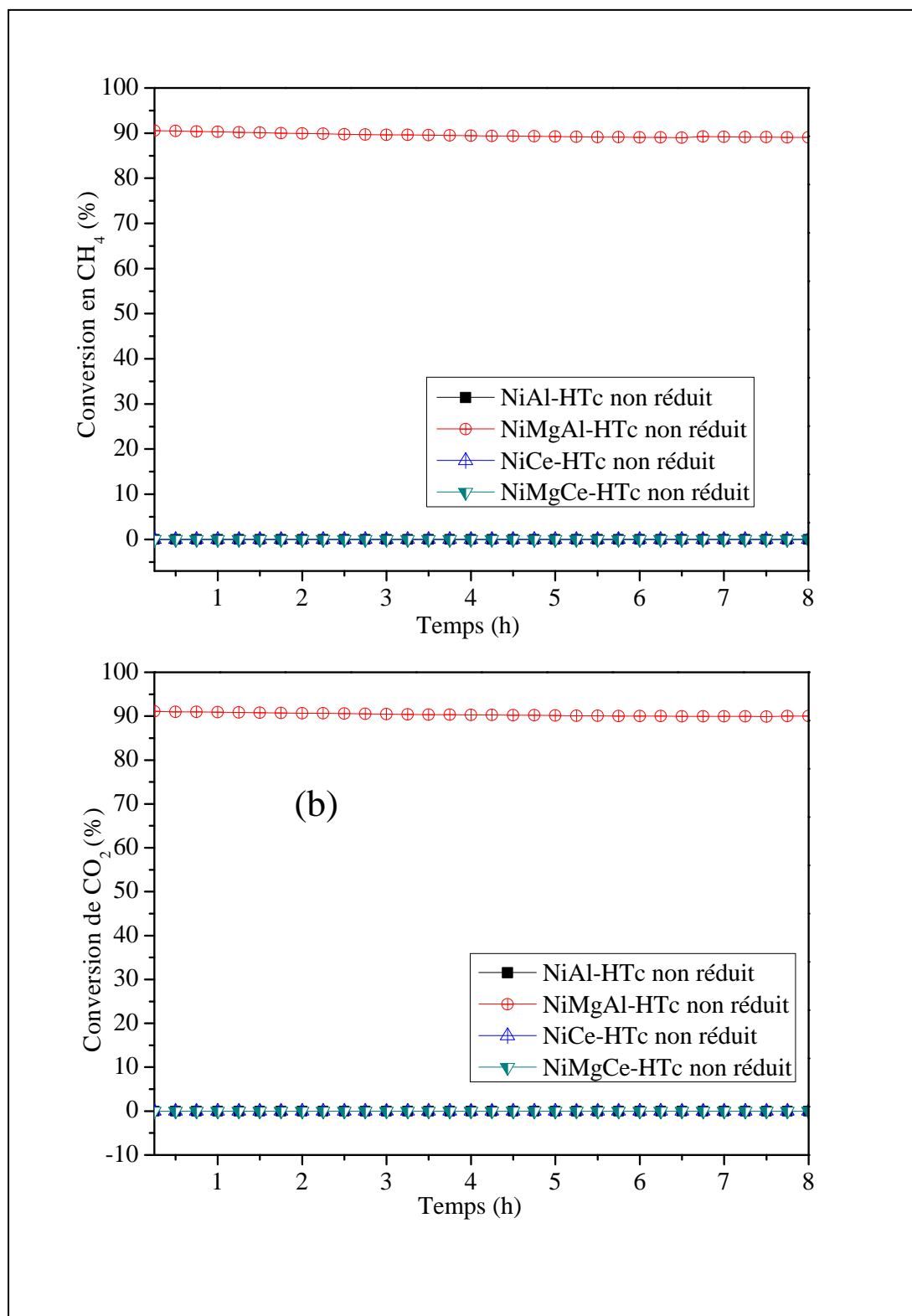
### V.2.Résultats et discussions

#### V. 2.1. Etude des solides de la série 1

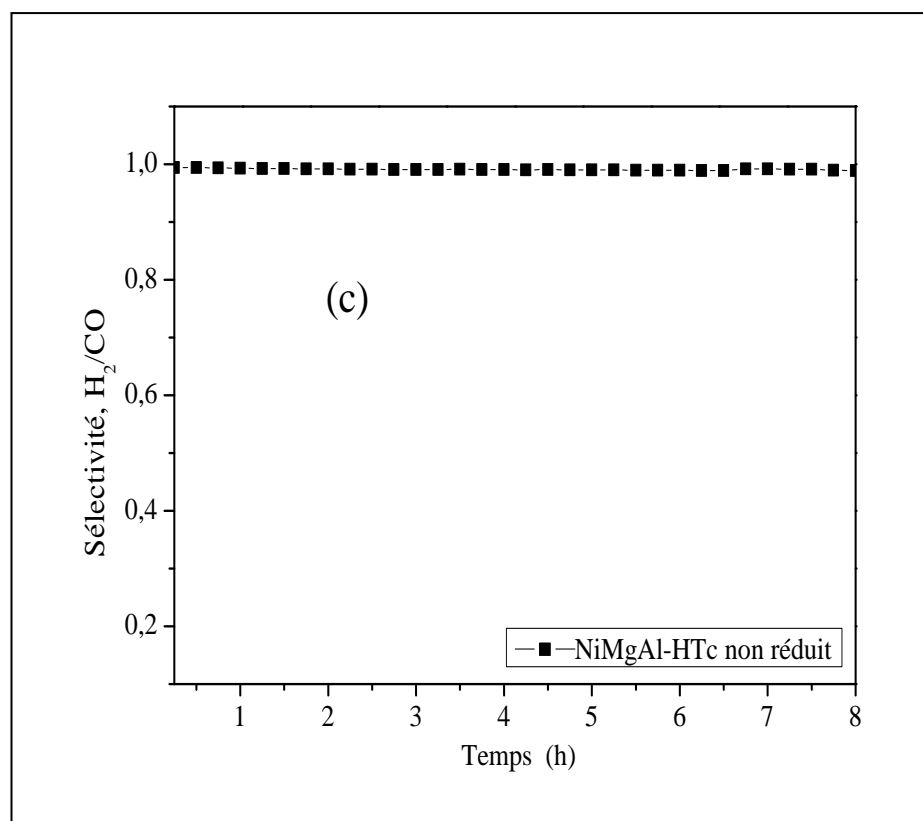
Nous avons examiné les performances catalytiques des catalyseurs de **la série 1** (NiAl-HTc, NiMgAl-HTc, NiCe-HTc et NiMgCe-HTc) en absence de tout traitement réducteur préalable.

Les catalyseurs sont soumis au mélange réactionnel CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> à la température de 750 °C. Les résultats obtenus sont illustrés sur la **figure 4 (a, b et c)**.

Nous avons enregistré des conversions de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> de 90,0 % dans le cas du solide NiMgAl-HTc et une inertie catalytique totale est observée en présence des solides NiAl-HTc, NiCe-HTc et NiMgCe-HTc non réduits.



**Figure 4** : Evolution des conversions de CH<sub>4</sub> (a) et CO<sub>2</sub> (b) en fonction du temps de réaction en présence des catalyseurs non réduits de la série 1.  
(Tréa = 750°C, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h).



**Figure 4c** : Evolution de Sélectivité H<sub>2</sub>/CO en fonction du temps de réaction, en présence du catalyseur NiMgAl-HTc non réduit.

(Tréa =750°C, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1, P=1atm, GHSV = 300,000 l/kg.h).

Le solide NiMgAl-HTc non réduit présente des conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> légèrement inférieures à celles enregistrées quand ce même catalyseur est réduit in-situ et à la même température de réaction. En effet, ces conversions sont de 95,0 % pour le catalyseur réduit et de 90,0 % quand il n'est pas réduit. Le rapport H<sub>2</sub>/CO (indicateur de sélectivité en gaz de synthèse) est de l'ordre de 1, que le solide soit réduit au préalable ou pas comme le montre la **figure 4c**. En revanche, l'absence des cations de magnésium dans le cas de son homologue NiAl-HTc, conduit à une inertie catalytique totale quand celui-ci n'est pas réduit au préalable. Nous pouvons de ce fait avancer comme hypothèse, que la présence des cations Mg<sup>2+</sup> a favorisé l'activité de ce catalyseur et que donc la réduction au préalable s'avère nécessaire. Les performances catalytiques observées dans le cas de NiMgAl-HTc malgré l'absence du traitement réducteur sont dues probablement à une réduction progressive de la phase active par le mélange réactionnel, favorisée par la présence du magnésium.

Le rôle du magnésium peut être double, en favorisant une meilleure dispersion des particules de nickel dans le catalyseur d'une part, et en réajustant les propriétés acido-basiques de celui-ci, d'autre part. Une présence importante de sites acides peut provoquer la désactivation du solide par le coke en favorisant le craquage des réactifs. En effet, Guo et al. [34] ont étudié la formation de coke en reformage sec du méthane sur les catalyseurs à base de nickel supporté sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ou  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et ont montré que la faible acidité de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , par rapport à celle de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , joue un rôle important dans la résistance à la désactivation par le coke de ce catalyseur.

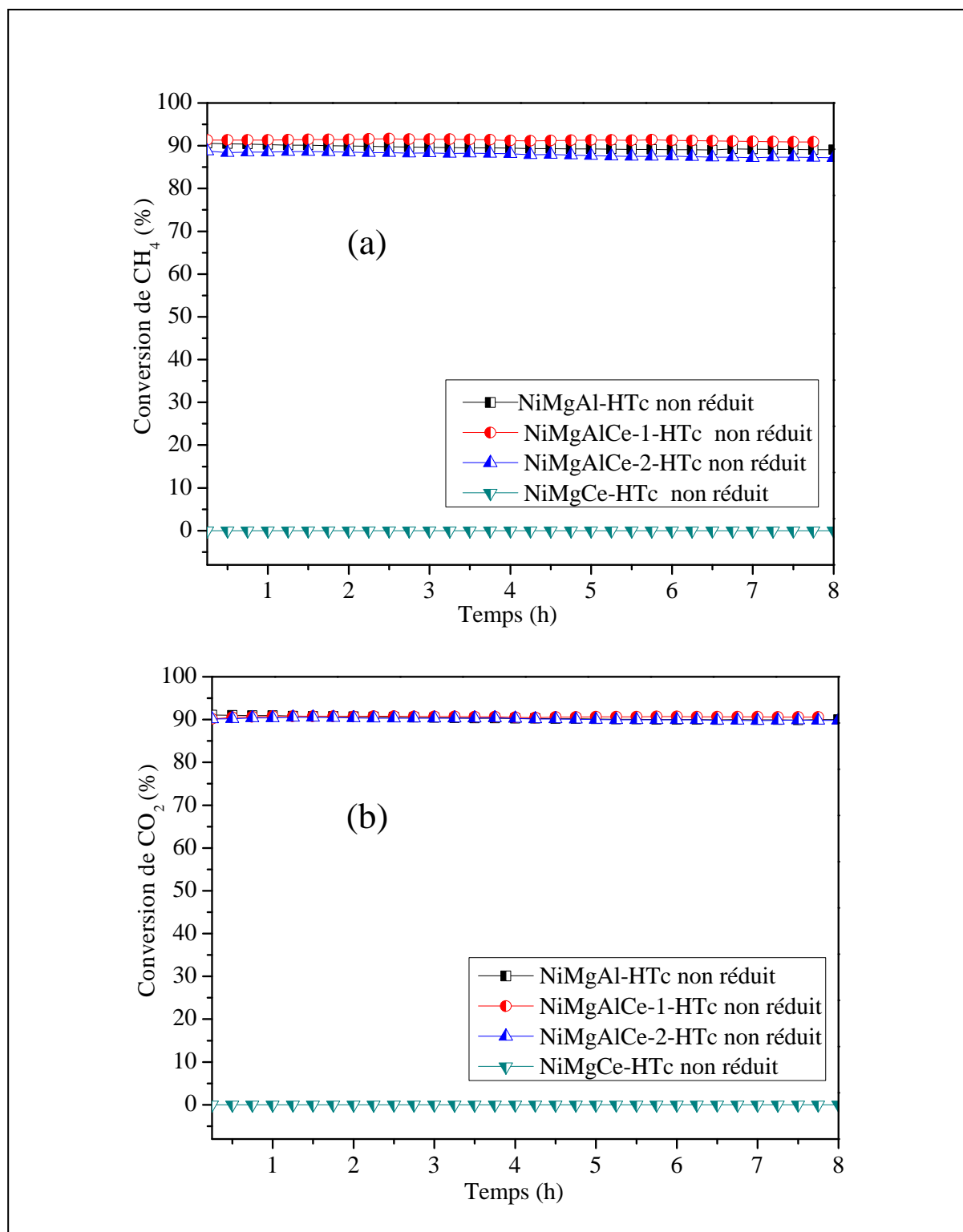
Il est à supposer que l'inertie catalytique observée dans le cas des catalyseurs NiAl-HTc, NiCe-HTc et NiMgCe-HTc comparés à leurs homologues réduits est due à l'absence de la phase métallique  $\text{Ni}^0$  et que le mélange réactionnel ne réduit pas suffisamment les particules de nickel ou que celles-ci sont dans des positions ne permettant pas leur accessibilité au mélange réactionnel sans un préalable traitement réducteur.

Nous pouvons conclure suite à cette étude que l'étape d'activation s'avère nécessaire dans le cas des solides NiAl-HTc, NiCe-HTc et NiMgCe-HTc ce qui n'est pas le cas du catalyseur NiMgAl-HTc. Cependant, d'autres études complémentaires telles que la méthode de l'XPS ou UV-vis, s'avèrent nécessaires pour expliquer l'activité catalytique du solide NiMgAl-HTc sans traitement réducteur préalable.

### V. 2. 2. Etude des solides de la série 2

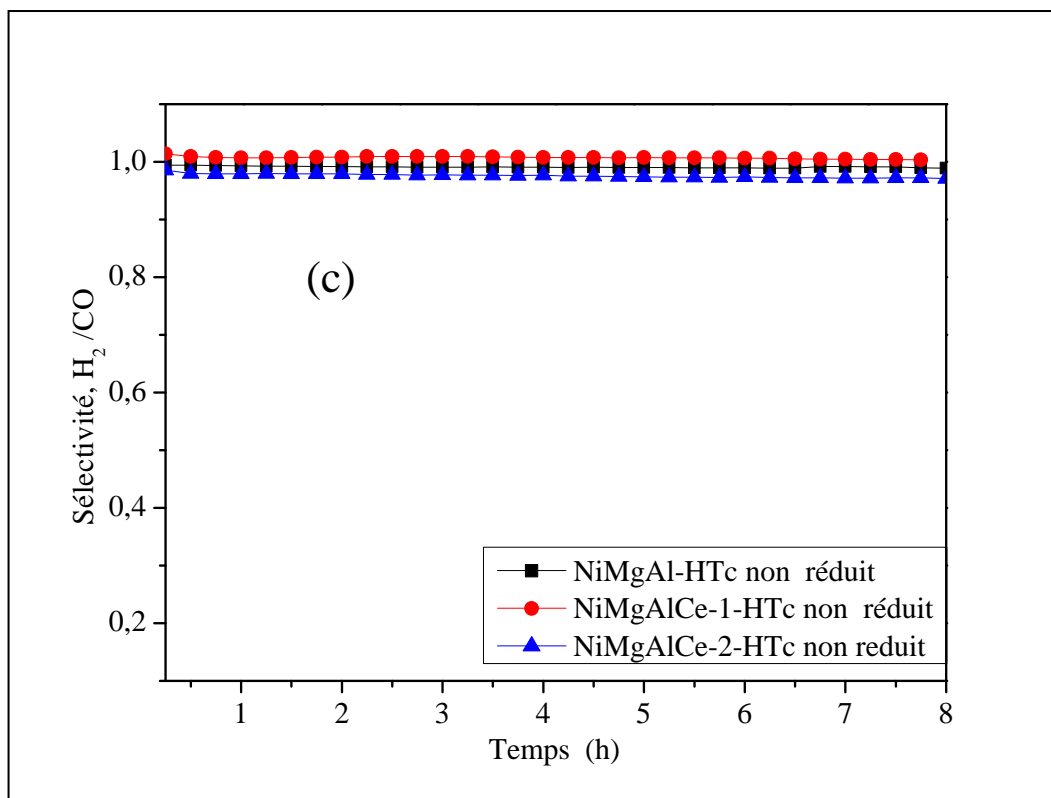
Nous avons suivi l'évolution des performances catalytiques des solides de la **série 2** obtenus par ajouts graduels de cérium sans prétraitement préalable sous  $\text{H}_2$ . Les conversions de  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  ainsi que les sélectivités  $\text{H}_2/\text{CO}$  obtenues sont représentés sur la **figure 5 (a, b et c)**.

Les taux de conversions de  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  obtenus dans ces conditions opératoires, sont de 90,0 % dans le cas de NiMgAl-HTc, NiMgAlCe-1-HTc et NiMgAlCe-2-HTc non réduits. En revanche une inertie catalytique totale est enregistrée dans le cas de NiMgCe-HTc.



**Figure 5 :** Evolution des conversions de CH<sub>4</sub> (a) et conversions de CO<sub>2</sub> (b) du temps de réaction en présence des catalyseurs non réduits de la série 2.

(Tr = 750°C, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1, GHSV = 300,000 l/kg.h).



**Figure 5c** : Evolution de Sélectivité H<sub>2</sub>/CO en fonction du temps de réaction, en présence des catalyseurs non réduits de la série 2.

(Tréa =750 °C, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1, P=1atm, GHSV = 300,000 l/kg.h).

Il ressort de ces résultats, que les catalyseurs NiMgAl-HTc, NiMgAlCe-1-HTc et NiMgAlCe-2-HTc non réduits montrent des activités catalytiques quasiment similaires avec des conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> de 90 %. En revanche, la substitution totale d'aluminium par le cérium semble changer le comportement catalytique. NiMgCe-HTc non réduit présente une inertie catalytique totale. Ceci peut être attribué à la faible réductibilité du solide sous le mélange réactionnel au cours du test catalytique.

L'étude comparative des catalyseurs réduits et non réduits en réaction de reformage sec du méthane montre que les performances catalytiques de NiMgAlCe-1-HTc et NiMgAlCe-2-HTc sont meilleures quand ils ne sont pas réduits. Ce résultat laisse suggérer que les espèces Ni<sup>0</sup> sont formées sous mélange réactionnel. Il est aussi connu que la nature de l'atmosphère chimique (H<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>) pourraient favoriser ou non le frittage du catalyseur.

De même, l'évolution du rapport  $H_2/CO$  en fonction du temps (**figure 5c**), montre que les valeurs de sélectivités restent proches de l'unité dans le cas des catalyseurs actifs de la **série 2**, suggérant ainsi l'absence des réactions secondaires.

Ces résultats restent prévisibles. En effet, les réactions secondaires conduisant au dépôt de carbone sont favorisées sur des sites métalliques et ces derniers sont plus importants quand le catalyseur est réduit [35].

