



HAL
open science

Valorisation catalytique du biogaz pour une énergie propre et renouvelable

Mira Nawfal

► **To cite this version:**

Mira Nawfal. Valorisation catalytique du biogaz pour une énergie propre et renouvelable. Catalyse. Université du Littoral Côte d'Opale, 2015. Français. NNT : 2015DUNK0392 . tel-01333602

HAL Id: tel-01333602

<https://theses.hal.science/tel-01333602v1>

Submitted on 17 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : ULCO

THESE

Présentée publiquement à

L'UNIVERSITE DU LITTORAL - COTE D'OPALE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

par

Mira NAWFAL

Sujet :

Valorisation catalytique du biogaz pour une énergie propre et renouvelable

Soutenue le 19 Janvier 2015 devant la commission d'examen

Membres de Jury :

Président	Pr M. HAMZE
Rapporteurs	Pr M. LABAKI Dr P. GELIN
Examineurs	Pr A. ABOUKAÏS Dr C. GENNEQUIN
Directeurs de thèse	Pr B. NSOULI Pr E. ABI-AAD

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué en codirection entre l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) (EA. 4492) de l'Université du Littoral - Côte d'Opale (ULCO) et la Commission Libanaise de l'Energie Atomique (CLEA) du Conseil National de Recherche Scientifique (CNRS - Liban). Ses travaux de recherches ont été encadrés par le Professeur Edmond ABI-AAD de l'ULCO et Professeur Bilal NSOULI du CNRS - Liban.

Je voudrais tout d'abord remercier Pr Edmond ABI-AAD pour m'avoir accueillie au sein de son équipe. Je le remercie pour son encadrement, ses conseils avisés et sa gentillesse ainsi que pour l'aide scientifique et morale qu'il m'a apportée.

Je remercie aussi Pr Bilal NSOULI d'avoir participé à la réalisation de ce travail, et pour ses précieux conseils scientifiques et ses qualités humaines.

J'adresse mes vifs remerciements au Dr Cédric GENNEQUIN, maître de conférences à l'Université du Littoral-Côte d'Opale, pour m'avoir encadrée durant ces trois années ainsi que pour sa sympathie, sa disponibilité, ses nombreux conseils et idées techniques et scientifiques.

Mes remerciements vont également au Pr Roland Habchi, de l'Université Libanaise, pour les travaux et les discussions scientifiques et fructueuses en MEB-EDX et Raman.

Je remercie également Pr Mouïïn HAMZE, Pr Madona LABAKI et Mr Patrick GELIN d'avoir accepté de juger ce travail. Je souhaite également exprimer ma plus sincère gratitude à Pr Dominique COURCOT, Directeur de l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) (EA. 4492) et l'ensemble du personnel de l'UCEIV et plus particulièrement aux personnes que j'ai fréquemment sollicitées dans le cadre de mon travail, Pr Antoine ABOUKAÏS, Pr Stéphane SIFFERT, Dr Frédéric LEDOUX, Dr Christophe POUPIN, Dr Lucette TIDAHY, Dr Renaud COUSIN et Dr Elena ZHILINSKAYA

Je veux remercier particulièrement mes amis Doris HOMSY EI MURR, Jihane ABOU-RACHED, Mira SKAF, Mireille BORGIE, Rabih MAAMARY, Rania ZGHEIB, Raya MRAD et Sara HANY pour leur aide et leur

soutien moral. Je les remercie également pour leur amitié infinie et pour toute la chaleur et le réconfort moral qu'ils m'ont offerts et qui étaient toujours là dans les moments les plus durs.

Je veux bien sûr remercier du fond du cœur ma famille : Charbel, Laudy, Marwan, Johnny et Melissa Nawfal, qui m'a toujours supportée, encouragée et reconfortée durant les moments difficiles. Merci pour le soutien psychologique et émotionnel que vous m'avez apporté. Je remercie aussi la famille de mon mari pour leur soutien et leur encouragement continu.

Pour finir, je remercie chaleureusement et affectueusement mon adorable petite famille qui était ma source de motivation et de courage : Mon amour Chadi, ma princesse Caren et mon prince attendu Carl. Votre grand amour m'a permis de confronter toutes les difficultés et de dépasser les moments durs. Grâce à Dieu et à vous, j'ai réalisé mon but.

Table des matières

Liste des figures	5
Liste des tableaux.....	8
INTRODUCTION GENERALE.....	9
1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	14
1.1 Le biogaz	15
1.2 Aspect énergétique de l'hydrogène.....	17
1.3 Le vaporeformage du méthane	18
1.4 Reformage à sec du méthane	19
1.5 Étude thermodynamique.....	21
1.6 Catalyseurs de vaporeformage du méthane	24
1.6.1 Catalyseurs à base de nickel	24
1.6.2 Catalyseurs à base de ruthénium.....	26
1.7 Le mécanisme réactionnel de vaporeformage du méthane.....	27
1.8 Catalyseurs du reformage à sec du méthane	29
1.8.1 Effet du support	29
1.8.2 Catalyseurs à base de métaux de transition (Ni, Co...)	29
1.8.3 Catalyseurs à base de Ru.....	31
1.9 Mécanismes réactionnels du reformage à sec du méthane.....	31
1.10 Les avantages de l'utilisation des supports structurés dans les réactions de reformage du méthane.....	32
1.11 Les hydrotalcites ou argiles anioniques	32
1.11.1 Structure	32
1.11.2 Propriétés et applications des hydrotalcites.....	35
1.12 Modes de désactivation des catalyseurs hétérogènes.....	37
1.12.1 Empoisonnement.....	38

1.12.2	Formation de dépôts carbonés à la surface du catalyseur	39
1.12.3	Processus thermique et frittage	40
1.12.4	Pertes par volatilisation	41
1.13	Les différentes formes de carbone et de coke	41
1.14	Conclusion.....	43
2	SYNTHESE DES OXYDES Ni-Mg-Al ET TESTS CATALYTIQUES	45
2.1	Synthèse des oxydes mixtes $Ni_xMg_{6-x}Al_2O_9$ par voie hydrotalcite.....	46
2.2	Tests catalytiques.....	47
2.2.1	Description du montage.....	48
2.2.2	Les formules de calcul.....	50
2.2.3	Vaporeformage du méthane.....	53
2.2.4	Reformage à sec et reformage combiné du méthane	72
2.3	Conclusion.....	79
3	CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES OXYDES Ni-Mg-Al	82
3.1	Caractérisations physico-chimiques des échantillons avant test catalytique	83
3.1.1	Analyses Thermiques Différentielle (ATD) et Gravimétrie (ATG)	83
3.1.2	Diffraction des Rayons X (DRX)	86
3.1.3	Spectrométrie Raman	92
3.1.4	Spectroscopie Infrarouge.....	94
3.1.5	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à l'analyse Spectrométrie à Dispersion d'Énergie (EDX)	98
3.1.6	Composition élémentaire mesurée par PIXE et RBS.....	101
3.1.7	Réduction en Température Programmée (RTP).	104
3.1.8	Mesure de la surface spécifique par la méthode BET.....	108
3.1.9	Etude par porosimétrie	110
3.1.10	La Désorption à Température Programmée DTP-CO ₂	112
3.2	Caractérisation des solides $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ 800 après tests catalytiques	114
3.2.1	Diffraction des rayons X (DRX) des solides calcinés après tests catalytiques.....	114
3.2.2	Analyses par Oxydation en Température Programmée (OTP).....	115
3.2.3	Analyses thermiques différentielles et gravimétriques des échantillons $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ 800 après tests catalytiques	117

3.2.4	Étude par résonance paramagnétique électronique (RPE) du comportement des catalyseurs	120
3.2.5	Composition élémentaire mesurée par PIXE et RBS.....	123
3.2.6	Conclusion.....	124
4	CARACTERISATIONS ET TESTS CATALYTIQUES DES SOLIDES IMPRÉGNÉS PAR LE RUTHENIUM.....	126
4.1	Imprégnation du ruthénium sur les oxydes.....	127
4.2	Test de vaporeformage.....	128
4.2.1	Résultats des tests de vaporeformage sur les catalyseurs imprégnés Ru/Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 800	128
4.2.2	Comparaison des performances catalytiques entre les catalyseurs Ru/Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 800 et les oxydes Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 correspondants	131
4.2.3	Comparaison entre un catalyseur du laboratoire et un catalyseur industriel.....	137
4.3	Reformage à sec et reformage combiné sur les catalyseurs Ru/Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 800	139
4.4	Caractérisations physico-chimiques des échantillons Ru/Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 800	142
4.4.1	Spectroscopie infrarouge des solides Ru/Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 800	142
4.4.2	Diffraction des Rayons X (DRX) sur les solides calcinés Ru/Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 800	143
4.4.3	Etude par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	145
4.4.4	Composition élémentaire mesurée par PIXE et RBS des échantillons Ru/Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 800	146
4.4.5	Réduction en température programmée des solides Ru/Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 800.....	147
4.4.6	Mesure de la surface spécifique des solides Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 et Ru/Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 800	151
4.4.7	Etude porosimétrique des solides Ru/Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 800.....	152
4.4.8	Diffraction des Rayons X (DRX) des solides imprégnés par le ruthénium après test catalytique	154
4.4.9	Composition élémentaire mesurée par PIXE et RBS.....	155
4.4.10	Analyses par Oxydation en Température Programmée (OTP).....	156
4.4.11	Analyses thermogravimétriques des échantillons Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800 et Ru/Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800 800 après test catalytique.....	157
4.4.12	Analyse thermogravimétrique couplée à une micro chromatographie phase gaz et à une spectrométrie de masse sur le catalyseur Ru/Mg ₆ Al ₂ 800 800 après test catalytique.....	159
4.5	Conclusion.....	161
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	163

RESUME..... 167
ABSTRACT..... 168

Liste des figures

Figure 1. Constantes d'équilibre de la réaction de reformage du méthane et les réactions secondaires en fonction de la température (52).	24
Figure 2. Représentation de la structure des composés de type hydrotalcite.	34
Figure 3. Schéma des applications possibles des hydrotalcites (12).	37
Figure 4. Formation, transformation du carbone sur le nickel, a et s font respectivement référence aux états adsorbé et solide (129).	41
Figure 5. Formation et transformation du coke sur le nickel, a, g et s font respectivement référence aux états adsorbé, gazeux et solide. Les réactions en phase gazeuse ne sont pas considérées (129). ..	42
Figure 6. Illustration schématique d'une structure possible d'une monocouche de graphites.	43
Figure 7. Montage du test catalytique de reformage du méthane.	48
Figure 8. Conversion de CH ₄ en fonction de la température, sans réduction et avec réduction préalable au test de vaporeformage du méthane, sur les oxydes Ni ₆ Al ₂ O ₉ , Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ O ₉ et Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ O ₉	54
Figure 9. Conversion de CH ₄ en fonction de la température sur les oxydes Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 avec 0 ≤ x ≤ 6 dans le test de vaporeformage du méthane.	56
Figure 10. Evolution en fonction de la température a) du rapport H ₂ /CO, b) de la sélectivité en CO, S _{CO} et c) de la sélectivité en CO ₂ , S _{CO2} sur les oxydes Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 (1 ≤ x ≤ 6) lors du vaporeformage du méthane.	58
Figure 11. Bilan C (%) en fonction de la température de réaction pour les différents oxydes Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 (1 ≤ x ≤ 6).	60
Figure 12. L'effet des valeurs de VSHG sur la conversion du méthane en fonction de la température sur l'oxyde Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800.	61
Figure 13. L'évolution de a) S _{CO} et b) H ₂ /CO pour l'oxyde Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 en fonction des différentes vitesses VSHG étudiées.	62
Figure 14. Comparaison des conversions du méthane en fonction de la température, obtenus sur Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800, à différentes valeurs du rapport R = H ₂ O/CH ₄	64
Figure 15. Evolution du rapport molaire H ₂ /CO en fonction de la température de réaction sur l'oxyde Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 à différentes valeurs du rapport H ₂ O/CH ₄	65
Figure 16. Evolution en fonction de la température : a) de la conversion de CH ₄ et b) du rapport H ₂ /CO sur Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800 pris sous deux différentes formes : pastilles et poudre.	67
Figure 17. Evolution de la conversion de CH ₄ en fonction de la température, pour le catalyseur Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 durant 15 cycles successifs.	69
Figure 18. Conversion de CH ₄ pour Ni(50%)/Al ₂ O ₃ et Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 en fonction de la température.	70
Figure 19. Evolution du rapport H ₂ /CO et du bilan C pour Ni(50%)/Al ₂ O ₃ et Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 en fonction de la température.	71
Figure 20. Evolution de la conversion de CH ₄ en fonction de la température de réaction en vaporeformage, reformage à sec et reformage combiné sur : a) Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800 et b) Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800.	77

Figure 21. Valeurs de H ₂ /CO en vaporeformage, reformage à sec et reformage combiné sur : a) Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800 et b) Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800.....	78
Figure 22. Courbes de : a) l'analyse thermique différentielle (ATD) et b) de pertes de masse (TG) sous flux d'air des solides Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ HT (0 ≤ x ≤ 6).	84
Figure 23. Diffractogrammes de rayons X des solides Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ HT, où 0 ≤ x ≤ 6.....	88
Figure 24. Diffractogrammes de rayons X des oxydes Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 (0 ≤ x ≤ 6).	90
Figure 25. Spectres Raman des échantillons Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ HT avec (0 ≤ x ≤ 6).	92
Figure 26. Spectres Raman des échantillons Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 (0 ≤ x ≤ 6).....	94
Figure 27. Spectres IR des échantillons Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ HT (0 ≤ x ≤ 6).	96
Figure 28. Spectres IR des solides Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 (0 ≤ x ≤ 6).	97
Figure 29. Clichés MEB des solides : a) Ni ₆ Al ₂ 800, b) Ni ₅ MgAl ₂ 800, c) Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800, d) Ni ₃ Mg ₃ Al ₃ 800, e) Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800, f) NiMg ₅ Al ₂ 800 et g) Mg ₆ Al ₂ 800.....	100
Figure 30. Profils RTP des oxydes Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 (0 ≤ x ≤ 6).....	106
Figure 31. Aires spécifiques (m ² .g ⁻¹) des échantillons Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ (0 ≤ x ≤ 6) avant et après calcination à 800 °C.....	109
Figure 32. Isothermes d'adsorption - désorption de N ₂ et la distribution des pores pour les solides Ni ₆ Al ₂ 800, Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800, Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 et Mg ₆ Al ₂ 800.	111
Figure 33. Profils DTP-CO ₂ des oxydes Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 (0 ≤ x ≤ 6).	113
Figure 34. Diffractogrammes de rayons X des échantillons Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 (0 ≤ x ≤ 6) après tests catalytiques.	114
Figure 35. Profils OTP des échantillons Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 (1 ≤ x ≤ 6) après test de vaporeformage du méthane.	116
Figure 36. Courbes de pertes de masse (TG) et des signaux ATD en fonction de la température des échantillons Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 (1 ≤ x ≤ 6) après tests catalytiques de vaporeformage.	120
Figure 37. Spectre RPE enregistré à la température de l'azote liquide (-196 °C) pour le catalyseur Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 après test de vaporeformage du méthane à 800 °C.	122
Figure 38. Conversion du méthane en fonction de la température de réaction pour les différents oxydes imprégnés par le ruthénium.....	129
Figure 39. Evolution du rapport H ₂ /CO en fonction de la température de réaction pour les différents oxydes imprégnés par le ruthénium.....	130
Figure 40. Comparaison de la conversion de CH ₄ dans le vaporeformage pour a) Ni ₆ Al ₂ 800 et Ru/Ni ₆ Al ₂ 800 800, b) Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800 et Ru/Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800 800, c) Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 et Ru/Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 800 et d) Mg ₆ Al ₂ 800 et Ru/Mg ₆ Al ₂ 800 800.....	133
Figure 41. Evolution du rapport atomique H ₂ /CO en fonction de la température pour les systèmes Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 et Ru/Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 800 dans le vaporeformage du méthane.....	135
Figure 42. Evolution du bilan C en fonction de la température pour les systèmes Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 et Ru/Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 800 dans le vaporeformage du méthane.	136
Figure 43. Comparaison de la conversion de CH ₄ en vaporeformage du méthane entre le catalyseur industriel Ru(5%)/Al ₂ O ₃ et le catalyseur du laboratoire Ru/Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 800.....	137
Figure 44. Evolution du rapport H ₂ /CO et du bilan C avec la température pour le catalyseur industriel Ru(5%)/Al ₂ O ₃ et le catalyseur du laboratoire Ru/Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 800.	138

Figure 45. Conversion de CH ₄ dans a) le reformage à sec et b) le reformage combiné pour les échantillons Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800 et Ru/Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800 800.....	139
Figure 46. Evolution de a) la conversion de CH ₄ et b) du rapport H ₂ /CO dans le vaporeformage, reformage à sec et reformage combiné sur Ru/Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800 800.	141
Figure 47. Spectres IR des solides Ru/Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 800.	143
Figure 48. Diffractogrammes de rayons X des solides Ru/Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 800.	144
Figure 49. Clichés MEB des solides : a) Ni ₆ Al ₂ 800, b) Ru/Ni ₆ Al ₂ 800 800, c) Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 et d) Ru/Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 800.	146
Figure 50. Profils RTP des catalyseurs Ru/Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 800.....	149
Figure 51. Aires spécifiques (m ² /g) de Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 et de Ru/ Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 800.....	152
Figure 52. Isothermes d'adsorption - désorption de N ₂ et la distribution des pores pour les solides Ru/Ni ₆ Al ₂ 800 800, Ru/Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800 800 et Ru/Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 800.	153
Figure 53. Diffractogrammes de rayons X des échantillons Ru/Ni _x Mg _{6-x} Al ₂ 800 800 (x = 2 et 4) après tests catalytiques en vaporeformage du méthane.	154
Figure 54. Profil OTP de l'échantillon Ru/Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 800 après test de vaporeformage du méthane.	157
Figure 55. Courbes de pertes de masse en fonction de la température des échantillons Ru/Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800 800 et Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800 après tests catalytiques en vaporeformage du méthane.....	158
Figure 56 : Analyse thermique du catalyseur Ru/Mg ₆ Al ₂ 800 800 après test du reformage à sec	160
Figure 57 : Suivi par spectrométrie de masse du CO ₂ formé lors de l'oxydation du carbone déposé sur le catalyseur Ru/Mg ₆ Al ₂ 800 800 après test du reformage à sec.....	160

Liste des tableaux

Tableau 1. Ensemble des réactions dans le vaporeformage et le reformage à sec du méthane.	23
Tableau 2. Comparaison de l'activité catalytique en reformage à sec du méthane des différents oxydes $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ 800 ($0 \leq x \leq 6$) étudiés.	72
Tableau 3. Comparaison de l'activité catalytique en reformage à sec du méthane sur $Ni_2Mg_4Al_2$ 800 pour différents rapports $R = CO_2/CH_4$	75
Tableau 4. Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques de la perte de masse des échantillons $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ HT.	86
Tableau 5. Paramètres de maille "a" et "c" des solides $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ HT ($0 \leq x \leq 6$).	89
Tableau 6. Paramètres de maille de la structure cubique à faces centrées des solides calcinés à 800 °C.	91
Tableau 7. Taille moyenne des particules trouvée par MEB pour les différents oxydes $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ 800 ($0 \leq x \leq 6$).	100
Tableau 8. Rapports atomiques théoriques et expérimentaux obtenus par EDX pour les différents oxydes $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ 800 ($0 \leq x \leq 6$).	101
Tableau 9. Pourcentages atomiques élémentaires des échantillons $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ séchés et calcinés à 800 °C, avec $x = 0, 2, 3, 4$ et 6	103
Tableau 10. Formules chimiques et rapports atomiques expérimentaux obtenus par PIXE-RBS pour les différents oxydes.	104
Tableau 11. Comparaison entre les quantités de H_2 théoriques et expérimentales consommées pour les oxydes $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ 800 ($0 \leq x \leq 6$).	107
Tableau 12. Comparaison entre la consommation d'oxygène théorique et expérimentale des échantillons calcinés après test de vaporeformage.	117
Tableau 13. Pourcentages atomiques élémentaires et pertes de masse des échantillons $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ 800 après tests catalytiques, avec $x = 1, 2, 4$ et 6	123
Tableau 14. Pourcentages atomiques élémentaires et formules chimiques des échantillons $Ru/Ni_xMg_{6-x}Al_2$ 800 ($x = 0, 2, 4$ et 6).	147
Tableau 15 : Quantification expérimentale de la quantité d'hydrogène consommée par les solides sans et avec ruthénium.	150
Tableau 16. Pourcentages atomiques élémentaires des échantillons $Ru/Ni_4Mg_2Al_2$ 800 et $Ni_4Mg_2Al_2$ 800 après tests catalytiques en vaporeformage du méthane, et les pourcentages des pertes de masse dues à l'oxydation de carbone.	155

INTRODUCTION GENERALE

Une attention croissante est de nos jours accordée aux problèmes de réchauffement climatique liés à l'augmentation de la pollution atmosphérique et à l'épuisement des réserves de combustibles fossiles qui sont des sources d'énergie très importantes. Les combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz) contribuent de manière déterminante au réchauffement de la planète par l'augmentation de l'effet de serre causé par le rejet massif de CO₂. En outre, les experts estiment que les réserves de combustibles tels que le pétrole ne dureront que 40 à 50 ans (1). De plus, la demande en énergie mondiale est croissante et très largement dépendante des sources d'énergie fossile. Il est admis qu'une part significative de la progression de cette demande sur le court et moyen terme concernera le secteur des transports, notamment en provenance des pays émergents.

Pour cela, la recherche d'autres sources d'énergie, comme les énergies renouvelables qui sont des énergies inépuisables devient urgente. Ainsi, le gouvernement libanais s'est engagé, à ce que d'ici 2020, 12% de ses sources d'énergie électrique proviennent des énergies renouvelables (2).

Parmi les vecteurs d'énergie d'avenir, figure l'hydrogène qui continue à séduire les scientifiques et les industriels. L'hydrogène peut être produit à partir de combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon), à partir de l'eau par électrolyse, photo électrolyse ou dissociation thermochimique. Actuellement, les hydrocarbures avec la prédominance du gaz naturel assurent plus de 90 % de la fabrication de l'hydrogène. De nombreuses recherches sont donc menées pour produire de l'hydrogène à partir du reformage du méthane (3). Le CH₄ provient dans ce cas de la fermentation des déchets agricoles et organiques qui sont considérés comme source renouvelable puisque le rejet de déchets est continu (4).

Le développement de l'utilisation d'hydrogène comme carburant du XXI^e siècle est devenu indispensable. Il peut être employé comme carburant dans un moteur à combustion ou pour produire de l'électricité grâce à une pile à combustible. Les applications actuelles de ces piles couvrent plusieurs domaines tels que la téléphonie mobile, les ordinateurs portables, les moteurs automobiles, les applications domestiques, etc... La pile à combustible est connue depuis longtemps et a fait l'objet de plusieurs études (5)(6). Cette technologie apportera des avancées considérables grâce à son impact environnemental négligeable comparé à celui de l'énergie fossile (7).

Ainsi, ces dernières années, une grande attention est accordée au reformage à la vapeur (vaporeformage) ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) et au reformage à sec ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) du méthane comme une solution aboutissant à la réduction des gaz à effet de serre dans l'atmosphère et comme un moyen important pour augmenter la production d'hydrogène et la production du gaz de synthèse (8)(9) qui seront utilisés comme carburants.

Du fait des contraintes très évolutives en matière d'environnement et de la nécessaire diversification des sources d'énergie, les réactions d'activation catalytique du méthane par la vapeur d'eau ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) ou d'activation catalytique du biogaz ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) en gaz de synthèse (mélange de H_2 et de CO) sont aujourd'hui des objectifs industriels hautement stratégiques (10)(11). En effet, le reformage à sec du méthane et le vaporeformage sont deux réactions endothermiques. Afin d'être réalisables dans des domaines de température et de pression pas trop élevés ($T < 1000\text{ °C}$, $P < 5\text{ bars}$), ces réactions sont effectuées en présence d'un catalyseur.

Le problème majeur associé aux réactions de reformage du biogaz est le dépôt rapide de carbone sur le système catalytique. Ce produit peut agir comme poison du catalyseur et conduire à une désactivation de celui-ci.

L'objectif principal du présent travail consiste à développer de nouvelles formulations de catalyseurs permettant d'avoir une sélectivité suffisante en produits désirés (H_2) tout en défavorisant la formation du coke, problème majeur lors de ces réactions. L'influence sur l'activité catalytique de la vapeur d'eau dans le mélange gazeux ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) doit également être évaluée.

Pour cela, deux familles de catalyseurs sont actuellement développées : les systèmes à base de métaux nobles (Pt, Pd, Ru...) sont très actifs et sélectifs pour le reformage du méthane et les systèmes à base de métaux de transition (Co, Ni...) qui sont moins coûteux que les métaux nobles et montrent une bonne activité catalytique.

Les propriétés catalytiques dépendent fortement de la méthode de préparation. Ainsi, la préparation par voie hydrotalcite, conduit après calcination, à des températures supérieures à 300 °C , à des oxydes mixtes de métaux, de type spinelle ayant des propriétés intéressantes en catalyse hétérogène (12).

Par ailleurs, le nickel est connu pour sa bonne performance en reformage (13)(14), le magnésium pour sa basicité limitant la formation de coke (15)(16) et l'aluminium pour sa bonne stabilité thermique.

Dans ce travail, des oxydes mixtes de Ni, Mg et Al, calcinés à 800 °C, ont été préparés par voie hydrotalcite. Ces oxydes ont été imprégnés par le ruthénium, puisque des études préliminaires effectuées au laboratoire, avec ce métal, ont révélé des potentialités très intéressantes pour le reformage catalytique du méthane. En outre, ce métal est aussi l'un des meilleurs catalyseurs pour l'oxydation du monoxyde de carbone et des suies (17)(18), il peut remplacer le platine et le rhodium dans les applications industrielles. C'est dans cette perspective qu'une attention particulière est portée à l'utilisation du ruthénium comme phase active dans les réactions de reformage des hydrocarbures légers. Les oxydes obtenus par voie hydrotalcite ont été testés, avant et après introduction du ruthénium, dans les procédés de vaporeformage et du reformage à sec du méthane.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique portant sur le biogaz, l'aspect énergétique de l'hydrogène, les procédés de vaporeformage et reformage à sec du méthane, les hydrotalcites, les différents modes de désactivation des catalyseurs, les oxydes utilisés en reformage et le ruthénium imprégné sur ces oxydes. Le deuxième chapitre décrira la synthèse des oxydes, la mise au point des tests catalytiques, et l'étude de l'activité, de la sélectivité et de la stabilité avec le temps des systèmes catalytiques utilisés dans le vaporeformage et le reformage à sec du méthane. Ensuite, un troisième chapitre sera consacré aux conditions expérimentales et aux résultats des différentes techniques physico-chimiques, appliquées sur les oxydes à tous les stades de leur élaboration (séchés, calcinés et après tests catalytiques), notamment par la Diffraction des Rayons X (DRX), Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique (ATD-ATG), la mesure des aires spécifiques (méthode BET), des analyses spectroscopiques (IR et RPE) et analyse élémentaire par PIXE-RBS... Puis, un quatrième chapitre traitera les tests catalytiques et les caractérisations réalisés sur les oxydes imprégnés par le Ru. Enfin, ce travail se terminera par une conclusion générale regroupant les principaux résultats et proposant des perspectives.

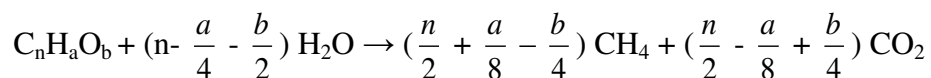
1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre, nous allons définir le biogaz et décrire les processus de sa formation ainsi que l'intérêt de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie. Par la suite, les processus de vaporeformage (ou reformage à la vapeur) et de reformage à sec (ou par le dioxyde de carbone) seront expliqués (mécanismes, thermodynamique..). Un bilan des catalyseurs trouvés en littérature pour les deux processus de reformage est ensuite présenté. Finalement, une description de la structure hydrotalcite (structure de nos solides précurseurs) et des processus de désactivation des catalyseurs sera également effectuée.

1.1 Le biogaz

Le biogaz est le gaz produit par la fermentation de matières organiques animales ou végétales en l'absence d'oxygène. Autrement dit, il est produit par la digestion anaérobie de la biomasse. En effet, le nom « biogaz » regroupe une grande variété de gaz issus de procédés de traitement spécifiques, à partir de déchets organiques divers – industriels, d'origine animale, ménagère, etc.

La production de biogaz est donnée à partir de l'équation classique de BUSWELL (19) :



Ainsi, pour les glucides (formule générique CH₂O), l'équation donne :



En revanche, pour un corps gras :



Le biogaz se caractérise en premier lieu par sa composition chimique et par les caractéristiques physiques qui en découlent. Il contient principalement du méthane (CH₄), qui est un gaz incolore et hautement explosif, et du gaz carbonique (CO₂) (20). La proportion de ces deux gaz dépend de la nature du substrat, et précisément de la proportion carbone, hydrogène, oxygène et azote. En effet, la composition du biogaz ou sa qualité dépend de l'origine de la biomasse de départ et du

temps de digestion de cette biomasse dans un digesteur en milieu anaérobie (21). Un substrat riche en C et H, produit une forte proportion de méthane, jusqu'à 90 %. Un substrat moyennement riche, comme la cellulose, produit un biogaz contenant typiquement 55 % de méthane et 45 % de gaz carbonique.

A côté des constituants majeurs du biogaz, le CH₄ et le CO₂, une quantité infime de l'ordre de 0,1% de sulfure d'hydrogène (H₂S) qui donne "l'odeur d'oeuf pourri" caractéristique émise par le biogaz, est aussi trouvée. Il y a aussi d'autres impuretés comme des siloxanes et des organochlorés comme le chlorure de vinyle, le dichlorométhane, le trichlorométhane, et le tétrachlorométhane qui sont des substances cancérigènes (22). Le biogaz peut contenir aussi d'autres produits générés par la dégradation de la matière organique : composés soufrés (mercaptans), composés azotés (NH₃ et H₂), hydrogène et produits intermédiaires de fermentation (alcools, acides, esters...).

La consommation mondiale de biogaz a connu une progression moyenne de 3,5 % par an entre 1965 et 2000, alors que la demande globale en énergie primaire augmentait en moyenne de 2,4 % par an (23). En effet, il représente aujourd'hui le cinquième de la consommation énergétique mondiale et est considéré comme le combustible fossile du siècle, comme l'était le pétrole au siècle précédent et le charbon il y a deux siècles. Le biogaz pourrait être utilisé comme combustible directement dans les véhicules ou indirectement dans les piles à combustibles. Il est aussi utilisé par d'autres filières industrielles qui le transforment en ammoniac, méthanol, ou diméthyle éther via le gaz de synthèse (H₂/CO) et qui sont opérationnelles depuis des années (24).

Ainsi le biogaz est considéré comme une ressource d'énergie renouvelable. Sa valorisation d'utilisation peut être la combustion directe qui peut contenir suffisamment d'énergie chimique pour l'exploitation d'une turbine à gaz ou moteur à combustion interne, et peut être utilisée pour produire de la chaleur et de l'électricité. D'autre part, le biogaz peut être converti en gaz de synthèse (hydrogène et monoxyde de carbone) lui-même converti en un carburant de synthèse via le procédé Fischer-Tropsch. Les biogaz peuvent être reformés en gaz de synthèse par la réaction de reformage du méthane par CO₂ : $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$. 1 m³ de biogaz contenant 55,5 % de CH₄ et ayant une capacité calorifique (Pouvoir Calorifique Inférieur : PCI)

de 21 MJ/m^3 émet $1,96 \text{ kg}$ de CO_2 (25). Il produit : $2,04 \text{ kWh}$ d'électricité ($7,3 \text{ MJ}$), $2,33 \text{ kWh}$ d'énergie thermique ($8,4 \text{ MJ}$) et des pertes diverses ($5,3 \text{ MJ}$).

1.2 Aspect énergétique de l'hydrogène

L'hydrogène est l'élément le plus abondant sur terre. Il n'est pas disponible à l'état libre dans la nature, il est donc combiné avec d'autres atomes comme dans les molécules d'eau (H_2O) et de méthane (CH_4). Sa production nécessite des molécules contenant des atomes d'hydrogène (gaz naturel, biogaz, eau...) et une source d'énergie (26). La production d'hydrogène à partir de gaz naturel est aujourd'hui privilégiée. 48% de l'hydrogène est produit à partir du gaz naturel alors que 30% de l'hydrogène est produit à partir des hydrocarbures liquides, 18% à partir du charbon et 4% à partir de l'électrolyse. L'hydrogène est un vecteur d'énergie qui doit être produit pour ensuite être stocké, distribué et consommé.

L'hydrogène a de nombreuses qualités pour devenir un vecteur énergétique majeur. Il est très abondant, non polluant, non toxique et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau. L'hydrogène est le plus léger des gaz, il se diffuse très vite dans l'air et présente une propension à fuir. Il est le combustible idéal pour les piles à combustible qui représentent à ce jour le moyen le plus efficace du point de vue rendement énergétique pour convertir de l'énergie chimique en énergie électrique (27)(28) et pour résoudre le problème de réchauffement climatique (29).

L'hydrogène est la molécule qui dispose de la plus grande densité énergétique : 120 MJ/kg d'hydrogène brûlé, soit $2,2$ fois plus que celle du gaz naturel ou encore 1 kg d'hydrogène libère environ trois fois plus d'énergie qu' 1 kg d'essence. Son contenu énergétique en kWh/kg est 5 fois plus important que celui du charbon. En revanche, il a un faible pouvoir énergétique volumique de $10,8 \text{ MJ.m}^{-3}$, comparé au méthanol et au gaz naturel qui ont des pouvoirs énergétiques volumétriques de 16 MJ.m^{-3} et $39,77 \text{ MJ.m}^{-3}$ (6).

L'hydrogène est plus inflammable que le gaz naturel ou les hydrocarbures classiques : sa limite d'inflammabilité est de 4% en volume dans l'air alors qu'elle est de $5,3 \%$ pour le gaz naturel. L'hydrogène a une flamme à peine visible à l'oeil nu, elle est d'une température de $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ dans

l'air. En situation confinée, c'est-à-dire emprisonné avec de l'air dans un volume fermé, l'énergie nécessaire à son explosion est 3,5 fois plus faible que celle du gaz naturel. Toutefois, en situation non confinée, il est moins dangereux que le gaz naturel, contrairement aux idées reçues. Mais son image auprès du public n'est pas bonne et son acceptabilité n'est pas encore acquise.

Au niveau des enjeux environnementaux, l'hydrogène peut jouer un rôle prépondérant dans la protection de l'environnement. En particulier, dans le domaine des transports (pas d'émissions de gaz à effet de serre ni de polluants) (30) et aussi dans l'industrie du pétrole où il peut être utilisé pour enlever le soufre contenu dans les hydrocarbures afin de réduire les émissions d'oxydes de soufre dans l'atmosphère. Ces oxydes peuvent provoquer des problèmes respiratoires chez l'homme. Ils sont non seulement responsables des brouillards de pollution qui se forment au-dessus de certaines agglomérations, mais également des pluies acides qui entraînent la déforestation et l'acidification de l'eau (26).

L'essentiel de l'hydrogène produit aujourd'hui est utilisé comme matière de base dans l'industrie notamment pour la production d'ammoniac et de méthanol.

Le vaporeformage des hydrocarbures, spécialement du méthane, qui est le principal constituant du biogaz, est une méthode fortement utilisée pour produire l'hydrogène (31) (32).

La réaction de reformage à sec du méthane présente l'intérêt de consommer du gaz carbonique, souvent présent dans le biogaz et agent important de l'effet de serre. Cette réaction est l'une des réactions les plus importantes pour convertir le biogaz en hydrogène ou en gaz de synthèse (33)(9).

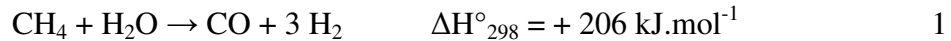
Nous allons par la suite détailler les processus permettant d'obtenir de l'hydrogène à partir du reformage du méthane par la vapeur d'eau également désigné par vaporeformage du méthane et à partir du reformage du biogaz également appelé reformage à sec du méthane, ces deux processus feront l'objet de notre étude.

1.3 Le vaporeformage du méthane

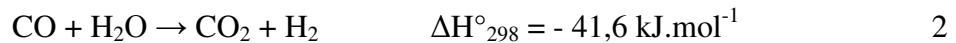
Le reformage à la vapeur ou vaporeformage du méthane est un procédé de production de l'hydrogène basé sur la dissociation de molécule carbonée (méthane) en présence de vapeur d'eau et de chaleur. C'est le procédé qui est aujourd'hui le plus utilisé au niveau industriel. Pour réagir, le gaz doit rencontrer la vapeur à haute température (840 à 950 °C) et moyenne pression (20 à

30 bars). L'utilisation d'un catalyseur approprié pourra en particulier réduire la température et la pression de fonctionnement du procédé. Ce dernier contrôlera les mécanismes réactionnels et jouera donc un rôle dans l'équilibre entre les réactions de vaporeformage (réactions 1 et 2).

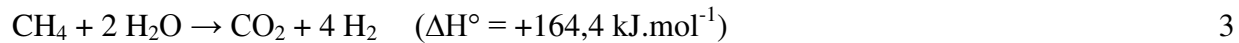
Le méthane réagit avec l'eau selon l'équation suivante :



Le monoxyde de carbone produit dans la réaction réagit aussi avec l'eau selon l'équation suivante :



La combinaison des deux réactions 1 et 2 donne :

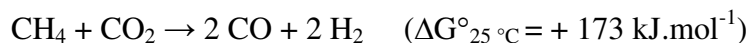


Alors le procédé de vaporeformage se sépare en deux réactions : La première réaction -réaction 1- correspond au vaporeformage proprement dit. Elle est endothermique et se caractérise par un rapport H_2/CO égal à 3 dans les conditions stoechiométriques. Cette réaction produit du monoxyde de carbone et de l'hydrogène. La réaction 2 correspond à la conversion du CO (ou water gas shift reaction WGS). Cette réaction consiste à faire réagir l'eau et le CO pour produire du CO_2 et de H_2 , elle est légèrement exothermique. Globalement, le bilan des deux réactions est endothermique.

La première réaction du reformage donne un gaz riche en CO et en H_2 contenant aussi du CO_2 provenant de la réaction 2. Il faut ensuite éliminer le CO, pour cela un réacteur de Water Gas Shift est utilisé pour traiter les gaz produits (13). L'hydrogène est ainsi purifié par passage à travers d'un absorbeur qui permet l'élimination de tous les constituants autres que l'hydrogène. Notre travail sur le vaporeformage concernera essentiellement la réaction 1.

1.4 Reformage à sec du méthane

La réaction de reformage du méthane par le CO_2 est endothermique ($\Delta H^\circ_{25^\circ\text{C}} = + 247 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Cette réaction est thermodynamiquement favorisée dans le domaine de température au-dessus de 640°C .



Ce procédé trouve son intérêt écologique, car il permet la consommation de deux gaz contribuant à l'effet de serre (CH_4 et CO_2) (34)(35), et contribue à satisfaire les valeurs fixées par le protocole de Kyoto pour la réduction des émissions des gaz à effet de serre et en particulier le CO_2 . Afin de réduire les émissions de CO_2 , un enjeu majeur de la lutte contre le réchauffement climatique, la France s'est engagée, au niveau international, dans le protocole de Kyoto (adopté en 1997) qui prévoit une baisse des émissions de 8 % entre 2008-2012 par rapport au niveau atteint en 1990. D'autre part, au niveau communautaire, la France s'est engagée, dans le cadre de l'adoption du paquet énergie climat, sur une réduction de 14 % entre 2005 et 2020 des émissions de gaz à effet de serre des secteurs non soumis à la directive sur le marché des permis d'émissions de gaz à effet de serre (directive SCEQE) (36).

Sur le plan industriel, cette réaction trouve son intérêt grâce à son rapport H_2/CO obtenu qui est de 1, souhaitable pour la synthèse de Fischer-Tropsch. La synthèse Fischer-Tropsch est la plus prometteuse car elle permet la production d'un biodiesel très pur, compatible avec les moteurs actuels, et ne contenant ni soufre, ni composés aromatiques, contrairement au gazole issu du pétrole. Cette synthèse convertit le gaz de synthèse (mélange H_2/CO) en un mélange d'hydrocarbures de différentes longueurs de chaîne carbonée selon la réaction suivante :



Le gaz de synthèse intervient également dans la fabrication de l'ammoniac, la production du méthanol, de composés oxygénés et d'oléfines

Ainsi, le reformage du méthane au CO_2 génère un gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) utilisable dans des procédés tel que l'hydroformylation ou les réactions de carbonylation (37)(38). De plus le gaz de synthèse, est considéré comme le carburant du futur en termes de développement des piles à combustibles, de centrales électriques et de nouveaux véhicules non polluants.

Actuellement de nombreux travaux de recherche ont abouti à des résultats prometteurs pour l'avenir de cette réaction (39)(40)(41), mais jusqu'à présent, ils n'ont pas atteint le stade industriel.

Grâce à la richesse du biogaz en CH₄ (45 à 65% en volume) et CO₂ (25 à 45% en volume), la réaction de reformage à sec serait l'une des réactions les plus importantes pour convertir le biogaz en hydrogène ou en gaz de synthèse (CO et H₂) (9)(33) qui seront utilisés comme carburants. Les deux réactions de vaporeformage et de reformage à sec du méthane ont les mêmes caractéristiques thermodynamiques, sauf que la formation de carbone dans le reformage à sec est plus importante (42)(43) que dans le vaporeformage à cause d'un rapport H/C plus faible dans la composition du mélange réactionnel. Le carbone formé est généralement sous forme de filaments qui ont une résistance mécanique élevée, par la suite les applications industrielles de ce procédé sont limitées (44).

Une des solutions envisagées pour diminuer la formation de carbone lors du reformage par le dioxyde de carbone est d'ajouter à la charge, composée de CH₄ et de CO₂, soit de l'oxygène soit de la vapeur d'eau (45)(46)(47). Cette réaction, nommée reformage combiné du méthane ($3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 8 \text{ H}_2 + 4 \text{ CO}$), reçoit récemment une grande attention du point de vue environnemental (48).

Une étude faite sur des catalyseurs à base de nickel a montré un grand dépôt de carbone lors du reformage à sec du méthane (49). L'ajout de H₂O et O₂ a presque éliminé la formation du coke et a amélioré l'activité des catalyseurs.