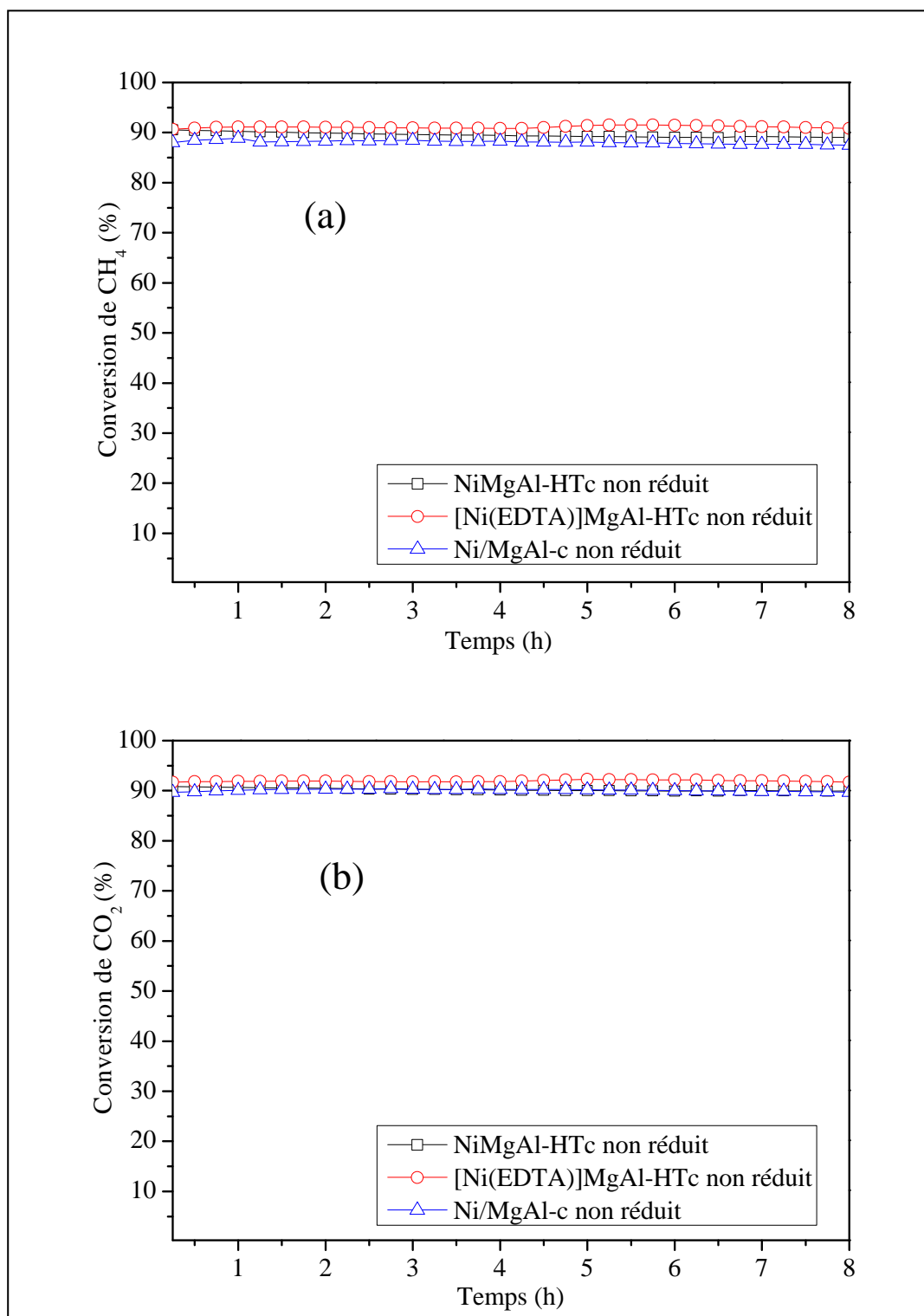
Par ailleurs, dans le cas du catalyseur non réduit préalablement, la phase métallique est obtenue par réduction des espèces de nickel sous le mélange réactionnel au cours du test catalytique. Il est possible, dans ce cas, que la réduction progressive par l'hydrocarbure produise de fines particules de nickel ce qui expliquerait l'absence de dépôt de carbone par rapport à celle observée sur le catalyseur ayant subi une réduction par  $H_2$ .

### V. 2. 3. Etude des solides de la série 3

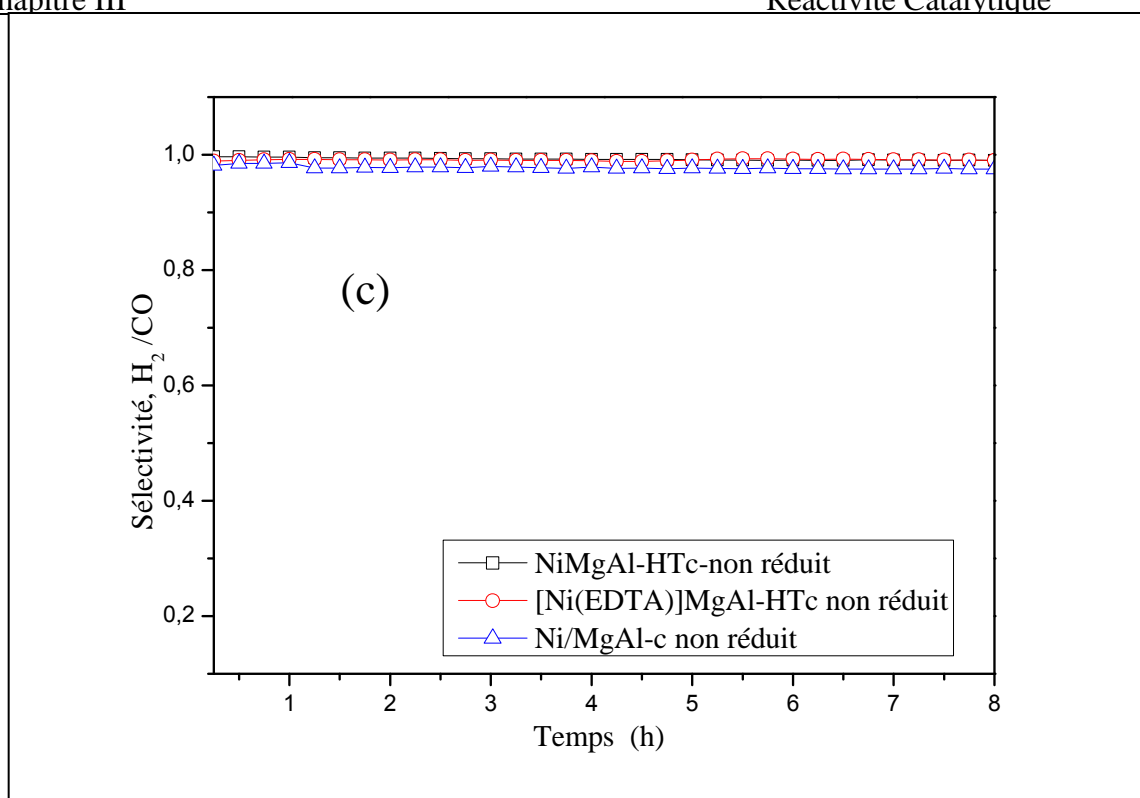
Nous avons examiné l'influence de l'absence du traitement réducteur préalable, sur des catalyseurs obtenus selon différents protocoles de synthèse : NiMgAl-HTc, [Ni(EDTA)]MgAl-HTc et Ni/MgAl-c.

Les tests catalytiques sont effectués dans les mêmes conditions opératoires que précédemment ( $T_{réac} = 750$  °C). Nous avons ainsi, comparé les propriétés catalytiques des solides réduits et non réduits. Rappelons que, suivant les méthodes de synthèse adoptées pour obtenir ces solides, on obtient des positions distinctes de particules de nickel (dans les feuillets, dans l'espace inter feuillet ou sur la surface du support), respectivement dans le cas des solides NiMgAl-HTc, [Ni(EDTA)]MgAl-HTc et Ni/MgAl-c). Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure 6 (a, b et c)**.

Nous constatons essentiellement que les conversions de  $CH_4$  et de  $CO_2$  obtenues dans le cas des trois catalyseurs non réduits sont de 90,0 % et la sélectivité  $H_2/CO$  reste proche de l'unité. En revanche, les mêmes échantillons réduits présentent des conversions de  $CH_4$  de 95,0 ; 86,0 et 75,0 %, et celles de  $CO_2$  de 95,0 ; 90,0 et 85,0 %. respectivement dans le cas des solides NiMgAl-HTc, [Ni(EDTA)]MgAl-HTc et Ni/MgAl-c .



**Figure 6** : Evolution des conversions de CH<sub>4</sub> (a) et conversions de CO<sub>2</sub> (b) en fonction du temps de réaction en présence des catalyseurs non réduits de la série 3. (Tr = 750 °C, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1, GHSV = 300,000 l/kg.h ).



**Figure 6c** : Evolution de Sélectivité H<sub>2</sub>/CO en fonction du temps de réaction, en présence des catalyseurs non réduits de la série 3.

(Tréa =750 °C, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1, P=1atm, GHSV = 300,000 l/kg.h).

Nous constatons ainsi, que quelle que soit la méthode de synthèse adoptée impliquant des positions de nickel distinctes dans le précurseur de départ, les échantillons réduits sous mélange réactionnel, présentent le même niveau de performances catalytiques. Une activation par H<sub>2</sub>, mène à une activité plus variable, comme montré précédemment.

Il a été montré en outre, que la présence des cations Mg<sup>2+</sup> dans la composition du catalyseur, contribuait à obtenir des particules de nickel mieux dispersées en accord avec les travaux de Hou et al. [36]. Ces résultats montrent aussi que la réduction plus douce sous mélange réactionnel conduit à la formation de fines particules de Ni<sup>0</sup> qui inhibent la formation de coke ce qui explique les meilleures performances catalytiques obtenues pour les catalyseurs non réduits. Cependant, d'autres techniques physico-chimique d'analyses sont nécessaires pour élucider complètement ce comportement catalytique.

Nous pouvons conclure suite à cette étude de l'effet du prétraitement que les catalyseurs NiMgAl-HTc, NiMgAlCe-1-HTc, NiMgAlCe-2-HTc, [Ni(EDTA)]MgAl-HTc et Ni/MgAl-c sans activation sous H<sub>2</sub>, présentent de meilleures performances catalytiques

comparés à leurs homologues réduits, avec une sélectivité proche de l'unité. Ce résultat permet d'affirmer l'effet bénéfique de la présence simultanée du magnésium et d'aluminium dans la structure du solide. Ne nécessitant pas d'étape d'activation, l'emploi de ces catalyseurs permettrait un gain en énergie et en hydrogène considérables et rendrait ces catalyseurs plus économiques. Une étude sur leurs performances et stabilités dans le temps reste à entreprendre afin de les appliquer à grande échelle.

### V.3.Conclusion

Nous avons montré dans cette étude, le rôle du prétraitement réducteur préalable par l'hydrogène sur l'activation des catalyseurs des séries 1, 2 et 3.

- ✓ Dans le cas des solides de la **série 1**, l'étape d'activation s'avère nécessaire pour les solides excepté dans le cas de NiMgAl-HTc qui présente un niveau de performances similaire qu'il soit réduit ou pas réduit.
- ✓ Dans le cas de la **série 2**, obtenue par ajout de cérium, l'absence de prétraitement réducteur préalable par l'hydrogène ne semble pas affecter le fonctionnement catalytique des solides, tant que le taux de cérium introduit n'atteint pas les 100 %, NiMgCe-HTc présente une inertie catalytique totale quand il n'est pas réduit.
- ✓ Les solides **Ni/Mg/Al** non réduits obtenus selon trois protocoles différents présentent des performances catalytiques intéressantes quel que soit le protocole de synthèse adopté et donc quelle que soit la position éventuelle des particules de nickel dans la matrice du solide.
- ✓ Au stade actuel de notre étude, nous avons constaté que la présence simultanée de magnésium et d'aluminium dans la composition du catalyseur a un effet bénéfique sur les performances catalytiques des solides non réduits. Cependant, d'autres études sont nécessaires afin d'élucider le comportement catalytique de ces matériaux.

## VI. ETUDE DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE DE REACTION

### VI.1. Introduction

Le but de cette étude est d'examiner l'influence de l'augmentation de la température de réaction sur les performances catalytiques des solides en termes de stabilité thermique et productivité en gaz de synthèse.

Le catalyseur est d'abord soumis au mélange réducteur préalable, cette étape d'activation se fait dans les mêmes conditions que précédemment. Ensuite, la température de réaction est ramenée à l'ambiante et le catalyseur est soumis au mélange réactionnel  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  avec une montée en température ( $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) dans un intervalle de  $350\text{ }^\circ\text{C}$  -  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . A chacune des températures étudiées, le test catalytique est effectué pendant une durée de 4h.

L'étude des performances catalytiques des solides des trois séries a été examinée dans les conditions opératoires suivantes :

|                            |  |
|----------------------------|--|
| Température de réduction : | $T_{\text{red}} = 750^\circ\text{C}$   |
| Température de réaction :  | $T_{\text{rea}} = (\text{Dans la gamme } 350^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C})$ |
| Débit volumique :          | $\text{GHSV} = 300,000\text{ l/kg.h}$  |
| Pression :                 | $P = 1\text{ atm}$   |
| Rapport gazeux :           | $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{He} = 10 : 10 : 80$                           |
| Masse du catalyseur :      | $m = 20\text{ mg}$   |

### VI.2. Résultats et discussion

#### VI.2.1. Etude des solides de la série 1

Dans cette étude, nous avons examiné l'effet de la température de réaction sur les performances catalytiques des solides obtenus par modification de la nature du cation  $\text{M}^{2+}$  et  $\text{M}^{3+}$  : NiAl-HTc, NiMgAl-HTc, NiCe-HTc et NiMgCe-HTc. Les résultats obtenus sont illustrés sur la **figure 7 (a, b et c)**.

Nous remarquons essentiellement qu'à  $450^\circ\text{C}$ , le solide NiAl-HTc présente des conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  de 9,3 et 12,0 % respectivement avec une sensible perte de sélectivité en gaz de synthèse (0,77) à cette température comme montré sur le **tableau 2** qui regroupe, les performances catalytiques enregistrées à  $450^\circ\text{C}$  en présence des catalyseurs de la **série 1**.

**Tableau 2** : Conversions de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et sélectivité H<sub>2</sub>/CO en présence, des catalyseurs de la **série 1** à 450 °C.

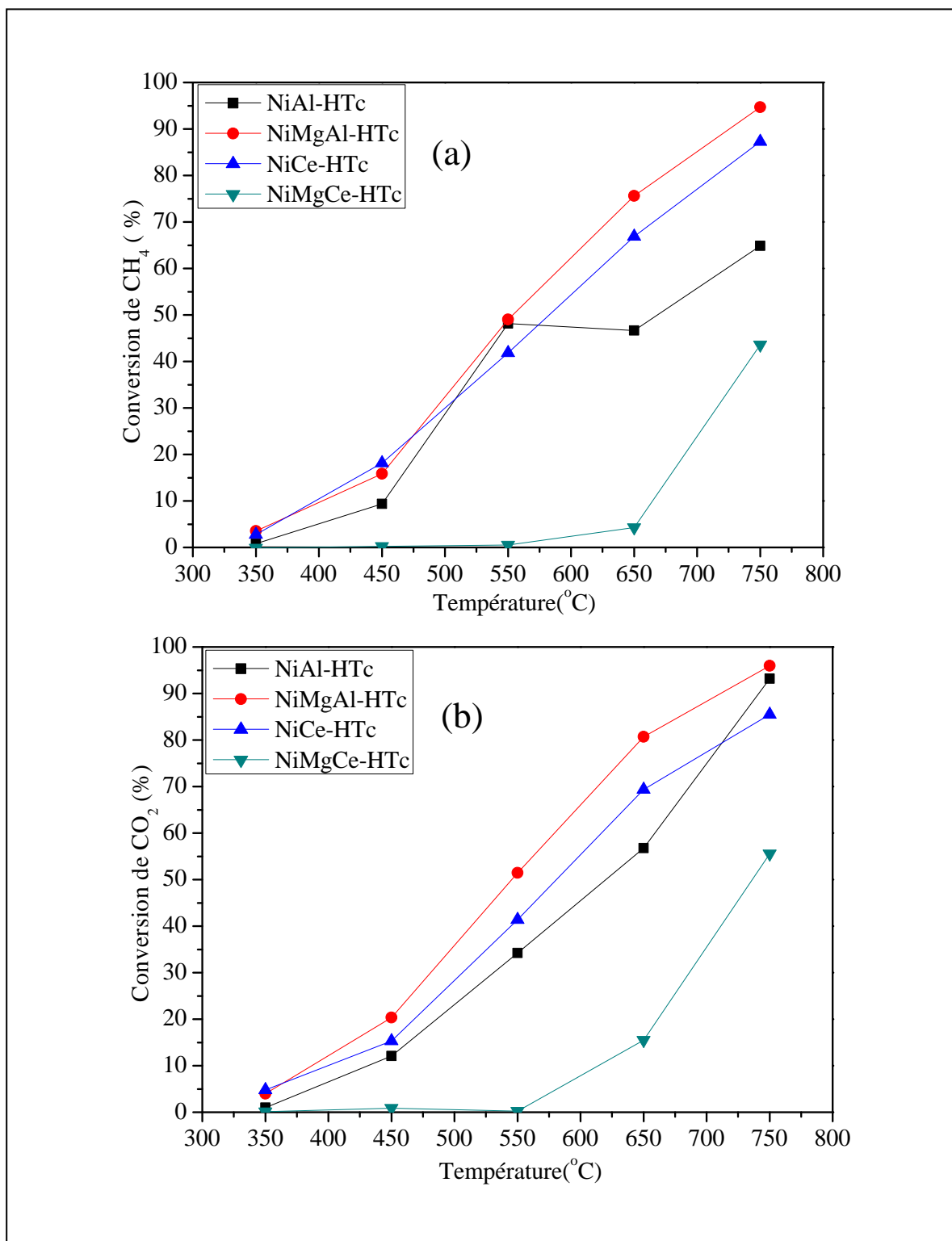
| Catalyseurs                       | NiAl-HTc | NiMgAl-HTc | NiCe-HTc | NiMgCe-HTc |
|-----------------------------------|----------|------------|----------|------------|
| Conversion de CH <sub>4</sub> (%) | 9,3      | 15,3       | 18,3     | -          |
| Conversion de CO <sub>2</sub> (%) | 12,0     | 20,3       | 16,2     | -          |
| H <sub>2</sub> /CO                | 0,77     | 0,75       | 1,12     | -          |

Il apparait aussi que l'introduction du Mg<sup>2+</sup> pour obtenir le solide NiMgAl-HTc conduit à une amélioration légère des conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> qui sont respectivement de 15,3 % et 20,3 % avec une sélectivité H<sub>2</sub>/CO inférieure à l'unité.

Les résultats montrés sur le **tableau 2**, permettent de constater une baisse drastique des performances catalytiques suite à la substitution de l'aluminium par le cérium dans le cas de NiMgCe-HTc comparé au solide NiMgAl-HTc. Cette constatation n'est pas valable pour les catalyseurs ne contenant pas le magnésium, NiCe-HTc comparé à NiAl-HTc, pour lesquels la tendance inverse est observée.

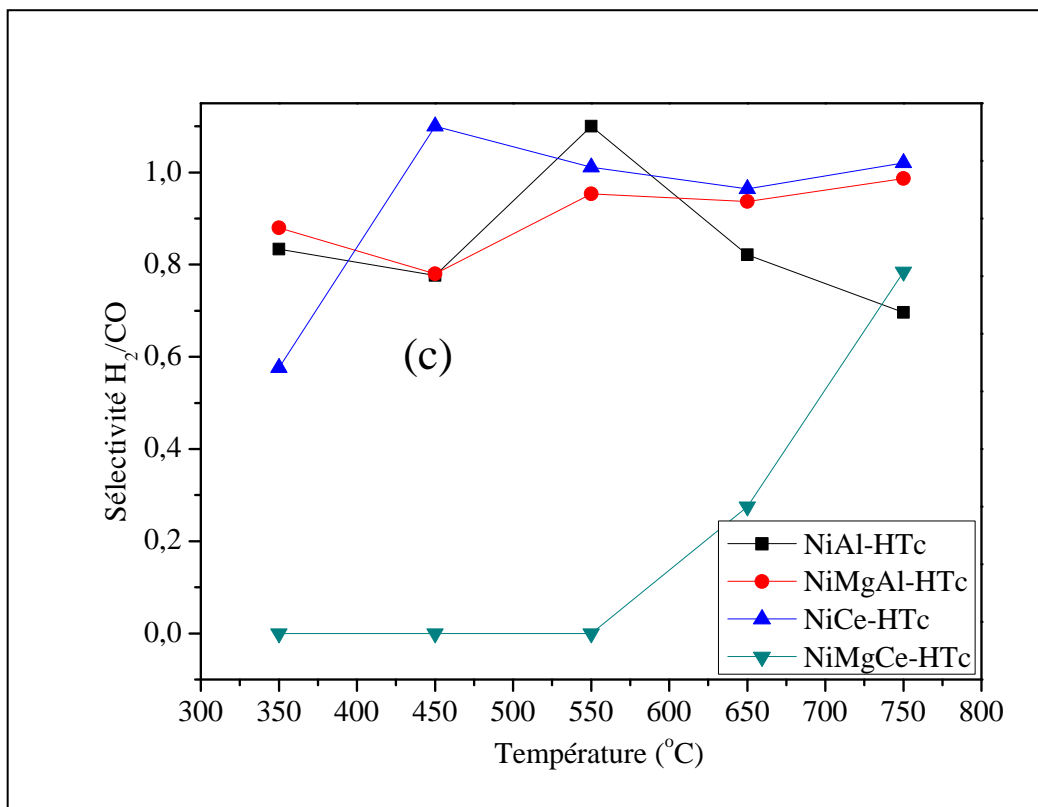
Les valeurs des sélectivités H<sub>2</sub>/CO à 450°C s'éloignent de l'unité dans le cas de l'ensemble des solides probablement à cause de déroulement de réactions secondaires .

Par ailleurs, et comme attendu, les résultats affichés sur la **figure 7(a, b)** montrent clairement que les performances catalytiques sont nettement améliorées quand la température de réaction augmente, confirmant ainsi le caractère fortement endothermique de la réaction de reformage sec du méthane [37]. D'une manière générale, les valeurs des sélectivités H<sub>2</sub>/CO dans le cas de NiMgAl-HTc et NiCe-HTc s'approchent de l'unité quand la température de réaction augmente. En revanche dans le cas de NiAl-HTc et NiMgCe-HTc les sélectivités restent éloignées de l'unité.



**Figure 7 :** Evolution de la conversion de CH<sub>4</sub> (a) et de CO<sub>2</sub> (b) en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs de la série 1.

(CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h).



**Figure 7c** : Evolution de Sélectivité  $H_2/CO$  en fonction de la température de réaction, en présence des catalyseurs de la série 1. ( $CH_4/CO_2=1$ ,  $P=1$  atm,  $GHSV = 300,000$  l/kg.h ).

Nous avons mené une étude comparative des solides de cette série à une température de  $750^\circ C$ , pour lesquelles des performances catalytiques hautement intéressantes sont observées. Nous regroupons dans le **tableau 3**, les performances catalytiques enregistrées à cette température en présence des catalyseurs de la **série 1**.

**Tableau 3** : Conversions de  $CH_4$  et  $CO_2$ , sélectivité  $H_2/CO$  en présence, des catalyseurs de la **série 1** à une température de  $750^\circ C$ .

| Catalyseurs           | NiAl-HTc | NiMgAl-HTc | NiCe-HTc | NiMgCe-HTc |
|-----------------------|----------|------------|----------|------------|
| Conversion $CH_4$ (%) | 65,0     | 95,0       | 85,0     | 45,0       |
| Conversion $CO_2$ (%) | 90,0     | 95,0       | 85,0     | 55,0       |
| $H_2/CO$              | 0,72     | 1          | 1        | 0,81       |

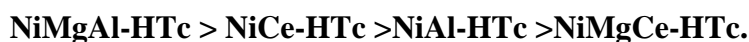
Il apparaît à partir des résultats illustrés sur le **tableau 3**, qu'à 750 °C, l'introduction du  $Mg^{2+}$  dans NiAl-HTc pour obtenir NiMgAl-HTc conduit à une augmentation des conversions de  $CH_4$  et de  $CO_2$  avec une sélectivité égale à l'unité. Ce résultat confirme le double effet bénéfique du magnésium :

- il favorise la dispersion des particules  $Ni^0$  augmentant les interactions entre les différents éléments constituant le catalyseur,
- il réajuste les propriétés acido-basiques de celui-ci.

Nous constatons de même, que dans le cas de NiAl-HTc testé à 750°C, les performances catalytiques enregistrées dans le cas de ce solide (NiAl-HTc) deviennent plus importantes quand l'aluminium est substitué par le cérium solide (NiCe-HTc). En effet, la nature basique et redox conjuguée à la mobilité de l'oxygène dans la structure de l'oxyde de cérium pourraient probablement expliquer ce comportement catalytique et contribuer de ce fait à l'amélioration de l'activité catalytique dans la réaction de reformage sec du méthane. Cependant, dans le cas de NiMgCe-HTc, la présence du cérium simultanément avec le magnésium, ne semble guère être profitable ainsi les conversions de  $CH_4$  et de  $CO_2$  sont diminuées.

Il ressort de cette étude que la nature des cations  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$  influe d'une manière significative sur les performances catalytiques de ces solides, de sorte que la substitution et /ou l'incorporation du Ce et ou Mg dans le solide NiAl-HTc conduit à l'amélioration des performances catalytiques des solides au fur et à mesure que la température de réaction augmente. En revanche, la substitution totale de l'aluminium par le cérium dans le solide NiMgAl-HTc pour obtenir NiMgCe-HTc, rend le catalyseur catalytiquement inerte aux températures de réaction inférieure à 650 °C, ceci pourrait s'interpréter par la faible réductibilité du solide comme montré précédemment ou par sa faible surface spécifique enregistrée.

En résumé, les performances catalytiques de ces solides peuvent être classées comme suit :



### VI. 2.2. Etude des solides de la série 2

Nous avons examiné l'effet de la température de réaction sur les performances catalytiques des catalyseurs de la **série 2** obtenus par ajout graduel du cérium dans la structure du solide NiMgAl-HTc et ce dans un intervalle de température allant de 350 °C à 750 °C. Les résultats des conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> ainsi que les sélectivités H<sub>2</sub>/CO obtenus sont illustrés sur la **figure 8 (a, b et c)**.

Les taux de conversions de CH<sub>4</sub> sont améliorés au fur et à mesure que la température de réaction augmente comme attendu dans l'ensemble des cas.

Nous regroupons dans le **tableau 4**, les performances catalytiques enregistrées à 450 °C en présence des catalyseurs de la **série 2**.

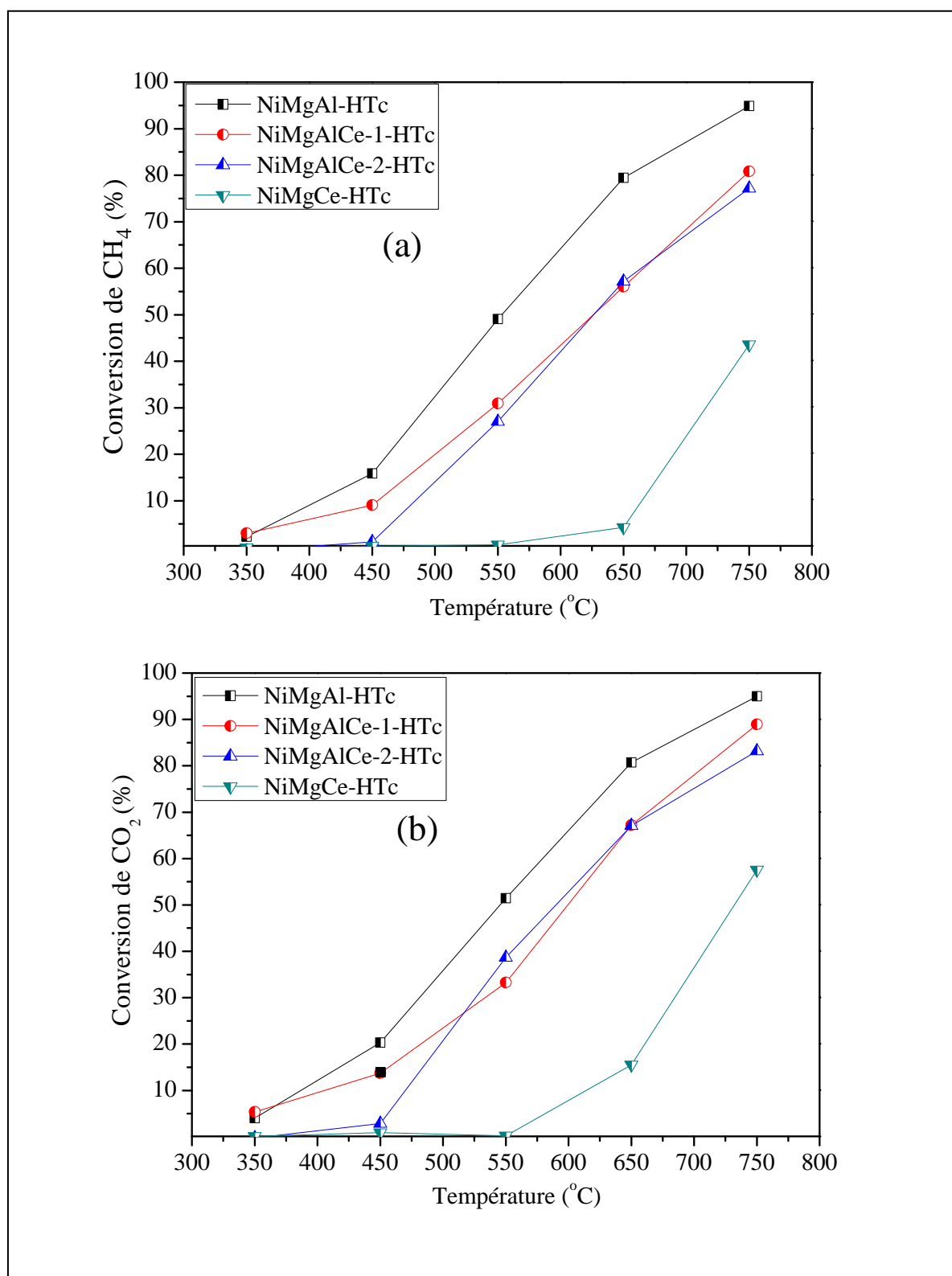
**Tableau 4 :** Conversions de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>, sélectivité H<sub>2</sub>/CO en présence, des catalyseurs de la **série 2** à 450 °C.

| Catalyseurs                            | NiMgAl-HTc | NiMgAlCe-1-HTc | NiMgAlCe-2-HTc | NiMgCe-HTc |
|--|------------|----------------|----------------|------------|
| Taux de substitution en Ce (% molaire) | 0          | 10             | 50             | 100        |
| Conversion CH <sub>4</sub> (%)         | 15,3       | 9,0            | -              | -          |
| Conversion CO <sub>2</sub> (%)         | 20,3       | 14,0           | -              | -          |
| H <sub>2</sub> /CO                     | 0,75       | 0,64           | -              | -          |

L'effet de l'ajout partiel et graduel du cérium est clairement démontré dans les études précédentes. A une température relativement basse, le **tableau 4** montre que les conversions enregistrées diminuent de manière remarquable au fur et à mesure que les teneurs de cérium introduite augmentent jusqu' à annulation totale des conversions à cette température de réaction, quand l'ajout du cérium atteint des taux élevés de substitution (50 et 100%).

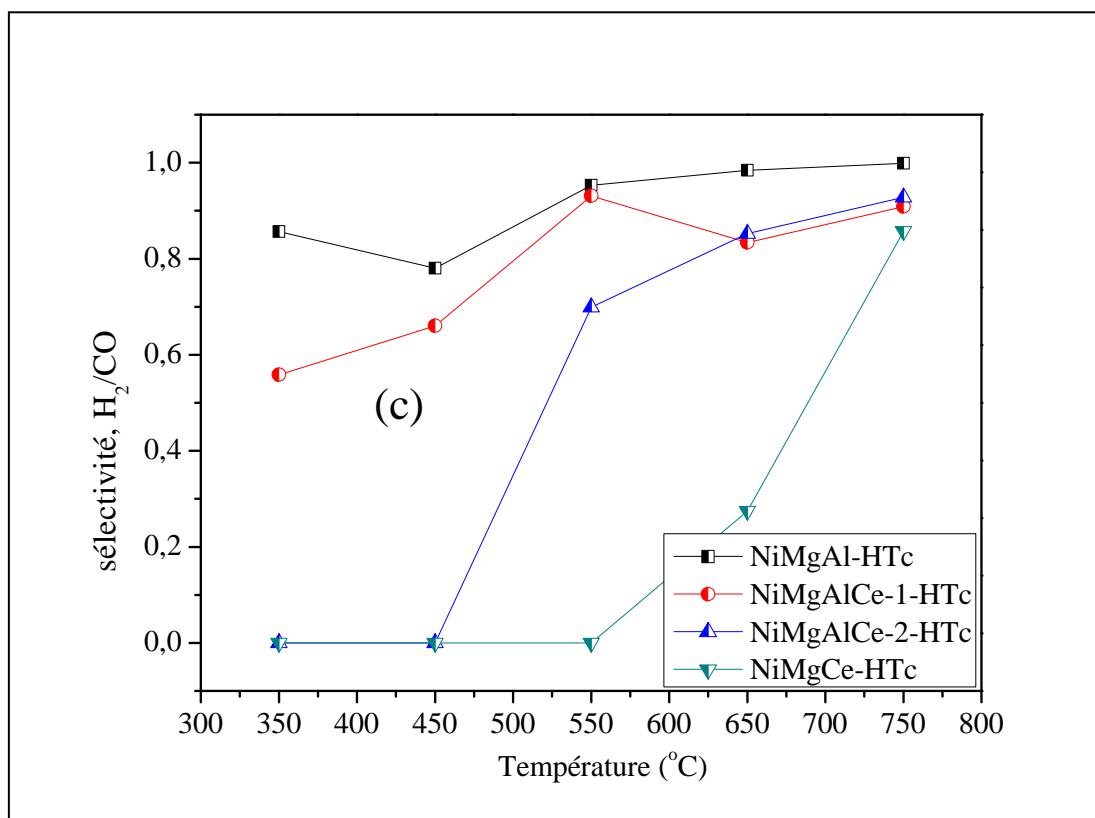
Nous remarquons en outre, que NiMgAlCe-2-HTc et NiMgCe-HTc ne montrent aucune activité catalytique à des températures inférieures à 550 °C pour le premier et 650 °C pour le second catalyseur.

IL apparait ainsi, que pour toutes les températures de réaction examinées, le solide sans ajout de cérium (NiMgAl-HTc) semble présenter de meilleures performances catalytiques comparé à ses homologues contenant de plus en plus de cérium.



**Figure 8** : Evolution de la conversion de CH<sub>4</sub> (a) et de CO<sub>2</sub> (b) en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs de la série 2.

(CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h).



**Figure 8c** : Evolution de la sélectivité  $H_2/CO$  en fonction de la température de réaction, en présence des catalyseurs de la série 2.

( $CH_4/CO_2=1$ ,  $P=1$  atm,  $GHSV = 300,000$  l/kg.h).

De même que précédemment, nous avons mené une étude comparative des solides de la **série 2** à une température de  $750$  °C, les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau 5**.

**Tableau 5** : Evolution des conversions de  $CH_4$  et  $CO_2$ , sélectivité  $H_2/CO$  en présence, des catalyseurs de la **série 2** à  $750$  °C en fonction des surfaces spécifiques.

| Catalyseurs                            | NiMgAl-HT | NiMgAlCe-1-HTc | NiMgAlCe-2-HTc | NiMgCe-HTc |
|--|-----------|----------------|----------------|------------|
| Taux de substitution en Ce (% molaire) | 0         | 10             | 50             | 100        |
| Conversion $CH_4$ (%)                  | 95,0      | 80,0           | 78,0           | 45,0       |
| Conversion $CO_2$ (%)                  | 95,0      | 90,0           | 82,0           | 55,0       |
| $H_2/CO$                               | 1         | 0,88           | 0,95           | 0,81       |
| $S_{BET}$ ( $m^2/g$ )                  | 101       | 98             | 80             | 20         |

D'après les valeurs des surfaces spécifiques représentées sur le **tableau 5**, les surfaces BET évoluent comme suit :  $S_{\text{BET}}\text{NiMgAl-HTc} > S_{\text{BET}}\text{NiMgAl-Ce-1-HTc} > S_{\text{BET}}\text{NiMgAl-Ce-2-HTc} \gg S_{\text{BET}}\text{NiMgCe-HTc}$ . Ceci nous conduit à constater la parfaite analogie avec l'évolution des performances catalytiques qui suivent la séquence suivante :  $\text{NiMgAl-HTc} > \text{NiMgAl-Ce-1-HTc} > \text{NiMgAl-Ce-2-HTc} \gg \text{NiMgCe-HTc}$ .

D'une manière générale, nous constatons que les valeurs des sélectivités  $\text{H}_2/\text{CO}$  des catalyseurs contenant le cérium s'écartent de l'unité ce qui pourrait s'expliquer par le déroulement des réactions secondaires telles que la réaction inverse du gaz à l'eau.

Nous pouvons conclure suite à cette étude que quelque soit la température de réaction, les conversions de  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  diminuent quand la teneur en cérium augmente. Le catalyseur NiMgAl-HTc semble être plus performant dans toute la gamme de température étudiée comparé à ses homologues contenant le cérium de la même série.

### VI. 2.3. Etude des solides de la série 3

Nous avons examiné l'influence de la température de réaction sur les échantillons à base de nickel obtenus selon des protocoles de synthèse différents, la coprécipitation (NiMgAl-HTc), méthode de l'EDTA (Ni[EDTA]MgAl-HTc et enfin la méthode de l'imprégnation (Ni/MgAl-c). Les résultats qui illustrent cette étude en fonction de la température de réaction sont représentés sur la **figure 9 (a, b et c)**.

Nous constatons en premier lieu, aucune activité catalytique (ou très faible activité) n'est constatée avant  $450\text{ }^\circ\text{C}$  dans le cas de [Ni(EDTA)]MgAl-HTc préparé par la méthode de l'EDTA et le solide Ni/MgAl-c préparé par imprégnation. En revanche dans le cas du solide NiMgAl-HTc les conversions en  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  enregistrées à cette température de réaction sont de 15,3 et 20,3 % la valeur du rapport  $\text{H}_2/\text{CO} = 0,75$  comme le montre le **tableau 6**, où nous avons regroupés les conversions de  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  enregistrées à  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tableau 6 :** Conversions de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>, sélectivité H<sub>2</sub>/CO en présence, des catalyseurs de la série 3 à 450 °C.

| Catalyseurs                    | NiMgAl -HTc | Ni [EDTA]MgAl-HTc | Ni/ MgAl- c |
|--------------------------------|-------------|-------------------|-------------|
| Conversion CH <sub>4</sub> (%) | 15,3        | -                 | -           |
| Conversion CO <sub>2</sub> (%) | 20,3        | -                 | -           |
| H <sub>2</sub> /CO             | 0,75        | -                 | -           |

Nous avons constaté, comme attendu, que l'augmentation de la température de réaction rehausse les conversions de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> comme montré sur la **figure 9 (a et b)** ce qui confirme le caractère endothermique de la réaction de reformage sec du méthane.

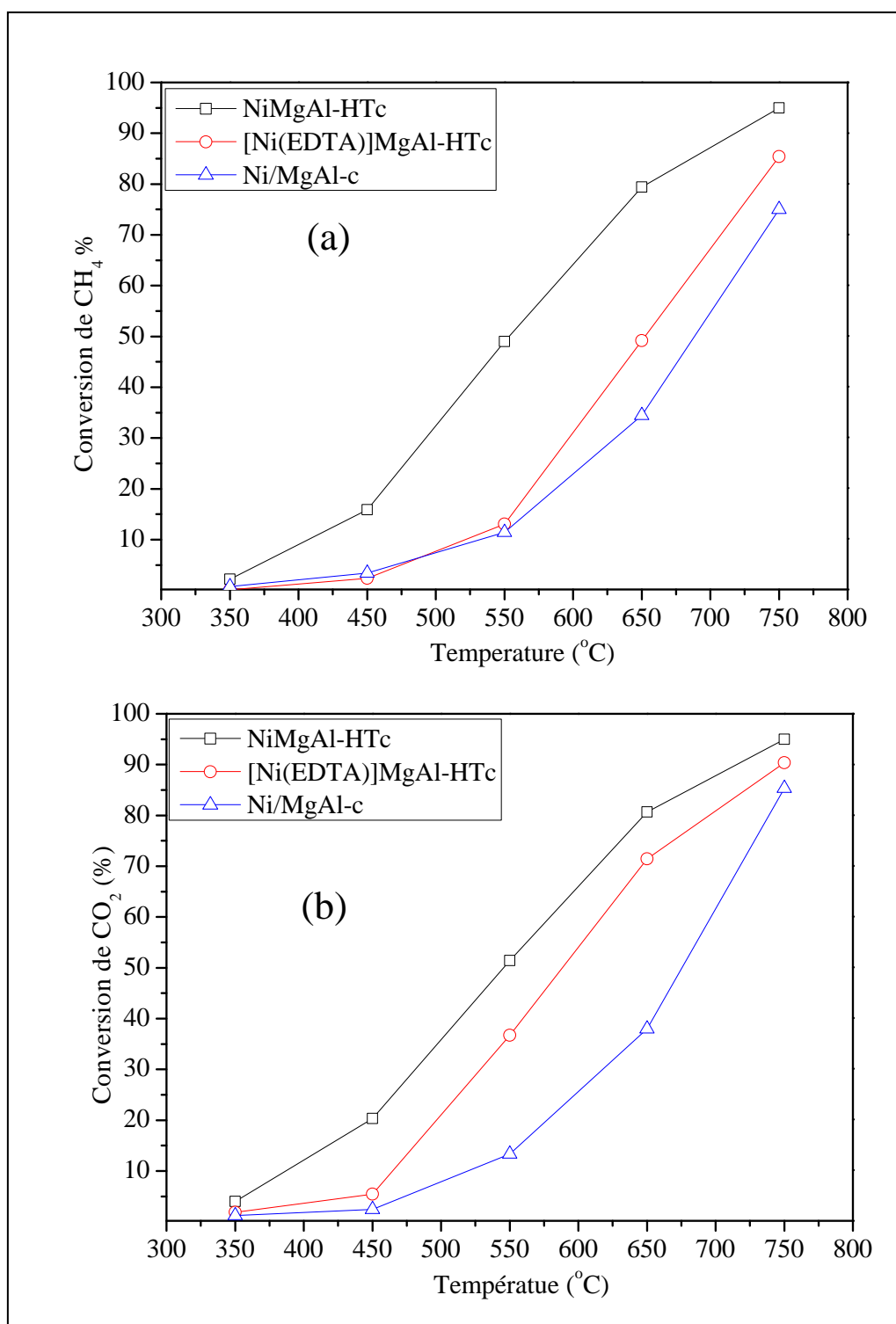
L'examen de l'évolution des performances catalytiques en fonction des valeurs des surfaces spécifiques des solides a permis de dresser le **tableau 7** qui regroupe et les conversions obtenues à 750 °C et les surfaces spécifiques mesurées.