Dans notre travail, nous allons étudier aussi bien le reformage à sec que le reformage combiné du méthane.

1.5 Étude thermodynamique

Dans un système où il existe beaucoup de réactions équilibrées, plusieurs voies permettent la formation des produits et des sous-produits, selon la thermodynamique de l'équilibre réactionnel. Le reformage à sec et le vaporeformage du méthane constituent un exemple de ces systèmes. Ces deux réactions sont fortement endothermiques. Les calculs thermodynamiques montrent que ces réactions, à pression atmosphérique, ne sont pas spontanées en dessous de 630 °C ($\Delta G > 0$). De plus, la molécule de méthane a une grande énergie de dissociation de la liaison C-H, de l'ordre de 435 kJ.mol⁻¹, donc cette liaison est très stable et demande une température élevée pour se

décomposer et atteindre une bonne conversion du méthane dans les réactions de reformage (50). A haute température, là où les réactions de reformage à sec et vaporeformage sont spontanées, plusieurs autres réactions peuvent se produire et avoir un impact significatif sur la réaction de reformage. En général, les réactions de reformage se composent de sept réactions réversibles qui sont montrées dans le tableau 1 : Le vaporeformage et le reformage à sec, qui sont fortement endothermiques (Eq. 1 et 2 respectivement) ; la réaction inverse du gaz à l'eau (Eq. 3) ; une réaction exothermique de méthanation (Eq. 4) ; deux réactions de formation du carbone qui sont la réaction endothermique de craquage du méthane (Eq. 5) et la réaction fortement exothermique de Boudouard (Eq. 6) ; enfin, la réaction de gazéification du carbone (Eq. 7). Les réactions 5, 6 et l'inverse de la réaction 7 causent la formation du carbone, qui peut désactiver et bloquer les sites actifs des catalyseurs. Il faut noter que la réaction de Boudouard est de 3 à 10 fois plus rapide que la réaction de décomposition du méthane (51).

Les enthalpies libres (ΔG) de ces réactions sont également données dans le tableau 1. L'activation du méthane en gaz de synthèse (Eq. 1 et Eq. 2) est fortement endothermique et par conséquent favorable à haute température (630-1000 °C).

Il s'en suit que, les températures élevées de réaction (c-à-d. égales ou supérieures à 630 °C) sont plus favorables pour le déroulement de la réaction principale 1 ou 2 que celle des réactions secondaires (42).

L'équilibre de la réaction de méthanation est favorisé à de plus basses températures (< 630 °C) et à des pressions élevées. La réaction du gaz à l'eau est importante en augmentant le rendement d'hydrogène des procédés de reformage des gaz naturels ou gazéification du carbone. Elle est favorisée à des températures élevées. A partir de H₂O produit par cette réaction (Eq. 3), la réaction du vaporeformage (Eq. 1) se produit. Le méthane peut être décomposé pour produire le carbone et l'hydrogène à une température supérieure à 630 °C (Eq. 5). Cependant, cette réaction, qui est favorisée à basse pression et utile en convertissant le CO₂ en CO au reformage du méthane, est problématique en termes de dépôt de carbone. Conformément à l'équilibre de Boudouard (Eq. 6), le monoxyde de carbone peut se décomposer à une température inférieure à 630 °C. Cette réaction est favorisée à haute pression. La réaction inverse de Boudouard est utile, dans la réaction de reformage à sec, pour enlever le carbone par la gazéification avec du CO₂.

Suite au dépôt de carbone par le craquage du méthane (Eq. 5), la réaction de gazéification (Eq. 7) enlève le carbone en le convertissant en CO et H₂.

Tableau 1. Ensemble des réactions dans le vaporeformage et le reformage à sec du méthane.

N	Réaction	ΔH°_{298}	ΔG°_{298}	Nom de la réaction
		(kJ.mol ⁻¹)	(kJ.mol ⁻¹)	
1	CH ₄ + H ₂ O = 3 H ₂ + CO	+206	+147	Vaporeformage
2	CH ₄ + CO ₂ = 2 CO + 2 H ₂	+247	+170	Reformage à sec
3	CO ₂ + H ₂ = CO + H ₂ O	+41	+25	Inverse du gaz à l'eau
4	CO ₂ + 4 H ₂ = CH ₄ + 2 H ₂ O	-165	-113	Méthanation
5	CH ₄ = C(s) + 2 H ₂	+75	+50	Craquage du méthane
6	2 CO = C(s) + CO ₂	-171	-120	Boudouard
7	C(s) + H ₂ O = CO + H ₂	+131	+90	Gazéification du carbone

La figure 1 montre l'évolution des constantes d'équilibre des réactions qui ont lieu au cours du procédé de reformage du méthane en fonction de la température, ainsi que les réactions secondaires ou parasites qui peuvent se produire.

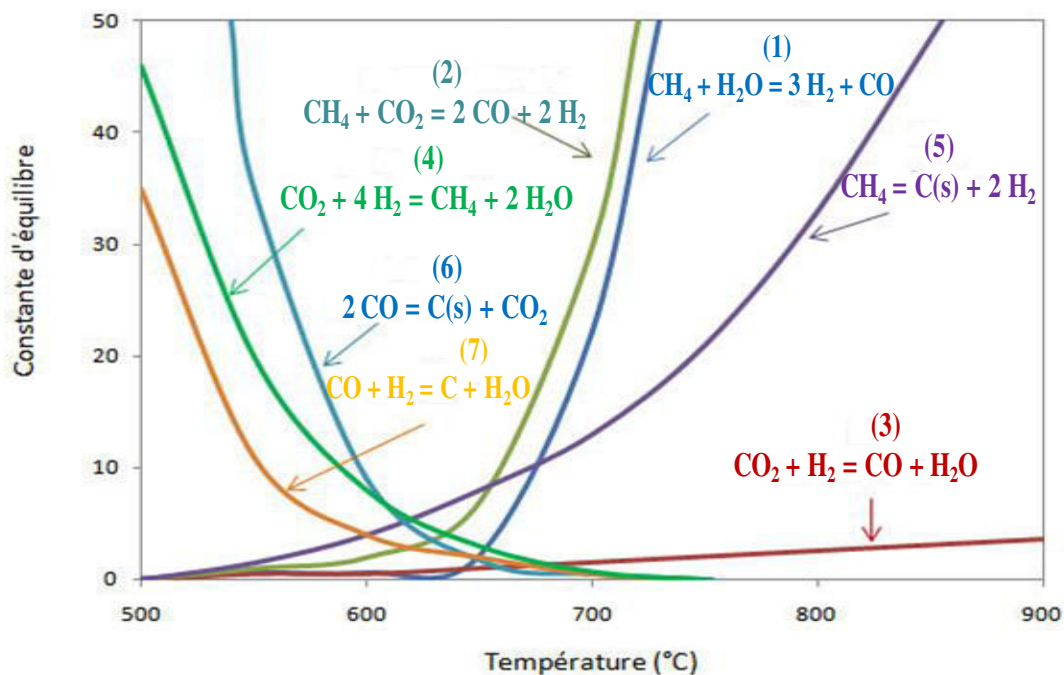


Figure 1. Constantes d'équilibre de la réaction de reformage du méthane et les réactions secondaires en fonction de la température (52).

La figure 1 montre que les réactions de vaporeformage et de reformage à sec du méthane ne sont pas thermodynamiquement possibles à $T < 600$ °C. D'où les tests catalytiques effectués dans ce travail seront menés à partir de 600 °C.

1.6 Catalyseurs de vaporeformage du méthane

Bien que les métaux (Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir) soient actifs pour la réaction de vaporeformage du méthane, les catalyseurs les plus couramment utilisés font intervenir le nickel, dopé d'autres métaux ou oxydes (53).

1.6.1 Catalyseurs à base de nickel

En général, des catalyseurs à base d'oxyde de nickel sont utilisés (13)(14) dans les réactions de reformage du méthane. Le faible coût et la disponibilité du nickel en grande quantité ainsi que la

bonne réactivité des catalyseurs à base de nickel ont poussé les chercheurs à améliorer de plus en plus la performance de ces systèmes en matière de réactivité, de sélectivité et de durée de vie du système dans les conditions réelles. Par exemple, une basicité du système est recherchée afin de limiter le dépôt de coke responsable de la désactivation du catalyseur. L'oxyde de magnésium possédant des propriétés basiques a été utilisé dans ce but (15)(16).

Cai et al. (54) ont étudié les supports Al_2O_3 , $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ imprégnés par le nickel. Le support $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a présenté les meilleurs résultats dans le reformage autotherme, c'est-à-dire en présence d'une petite quantité d'oxygène, du méthane en présence de vapeur d'eau avec une conversion du méthane de 85 % à 750 °C et une très grande stabilité du catalyseur, contrairement aux autres supports.

Zhang et al. (55) ont obtenu, en vaporeformage du méthane à 800 °C, une activité catalytique plus élevée avec une meilleure résistance à la formation d'un dépôt de carbone pour le catalyseur $\text{Ni/NaCeTi}_2\text{O}_6$ que pour les catalyseurs Ni/TiO_2 , $\text{Ni}/(\text{CeO}_2+\text{TiO}_2)$ et Ni/CeO_2 et ont corrélé les meilleures performances catalytiques au caractère basique et à la conduction de l'oxygène du support le plus performant qui permettent d'établir un équilibre entre la décomposition du CH_4 et la gazéification du carbone par l'eau.

Les supports basiques contenant des éléments promoteurs tels que Ca, Mg et K pourraient diminuer l'accumulation du carbone puisqu'ils favorisent la gazéification du carbone par l'eau suite à une augmentation de l'adsorption de l'eau (56).

Des catalyseurs Ni/MgAl ont été préparés en immergeant une hydrotalcite Mg_6Al_2 calcinée dans une solution de Ni(II) . Ainsi, la reconstitution de l'hydrotalcite a eu lieu par « effet mémoire » (voir paragraphe N° 1.11.2) et certains cations Mg^{2+} ont été substitués par des cations Ni^{2+} . Après optimisation des paramètres de synthèse, les catalyseurs ainsi obtenus ont montré une activité élevée (conversion du méthane supérieure à 90 % à 800 °C) et stable en vaporeformage du méthane. Cette bonne activité est due aux particules de Ni hautement dispersées et stables à la surface du catalyseur (57). De plus, les catalyseurs Ni/MgAl ont de meilleures performances catalytiques et une plus longue durée de vie sous flux réactionnel que Ni/MgO et $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ suite à la formation de particules de Ni très dispersées et stables (58)(59). Les catalyseurs oxydes de

Ni, généralement préparés par imprégnation, pourraient présenter une hétérogénéité de la distribution du métal à la surface, menant ainsi à une plus faible dispersion de celui-ci (31).

Park et al. (60) ont préparé des oxydes NiMgAl par voie hydrotalcite et les ont étudiés vis-à-vis de la réaction de vaporeformage du méthane avec un rapport $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ de 1/2,5. Une activité acceptable a été trouvée, puisqu'une conversion du méthane avoisinant les 75-80 % à 650 °C a été trouvée sur la plupart des catalyseurs. L'activité catalytique dans ce cas dépend de la surface spécifique et de la dispersion du nickel.

Des hydrotalcites Ni-Mg-Al ont été préparées en changeant le précurseur de Ni et l'étape de son introduction puis calcinées à 500 °C et étudiées en vaporeformage du méthane en variant le rapport $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ à deux différentes températures 650 °C et 750 °C. Une conversion élevée de méthane avec une forte production d'hydrogène ainsi qu'une stabilité dans le temps ont été obtenues avec une très faible quantité de coke (inférieure à 3 %). Ces performances catalytiques ont été expliquées par la distribution homogène de la phase active due à la structure hydrotalcite de départ (31).

1.6.2 Catalyseurs à base de ruthénium

Des travaux de Trimm et al. (61) ont permis de classer les métaux couramment utilisés dans la littérature selon leur activité en vaporeformage du méthane. Ils trouvent alors par ordre d'activité décroissante :

$\text{Ru} \sim \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Ir} > \text{Pt} \sim \text{Pd} \gg \text{Co} \sim \text{Fe}$

Le ruthénium est largement utilisé dans la réaction de vaporeformage du méthane (62)(63)(64)(65)(66)(67)(68)(69). Les catalyseurs de Ru sont très actifs dans les réactions de vaporeformage sous des conditions de déficience en eau, et une faible quantité de carbone est formée durant la réaction sans aucun changement dans les propriétés mécaniques de ces catalyseurs (62)(70). Ils permettent d'augmenter la conversion et la sélectivité de la production des gaz de synthèse. Il a été également signalé que les catalyseurs de Ru oxydés sur MgO et Al_2O_3 présentent une activité élevée, une grande sélectivité en hydrogène et une très bonne stabilité

(71). La réactivité prononcée des catalyseurs d'oxyde de ruthénium est due à la réductibilité de l'oxyde lui-même (72). Le ruthénium dopé sur Ni/Al₂O₃ et Ni/Mg(Al)O permet de régénérer le Ni métallique par l'hydrogène spillover (63)(73).

L'incorporation de Ru dans la matrice du support favorise sa réduction et sa stabilité au cours de la réaction conduisant à une formation négligeable de dépôts carbonés (74).

Les catalyseurs à base de Ru se sont également révélés être parmi les meilleurs systèmes catalytiques pour la réaction d'oxydation partielle du méthane avec une excellente résistance au coke à température élevée (75)(76).

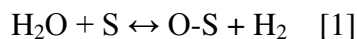
Par ailleurs, l'oxyde de ruthénium (RuO₂) montre une bonne activité catalytique (77), une bonne stabilité thermique et chimique (78) et une forte résistance à la corrosion chimique (79). De même cet oxyde offre une possibilité d'utilisation comme barrière de diffusion (80) et il augmente le pourcentage de conversion du méthane et améliore fortement la sélectivité pour la production de gaz de synthèse.

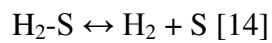
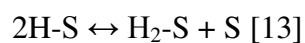
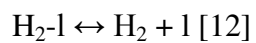
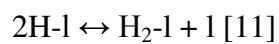
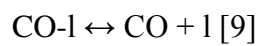
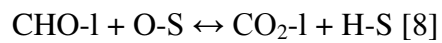
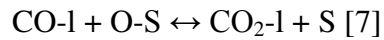
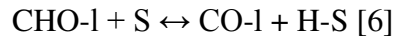
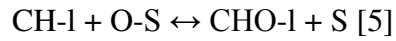
Plusieurs études ont été réalisées au sein de notre équipe sur l'effet de l'addition du ruthénium sur les supports CeO₂ - Al₂O₃, CeO₂ - ZrO₂ et Co_xMg_{6-x}Al₂O₉. Il a été conclu que la présence de ruthénium améliore l'activité catalytique vis-à-vis de la réaction de vaporeformage du méthane (81)(82)(83).

1.7 Le mécanisme réactionnel de vaporeformage du méthane

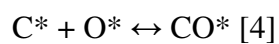
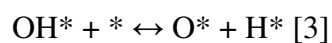
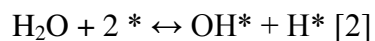
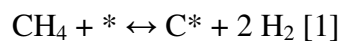
Plusieurs auteurs (84)(85) indiquent que la réaction de vaporeformage du méthane a lieu sur l'interface métal-support, par une réaction entre l'eau adsorbée sur le support et le méthane adsorbé sur le métal. Un mécanisme réactionnel de vaporeformage du méthane en présence des catalyseurs Rh/CeZrO₂ est montré dans le schéma I. La lettre l désigne un site de la phase active et S désigne un site du support (86).

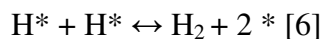
Schéma I. Mécanisme réactionnel de vaporeformage du méthane (86).





Vijay M. Shinde et G. Madras (87) proposent un ensemble d'étapes élémentaires pour le mécanisme réactionnel du vaporeformage du méthane en utilisant comme catalyseur le Ni/TiO₂. Ils utilisent l'expression de Langmuir-Hinshelwood en considérant l'adsorption dissociative de CH₄ comme étape limitante.





Où * représente un site libre de la surface du catalyseur, mais sans distinction entre un site de support et un site de la phase active.

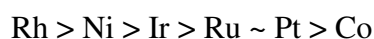
1.8 Catalyseurs du reformage à sec du méthane

De nombreux catalyseurs à base de métaux ont été testés pour la réaction du reformage à sec du méthane, parmi eux les catalyseurs à base nickel, et d'autres métaux de transition (Co, Ag...) et ceux à base de métaux nobles (Rh, Ru, Ir, Pd et Pt) qui ont fait preuve de bonnes performances catalytiques dans la conversion du méthane et la sélectivité en gaz de synthèse (88).

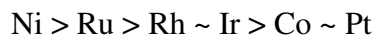
1.8.1 Effet du support

Il est à signaler qu'il n'existe pas de support universel pour tous les métaux et la nature du support influence l'activité des catalyseurs. Ainsi, pour le rhodium, utilisé comme phase active, le classement suivant des supports par activité décroissante a été obtenu $ZrO_2 > Al_2O_3 > TiO_2 > SiO_2 \gg MgO$ (89) et pour le nickel, le classement suivant : $ZrO_2 > CeO_2 > Al_2O_3 > La_2O_3$ (90).

Une étude a été menée par Ferreira-Aparicio et al. (91) sur des catalyseurs à base de métaux nobles (Ru, Rh, Ir et Pt) et de métaux de transition (Fe, Ni, Co) déposés sur l'alumine. Ces auteurs ont abouti au classement suivant selon l'activité obtenue à 723 K :



Quand ces mêmes métaux sont déposés sur la silice, le classement suivant est obtenu :



1.8.2 Catalyseurs à base de métaux de transition (Ni, Co...)

Plusieurs nouveaux catalyseurs à base de Ni avec une longue durée de vie sont étudiés en littérature : par exemple, Ni-MgO en solution solide (92), Ni/pérovskite (93) et Ni/La₂O₃ (94).

Koyama et al. (95) ont étudié les catalyseurs à base d'oxydes de Ni, Co, Fe sur CeO₂ et ont établi l'ordre d'activité et de sélectivité suivant :

Ni > Co >> Fe

La réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone a été étudiée sur des catalyseurs Co/SiO₂ modifiés par différents additifs. L'activité catalytique et la stabilité des catalyseurs dépendent étroitement des additifs MgO, SrO ou BaO. Ainsi, il a été montré que l'ajout d'oxyde alcalino-terreux au catalyseur de référence Co/SiO₂ augmente remarquablement la résistance au coke et contribue donc à la stabilité de ces catalyseurs en accélérant la gazéification du carbone à la surface du catalyseur (96).

Un groupe de composés ternaires NiO-CaO-Al₂O₃, ayant une structure mésoporeuse, a été étudié dans la réaction de reformage à sec du méthane (97). Une bonne activité catalytique accompagnée d'une bonne stabilité ont été trouvées et attribuées aux grandes aires spécifiques, aux volumes poreux élevés ainsi qu'à l'effet de confinement de Ni dans les mésopores empêchant ainsi son agglomération et le stabilisant sous forme de nanoparticules. De plus, le CaO adsorbe le CO₂ empêchant ainsi le dépôt de carbone.

Bhattacharayya et al. (98) ont comparé l'activité d'oxydes mixtes Ni-Mg-Al avec celle de catalyseurs Ni/Al₂O₃ et Ni/MgAl₂O₄ et ont conclu que les catalyseurs préparés par voie hydrotalcite étaient plus actifs et plus stables que ceux préparés par imprégnation.

Perez-Lopez et al. (99) ont étudié l'influence de la composition chimique et du traitement thermique sur la performance catalytique de Ni-Mg-Al, préparés par voie hydrotalcite, dans la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone. Ils ont trouvé que pour un rapport $(\text{Ni}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{Al}^{3+}$ constant, les meilleurs résultats sont obtenus pour un rapport $1 < \text{Ni}/\text{Mg} \leq 5$. La température de calcination avait peu d'effet sur les propriétés catalytiques alors que la température de réduction avant test avait plus d'influence sur ces mêmes propriétés.

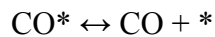
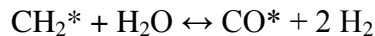
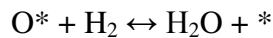
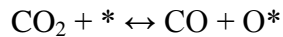
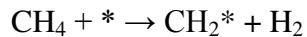
Tsyganok et al. (100) ont préparé des hydrotalcites Ni-Mg-Al en variant le précurseur de Ni et en l'introduisant à différents moments de la synthèse. Une conversion du méthane de 98 % à 800 °C avec une stabilité dans le temps sous flux réactionnel ont été obtenues en reformage à sec du méthane pour ce type de catalyseur. Il est à noter que tous les systèmes catalytiques n'ont pas nécessité une étape d'activation réductrice préliminaire au test catalytique mais un temps d'induction de 0,5 à 1,5 h était nécessaire pour atteindre l'activité maximale.

1.8.3 Catalyseurs à base de Ru

De nombreuses études ont été effectuées dans la réaction à sec du méthane avec le ruthénium. Safariamin et al. ont étudié des catalyseurs à base de Ru supportés sur l'alumine et la cérine (101), ils ont trouvé une amélioration de l'activité catalytique après ajout de Ru, associée à la bonne dispersion des espèces oxydes de ruthénium sur ce support. Alors que, P. Ferreira-Aparicio et al. ont étudié des catalyseurs à base de Ru supportés sur l'alumine et la silice (102), ils ont trouvé que le catalyseur Ru/Al₂O₃ présente une sélectivité élevée pour l'hydrogène et une grande stabilité thermique. Il est à noter que Crisafulli et al. ont montré l'amélioration des performances catalytiques après ajout de ruthénium sur des catalyseurs à base de nickel dans la réaction de reformage du méthane par le CO₂ (103).

1.9 Mécanismes réactionnels du reformage à sec du méthane

Différents schémas réactionnels ont été proposés pour la réaction de reformage du méthane par le CO₂. Le mécanisme réactionnel, proposé par Bodrov et al. en 1967 (104), comporte les étapes suivantes :



Où * correspond à un site d'adsorption

- La première étape constitue l'étape cinétiquement déterminante de la réaction, elle correspond à l'adsorption déshydrogénante de CH₄ sur des sites actifs avec formation d'espèces CH₂ adsorbé et H₂ gazeux.

- La deuxième et la troisième étape conduisent à la formation de H₂O suivant la réaction de conversion inverse du gaz à l'eau (WGS-inverse) où une espèce oxygène adsorbée, issue de l'adsorption dissociative de CO₂, se combine à H₂ gazeux pour donner une molécule de H₂O.
- Les deux dernières étapes correspondent à la réaction de surface des espèces CH₂ avec H₂O et à la désorption des produits.

1.10 Les avantages de l'utilisation des supports structurés dans les réactions de reformage du méthane

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.
- L'espèce active est en interaction forte avec la structure, donc moins mobile qu'à la surface d'un support classique.
- La structure sert de réservoir à l'espèce active qui peut s'activer progressivement par une réduction in situ conduisant à l'obtention de sites métalliques bien dispersés. Cette bonne dispersion est le résultat de fortes interactions existant entre les différents éléments de la structure. Ces propriétés devraient donc permettre de limiter la formation de gros agrégats de l'espèce active et par conséquent de diminuer la formation de coke.

De nombreuses structures ont été testées pour la réaction de reformage du méthane. Parmi elles, la structure hydrotalcite - ou hydroxydes doubles lamellaires - a fait preuve de bonnes performances catalytiques dans la conversion du méthane.

1.11 Les hydrotalcites ou argiles anioniques

1.11.1 Structure

Les matériaux de type hydrotalcites ou hydroxydes doubles lamellaires HDLs présentent la formule générale suivante : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}.mH_2O$, où M est un cation divalent ou trivalent, A^{n-} est l'anion en interfeuille et x varie entre 0,2 et 0,33 (105). Ces matériaux appartiennent à une large classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique avec une forte capacité à l'insertion d'anions.

La première formule de l'hydrotalcite naturelle fut proposée en 1915. C'est la première formule à mettre clairement en évidence l'importance de la présence d'ions carbonates dans la structure : $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4 H_2O$ (12).

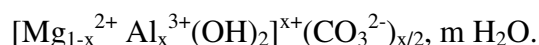
Les argiles anioniques ont une structure similaire à celle de la brucite $Mg(OH)_2$. Chaque ion Mg^{2+} est entouré octaédriquement par six ions OH^- , les octaèdres étant liés par des arêtes communes pour former des feuillets à l'infini.

Lorsque quelques ions Mg^{2+} sont remplacés par des cations ayant une plus grande charge mais un rayon ionique similaire, les feuillets de type brucite deviennent chargés positivement (figure 2). Cette charge positive est compensée par des anions ($A^{n-} = CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-}, [Fe(CN)_6]^{3-} \dots$) qui se répartissent de manière aléatoire dans le domaine interlamellaire, assurant ainsi la neutralité électrique de l'ensemble. Dans ce domaine interlamellaire se trouve également des molécules d'eau (12)(106).

Les molécules d'eau se trouvent en interfeuille, dans les sites qui ne sont pas occupés par les anions. Généralement, la quantité d'eau peut être déterminée par des mesures thermogravimétriques de perte de masse (107).

Les structures des hydrotalcites peuvent exister pour des valeurs de $x = \frac{M(III)}{M(II)+M(III)}$ comprises entre 0,1 et 0,5. Cependant les hydrotalcites pures sont seulement obtenues pour $0,2 \leq x \leq 0,4$. Pour des valeurs de x en dehors de cet intervalle des hydroxydes purs ou d'autres composés avec différentes structures sont obtenus (108)(12).

L'argile anionique la plus couramment utilisée et synthétisée est la suivante :



Mais, la formation d'hydrotalcites contenant d'autres cations, et/ou anions est possible (12).

En effet, tous les cations divalents et trivalents ayant un rayon ionique similaire à celui des ions Mg^{2+} peuvent s'adapter dans les sites octaédriques des feuillets et former des argiles anioniques, comme Ni^{2+} , Co^{2+} ... (12).

L'anion qui présente la meilleure stabilité et la plus grande affinité d'occupation des interfeuillets est le carbonate.

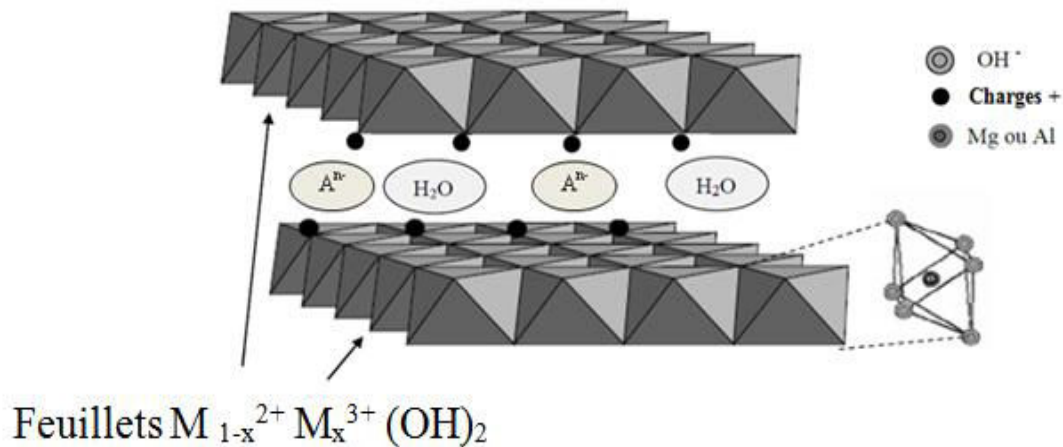


Figure 2. Représentation de la structure des composés de type hydroxalcite.

La seule limite sur la nature de l'anion qui pourrait remplacer l'ion carbonate est qu'il ne doit pas former de complexes avec les cations présents. La synthèse de composés de type hydroxalcite avec des anions différents des carbonates est cependant difficile à cause de la contamination de la solution aqueuse par le dioxyde de carbone présent dans l'air et à cause de l'instabilité des anions dans la gamme de pH utilisée pour la synthèse (12). Le nombre, la taille, l'orientation et la force des liaisons entre les anions et les groupes hydroxyles des feuillets déterminent l'épaisseur de l'interfeuille (109).

La calcination des hydroxydes doubles lamellaires conduit à la formation d'oxydes mixtes par déshydratation ainsi que par déshydroxylation des hydroxydes et décomposition des anions de compensation. Du fait de la structure des hydroxydes, les oxydes obtenus possèdent des propriétés très intéressantes en vue de leurs utilisations en catalyse.

1.11.2 Propriétés et applications des hydrotalcites

Les applications pratiques des argiles anioniques sont multiples (Figure 3). Les hydrotalcites sont utilisées telles qu'elles sont ou après calcination.

- 1) Les hydrotalcites présentent une grande capacité d'échange anionique reliée à la structure lamellaire, permettant ainsi l'échange des anions originaux avec ceux présents dans la solution aqueuse (12).
- 2) Les hydrotalcites sont stables contre le frittage, fournissant ainsi une grande dispersion des métaux. De plus, elles présentent un faible coût (12).
- 3) Ces composés présentent d'autres applications telles que le piégeage d'halogénures (12) et la purification des eaux contenant des anions polluants, organiques et inorganiques (110).

Les propriétés les plus intéressantes des oxydes obtenus après calcination des hydrotalcites sont les suivantes (12) :

- 1) Aire spécifique élevée. En effet, suite à la calcination, les anions carbonates quittent la structure sous forme de CO_2 conduisant à la formation d'une structure mésoporeuse avec une grande surface spécifique (111).
- 2) Propriétés basiques. En effet, la présence des sites acides ou basiques sur les solides jouent un rôle important dans les réactions catalytiques. En effet, les propriétés basiques dépendent de la composition, par exemple, les hydrotalcites Zn/Al, Zn/Cr ou Ni/Al sont moins basiques que l'hydrotalcite Mg/Al (105).
- 3) Formation de mélanges d'oxydes homogènes avec de très petites tailles de cristallites et de grandes surfaces spécifiques, stables aux traitements thermiques, qui après réduction forment de petits cristallites métalliques thermiquement stables.

4) Effet mémoire qui permet la reconstruction, pour des conditions douces, de la structure hydrotalcite de départ lorsque le produit issu du traitement thermique est mis en contact avec des solutions aqueuses contenant divers anions. En effet, les HDLs ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. Il s'agit alors de « l'effet mémoire » des HDLs. Les oxydes issus de la calcination des HDLs remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO₂, se recombinent pour former une nouvelle phase HDLs. Cette propriété dépend de la température de calcination. Ainsi, plus la température augmente, la reconstruction devient plus difficile (112). Les argiles anioniques contenant des métaux de transition sont plus difficiles à reconstruire que celles contenant des cations ayant des configurations d⁰ ou d¹⁰, probablement à cause de la stabilité des phases spinelles formées due à la stabilisation du champ cristallin.

Suite à ces propriétés, les hydrotalcites, telles qu'elles ou calcinées ont trouvé de nombreuses applications dans le domaine de la catalyse hétérogène. Elles présentent un grand intérêt en catalyse en tant qu'échangeurs d'anions (113)(114) ou comme supports de catalyseurs ou bien grâce à leurs propriétés basiques pour effectuer, par exemple, des réactions de condensation aldolique (115)(116), de synthèse du méthanol (117), de déshydrogénation de l'isopropanol (118) et d'hydrogénation des alcènes (119).

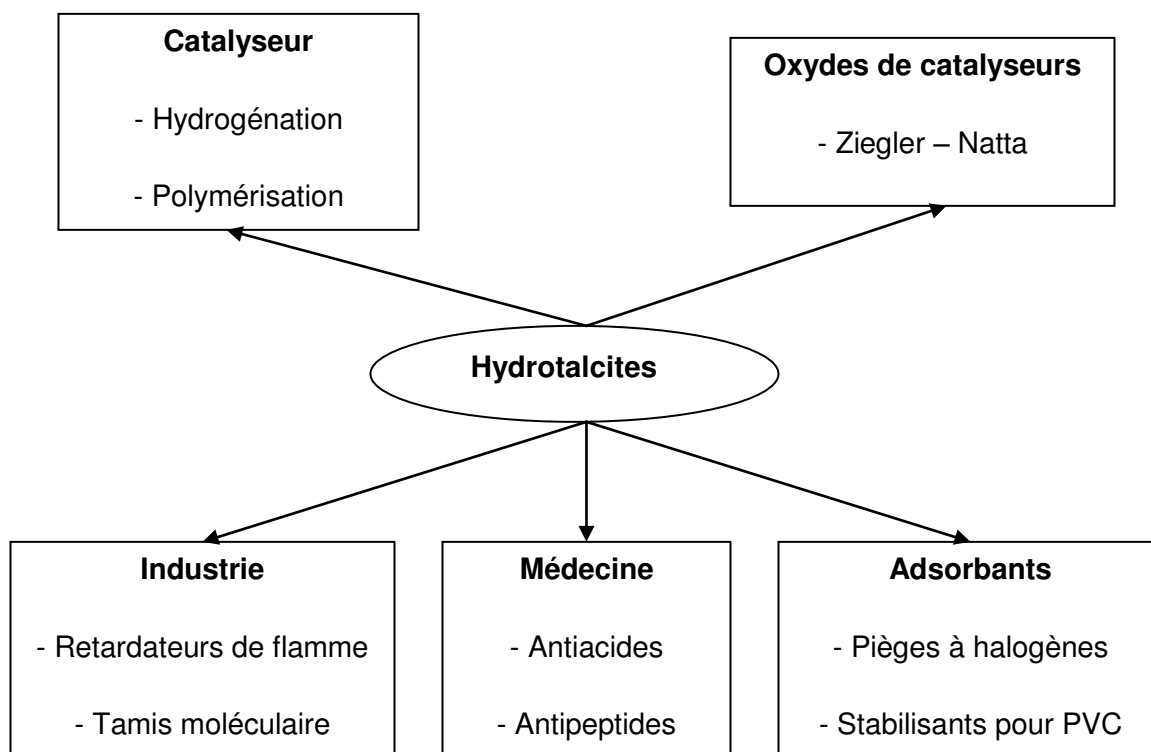


Figure 3. Schéma des applications possibles des hydrotalcites (12).

Les activités catalytiques dépendent essentiellement de la nature et du rapport M^{2+}/M^{3+} , des différents cations constituant le réseau, de la nature des anions de compensation et de la température d'activation (120) .

L'utilisation de catalyseurs préparés par voie hydrotalcite dans les réactions de vaporeformage et de reformage à sec du méthane a été déjà traitée dans les paragraphes 1.6 et 1.8.

1.12 Modes de désactivation des catalyseurs hétérogènes

Les catalyseurs ont des durées de vie limitées. Certains perdent leur activité après quelques minutes, d'autres durent parfois plusieurs années. La diminution de l'activité catalytique

s'accompagne souvent d'une dégradation de la sélectivité du processus. Ces deux phénomènes engendrent une perte de productivité et un accroissement des coûts liés aux consommations de matières premières et aux opérations de séparation des produits de réaction. Le maintien d'une activité et d'une sélectivité catalytiques sur une période aussi longue que possible est donc d'une importance économique majeure pour l'industrie. Des efforts importants sont donc entrepris pour éviter la désactivation des catalyseurs ou, à défaut, pour développer des procédures de régénération.

Les mécanismes de désactivation les plus importants sont au nombre de quatre :

- L'empoisonnement des catalyseurs.
- La formation de dépôts carbonés sur la surface des catalyseurs qui rend les sites actifs inaccessibles et modifie la texture poreuse du solide (121)(122).
- Les processus thermiques et le frittage des particules ou agglomération qui conduisent à une perte de surface active (86)(123).
- Les pertes de catalyseurs par évaporation des principes actifs (formation de carbonyles volatils de métaux, par exemple).

1.12.1 Empoisonnement

L'empoisonnement est la perte d'activité due à la chimisorption sur les sites actifs des impuretés présentes dans le flux d'alimentation (124). Certaines substances se chimisorbent très fortement à la surface des catalyseurs, bloquant ainsi les sites actifs en empêchant l'adsorption des réactifs. Il suffit, dès lors, de faibles quantités de poisons pour inhiber complètement l'activité catalytique. L'empoisonnement des catalyseurs peut être évité en adsorbant sélectivement les poisons avant que le flux de réactifs n'atteigne le catalyseur, par exemple l'utilisation de ZnO pour éliminer les composés soufrés dans le reformage du gaz naturel (125). Il est également possible de piéger les poisons sur le catalyseur lui-même par incorporation de promoteurs. Par exemple : Ni dopé par

du chromite de cuivre qui réagit sélectivement avec les composés soufrés pour donner des sulfures.

1.12.2 Formation de dépôts carbonés à la surface du catalyseur

Le principal inconvénient du reformage du méthane est le risque d'une formation importante de résidus carbonés, nommés coke ou carbone à la surface du catalyseur. Lorsque ceux-ci se déposent dans les pores du support, l'activité et la sélectivité du catalyseur peuvent être affectées à cause des limitations du transfert de matière dans la porosité voire d'obstruction complète des pores donnant accès aux sites actifs.

Dans certains cas, une distinction est faite entre le carbone et le coke. Généralement, le carbone désigne le produit de la disproportionation de CO (réaction de Boudouard), favorisé à faible température et à haute pression, ce type de carbone se vaporise à haute température. Alors que le coke (espèce carbonée hydrogénée) est défini comme étant le produit de la réaction de décomposition du méthane ou de la condensation des hydrocarbures à la surface des catalyseurs (125), favorisé à haute température et à faible pression. Toutefois, les formes de coke peuvent aller des hydrocarbures à masse moléculaire élevée à des carbones tels que le graphite. Sa structure dépend des conditions dans lesquelles il a été formé et a vieilli.

Le résidu carboné formé contribue d'une part à modifier la quantité de sites actifs et d'autre part à masquer une proportion de ceux-ci. Il en résulte une chute rapide de l'activité du catalyseur.

La formation du coke est sensible à la structure du métal. Il a été montré que plus la taille de la particule est grande plus la vitesse de déposition du coke est importante (99)(126). Par ailleurs, il faut noter que l'interaction entre le métal et le support est le facteur déterminant de la vitesse d'agglomération des particules métalliques. En effet, plus l'interaction entre le support et le métal est grande, moins les particules seront mobiles et moins elles donnent du coke (127).

De plus, la déposition de carbone est favorisée par les supports acides (128).

L'inhibition du dépôt de carbone sans coût supplémentaire et sans perte des performances du catalyseur constitue un défi majeur pour le reformage du méthane (14).

Le phénomène de cokéfaction peut être ralenti en diminuant l'acidité du catalyseur par addition de promoteurs ou en jouant sur les conditions opératoires. L'augmentation de la pression d'hydrogène dans les procédés d'hydrotraitement peut, dans une certaine mesure, conduire à l'élimination du coke par hydrogénation et hydrogénolyse de ce dernier. En général, le catalyseur est périodiquement réactivé par combustion contrôlée du coke.

1.12.3 Processus thermique et frittage

Les effets thermiques affectent souvent la structure cristallographique des catalyseurs. En effet, dans beaucoup de cas, les sites actifs du catalyseur et le support lui-même sont des phases métastables et des évolutions vers des phases plus stables s'opèrent suite aux élévations de température. Ces changements de phases, qui conduisent à des modifications des densités d'atomes de surface, peuvent conduire à des changements, généralement des diminutions, de l'activité ou de la sélectivité catalytique.

Le phénomène de frittage est bien connu en métallurgie et dans le domaine des céramiques. Il correspond à une croissance des particules, qui s'accompagne d'une disparition des plus petites au profit des plus grandes. Pour les catalyseurs, ce phénomène s'observe à des températures basses en raison de la faible taille, et donc de la mobilité élevée, des particules, de la nature poreuse du support et de la réactivité de certains gaz.

L'élévation de la température et l'atmosphère en contact avec le catalyseur sont les facteurs les plus importants permettant de favoriser le frittage (125). La vitesse de frittage augmente avec la température et peut être influencée par la nature du support, la présence d'impuretés ou la formation de composés volatils avec les réactifs. Le frittage réduit la surface active et donc l'activité catalytique. Il peut aussi modifier la sélectivité de la réaction lorsque celle-ci est sensible à la structure.

Le phénomène de frittage peut être ralenti en incorporant des additifs qui stabilisent la dispersion des phases actives, par exemple : Ni métallique stabilisé par l'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Il est parfois possible de redisperser des métaux par des traitements adéquats. Le traitement par Cl_2

d'un catalyseur de reformage à base de Pt/Al₂O₃ évite la formation des agglomérats, il conduit à la formation du composé volatil PtCl₂ qui est réadsorbé sur l'alumine et redistribué finement.

1.12.4 Pertes par volatilisation

Ce processus s'observe lorsqu'il y a formation d'un composé volatil au cours de la réaction ou de l'une des autres étapes du procédé. La volatilisation peut être observée avec divers types de composés de métaux et de non-métaux : chlorures (HgCl₂), oxydes (P₂O₅, PtO₂, MoO₃), carbonyles de métaux (Ni(CO)₄).

La solution à ce problème consiste à éviter les conditions de formation de ces composés en jouant sur la température de réaction, les pressions partielles des gaz réactifs ou en ajoutant des promoteurs.

1.13 Les différentes formes de carbone et de coke

Les mécanismes de déposition du carbone et de formation du coke sur des catalyseurs métalliques à base de nickel à partir du monoxyde de carbone et d'hydrocarbures sont illustrés dans les figures 4 et 5.

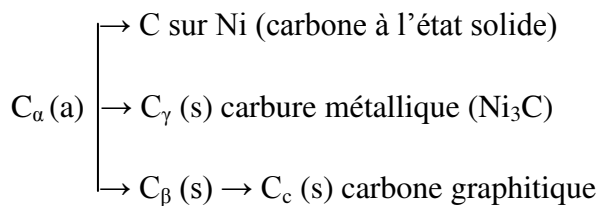


Figure 4. Formation, transformation du carbone sur le nickel, a et s font respectivement référence aux états adsorbé et solide (129).