**Tableau 7 :** Evolution des conversions de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>, sélectivité H<sub>2</sub>/CO en fonction des surfaces spécifiques des catalyseurs de la série 3 à 750 °C.

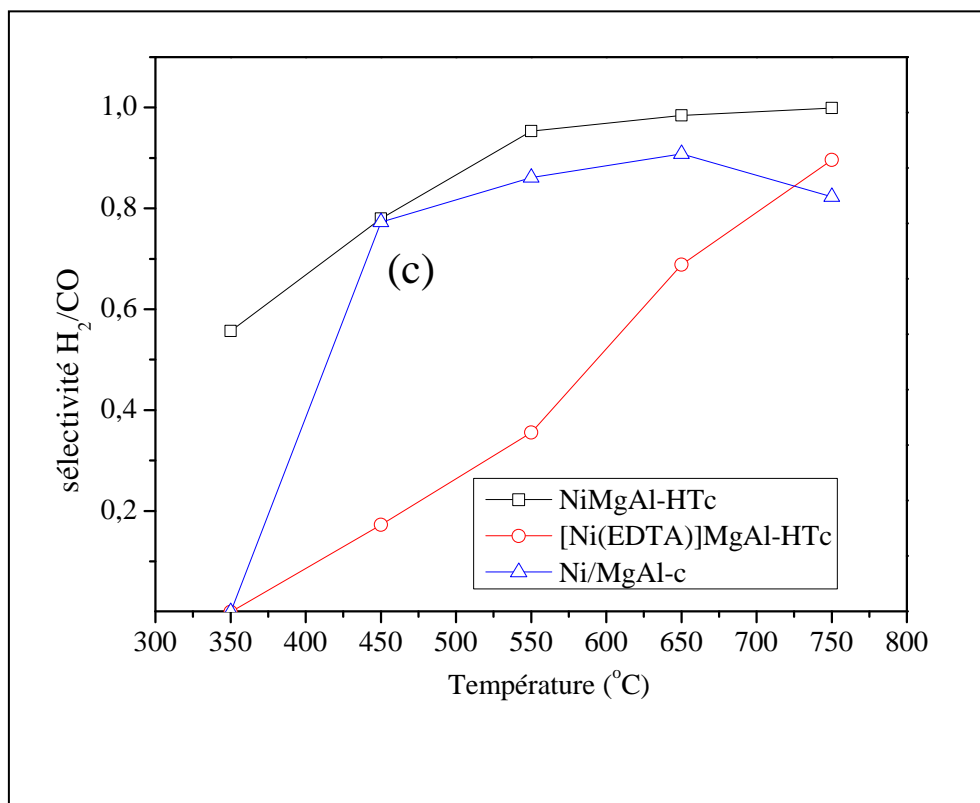
| Catalyseurs                          | NiMgAl -HTc | Ni [EDTA]MgAl-HTc | Ni/MgAl -c |
|--------------------------------------|-------------|-------------------|------------|
| Conversion CH <sub>4</sub> (%)       | 95,0        | 86,0              | 75,0       |
| Conversion CO <sub>2</sub> (%)       | 95,0        | 90,0              | 90,0       |
| H <sub>2</sub> /CO                   | 1           | 0,95              | 0,83       |
| S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | 101         | 76                | 48         |

Nous constatons ainsi, une parfaite analogie entre l'évolution des valeurs de surfaces spécifiques enregistrées et celles des performances catalytiques observées à 750 °C. Ceci nous conduit à classer nos solides selon leur performance catalytique comme suit :





**Figure 9** : Evolution des conversions de CH<sub>4</sub> (a) et de CO<sub>2</sub> (b) en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs de la série 3. (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1, P=1atm, GHSV = 300,000 l/kg.h).



**Figure 9c** : Evolution de la sélectivité H<sub>2</sub>/CO en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs de la série 3.

(CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h).

Nous constatons aussi que quelque soit la température de réaction le catalyseur préparé par coprécipitation présente de meilleures performances catalytiques comparé au solide préparé par la méthode de l'EDTA et celui préparé par la méthode d'imprégnation. Ceci nous emmène à conclure que la position de nickel influence le comportement catalytique de nos solides. Il semble que le nickel dans les feuillettes donne de meilleures performances catalytiques.

Ainsi, nous pouvons classer, l'ensemble de ces solides, en fonction de leur performance catalytique décroissante et ceci dans toute la gamme de températures étudiée, selon la séquence suivante :



### VI.3. Conclusion

Nous avons effectué une étude de l'effet de la température de réaction sur l'ensemble des solides (série 1, série 2 et série 3), il a été montré.

- ✓ Aux basses températures, les solides NiAl-HTc, NiMgAl-HTc et NiCe-HTc sont actifs, en revanche le solide NiMgCe-HTc présente une inertie catalytique totale.
- ✓ L'ajout partiel du cérium au solide NiMgAl-HTc permet d'enregistrer des conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> relativement élevées. En revanche l'ajout du cérium en quantité importante conduit à une diminution de l'activité catalytique notamment aux basses températures.
- ✓ Le solide préparé par la méthode de coprécipitation donne de meilleures performances catalytiques comparé aux solides obtenus par les méthodes d'imprégnation et la méthode de l'EDTA et cela dans toute la gamme de températures étudiée.

## VII. TEST DE STABILITE DU CATALYSEUR NiMgAl-HTc

### VII.1. Introduction

Parmi les plus importants phénomènes susceptibles de provoquer la désactivation d'un catalyseur, nous pouvons citer le frittage de la phase active, le dépôt de carbone et l'empoisonnement par le soufre. Nous centrerons notre étude sur les deux premiers phénomènes seulement car ils sont étroitement liés aux conditions opératoires alors que la désactivation par le soufre relève plus de la purification des charges par des unités de désulfuration, solution aujourd'hui accessible dans toutes les unités pétrochimiques.

#### VII.1. 1. Frittage

Le frittage de la phase active se traduit par des changements de structure et de la morphologie sous l'influence de plusieurs paramètres tels que le temps, la température et l'atmosphère de la réaction. Ainsi les particules de métal initialement bien dispersées voient leur taille augmenter et le catalyseur perd de son activité.

En général, les phénomènes de frittage sont observés dans des domaines de températures très élevées.

#### VII.1. 2. Dépôt de carbone

La formation de dépôts carbonés à partir des réactifs peut conduire à un encrassement de la surface, à un blocage des pores du catalyseur ou à la désintégration du support.

De nombreux auteurs, y compris Reitmeier et al. [38], White et al. [39], Sacco et al.[40] ont présenté des calculs thermodynamiques afin de prévoir la formation du dépôt de carbone en fonction des conditions opératoires. La principale conclusion de cette étude est la nécessité de travailler à des hautes températures dépassants les 800 °C avec un rapport  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  très supérieur à l'unité afin d'éviter la zone thermodynamique de formation du carbone.

Cependant, pour l'application de ce procédé dans le domaine industriel, il est recommandé de travailler à plus basse température avec un rapport  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  proche de l'unité. Il est mentionné dans de nombreux travaux, que l'origine du carbone inactif formé durant le reformage sec du méthane, est soit la réaction de décomposition du méthane qui est endothermique, soit la réaction de dismutation du CO qui est exothermique.

Le carbone formé durant le reformage sec du méthane est souvent sous forme filamentaire. Rodriguez a affirmé dans une revue, que la phase déterminante de la formation de ce carbone est la diffusion du carbone dans les particules de métaux [41].

En outre, la formation de dépôts carbonés comprend la production et la transformation de plusieurs formes de carbone [42].

Sacco et al. [40], Jablonski et al. [43] ainsi que Zhang et al. [44] identifient trois types de carbone sur des métaux de transition supportés :  $C\alpha$ ,  $C\beta$ ,  $C\gamma$ . Parmi ces types de carbone, le  $C\alpha$  qui est une espèce active serait responsable de la formation du CO alors que les atomes de carbone  $C\beta$  et  $C\gamma$  moins actifs seraient responsables de la désactivation du catalyseur.

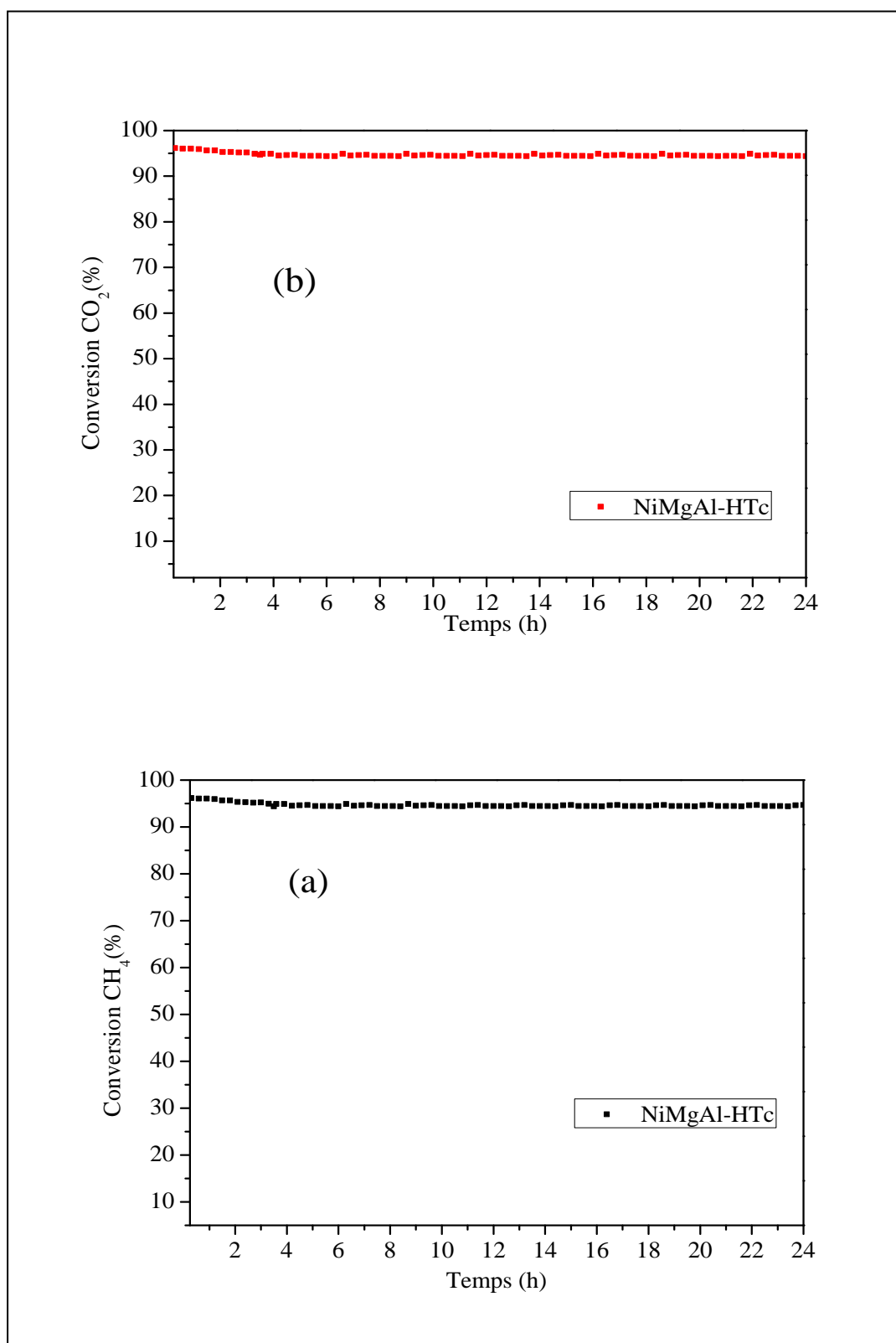
## VII.2. Mise en œuvre du test catalytique

Nous présentons dans cette étude uniquement les résultats du catalyseur NiMgAl-HTc qui semble le composé le plus performant.

Le catalyseur est placé dans un réacteur de forme tubulaire, à la pression atmosphérique. Le débit volumique total des réactifs et diluant introduits a été fixé à 300,000 L/kg.h et la masse du catalyseur est de 20 mg. Le rapport gazeux des réactifs et diluant ( $CH_4 : CO_2 : He$ ) égal à (10 :10 : 80). Le catalyseur subit préalablement une phase de réduction sous hydrogène, le catalyseur est chauffé ( $10\text{ }^\circ\text{C. min}^{-1}$ ) sous mélange de (5%  $H_2/Ar$  d'un débit de 50 ml/mn entre la température ambiante et la température de réduction ( $750\text{ }^\circ\text{C}$ ) avec un palier d'une heure à  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Après l'étape d'activation la température est ramenée à la température ambiante. Le catalyseur est chauffé ( $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) sous mélange réactionnel jusqu'à la température de réaction,  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . A cette température, le test catalytique est poursuivi pendant 24h. La **figure 10** illustre les résultats du test catalytique. L'analyse des gaz à l'entrée et à la sortie du réacteur est réalisée par chromatographie en phase gazeuse.

## VII.2. Résultats et discussions

Les résultats obtenus sont illustré sur la **figure 10**. Les conversions de  $CH_4$  et de  $CO_2$  sont de 95,0%. Un rapport  $H_2/CO$  proche de l'unité est obtenu tout au long du test, attestant de l'absence de réactions secondaires. Le catalyseur NiMgAl-HTc a montré une excellente activité et stabilité tout au long du test catalytique. La présence du magnésium améliore la dispersion de nickel en facilitant la formation de solutions solides très stables NiO-MgO. La présence du magnésium par son caractère basique, contribue également à la réduction de dépôt de coke comme rapporté dans la littérature [18,19].



**Figure 10** : Conversion du méthane et de dioxyde de carbone en fonction du temps de réaction du solide NiMgAl-HTc.

(Tr =750°C, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1, GHSV = 300,000 l/kg.h ).

## VIII. CARACTERISATION DES CATALYSEURS APRES REACTION

Les catalyseurs testés pendant 8 h de temps de réaction sous mélange réactionnel ont été caractérisés. Les techniques de caractérisation utilisées sont la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB).

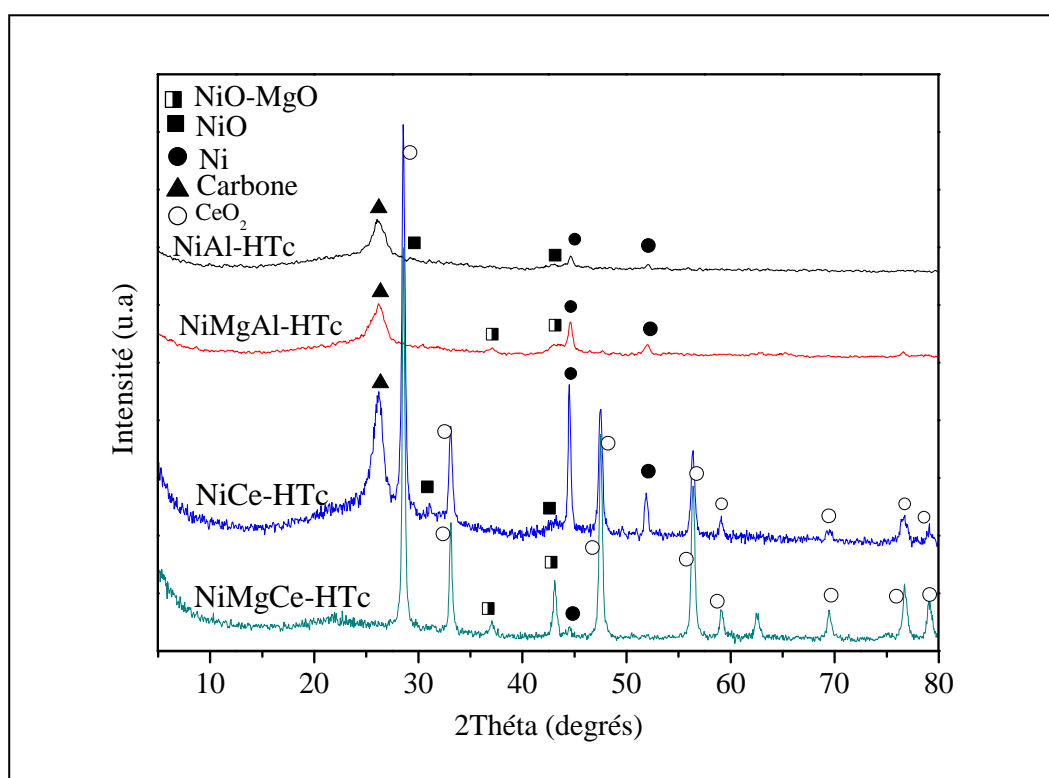
### VIII.1. ANALYSE DRX

#### VIII. 1. 1. Evolution de la structure des solides de la série 1 après test catalytique

La **figure 11** regroupe les diffractogrammes des catalyseurs de la **série 1**, à savoir NiAl-HTc, NiMgAl-HTc, NiCe-HTc et NiMgCe-HTc soumis au mélange réactionnel pendant 8h de travail à 750 °C. L'ensemble de ces catalyseurs montrent la présence d'espèces Ni°. Les diffractogrammes de rayons X enregistrés dans le cas des solides NiAl-HTc, NiMgAl-HTc montrent la présence d'espèces Ni°, NiO et NiO-MgO respectivement vers 2Théta = 44°, 52° et 38°, 42° après réaction. Cela révèle que les espèces de nickel ne se réduisent pas totalement malgré la phase de prétraitement réducteur in-situ de nos solides. Une certaine marge d'erreurs est prise en compte quant à ces interprétations, vu que le catalyseur peut se réoxyder entre le moment où il est retiré de réacteur et le moment où la caractérisation par DRX ou MEB s'effectue.

Nous avons constaté une augmentation de la taille des particules de nickel dans le cas des catalyseurs NiAl-HTc et NiMgAl-HTc respectivement de 09 nm à 37 nm et de 06 nm à 31 nm ce qui se traduit par le frittage des particules de catalyseurs quand ils sont soumis au mélange réactionnel pendant 8h à 750 °C.

Le diffractogramme du solide NiCe-HTc montre la présence des pics étroits de CeO<sub>2</sub> et de Ni°. Quant au solide NiMgCe-HTc, on note l'apparition d'un pic de faible intensité attribué au nickel vers 2Théta = 44°, ce dernier est absent sur le diffractogramme de ce composé avant réaction, ce qui laisse supposer que la phase NiO est réduite par le mélange réactionnel durant le test catalytique.