Hydrocarbure

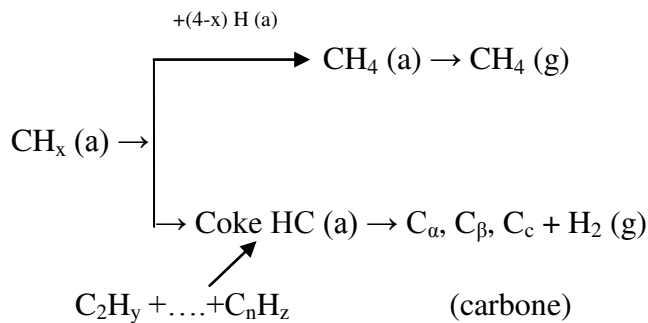
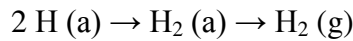
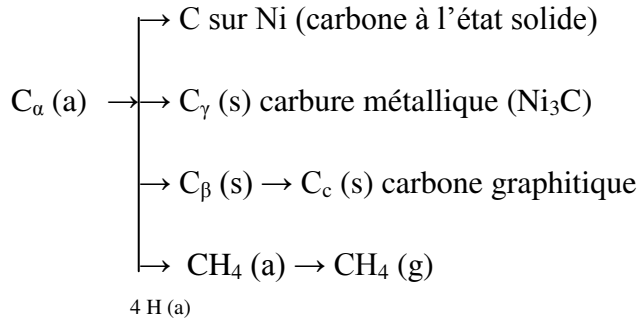
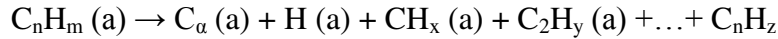


Figure 5. Formation et transformation du coke sur le nickel, a, g et s font respectivement référence aux états adsorbé, gazeux et solide. Les réactions en phase gazeuse ne sont pas considérées (129).

Différents types de carbone et de coke ayant des morphologies et des réactivités différentes sont formés lors de ces réactions. Par exemple, le monoxyde de carbone (CO) est dissocié sur le nickel métallique pour former C_α (forme adsorbée de carbone atomique), C_α peut alors réagir en C_β (film polymérique de carbone). Les formes amorphes de carbone, les plus réactives formées à basse température (c-à-d. C_α et C_β), sont converties au cours du temps et à haute température en formes moins réactives telles que les formes graphitiques (130).

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

encapsulent les surfaces métalliques des catalyseurs de méthanation et de vaporeformage (130). La désactivation des catalyseurs de vaporeformage à haute température (500-900 °C) peut être causée par la précipitation de carbone atomique (carbure) dissous dans les couches superficielles de Ni.

Dans la gamme de température intermédiaire comprise entre 375 °C et 650 °C, des filaments de carbone sont formés. Les filaments sont couramment constitués de plans de graphites plus ou moins désordonnés formant des empilements coniques ou des tubes concentriques (figure 6) (131).

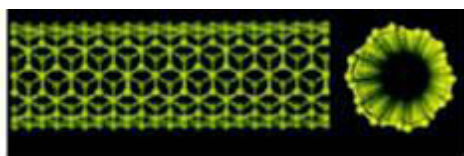


Figure 6. Illustration schématique d'une structure possible d'une monocouche de graphites.

Le diamètre des filaments est déterminé par le diamètre des particules catalytiques à partir desquelles ils croissent (132). Ce type de carbone est observé sur plusieurs catalyseurs comme par exemple, Ni/Olivine (130).

1.14 Conclusion

Le biogaz est une source d'énergie renouvelable, malgré ses effets nocifs sur l'environnement, il devient de plus en plus important dans la production des gaz de synthèse par les réactions de reformage catalytique. L'hydrogène produit par ces réactions peut jouer un rôle prépondérant dans l'approvisionnement de l'énergie propre et la protection de l'environnement. Il peut être employé comme carburant dans un moteur à combustion ou pour produire de l'électricité grâce à une pile à combustible. Ceci nous a menés à étudier dans ce travail la production d'hydrogène à partir du biogaz ou reformage à sec du méthane et du vaporeformage du méthane.

Le vaporeformage présente l'intérêt de former de l'hydrogène alors que le reformage à sec permet de produire des gaz de synthèse. Le dépôt de carbone provient des réactions secondaires ayant

lieu en parallèle avec les réactions de reformage. Sa formation est favorisée par l'acidité du catalyseur (133) et par la grande taille des particules métalliques (49)(99)(126)(134). Les deux réactions de reformage du méthane sont favorisées à températures élevées ($> 630\text{ °C}$) et à moyenne pression. Il est donc impératif de développer des catalyseurs actifs, afin de diminuer la consommation d'énergie nécessaire au processus, et qui favorisent la sélectivité envers la réaction de reformage. D'où l'objet de notre travail est l'élaboration de systèmes catalytiques et l'étude de leurs performances vis-à-vis du reformage du méthane.

Pour améliorer les performances catalytiques et diminuer la quantité de coke sur le catalyseur, différentes conditions doivent être étudiées, telles que les caractéristiques des oxydes, la méthode de préparation et l'introduction des promoteurs (135). Par ailleurs, il s'avère que la structure du catalyseur influence ses performances catalytiques.

Les oxydes préparés par la méthode hydrotalcite se sont avérés être intéressants dans les réactions de reformage catalytique du méthane. Ces propriétés intéressantes nous ont conduit à choisir la synthèse par voie hydrotalcite pour nos catalyseurs.

Les avantages économiques du nickel continuent à favoriser son utilisation. Etant particulièrement sensibles aux problèmes du coke, les catalyseurs à base de nickel nécessitent l'ajout d'autres éléments au niveau du support (CaO , MgO , CeO_2 ,...) (15)(136). Par ailleurs, les oxydes d'aluminium sont connus par leurs stabilités thermiques élevées. Ainsi, nous avons choisi de combiner le nickel, le magnésium et l'aluminium par voie hydrotalcite. Les oxydes obtenus après calcination des hydrotalcites seront imprégnés par du ruthénium, en vue d'une meilleure optimisation des performances catalytiques, puisque le ruthénium imprégné sur différents supports a fait ses preuves dans le reformage catalytique du méthane.

2 SYNTHÈSE DES OXYDES Ni-Mg-Al ET TESTS CATALYTIQUES

Dans ce chapitre, nous allons aborder la synthèse des oxydes mixtes Ni-Mg-Al par voie hydrotalcite ainsi que l'évaluation de leurs performances catalytiques vis-à-vis des réactions du vaporeformage et du reformage à sec du méthane.

2.1 Synthèse des oxydes mixtes $Ni_xMg_{6-x}Al_2O_9$ par voie hydrotalcite

Pour combiner plusieurs métaux, au sein d'une même phase homogène, la coprécipitation à pH constant est généralement utilisée. Dans ce mode de synthèse, la structure du composé formé est directement liée à la valeur du pH fixée (12)(120)(137).

Sept échantillons ayant différentes teneurs en nickel et magnésium ont été synthétisés, par voie hydrotalcite, de telle sorte que le rapport molaire $\frac{Mg^{2+} + Ni^{2+}}{Al^{3+}}$ soit égal à 3.

Les échantillons Ni-Mg-Al(HT) ont été préparés en précipitant les ions en solution aqueuse (100 mL) contenant les quantités appropriées de nitrate d'aluminium (III) nonahydraté $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (FLUKA, pureté 98 %), de magnésium (II) hexahydraté $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (RIEDEL-DE-HAEN, pureté 97 %) et de nickel (II) hexahydraté $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (FLUKA, pureté 98 %) en adéquation avec la formule du produit final désiré, avec une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 1 M (FLUKA, pureté 98 %) et d'hydroxyde de sodium 2 M NaOH (RIEDEL-DE-HAEN). La solution contenant les sels métalliques est ajoutée goutte à goutte à 200 mL d'eau déminéralisée dont le pH est ajusté à 9 par une solution basique de NaOH et Na_2CO_3 et en maintenant une température de 60 °C. Après précipitation, une agitation durant 1 h des solutions à 60 °C a été effectuée. Le mélange a été ensuite placé 18 h dans l'étuve à 60 °C afin de cristalliser lentement la phase hydrotalcite. Ensuite, le mélange a été filtré puis lavé avec de l'eau déminéralisée chaude jusqu'à obtention d'un pH neutre. Ce lavage permet d'éliminer les ions solubles (nitrate, Na^+ , l'excès de OH^- ...). Après avoir été placé 48 h dans l'étuve à 60 °C, le solide obtenu a été broyé pour qu'il devienne sous forme de poudre.

Les solides ainsi préparés sont nommés : Ni_6Al_2 HT, Ni_5MgAl_2 HT, $Ni_4Mg_2Al_2$ HT, $Ni_3Mg_3Al_2$ HT, $Ni_2Mg_4Al_2$ HT, $NiMg_5Al_2$ HT et Mg_6Al_2 HT où les chiffres en indice représentent le rapport

molaire nominal des métaux utilisés. La terminologie HT signifie que les échantillons sont préparés par voie hydrotalcite.

Ces solides ont été ensuite calcinés pendant 4 h à 800 °C, sous un flux d'air sec avec une vitesse de montée en température de 1 °C.min⁻¹. Le choix du palier de calcination à 800 °C a été décidé vu que dans les tests catalytiques une température de 800 °C est atteinte, donc une stabilisation thermique préalable du solide utilisé comme catalyseur est nécessaire à cette température-là. Les solides calcinés à 800 °C sont nommés : Ni₆Al₂ 800, Ni₅MgAl₂ 800, Ni₄Mg₂Al₂ 800, Ni₃Mg₃Al₂ 800, Ni₂Mg₄Al₂ 800, NiMg₅Al₂ 800 et Mg₆Al₂ 800. En effet, ces oxydes ont à 800 °C les formules chimiques générales nominales Ni₆Al₂O₉, Ni₅MgAl₂O₉, Ni₄Mg₂Al₂O₉, Ni₃Mg₃Al₂O₉, Ni₂Mg₄Al₂O₉, NiMg₅Al₂O₉ et Mg₆Al₂O₉.

2.2 Tests catalytiques

L'application de nos catalyseurs pour la réaction de reformage du méthane est réalisée dans le banc catalytique, représenté sur la figure 7. Ce banc est composé de trois parties principales :

- Un système d'introduction et de régulations des réactifs.
- Le réacteur catalytique.
- Un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés.

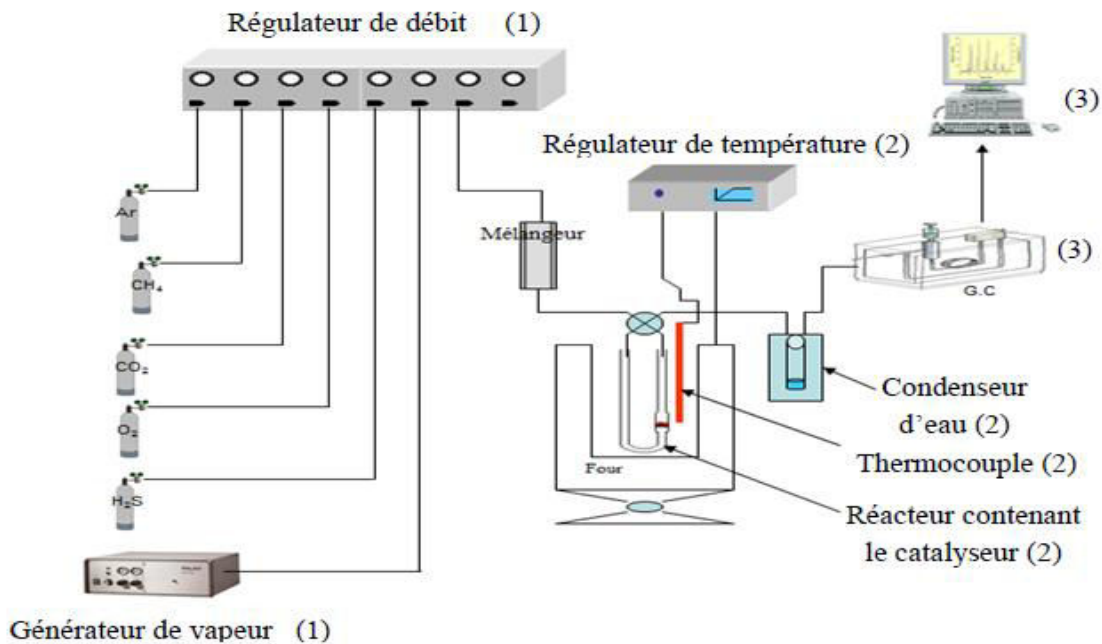


Figure 7. Montage du test catalytique de reformage du méthane.

2.2.1 Description du montage

2.2.1.1 Introduction et régulations des gaz

Les flux des gaz introduits (CH_4 , CO_2 , CO , H_2 et Ar) sont limités grossièrement par les manomètres fixés sur les bouteilles de gaz sous pression, puis régulés précisément à l'aide de débitmètres massiques.

2.2.1.2 Réacteur catalytique

Le réacteur catalytique est un tube en quartz sous forme de U, de 6,6 mm de diamètre interne. Le lit catalytique doit être placé dans la partie linéaire d'une des branches du réacteur en U, à 2 cm du bas du réacteur.

Le réacteur est placé dans un four vertical doté d'un système de régulation de température, relié à un thermocouple placé contre le réacteur au niveau du lit catalytique. Les orifices du four sont bouchés avec de la laine de quartz, afin de limiter les pertes de chaleur et d'assurer une meilleure

régulation de la température. Dans le cas du vaporeformage, les composés gazeux issus des réactions de conversion du méthane (H_2 , CO et CO_2) passent par un condenseur afin d'éliminer la vapeur d'eau.

2.2.1.3 Détection et quantification des produits formés

L'analyse des réactifs CH_4 , CO_2 et des produits de réaction CO et H_2 est réalisée à l'aide d'une micro-chromatographie en phase gazeuse de marque Varian CP-4900 équipée d'un tamis moléculaire permettant la séparation de CH_4 , H_2 et CO utilisant l'argon comme gaz vecteur et d'une colonne de type Poraplot Q (PPQ) permettant de séparer le CO_2 , utilisant l'hélium comme gaz vecteur dans le cas du vaporeformage du méthane. Pour le reformage à sec du méthane, il s'agit d'une colonne COX (1 mètre) et d'une colonne Poraplot Q (10 mètres). Le système de détection consiste en un catharomètre fonctionnant par la mesure de la tension de déséquilibre d'un pont Wheastone. Sa réponse est proportionnelle à la différence de conductibilité thermique entre le flux entrant et le flux en sortie de réacteur. Ainsi pour chaque gaz, la surface du pic chromatographique est proportionnelle à la concentration molaire de ce gaz dans le mélange.

2.2.1.4 Le mode et les conditions opératoires

Le réacteur est alimenté avec un mélange de gaz composé de $CH_4/H_2O/Ar$ dans le cas du vaporeformage et de $CH_4/CO_2/Ar$ dans le cas du reformage à sec, dans les proportions suivantes : 30 % / 15 % / 55 %, 20 % / 20 % / 60 % et 20 % / 30 % / 50 %. Le débit total utilisé est de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les rapports molaires H_2O/CH_4 et CO_2/CH_4 valent 0,5; 1 et 1,5. Quand ce rapport n'est pas mentionné, alors il est pris égal à 1. La masse du catalyseur est de 200 mg et la Vitesse Volumique Horaire (VVH) de $\sim 32000 \text{ h}^{-1}$.

Les tests catalytiques sont réalisés à pression atmosphérique dans un réacteur à lit fixe en quartz.

La gamme de température utilisée est de 600-800 °C pour le vaporeformage du méthane et 700-800 °C pour le reformage à sec du méthane. Ces conditions ont été adoptées dans nos tests, sauf mention contraire.

Pour la réaction de vaporeformage du méthane, une étape d'activation préalable au test a été effectuée dans certains cas. Elle consiste à traiter le catalyseur sous 50 mL/min du mélange réducteur 10 % CH₄/Ar, avec une montée rapide en température de l'ambiante jusqu'à 800 °C. Ce mélange est maintenu 30 minutes à cette température. Un refroidissement jusqu'à 400 °C sous argon a suivi cette étape.

Après l'admission du mélange réactionnel sur le lit catalytique, les analyses par chromatographie en phase gazeuse des effluents de réaction se font toutes les 3 minutes.

2.2.2 Les formules de calcul

Les formules générales, ci-dessous, sont utilisées pour le calcul des conversions des réactifs, des rendements ou sélectivités en produits ainsi que du bilan carbone.

a) Conversion du réactif R (X_R) :

$$X_R = \frac{n_{R \text{ ent}} - n_{R \text{ sort}}}{n_{R \text{ ent}}} \times 100$$

$n_{R \text{ ent}}$ et $n_{R \text{ sort}}$: nombres de moles respectifs du réactif R entrant et sortant du réacteur.

Le réactif R étant CH₄ et de plus CO₂ dans le reformage à sec.

La vitesse spécifique = $\frac{k * F * X_R}{\text{masse du catalyseur} * \text{unit é de temps}}$, où k est la constante de vitesse (qui ne dépend que de la température) et F est le flux de réactif R, qui est maintenu constant au cours d'un test. Alors à une température constante, la vitesse est proportionnelle au taux de conversion. Par la suite, dans notre étude, nous avons présenté l'évolution de la conversion en fonction de la température de réaction à la place de l'évolution de la vitesse.

b) Sélectivité en produits S_P :

$$S_P = \frac{n_{P \text{ formé}} \times a_P}{(n_{R \text{ ent}} - n_{R \text{ sort}}) \times a_R} \times 100$$

$n_{P \text{ formé}}$, $n_{R \text{ ent}}$ et $n_{R \text{ sort}}$: nombres de moles respectifs du réactif P formé, du réactif R entrant et du réactif R sortant.

a_P et a_R : coefficients stœchiométriques de P et R.

Les produits de la réaction étant H_2 , CO et de plus le CO_2 dans le vaporeformage.

c) Bilan carbone BC

$$BC = \frac{n_{(CH_4)\text{sort}} + n_{(CO_2)\text{sort}} + n_{(CO)\text{sort}}}{n_{(CH_4)\text{ent}}} \text{ dans le cas du vaporeformage.}$$

$$BC = \frac{n_{(CH_4)\text{sort}} + n_{(CO_2)\text{sort}} + n_{(CO)\text{sort}}}{n_{(CH_4)\text{ent}} + n_{(CO_2)\text{ent}}} \text{ dans le cas du reformage à sec.}$$

d) Vitesse Spatiale Horaire des Gaz (VSHG)

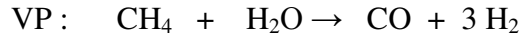
L'activité catalytique est influencée par la vitesse spatiale horaire des gaz (VSHG) (138)(139). Différentes valeurs de VSHG sont utilisées afin de comparer leur influence sur les performances catalytiques.

VSHG ($mL.g^{-1}.h^{-1}$) est le débit des gaz réactifs sur la masse du catalyseur. Il est calculé comme suit :

$$VSHG = \frac{\text{Flux total des gaz réactifs}}{\text{Masse du catalyseur}}$$

e) Conversion théorique du méthane

La conversion théorique du méthane dans la réaction de vaporeformage (VP) est calculée par rapport aux étapes suivantes :



Initial	$n_{0\text{CH}_4}$	$n_{0\text{H}_2\text{O}}$	0	0
Final	$n_{0\text{CH}_4-x}$	$n_{0\text{H}_2\text{O}-x}$	x	3x

Ainsi, le nombre de moles total est :

$$n_t = n_{f\text{CH}_4} + n_{f\text{H}_2\text{O}} + n_{f\text{CO}} + n_{f\text{H}_2} = (n_{0\text{CH}_4} - x) + (n_{0\text{H}_2\text{O}} - x) + x + 3x.$$

où $n_{0\text{CH}_4}$ et $n_{0\text{H}_2\text{O}}$ représentent respectivement le nombre de moles initial de méthane et d'eau, et n_t représente le nombre de moles total. $n_{f\text{CH}_4}$, $n_{f\text{H}_2\text{O}}$, $n_{f\text{CO}}$ et $n_{f\text{H}_2}$ représentent le nombre de moles final de chaque réactif et produit dans la réaction de vaporeformage du méthane.

La constante d'équilibre dans la réaction de VP est :

$$K_{\text{VP}} = \frac{(X_{\text{H}_2}^3 * X_{\text{CO}})}{(X_{\text{CH}_4} * X_{\text{H}_2\text{O}})}$$

où X_{CO} , X_{H_2} , X_{CH_4} et $X_{\text{H}_2\text{O}}$ sont les fractions molaires de chaque réactif et produit dans la réaction de VP, et sont représentées comme suit :

$$X_{\text{CO}} = \frac{n_{f\text{CO}}}{n_t}; X_{\text{H}_2} = \frac{n_{f\text{H}_2}}{n_t}; X_{\text{CH}_4} = \frac{n_{f\text{CH}_4}}{n_t}; X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{f\text{H}_2\text{O}}}{n_t}$$

En remplaçant chaque composé dans la formule K_{VP} , une équation du quatrième degré en x est obtenue.

La valeur de K_{VP} est calculée à chaque température par la formule $K_{\text{VP}} = e^{-\Delta G_T / RT}$

Où : ΔG_T : Energie molaire de Gibbs de la réaction à une température donnée ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : Température (K)

ΔG_T est calculée suivant la formule :

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T$$

Où : ΔH_T : Enthalpie molaire à une température donnée ($J.mol^{-1}$)

ΔS_T : Entropie molaire à une température donnée ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

ΔH_T et ΔS_T des réactifs et des produits sont trouvés dans "CRC Handbook of Physics and Chemistry" à différentes températures.

En calculant les valeurs de K_{VP} à chaque température, et en travaillant à partir d'une mole de CH_4 et d'une quantité d'oxydant (H_2O) respectant les proportions stœchiométriques, x est trouvé.

Ainsi, n_{fCH_4} peut maintenant être calculé, et la conversion théorique est trouvée par la formule suivante :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{(n_{0CH_4} - n_{fCH_4}) * 100}{n_{0CH_4}}$$

2.2.3 Vaporeformage du méthane

2.2.3.1 Introduction

La conversion du méthane en hydrogène par le procédé de vaporeformage est étudiée sur les oxydes mixtes Ni-Mg-Al préparés par voie hydrotalcite, à différentes teneurs en métal, dans le but de définir les catalyseurs les plus performants. L'influence de différents paramètres tels que le prétraitement du catalyseur, la nature de l'oxyde, la vitesse spatiale horaire du gaz (VSHG), le rapport H_2O/CH_4 et la mise en forme du catalyseur est également étudiée. L'ajustement de ces paramètres permet en effet d'améliorer le procédé de vaporeformage du méthane. Des tests de stabilité seront menés sur les catalyseurs présentant les meilleures performances. Enfin, les

résultats catalytiques obtenus par les catalyseurs du laboratoire sont comparés avec ceux obtenus par les catalyseurs industriels.

2.2.3.2 Influence du prétraitement du catalyseur

Une étude a été menée en vue d'observer l'effet du prétraitement sur l'activité catalytique des oxydes. Ce prétraitement consiste à traiter le catalyseur sous 50 mL/min du mélange réducteur 10 % CH₄/Ar, avec une montée rapide en température (de 25 °C/min) de l'ambiante jusqu'à 800 °C (température à laquelle tous les oxydes de nickel sont réduits (140)). Ce mélange est maintenu 30 minutes à cette température. Un refroidissement jusqu'à 400 °C sous argon a suivi cette étape.

La figure 8 montre la conversion du méthane sur certains de nos oxydes étudiés réduits et non réduits avant test catalytique.

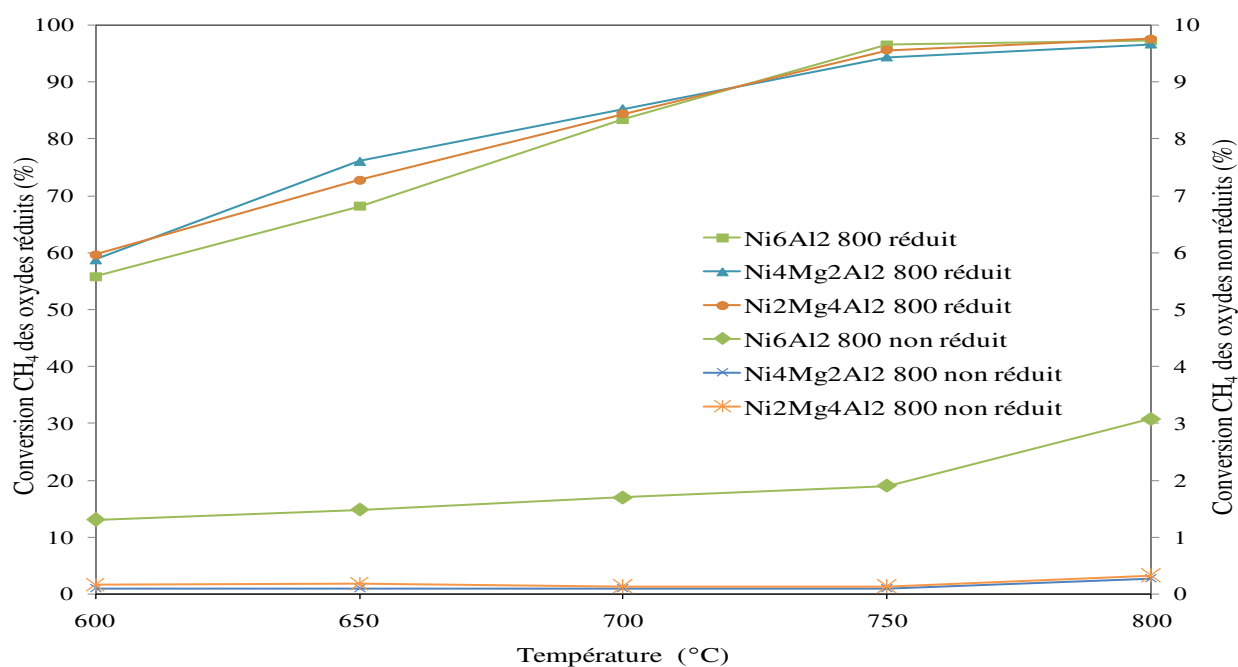


Figure 8. Conversion de CH₄ en fonction de la température, sans réduction et avec réduction préalable au test de vaporeformage du méthane, sur les oxydes Ni₆Al₂O₉, Ni₄Mg₂Al₂O₉ et Ni₂Mg₄Al₂O₉.

Les courbes de conversion sans réduction préalable des oxydes montrent une conversion de CH₄ presque nulle. En revanche, la conversion du méthane est beaucoup plus élevée sur les mêmes oxydes réduits avant test. Donc, une réduction préalable des solides s'avère nécessaire à l'activation des systèmes catalytiques dans les conditions de la réaction de vaporeformage révélant que dans la réaction de vaporeformage du méthane, l'espèce active est le Ni à l'état métallique. En effet, Li et al. (140) ont étudié l'activité catalytique de systèmes NiMgAl préparés par voie hydrotalcite dans la réaction de vaporeformage de l'éthanol. Ils ont particulièrement étudié l'influence de la température de réduction et ont conclu qu'une température de réduction élevée (> 700 °C) permettait de réduire le Ni²⁺ en Ni(0) métallique menant ainsi à une amélioration de l'activité et de la stabilité des systèmes catalytiques étudiés. Ils ont trouvé que la température optimale de réduction est de 800 °C.

L'activation des espèces de nickel après le traitement de réduction, peut s'expliquer par la formation des centres métalliques actifs, qui sont stables et qui ne s'oxydent pas facilement en présence de vapeur.

Vu les résultats obtenus, nous avons réduit, chaque matériau préparé avant d'effectuer le test catalytique de vaporeformage.

2.2.3.3 Influence des teneurs en Ni et Mg

L'objectif de cette étude est d'optimiser les teneurs en Ni et Mg nécessaires dans les oxydes pour mener la réaction de vaporeformage du méthane tout en obtenant une conversion convenable. Pour cette étude, les sept oxydes Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 avec $0 \leq x \leq 6$, ont été testés, où x représente la teneur molaire.

La figure 9 montre l'évolution de la conversion du méthane en fonction de la température de réaction pour les différents oxydes Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 avec $0 \leq x \leq 6$. La conversion en CH₄ augmente sensiblement lorsque la température de la réaction augmente pour tous les oxydes, à l'exception de Mg₆Al₂ 800, qui présente une conversion presque nulle. De plus, il faut noter que tous les oxydes à base de nickel présentent une réactivité catalytique comparable dans le domaine 600 - 800 °C et plus élevée que celle à l'équilibre thermodynamique surtout dans le

domaine 750-800 °C. Les espèces métalliques sont considérées comme étant les phases actives dans la réaction de vaporeformage du méthane (141)(142). La conversion presque nulle de Mg_6Al_2 800 est due à l'absence du nickel dans cet échantillon, étant donné que l'espèce active dans le vaporeformage du méthane des solides $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ 800 est le nickel métallique. Les taux de conversions supérieurs à 90 % à 800 °C, mettent en évidence l'activité catalytique assez importante des oxydes étudiés à base de nickel. L'activité catalytique supérieure à celle de l'équilibre thermodynamique suggère que des réactions secondaires se produisent simultanément avec le vaporeformage du méthane. Ces réactions consomment le CH_4 telles que la réaction de décomposition du méthane ($CH_4 = C(s) + 2H_2$).

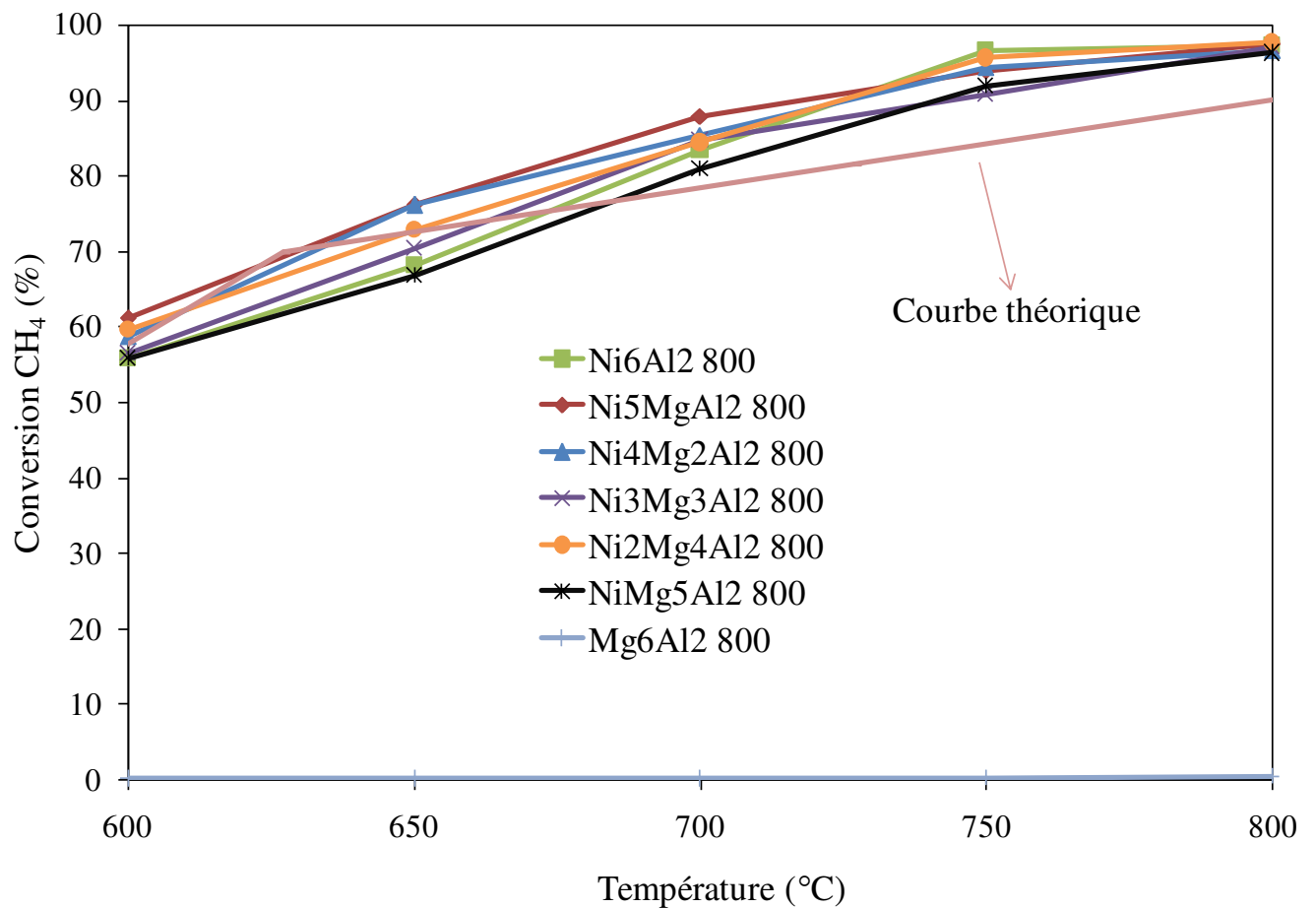
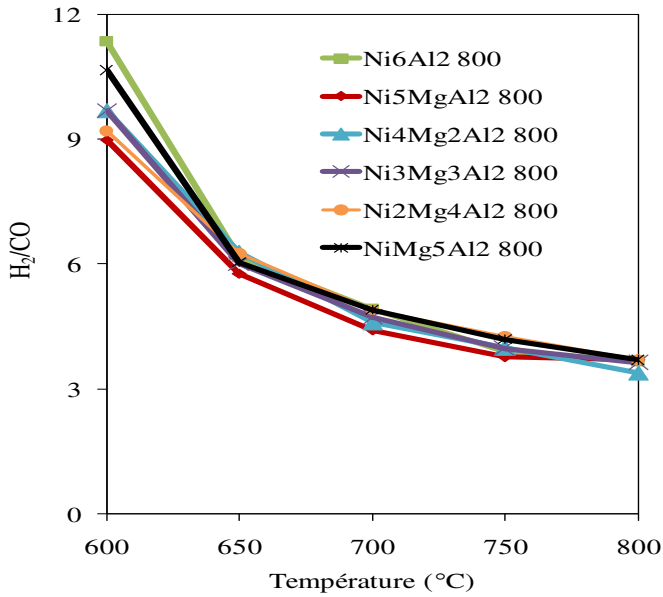


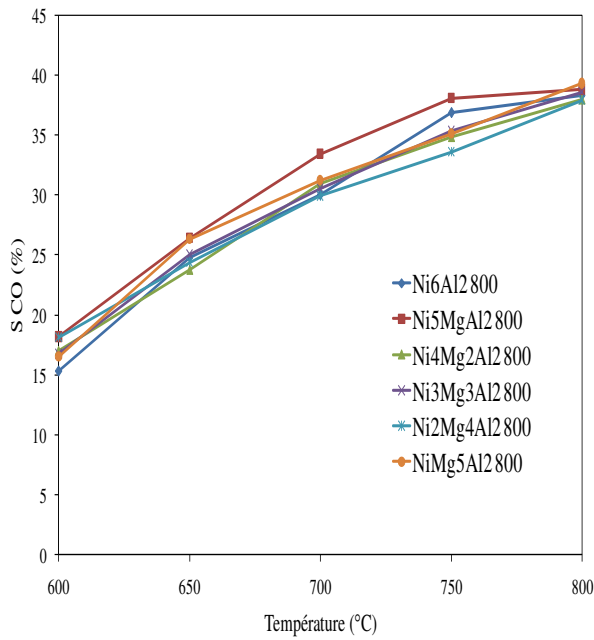
Figure 9. Conversion de CH_4 en fonction de la température sur les oxydes $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ 800 avec $0 \leq x \leq 6$ dans le test de vaporeformage du méthane.

La figure 10 présente l'évolution du rapport H_2/CO et la sélectivité en CO et CO_2 en fonction de la température de réaction pour les catalyseurs préparés. En ce qui concerne le rapport H_2/CO , la figure 10 montre que les courbes d'évolution du rapport H_2/CO en fonction de la température présentent un profil similaire indépendamment de la teneur en nickel. De plus, nous remarquons que les rapports H_2/CO sont supérieurs à ceux de la thermodynamique. Cette différence est d'autant plus marquée à 600 °C qu'à 800 °C . Ainsi, pour une température de 800 °C , la valeur du rapport est voisine de 4 au lieu de 3 comme le prédit la thermodynamique tandis que pour une température de 650 °C , un rapport expérimental égal à 6 est obtenu. L'hydrogène est excédentaire par rapport à la quantité stœchiométrique de la réaction considérée. Cela peut être lié à une formation d'hydrogène supplémentaire par la réaction de décomposition du méthane ou bien à une consommation de CO -éventuellement par la réaction de gaz à l'eau ($CO + H_2O = CO_2 + H_2$)-, qui ont lieu simultanément avec le vaporeformage du CH_4 .

a)



b)



c)

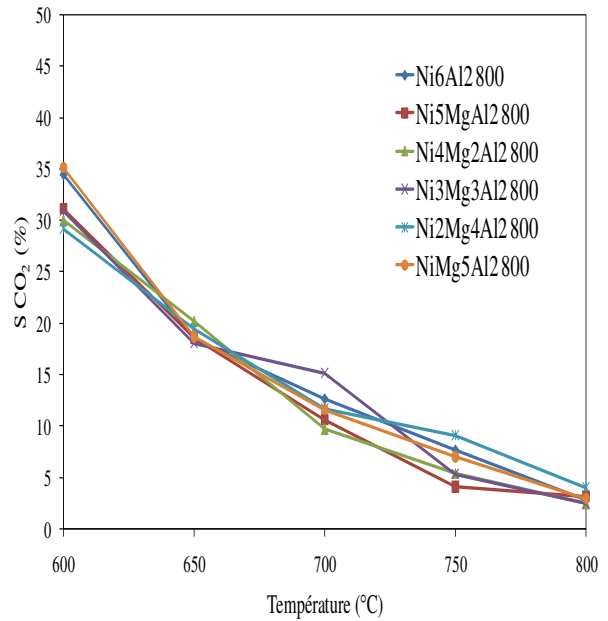


Figure 10. Evolution en fonction de la température a) du rapport H₂/CO, b) de la sélectivité en CO, S_{CO} et c) de la sélectivité en CO₂, S_{CO2} sur les oxydes Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 (1 ≤ x ≤ 6) lors du vaporeformage du méthane.

Les valeurs élevées du rapport H_2/CO , surtout aux températures ≤ 650 °C, peuvent aussi être associées à une formation de carbone sur la surface du catalyseur, conduisant à la consommation de CO par la réaction de Boudouard ($2 CO = C(s) + CO_2$).

Nous remarquons également que la sélectivité en CO augmente graduellement avec la température de réaction. La sélectivité en CO_2 est comparable pour tous les catalyseurs, elle diminue avec l'augmentation de la température. Ainsi, pour une température de 600 °C, la sélectivité en CO_2 est de l'ordre de 30 % puis elle diminue jusqu'à la valeur de 3 % à 800 °C. La formation du dioxyde de carbone indique donc que la réaction de gaz à l'eau a eu lieu parallèlement au vaporeformage du méthane. Cette réaction est d'autant moins favorisée que la température augmente et est à l'origine du rapport molaire H_2/CO élevé obtenu à une température de réaction 600 °C.

Il faut ajouter que le bilan carbone, présenté dans la figure 11, n'est pas bouclé. Un bilan carbone inférieur à 100 % est obtenu quelle que soit la température et ceci pour tous les échantillons. Ce résultat s'explique par les réactions secondaires, citées précédemment, qui se produisent simultanément avec la réaction de vaporeformage produisant un dépôt de carbone.

Il s'avère qu'à des températures de 600 - 650 °C, la réaction de gaz à l'eau ainsi que la réaction de Boudouard, ont lieu en parallèle avec le vaporeformage, augmentant par conséquent le rapport H_2/CO ainsi que la sélectivité en CO_2 . La réaction de Boudouard mène également à un dépôt de carbone d'où un bilan carbone inférieur à 100 %. A des $T \geq 650$ °C, la réaction de vaporeformage est plutôt accompagnée de la réaction de décomposition du méthane, favorable dans ce domaine de température. Cette réaction secondaire serait responsable des valeurs $H_2/CO > 3$ ainsi que du dépôt de C entraînant un bilan carbone inférieur à 100 %.

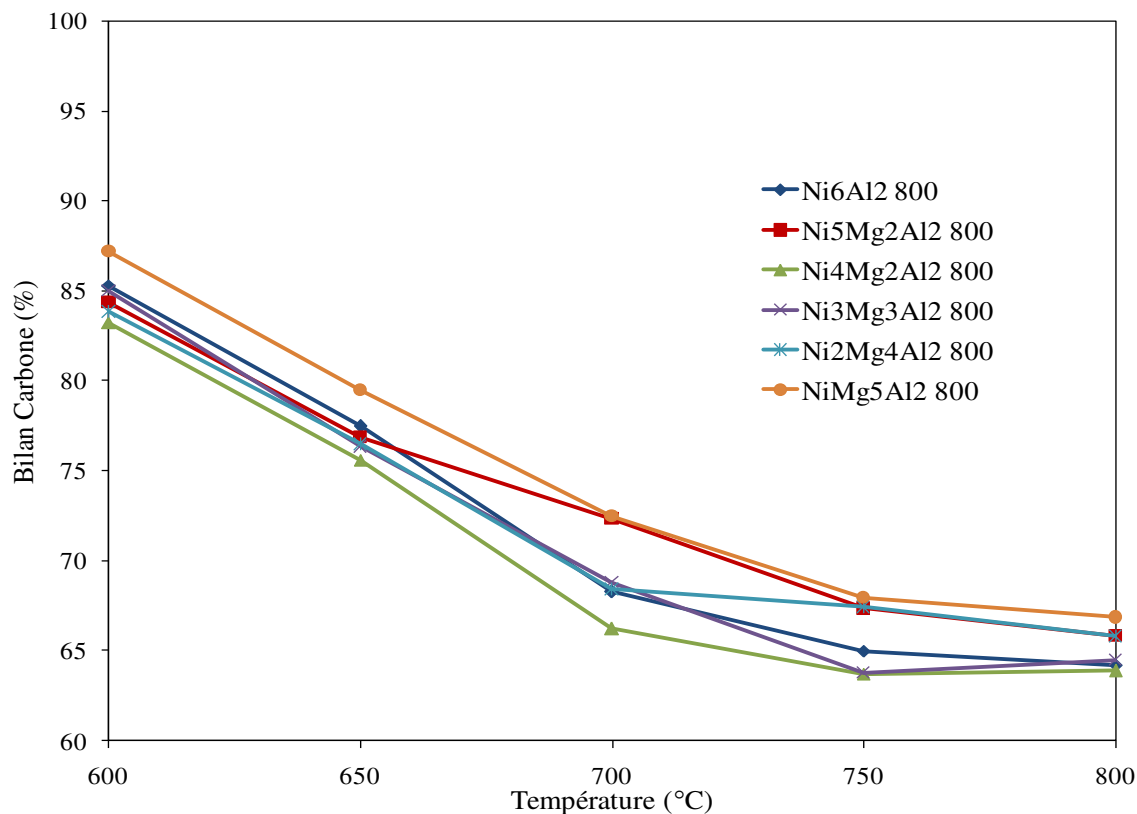


Figure 11. Bilan C (%) en fonction de la température de réaction pour les différents oxydes $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ 800 ($1 \leq x \leq 6$).