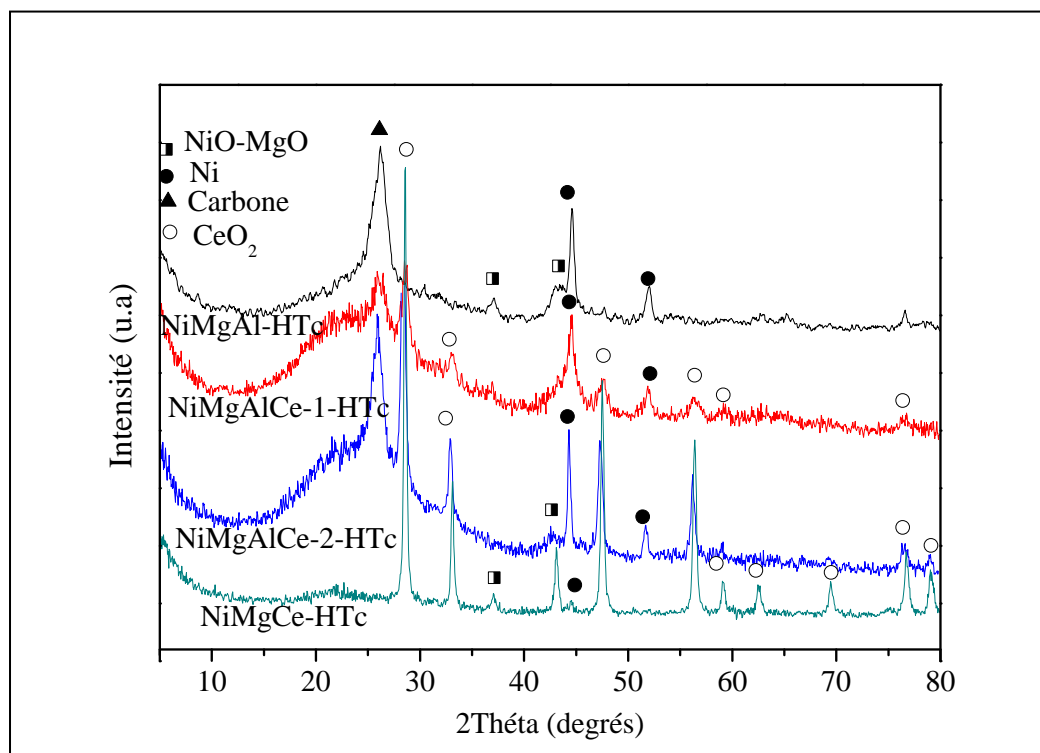


**Figure 11** : Diffractogrammes RX des solides de la série 1 après la réaction de reformage sec du méthane (8h sous mélange réactionnel,  $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Par ailleurs, les diffractogrammes de rayons X de l'ensemble des catalyseurs de cette série, montrent la présence d'un pic au voisinage de  $2\text{Théta} = 27^{\circ}$ , qui correspondrait au carbone excepté dans le cas du catalyseur NiMgCe-HTc.

### VIII. 1. 2. Evolution de la structure des solides de la série 2 après test catalytique

La **figure 12** illustre les diffractogrammes de diffraction des rayons X des catalyseurs modifiés par ajout progressif de cérium, après 8h de travail sous mélange réactionnel à une température de  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ . L'ensemble des diffractogrammes montrent un pic caractéristique de nickel métallique ( $\text{Ni}^{\circ}$ ). Le signal de phase solution solide ( $\text{NiO-MgO}$ ) reste visible. Nous constatons aussi l'absence de nouvelles phases confirmant ainsi la stabilité de la structure. Par ailleurs, les diffractogrammes de rayons X de l'ensemble des catalyseurs de cette série, montrent la présence d'un pic au voisinage de  $2\text{Théta} = 27^{\circ}$ , qui correspondrait au carbone excepté dans le cas du solide NiMgCe-HTc.

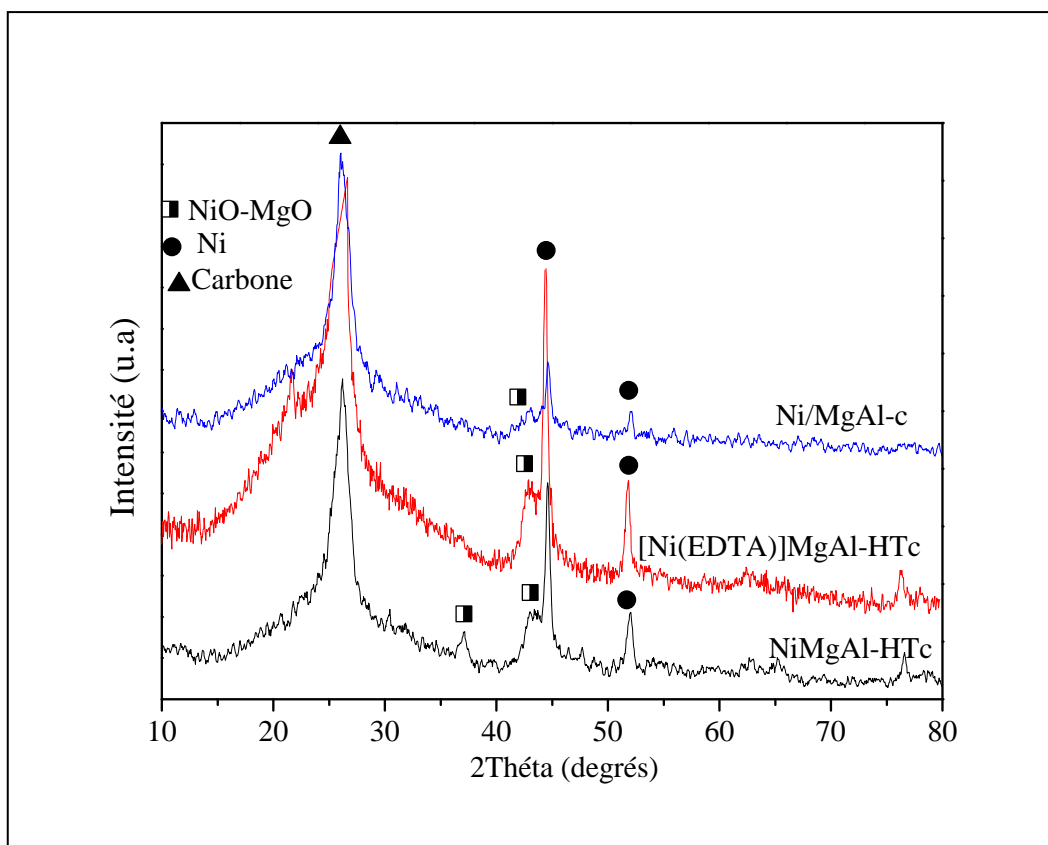


**Figure 12:** Diffractogrammes RX des solides de la série 2 après la réaction de reformage sec du méthane (8h sous mélange réactionnel  $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

### VIII. 1. 3. Evolution de la structure des solides de la série 3 après test catalytique

Dans le but de suivre l'évolution de la structure cristalline des solides soumis au mélange réactionnel pendant 8h à  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nous les avons examinés par la méthode de diffraction de rayons X.

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X obtenus sont représentés sur la **figure 13**. Il apparaît sur l'ensemble des diffractogrammes, des pics caractéristiques de carbone formé pendant le test catalytique au voisinage de  $2\theta = 27^{\circ}$ , accompagné de pics indiquant la présence d'espèces  $\text{Ni}^0$  et  $\text{NiO-MgO}$ . Par ailleurs aucune autre nouvelle phase ne s'est formée pendant cet acte catalytique suggérant ainsi la stabilité des catalyseurs dans ces conditions opératoires.



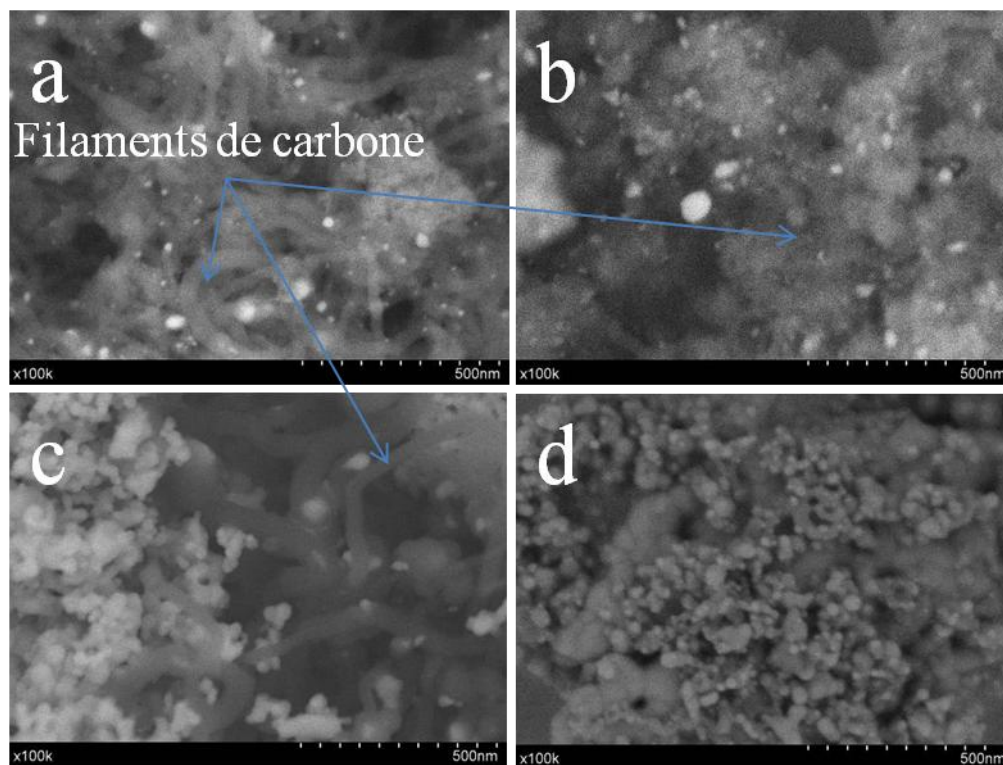
**Figure 13:** Diffractogrammes RX des solides de la série 3 après la réaction de reformage sec du méthane (8h sous mélange réactionnel).

## VIII. 2. ANALYSE MEB

### VIII.2.1. Evolution de la morphologie des solides de la série 1 après test catalytique

Nous avons suivi l'évolution de la morphologie des catalyseurs de la **série 1** (NiAl-HTc, NiMgAl-HTc, NiCe-HTc et NiMgCe-HTc). Les micrographies obtenues sont représentées sur la **figure 14**.

D'après la littérature [45], un catalyseur peut être désactivé suite à la formation de carbone (coke) ou au frittage. Afin d'examiner les causes de baisse d'activités des solides, nous avons suivi par microscopie électronique à balayage l'évolution de la texture après 8h de travail sous mélange réactionnel à 750 °C.



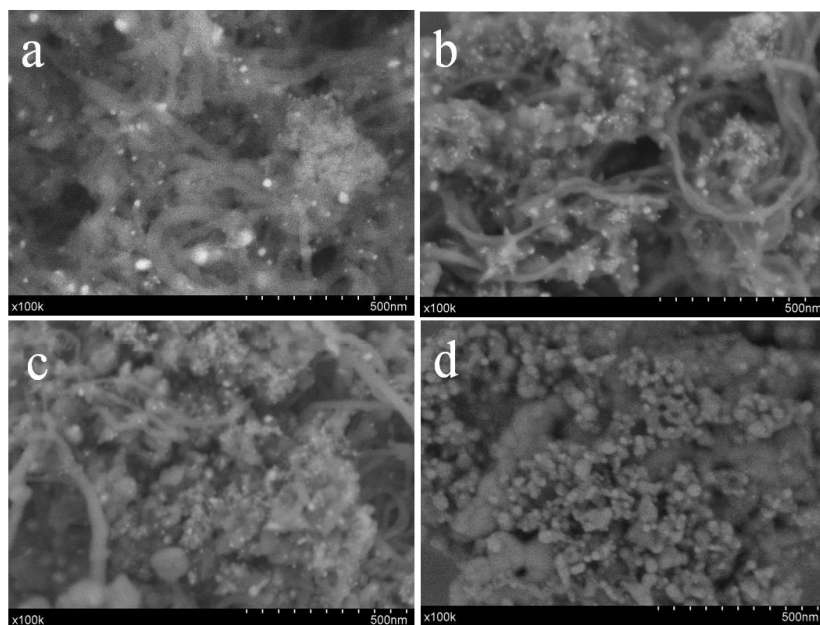
**Figure 14:** Micrographies MEB des solides de la série 1 après la réaction de reformage sec du méthane NiAl-HTc (a), NiMgAl-HTc (b), NiCe-HTc(c), NiMgCe-HTc (d).

Les analyses par microscopie électronique ont été effectuées sur les solides de la **série 1**. La comparaison des images MEB de la **figure 14** obtenues après réaction avec les images MEB avant réaction (**figure 18** chapitre II) montre une évolution importante de la morphologie des solides. En effet avant réaction, les micrographies ont montré un ensemble sous forme de blocs avec une structure non définie. En revanche, après 8h de réaction, les micrographies ont montré une certaine homogénéité de la surface avec des grains de tailles définies, plus au moins ordonnés. De plus, nous observons la formation de filaments de carbone sur l'ensemble des catalyseurs excepté dans le cas du catalyseur NiMgCe-HTc confirmant les observations par diffraction de rayons X. La présence de ce type de carbone semble ne pas désactiver nos solides même après 8heures de réaction.

### VIII.2.2. Evolution de la morphologie des solides de la série 2 après test catalytique

Nous avons examiné l'influence de la teneur en cérium sur l'évolution de la morphologie des solides de la **série 2** après 8h de travail des catalyseurs sous mélange réactionnel. La **figure 15** représente les micrographies MEB de ces solides. Ces images montrent de façon évidente la nature filamenteuses du carbone formé sur la surface des

catalyseurs NiMgAl-HTc, NiMgAlCe-1-HTc et NiMgAlCe-2-HTc. En revanche, comme déjà signalé ce type de carbone n'est pas observé en présence du catalyseur NiMgCe-HTc, il est à supposer que la présence simultanée du cérium et du magnésium inhibe la formation de ce type du carbone. Nous constatons également que plus la teneur en cérium augmente plus il y a formation d'agrégats.

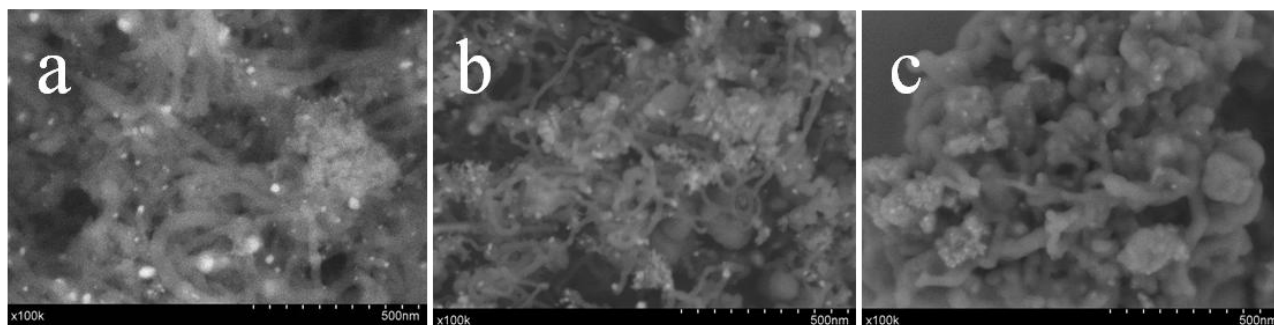


**Figure 15** : Micrographies MEB des solides après la réaction de reformage sec du méthane NiMgAl-HTc(a), NiMgAlCe-1-HTc(b), NiMgAlCe-2-HTc(b), NiMgCe-HTc(d).

### VIII. 2.3. Evolution de la morphologie des solides de la série 3 après test catalytique

La **figure 16** représente les images MEB des solides Ni/Mg/Al préparé par différentes méthodes de préparation.

Le but de cette étude est de suivre l'évolution de la morphologie des solides Ni/Mg/Al préparés par différentes méthodes de synthèse après 8h de réaction. La comparaison des micrographies des trois catalyseurs de la **série 3**, montre la présence du même type de carbone (carbone filaments) avec apparition d'agrégats sur la surface. Celle-ci est caractéristique du frittage des particules et il est plus évident sur le solide Ni/MgAl-c. Ce qui laisse penser qu'après réaction le frittage est plus important sur ce catalyseur préparé par imprégnation comparé à ces homologues préparé par coprécipitation et méthode de l'EDTA.



**Figure 16** : Micrographies MEB des solides après la réaction de reformage sec du méthane NiMgAl-HTc (a), [Ni(EDTA)]MgAl-HTc (b), Ni/MgAl-c (c).

Ceci laisse supposer que la position de nickel influence sur le frittage des particules de nickel. Il semble que le nickel dans les feuillettes donne lieu à des particules de faible tailles ce qui confirme les résultats de l'activité catalytique qui a montré que le solide avec les particules de nickel dans les feuillettes présente de meilleures performances catalytiques.

### Conclusion

- ✓ L'analyse des catalyseurs usés par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction de rayons X (DRX) ont montré des modifications par rapport aux catalyseurs caractérisés avant réaction.
- ✓ L'analyse par diffraction de rayons X des catalyseurs usés a mis en évidence la présence de la phase métallique Ni<sup>0</sup> ainsi que la présence de pics attribués au carbone sur l'ensemble des catalyseurs des trois séries à l'exception du catalyseur NiMgCe-HTc sur lequel aucune trace du carbone de ce type n'a été observée.
- ✓ Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) des catalyseurs usés ont mis en évidence la présence de filaments de carbone sur l'ensemble des catalyseurs des trois séries à l'exception du catalyseur NiMgCe-HTc sur lequel aucune trace du carbone de ce type n'est observée, en conformité avec l'analyse par diffraction de rayons X.

## IX. CONCLUSION

- ✓ L'étude de la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone en présence des catalyseurs des trois séries (1, 2 et 3) a montré que l'ensemble des catalyseurs présentent des performances catalytiques intéressantes.

- ✓ La mise en régime est atteinte pour l'ensemble des catalyseurs examinés dès les premiers instants de contact avec le mélange réactionnel, et sont stables au-delà de 8h de travail.
- ✓ La nature des cations divalents et trivalents ( $M^{2+}$  et  $M^{3+}$ ) influe d'une façon significative sur les performances catalytiques des solides. Nous avons montré que l'introduction du cation  $Mg^{2+}$  dans le solide NiAl-HTc et la substitution de  $Al^{3+}$  par  $Ce^{3+}$  améliore l'activité catalytique du solide. En revanche, la substitution des cations  $Al^{3+}$  par  $Ce^{3+}$  dans le solide NiMgAl-HTc conduit à la diminution de l'activité catalytique.
- ✓ La substitution partielle des cations d'aluminium dans le solide NiMgAl-HTc par le cérium ne modifie que très peu l'activité catalytique des solides. La présence de l'aluminium semble indispensable et permet d'obtenir des performances catalytiques intéressantes.
- ✓ Nous avons montré aussi que la méthode de préparation des catalyseurs a un effet direct dans le fonctionnement du catalyseur, de sorte que le solide préparé par coprécipitation présente de meilleures qualités et performances catalytiques comparé aux solides obtenus par la méthode de l'EDTA et d'imprégnation.

Nous avons montré dans cette étude, le rôle du prétraitement réducteur préalable par l'hydrogène sur l'activité catalytique de l'ensemble des catalyseurs des séries 1, 2 et 3.

- ✓ Dans le cas des solides de la **série 1**, l'étape d'activation s'avère nécessaire pour l'ensemble des solides excepté dans le cas du solide NiMgAl-HTc qui présente un niveau de performance semblable qu'il soit réduit ou pas réduit.
- ✓ Dans le cas des solides de la **série 2**, obtenus par ajout de cérium de plus en plus important, l'absence de prétraitement réducteur préalable par l'hydrogène ne semble pas affecter le fonctionnement catalytique de nos solides, tant, que le taux de cérium introduit n'atteint pas 100 %. L'exception est cependant observée dans le cas, du

solide NiMgCe-HTc qui présente une inertie catalytique totale quand il n'est pas réduit.

- ✓ Les solides **Ni/Mg/Al** non réduits obtenus selon trois protocoles différents présentent des performances catalytiques intéressantes quel que soit le protocole de synthèse adopté et donc quel que soit la position éventuelle des particules de nickel dans la matrice du solide. La réduction plus douce sous mélange réactionnel conduit à la formation de fines particules de Ni<sup>0</sup> qui inhibent la formation de coke.
- ✓ Nous avons constaté que les catalyseurs NiMgAl-HTc, NiMgAlCe-1-HTc, NiMgAlCe-2-HTc, [Ni(EDTA)]MgAl-HTc et Ni/MgAl-c sans activation sous H<sub>2</sub>, présentent de meilleures performances catalytiques comparés à leurs homologues réduits, avec une sélectivité proche de l'unité. Ce résultat permet d'affirmer que la présence simultanée du magnésium et d'Aluminium jouent un rôle essentiel et bénéfique. Ne nécessitant pas d'étape d'activation, l'emploi de ces catalyseurs permettrait un gain en énergie et en hydrogène considérables et rendrait ces catalyseurs très économiques. Une étude sur leurs performances dans le temps reste à entreprendre.

L'étude de l'effet de la température de réaction dans le cas de l'ensemble des solides synthétisés (série 1, série 2 et série 3) a montré.

- ✓ Cette étude a confirmé le caractère endothermique de la réaction de reformage sec du méthane.
- ✓ Dans cette étude, nous avons aussi montré l'effet de la température de réaction sur les performances catalytiques des solides obtenus par modification des cations M<sup>2+</sup> et M<sup>3+</sup> (**série 1**). Aux basses températures, les solides NiAl-HTc, NiMgAl-HTc et NiCe-HTc sont actifs à l'exception du solide NiMgCe-HTc qui présente une inertie catalytique totale.
- ✓ L'étude en fonction de la température a pu montrer aussi que l'ajout partiel du cérium au solide NiMgAl-HTc permet d'enregistrer des conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub>

relativement élevées. En revanche l'ajout du cérium en quantité importante conduit à une diminution de l'activité catalytique notamment aux basses températures.

- ✓ La méthode de préparation influence les performances catalytiques des différents systèmes catalytiques, il s'avère que le solide préparé par la méthode de coprécipitation donne de meilleures performances catalytiques comparé aux solides obtenus par les méthodes d'imprégnation et la méthode de l'EDTA et cela dans toute la gamme de températures étudiée.
- ✓ Le test de stabilité du solide NiMgAl-HTc a montré que ce solide est catalytiquement stable, cette grande stabilité est due à la formation après réduction de particules de nickel de très faible taille dispersées de manière homogène à la surface du support.
- ✓ Les analyses par microscopie électronique à balayage après réaction ont mis en évidence la présence de filaments de carbone sur l'ensemble des catalyseurs à l'exception du solide NiMgCe-HTc sur lequel aucune trace du carbone de ce type n'est observée. La présence de ce type de carbone ne semble pas affecter l'activité catalytique après 8heures de fonctionnement.
- ✓ L'analyse par diffraction de rayons X après réaction a mis en évidence la présence de la phase métallique Ni<sup>0</sup> et a confirmé la présence du pic attribué au carbone. Ce carbone est probablement celui qui forme les filaments de carbone mis en évidence par microscopie électronique à balayage.

**XI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] D. Halliche, A. Auroux, O. Cherifi. *J. Soc. Alger, Chim*, 142 (2004) 281.
- [2] F. Solymosi, G. Kutsam, A. Erdohelyi, *Catal. Lett.*, 11(1991)149.
- [3] A. Erdohelyi, J.Cserenui, F. Solymossi, *J. Catal.*, 141(1993)287.
- [4] V. A. Tsipouriari, A. M. Efstahiou, Z. L. Zhang, X. E. Verykios, *Catal. Today*, 21(1994)579.
- [5] C. H. Batholonem, *Catal. Rev.Sci. Eng.* 24(1982)67.
- [6] T. Shishido, M. Sukenobu, H. Morioka, M. Kondo, Y. Wang, K. Takaki et K. Takehira, *Appl. Catal. A.*, 223 (2002) 35.
- [7] T. Shishido, Y. Wang, T. Kosaka et K. Takehira, *Chem. Lett.*, (2002)752.
- [8] K. Takehira, T. Shishido, P. Wang, T. Kosaka et K. Takaki, *Chem. Phys.*, 5(2003)3801.
- [9] K. Takehira, *Journal of Natural Gas Chemistry* 18(2009) 237.
- [10] A. I. Tsyganok, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, K. Takehira et T. Hayakawa, *J. Catal.*, 213(2003)191.
- [11] K. Motokura, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, T. Rahedron. *Catal. Lett.*, 45 (2004) 6029.
- [12] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari. *Catal. Today*, 11 (1991) 173.
- [13] V.M.Gonzalez-DelaCruz, Holgado JP, Pereníguez R, Caballero. *J. Catal. A.*, 257 (2008) 307.
- [14] V. M. Gonzalez-delaCruz, R. Pereñiguez, F. Ternero, Juan P. Holgado et A. Caballero, *J. Phys. Chem.* 116 (2012)2919.
- [15] Pereniguez, V.M. Gonzalez-DelaCruz, J. P. Holgado, A. Caballero, *Appl. Catal. B: Environn.* 93 (2010) 346.
- [16] J. A. Montoya, E. Romero-Pascal, C. Gimón, P. Del Angel, A. Monzon, *Catal. Today.*, 63(2000)71.
- [17] **B. Djebbari**, V.M.Gonzalez-Delacruz, D.Halliche et all. *Reac.Kinet. Mecha. And, Cata.*111(2014) 259.
- [18] A. Djaidja, S. Libs, A. Kiennemann, A. Barama, *Catal. Today*, 113 (2006) 194.
- [19] A.I. Tsyganok, M. Inaba, T.Tsunoda, K.Uchida, K.Suzuki, K.Takehira. *Appl. Catal. A*, 292 (2005) 328.
- [20] G. Xu, K. Shi, Y. Gao, H. Xu, Y. Wei, *J. Mol. Catal. A.*, 147 (1999) 47.

- [21] K. Otsuka, T. Ushiyama, I. Yamanaka, et al., Chem. Lett. (1993)1517.
- [22] Y. Song, D. Fujian, X. Jinshu Huaxue, Liao Ning Univ.Press, (1989)5.
- [23] V. M. Gonzalez-Delacruz, F. Ternero, R. Pereníguez, A. Caballero, J. P. Holgado Appl. Catal. A General., 384(2010)1.
- [24] C. E. Daza, J. Gallegob, J. Andre, S. Moreno, F. Mondrago, S. Moreno, R. Molina, Catal. Today, 133-135 (2008) 357.
- [25] C. E. Daza, J. Gallego, F. Mondragon, S. Moreno, R. Molina, Fuel, 89 (2010) 592.
- [26] C. E. Daza, S. Moreno, R. Molina, Catal. Communications,12 (2010) 173.
- [27] C. E. Daza, C.R. Cabrera, S. Moreno, R. Molina, Appl. Catal. A, General, 378 (2010)125.
- [28] C. E. Daza, S. Moreno, R. Molina, inter. J. of hydro. Energy, 36 (2011)3886-3894.
- [29] R.N. Bhat, W.M.H. Sachtler, App. Catal. A: General 150 (1997) 279-296.
- [30] J. M. Wei, B. Q. Xu, J. L. Lee, Z. X. Cheng et Q. M. Zhu, Fuel. Chem. Div. Prepr., 46(2001)97.
- [31] B. Q. Xu, J. M. Wei, H. Y. Wang, K. Q. Sun et Q. M. Zhu, Catal. Today, 68(2001)217.
- [32] T. Osaki, T. Horiuchi, T. Sugiyana, K. Suzuki et T. Mori, Catal. Lett., 52(1998)171.
- [33] T. Shishido, M. Sukenobu, H. Morioka, R. Furukawa, H. Shirahase et K. Takehira, Catal. Lett., 73(2001)21.
- [34] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai et X. Zheng, Appl. Catal. A., 273(2004)75.
- [35] J. R. Rostrup-Nielsen, Catal. Sci. Tech., 5 (1994)1.
- [36] Z. Hou et T. Yashima, Appl. Catal. A., 261(2004)205.].
- [37] D. Halliche, R. Bouarab, O. Cherifi, M. M. Bettahar, Catal. Today, 29 (1996) 373.
- [38] R. E. Reitmeier, K. Atwood, H. A. Jr. Bennet, H.M. Baugh, Ind. Eng. Chem., 40 (1948) 620.
- [39] G. A.White, T.R. Roszkowski, D.W. Stanbridge, Hydrocarbon Processing, 54 (1975) 130.
- [40] A. Sacco, F.W.A.H. Geurts, G.A. Jablonski, S. Lee, R.A. Gatell, J. Catal., 119 (1989) 322.
- [41] N. M. Rodriguez, J. Mater. Res., 8 (1993) 3233.
- [42] C. Bartholomew, Catal. Rev.-Sci. Eng., 24 (1) (1982) 67.
- [43] G. A. Jablonski, F.W.A.H. Geurts, A. Sacco, R.R. Birdmann, Carbon, 30 (1992) 87.
- [44] Z. L. Zhang, X. E. Verykos, Catal. Today, 21 (1994) 589.
- [45] H. M. Swan, V. C. H. Kroll, G. A. Martin. C. Mirodatas, catal. Today, 21(1994)571.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif essentiel de ce travail réside dans la synthèse et la caractérisation des composés, issus de précurseurs hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et leurs applications comme catalyseurs dans la réaction de reformage sec du méthane.

Trois séries de catalyseurs ont été préparées, calcinées à 800 °C et caractérisées par différentes méthodes physico-chimiques d'analyse (Analyse chimique, BET, DRX, RTP, FTIR et MEB). Il a été montré.

- ✓ L'analyse chimique de l'ensemble des échantillons a montré que leur composition chimique réelle est proche des teneurs et quantités escomptées au départ.
- ✓ L'examen des échantillons non calcinés par diffraction de rayons X, a mis en évidence la formation de la structure hydrotalcite pour les échantillons contenant l'aluminium. L'introduction des cations de  $Ce^{3+}$  dans la matrice de ces solides conduit à une baisse significative de la structure double lamellaire, probablement, à cause de la grande taille de rayon des cations de cérium (III).
- ✓ L'analyse par diffraction de rayons X des échantillons calcinés a montré la formation des oxydes pour l'ensemble des échantillons telles que, NiO, MgO, NiO-MgO,  $CeO_2$  et  $MgAl_2O_4$ .
- ✓ L'analyse texturale a montré que les précurseurs obtenus sont des composés mésoporeux dont les surfaces spécifiques varient entre 6 et 205  $m^2/g$ . L'introduction du  $Ce^{3+}$  dans la structure double lamellaire conduit à une augmentation sensible de la surface spécifique. En revanche, l'intercalation des particules de nickel dans l'espace inter-feuillets conduit à une diminution de celle-ci.
- ✓ Après calcination, les échantillons de type hydrotalcites voient leur surface spécifique augmenter à cause de départ de  $CO_2$  et de molécules de  $H_2O$ . En revanche, les échantillons contenant le cérium voient leur surface spécifique diminuer à cause de la formation d'espèces  $CeO_2$  dans les porosités des solides.
- ✓ L'examen des catalyseurs en réduction à température programmée (RTP), a montré, que le profil de réduction du solide NiMgAl-HTc présente un seul pic de réduction

vers 810 °C indiquant ainsi, l'existence d'un seul type de particules de nickel qui correspond à la réduction de nickel contenu dans la solution solide.

- ✓ L'introduction des cations du cérium dans la structure hydrotalcite déplace légèrement la température de réduction vers de faibles températures de réduction. En revanche l'intercalation des espèces de nickel dans l'espace inter-feuillets ainsi que l'imprégnation de celles-ci sur le support MgAl déplace les températures de réduction vers de hautes températures.
- ✓ L'analyse par spectroscopie infrarouge de l'ensemble des solides a confirmé l'obtention des bandes de vibration caractéristiques de l'hydrotalcite. Après calcination on remarque une diminution de l'intensité de ces bandes de vibrations suite à la déshydratation et la décarboxylation.
- ✓ L'analyse par microscopie électronique à balayage des catalyseurs réduits à 750 °C a permis d'examiner la morphologie des solides étudiés et de confirmer la formation et l'homogénéité de la distribution de nickel métallique à la température de réaction pour la plus part des composés excepté dans le cas du solide NiMgCe-HTc, ce qui confirme les résultats obtenus par réduction en température programmée (RTP).
- ✓ Après réduction à 750 °C, l'ensemble des surfaces spécifiques des échantillons diminue, suite au frittage des particules, excepté dans le cas du solide NiMgAl-HTc qui garde une surface spécifique constante, ce qui prouve sa grande stabilité thermique.

L'étude de la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone en présence des catalyseurs, nous a permis de montrer.

- ✓ L'ensemble des catalyseurs présente des performances catalytiques intéressantes. Ils sont actifs dès les premières minutes de contact avec le mélange réactionnel et sont stables au delà de 8h de travail sous mélange réactionnel.
- ✓ La substitution des cations  $Al^{3+}$  par des cations  $Ce^{3+}$  et l'introduction des cations  $Mg^{2+}$  dans la structure du solide NiAl-HTc améliore l'activité catalytique du solide. En revanche la substitution des cations  $Al^{3+}$  par  $Ce^{3+}$  dans le solide NiMgAl-HTc

conduit à une diminution de l'activité catalytique, ce qui est dû à la faible réductibilité de ce solide et/ou à sa faible surface spécifique enregistrée. L'évolution des performances catalytiques de ces solides suit la séquence suivante : NiMgAl > NiCe > NiMgAl >> NiMgCe.

- ✓ La substitution graduelle des cations d'aluminium par le cérium dans le solide NiMgAl-HTc ne modifie que très peu l'activité catalytique de ces solides. La présence de l'aluminium semble indispensable et permet d'obtenir des performances catalytiques intéressantes.
- ✓ Nous avons montré aussi que la méthode de préparation des catalyseurs a un effet direct sur le fonctionnement et les performances catalytiques du solide, de sorte que préparé par coprécipitation, il présente de meilleures performances catalytiques comparé à celui obtenu via la méthode de l'imprégnation ou de la méthode dite de l'EDTA.
- ✓ La méthode de synthèse des catalyseurs peut conduire à des positions de nickel particulières dans la structure du catalyseur et peut contribuer (ou pas) à obtenir de meilleurs performances catalytiques.
- ✓ Il a été montré suite à cette étude que quand le nickel est situé dans les feuillets, le catalyseur présente de meilleures performances catalytiques comparé aux solides où le nickel est introduit au préalable dans l'espace inter-feuillet ou à la surface du support MgAl.
- ✓ Les corrélations établies entre performances catalytiques et les différentes études de caractérisation, ont permis de montrer que l'activité catalytique dépend essentiellement de la basicité, de la taille des particules et de la surface spécifique des catalyseurs.

Nous avons aussi examiné l'étendu de l'importance du prétraitement réducteur préalable, sur le comportement catalytique de l'ensemble de nos solides.

- ✓ Il a été montré que pour les échantillons de la **série 1**, l'étape d'activation s'avère nécessaire pour l'ensemble des solides excepté dans le cas du solide NiMgAl-HTc qui présente une activité légèrement plus faible que son homologue NiMgAl-HTc réduit.
- ✓ L'étude de l'effet du prétraitement réducteur sur les solides de la **série 2**, montre que celui-ci n'est pas primordial pour le fonctionnement du catalyseur notamment quand la substitution du cérium n'est pas totale. Les solides non réduits de cette série présentent une activité catalytique meilleure comparée à leurs homologues réduits de la même série.
- ✓ Les solides **Ni/Mg/Al** non réduits obtenus selon trois protocoles différents présentent des performances catalytiques intéressantes quel que soit le protocole de synthèse adopté et donc quel que soit la position éventuelle des particules de nickel dans la matrice du solide. La réduction plus douce sous mélange réactionnel conduit à la formation de fines particules de Ni<sup>0</sup> qui inhibent la formation de coke.
- ✓ Les catalyseurs NiMgAl-HTc, NiMgAlCe-1-HTc, NiMgAlCe-2-HTc, [Ni(EDTA)]MgAl-HTc et Ni/MgAl-c sans activation sous H<sub>2</sub>, présentent de meilleures performances catalytiques comparés à leurs homologues réduits, avec une sélectivité proche de l'unité. Ce résultat permet d'affirmer que la présence simultanée du magnésium et d'Aluminium jouent un rôle essentiel et bénéfique. Ne nécessitant pas d'étape d'activation, l'emploi de ces catalyseurs permettrait un gain en énergie et en hydrogène considérables et rendrait ces catalyseurs très économiques. Une étude sur leurs performances dans le temps reste à entreprendre.

L'étude de l'effet de la température de réaction dans le cas de l'ensemble des catalyseurs (série 1, série 2 et série 3) a montré.

- ✓ Cette étude a confirmé le caractère endothermique de la réaction de reformage sec du méthane.
- ✓ Les solides NiAl-HTc, NiMgAl-HTc et NiCe-HTc de la **série 1**, sont actifs aux basses températures à l'exception du solide NiMgCe-HTc qui présente une inertie catalytique dans cette zone de température.

- ✓ Cette étude en fonction de la température, a confirmé que l'ajout partiel du cérium au solide NiMgAl-HTc donne des activités intéressantes. En revanche l'ajout du cérium en quantité importante conduit à une diminution de l'activité catalytique notamment aux basses températures.
- ✓ Nous avons examiné, de même, l'impacte du protocole de synthèse sur les performances catalytiques de l'ensemble des catalyseurs. Il en est ressorti essentiellement que le solide obtenu par la méthode de coprécipitation présente de meilleures performances catalytiques comparées aux solides obtenus par imprégnation et la méthode dite de l'EDTA et cela dans toute la gamme de températures étudiée.
- ✓ Nous avons effectué un test de stabilité catalytique et thermique en présence du catalyseur le plus performant, en l'occurrence NiMgAl-HTc en le soumettant pendant 24h au mélange réactionnel. Ce test a permis de constater la grande stabilité thermique et catalytique du solide grâce probablement à la formation après réduction in-situ, de particules de nickel dispersées de manière homogène et de très faible taille.
- ✓ L'analyse par microscopie électronique à balayage des catalyseurs usés a mis en évidence la présence de filaments de carbone sur l'ensemble des catalyseurs excepté dans le cas du solide NiMgCe-HTc sur lequel aucune trace du carbone de ce type n'est observée. La présence de ce type de carbone ne semble pas affecter l'activité catalytique après 8 heures de fonctionnement.
- ✓ La présence des espèces Ni<sup>0</sup> et les filaments de carbone a été mise en évidence aussi bien par la méthode de diffraction de rayons X que par la technique de microscopie électronique à balayage.
- ✓ Et pour finir nous avons constaté dans toute cette étude qu'une caractérisation plus complète et des études plus approfondies sont nécessaires pour élucider un certains nombre de points concernant le comportement catalytique de nos solides et nous proposons comme perspectives ce qui suit :
  - Envisager de travailler sur le même axe de recherche visant une caractérisation physico-chimique plus poussée de cette gamme de

matériaux (analyse XPS, UV-Vis TPR-TPO, microcalorimétrie d'adsorption de molécules sondes  $\text{NH}_3$  et  $\text{SO}_2$ .. etc ..) XPS réalisé.

- Poursuivre la synthèse des solides dopés au cérium par la méthode EDTA en intercalant les cations du cérium dans l'espace inter-feuillet du solide NiMgAl-HTc, afin de conserver la structure hydrotalcite du solide (travail déjà entamé).
- Tester ces solides dans d'autres réactions catalytiques.