Tous les oxydes, à l'exception de Mg_6Al_2 800, présentent des valeurs d'activité, de sélectivité et de résistance au carbone presque similaires. De ce fait, l'oxyde $Ni_2Mg_4Al_2$ 800 sera retenu pour la suite de l'étude, puisqu'il présente une bonne activité catalytique dans les deux tests du vaporeformage (paragraphe 2.2.3.3) et de reformage à sec (paragraphe 2.2.4.2) même avec sa faible teneur en nickel.

2.2.3.4 Influence de la vitesse spatiale horaire du gaz (VSHG)

L'influence de la variation de la vitesse horaire du gaz (VSHG) sur les performances catalytiques de l'oxyde $Ni_2Mg_4Al_2$ 800 est étudiée dans la réaction de vaporeformage du méthane, avec un flux total de gaz de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, pour des masses du catalyseur de 100, 200 et 300 mg.

La figure 12 montre l'évolution de la conversion du CH₄ en fonction de la température pour les différentes valeurs de VSHG de 20000, 30000 et 60000 mL.g⁻¹.h⁻¹.

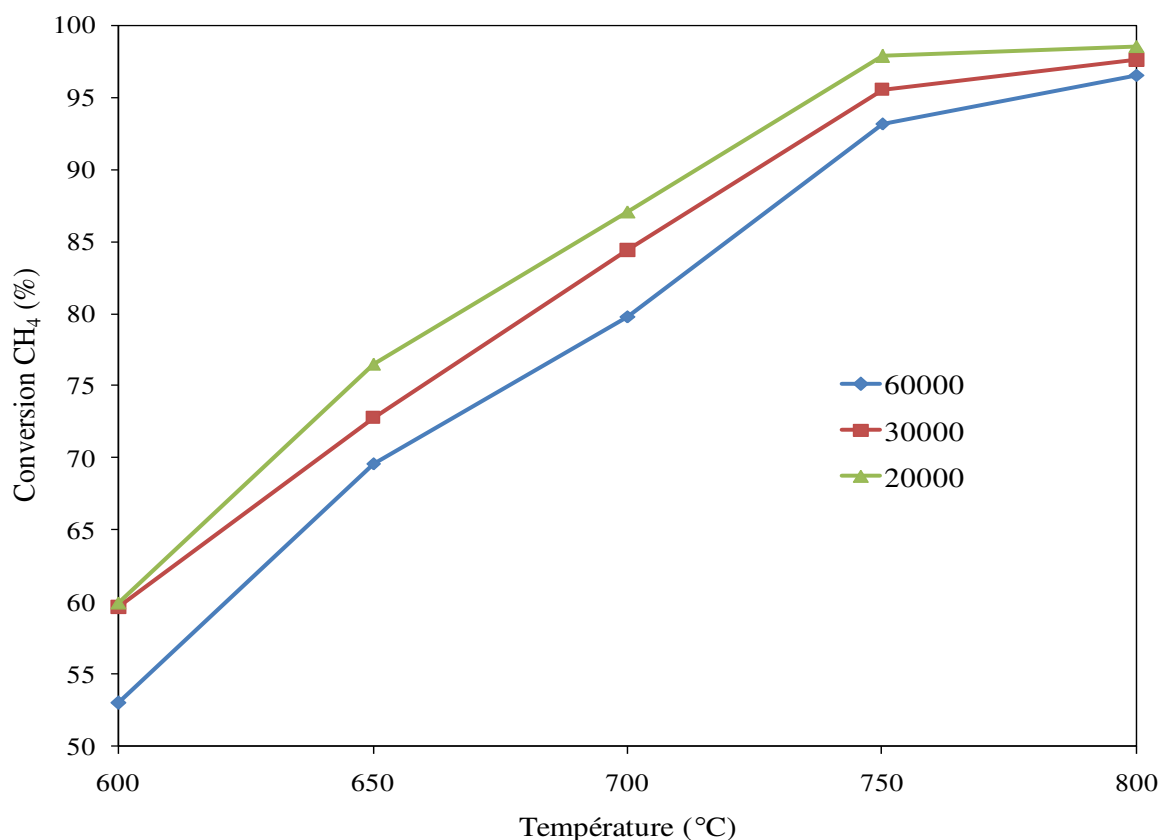


Figure 12. L'effet des valeurs de VSHG sur la conversion du méthane en fonction de la température sur l'oxyde Ni₂Mg₄Al₂ 800.

Une diminution de la conversion du méthane avec l'augmentation de VSHG est observée.

Donc, l'effet de VSHG dans cette étude est similaire au résultat mentionné dans la littérature qui indique que la diminution de VSHG augmente la conversion du méthane (143)(144)(145). Cela est expliqué par une augmentation du temps de contact entre les réactifs gazeux et le catalyseur, améliorant ainsi le transfert de chaleur à travers le catalyseur, et facilitant par la suite la production de la réaction (139)(145)(146).

La sélectivité en CO et le rapport H₂/CO sont présentés dans la figure 13. Il est à signaler que la sélectivité en CO augmente et le rapport H₂/CO diminue dans l'intervalle 600-700 °C avec la

diminution de VSHG de 60000 à 20000-30000 mL.g⁻¹.h⁻¹. A des températures supérieures ou égales à 700 °C, le rapport H₂/CO devient le même quel que soit VSHG.

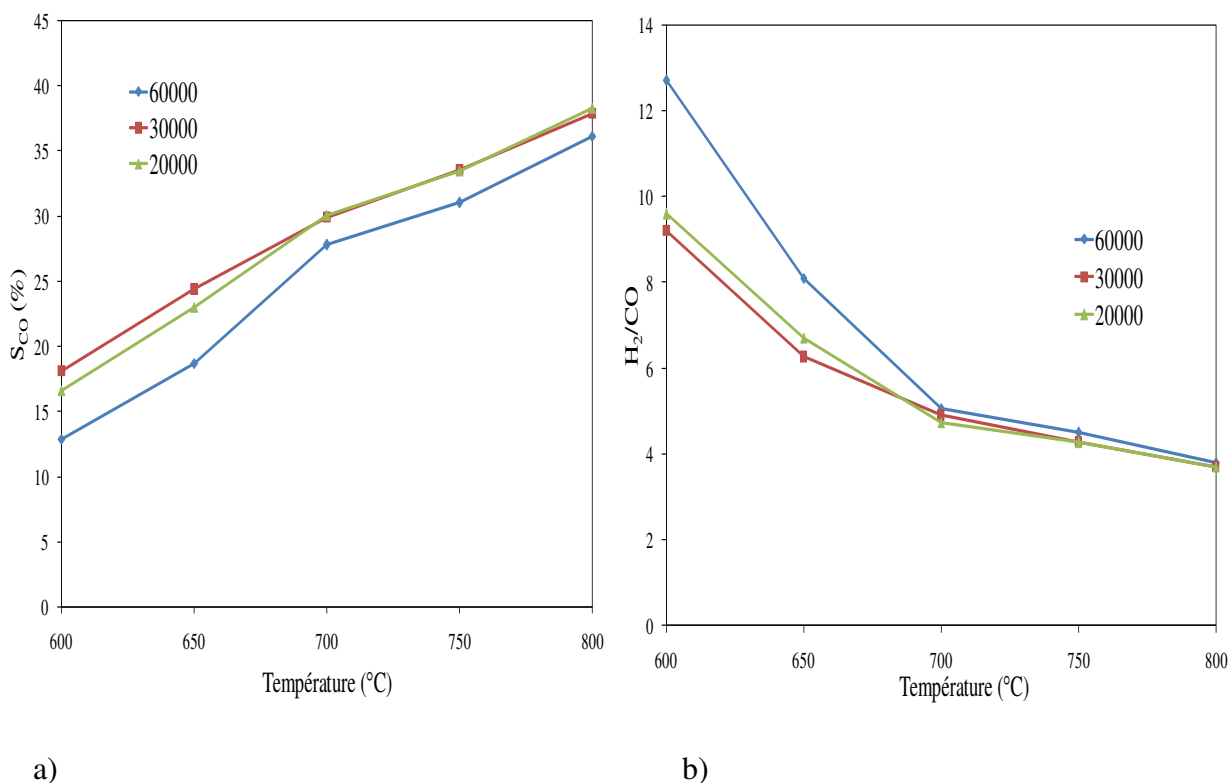


Figure 13. L'évolution de a) S_{CO} et b) H₂/CO pour l'oxyde Ni₂Mg₄Al₂ 800 en fonction des différentes vitesses VSHG étudiées.

Etant donné que les valeurs de H₂/CO et la sélectivité en CO sont très proches voire les mêmes lorsque VSHG varie de 30000 à 20000 mL.g⁻¹.h⁻¹, nous pouvons supposer que cette dernière n'a aucune influence sur la production de H₂ et CO et particulièrement sur la réaction de gaz à l'eau dans l'intervalle 20000-30000 mL.g⁻¹.h⁻¹.

Il est déduit qu'une grande vitesse VSHG permet de diminuer la conversion. En effet, pour une réaction fortement endothermique, le problème de maintien de la température dans le lit catalytique est d'autant plus difficile avec une vitesse VSHG élevée (145). De même, une bonne conductivité thermique du support permet de minimiser les phénomènes de perte de température à travers le lit catalytique.

D'ailleurs, Takehira a trouvé que les catalyseurs à base de Ni préparés par imprégnation de Mg(Al)O sous forme périclase, avec des solutions de nitrate Ni (II) sont désactivés en augmentant la vitesse VSHG (14).

Les vitesses VSHG à 20000 et 30000 mL.g⁻¹.h⁻¹ ont donné des valeurs de conversion presque similaires et meilleures que celles de 60000 mL.g⁻¹.h⁻¹ ainsi que des valeurs de sélectivité en CO et du rapport H₂/CO très proches ou égales et globalement plus convenables que celles de 60000 mL.g⁻¹.h⁻¹. Pour la suite de notre étude, nous allons travailler sur des masses de 200 mg de catalyseur, ce qui correspond à des vitesses de 30000 mL.g⁻¹.h⁻¹.

2.2.3.5 Influence du rapport H₂O/CH₄

Il a été montré dans la littérature, que la réaction de vaporeformage du méthane présente le problème de production de coke et des produits carbonés, surtout à un faible rapport H₂O/CH₄, conduisant ainsi au blocage des sites actifs et à la désactivation du catalyseur. Par contre, un rapport H₂O/CH₄ élevé favorise la conversion du méthane et la production d'hydrogène et minimise l'accumulation du carbone (86). Dans ces conditions oxydantes, les vitesses d'oxydation du carbone par la vapeur d'eau devraient être supérieures à celles conduisant à sa formation (réaction de décomposition du méthane et réaction de Boudouard) sur la surface du métal, limitant le dépôt du coke (147).

Toutefois l'utilisation d'une quantité de vapeur supérieure à la stoechiométrie de la réaction, représente une consommation d'énergie supplémentaire, ce qui signifie un coût plus élevé (81)(148).

Il faut noter que le rapport H₂O/CH₄ égal à 1 représente la stoechiométrie théorique de la réaction.

Afin d'optimiser la valeur du rapport H₂O/CH₄ pour obtenir des résultats de conversion convenables dans la réaction de vaporeformage du méthane, la variation de ce rapport a été étudiée en présence du catalyseur Ni₂Mg₄Al₂ 800.

La figure 14 montre l'évolution de la conversion du méthane en fonction de la température à différentes valeurs du rapport H₂O/CH₄ (0,5; 1 et 1,5) pour le catalyseur Ni₂Mg₄Al₂ 800.

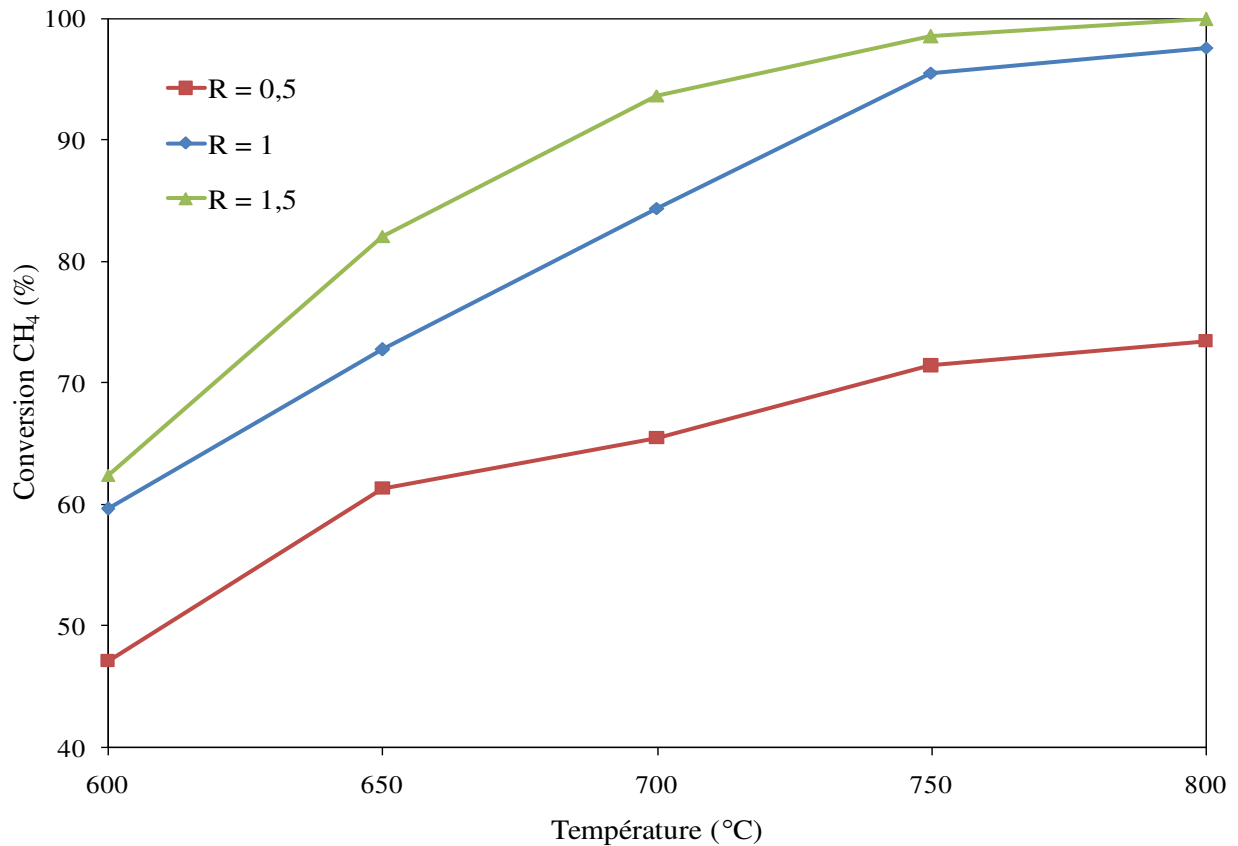


Figure 14. Comparaison des conversions du méthane en fonction de la température, obtenus sur $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800, à différentes valeurs du rapport $R = \text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$.

Nous remarquons que les valeurs de conversion du méthane augmentent sensiblement en passant d'un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ égal à 0,5 à un rapport de 1 ou 1,5 . Pour un rapport de 1 ou 1,5 les conversions obtenues sont proches entre 750 et 800 °C. La conversion du méthane atteint une valeur de 100 % à 800 °C pour un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1,5$. La faible conversion observée dans le cas du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0,5$ peut être expliquée par le fait que, dans les conditions opératoires moins oxydantes, la réaction de gaz à l'eau est moins favorisée, ce qui limite la quantité d'hydrogène produite dans le mélange gazeux et par conséquent une formation plus difficile des sites métalliques actifs. La forte activité observée à $T \geq 600$ °C lorsque le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1,5$ peut être expliquée par une formation plus facile des sites métalliques actifs engendrés par l'hydrogène produit par la réaction de vaporeformage du méthane et la réaction de gaz à l'eau.

Il apparaît alors que le pouvoir oxydant apporté par un excès d'eau améliore la réactivité des catalyseurs.

Une autre explication est le fait que pour un rapport H_2O/CH_4 égal à 0,5, le méthane est en excès par rapport à l'eau, il se trouve en quantité double par rapport à cette dernière. D'où 50 % de méthane seront convertis, si la réaction de vaporeformage est complète. Or, des valeurs de 60-70 % de conversion sont atteintes, notamment aux températures 700-800 °C, révélant l'existence de réactions secondaires impliquant le méthane comme par exemple la réaction de décomposition du méthane ou le reformage du méthane par le dioxyde de carbone lui-même formé par la réaction du gaz à l'eau.

La figure 15 montre l'évolution du rapport molaire H_2/CO en fonction de la température de réaction pour l'oxyde $Ni_2Mg_4Al_2$ 800 à différentes valeurs du rapport H_2O/CH_4 .

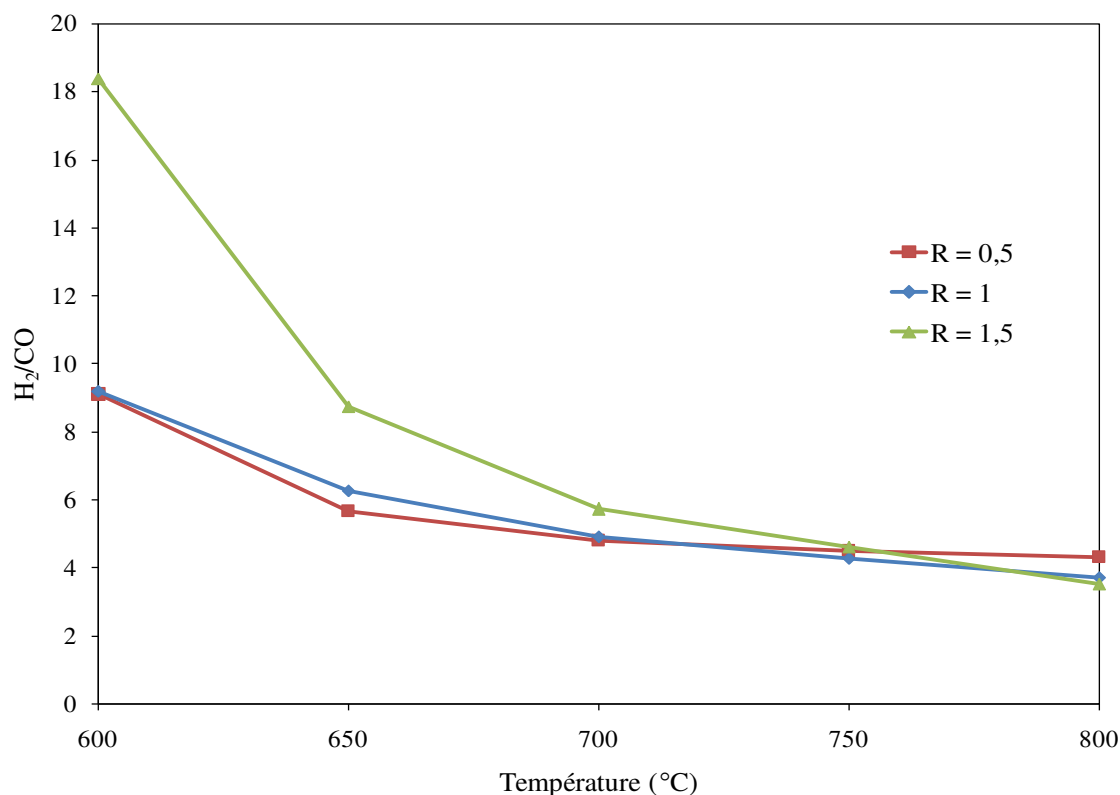


Figure 15. Evolution du rapport molaire H_2/CO en fonction de la température de réaction sur l'oxyde $Ni_2Mg_4Al_2$ 800 à différentes valeurs du rapport H_2O/CH_4 .

Le rapport H_2/CO est plus élevé pour un rapport $H_2O/CH_4 = 1,5$ entre 600 et 650 °C . En effet, un rapport H_2O/CH_4 élevé indique que la réaction de gaz à l'eau a eu lieu (144) (149). Des valeurs presque similaires de H_2/CO sont obtenues avec les rapports $H_2O/CH_4 = 0,5$ et 1, ainsi qu'avec tous les rapports H_2O/CH_4 étudiés entre 700 et 800 °C.

Il faut noter que, dans tous les cas, $H_2/CO > 3$, valeur dans le cas du vaporeformage du méthane seul. De ce fait, la production de réactions secondaires parallèlement au vaporeformage n'est pas exclue, comme déjà expliqué précédemment.

Finalement un rapport $H_2O/CH_4 = 1$ est choisi pour la suite de notre étude, puisqu'il présente le meilleur compromis entre l'activité et la consommation d'énergie.

Une comparaison de la conversion de CH_4 et du rapport H_2/CO à 750 °C, pour des rapports H_2O/CH_4 de 0,5; 2 et 4, a été effectuée par Fonseca et Assaf sur un catalyseur à base de Ni, Mg et Al préparé par la méthode de coprécipitation. La conversion du méthane diminue de 98 % pour un rapport H_2O/CH_4 de 4 à 90 % pour un rapport de 2, ensuite elle devient égale à 60 % pour un rapport de 0,5. Alors que le rapport H_2/CO diminue de 5,8 à 3,7 ensuite à 3,53 en diminuant le rapport H_2O/CH_4 respectivement de 4 à 2 puis à 0,5 (31).

Ainsi nos résultats sont cohérents avec ceux de Fonseca et Assaf : Une diminution de la proportion de vapeur dans le mélange résulte en une diminution de la conversion du méthane et du rapport H_2/CO (31).

2.2.3.6 Influence de la mise en forme du catalyseur

Les catalyseurs sous forme de pastille sont les plus utilisés dans les systèmes pilotes (81).

Donc nous avons testé un de nos catalyseurs sous les deux formes (poudre et pastille), pour évaluer l'influence de la forme du catalyseur sur les performances catalytiques. Les catalyseurs préparés sous forme de poudre sont pressés pour former des pastilles sous une pression de 10 tonnes. Une fois les pastilles broyées dans un mortier, les poudres obtenues sont passées à travers un tamis afin d'obtenir des particules de taille homogène.

La figure 16 présente la conversion du méthane et le rapport molaire H_2/CO en fonction de la température pour les deux différentes formes (poudre et pastille) du catalyseur. Les tests sont réalisés sur le catalyseur $Ni_4Mg_2Al_2$ 800.

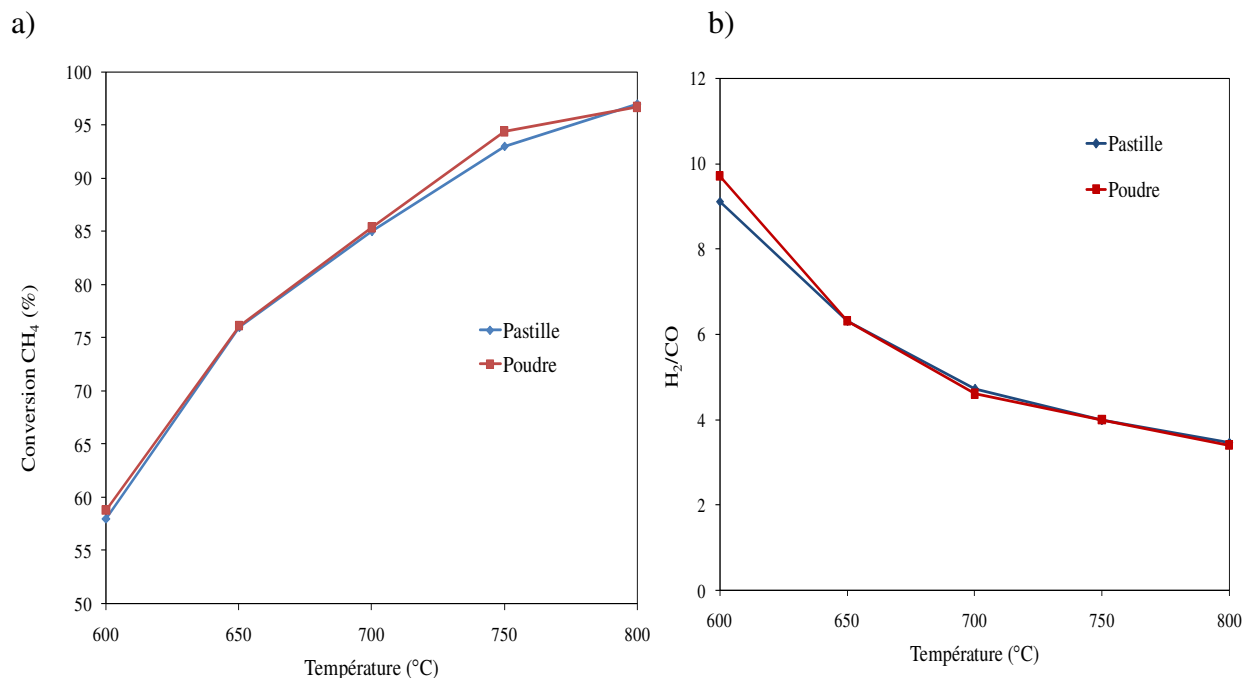


Figure 16. Evolution en fonction de la température : a) de la conversion de CH₄ et b) du rapport H₂/CO sur Ni₄Mg₂Al₂ 800 pris sous deux différentes formes : pastilles et poudre.

Il en ressort clairement que la conversion du CH₄ du catalyseur sous forme de pastille est similaire à celle du catalyseur sous forme de poudre. Le rapport H₂/CO est aussi très proche pour les deux formes du solide. Aucun changement significatif au niveau de la performance du catalyseur n'a été observé durant le test catalytique de vaporeformage du méthane. Cela indique l'absence de l'influence de la mise en forme du catalyseur sur ses performances catalytiques dans les conditions de tests choisies.

Une comparaison entre les deux différentes formes du catalyseur a été effectuée dans notre laboratoire, sur le système catalytique constitué de Ni(15 %)/CeO₂, affirmant que l'activité catalytique en vaporeformage du méthane est similaire avec les deux formes : pastilles et poudre (81).

Nous avons choisi de travailler avec les poudres vu la plus grande facilité de la mise en oeuvre du solide dans ce cas.

2.2.3.7 Test de vieillissement

Un test de stabilité sur l'oxyde $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800, a été réalisé. 15 cycles successifs ont été effectués. Chaque cycle est constitué d'une réaction allant de 600 à 800 °C.

L'oxyde étudié a montré une stabilité durant 15 cycles catalytiques (figure 17), sans désactivation observable, malgré la grande quantité de carbone obtenue après test. Cela suggère deux faits :
-Soit le dépôt de carbone ne se dépose pas sur les sites actifs, par suite il ne cause pas une désactivation du catalyseur.

-Soit qu'il y a des sites actifs qui se désactivent après chaque cycle mais d'autres prennent leur place, par suite la conversion du CH_4 reste presque constante. Cette étude a bien illustré la stabilité du catalyseur étudié dans la réaction de vaporeformage du méthane.

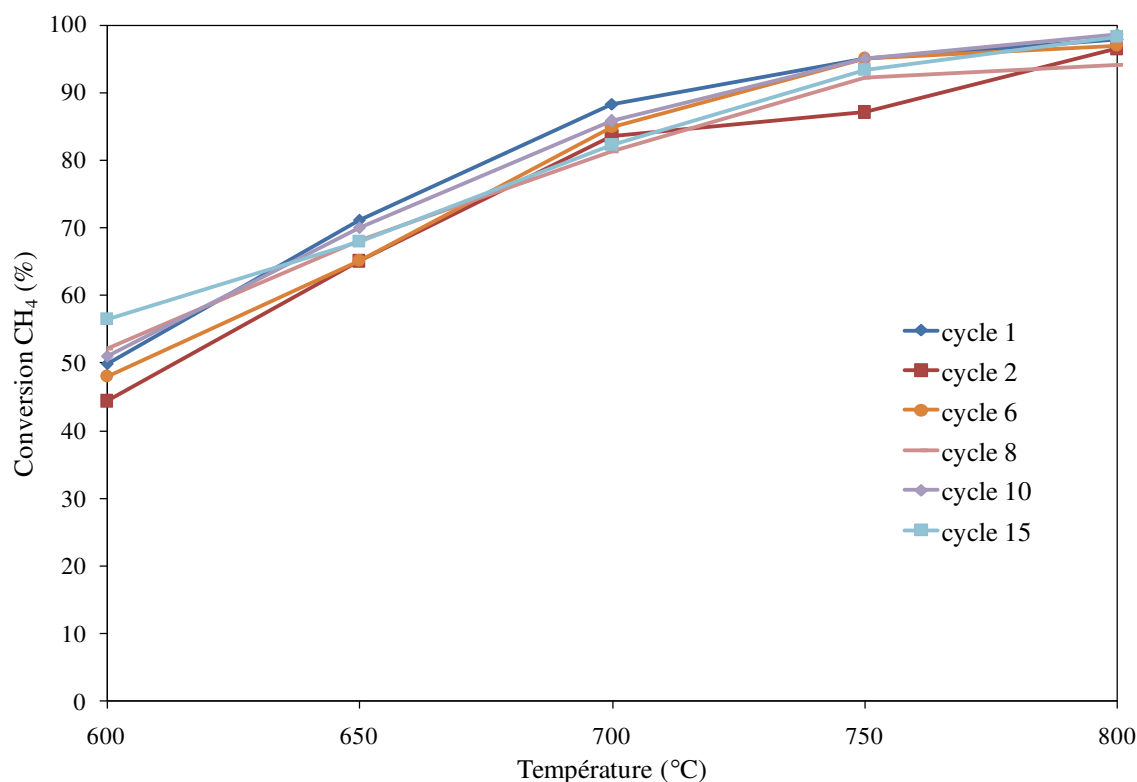


Figure 17. Evolution de la conversion de CH₄ en fonction de la température, pour le catalyseur Ni₂Mg₄Al₂ 800 durant 15 cycles successifs.

Un travail similaire a été réalisé sur un catalyseur constitué de 1 % en masse de Ru imprégné sur l'oxyde Co₆Al₂O₉ préparé par voie hydrotalcite dans la réaction de vaporeformage du méthane. Une stabilité catalytique durant 10 cycles successifs a été observée (82).

2.2.3.8 Comparaison entre les catalyseurs du laboratoire et les catalyseurs industriels

Dans le but de comparer les catalyseurs préparés au laboratoire avec les catalyseurs industriels, nous avons choisi le catalyseur Ni₂Mg₄Al₂ 800, qui contient 28,45% en masse de nickel, et nous l'avons comparé avec un catalyseur industriel chargé de 50 % en masse de nickel : Ni (50%)/Al₂O₃. La valeur de la VVH est la même dans les deux cas.

La figure 18 montre l'évolution du taux de conversion du méthane pour le catalyseur préparé au laboratoire $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 et le catalyseur industriel $\text{Ni}(50\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$.

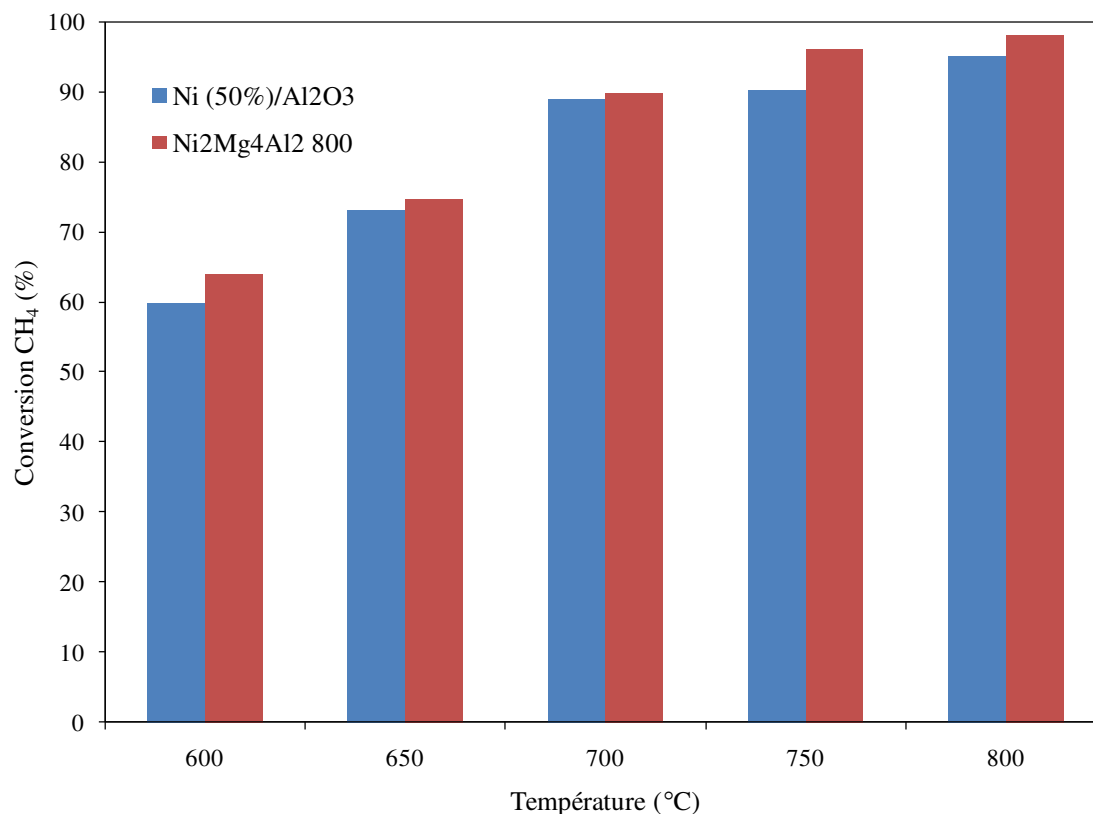


Figure 18. Conversion de CH_4 pour $\text{Ni}(50\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 en fonction de la température.

Le catalyseur industriel $\text{Ni}(50\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ a montré une plus faible conversion du CH_4 par rapport à celle obtenue par notre catalyseur, malgré le fait qu'il est plus chargé en métal (nickel). Il faut noter, qu'une charge élevée en métal risque d'induire des problèmes de formation d'agglomérats, qui causent, par la suite, une diminution de l'activité catalytique. De plus, pour une concentration élevée des métaux, une partie des sites métalliques ne participe pas à la réaction.

La figure 19 montre l'évolution du rapport H_2/CO et du bilan C pour le catalyseur préparé au laboratoire $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 et le catalyseur industriel $\text{Ni}(50\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$.

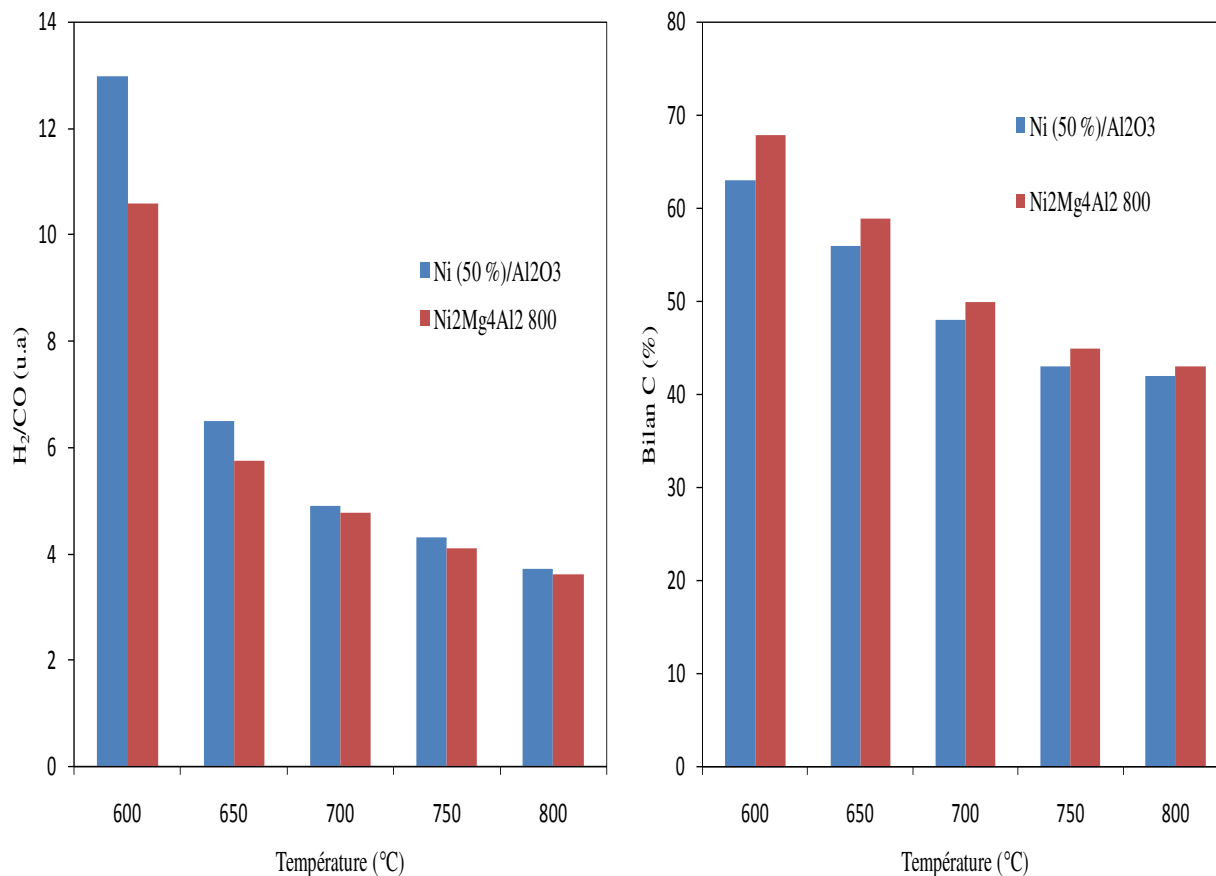


Figure 19. Evolution du rapport H₂/CO et du bilan C pour Ni(50%)/Al₂O₃ et Ni₂Mg₄Al₂ 800 en fonction de la température.

Le catalyseur industriel montre un rapport H₂/CO supérieur à celui du catalyseur du laboratoire surtout à 600-700 °C, due à la production de la réaction secondaire de Boudouard, qui permet de consommer le CO, augmentant ainsi le rapport H₂/CO. En parallèle, un plus faible bilan C est obtenu pour le catalyseur industriel attribué au dépôt de carbone obtenu par la réaction de Boudouard.

2.2.4 Reformage à sec et reformage combiné du méthane

2.2.4.1 Introduction

La conversion de CH₄ et CO₂ en gaz de synthèse, par la réaction de reformage à sec, a été étudiée sur les oxydes Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 avec 0 ≤ x ≤ 6. Ensuite, les oxydes Ni₄Mg₂Al₂ 800 et Ni₂Mg₄Al₂ 800 ont été testés dans le reformage combiné du méthane en présence de CO₂ et de la vapeur d'eau.

2.2.4.2 Activité catalytique des catalyseurs à base de Ni-Mg-Al dans le reformage à sec du méthane

Le tableau 2 regroupe les résultats des tests catalytiques effectués en reformage à sec du méthane.

Tableau 2. Comparaison de l'activité catalytique en reformage à sec du méthane des différents oxydes Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 (0 ≤ x ≤ 6) étudiés.

	T (°C)	Ni ₆ Al ₂ 800	Ni ₅ MgAl ₂ 800	Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800	Ni ₃ Mg ₃ Al ₂ 800	Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800	NiMg ₅ Al ₂ 800	Mg ₆ Al ₂ 800
Conversion	700	82	82	1	1	1	0	0
CH ₄ (%)	750	88	88	88	88	89	1	1
	800	92	92	92	92	96	4	3

Conversion CO ₂ (%)	700	57	65	1	2	1	0	0
	750	78	81	78	75	80	1	0
	800	87	90	85	86	91	4	0
Rapport H ₂ /CO	700	1,3	1,3	-	-	-	-	-
	750	1,2	1,2	1,1	1,2	1,2	-	-
	800	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	-	-
Bilan C (%)	700	60	56	100	100	100	100	100
	750	54	53	56	56	57	100	100
	800	54	53	56	55	53	100	100

L'activité catalytique commence à 700 °C pour Ni₆Al₂ 800 et Ni₅MgAl₂ 800, alors que pour Ni₄Mg₂Al₂ 800, Ni₃Mg₃Al₂ 800 et Ni₂Mg₄Al₂ 800, cette activité commence à 750 °C. Par contre, les oxydes NiMg₅Al₂ 800 et Mg₆Al₂ 800 ne présentent pas d'activité catalytique dans nos conditions de travail, puisqu'ils montrent des taux de conversion très faibles, voire nuls.

Par ailleurs, il est remarqué, qu'à 800 °C, excepté pour NiMg₅Al₂ 800 et Mg₆Al₂ 800, les taux de conversions de CH₄ et de CO₂, ne diffèrent pas significativement d'un oxyde à l'autre. Le taux de conversion est de 92-96 % pour CH₄ et de 85-91 % pour CO₂. Ces valeurs mettent en évidence l'activité catalytique assez importante des oxydes étudiés. Il faut noter que ces valeurs sont, surtout pour le méthane, généralement supérieures à la valeur de la conversion à l'équilibre thermodynamique qui est égale à 86 %. Cela peut être dû à la présence d'autres réactions en même temps que le reformage à sec du méthane.

Etant donné que l'espèce active dans le reformage à sec du méthane des solides Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 est le nickel métallique (100), l'absence de conversion pour Mg₆Al₂ 800 est attribuée à l'absence de nickel dans cet oxyde. De plus, les espèces nickel n'ont pas pu être réduites, sous les conditions du reformage à sec, dans NiMg₅Al₂ 800 et par suite cet oxyde n'est pas actif. Les

oxydes Ni₆Al₂ 800 et Ni₅MgAl₂ 800 contiennent le plus de nickel, qui est réduit à de plus basses températures que pour les catalyseurs ayant de plus faibles teneurs en nickel, comme le montre la RTP (paragraphe 3.1.7). Ainsi, les activités catalytiques de ces deux oxydes commencent à de plus basses températures que les autres catalyseurs étudiés.