# ANNEXES

## ANNEXE I : LISTE DES FIGURES

| Figures            | Titre   | Page |
|--------------------|---|------|
| <b>Chapitre I</b>  |   |      |
| Figure 1           | Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire  | 5    |
| Figure 2           | Domaines d'applications des hydrotalcites   | 10   |
| Figure 3           | Phénomène naturel de l'effet de serre   | 14   |
| Figure 4           | Réserves mondiales du gaz naturel (milliards m <sup>3</sup> )   | 15   |
| Figure 5           | Consommation mondiale de gaz naturel (milliards m <sup>3</sup> )  | 15   |
| <b>Chapitre II</b> |   |      |
| Figure 1           | Protocole de synthèse des catalyseurs par la méthode de coprécipitation   | 32   |
| Figure 2           | Schéma de synthèse du complexe de (Ni[EDTA]) <sup>2-</sup> de couleur bleu  | 33   |
| Figure 3           | Protocole de synthèse du catalyseur par coprécipitation en présence de l'EDTA   | 35   |
| Figure 4           | Protocole de préparation du catalyseur par imprégnation   | 35   |
| Figure 5           | Isothermes d'absorption-désorption de N <sub>2</sub> des solides de la série 1<br>(a) Echantillons non calcinés (b) Echantillons calcinés | 40   |
| Figure 6           | Isothermes d'absorption-désorption de N <sub>2</sub> des solides de la série 2<br>(a) Echantillons non calcinés (b) Echantillons calcinés | 42   |
| Figure 7           | Isothermes d'absorption-désorption de N <sub>2</sub> des solides de la série 3<br>(a) Echantillons non calcinés (b) Echantillons calcinés | 45   |
| Figure 8           | Diffractogrammes RX, des solides de la série 1,<br>(a) Echantillons non calcinés (b) Echantillons calcinés                                | 48   |
| Figure 9           | Diffractogrammes RX, des solides de la série 2,<br>(a) Echantillons non calcinés (b) Echantillons calcinés                                | 52   |
| Figure 10          | Diffractogrammes RX, des solides de la série 3,<br>(a) Echantillons non calcinés (b) Echantillons calcinés                                | 55   |
| Figure 11          | Le processus de formation des matériaux hydrotalcite utilisant<br>« l'effet de mémoire »  | 56   |
| Figure 12          | Profils de température de réduction des catalyseurs de la série 1   | 58   |

|                     |   |    |
|---------------------|---|----|
| Figure 13           | Profils de température de réduction des catalyseurs de la série 2   | 60 |
| Figure 14           | Profils de température de réduction des catalyseurs de la série 3   | 62 |
| Figure 15           | Spectres Infrarouge des échantillons des catalyseurs de la série 1,<br>(a) Echantillons non calcinés (b) Echantillons calcinés  | 64 |
| Figure 16           | Spectres Infrarouge des catalyseurs de la série 2<br>(a) Echantillons non calcinés (b) Echantillons calcinés  | 66 |
| Figure 17           | Spectres infrarouge des catalyseurs de la série 3<br>(a) Echantillons non calcinés (b) Echantillons calcinés  | 67 |
| Figure 18           | Micrographies MEB des solides de la série 1 calcinés:<br>NiAl-HTc (a), NiMgAl-HTc (b), NiCe-HTc (c), NiMgCe-HTc (d)   | 69 |
| Figure 19           | Image EDX du catalyseur NiMgCe-HTc (a), Nickel (b),<br>Magnésium (c), Cérium (d).   | 69 |
| Figure 20           | Micrographies MEB des catalyseurs de la série 2 calcinés:<br>NiMgAl-HTc (a), NiMgAlCe-1-HTc (b), NiMgAlCe-2-HTc (c),<br>NiMgCe-HTc (d)  | 70 |
| Figure 21           | Micrographies MEB des solides de la série 3 calcinés:<br>NiMgAl-HTc (a), Ni/MgAl-c (b), [Ni(edta)]MgAl-HTc (c).   | 71 |
| Figure 22           | Micrographies MEB des catalyseurs de la série 1 réduits à 750°C<br>NiAl-HTr (a), NiMgAl-HTr (b), NiCe-HTr (c), NiMgCe-HTr (d)   | 72 |
| Figure 23           | Micrographies MEB des catalyseurs de la série 2 réduits :<br>NiMgAl-HTr (a), NiMgAlCe-1-HTr (b), NiMgAlCe-2-HTr (c)<br>NiMgCe-HTr (d).  | 73 |
| Figure 24           | Micrographies MEB des catalyseurs de la série 3 réduits :<br>NiMgAl-HTr (a), Ni/MgAl-HTr (b), [Ni(EDTA)]MgAl-HTr (d)  | 74 |
| Figure 25           | Diffractogrammes RX des catalyseurs de la série 1 réduits à 750°C   | 75 |
| Figure 26           | Diffractogrammes RX des catalyseurs de la série 2 réduits à 750°C   | 77 |
| Figure 27           | Diffractogrammes RX des catalyseurs de la série 3 réduits à 750°C   | 78 |
| <b>Chapitre III</b> |   |    |
| Figure 1            | Evolution de la conversion de CH <sub>4</sub> (a) et de CO <sub>2</sub> (b) en fonction du<br>temps de réaction des solides de la série 1<br>(Tréa =750°C, CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h) | 89 |
| Figure 1c           | Evolution de la sélectivité H <sub>2</sub> /CO en fonction du temps de réaction,  | 90 |

|           |   |     |
|-----------|---|-----|
|           | des solides de la série 1<br>(Tréa =750°C, CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h)   |     |
| Figure 2  | Evolution de la conversion de CH <sub>4</sub> (a) et de CO <sub>2</sub> (b) en fonction du temps de réaction, des solides de la série 2<br>(Tr =750°C, CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h)               | 93  |
| Figure 2c | Evolution de sélectivité H <sub>2</sub> /CO en fonction du temps de réaction, des solides de la série 2 (Tr =750°C, CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h).   | 93  |
| Figure 3  | Evolution de la conversion de CH <sub>4</sub> (a) et de CO <sub>2</sub> (b) en fonction du temps de réaction, des solides de la série 3<br>(Tréa =750°C, CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h)             | 97  |
| Figure 3c | Evolution de Sélectivité H <sub>2</sub> /CO en fonction du temps de réaction, des solides de la série 3<br>(Tréa =750°C, CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h)   | 98  |
| Figure 4  | Evolution des conversions de CH <sub>4</sub> (a) et CO <sub>2</sub> (b) en fonction du temps de réaction des solides de la série 1 non réduits.<br>(Tréa = 750 °C, CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h)   | 101 |
| Figure 4c | Evolution de Sélectivité H <sub>2</sub> /CO en fonction du temps de réaction, des solides de la série 1 non réduits<br>(Tréa =750 °C, CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h)                                | 102 |
| Figure 5  | Evolution des conversions de CH <sub>4</sub> (a) et conversions de CO <sub>2</sub> (b) du temps de réaction des solides de la série 2 non réduits<br>(Tr =750 °C, CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, GHSV = 300,000 l/kg.h)             | 104 |
| Figure 5c | Evolution de Sélectivité H <sub>2</sub> /CO en fonction du temps de réaction, des solides de la série 2 non réduits<br>(Tréa =750°C, CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h)                                 | 105 |
| Figure 6  | Evolution des conversions de CH <sub>4</sub> (a) et conversions de CO <sub>2</sub> (b) en fonction du temps de réaction des solides de la série 3 non réduits<br>(Tr =750°C, CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, GHSV = 300,000 l/kg.h ) | 107 |
| Figure 6c | Evolution de Sélectivité H <sub>2</sub> /CO en fonction du temps de réaction, des solides de la série 3 non réduits   | 107 |

|           |  |     |
|-----------|--|-----|
|           | (Tréa =750°C, CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, P=1atm, GHSV = 300,000 l/kg.h).   |     |
| Figure 7  | Evolution de la conversion de CH <sub>4</sub> (a) et de CO <sub>2</sub> (b) en fonction de la température de réaction des solides de la série 1 (CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h). | 112 |
| Figure 7c | Evolution de Sélectivité H <sub>2</sub> /CO en fonction de la température de réaction, des solides de la série 1 (CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h )                                | 113 |
| Figure 8  | Evolution de la conversion de CH <sub>4</sub> (a) et de CO <sub>2</sub> (b) en fonction de la température de réaction des solides de la série 2 (CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h). | 116 |
| Figure 8c | Evolution de la sélectivité H <sub>2</sub> /CO en fonction de la température de réaction, des solides de la série 2 (CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h).                             | 117 |
| Figure 9  | Evolution des conversions de CH <sub>4</sub> (a) et de CO <sub>2</sub> (b) en fonction de la température de réaction, des solides de la série 3 (CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, P=1atm, GHSV = 300,000 l/kg.h)   | 120 |
| Figure 9c | Evolution de la sélectivité H <sub>2</sub> /CO en fonction de la température de réaction, des solides de la série 3 (CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, P=1 atm, GHSV = 300,000 l/kg.h).                             | 121 |
| Figure 10 | Conversion du méthane et de dioxyde de carbone du solide NiMgAl-HTc en fonction du temps de réaction. (Tr =750 °C, CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =1, GHSV = 300,000 l/kg.h ).                                       | 125 |
| Figure 11 | Diffractogrammes RX des solides de la série 1 après la réaction de reformage sec du méthane (8h sous mélange réactionnel)  | 127 |
| Figure12  | Diffractogrammes RX des solides de la série 2 après la réaction de reformage sec du méthane (8h sous mélange réactionnel)  | 128 |
| Figure13  | Diffractogrammes RX des solides de la série 3 après la réaction de reformage sec du méthane (8h sous mélange réactionnel)  | 129 |
| Figure 14 | Micrographie MEB des solides de la série 1 NiAl-HTc (a), NiMgAl-HTc (b), NiCe-HTc(c), NiMgCe-HTc (d)   | 130 |
| Figure 15 | Micrographies MEB des solides de la série 2 après la réaction de reformage sec du méthane  | 131 |

|           |   |     |
|-----------|---|-----|
|           | NiMgAl-HTc(a), NiMgAlCe-1-HTc(b), NiMgAlCe-2-HTc(b),<br>NiMgCe-HTc(d)   |     |
| Figure 16 | Micrographies MEB des solides de la série 2 après la réaction de<br>reformage sec du méthane<br>NiMgAl-HTc (a), [Ni(EDTA)]MgAl-HTc (b), Ni/MgAl-c (c) | 132 |

## Annexe II : Liste des tableaux

| Tableaux           | Titre   | Page |
|--------------------|---|------|
| <b>Chapitre I</b>  |   |      |
| Tableau 1          | Minéraux lamellaires naturels de type hydroxyde double lamellaire.  | 6    |
| Tableau 2          | Procédés pour la production du gaz de synthèse à partir du méthane  | 17   |
| <b>Chapitre II</b> |   |      |
| Tableau 1          | Formules chimiques des catalyseurs calcinés à 800°C   | 36   |
| Tableau 2          | Caractéristiques texturales des échantillons non calcinés   | 37   |
| Tableau 3          | Caractéristiques texturales des échantillons calcinés   | 38   |
| Tableau 4          | Caractéristiques texturales des échantillons non calcinés   | 41   |
| Tableau 5          | Caractéristiques texturales des échantillons calcinés.  | 43   |
| Tableau 6          | Caractéristiques texturales des échantillons non calcinés.  | 44   |
| Tableau 7          | Caractéristiques texturales des échantillons calcinés.  | 45   |
| Tableau 8          | distances inter-réticulaires (003), (110) et paramètres de maille a et c<br>correspondants aux échantillons non calcinés  | 47   |
| Tableau 9          | Taille moyenne des particules NiO et CeO <sub>2</sub> en (nm)   | 50   |
| Tableau 10         | distances inter-réticulaires (003), (110) et paramètres de maille a et c<br>correspondants aux échantillons non calcinés. | 51   |
| Tableau 11         | Taille moyenne des particules NiO et CeO <sub>2</sub> en (nm)   | 53   |
| Tableau 12         | distances inter-réticulaires (003), (110) et paramètres de maille a et c<br>correspondants aux échantillons non calcinés  | 54   |
| Tableau 13         | Taille moyenne des particules NiO en (nm)   | 56   |
| Tableau 14         | Taux de réduction et consommation en hydrogène en (µmole/g)   | 59   |
| Tableau 15         | Taux de réduction et consommation en hydrogène en (µmole/g)   | 61   |
| Tableau 16         | Surfaces spécifiques, taille moyenne des particules Ni <sup>o</sup> et CeO <sub>2</sub> en                                | 75   |

|                     |   |     |
|---------------------|---|-----|
|                     | (nm) calculée par la relation de Debye-Scherrer des catalyseurs réduits à 750 °C.   |     |
| Tableau 17          | Surfaces spécifiques, taille moyenne des particules Ni <sup>0</sup> et CeO <sub>2</sub> en (nm)   | 76  |
| Tableau 18          | Surfaces spécifiques, taille moyenne des particules Ni <sup>0</sup> (nm) calculée par la relation de Debye-Scherrer.  | 78  |
| <b>Chapitre III</b> |   |     |
| Tableau 1           | Evolution des conversions de CH <sub>4</sub> et de CO <sub>2</sub> en fonction des surfaces spécifiques et de la taille des particules.   | 96  |
| Tableau 2           | Conversions de CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> et sélectivité H <sub>2</sub> /CO en présence, des catalyseurs de la <b>série 1</b> à 450 °C.                                      | 111 |
| Tableau 3           | Conversions de CH <sub>4</sub> et CO <sub>2</sub> , sélectivité H <sub>2</sub> /CO en présence, des catalyseurs de la <b>série 1</b> à une température de 750 °C.                   | 113 |
| Tableau 4           | Conversions de CH <sub>4</sub> et CO <sub>2</sub> , sélectivité H <sub>2</sub> /CO en présence, des catalyseurs de la <b>série 2</b> à 450 °C.                                      | 115 |
| Tableau 5           | Conversions de CH <sub>4</sub> et CO <sub>2</sub> , sélectivité H <sub>2</sub> /CO en présence, des catalyseurs de la <b>série 2</b> à 750 °C en fonction des surfaces spécifiques. | 117 |
| Tableau 6           | Conversions de CH <sub>4</sub> et CO <sub>2</sub> , sélectivité H <sub>2</sub> /CO en présence, des catalyseurs de la <b>série 3</b> à 450 °C.                                      | 119 |
| Tableau 7           | Conversions de CH <sub>4</sub> et CO <sub>2</sub> , sélectivité H <sub>2</sub> /CO en présence, des catalyseurs de la <b>série 3</b> à 750 °C en fonction des surfaces spécifiques. | 119 |

## Annexe III : Techniques de caractérisation

## I. INTRODUCTION

L'intérêt principal des caractérisations physico-chimiques est de connaître la morphologie et les propriétés de surface d'un solide et surtout l'évolution de la phase active au cours de la réaction (caractérisation in-situ).

L'interprétation des performances catalytiques, le schéma du mécanisme de l'acte catalytique nécessitent donc une bonne connaissance de ces propriétés physico-chimiques.

Dans cette annexe, nous avons donné un catalogue de tous les produits utilisés, ainsi qu'un descriptif des techniques physico-chimiques à savoir : l'analyse chimique élémentaire, la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse texturale (les mesures de surface par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) et la porosité), réduction à la température programmée (RTP), microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) utilisées pour caractériser nos systèmes catalytiques ainsi qu'un descriptif de l'appareillage de test catalytique. Nous exposerons les spécificités de chaque technique et les conditions utilisées.

## II. PRODUITS UTILISES

| Produits                               | Formules   | Fournisseurs | Pureté (%) | Masse molaire (g/mol) |
|--|--|--------------|------------|-----------------------|
| Nitrates de Nickel                     | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Merck        | 99,0       | 241,08                |
| Nitrates de Magnésium                  | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Fluka        | 98,0       | 256,41                |
| Nitrates d'Aluminium                   | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | Merck        | 98,0       | 375,13                |
| Nitrates de Cérium                     | $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | Merck        | 98,0       | 434,12                |
| Hydroxyde de sodium                    | NaOH   | Panreac      | 97,0       | 40,03                 |
| Carbonates de Sodium                   | $\text{Na}_2\text{CO}_3$                             | Merck        | 99,5       | 106,05                |
| Ethylène diamine tétra acétique (EDTA) | $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$     | Merck        | 99,5       | 372,00                |

### III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

#### III. 1. Analyse chimique des catalyseurs.

Cette méthode de dosage permet de déterminer les teneurs massiques en éléments dans les matériaux et de proposer une formulation chimique du catalyseur.

Les atomes ayant subi une excitation ont la propriété d'absorber les radiations de longueur d'ondes bien définies. Chaque élément étudié peut absorber uniquement sa propre radiation [1].

L'intensité de cette radiation est liée directement à la concentration de cet élément.

$$A = \log (p/p_0) = \epsilon \cdot b \cdot c$$

P : Puissance finale des radiations.

P<sub>0</sub> : Puissance initiale des radiations.

ε : Absorptivité molaire (l. mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

C : Concentration (mol/l).

Le spectromètre utilisé est un appareil SOLAAR969AA SPECTROMETER.

#### III.2. Mesure des surfaces spécifiques et porosités des solides par la méthode BET et

##### BJH

La texture d'un solide est définie par :

- La surface spécifique, où aire accessible par unité de masse, qui est la somme des surfaces externes et internes.

- Le volume poreux spécifique qui est l'espace vide accessible par unité de masse et qui provient des porosités inter et intra-granulaires.

- La distribution des tailles des pores qui est représentée par la répartition du volume ou de la surface en fonction de la taille des pores. La distribution poreuse dépend beaucoup de la forme réelle des pores.

La mesure de la surface spécifique est réalisée par adsorption-désorption d'azote à -196°C selon la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) [2]. Le principe de cette technique repose sur l'augmentation progressive de la pression d'azote en isotherme jusqu'à ce que la pression de vapeur saturante soit atteinte, suivie par une désorption. Cette isotherme d'adsorption en fonction de la pression d'azote permet d'accéder à la valeur du volume de la monocouche d'azote adsorbé qui est proportionnel à la surface spécifique recherchée ramenée à 1 g du catalyseur. Le volume V et la pression P sont liés par la relation suivante :

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

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

$V_m$  : Volume du gaz adsorbé pour former une couche mono moléculaire.

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

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

$P_0$  : Pression de vapeur saturante du gaz d'adsorption à la température de l'expérience

On procède au tracé de la transformée linéaire B.E.T en portant

$(P/P_0) / V_a (1 - P/P_0)$  en fonction de  $(P/P_0)$ .

Avec :

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

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

L'aire spécifique ( $S$ ) du catalyseur est donnée par la relation suivante, ramenée à un gramme de ce catalyseur.

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

Avec :

$\sigma$  : L'aire de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée ( $0,162 \text{ nm}^2 = 16,2 \text{ \AA}^2$ ).

$N$  : nombre d'avogadro

$V_m$  : exprimé en  $\text{Cm}^3/\text{g}$

$S$  : exprimé en  $\text{m}^2/\text{g}$

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil Micrometrics ASAP 2010.

La détermination des diamètres des pores, de volume poreux, la distribution des tailles des pores a été déterminée par la méthode dite de BJH (Barett-Joyner-Halenda) appliquée à la branche de désorption [3]

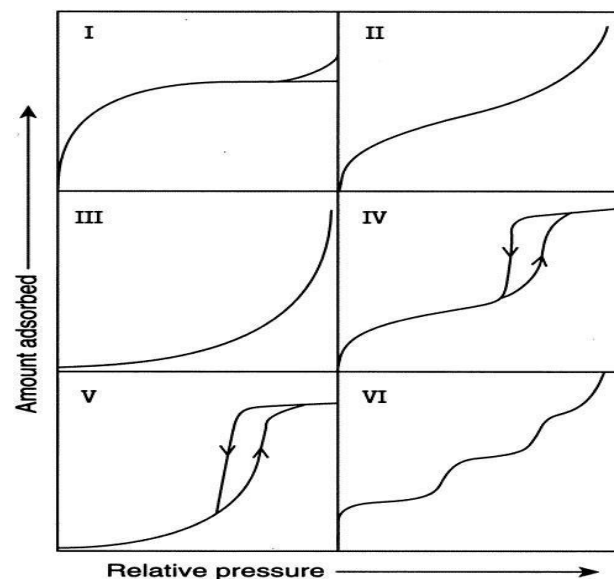
Cinq types d'isothermes d'adsorption ont été proposées par S. Brnauer et coll[4] sont représentés sur la **figure 1**. Ces différentes formes d'isothermes d'adsorption sont

caractéristiques des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat et par conséquent dépendent de la texture du solide étudié. Il est admis que :

- Les isothermes du type I caractérisent des échantillons microporeux ; correspondent à des solides non poreux ou possédant des pores de diamètre inférieur à  $25 \text{ \AA}$ .

- Les isothermes des types II et III caractérisent des solides macroporeux; sont observés sur des solides possédant des pores de diamètres supérieurs à  $500 \text{ \AA}$ . Les isothermes de type II sont relativement courantes tandis que celles du type III sont assez rares. Ces dernières apparaissent lorsque la chaleur d'adsorption de la vapeur à la surface du solide est pratiquement nulle.

- Les isothermes des types IV et V sont typiques des solides mésoporeux, elles présentent un palier au voisinage de la saturation et correspondent à des solides dont les pores possèdent des diamètres compris entre  $25$  et  $500 \text{ \AA}$ . Les isothermes du type IV sont très répandues que celles du type V qui ne sont observées que si la chaleur d'adsorption de la vapeur sur le solide est voisine de zéro.



**Figure. 1** : Illustration des différents types d'isothermes caractérisant les matériaux poreux.

Les phénomènes d'hystérésis d'adsorption-désorption est toujours observé pour les isothermes des types IV et V, et parfois, pour les isothermes des types II et III.