Par ailleurs, les conversions du CH₄ et du CO₂ doivent être, théoriquement, équimolaires et les produits de la réaction sont théoriquement du CO et de l'H₂. L'intérêt majeur du reformage à sec du méthane est le rapport H₂/CO en sortie du réacteur, qui doit être égal à 1 lors de l'alimentation d'un mélange stœchiométrique en méthane et en dioxyde de carbone, comme dans notre cas. Or, sur nos catalyseurs, le taux de conversion du méthane est généralement plus grand que celui du CO₂, accompagné d'un rapport H₂/CO supérieur à 1. Ce constat suggère le déroulement de la réaction de décomposition du méthane, CH₄ → C + 2 H₂, une réaction secondaire, et par suite une conversion du méthane plus élevée accompagnée d'une production d'hydrogène plus importante que celle du CO.

De plus, le bilan carbone obtenu sur tous nos oxydes actifs n'est pas de 100 %. Un faible bilan carbone suggère la formation d'un important dépôt de coke sur nos catalyseurs. Il est à mentionner que, dans notre cas, ce dépôt de coke proviendrait essentiellement de la réaction de décomposition du méthane, décrite ci-dessus, puisque les rapports H₂/CO sont toujours supérieurs à l'unité.

2.2.4.3 Influence du rapport CO₂/CH₄

En vue d'étudier l'influence de la composition du mélange gazeux sur la performance catalytique de nos oxydes, différents rapports $R = \text{CO}_2/\text{CH}_4$ ont été utilisés. Cette étude a été réalisée sur l'oxyde Ni₂Mg₄Al₂ 800. Les conversions du CH₄ et du CO₂ ainsi obtenues sont reportées sur le tableau 3.

Tableau 3. Comparaison de l'activité catalytique en reformage à sec du méthane sur Ni₂Mg₄Al₂ 800 pour différents rapports R = CO₂/CH₄.

	T	R = 0,5	R = 1	R = 1,5
Conversion CH ₄ (%)	700	0	1	93
	750	65	89	99
	800	75	96	100
Conversion CO ₂ (%)	700	0	1	74
	750	88	80	70
	800	97	91	69
Rapport H ₂ /CO	700	-	-	0,7
	750	2,3	1,2	0,7
	800	2,2	1,1	0,7
Bilan C (%)	700	100	100	80
	750	54	57	72
	800	52	53	69

Il est clair qu'à une température donnée, la conversion du CH₄ a généralement tendance à augmenter, en passant d'un rapport CO₂/CH₄ = 0,5 à un rapport de 1,5. La tendance inverse est observée pour le CO₂ aux températures de réactions de 750 °C et 800 °C. En effet, quand le CH₄ est le réactif limitant, CO₂/CH₄ = 1,5 ; il va réagir complètement ou presque conduisant à des

conversions proches de 100 %. Cependant, pour un rapport $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,5$; le méthane est en excès et sa conversion ne doit pas dépasser les 50 %. Or, elle est nettement supérieure à 50 %, suggérant le déroulement de réactions secondaires consommant le méthane, telles que la décomposition du méthane. D'autre part, un rapport H_2/CO supérieur à la valeur thermodynamique confirme la formation de la réaction de décomposition du méthane, accompagnée d'une production d'hydrogène plus importante que celle du CO.

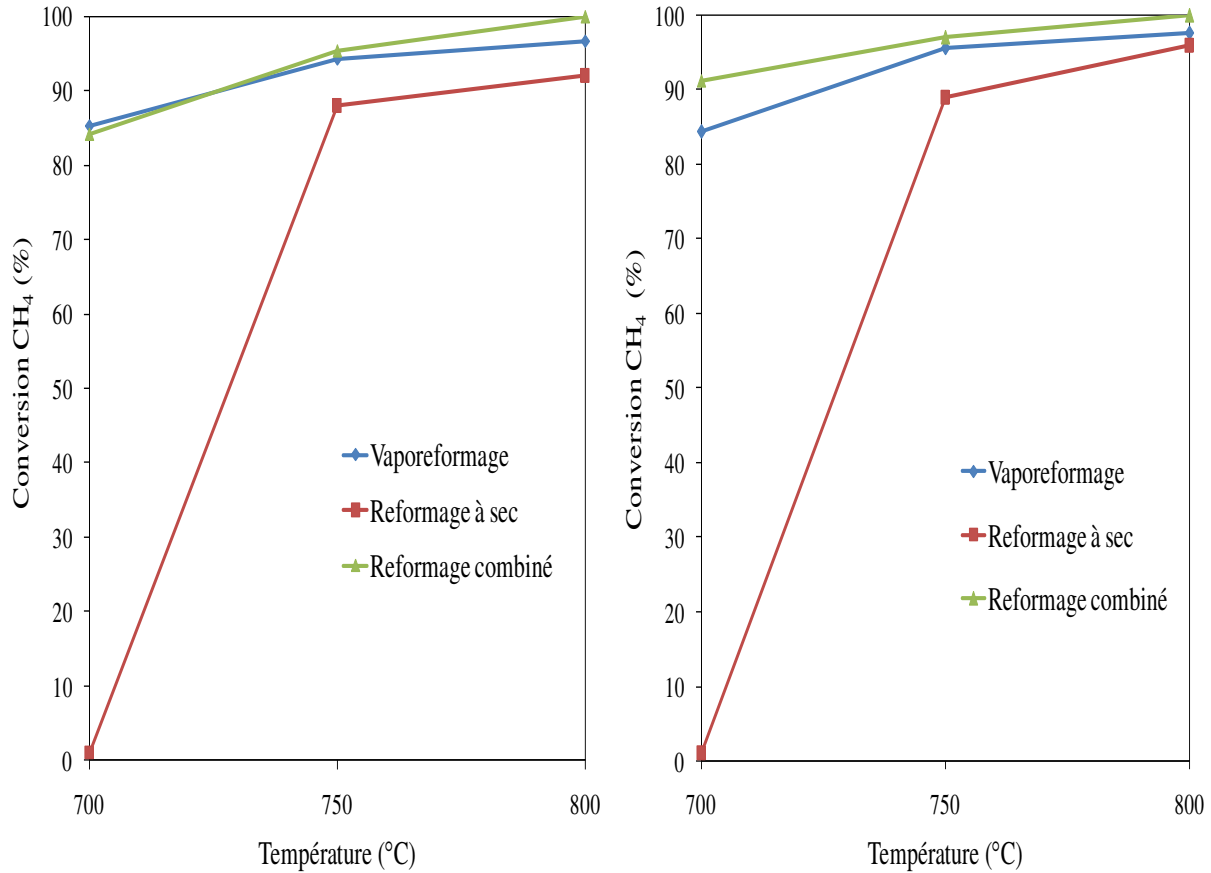
De même, lors du passage de $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1,5$ à $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0,5$; le CO_2 qui est en excès devient en défaut ou limitant et par suite le taux de conversion du CO_2 augmente.

De plus, pour un rapport $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1,5$; le CO_2 est en excès et son taux de conversion doit être au maximum de 67 %. Or, elle est supérieure à 67 %, suggérant le déroulement de réactions secondaires consommant le CO_2 , telles que la réaction inverse de gaz à l'eau ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$). D'autre part, un rapport H_2/CO inférieur à la valeur thermodynamique confirme la formation de la réaction inverse de gaz à l'eau, accompagnée d'une production du CO plus importante que celle d'hydrogène.

Il est finalement à noter qu'un faible bilan carbone est obtenu, surtout pour un rapport $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ et 1,5, suggérant ainsi le déroulement de réactions secondaires simultanément avec la réaction principale de reformage à sec du méthane.

2.2.4.4 Activité catalytique des catalyseurs dans le reformage combiné du méthane

Un test de reformage combiné a été effectué pour un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1/0,5/1$ sur les deux oxydes $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800 et $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800. Une comparaison des performances catalytiques de ces deux oxydes dans les différents tests catalytiques : Vaporeformage, reformage à sec et reformage combiné du méthane est illustrée dans les figures 20 a) et b).



a)

b)

Figure 20. Evolution de la conversion de CH₄ en fonction de la température de réaction en vaporeformage, reformage à sec et reformage combiné sur : a) Ni₄Mg₂Al₂ 800 et b) Ni₂Mg₄Al₂ 800.

Un grand écart de la conversion du méthane entre la réaction de reformage à sec et les deux autres réactions à 700 °C est observé, cet écart diminue à des $T \geq 750$ °C. Une conversion presque nulle est observée pour les deux oxydes dans le reformage à sec à 700 °C, alors qu'une conversion supérieure à 80 % est observée en présence de vapeur d'eau à la même température. La présence de CO₂ inhibe l'activité de la réaction de gaz à l'eau (150), et diminue par la suite la production d'hydrogène et l'activation des sites actifs, provoquant ainsi une diminution de la conversion du méthane. Il est à rappeler que la réaction du gaz à l'eau est thermodynamiquement favorable à $T \leq 700$ °C (figure 1).

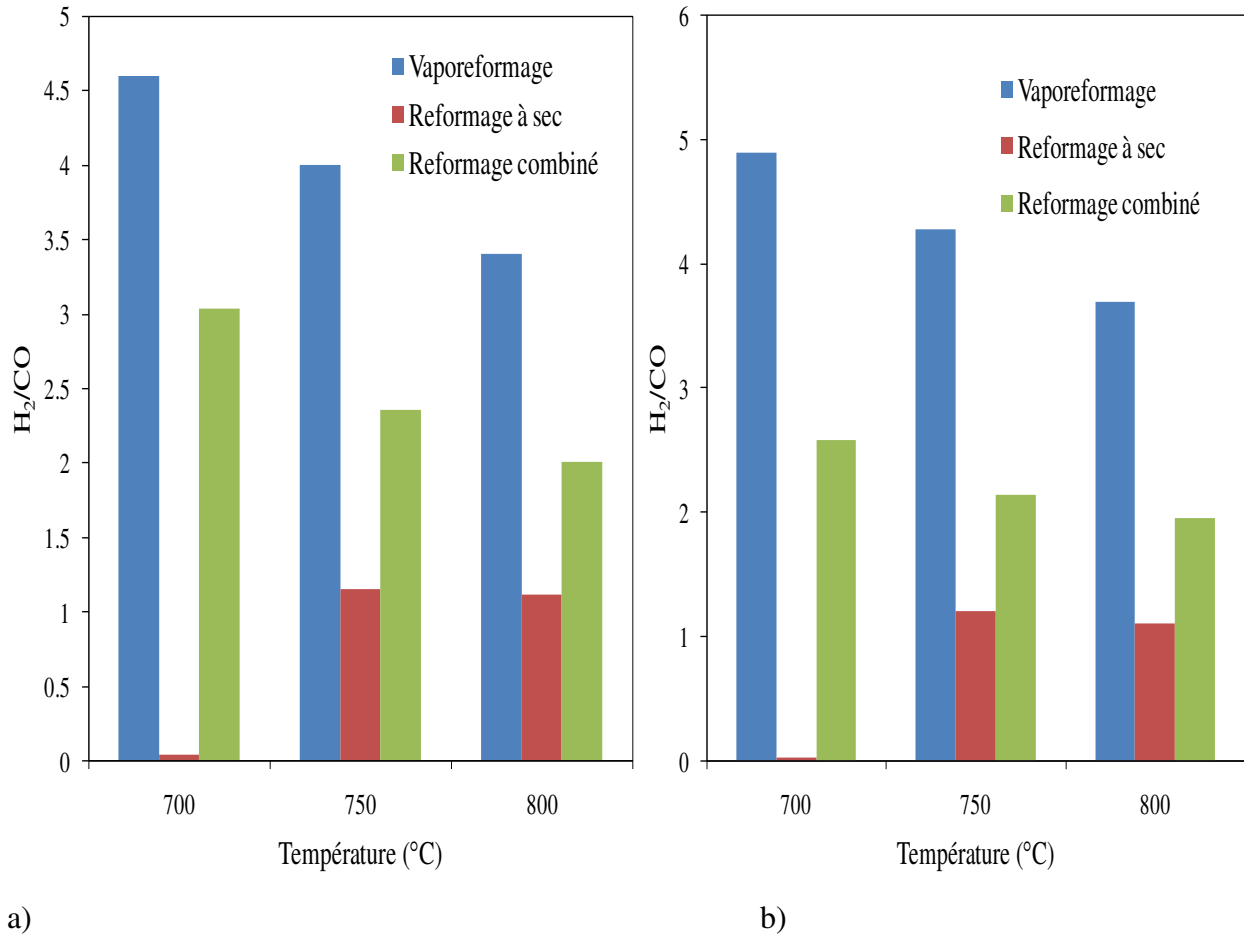


Figure 21. Valeurs de H_2/CO en vaporeformage, reformage à sec et reformage combiné sur : a) $Ni_4Mg_2Al_2$ 800 et b) $Ni_2Mg_4Al_2$ 800.

Nous remarquons d'après la figure 21, que lorsque la quantité de vapeur d'eau augmente et celle de dioxyde de carbone diminue dans le mélange réactionnel, le rapport molaire H_2/CO augmente. Cela indique une production supplémentaire d'hydrogène et/ou une consommation de CO due à la réaction de gaz à l'eau, qui a lieu parallèlement à la réaction principale en présence de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel.

Nous pouvons conclure que la composition du produit (H_2 et CO), pourrait être modifiée en faisant varier le rapport CO_2/H_2O dans le mélange réactionnel.

Une augmentation de la conversion de CH_4 de 70% à 80% après l'ajout de la vapeur d'eau sur un catalyseur bimétallique à base de Pt-Ni/ Al_2O_3 dans la réaction de reformage au CO_2 à 650 °C a été obtenue par Ozkara-Aydinoglu et Aksoylu (151). L'addition de la vapeur d'eau a également

montré une élimination du dépôt de coke formé durant la réaction de reformage à sec du méthane. Une autre étude menée par Song et Pan sur des catalyseurs à base de nickel a montré que la formation du coke était un sérieux problème sur ce type de catalyseur en reformage à sec, peu ou pas de carbone était formé lors du reformage du méthane par le CO_2 , H_2O et O_2 . L'ajout de H_2O et O_2 améliore l'activité des catalyseurs et augmente le pouvoir oxydant dans la réaction (49).

2.3 Conclusion

Les performances catalytiques des oxydes à base de Ni-Mg-Al, préparés par voie hydrotalcite ont été étudiées dans la réaction de vaporeformage du méthane. L'influence de différents paramètres de réaction tels que l'étape de prétraitement, la vitesse VSHG, le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, la nature et la mise en forme de l'oxyde a été mise en évidence.

Il a été observé qu'une étape de prétraitement est primordiale dans la réaction de vaporeformage. L'espèce active des systèmes étudiés dans la réaction de vaporeformage est le nickel métallique. D'ailleurs, l'oxyde Mg_6Al_2 800 a donné une conversion nulle, alors que des activités catalytiques élevées sont observées à 800 °C pour tous les autres oxydes. Les systèmes catalytiques à base de Ni ont présentés des activités catalytiques comparables dans le domaine de température de 600-800 °C, alors le rapport Mg/Ni présente une très faible influence sur la réaction de vaporeformage à cause des réactions secondaires qui se produisent simultanément avec cette réaction. La bonne stabilité de l'oxyde $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 a été mise en évidence par un test catalytique de 15 cycles successifs. Le catalyseur préparé au laboratoire a montré de meilleures performances catalytiques que le catalyseur industriel, testé dans les mêmes conditions opératoires.

En reformage à sec, l'étape de prétraitement réducteur avant test n'est pas nécessaire. Les oxydes les plus riches en nickel (Ni_6Al_2 800 et Ni_5MgAl_2 800) ont montré des activités catalytiques à partir de 700 °C alors que ceux à teneur intermédiaire ($\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800, $\text{Ni}_3\text{Mg}_3\text{Al}_2$ 800 et $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800) ont montré une activité à partir de 750 °C, contrairement aux oxydes

NiMg₅Al₂ 800 et Mg₆Al₂ 800 qui n'ont montré aucune activité. Ce constat serait expliqué par la réduction du nickel présent. En effet, les échantillons les plus riches en nickel sont plus réductibles que ceux à teneur intermédiaire alors que les plus pauvres en nickel ne sont pas réductibles.

Il est à noter que l'échantillon NiMg₅Al₂ 800 a montré une activité nulle en reformage à sec alors qu'il a montré une bonne activité en vaporeformage. Cette observation pourrait être expliquée par le fait que sous les conditions de vaporeformage les espèces nickel de cet échantillon ont pu être réduites ce qui n'est pas le cas sous les conditions du reformage à sec. En effet, il est à rappeler que les rapports H₂/CO sont plus importants en vaporeformage qu'en reformage à sec.

La conversion de CH₄ augmente avec l'augmentation du rapport H₂O/CH₄ en vaporeformage du méthane et du rapport CO₂/CH₄ en reformage à sec du méthane.

Une nette amélioration des performances des catalyseurs à base de nickel en reformage à sec a été observée lorsqu'un test en reformage combiné du méthane en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau avait été réalisé.

Dans le but de comprendre les raisons du comportement catalytique de nos oxydes, une caractérisation par différentes techniques physico-chimiques sera menée dans le chapitre suivant.

3 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES OXYDES Ni-Mg-Al

Les caractérisations physico-chimiques avant et après calcination des oxydes ainsi qu'après tests catalytiques sont présentées dans ce chapitre.

3.1 Caractérisations physico-chimiques des échantillons avant test catalytique

3.1.1 Analyses Thermiques Différentielle (ATD) et Gravimétrie (ATG)

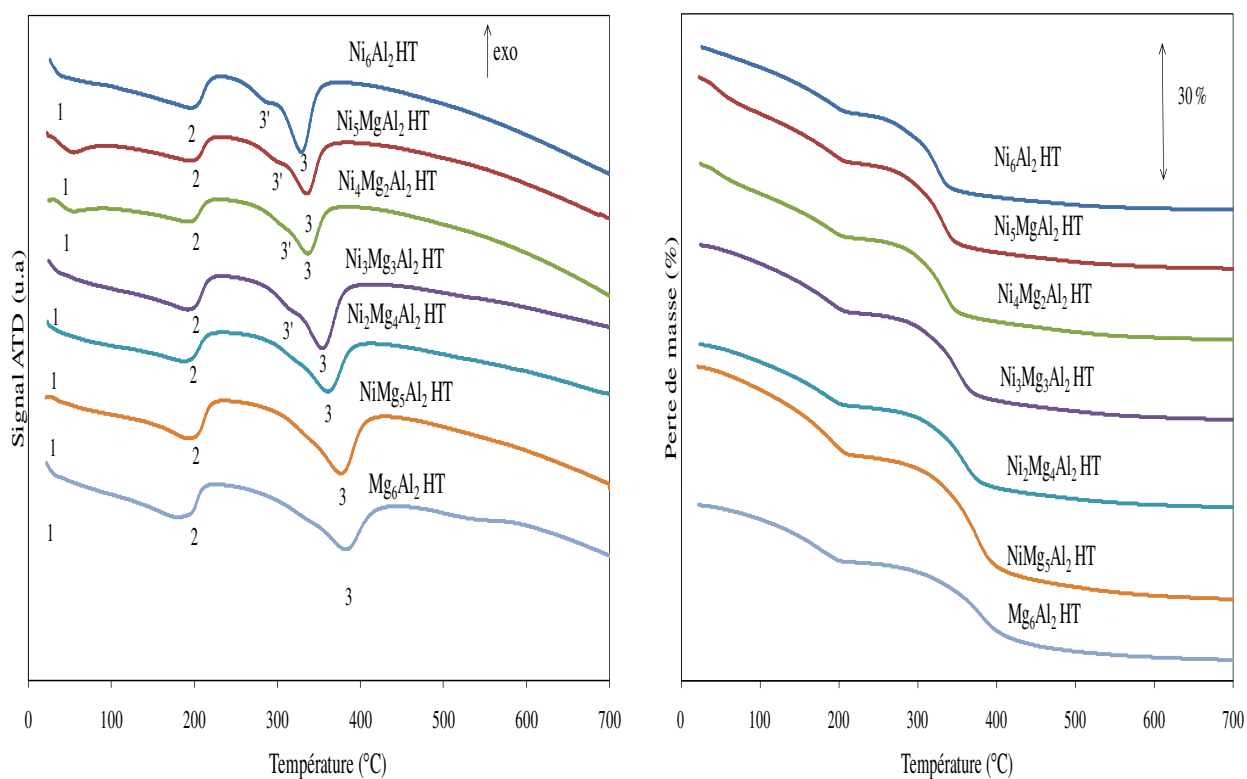
Sous l'effet de la température, un solide est susceptible de subir un changement d'état physicochimique. Ces réactions s'accompagnent le plus souvent d'un dégagement (cas des réactions exothermiques) ou d'une absorption (réactions endothermiques) de chaleur et souvent d'une perte ou d'un gain de masse.

Le module TG/DSC combine deux techniques d'analyses thermiques :

- La première sert à la mesure du gain ou de la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps – Analyse Thermogravimétrique, ATG ou TG. L'analyse TG est utilisée pour caractériser le changement de phase résultant d'une décomposition, d'une déshydratation ou d'une oxydation.
- La seconde sert à la mesure de la différence de température due aux changements d'enthalpie de l'échantillon chauffé uniformément en fonction de la température et du temps – Calorimétrie Différentielle à Balayage, DSC (Differential Scanning Calorimetry).

Ces deux mesures s'effectuent simultanément sur un appareil NETZSCH STA 409 de la température ambiante jusqu'à 1000 °C (montée en température de 5 °C.min⁻¹) sous un flux d'air sec de 75 mL.min⁻¹. Pour chacune des analyses, la prise d'essai a été d'environ 10 mg. Deux creusets en alumine sont placés symétriquement sur le plateau d'une balance placée dans un four. L'un des creusets contient l'échantillon à analyser dont la masse prélevée est fonction de la masse volumique apparente du solide et de l'éventuelle exothermicité de la réaction, alors que l'autre creuset est vide, il s'agit du creuset de référence. Un système de thermocouples permet de contrôler et de mesurer la température de l'échantillon. Les différences mesurées entre l'échantillon et la référence permettent de réaliser les analyses thermiques différentielle (différence de température) et gravimétrique (perte ou prise de masse par le solide analysé). Le logiciel "NETZSCH PROTEUS ANALYSIS" permet de traiter les résultats obtenus.

La figure 22 présente les pertes de masse (courbes TG) et les signaux ATD en fonction de la température résultant de la calcination des échantillons séchés. Il faut noter que nous avons présenté les courbes obtenues jusqu'à 700 °C, car au-delà de cette température, les allures des courbes restent constantes. En fait, à 500 °C, les hydrotalcites sont totalement décomposées, sans davantage de perte de masse.



a)

b)

Figure 22. Courbes de : a) l'analyse thermique différentielle (ATD) et b) de pertes de masse (TG) sous flux d'air des solides $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ HT ($0 \leq x \leq 6$).

Trois pics endothermiques notés 1, 2 et 3 sont observés sur les courbes ATD de tous les solides. A chaque pic correspond une perte de masse, comme le montrent les courbes TG. Le pic 1 correspond à la perte d'eau physisorbée à la surface externe des cristallites. Les pics 2 et 3 sont dus à l'effondrement de la structure hydrotalcite et la formation d'oxydes métalliques (152)(153).

En effet la destruction de la structure hydrotalcite se déroule en trois étapes :

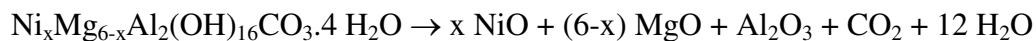
- (1) l'élimination de l'eau en interfeuillet,
- (2) la déshydroxylation des couches,
- (3) la perte des anions en interfeuillet (154).

La première étape est associée au pic 2. Toutefois, les étapes (2) et (3) se déroulent à des températures proches, ce qui rend impossible la distinction entre elles. Ces deux étapes correspondent au pic 3. Dans notre cas, le léger épaulement observé sur le pic 3 (pic 3') serait attribué à l'étape 2. Il est à noter que cet épaulement est observé sur les courbes des échantillons les plus riches en nickel. D'après la littérature, la différenciation entre les étapes (2) et (3) est seulement observée pour les hydrotalcites avec un rapport Mg/Al inférieur à 3 (152). Effectivement, dans notre cas, cet épaulement est observé pour les échantillons les plus riches en nickel donc ceux qui ont les plus faibles valeurs $\frac{Mg}{Al}$, en dépit d'un rapport $\frac{M(II)}{M(III)}$ constant.

Vizcaíno et al. (155) ont obtenu une courbe d'analyse thermique gravimétrique semblable aux nôtres pour une hydrotalcite Ni-Mg-Al avec une teneur massique de 7 % en nickel. Parallèlement, Chmielarz et al. (156) ont obtenu des thermogrammes ATD/ATG similaires aux nôtres pour une hydrotalcite $Ni_{0,10}Mg_{0,61}Al_{0,29}(OH)_2(CO_3)_{0,145}.nH_2O$.

De plus, il est noté que la position du pic 3 est décalée vers des températures de plus en plus faibles, lorsque Mg^{2+} est progressivement substitué par Ni^{2+} . Ceci révèle que la stabilité thermique des hydrotalcites change en fonction de la nature des cations présents dans la couche de type brucite. Ainsi, la stabilité thermique diminue lorsque la quantité de nickel dans l'échantillon augmente. De ce fait, Mg_6Al_2 HT est l'hydrotalcite la plus stable thermiquement et Ni_6Al_2 HT la moins stable. En effet, Gennequin et al. (157) ont suivi la décomposition thermique d'une série d'hydrotalcites similaire à la nôtre où le métal divalent qui substitue le magnésium est le cobalt au lieu du nickel. Les thermogrammes obtenus ont également montré une stabilité thermique qui diminue avec le degré de substitution du magnésium par le cobalt. Ils ont interprété ce résultat par la différence d'affinité entre les cations (Mg^{2+} ou Co^{2+}) pour les anions CO_3^{2-} présents en interfeuillet. Le Mg^{2+} présente une plus grande affinité que Co^{2+} pour les ions CO_3^{2-} (157). Dans notre cas, une explication similaire pourrait être postulée : Ni^{2+} aurait une moindre affinité aux ions CO_3^{2-} que les ions Mg^{2+} .

L'effondrement de la structure hydrotalcite cause la formation d'oxydes métalliques. Il en résulte une perte de masse suite à la formation et au départ de CO₂ et de H₂O selon l'équation-bilan suivante :



Le tableau 4 montre que les pertes de masse théoriques et expérimentales sont presque égales.

Tableau 4. Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques de la perte de masse des échantillons Ni_xMg_{6-x}Al₂HT.

Echantillon	Valeur théorique (%)	Valeur expérimentale (%)
Ni ₆ Al ₂ HT	32,1	32
Ni ₅ MgAl ₂ HT	33,5	33
Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ HT	35,1	36
Ni ₃ Mg ₃ Al ₂ HT	36,8	37
Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ HT	38,7	38
NiMg ₅ Al ₂ HT	40,7	40
Mg ₆ Al ₂ HT	43,1	43

Seules les pertes correspondantes aux pics 2 et 3 sont prises en considération dans le calcul de perte de masse théorique, car ce sont elles qui correspondent à la réaction de destruction de l'hydrotalcite. La perte due à l'eau physisorbée (perte 1) n'est pas considérée dans ce calcul.

3.1.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

Un produit peut exister sous différentes phases cristallographiques, où chaque phase possède des propriétés catalytiques distinctes. La diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier la nature des phases cristallines et les paramètres de la maille élémentaire d'un solide. C'est une méthode d'analyse non destructrice des solides.

Cette technique consiste à envoyer un faisceau de rayons X (production des rayons X à l'aide d'une source constituée d'un filament de tungstène et d'une anticathode de cuivre) sur l'échantillon disposé sur un oxyde en pyrex légèrement creusé. Lorsque le faisceau atteint l'échantillon avec un angle θ , il est diffracté d'un angle θ puis détecté par un compteur à scintillations. Par réflexion, le rayon diffracté obéit à la loi de Bragg :

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

où,

d_{hkl} : distance interréticulaire (Å),

2θ : angle formé par les faisceaux incident et diffracté,

λ : longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre (1,5406 Å),

n : ordre de diffraction de Bragg (nombre entier)

Les analyses DRX ont été réalisées à température ambiante sur un diffractomètre D8 Advance de marque BRUKER. Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode en cuivre dont la composante $K\alpha$ est soustraite du spectre brut, d'un monochromateur secondaire permettant de s'affranchir du rayonnement de fluorescence, d'un goniomètre θ/θ et d'un porte-échantillon tournant pour éviter les orientations préférentielles. Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire en 2θ allant de 5° à 80° avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ pour une durée d'intégration de 2 s.

Les phases cristallines sont identifiées en comparant les diffractogrammes avec ceux de composés de référence dans la base de données du « Joint Committee on Powder Diffraction Standards » (JCPDS) établie par l'« International Center for Diffraction Data » (ICDD). Cette comparaison est faite grâce au logiciel EVA.

Les diffractogrammes des échantillons non calcinés sont présentés sur la figure 23. L'allure générale des diffractogrammes est typique des composés de type hydrotalcite. En effet, cette caractéristique est représentée par l'existence de pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ et de pics moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées (12).

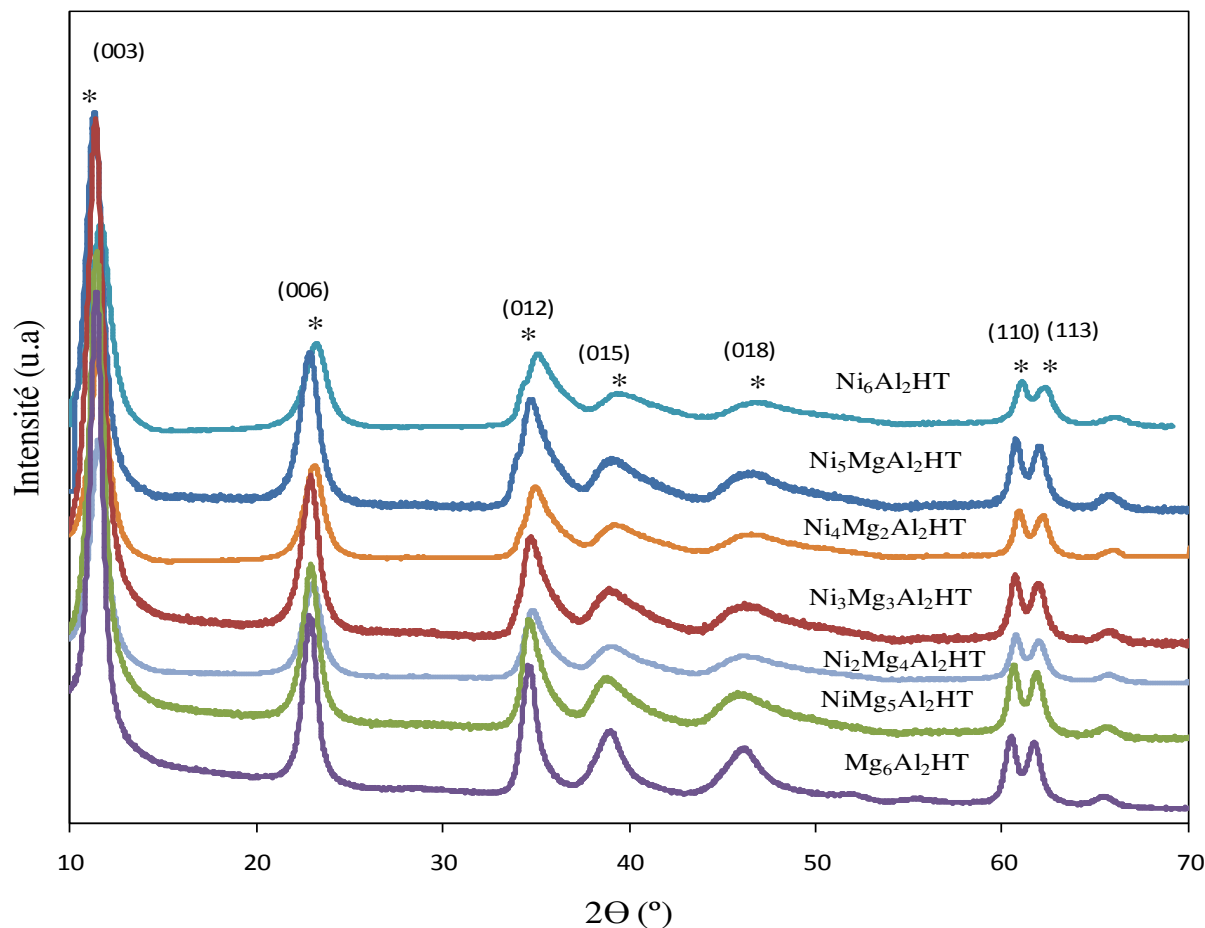


Figure 23. Diffractogrammes de rayons X des solides $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ HT, où $0 \leq x \leq 6$.

* : Le fichier JCPDS 022-0700 Hydrotalcite syn $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3).4(H_2O)$ Hexagonal (Rh).

L'hydrotalcite cristallise dans une maille hexagonale. Les réflexions principales des plans réticulaires (003), (006), (012), (015), (018), (110) et (113) de la structure hydrotalcite sont toutes bien observées pour les solides séchés.

Il en est déduit que pour tous nos oxydes, nous avons réussi à obtenir la phase hydrotalcite, quel que soit le degré de substitution de Mg^{2+} par Ni^{2+} . En effet, puisque la taille des cations Ni^{2+} (0,069 nm) et celle des cations Mg^{2+} (0,072 nm) sont voisines, Ni^{2+} peut substituer Mg^{2+} dans le feuillet brucite (57) sans causer de changement de structure cristalline. Le premier pic situé à $2\theta \approx 11^\circ$ a été indexé comme étant (003) et correspond à $d_{003} \approx 7,8 \text{ \AA}$ selon la loi de Bragg. D'ailleurs Fang et al. (158) ont obtenu pour le plan (003) une distance interréticulaire dans le domaine 7,6-7,7 \AA .

La réflexion de base correspond à l'espace interfeuillelet, elle permet de calculer le paramètre c de la maille par la relation : $c = 3 \times d_{003}$.

La réflexion intense aux environs de $2\theta \approx 60^\circ$ a été indexée comme étant (110) et correspond à $d_{110} \approx 1,54 \text{ \AA}$. En effet, la distance inter-réticulaire de la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillelet donc le paramètre a sera calculé par la relation :

$$a = 2 \times d_{110}.$$

La détermination de ces paramètres se fait en connaissant les plans réticulaires (hkl) et la distance inter-réticulaire d_{hkl} donnée par la relation suivante (159) :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\left(\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+1^2(a/c)^2\right)^{1/2}}$$

Les paramètres de maille des hydrotalcites séchées sont présentés dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5. Paramètres de maille "a" et "c" des solides $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ HT ($0 \leq x \leq 6$).

Echantillon	2θ (°)	d_{003} (Å)	c (Å)	2θ (°)	d_{110} (Å)	a (Å)
Ni_6Al_2 HT	11,30	7,82	23,47	61,02	1,517	3,03
Ni_5MgAl_2 HT	11,32	7,80	23,44	61,00	1,50	3,03
$\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ HT	11,32	7,81	23,43	60,90	1,52	3,04
$\text{Ni}_3\text{Mg}_3\text{Al}_2$ HT	11,32	7,81	23,43	60,70	1,52	3,05
$\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ HT	11,38	7,77	23,30	60,67	1,52	3,05
NiMg_5Al_2 HT	11,40	7,75	23,26	60,58	1,53	3,05
Mg_6Al_2 HT	11,40	7,75	23,26	60,41	1,53	3,06

Il est remarqué que la valeur du paramètre " c " diminue quand la teneur en magnésium augmente, ceci est dû à la plus grande affinité des ions Mg^{2+} aux ions CO_3^{2-} que les ions Ni^{2+} comme il a été déjà expliqué en analyses thermiques différentielles et gravimétriques. Alors que le paramètre " a " augmente quand la teneur en magnésium augmente puisque le rayon de Mg^{2+} est supérieur à celui de Ni^{2+} .

Les diffractogrammes de rayons X des hydrotalcites calcinées à 800 °C sont présentés dans la figure 24.

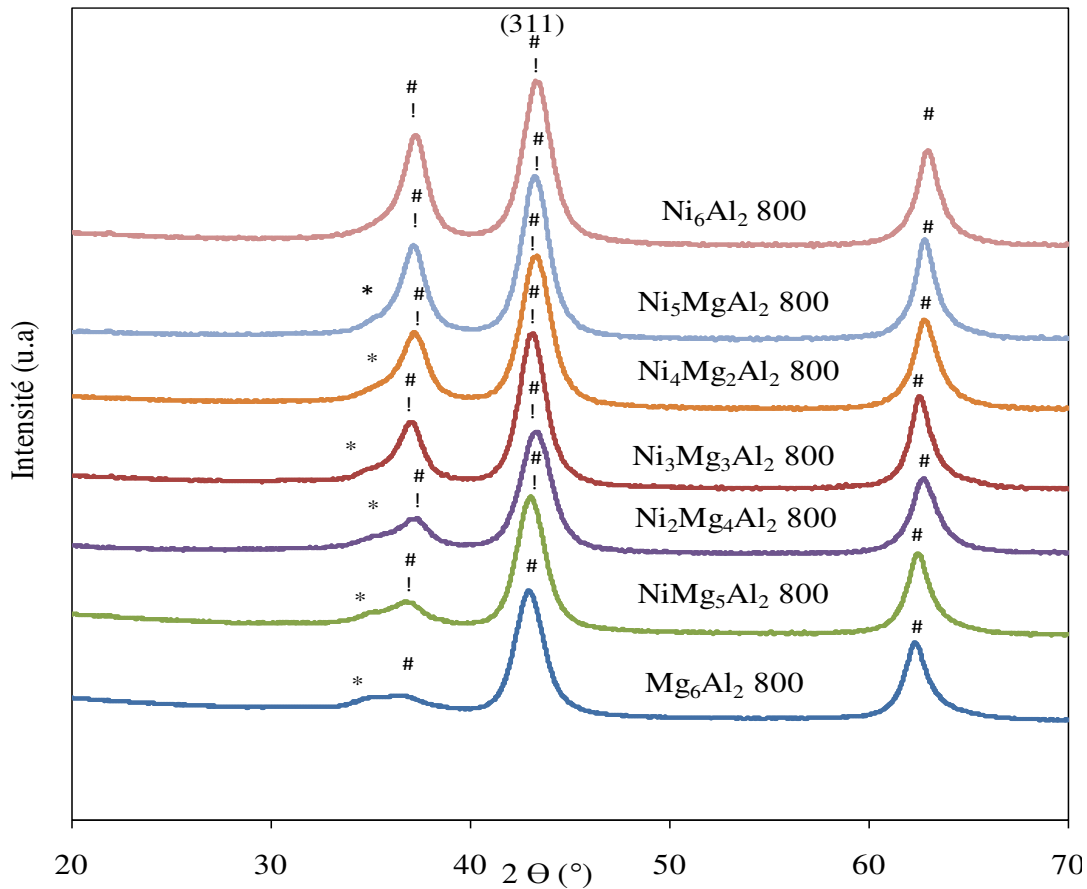


Figure 24. Diffractogrammes de rayons X des oxydes $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 ($0 \leq x \leq 6$).

: Structure de type MgO périclase JCPDS N° 43-1022 ou MgNiO_2 cubique JCPDS N° 24-0712 ou NiO rhomboédrique JCPDS N° 44-1159, * : Structure de type MgAl_2O_4 orthorhombique JCPDS N° 47-0254 et ! : NiAl_2O_4 cubique JCPDS N° 10-0339.

La disparition des différentes raies caractéristiques de la structure hydrotalcite est notée. Cette dernière s'est totalement décomposée pour former des oxydes métalliques dont les diffractogrammes ont été trouvés être compatibles avec les structures suivantes : la structure du MgO périclase, la structure cubique du MgNiO_2 , la structure rhomboédrique du NiO, la structure orthorhombique du MgAl_2O_4 et la structure cubique du NiAl_2O_4 . Les trois premiers oxydes ont

des raies de diffraction similaires en valeurs de 2θ et en intensité, il est donc difficile de les différencier par DRX.

Il est conclu que les phases NiO et NiAl₂O₄ sont présentes dans Ni₆Al₂ 800.

Dans les oxydes mixtes NiMgAl, l'existence simultanée de MgO, NiO et MgNiO₂ ne peut pas être exclue, en plus de MgAl₂O₄ et NiAl₂O₄. Pour le solide Mg₆Al₂800, les phases du MgO et MgAl₂O₄ coexisteraient. Nos diffractogrammes de rayons X sont similaires à ceux obtenus par plusieurs auteurs (100)(155)(160) après calcination d'hydrotalcites NiMgAl à 500 °C.

Les différentes raies de diffraction peuvent être attribuées à celle d'une structure cubique à faces centrées, similaire à celle MgO. Le paramètre de maille a , dans ce cas, est donné par la relation $d_{hkl} = \frac{a}{(h^2+k^2+l^2)^{1/2}}$. Ce paramètre a a été calculé dans notre cas à partir de la raie correspondante au plan réticulaire (311). Les paramètres de maille des hydrotalcites calcinées à 800 °C sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6. Paramètres de maille de la structure cubique à faces centrées des solides calcinés à 800 °C.

Echantillon	2θ (°)	$d_{311}(\text{Å})$	$a(\text{Å})$
Ni ₆ Al ₂ 800	43,4	2,08	6,9
Ni ₅ MgAl ₂ 800	43,3	2,09	6,93
Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800	43,3	2,09	6,93
Ni ₃ Mg ₃ Al ₂ 800	43,1	2,1	6,96
Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800	43,5	2,08	6,9
NiMg ₅ Al ₂ 800	43,4	2,08	6,9
Mg ₆ Al ₂ 800	43	2,1	6,96

Le tableau 6 indique des valeurs très proches du paramètre de maille a . Il semble que la valeur de ce paramètre ne soit pas affectée par la composition chimique de l'oxyde en question (teneurs en Ni et Mg).

3.1.3 Spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman est une technique de caractérisation non destructive qui permet de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un échantillon (étude des vibrations moléculaires).

L'étude par spectroscopie Raman a été effectuée à l'aide d'un appareil HORIBA Scientific avec une puissance de 100 mW avec un laser de longueur d'onde 632 nm et une résolution de 4 cm^{-1} .

La figure 25 présente le spectre Raman des différents échantillons non calcinés.

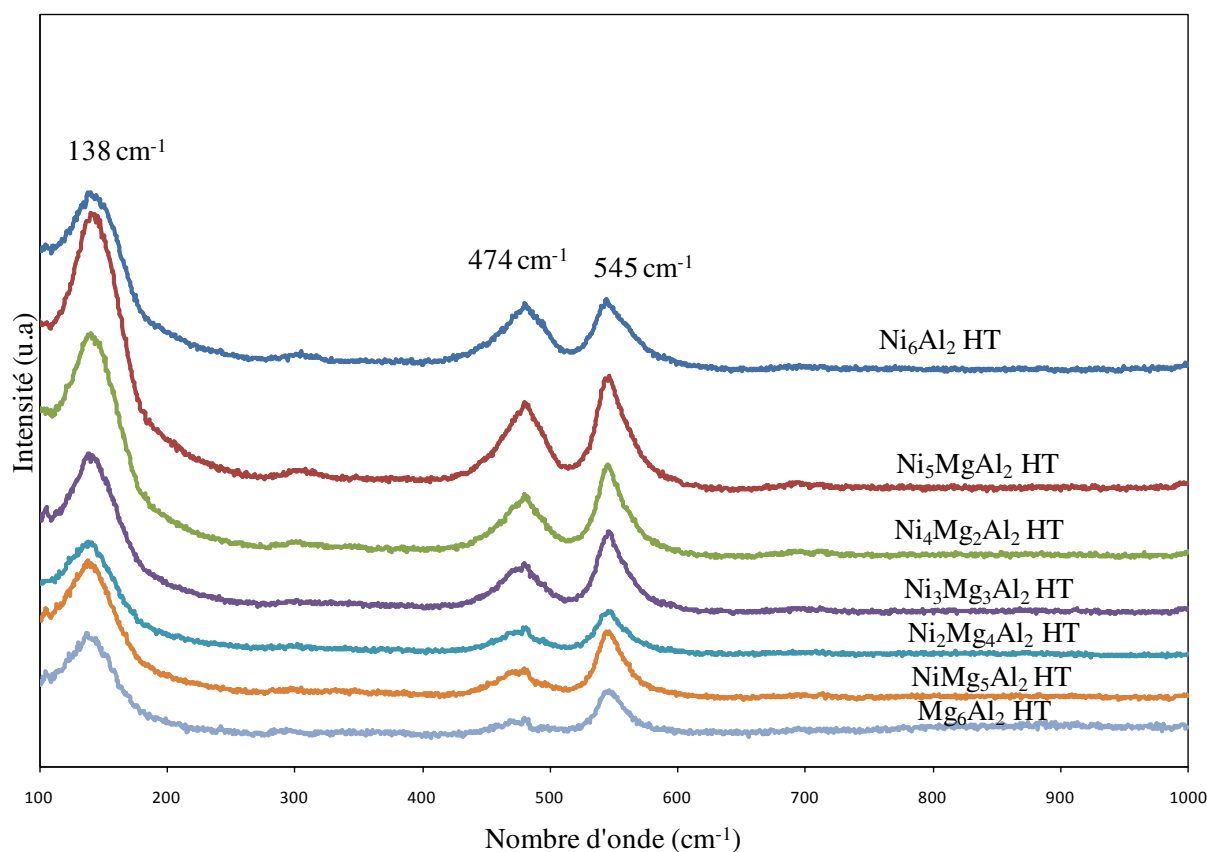


Figure 25. Spectres Raman des échantillons Ni_xMg_{6-x}Al₂HT avec (0 ≤ x ≤ 6).

Toute la série d'hydrotalcites montre 3 bandes :

- La bande à 138 cm^{-1} est associée à la vibration de la structure en couches de type hydrotalcite (153)(161).

- La bande à 474 cm^{-1} est attribuée aux translations “Al/Mg”-OH (162)(163).
- La bande à 545 cm^{-1} est spécifique à la structure hydrotalcite et est attribuée aux liaisons OH-O formées par les liaisons hydrogène entre la molécule d'eau et l'oxygène de l'ion carbonate dans l'interfeuillelet (161). Certains auteurs (162) ont attribué cette bande aux translations “Al/Mg”-OH.

La spectroscopie Raman a ainsi confirmé l'obtention de la structure hydrotalcite dans nos échantillons.

La figure 26 présente les spectres Raman des échantillons $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800. Cinq bandes ont été observées : deux bandes de faible intensité à 200 cm^{-1} et l'autre à 700 cm^{-1} , et 3 bandes plus intenses à 375 cm^{-1} , 550 cm^{-1} et 600 cm^{-1} . Il faut noter que les bandes à 200 et 700 cm^{-1} ne sont pas observées pour les échantillons les moins riches en nickel ($\text{Ni}_3\text{Mg}_3\text{Al}_2$ 800, $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 et NiMg_5Al_2 800).

Toutes les bandes observées sont attribuées à la formation de spinelle NiAl_2O_4 suite à l'effondrement de la structure hydrotalcite (164).

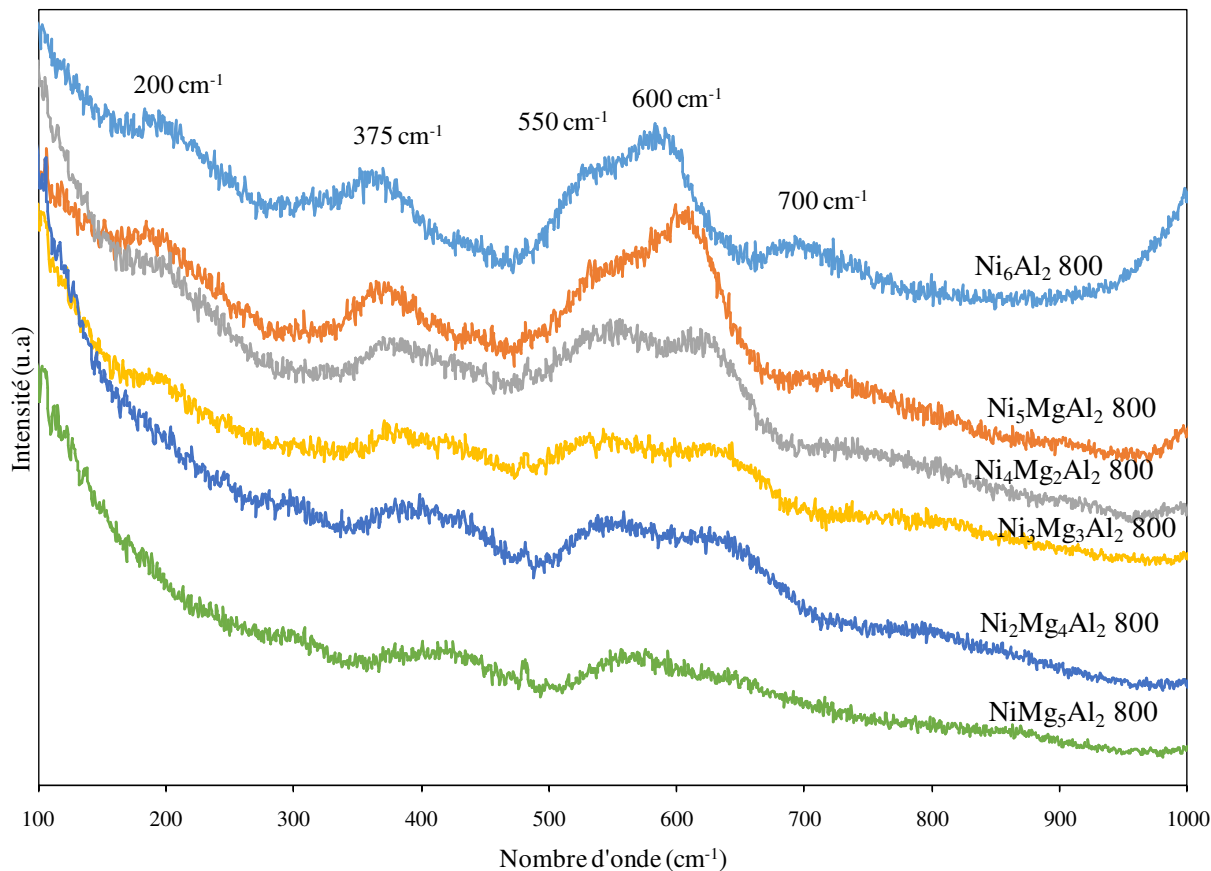


Figure 26. Spectres Raman des échantillons $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 ($0 \leq x \leq 6$).

3.1.4 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'une des spectroscopies les plus utilisées en catalyse. Son application la plus usuelle dans ce domaine consiste en l'identification des groupes fonctionnels et des liaisons chimiques présentes dans le catalyseur ainsi qu'en l'étude de la chimisorption des espèces à la surface du catalyseur.

Les analyses IR ont été effectuées à température ambiante sur un spectromètre BRUKER EQUINOX 55, équipé d'un détecteur DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate). Les échantillons ont été dilués dans le bromure de potassium KBr (composé transparent dans la gamme 10000 - 300 cm^{-1} et inerte) à raison de 2 mg de catalyseur dans 198 mg de KBr et ont été pastillés sous une pression de 10 tonnes pendant 5 minutes. Les spectres IR ont été enregistrés dans la gamme

4000 - 400 cm^{-1} (qui correspond au domaine de l'état d'énergie de vibration et de rotation des molécules en fonction de la géométrie de la molécule et de sa symétrie), avec une accumulation de 64 scans et une résolution de 4 cm^{-1} .

Les spectres infrarouges des solides séchés sont présentés dans la figure 27.

Trois types de bandes de vibration en spectroscopie IR caractérisent les hydrotalcites (159) (164) (165)(166).

- Bandes de vibration des groupes hydroxyles.
- Bandes de vibration des feuillets octaédriques des brucites.
- Bandes de vibration des espèces présentes en interfeuillelet.

Ainsi, une large bande vers 3500 cm^{-1} est observée et attribuée à l'élongation de la liaison O-H des groupes hydroxyles, des molécules d'eau en interfeuillelet et de l'eau physisorbée (157)(161) (162)(167). La bande à 1655 cm^{-1} est due à la vibration de déformation angulaire de l'eau (157). La bande à environ 1375 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation des espèces carbonates CO_3^{2-} présentes également en interfeuillelet (157)(168).

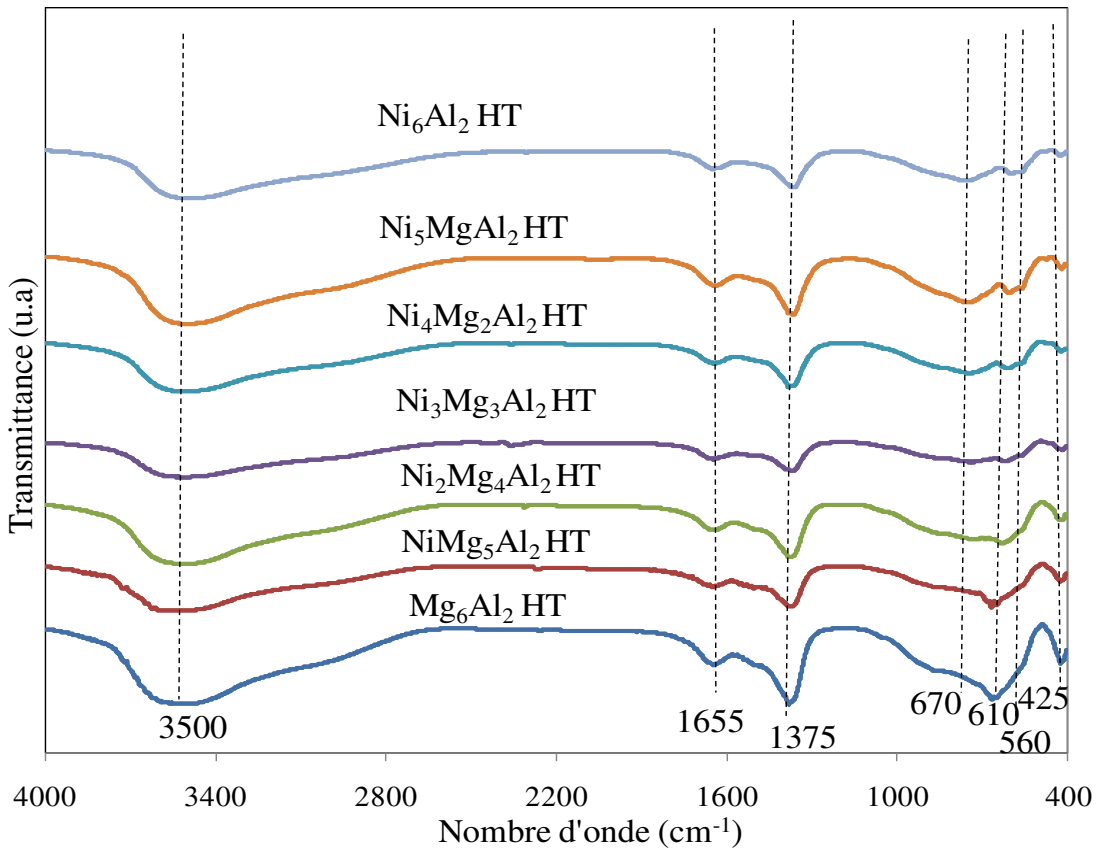


Figure 27. Spectres IR des échantillons $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ HT ($0 \leq x \leq 6$).

Les bandes observées dans la région des nombres d'onde inférieurs à 900 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons Mg-O (610 cm^{-1}), Ni-O (560 cm^{-1}) et Al-O (425 cm^{-1}) et la vibration d'élongation de la liaison Al-OH (670 cm^{-1}) (153)(167)(168)(169)(170).

L'étude par spectroscopie IR a mis en évidence l'existence des liaisons chimiques des groupements fonctionnels qui existent dans la structure hydrocalcite. L'IR a ainsi permis de confirmer l'existence de ces structures corroborant ainsi les études ATD-ATG, DRX et Raman menées sur ces mêmes échantillons.

Les spectres infrarouges des solides calcinés, sont présentés dans la figure 28. Ces spectres mettent en évidence la diminution de la largeur et de l'intensité de la bande à 3500 cm^{-1} , due aux groupes OH, ainsi que de la bande à 1640 cm^{-1} - due à la vibration de déformation angulaire de la molécule d'eau - puisqu'une très grande partie de l'eau et des hydroxyles est éliminée par calcination. D'une manière similaire, la bande à 1405 cm^{-1} provenant des absorptions des groupes

carbonates, a diminué d'intensité, décelant l'élimination de la majorité de ces ions suite au traitement par calcination. Le déplacement des nombres d'onde de 1655 à 1640 cm^{-1} et de 1375 à 1405 cm^{-1} suite à la calcination serait expliqué par la modification de l'environnement chimique des liaisons OH et CO_3^{2-} . La largeur de la bande attribuée à OH, située vers 3500 cm^{-1} , ne permet pas de déceler facilement cette modification.

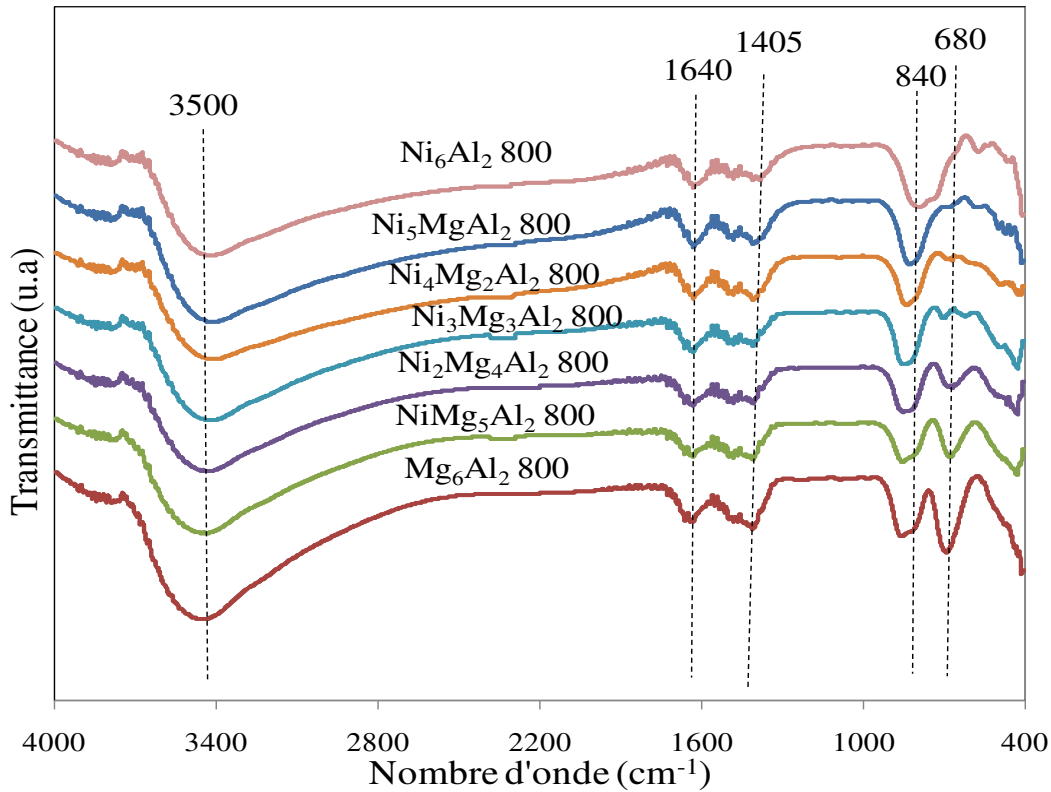


Figure 28. Spectres IR des solides $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 ($0 \leq x \leq 6$).

La non détection par DRX de structures liées aux carbonates ou hydroxyles pour les échantillons calcinés est due soit à la faible teneur de ces ions soit à leur présence sous forme amorphe.

Certains auteurs (171)(172) ont obtenu des observations similaires en IR sur des oxydes ZnMgAl (171) et NiMgAl (172), préparés par voie hydrotalcite, calcinés à 600 et 750 $^\circ\text{C}$ (172).

La bande à 840 cm^{-1} est due à la phase oxyde, elle correspond à une vibration moyenne entre les vibrations d'élongation des octaèdres AlO_6 et NiO_6 (164). La bande IR à 680 cm^{-1} augmente d'intensité avec la teneur en Mg et disparaît totalement sur le spectre de Ni_6Al_2 800. Cette bande

serait due à des liaisons spécifiques présentes dans les oxydes à base de Mg et Al. Ahmed et al. (173) ont attribué la bande IR à 700 cm^{-1} à des spinelles MgAl_2O_4 .

Les bandes IR peu intenses observées à des nombres d'onde inférieurs à 680 cm^{-1} sont dues aux liaisons M-O (M = Ni, Mg ou Al) (168)(172).

Les résultats obtenus en spectroscopie infrarouge sont en accord avec ceux obtenus en DRX et en spectroscopie Raman. Toutes ces techniques ont confirmé la formation de la structure hydrocalcite suite à notre synthèse ainsi que la destruction de cette structure suite au traitement thermique sous air.

3.1.5 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à l'analyse Spectrométrie à Dispersion d'Energie (EDX)

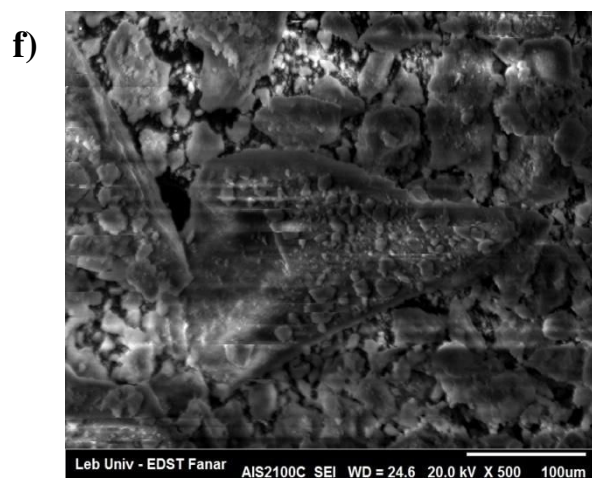
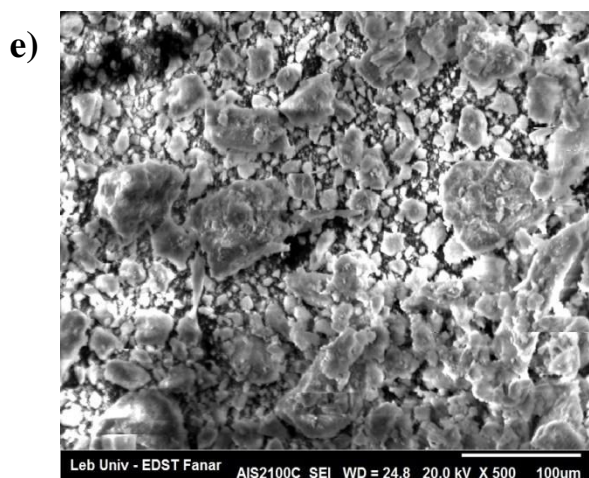
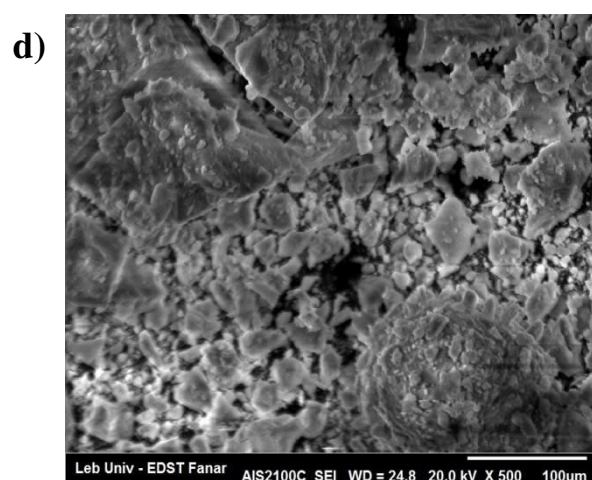
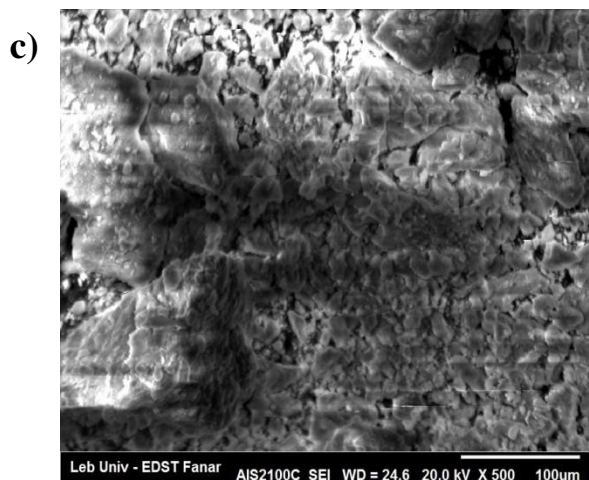
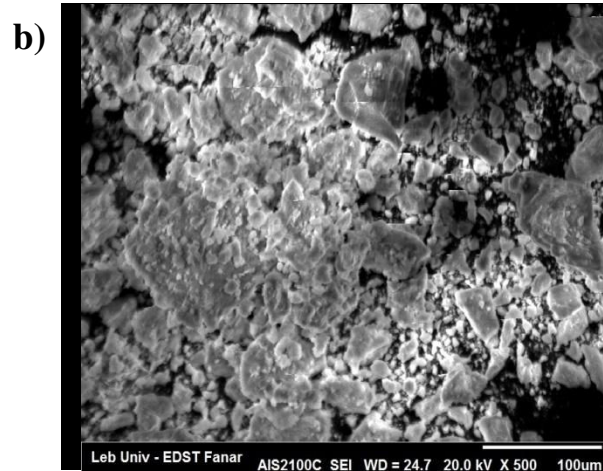
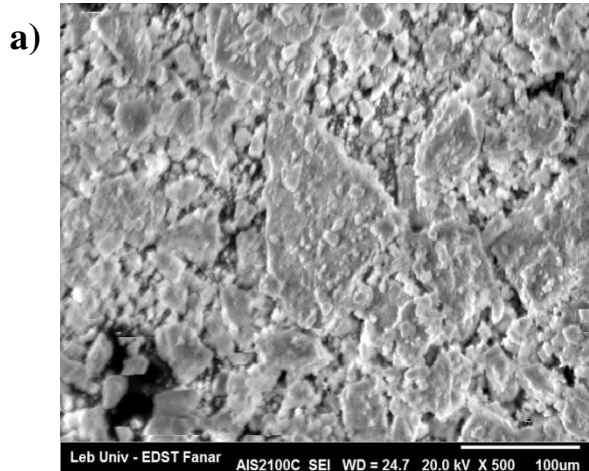
La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'analyse, qui peut fournir rapidement des informations sur la morphologie et la taille des particules d'un objet solide.

La spectrométrie à dispersion d'énergie EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) couplée à la MEB permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée (charges ou éléments minéraux/métalliques présents dans les polymères ainsi que leur gradient).

Les clichés de MEB présentés dans ce travail ont été réalisés à l'aide d'un microscope de type SERON ASI-210.

Préalablement à l'étude MEB, les échantillons ont été pulvérisés par un faisceau de carbone graphite afin de les rendre conducteurs et éviter l'accumulation d'électrons sur les solides. Les études MEB ont été effectuées sous un vide de 10^{-6} torr avec une tension accélératrice de 20 kV. Une analyse EDX à l'aide d'un détecteur EDX-EDAX a suivi l'étude MEB.

La figure 29 présente les clichés MEB obtenus pour tous les échantillons calcinés.



g)

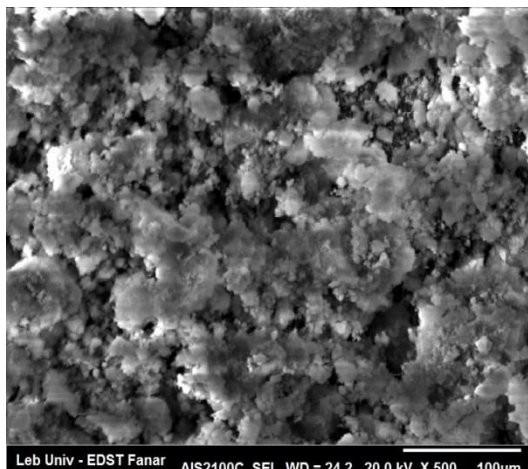


Figure 29. Clichés MEB des solides : a) Ni_6Al_2 800, b) Ni_5MgAl_2 800, c) $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800, d) $\text{Ni}_3\text{Mg}_3\text{Al}_3$ 800, e) $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800, f) NiMg_5Al_2 800 et g) Mg_6Al_2 800.

Les tailles moyennes des particules sont listées dans le tableau 7. Il s'avère que la taille des particules augmente avec la teneur en nickel dans l'échantillon.

Tableau 7. Taille moyenne des particules trouvée par MEB pour les différents oxydes $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 ($0 \leq x \leq 6$).

Echantillon	Taille moyenne des particules (μm)
Ni_6Al_2 800	27
Ni_5MgAl_2 800	26
$\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800	25
$\text{Ni}_3\text{Mg}_3\text{Al}_2$ 800	24
$\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800	20
NiMg_5Al_2 800	17
Mg_6Al_2 800	16

Le tableau 8 compare les valeurs des rapports atomiques théoriques avec celles obtenues par analyse EDX sur les différents oxydes calcinés à 800 °C. Les valeurs expérimentales et théoriques sont en assez bonne concordance entre elles. Une légère différence est observée

pouvant provenir du choix de la zone analysée en EDX. En effet, il est à rappeler que l'analyse EDX n'a été effectuée que sur un grain et non pas sur la totalité de l'échantillon.

Tableau 8. Rapports atomiques théoriques et expérimentaux obtenus par EDX pour les différents oxydes $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ 800 ($0 \leq x \leq 6$).

Catalyseurs	Ni/Al théorique	Ni/Al Expérimental	Ni/Mg théorique	Ni/Mg expérimental	Mg/Al Théorique	Mg/Al expérimental
Ni_6Al_2 800	3	2,6	-	-	-	-
Ni_5MgAl_2 800	2,5	3	5	5,8	0,5	0,5
$Ni_4Mg_2Al_2$ 800	2	2,2	2	2,2	1	1
Ni_3Mg_3Al 800	1,5	1,5	1	1	1,5	1,5
$Ni_2Mg_4Al_2$ 800	1	1,2	0,5	0,6	2	2
$NiMg_5Al_2$ 800	0,5	0,5	0,2	0,2	2,5	2,3
Mg_6Al_2 800	-	-	-	-	3	2,7

3.1.6 Composition élémentaire mesurée par PIXE et RBS

La composition élémentaire des échantillons séchés et calcinés est mesurée par PIXE (Particle Induced X-ray Emission) et RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), en utilisant l'accélérateur tandem 1,7 MV de la Commission Libanaise de l'Energie Atomique (CLEA)(174) qui délivre un faisceau de protons de 3 MeV perpendiculaire à l'échantillon avec une charge de 13 μ C. Cette charge est suffisante pour avoir une erreur statistique de moins de 2-3 % sur la surface du pic de l'élément mesuré. L'intensité du faisceau est inférieure à 1 nA sur un diamètre entre 1 et 3 mm. La chambre d'analyse, qui est sous vide, contient un détecteur de rayons X Si(Li) situé à 45° par rapport au faisceau d'ions. Ce détecteur possède une surface active de 30 mm² et une résolution en énergie de 175 eV mesurée à l'énergie 5,9 keV. L'épaisseur de la fenêtre de béryllium du détecteur est de 13 μ m, ce qui permet une détection des éléments dont le numéro atomique Z est supérieur à 10. L'échantillon analysé est fixé sur une roue dont la rotation, entraînée par un moteur, est contrôlée par ordinateur. Pour obtenir dans un seul spectre tous les éléments présents dans l'échantillon, un filtre d'aluminium troué nommé « Funny Filter » de 250 μ m d'épaisseur avec un trou représentant 0,27 % de la surface de détection, est

placé devant le détecteur de rayons X. Ce filtre a un faible effet sur les rayons X de haute énergie, mais il atténue les rayons X de faible énergie qui ne passent pas à travers le trou ce qui permet d'atténuer ceux-ci en cas d'émission X intense. Ce filtre permet une analyse des éléments légers ($10 < Z < 27$) et des éléments lourds ($Z > 26$) en même temps (175)(176).

Simultanément, des mesures des ions rétrodiffusés, par la technique RBS, ont été réalisées sous le même faisceau d'ions incidents. Un détecteur Canberra PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon) avec une résolution en énergie de 14 keV et 25 mm² de surface active est utilisé. Il détecte les particules rétrodiffusées à un angle θ de 165° tel que l'angle solide du détecteur est de $5,45 \times 10^{-3}$ Sr.

Les expériences de micro-PIXE sont réalisées à AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire) (177) en utilisant un micro faisceau de protons de 3 MeV (environ 20 µm de diamètre) mis à l'air à travers une feuille de nitrure de silicium, avec un flux d'hélium entre l'échantillon, la fenêtre de sortie du faisceau et les détecteurs. Dans ces expériences, deux détecteurs Si(Li) à 45° par rapport à la direction du faisceau sont utilisés. L'un est dédié à la détection des ions légers ($\text{Na} < z < \text{Ca}$). Il a une surface active de 10 mm², une fenêtre de nitrure de bore (0,25 µm) et un déflecteur magnétique pour éliminer les protons rétrodiffusés. Le deuxième Si(Li) détecte les rayons X des éléments lourds ($\text{Ca} < z < \text{Sr}$). Devant ce dernier détecteur, est placé un filtre en aluminium de 50 µm d'épaisseur pour atténuer le signal des éléments légers et arrêter les particules rétrodiffusées du faisceau.

Les spectres de PIXE et µ-PIXE ont été traités avec le programme Gupixwin (version Windows du logiciel Guelph PIXE) (178), tandis que ceux de RBS ont été analysés et simulés en utilisant le code SIMNRA (179) en utilisant la section efficace de diffusion élastique de proton de « Gurbich » pour le pic de résonance d'oxygène (180).

Les pourcentages atomiques des éléments trouvés dans les systèmes étudiés sont présentés dans le tableau 9.

Tableau 9. Pourcentages atomiques élémentaires des échantillons $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ séchés et calcinés à 800 °C, avec x = 0, 2, 3, 4 et 6.

Echantillon	% atomique	C	O	Mg	Al	Ni	N	H
Ni ₆ Al ₂ HT	7,2	50,0	0	6,0	17,4	3,3	16,1	
Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ HT	4,6	52,1	5,0	5,0	12,0	2,0	19,3	
Ni ₃ Mg ₃ Al ₂ HT	3,2	52,3	8,6	6,0	8,6	2,0	19,3	
Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ HT	3,9	56,2	11,4	6,0	5,9	3,3	13,1	
Mg ₆ Al ₂ HT	3,9	56,2	17,4	6,0	0	3,3	13,1	
Ni ₆ Al ₂ 800	0	53,0	0	11,7	35,3	0	0	
Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800	0	52,6	11,8	12,2	23,4	0	0	
Ni ₃ Mg ₃ Al ₂ 800	0	54,8	16,7	11,9	16,5	0	0	
Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800	0	55	20,9	12	12,0	0	0	
Mg ₆ Al ₂ 800	0	63,9	26,6	9,4	0	0	0	

Le tableau 9, met en évidence l'élimination des atomes d'hydrogène, de carbone et d'azote après calcination. Donc cette technique confirme la destruction de la structure hydrotalcite, suite à la déshydroxylation des couches et à l'élimination des anions carbonates et nitrates des interfeuilletts.

Il faut noter, que les espèces carbonates et hydroxyles trouvés en IR pour les échantillons calcinés à 800 °C, ne sont pas présents en PIXE-RBS. En fait, un chauffage précède l'analyse

PIXE-RBS, permettant d'éliminer les ions CO_3^{2-} et OH^- provenant du dioxyde de carbone adsorbé et de l'eau physisorbée.

En déterminant les formules chimiques expérimentales à partir des valeurs des pourcentages atomiques élémentaires (tableau 10), il est déduit que suite à notre synthèse, les formules chimiques déjà supposées ou formules nominales sont presque obtenues. De même les rapports atomiques expérimentaux observés en EDX (tableau 8) sont très proches de ceux obtenus en PIXE-RBS (tableau 10).

Tableau 10. Formules chimiques et rapports atomiques expérimentaux obtenus par PIXE-RBS pour les différents oxydes

Formule nominale	Formule expérimentale	Ni/Al expérimentale	Ni/Mg expérimentale	Mg/Al expérimentale
$\text{Ni}_6\text{Al}_2\text{O}_9$	$\text{Ni}_{6,03}\text{Al}_2\text{O}_{9,06}$	3,015	-	-
$\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_9$	$\text{Ni}_{3,84}\text{Mg}_{1,93}\text{Al}_2\text{O}_{8,62}$	1,92	1,99	0,965
$\text{Ni}_3\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{O}_9$	$\text{Ni}_{2,77}\text{Mg}_{2,81}\text{Al}_2\text{O}_{9,22}$	1,385	0,98	1,4
$\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	$\text{Ni}_2\text{Mg}_{3,5}\text{Al}_2\text{O}_{9,16}$	1	0,57	1,75
$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_9$	$\text{Mg}_{5,64}\text{Al}_2\text{O}_{13,54}$	-	-	2,82

3.1.7 Réduction en Température Programmée (RTP).

La RTP consiste à mesurer la consommation d'hydrogène nécessaire à la réduction d'un oxyde soumis à une rampe de température constante. Dans des conditions expérimentales données, la connaissance de la quantité d'hydrogène consommé durant la RTP ainsi que la température correspondant aux maxima de réduction constituent une véritable empreinte du matériau solide.

L'appareil utilisé pour ces mesures RTP est un système AMI-200 de marque ZETON ALTAMIRA.

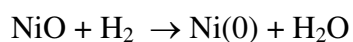
L'étude de réduction a été réalisée sur une masse connue de catalyseurs calcinés (≈ 20 mg) introduite dans un tube en U en quartz placé dans un four où un thermocouple permet de lire la température du catalyseur. D'abord, le catalyseur subit un prétraitement à 150°C sous un flux d'argon ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) dans le but d'activer le catalyseur en éliminant l'eau et les impuretés

déposées sur la surface. Puis, il subit une montée en température de la température ambiante à 900 °C avec une vitesse de montée de 5 °C.min⁻¹ et un palier d'une heure à 900 °C. Le gaz utilisé est l'hydrogène dilué dans l'argon (5 % vol. H₂) à raison de 30 mL.min⁻¹. La concentration en hydrogène dans l'effluent est régulièrement contrôlée par un détecteur à conductivité thermique (Thermal Conductivity Detector - TCD).

La figure 30 montre les profils RTP des solides calcinés à 800 °C.

L'échantillon Ni₆Al₂ 800 présente 3 pics de réduction notés I, II et III. Le solide Ni₅MgAl₂ 800 montre 2 pics de réduction, désignés par I et II. Les catalyseurs Ni₄Mg₂Al₂ 800, Ni₃Mg₃Al₂ 800 et Ni₂Mg₄Al₂ 800 donnent un seul pic de réduction noté I. Les oxydes NiMg₅Al₂ 800 et Mg₆Al₂ 800 n'exhibent aucun pic de réduction en RTP dans nos conditions expérimentales. L'absence des pics de réduction pour l'échantillon Mg₆Al₂ 800, peut être expliquée par le fait que les oxydes de magnésium et d'aluminium ne sont pas réduits dans les conditions expérimentales utilisées (181).

Une augmentation de la consommation d'hydrogène avec la teneur en nickel est obtenue (Tableau 11) et suggère l'attribution des pics de réduction observés à des espèces oxyde de nickel. En effet, la présence de plusieurs pics de réduction pour certains de nos échantillons indique que différentes formes d'oxyde de nickel existent dans ces solides. L'équation-bilan de la réaction de réduction peut s'écrire comme suit :



Le pic I, ayant lieu à des températures supérieures à 600 °C, est attribué à la réduction d'espèces d'oxyde de nickel présentes sous forme de solution solide avec MgO et/ou Al₂O₃ (99)(156)(182). En parallèle, la DRX a décelé l'existence d'oxydes mixtes de type MgNiO₂ et NiAl₂O₄.

L'absence du pic I pour NiMg₅Al₂ 800 pourrait être expliqué par la forte interaction entre l'oxyde de nickel et les oxydes de Mg et d'Al dans la solution solide, ne permettant pas à l'oxyde de nickel d'être réduit. Par ailleurs, il est à noter que la température au maximum du pic I diminue quand la teneur en nickel augmente. Ainsi, Ni₂Mg₄Al₂ 800 présente la température du pic I la plus élevée. La plus grande dispersion du nickel lorsqu'il se trouve en plus faible teneur, mènerait à une plus grande interaction entre les espèces oxydes de nickel et leur matrice, rendant ainsi plus difficile la réductibilité de ces espèces. Cette diminution serait également due au fait que l'augmentation de la teneur en espèces réductibles (dans ce cas : le nickel) accélère la réduction, par la suite cette dernière se produit à une plus faible température. Cela est principalement dû à

des considérations cinétiques où une augmentation de la teneur des sites réactifs affecte la vitesse de la réaction, permettant sa production à plus basse température (183).

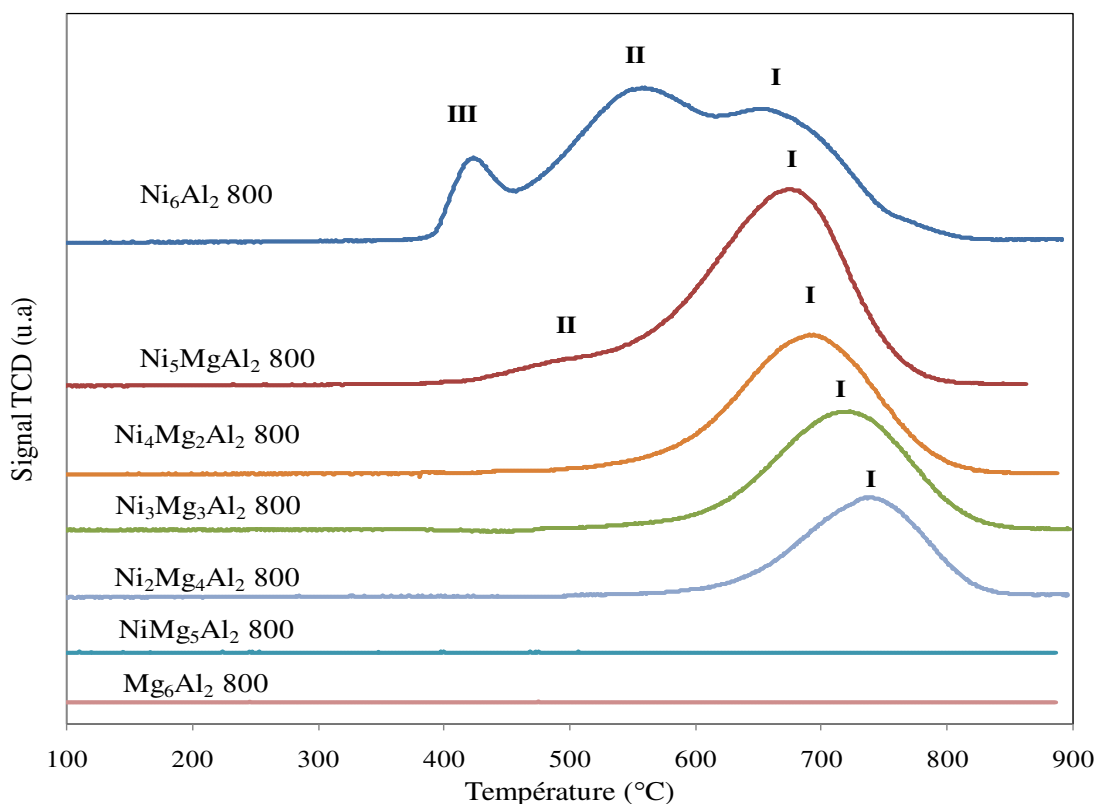


Figure 30. Profils RTP des oxydes $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 ($0 \leq x \leq 6$).

Les pics II et III sont attribués à la réduction de l'oxyde NiO libre (free NiO species ou NiO libre) qui ne se trouve pas en solution solide (99)(156). Le pic II serait attribué à la réduction d'espèces oxydes de nickel présentes dans le volume (bulk) de l'échantillon et le pic III, ayant lieu à des températures inférieures à celles du pic II, serait dû à la réduction d'espèces oxydes de nickel à la surface de l'échantillon.