Une classification des boucles d'hystérésis a été proposé par de Boer [5]. Celui-ci distingue cinq types auxquels il fait correspondre différentes formes de pores. La **figure.2**, montre les divers types d'hystérésis.

- L'hystérésis du type H1 correspond à des pores tubulaires, ouverts aux deux extrémités. Elles sont fréquemment rencontrées.

- L'hystérésis du type H2 est essentiellement liée aux pores dits en fente, c'est-à-dire ceux qui sont constitués par la superposition de plaquettes cristallines parallèlement entre elles mais séparées par de très petites particules par défaut d'empilement. Ce type d'hystérésis est très répandu, peut être lié à des pores de très grand diamètre terminés par une ouverture très étroite.

- L'hystérésis des types H3 et H4 dérivent respectivement des types H1 et H2 ; elles correspondent à des pores de forme coniques ou pyramidaux (type H3) ou à des pores formés par des plaquettes cristallines non parallèles entre elles (type H4). Ces deux types sont assez rares.

- L'hystérésis du type H5, très répandue, indique la présence de pores dits en bouteille, constitués d'un corps d'assez grand diamètre terminé par un goulot étroit. Elle est également caractéristique des solides constitués par des agglomérats de très petites particules sphéroïdales.

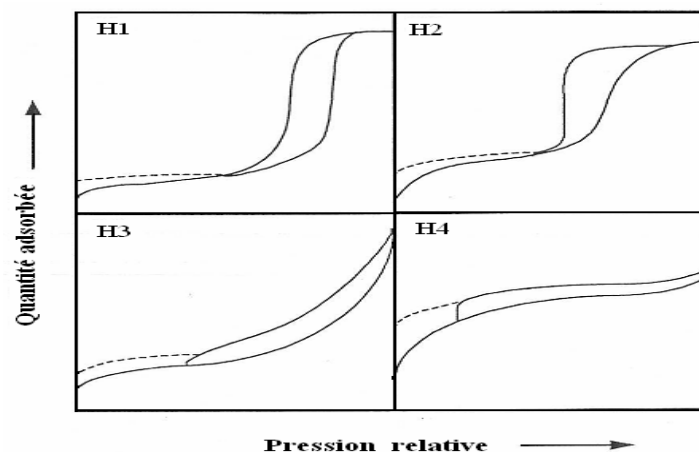


Figure. 2 :

des boucles d'hystérésis

Classification

### III. 3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).

La méthode des poudres a été utilisée dans ce travail comme technique d'identification des différentes phases constituant nos solides.

L'intensité des raies et l'angle de diffraction ( $2\theta$ ) sont donnés directement sur un enregistreur.

L'utilisation de la loi de **BRAGG** nous permet d'obtenir les distances inter-réticulaires ( $d_{hkl}$ ).

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

Où :

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement émis par la source.

$d_{hkl}$  : la distance entre les plans cristallographiques ou distance entre deux atomes.

$hkl$  : indice de **BRAGG**.

$\theta$  : Angle de **BRAGG** (rad)

n : Ordre des raies

Les analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à poudre **Philips X'PERT Siemens D-501**, utilisant un rayonnement X monochromatique assuré par une anticathode de cuivre (raie  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

La plupart des diagrammes de diffraction ont été enregistrés selon le programme suivant:

- angle de balayage :  $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$
- pas en  $2\theta$  :  $0,02^\circ$
- temps de pose : 2,0 s

Le traitement des diffractogrammes est effectué à l'aide d'un logiciel (X'pert High score).

La taille moyenne des particules est donnée par la relation de Debye-Scherrer [6].

$$T = K \lambda / \varepsilon \cos \theta$$

T : Taille moyenne des cristaux

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

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

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

### III. 4. Réduction en température programmée (RTP).

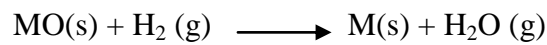
Afin de connaître le domaine de température de réduction de la phase active et du support et d'identifier la nature des espèces réduites, les échantillons ont été analysés par réduction en température programmée.

La réduction en température programmée permet d'étudier la réduction par l'hydrogène de phases oxydes massiques ou supportées, grâce à un suivi, de l'hydrogène consommé, en fonction de la température et des conditions d'étude choisies. Dans des conditions expérimentales données, la connaissance de la quantité d'hydrogène consommé durant la

réduction en température programmée (RTP) ainsi que de la température correspondante au maximum de réduction constituent une véritable empreinte du matériau solide [7]. La réduction en température programmée (RTP) donne alors une mesure de la stabilité des catalyseurs oxydes en atmosphère réductrice, des interactions métal-support et permet également de contrôler la reproductibilité des préparations.

### III. 4. 1. Principe.

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

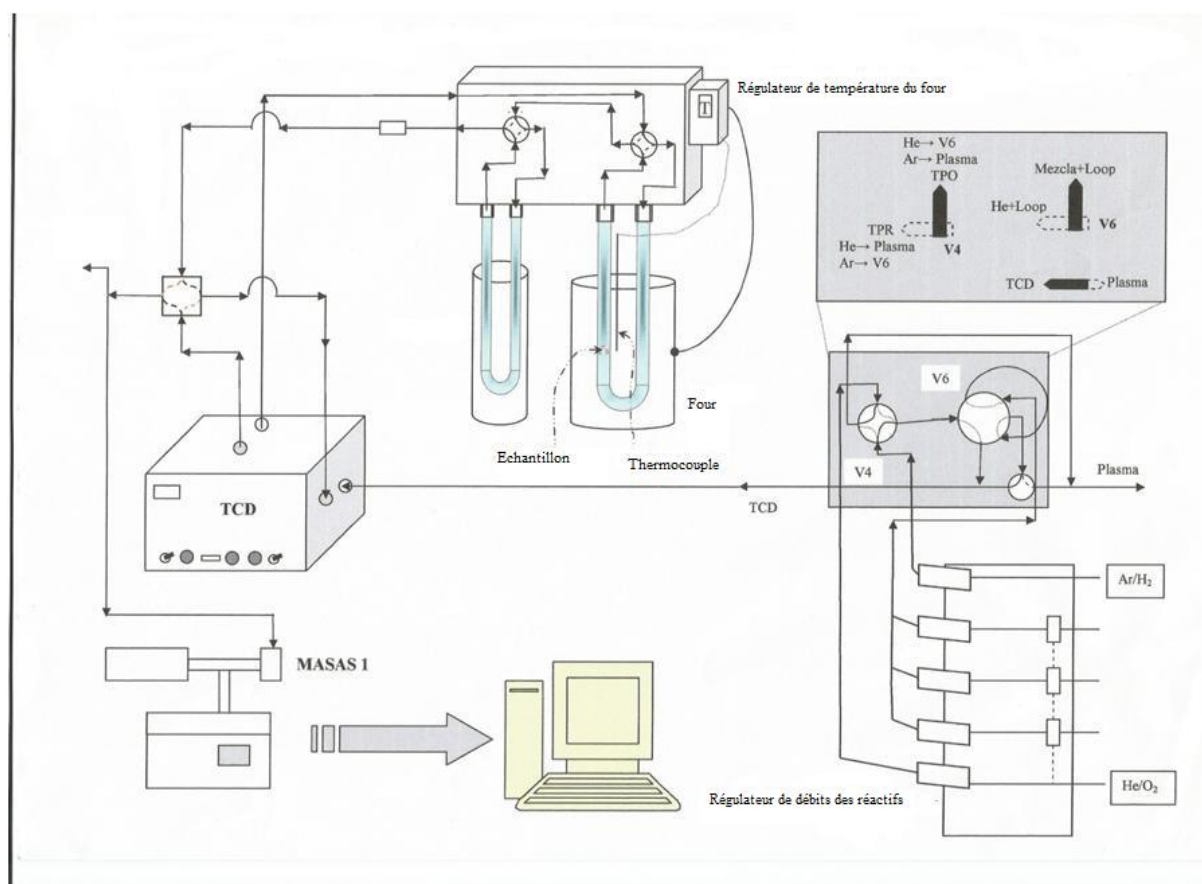


Le taux de réduction de l'oxyde peut être déterminé par la quantification de l'hydrogène consommé.

Le nombre de moles d'hydrogène consommé par unité de masse du catalyseur est calculé à partir de l'aire des pics obtenus dans les spectres de réduction en température programmée (RTP). Ensuite le rapport entre le nombre de mole d'hydrogène et celui du métal (taux de réduction) est déduit.

### III. 4. 2. Dispositif expérimental.

Le montage de réduction en température programmée (RTP) **figure.3** est composé de deux arrivées de gaz (Ar et H<sub>2</sub>) reliées à un régulateur de type BROOKS qui contrôle les flux entrant, par l'intermédiaire de débitmètres massiques, d'un réacteur contenant l'échantillon à analyser placé dans un four programmable, d'un système de détection et d'un système d'intégration des données. La température et la quantité d'hydrogène consommé sont enregistrées de manière continue.



**Figure. 3.** Schéma du montage de réduction en température programmée (RTP).

### III. 4. 3. Conditions d'analyse.

L'étude de la réduction en température programmée a été réalisée sur différents échantillons (50 mg) placés dans un tube en forme de U en quartz (6,6 mm de diamètre interne). Un mélange d'hydrogène (5ml/min) et d'argon (50ml/min) traverse le réacteur qui est chauffé de la température ambiante à 900°C (10°C/min). (La masse du catalyseur et le flux du gaz réducteur sont choisis de façon à avoir une bonne résolution des pics de réduction) [8]. La variation du flux d'hydrogène, après piégeage de l'eau formée dans un piège à eau qui est un réacteur en verre pyrex sous forme U plongé dans un vase de Dewar contenant de la glace qui sert à condenser les vapeurs d'eau à la sortie de réacteur, est suivie par un détecteur de conductibilité thermique (TCD). Régulateur de température du

### III. 5. Microscopie électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique à balayage nous permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides, les vides laissés par ces phases, etc. Dans l'étude de catalyseurs monophasiques, cette technique permet de

contrôler l'homogénéité des préparations étudiées et d'évaluer la fréquence et la répartition des différents facteurs morphologiques à l'échelle microscopique. Il est également possible d'étudier l'état des systèmes après les tests catalytiques et de mettre en évidence les modifications de texture ainsi que d'éventuels dépôts formés lors de la réaction, tels que des espèces carbonées (filaments de carbone, etc...).

### **III. 5. 1. Principe.**

Il consiste à balayer un échantillon par une sonde électronique dont les électrons sont accélérés par une différence de potentiel de quelques dizaines de kilovolts (20-30 kV). L'interaction entre les faisceaux d'électrons et la surface du solide provoque de nombreuses émissions. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible, inférieure à 50eV, proviennent de l'ionisation des atomes de surface. Ils sont du domaine de la microscopie électronique à balayage.

L'analyse de ces électrons arrachés à la surface par un détecteur, permet d'avoir des informations sur leur origine.

### **III. 5. 2. Appareillage et mode opératoire.**

Les analyses par microscopie électronique à balayage de nos échantillons ont été réalisées avec un microscope Hitachi S-5200. Le vide nécessaire dans l'environnement de la cathode est de  $10^{-3}$  Pa. Les pastilles destinées pour l'analyse sont préparés en diluant une fine quantité de poudre dans l'éthanol par la suite on verse goutte à goutte sur des pastilles en forme de tamis. Ces pastilles par la suite sont maintenues sur un porte échantillon qui est introduit dans l'appareil pour analyse.

### **III.6. Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couple au MEB.**

La microanalyse X (EDX) couplée au MEB permet une analyse élémentaire par détection des raies caractéristiques des éléments présents.

### **III. 7. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.**

La spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) est l'une des techniques les plus utilisées en catalyse hétérogène pour caractériser le solide catalytique et identifier sa pureté par absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger. Il s'agit sans doute de la technique spectroscopique la plus utilisée, du fait que toutes les molécules polyatomiques ont un spectre infrarouge. Les bandes d'absorption dans le spectre IR sont caractéristiques des

vibrations internes de la molécule. La longueur d'onde absorbée donne immédiatement la fréquence de vibration. L'adsorption peut induire deux sortes de modification du spectre.

S'il y'a chimisorption, donc perturbation profonde de la structure de la molécule, les bandes d'adsorption de la molécule a l'état gazeux disparaissent au profit des bandes de la nouvelle espèce à des fréquences ( $\nu$ ) totalement différents. S'il y'a physisorption, l'énergie interne de la molécule est peu modifiée par l'environnement, et de même les niveaux quantiques. La position relative des noyaux de la molécule ne change pratiquement pas, seule change la répartition électronique, du fait des moments induits, les fréquences de vibration seront simplement déplacées.

### **III. 7. 1. Principe.**

Le catalyseur est pressé sous forme de pastille et l'épaisseur doit être de telle sorte que la pastille soit aussi transparente que possible au rayonnement infrarouge. Il faut qu'elle présente un nombre suffisant de sites afin que les espèces adsorbées puissent être détectées.

### **III. 7. 2. Appareillage et mode opératoire.**

Pour caractériser nos catalyseurs par cette technique d'analyse, les échantillons sous forme de poudre sont pastillés dans du KBr (1mg de l'échantillon dans 150mg de KBr).

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier type « **Perkin Elmer** » constitué :

D'une source qui fonctionne à 100°C : son émission représente 75% de celle du corps noir.

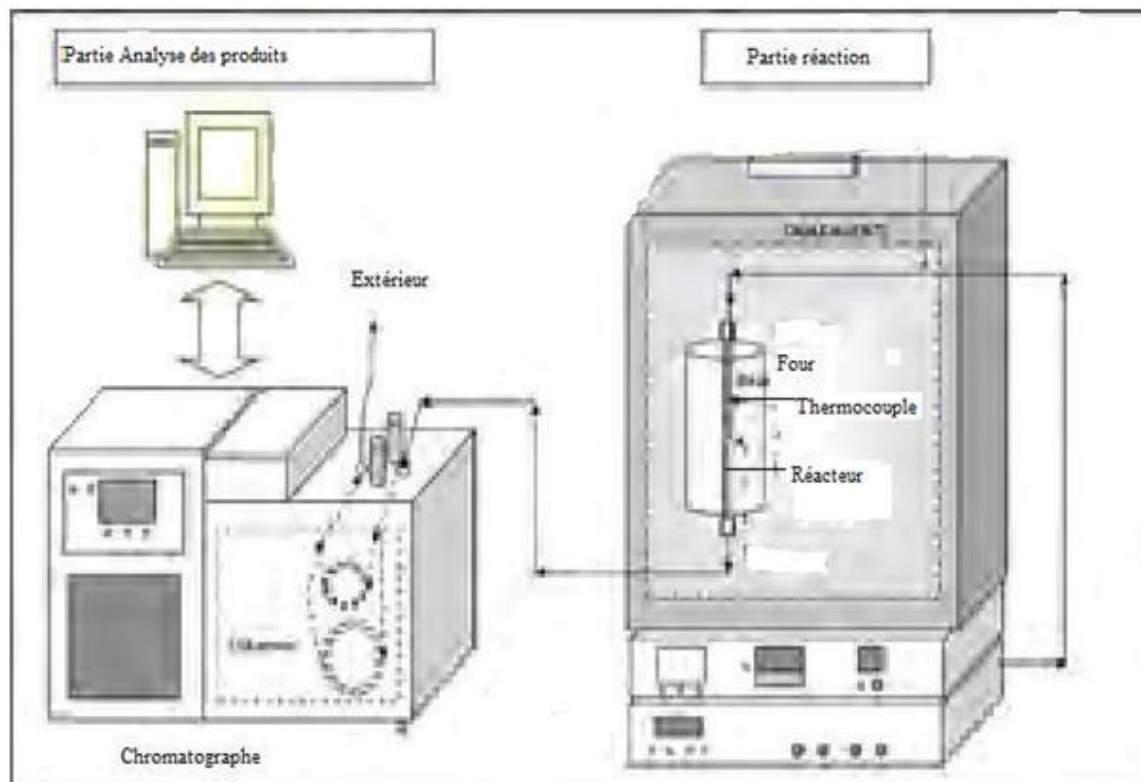
De deux miroirs plans perpendiculaires, l'un fixe, l'autre mobile, qui se déplacent à vitesse constante.

Du miroir tournant qui permet un passage alterné du faisceau et une lame séparatrice qui divise le faisceau lumineux de la source en deux parties. Les radiations modulées sont ensuite condensées sur le détecteur.

## Annexe IV : Test catalytique

## IV. Description du test- catalytique

L'appareillage est schématisé sur la **figure.4**



**Figure.4** : Schéma de l'appareillage du test catalytique.

Le dispositif expérimental se compose de deux parties principales :

- Partie réaction
- Partie de détection et de quantification des produits gazeux formés.

#### IV. 1. Partie réaction

Le système comprend les réactifs, le réacteur et le régulateur de la température du système de chauffage.

Les flux des gaz introduits ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  et He) sont contrôlés par des manomètres (3 bars fixés sur les bouteilles de gaz sous pression, puis régulés précisément à l'aide de débitmètres massiques de type BROOKS 5878 TR commandés par un régulateur électronique de type BROOKS 5850.

Le débit volumique total des réactifs et diluant introduits, est gardé constant pour l'ensemble des tests catalytiques et a été fixé respectivement à  $6.0 \text{ l.h}^{-1}$ .

Le rapport gazeux des réactifs et diluant (CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> : He) égal à (10 :10 :80).Le réacteur utilisé est un tube tubulaire en quartz de 20 cm de long et 0,9 cm de diamètre. Le lit catalytique est maintenu dans le cœur du réacteur disposé entre deux disques de laine de quartz. Le système de chauffage est constitué d'un four électrique cylindrique qui peut atteindre une température de 1000°C, relié à un régulateur de température.

Un thermocouple Ni-Cr de type K placé à l'extérieur du réacteur à la hauteur de l'échantillon. Le four est à l'intérieur d'une boîte chaude qui maintient les gaz entrant et sortant du réacteur chauffé. De même la conduite des gaz à la sortie de la boîte chauffante est maintenue jusqu'au chromatographe.

#### **IV.2. Détection et quantification des produits formés.**

Les produits de la réaction ont été quantifiés par analyse chromatographique, la formation de CO et H<sub>2</sub> et consommation de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>.

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) constitue une méthode de choix pour la séparation et la quantification des composés gazeux. Pour la détection des gaz issus des réactions de conversion du méthane en gaz de synthèse, nous avons utilisé un chromatographe Varian 3800 CP, détecteur de conductivité thermique (TCD) dans lequel de l'hélium est utilisé comme gaz vecteur, la colonne utilisé est une Porapak Q. L'injection des échantillons se fait automatiquement par une vanne à 6 voies.

En effet, Les conditions d'analyse ont été optimisées de sorte que les chromatographes des gaz CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et de CO des gaz sont séparés, sans interférence entre les pics. Pour le traitement des chromatographes nous avons utilisé le logiciel (Star Software 6,41) conduit à des Résultats de l'intégration des surfaces des pics correspondant à chaque gaz ce qui nous donne les valeurs de conversions des réactifs et la quantité des réactifs formés.

#### **IV. 3. EXPLOITATION DES DONNES CHROMATOGRAPHIQUES**

Les formules générales, ci-dessous, sont utilisées pour le calcul des conversions des réactifs, et des sélectivités.

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

$$\text{Sélectivité H}_2/\text{CO} = \text{Conversion de CH}_4/\text{Conversion de CO}_2$$

$n_{R \text{ entrant}}$ ,  $n_{R \text{ sortant}}$  : nombres de moles respectifs du réactif R entrant et sortant du réacteur.  
 $S_{R \text{ entrant}}$ ,  $S_{R \text{ sortant}}$  : surfaces des pics analysées par CPG respectives du réactif R entrant et sortant du réacteur.

## **VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] G. Leofanti, M. Padoam, G. Tozzola, B. Venturell, *cata. Today*, 41(1998)207.
- [2] S. Brunauer, P. H. Emmet and Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60(1938)309.
- [3] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73(1951)373.
- [4] S. Brnauer, L.S. Deming, W.S. Deming et E. Teller, *J. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1723.
- [5] J. H. DE Boer. D. H. Everett, Butterworths, London 389(1958) 68.
- [6] H.P. Klug and L.E. Alexander, 'X-Ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials', (2<sup>nd</sup> . Ed), Wiley, New York (1974).
- [7] S. D. Robertson, B. D. Mc Nichol, J. H. De Baas, S. C. Kloet and J. W. Jenkins, *J. Catal.*, 37(1975)424.
- [8] P. Malet and A. Caballero, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I* 84 (1988) 2369.