L'absence des pics II et III pour les solides calcinés ayant les plus faibles teneurs en Ni suggère que tout le nickel dans ce cas se trouve sous forme de solution solide. Cependant, lorsque la teneur en nickel devient très élevée, une partie de ce dernier ne formerait pas de solution solide avec les autres oxydes de métaux mais formerait une phase d'oxyde de nickel libre.

Rappelons que la DRX a révélé l'existence de NiO dans nos échantillons. Finalement, il est à mentionner que, la plupart du nickel dans nos solides se trouverait sous forme de solution solide MgNiO_2 et NiAl_2O_4 dans le cas de Ni_6Al_2 800, il s'agit uniquement de NiAl_2O_4 plutôt que sous

forme de NiO libre puisque les pics RTP correspondants à la réduction des oxydes mixtes ont des aires plus grandes que les pics RTP dus à la réduction des oxydes NiO libres.

Le tableau 11, montre que les valeurs de consommation d'hydrogène expérimentales pour les échantillons $\text{Ni}_3\text{Mg}_3\text{Al}_2$ 800 et $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800, sont plus faibles que les valeurs théoriques nécessaires pour la réduction des oxydes de nickel en Ni, indiquant qu'une partie des ions nickel n'a pas été réduite. Il faut noter, que le solide NiMg_5Al_2 800, ne présente aucune consommation de H_2 , alors que la valeur théorique est de l'ordre de $2645 \mu\text{mol H}_2/\text{g}$, probablement suite à la forte interaction entre le nickel et les oxydes de Mg et d'Al. En revanche, les solides $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800, avec $x = 4, 5$ et 6 , présentent des valeurs de consommation de H_2 supérieures à celles obtenues par le calcul théorique. Cela est attribué à la réduction complète de NiO dans ces solides, en plus de laquelle il y a eu une formation d'hydrures métalliques qui sont très efficaces dans le stockage de l'hydrogène (184).

Tableau 11. Comparaison entre les quantités de H_2 théoriques et expérimentales consommées pour les oxydes $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 ($0 \leq x \leq 6$).

Catalyseur	Quantité de H_2 théorique ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{catalyseur}}$)	Quantité de H_2 expérimentale ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{catalyseur}}$)
Ni_6Al_2 800	10909	14435
Ni_5MgAl_2 800	9697	11324
$\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800	8312	8397
$\text{Ni}_3\text{Mg}_3\text{Al}_2$ 800	6714	6276
$\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800	4849	4618
NiMg_5Al_2 800	2645	0
Mg_6Al_2 800	-	0

3.1.8 Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

Les catalyseurs présentent à leur surface des défauts et des pores de tailles différentes qui augmentent la surface de contact avec le milieu extérieur (réactif). La valeur de la surface spécifique étant directement liée à la porosité du solide, ce paramètre est très important en catalyse hétérogène où une grande aire spécifique est recherchée. Une grande surface spécifique augmente la probabilité d'adsorption des molécules sur le solide. Lorsque le solide est cristallisé, les surfaces spécifiques diminuent suite à la présence d'agglomérats cristallisés. Donc, pour assurer une grande dispersion de la phase active, les oxydes doivent avoir une aire spécifique relativement élevée.

Les aires spécifiques des solides ont été mesurées à l'aide d'un appareil Qsurf M1 (Thermo Electron). La mesure a été effectuée par la méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller) par adsorption d'azote à sa température de liquéfaction (-196°C) sur le solide. La méthode BET repose sur l'évaluation de la quantité de gaz inerte physisorbée. Tout d'abord, une masse de 20 à 75 mg (en fonction de l'aire spécifique escomptée) de produit est introduite dans la cellule BET. Préalablement à la mesure, l'échantillon est dégazé pendant 30 minutes (balayage à l'azote à une température de 60 °C pour un échantillon non calciné et de 130 °C pour un échantillon calciné). L'échantillon est pesé à nouveau pour déterminer la masse perdue lors du dégazage. Après l'étape de dégazage, la mesure proprement dite est effectuée. Elle est automatisée et se déroule en deux étapes : l'adsorption et la désorption au cours desquelles la variation de la conductivité thermique, d'un mélange gazeux constitué de 30 % d'azote (gaz adsorbé) et de 70 % d'hélium (gaz vecteur), est mesurée. L'adsorption se déroule à la température de l'azote liquide (-196 °C). Cette température permet à l'azote d'être physisorbé. Lorsque cette étape est terminée, l'échantillon est remis à température ambiante ce qui y induit une désorption de l'azote. L'azote désorbé est quantifié par un catharomètre, ensuite l'appareil affiche, grâce à la masse de l'échantillon introduite dans l'appareil, la valeur de l'aire spécifique en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

La détermination de la surface spécifique par la méthode BET a été réalisée pour les échantillons avant et après calcination à 800 °C. Les histogrammes de la figure 31 montrent les valeurs des aires spécifiques ainsi obtenues.

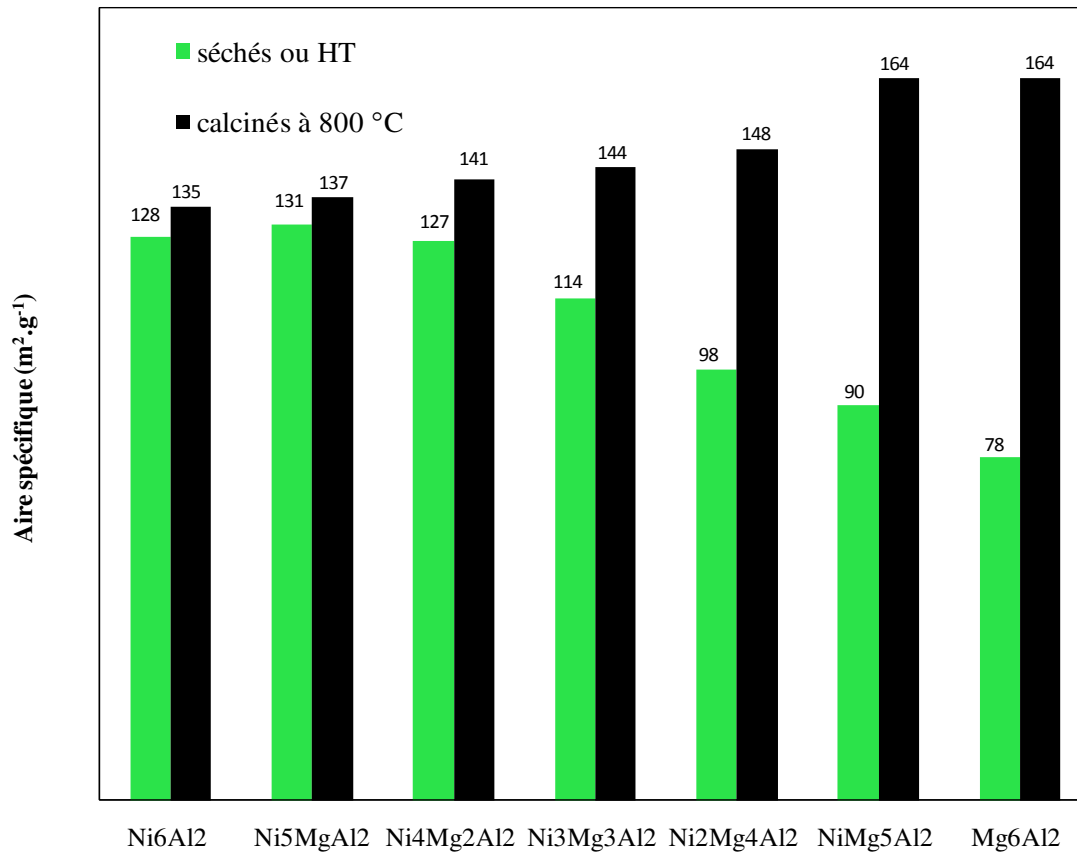


Figure 31. Aires spécifiques ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) des échantillons $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ ($0 \leq x \leq 6$) avant et après calcination à $800\text{ }^\circ\text{C}$.

En ce qui concerne les solides avant calcination - les hydrotalcites séchées -, les aires spécifiques augmentent avec la substitution progressive du Mg par le Ni puis se stabilisent à $\sim 130\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à partir de $x = 4$.

Après calcination à $800\text{ }^\circ\text{C}$, les aires spécifiques augmentent pour tous les solides. Cette augmentation est expliquée par la destruction de la structure hydrotalcite suite au départ des molécules d'eau et de CO_2 de l'interfeuillelet (111)(185), donc du passage d'une structure cristallisée de type hydrotalcite à une structure de type oxyde mixte, en accord avec les analyses ATD-ATG, les diffractogrammes de rayons X ainsi que les spectroscopies Raman et Infrarouge. Il semblerait que malgré le traitement thermique à $800\text{ }^\circ\text{C}$, cet oxyde mixte conserve une aire spécifique supérieure à celle de la forme hydrotalcite. Les oxydes calcinés à $800\text{ }^\circ\text{C}$ ayant les plus fortes teneurs en magnésium, ont les valeurs des aires spécifiques les plus élevées en comparaison avec les autres solides calcinés. Ces résultats pourraient s'expliquer par la

diminution de la stabilité thermique de l'hydrotalcite lorsque le Mg est substitué par un métal divalent. En effet, l'analyse thermique différentielle et gravimétrique de nos échantillons a révélé une diminution de la stabilité thermique des solides de type hydrotalcite avec l'augmentation de la substitution des Mg^{2+} par Ni^{2+} . Ainsi, le fait que l'étape d'amorphisation consécutive à l'effondrement de la structure hydrotalcite survient pour les échantillons les plus riches en magnésium à une température plus haute conduirait à des aires spécifiques plus élevées pour ces solides (186). En revanche, pour les solides les moins riches en magnésium (par exemple Ni_5MgAl_2 ou Ni_6Al_2), l'étape d'amorphisation se produit à plus basse température donnant lieu par conséquent à des aires spécifiques plus faibles lorsqu'ils sont calcinés à 800 °C.

Parallèlement, l'étude MEB a décelé une tendance du nickel à augmenter la taille des particules. Les plus faibles aires spécifiques obtenues pour les solides les plus riches en nickel seraient corrélées aux plus grandes tailles des particules observées en MEB.

3.1.9 Etude par porosimétrie

La calcination des hydrotalcites contenant des carbonates et des nitrates dans l'interfeuillet contribue à la formation d'oxydes poreux. La présence des pores à la surface augmente la surface de contact et la probabilité d'adsorption du mélange gazeux sur le catalyseur. La mesure du volume poreux, la taille et la distribution des pores des catalyseurs est déterminée à partir des isothermes d'adsorption d'azote, après un traitement sous vide et à température élevée afin d'éliminer les impuretés éventuellement présentes sur les sites d'adsorption. Le diamètre moyen des pores de nos solides est déterminé par la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda).

Cette mesure est effectuée à l'aide d'un appareil Sorptomatic 1990. Les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 et la distribution des pores des solides $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ 800, avec $x = 0, 2, 4$ et 6 est présentée dans la figure 32.

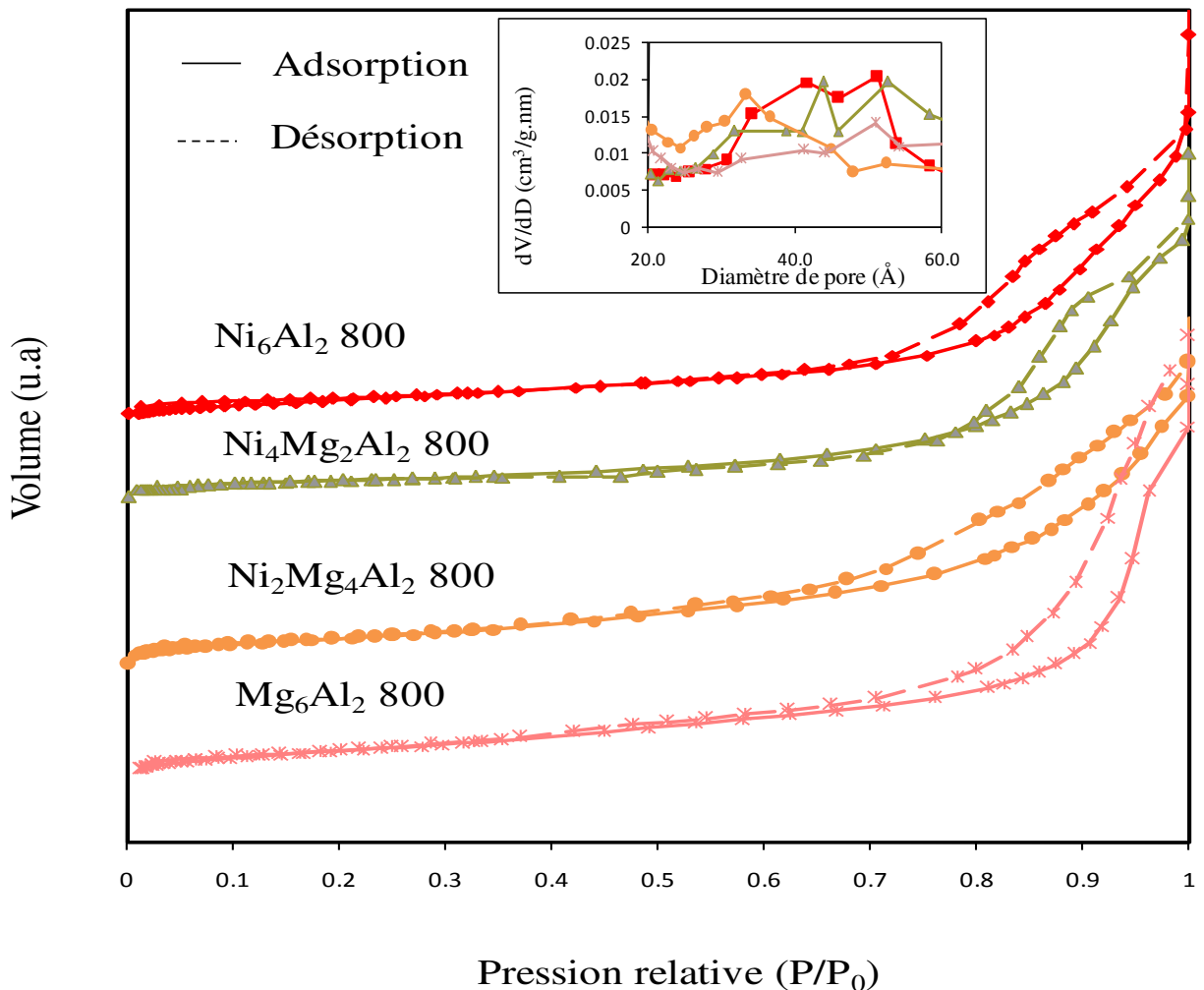


Figure 32. Isothermes d'adsorption - désorption de N_2 et la distribution des pores pour les solides Ni_6Al_2 800, $Ni_4Mg_2Al_2$ 800, $Ni_2Mg_4Al_2$ 800 et Mg_6Al_2 800.

En comparant les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 obtenues pour nos échantillons avec les classifications IUPAC, nous remarquons qu'ils correspondent au type IV, modèle typique des matériaux mésoporeux, avec des boucles hystérésis de type H1. Les tailles des pores de ces matériaux mésoporeux sont les suivantes : 40-50 Å pour Ni_6Al_2 800, 45-55 Å pour $Ni_4Mg_2Al_2$ 800, 35 Å pour $Ni_2Mg_4Al_2$ 800 et 50 Å pour Mg_6Al_2 800.

Le type IV est caractérisé par une augmentation progressive de l'adsorption à faibles valeurs P/P_0 , due à l'adsorption monocouche-multicouche suivie par une augmentation rapide à des valeurs moyennes de P/P_0 .

Cette distribution des pores, conduit à de fortes interactions entre adsorbat et adsorbant (157). D'ailleurs, l'hystérésis H1 correspond aux matériaux poreux qui présentent des distributions étroites des pores cylindriques relativement uniformes (187).

3.1.10 La Désorption à Température Programmée DTP-CO₂

La DTP consiste à étudier la basicité de l'échantillon selon la quantité de CO₂ désorbée.

L'appareil utilisé pour ces mesures DTP est un système AMI-200 de marque ZETON ALTAMIRA.

L'étude de désorption a été réalisée sur une masse connue des oxydes calcinés à 800 °C ($\approx 0,1$ g) introduite dans un tube en U en quartz placé dans un four où un thermocouple permet de lire la température du catalyseur. D'abord, l'oxyde mixte est dégazé à 300 °C pour 180 minutes sous un flux d'hélium (30 mL.min⁻¹) et ensuite refroidi à température ambiante. La quantité de CO₂ adsorbée est déterminée par l'injection des pulses, avec un flux de 4,5 % de CO₂ dans l'hélium et en suivant la surface du signal jusqu'à la saturation totale. La désorption est effectuée dans la gamme de température allant de la température ambiante à 900 °C sous un flux d'hélium (30 mL.min⁻¹) avec une vitesse de montée de 10 °C.min⁻¹. La contribution des différents sites basiques est déterminée à travers les signaux de désorption de CO₂.

La figure 33 montre les profils DTP-CO₂ des oxydes Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 ($0 \leq x \leq 6$). Un pic de désorption de CO₂, vers 250 °C est observé pour tous les oxydes, à l'exception de Ni₆Al₂ 800, qui présente une intensité des pics presque nulle. L'oxyde Mg₆Al₂ 800 présente aussi un deuxième pic vers 550 °C. La basicité totale des solides augmente légèrement lorsque la teneur en Ni diminue (184). L'existence des pics de désorption, indique la présence des sites basiques forts dû à la phase MgAl₂O₄ (188). L'absence de cette phase dans Ni₆Al₂ 800 expliquerait l'absence de sites basiques dans ce catalyseur et par suite l'absence de pics en DTP-CO₂. D'après Montanez et al., le premier signal à T \sim 250 °C, est attribué à la présence des sites carbonates bidentés sur les sites basiques de force moyenne (paires Métal-Oxygène). Le deuxième signal à T > 300 °C est attribué à la présence des carbonates monodentés sur les sites basiques forts (anions O²⁻). La force des sites basiques dans les oxydes mixtes est attribuée à la présence des anions O²⁻ sur la surface (184).

Zhao et al. ont trouvé trois pics de désorption de CO₂ pour un catalyseur oxyde mixte de nickel et d'aluminium, le premier à $T \leq 247$ °C, est attribué aux groupes OH⁻ possédant des sites basiques faibles. Un pic entre 527 et 627 °C, est dû aux paires Ni-O et Al-O, présentant des sites basiques modérés. Alors qu'un pic à $T > 627$ °C, est associé aux sites basiques forts des ions O²⁻ (189).

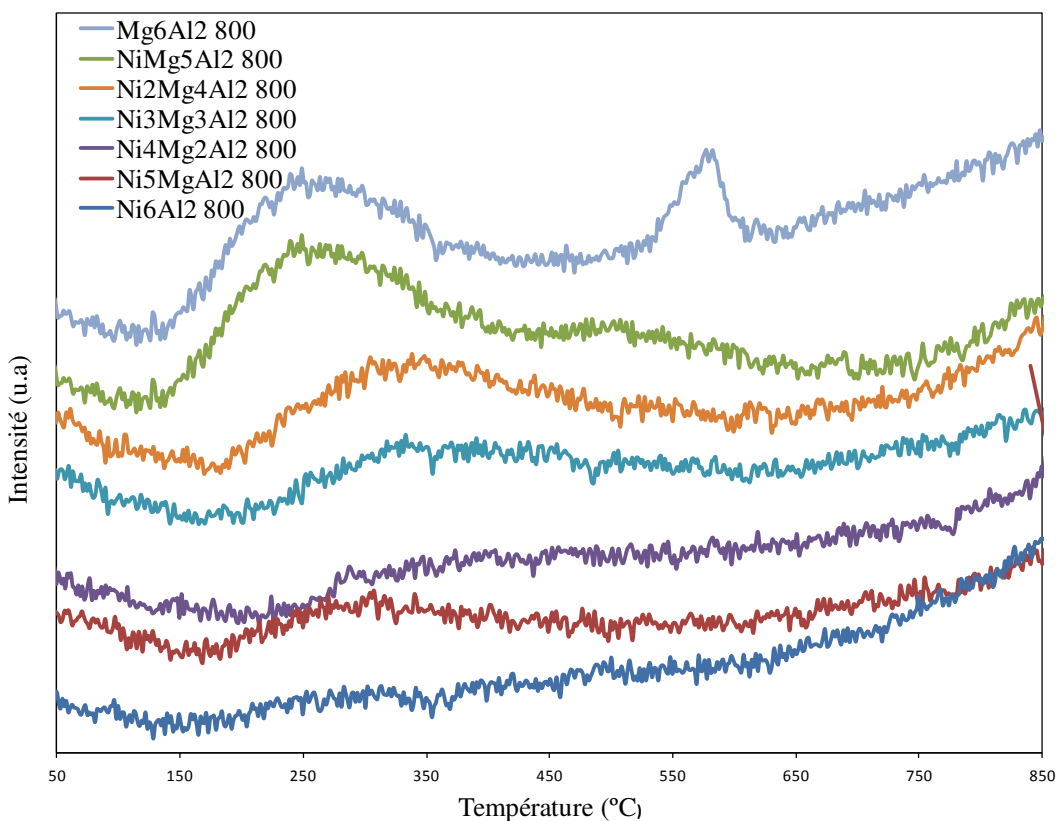


Figure 33. Profils DTP-CO₂ des oxydes Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 (0 ≤ x ≤ 6).

Enfin, nous pouvons conclure que le premier pic à 250 °C, est dû à la présence des espèces carbonates sur les sites basiques, ce qui confirme l'observation en IR des spectres attribués à CO₃²⁻. Alors que le deuxième pic à 550 °C est dû à la présence de l'oxyde Al-O.

3.2 Caractérisation des solides $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 après tests catalytiques

3.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) des solides calcinés après tests catalytiques

La figure 34 montre les diffractogrammes de rayons X des échantillons $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ calcinés à 800 °C après vaporeformage.

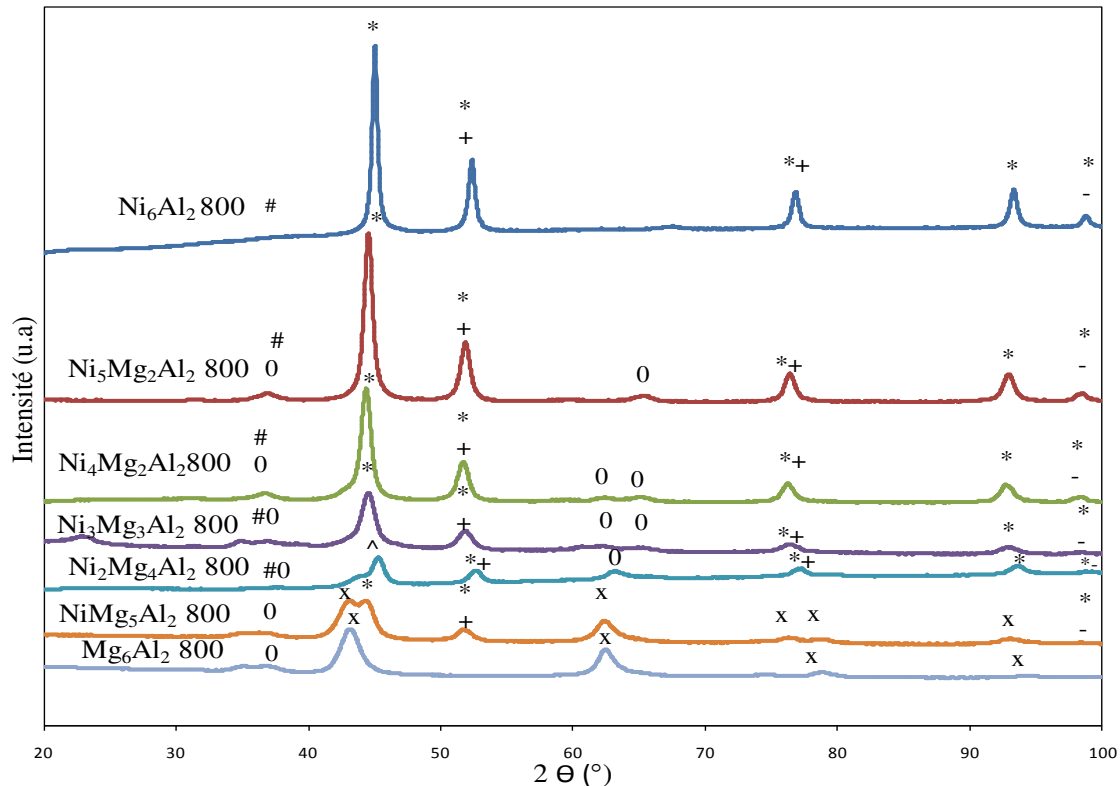


Figure 34. Diffractogrammes de rayons X des échantillons $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 ($0 \leq x \leq 6$) après tests catalytiques.

+ : Structure de type C cubique JCPDS N° 80-0117; * : Structure de type Ni cubique JCPDS N° 65-0380; - : Structure de type AlNi_3 cubique JCPDS N° 65-0430; 0 : Structure de type MgAl_2O_4 cubique JCPDS N° 89-1627; x : Structure de type MgO périclase syn N° 45-0946; ^ : Structure de type Mg_2Ni hexagonale JCPDS N° 65-3621; # : Structure de type NiO rhomboédrique JCPDS N° 44-1159.

Des diffractogrammes de Ni et C sont observés pour tous les échantillons à l'exception de Mg_6Al_2 800, montrant la réduction de l'oxyde de nickel et la formation d'un dépôt de carbone suite aux réactions catalytiques. Le nickel n'est pas complètement réduit, des raies de faibles intensités attribuées à NiO sont toujours présentes. Des raies de faibles intensités attribuables à des composés de type $AlNi_3$ et Mg_2Ni sont observés. Des raies de faibles intensités dues au composé $MgAl_2O_4$ sont également détectées. L'échantillon Mg_6Al_2 800 montre uniquement les raies de l'oxyde de magnésium et du spinelle $MgAl_2O_4$, avec l'absence de raies dues à des métaux à l'état réduit. Ainsi, l'absence de réactivité de cet échantillon pourrait être liée à l'absence de métal réduit dans ce solide. L'absence de dépôt de carbone pour $MgAl_2O_4$ provient de son absence de réactivité.

3.2.2 Analyses par Oxydation en Température Programmée (OTP)

Cette étude a été effectuée sur les différents catalyseurs après tests catalytiques, en suivant l'évolution de la consommation d'oxygène en fonction de la température. Toutes les analyses par OTP ont été réalisées sous un flux de gaz de 10 % d' O_2 dans l'hélium avec une montée en température de 10 °C/min de la température ambiante jusqu'à 900 °C. La figure 35 montre les courbes obtenues en OTP sur les catalyseurs $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ 800 après test en vaporeformage avec $1 \leq x \leq 6$.

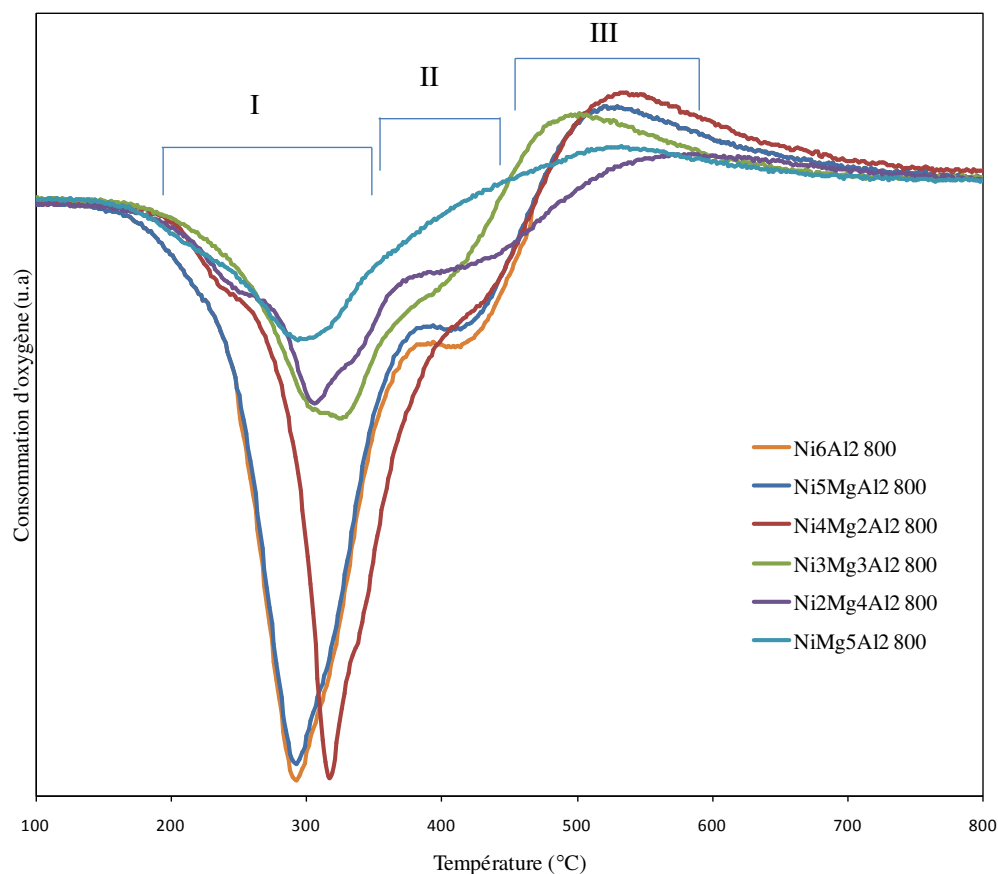


Figure 35. Profils OTP des échantillons $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 ($1 \leq x \leq 6$) après test de vaporeformage du méthane.

Les courbes OTP présentent 2 pics de consommation d'oxygène, l'un intense vers ~ 270 °C, pic I et l'autre peu intense vers 400 °C, pic II. De plus, un pic vers le haut, pic III, est observé à 450-600 °C. Les échantillons $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 ayant $x \geq 4$, présentent des aires et des intensités des pics similaires entre eux et supérieures à ceux obtenus pour les échantillons avec de faible teneur en Ni. La consommation d'oxygène correspond à l'oxydation des particules de nickel réduit durant le test par l'hydrogène formé. L'existence de deux pics révèle la présence de plusieurs formes du nickel : Ni isolé et Ni sous forme de solution solide (AlNi_3 et Mg_2Ni), observé en DRX. Le pic II peut être attribué à la consommation d'oxygène par le nickel isolé (Ni), alors que le pic I est dû à l'oxydation du nickel métallique sous forme de solution solide. Le pic III est attribué à l'oxydation du coke. En effet, cette dernière dégage du dioxyde de carbone qui fera dévier la ligne de base du TCD vers le haut.

Les résultats obtenus confirment ceux que nous avons trouvés par les analyses DRX après test, qui ont montré l'existence de Ni métallique, de solutions solides AlNi_3 et Mg_2Ni et de carbone.

L'étude quantitative présentée dans le tableau 12 montre que la consommation expérimentale d'oxygène pour tous les catalyseurs est supérieure à la consommation théorique nécessaire pour réduire le nickel métallique. La surconsommation d'oxygène indique que le nickel métallique est totalement oxydé, et son oxydation se fait simultanément avec celle du carbone déposé sur la surface du catalyseur.

Tableau 12. Comparaison entre la consommation d'oxygène théorique et expérimentale des échantillons calcinés après test de vaporeformage.

Echantillon	Consommation d'oxygène théorique ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)	Consommation d'oxygène expérimentale ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)
Ni_6Al_2 800	5454,4	5600
Ni_5MgAl_2 800	4848,45	5001,5
$\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800	4155,9	4335,5
$\text{Ni}_3\text{Mg}_3\text{Al}_2$ 800	3356,7	3500
$\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800	2424,4	2432
NiMg_5Al_2 800	1322,44	1345

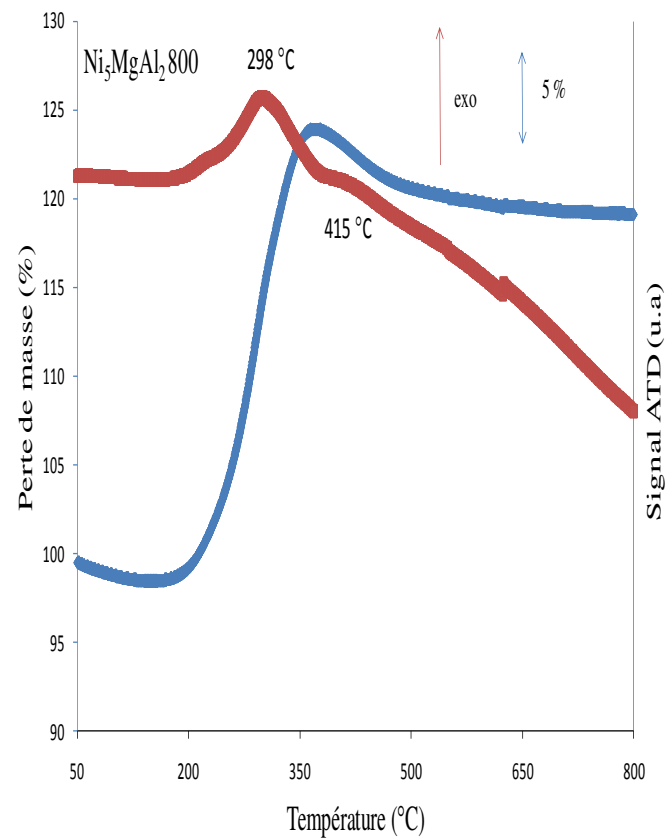
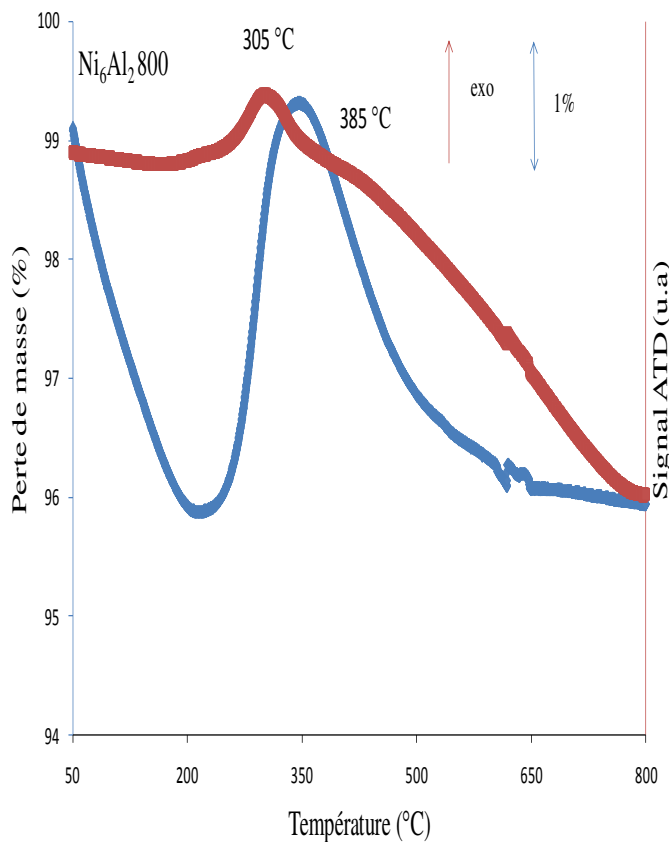
3.2.3 Analyses thermiques différentielles et gravimétriques des échantillons $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 après tests catalytiques

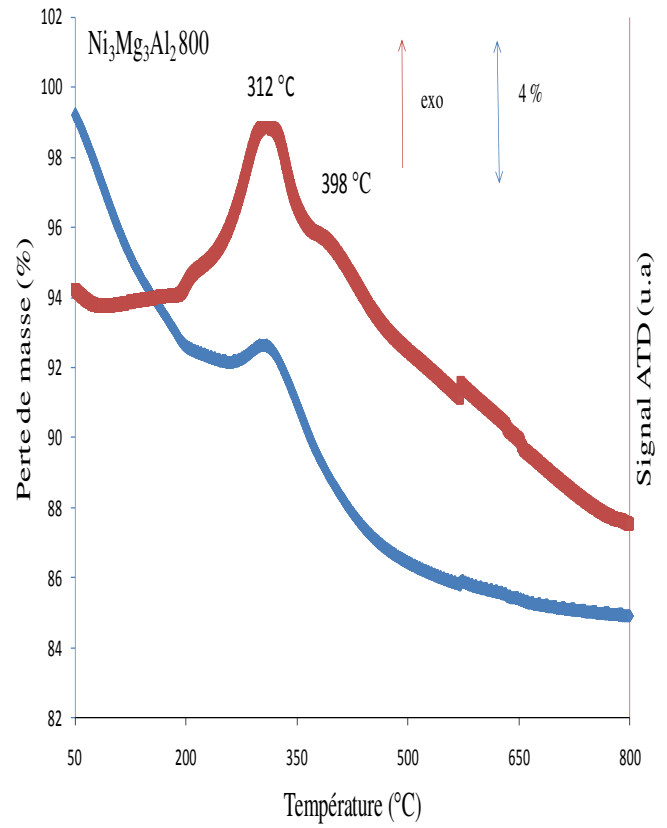
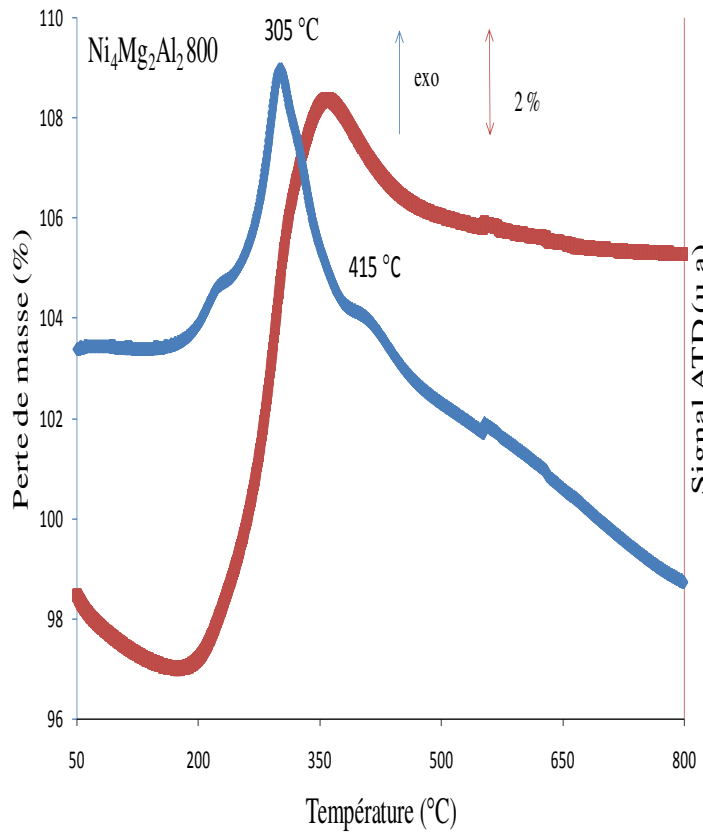
La figure 36 montre les profils des pertes de masse et des signaux ATD pour les catalyseurs $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 ($1 \leq x \leq 6$) après test catalytique en vaporeformage.

Les courbes de perte de masse montrent d'abord une perte de masse, attribuée à la perte d'eau physisorbée (perte jusqu'à 150 °C) suivie d'un gain (à $T \sim 300$ °C) puis d'une perte de masse (à $T \sim 400$ °C). Le gain de masse est attribué à l'oxydation du nickel réduit et la perte à l'oxydation des espèces carbonées (coke).

Parallèlement, les courbes ATD, montrent un pic exothermique qui accompagne le gain de masse observé en TG, qui est lui-même attribué à l'oxydation du nickel.

Il faut noter que les gains de masse expérimentaux sont inférieurs aux gains théoriques pour tous les échantillons. Alors on peut conclure qu'avant que le gain de masse dû à l'oxydation du nickel soit achevé, la perte de masse due à l'oxydation du coke commence, comme il a été déjà montré en OTP. Ce chevauchement de pics n'a pas permis de quantifier par TG, ni la quantité de Ni oxydé ni celle du coke formé.





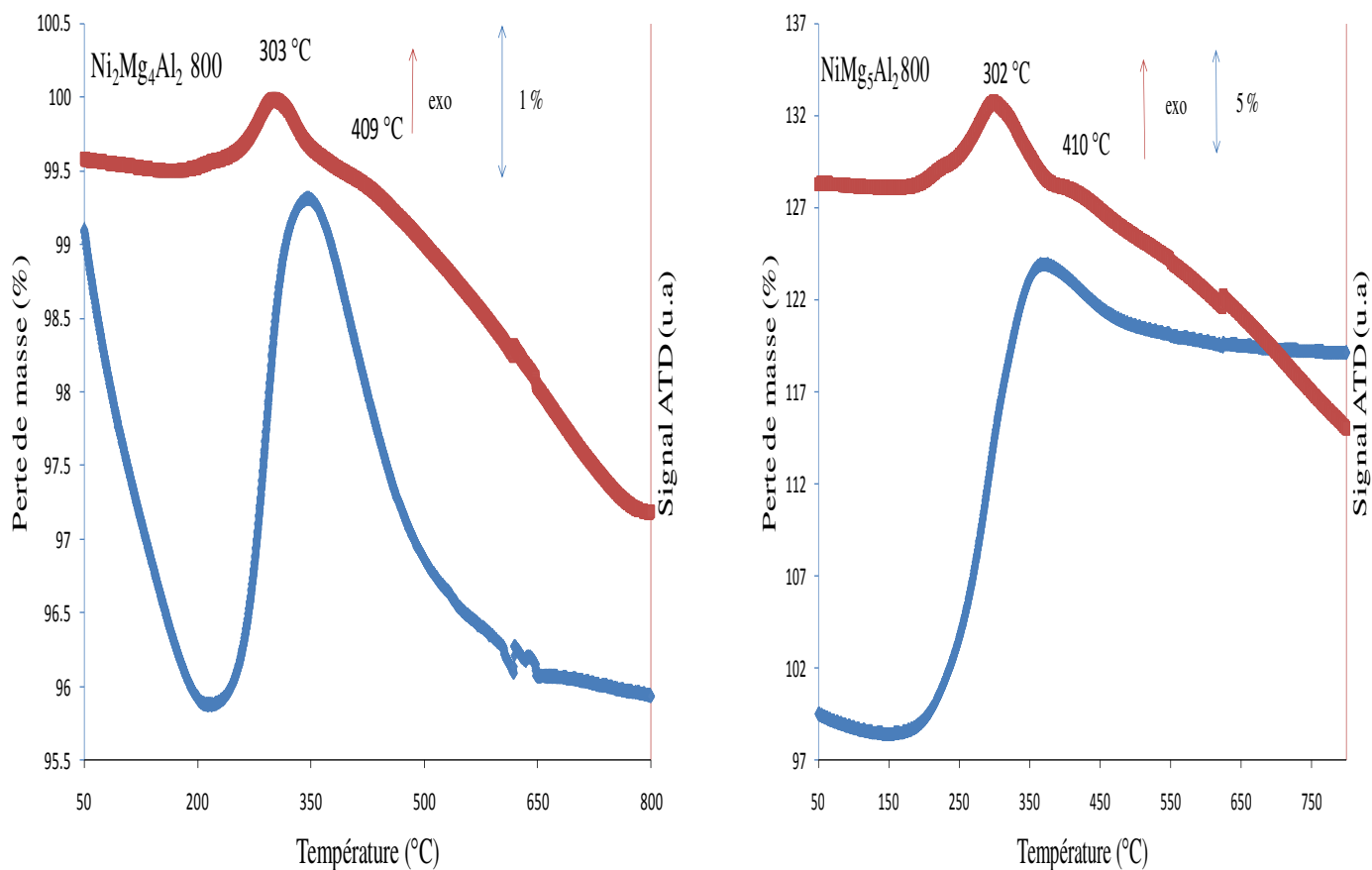


Figure 36. Courbes de pertes de masse (TG) et des signaux ATD en fonction de la température des échantillons $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2 800$ ($1 \leq x \leq 6$) après tests catalytiques de vaporeformage.

3.2.4 Étude par résonance paramagnétique électronique (RPE) du comportement des catalyseurs

La RPE est largement utilisée dans l'étude des environnements d'espèces ayant un ou plusieurs électrons non appariés. La nature des informations obtenues peut varier de la simple confirmation de la présence d'une entité paramagnétique à la description détaillée de la symétrie, de l'état d'oxydation, des atomes voisins, du nombre de ligands, de la nature des liaisons, et elle

peut également détecter la présence ou non du coke sur la surface du catalyseur avec des grandes précisions. Les spectres RPE sont décrits à partir de l'équation de l'hamiltonien de spin H :

$$H = \beta.H.g.S + I.A.S + S.D.S$$

où le premier terme correspond à l'effet Zeeman, le second à la structure hyperfine et le troisième à la structure fine.

Avec β : magnéton de Bohr électronique, H : champ magnétique, g : le facteur g , S : spin électronique, I : spin nucléaire, A : constante du couplage hyperfin et D : constante d'interaction dipolaire.

Le facteur « g » et la constante de couplage hyperfin A sont les deux paramètres RPE, caractéristiques d'une espèce paramagnétique présente dans un environnement donné. Le facteur « g » est déterminé à une fréquence et à un champ magnétique donnés d'après la relation :

$$h.v = g.\beta.H$$

avec h constante de Planck et v la fréquence.

L'expérience consiste à satisfaire la condition de résonance en faisant varier le champ magnétique à une fréquence donnée. L'énergie absorbée est alors enregistrée et la dérivée première de la courbe d'absorption énergétique est obtenue comme résultante du champ magnétique appliqué. Le spectre RPE présente donc la dérivée du signal d'absorption en fonction du champ magnétique. La RPE est une technique qui se démarque des autres techniques spectroscopiques par sa grande sensibilité (10^{11} spins.cm³, ce qui correspond à 0,1 ppb), ce qui permet l'étude de solides renfermant de très faibles teneurs d'entités paramagnétiques. Cet avantage peut devenir un inconvénient puisqu'en présence d'une trop grande quantité d'espèces paramagnétiques, l'élargissement voire la disparition des signaux empêche toute étude RPE approfondie.

L'appareil utilisé est un spectromètre EMX de marque BRUKER fonctionnant à une fréquence de 9,5 GHz (bande X). Le champ magnétique est modulé à 100 kHz. Tous les spectres ont été enregistrés avec une puissance de 12,6 mW de façon à éviter la saturation du signal. La fréquence v et le champ H sont mesurés simultanément. Tous les spectres ont été enregistrés à la température ambiante et de l'azote liquide (-196 °C). Les spectres obtenus ont été traités grâce au programme WINEPR développé par la société BRUKER.

Cette étude consiste en une caractérisation par RPE des catalyseurs après test catalytique en vaporeformage. Un traitement sous vide est effectué dans le tube RPE afin d'éliminer les molécules d'eau et d'oxygène adsorbées à la surface du catalyseur (physisorbée) et qui pourraient gêner l'interprétation des spectres. D'après la figure 37, un signal isotrope centré à $g = 2,0029$ a été enregistré dans la gamme du champ magnétique 3300-3400 Gauss. Ce signal est attribué à la présence d'espèces carbonées à la surface du catalyseur (190).

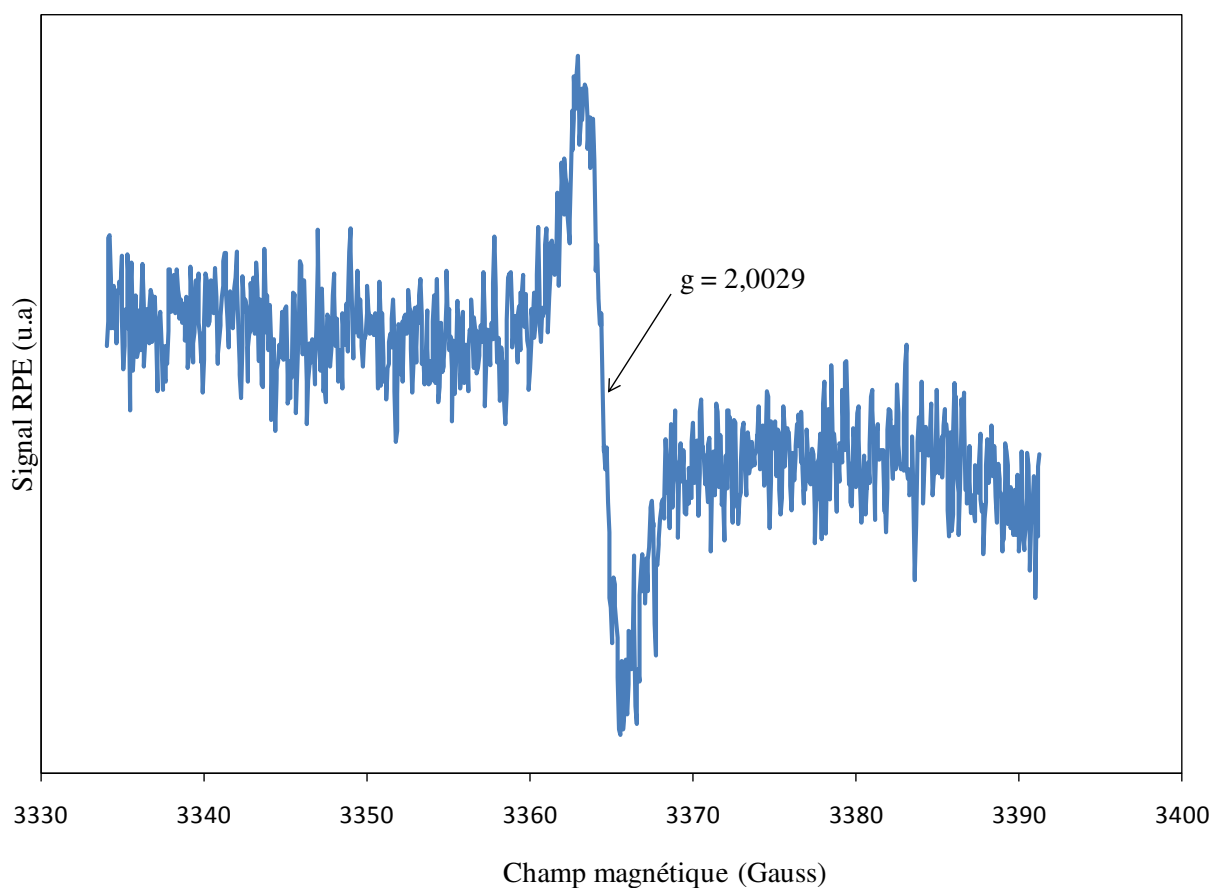


Figure 37. Spectre RPE enregistré à la température de l'azote liquide (-196 °C) pour le catalyseur $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 après test de vaporeformage du méthane à 800 °C.

Il faut noter que le signal attribué aux espèces carbonées, est observé pour tous les échantillons $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 ($1 \leq x \leq 6$) après test vaporeformage. Leurs spectres RPE sont similaires à celui présenté dans la figure 37.

3.2.5 Composition élémentaire mesurée par PIXE et RBS

Les pourcentages atomiques des éléments trouvés dans les échantillons Ni_6Al_2 800, $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800, $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 et NiMg_5Al_2 800 après test de vaporeformage et les pertes de masse dues à l'oxydation du C sont présentés dans le tableau 13.

Tableau 13. Pourcentages atomiques élémentaires et pertes de masse des échantillons $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 après tests catalytiques, avec $x = 1, 2, 4$ et 6 .

Echantillon	% atomique	C	O	Mg	Al	Ni	Perte de masse (%)
Ni_6Al_2 800 (reformage à sec)		72,5	14,2	0	3,3	10,0	49,06
Ni_6Al_2 800 (vaporeformage)		16,7	24,8	0	16,9	41,5	5,73
$\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800 (vaporeformage)		5,7	39,4	12,0	15,2	27,6	2,27
$\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 (vaporeformage)		8,0	52,3	18,9	10,7	10,0	4,23
NiMg_5Al_2 800 (vaporeformage)		7,0	54,6	23,6	9,8	4,9	4,05

La formation du dépôt de C est observée en PIXE-RBS, où il y a apparition de l'élément C après test catalytique. Il est aussi constaté, en comparant les pourcentages atomiques de l'oxygène des oxydes avant test (tableau 10) et après test (tableau 13), que la quantité de l'élément O a diminué après test, suite à la réduction des oxydes de nickel en Ni métallique, comme l'ont mis en évidence les techniques DRX, OTP, ATD-TG et RPE après test. De plus, il est remarqué que la perte de masse attribuée à l'oxydation du carbone formé après test de reformage à sec pour le

Ni₆Al₂ 800 est beaucoup plus grande que celle du vaporeformage, confirmant l'étude bibliographique (42)(43), que le dépôt de coke est plus favorisé pour le reformage à sec que pour le vaporeformage. De même, il faut noter qu'un faible bilan carbone de l'ordre de 54 % est obtenu dans le paragraphe 2.2.4.2 pour l'échantillon Ni₆Al₂ 800 après test de reformage à sec, confirmant la perte de masse élevée obtenue en PIXE-RBS qui est de l'ordre de 49,06 %. Il faut aussi noter que les valeurs de perte de masse obtenues pour les échantillons soumis au vaporeformage sont presque les mêmes en PIXE-RBS et en ATG, elles sont de l'ordre de 2-5 % dans les deux cas. On remarque aussi par ces deux techniques, qu'il n'y a pas de différence significative entre les pertes de masse obtenues par les différents échantillons. Ce résultat confirme les valeurs très proches du bilan C obtenus pour les différents catalyseurs dans le paragraphe 2.2.3.3.

3.2.6 Conclusion

L'analyse thermique gravimétrique, la diffraction des rayons X, la spectrométrie Raman et la spectroscopie infrarouge des échantillons avant calcination ont confirmé l'obtention de la structure hydrotalcite suite à notre synthèse. Plus la teneur en nickel augmente, moins l'hydrotalcite obtenue est thermiquement stable. La mesure des aires spécifiques par la méthode BET des hydrotalcites séchées présente des aires spécifiques qui augmentent avec la substitution progressive du Mg par le Ni puis se stabilisent à partir de $x = 4$, donc à partir d'un certain degré de substitution du Mg par Ni.

De plus, la DRX a mis en évidence la destruction de la structure hydrotalcite après les calcinations effectuées et la formation d'oxydes simples ou mixtes. De même, l'analyse élémentaire par PIXE-RBS a montré la destruction de la structure hydrotalcite suite à l'élimination des hydroxyles et des anions carbonates et nitrates, après calcination.

La microscopie électronique à balayage a révélé la tendance du nickel à l'augmentation de la taille des particules des oxydes calcinés. L'étude de ces oxydes par réduction en température programmée (RTP) a décelé l'existence de solutions d'oxydes mixtes avec le NiO ainsi que des espèces NiO libres pour les échantillons les plus riches en nickel. La réductibilité devient plus difficile quand la teneur en nickel est plus faible suite à une plus grande interaction entre le

nickel et la matrice. La RTP a montré que l'activité catalytique des oxydes $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 est due à la présence des espèces de nickel réduites.

La porosimétrie a révélé que les oxydes calcinés sont des matériaux mésoporeux. La DTP- CO_2 a montré l'existence des sites basiques grâce aux oxydes de magnésium.

La formation de dépôt de carbone ainsi que la réduction partielle de l'oxyde de nickel en Ni métallique après test de vaporeformage du méthane ont été décelées par OTP, DRX, ATD-ATG et PIXE-RBS. La technique RPE a aussi montré un signal attribué au dépôt de coke.

Les caractérisations après test de reformage à sec n'ont pas été présentées car elles ont donné des résultats similaires à ceux obtenus après test de vaporeformage.

Afin d'améliorer la résistance des systèmes étudiés vis-à-vis de la formation du carbone, le métal ruthénium y sera introduit.

4 CARACTERISATIONS ET TESTS CATALYTIQUES DES SOLIDES IMPRÉGNÉS PAR LE RUTHENIUM

Dans ce chapitre seront abordés la synthèse des échantillons à base de ruthénium, leurs tests catalytiques en vaporeformage et en reformage à sec du méthane, ainsi que leurs caractérisations physico-chimiques avant et après tests.

4.1 Imprégnation du ruthénium sur les oxydes

L'objectif de l'imprégnation est d'obtenir la meilleure dispersion possible de l'agent précurseur de façon à ce que la phase active obtenue par décomposition ultérieure soit elle-même bien dispersée, ce qui contribue à une meilleure réactivité des solides imprégnés vis-à-vis des réactions de reformage.

L'imprégnation du ruthénium a été effectuée sur l'hydrotalcite calcinée à 800 °C, donc sur les oxydes. D'après la littérature, la reconstruction partielle de l'hydrotalcite (effet mémoire) durant l'étape d'imprégnation permet l'incorporation du ruthénium par remplacement des sites Mg^{2+} ou Al^{3+} dans les feuillets hydrotalcite (191) et conduit à une bonne dispersion de la phase active.

Une masse adéquate du précurseur sous la forme d'une solution nitrate de nitrosyle de ruthénium (III) $Ru(NO)(NO_3)_3$ dans l'acide nitrique (ACROS organics), à 1,65 % en masse de ruthénium est prélevée et choisie de façon à obtenir le pourcentage massique de Ru souhaité qui est de 0,5 % en masse dans notre cas. Le volume approprié de la solution de $Ru(NO)(NO_3)_3$ prélevé a été dilué dans 50 mL d'eau déminéralisée. Ce volume total de solution a été ensuite ajouté sur l'oxyde. Le tout est mélangé pendant 2 heures. Ensuite, l'eau est lentement évaporée à l'évaporateur rotatif (60 °C, sous vide primaire, 60 tours/min). Le résidu sec obtenu est mis dans l'étuve à 100 °C pendant 20 heures. Par la suite, une calcination sous air à 800 °C ($1\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, 4 h) a été effectuée sur le résidu ainsi séché.

L'imprégnation du Ru a été uniquement réalisée sur les solides où $x = 0, 2, 4$ et 6 .

Les solides ainsi obtenus seront désignés par : $Ru/Ni_xMg_{6-x}Al_2$ 800 800.

Les solides calcinés ainsi obtenus sont testés dans les réactions de vaporeformage, reformage à sec et reformage combiné du méthane et caractérisés par différentes techniques physico-chimiques.

4.2 Test de vaporeformage

4.2.1 Résultats des tests de vaporeformage sur les catalyseurs imprégnés Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800

Un test de vaporeformage du méthane est effectué pour les catalyseurs Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800 préparés, afin de trouver le système qui présente les meilleures performances catalytiques. Il faut noter que les catalyseurs imprégnés par le ruthénium ne sont pas soumis à une étape de prétraitement antérieure au test qui consiste à traiter le catalyseur sous 50 mL/min du mélange réducteur 10 % CH₄/Ar.

La figure 38 compare les différents oxydes imprégnés par le ruthénium. Il apparaît que le ruthénium imprégné sur Ni₆Al₂ 800 est plus performant que le ruthénium imprégné sur les trois autres oxydes. L'ordre décroissant d'activité catalytique suivant peut être postulé : Ru/Ni₆Al₂ 800 800 > Ru/Ni₄Mg₂Al₂ 800 800 > Ru/Ni₂Mg₄Al₂ 800 800 > Ru/Mg₆Al₂ 800 800.

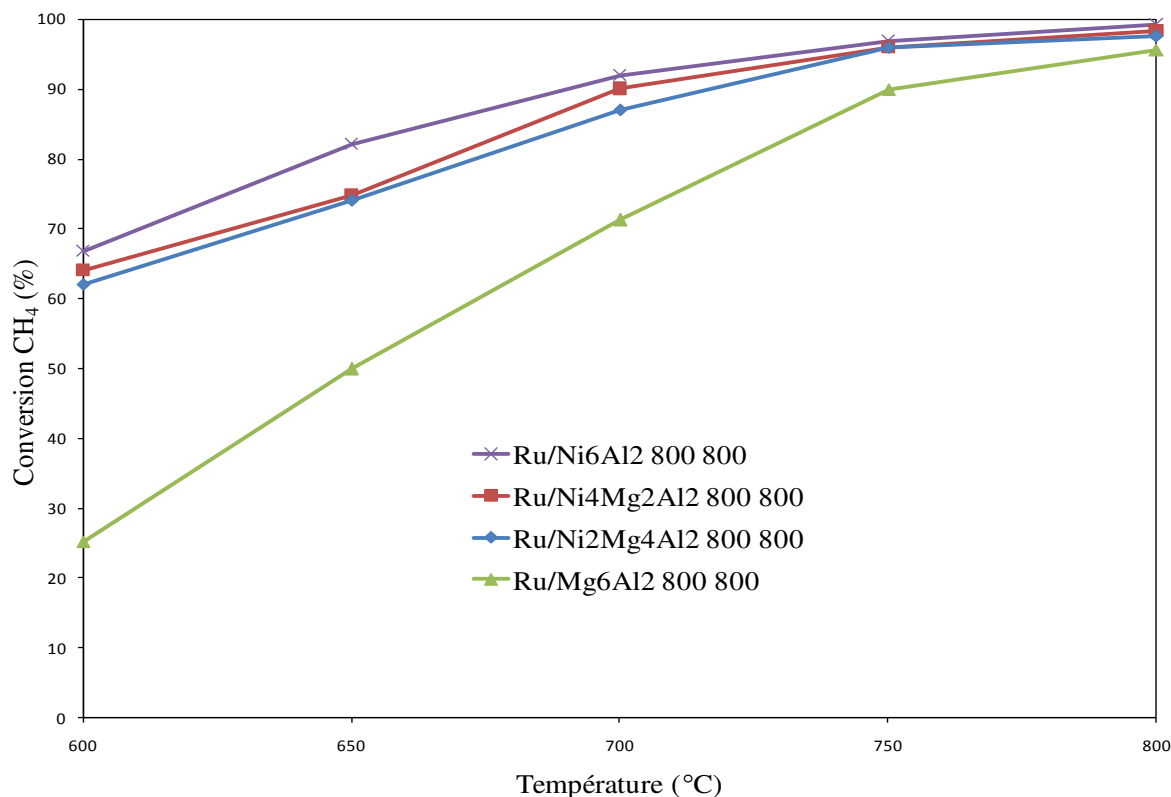


Figure 38. Conversion du méthane en fonction de la température de réaction pour les différents oxydes imprégnés par le ruthénium.

Il faut noter que la différence de conversion des différents catalyseurs est observée surtout à $T \leq 750$ °C.

En effet, avec une faible teneur en ruthénium (0,5 %), la disposition des particules de ruthénium est supposée bien dispersée sur la surface du solide $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ 800. De plus, la teneur de nickel étant la plus élevée dans Ni_6Al_2 800 que dans les autres oxydes, la probabilité d'interaction Ru-Ni est plus grande et par suite l'activité catalytique sera plus importante. Des systèmes bimétalliques Ru/Ni sur des oxydes mixtes de magnésium et d'aluminium ont été testés, vis-à-vis de la réaction de vaporeformage du méthane. D'après Li et Miyata et al., il a été montré que ces systèmes bimétalliques Ru-Ni sont fortement dispersés et que des alliages Ru-Ni étaient formés sur la surface des particules de nickel métallique (73)(192). Des traces de Ru étaient suffisantes pour régénérer le Ni métallique par spillover de l'hydrogène. Même le Ni fortement aggloméré était rapidement redispersé par la vapeur. La régénération du catalyseur par lui-même avait lieu

par la création continue d'espèces Ni grâce à l'échange rédox entre Ni(0) et Ni²⁺ dans la phase périclase MgNiAlO.

Les rapports atomiques H₂/CO obtenus pour les différents systèmes à base de ruthénium sont comparés dans la figure 39. Ce rapport diminue avec l'augmentation de la température pour tous les systèmes étudiés. Il est à noter qu'à 800 °C, ce rapport devient quasiment le même pour tous les systèmes. Par ailleurs, ce rapport demeure supérieur à 3 quel que soit le cas, suggérant le déroulement de réactions secondaires produisant l'hydrogène en parallèle à la réaction de vaporeformage, telles que la réaction de gaz à l'eau (à 600-650 °C) et la réaction de décomposition du méthane (à T ≥ 700 °C).

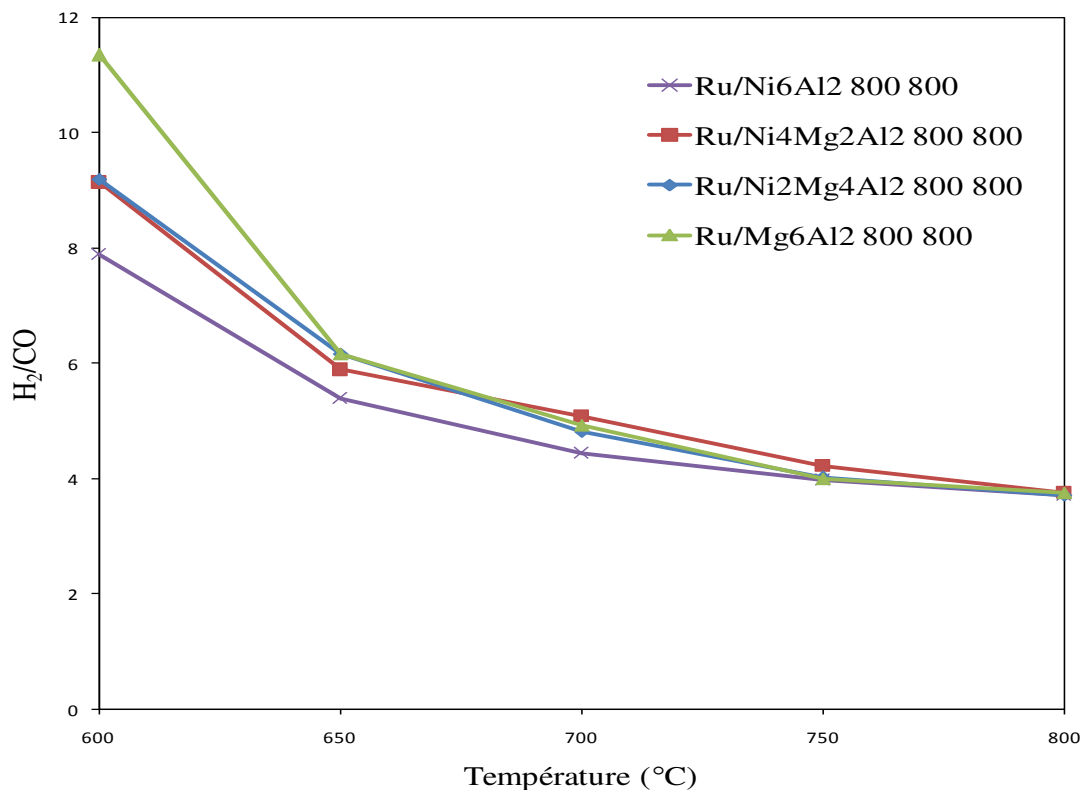
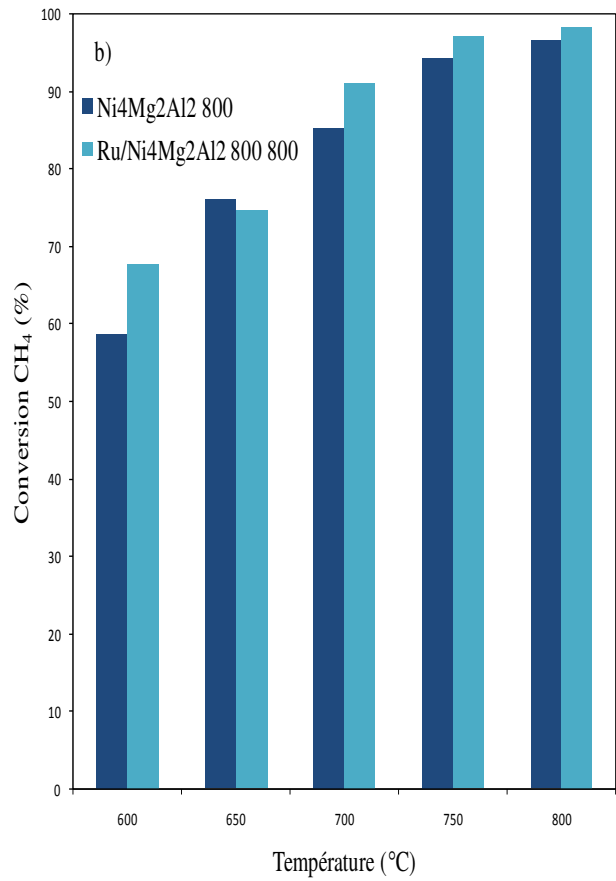
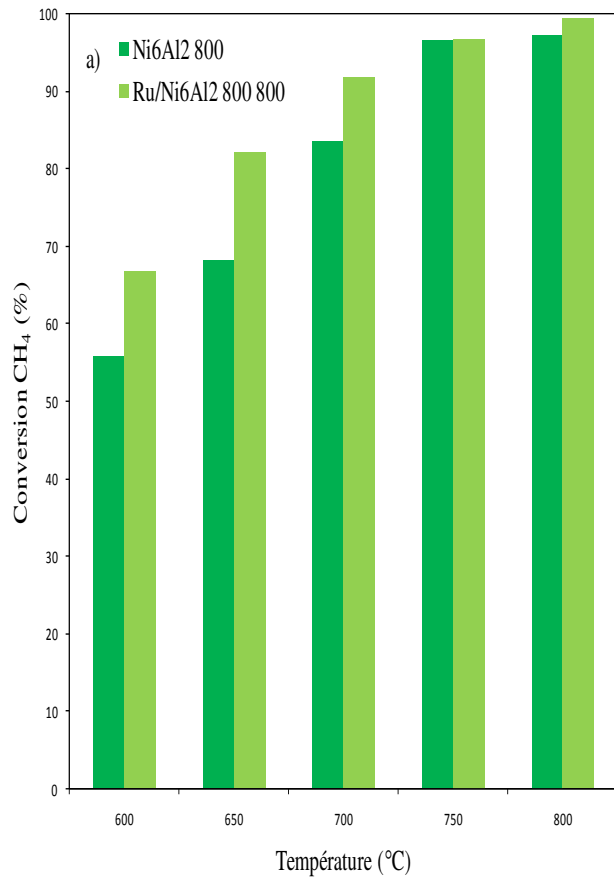


Figure 39. Evolution du rapport H₂/CO en fonction de la température de réaction pour les différents oxydes imprégnés par le ruthénium.

Le catalyseur le plus actif Ru/Ni₆Al₂ 800 800, donne les rapports H₂/CO les plus faibles avant 750 °C. Il semble donc que non seulement ce système est le plus actif mais également celui sur lequel le déroulement de réactions secondaires est le moins favorisé.

4.2.2 Comparaison des performances catalytiques entre les catalyseurs Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800 et les oxydes Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 correspondants

Une comparaison des conversions du méthane entre les oxydes Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 et les catalyseurs Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800, avec $x = 0, 2, 4$ et 6 , dans la gamme de température allant de 600 à 800 °C, est illustrée dans la figure 40. Cette étude consiste à déterminer l'effet de l'imprégnation du ruthénium sur les performances catalytiques des oxydes à base de Ni-Mg-Al dans le test de vaporeformage du méthane. A noter qu'une étape de prétraitement préliminaire au test est effectuée seulement pour les supports, et non pas pour les catalyseurs Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800.



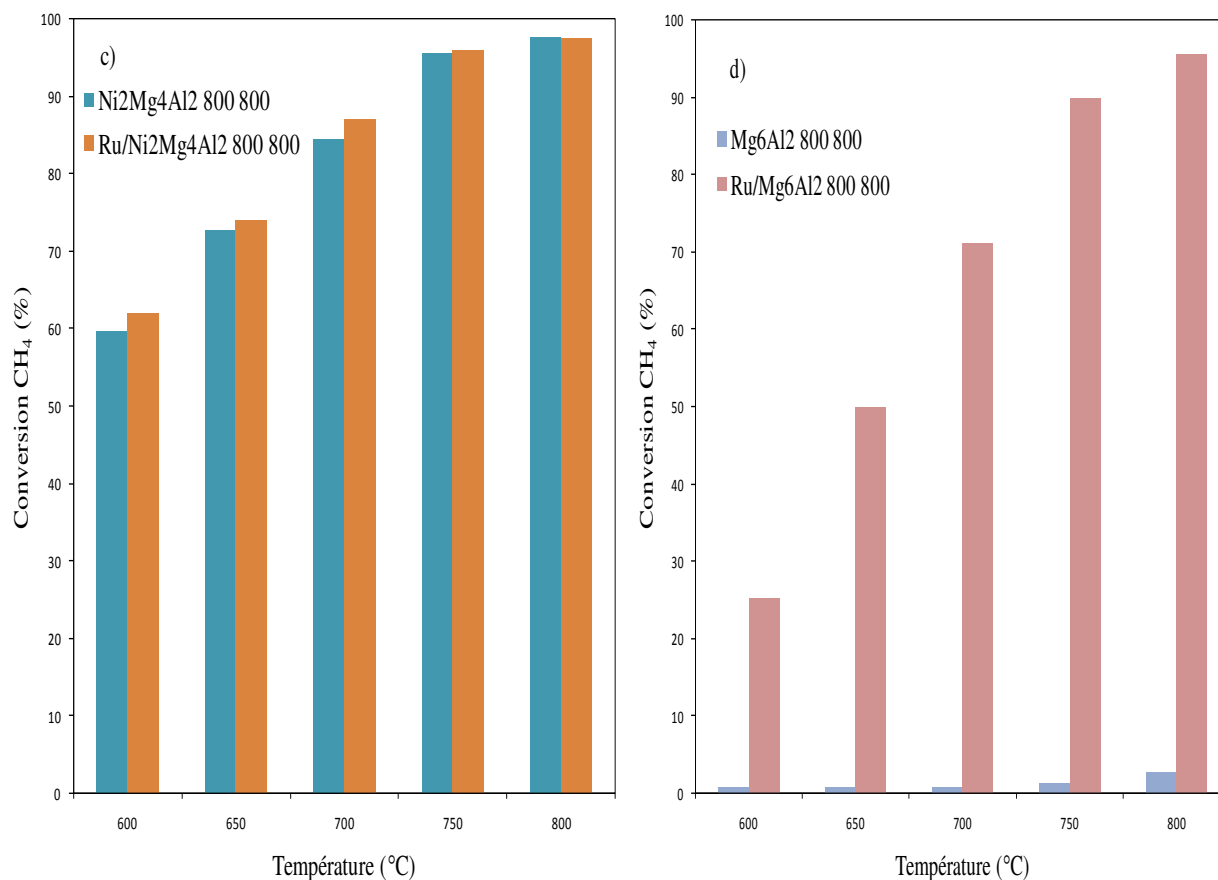


Figure 40. Comparaison de la conversion de CH₄ dans le vaporeformage pour a) Ni₆Al₂ 800 et Ru/Ni₆Al₂ 800 800, b) Ni₄Mg₂Al₂ 800 et Ru/Ni₄Mg₂Al₂ 800 800, c) Ni₂Mg₄Al₂ 800 et Ru/Ni₂Mg₄Al₂ 800 800 et d) Mg₆Al₂ 800 et Ru/Mg₆Al₂ 800 800.

Les catalyseurs à base de ruthénium imprégnés sur Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 montrent des taux de conversion du méthane généralement plus élevés que pour le support seul, malgré la suppression de l'étape de réduction préliminaire au test, ce qui est en accord avec la littérature (74). L'augmentation de l'activité par addition du ruthénium est surtout remarquable pour le support Mg₆Al₂ 800 (figure 39 d), qui évolue d'une conversion presque nulle à une conversion supérieure à 90 % à T = 800 °C, après imprégnation du ruthénium.

Ces résultats sont expliqués par :

- la présence simultanée du ruthénium avec le nickel (73)(192) qui sont tous les deux très actifs en vaporeformage du méthane, donc une interaction aurait lieu entre ces deux espèces permettant

d'augmenter l'activité catalytique. Cette hypothèse est valide pour tous les systèmes étudiés, à l'exception du système Ru/Mg₆Al₂ 800 800.

- par la forte interaction entre le métal ruthénium et le support d'une part et la grande surface spécifique de ce dernier, d'autre part, permettant une bonne dispersion des particules métalliques sur sa surface et présentant ainsi une surface active en contact plus important avec les réactifs.

La forte réductibilité du ruthénium permet d'établir une réduction in situ des particules de nickel beaucoup plus facile et à plus basse température qu'en absence de Ru, observée en RTP (paragraphe 4.4.4), ce qui explique la bonne activité catalytique des systèmes Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800.

Jeong et al. ont trouvé qu'une faible quantité de Ru (0,5 % en masse) déposée sur Ni/Al₂O₃ et Ni/MgAl₂O₄ augmente l'activité tout en facilitant la réduction de NiO. En outre, le catalyseur de Ru imprégné sur les supports n'a pas besoin d'une étape de réduction préliminaire au test alors que le support seul a besoin d'une étape de prétraitement pour devenir actif (74).

Une comparaison des rapports atomiques H₂/CO obtenus pour Ni₂Mg₄Al₂ 800 et Ru/Ni₂Mg₄Al₂ 800 800 est présentée dans la figure 41.

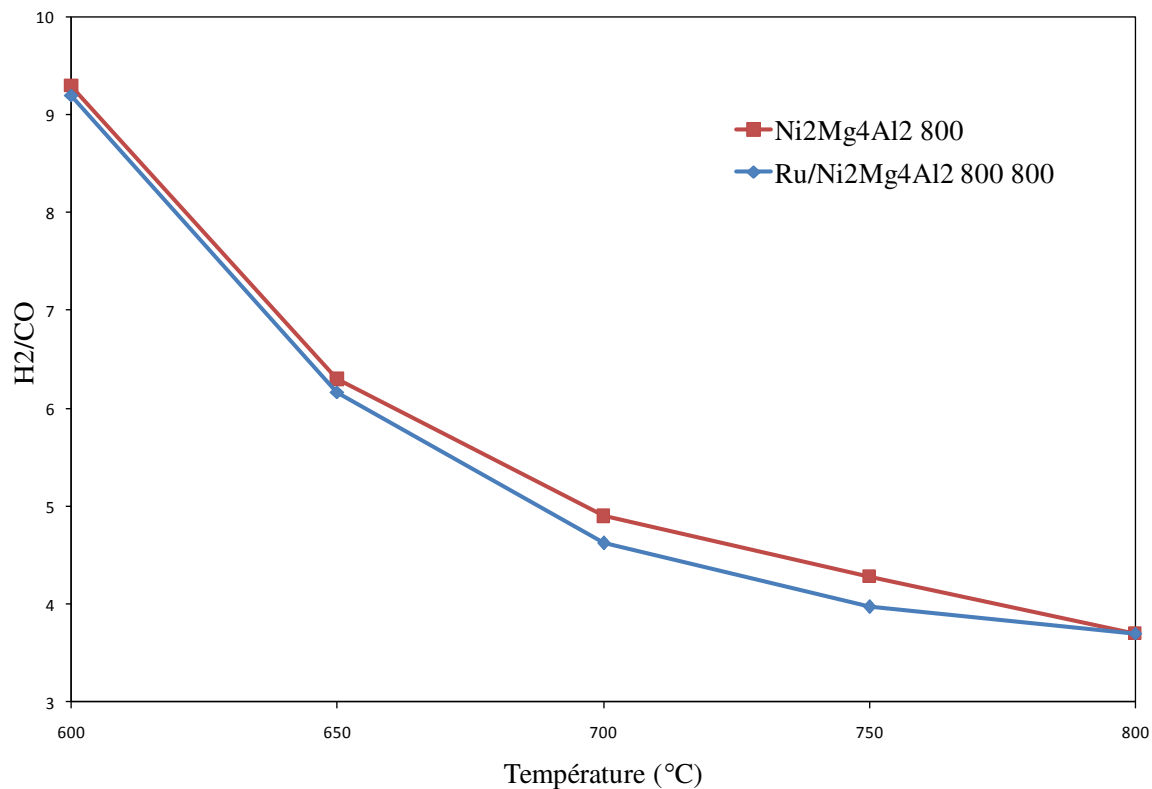


Figure 41. Evolution du rapport atomique H₂/CO en fonction de la température pour les systèmes Ni₂Mg₄Al₂ 800 et Ru/Ni₂Mg₄Al₂ 800 800 dans le vaporeformage du méthane.

Le rapport H₂/CO diminue avec la température pour les deux échantillons. Mais ce rapport reste toujours supérieur à la valeur thermodynamique qui est égale à 3, quelle que soit la température. Le rapport H₂/CO > 3 met en évidence le déroulement de réactions secondaires en parallèle avec la réaction principale, telles que la réaction de décomposition du méthane et la réaction de gaz à l'eau. Il faut noter que l'échantillon imprégné par le ruthénium a montré un rapport H₂/CO légèrement inférieur à celui du support à T ≤ 750 °C, donc le déroulement de réactions secondaires est moins favorisé pour Ru/Ni₂Mg₄Al₂ 800 800 que pour le support Ni₂Mg₄Al₂ 800.

Une comparaison du bilan C obtenu pour Ni₂Mg₄Al₂ 800 et Ru/Ni₂Mg₄Al₂ 800 800 est présentée dans la figure 42.

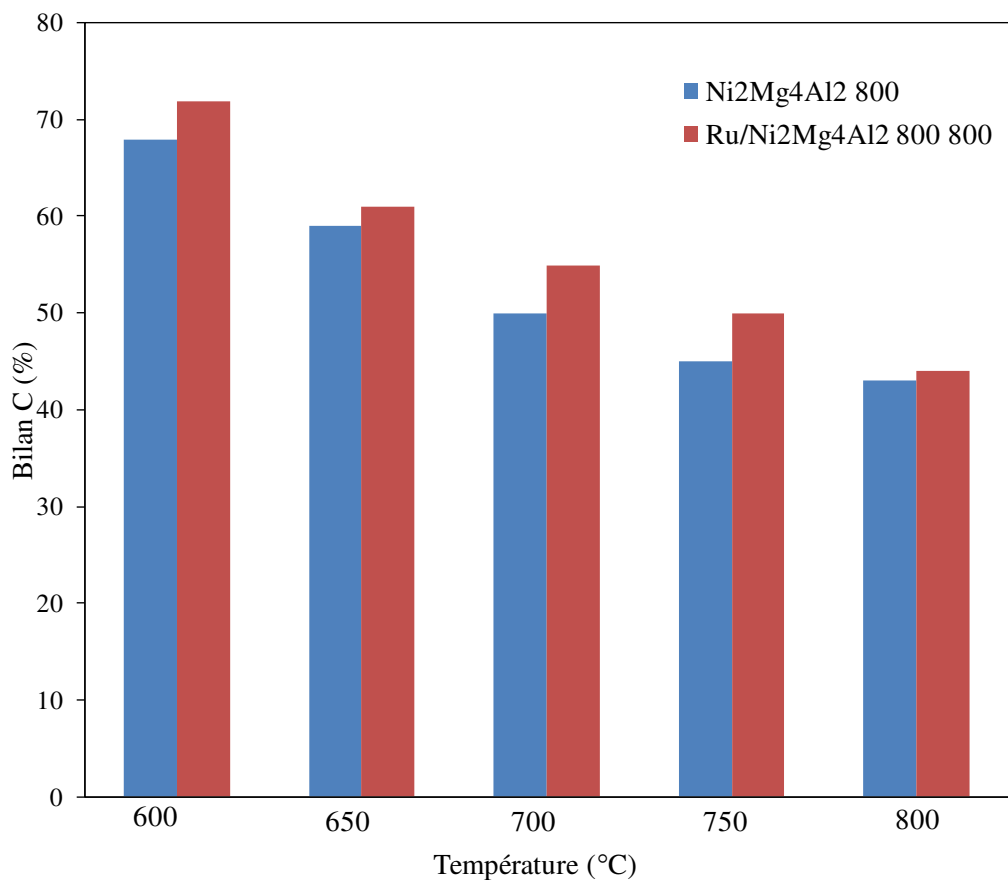


Figure 42. Evolution du bilan C en fonction de la température pour les systèmes $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 et $\text{Ru}/\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 800 dans le vaporeformage du méthane.

L'échantillon imprégné par le ruthénium a montré un bilan C supérieur à celui du support. Cependant, ce bilan carbone non bouclé met en évidence la formation de réactions secondaires simultanément avec la réaction de vaporeformage, telle que la réaction de décomposition du méthane.

Enfin, il est déduit que l'imprégnation de ruthénium améliore l'activité catalytique des oxydes à base de Ni-Mg-Al, diminue la tendance à la production de réactions secondaires et améliore la résistance à la formation de coke.

4.2.3 Comparaison entre un catalyseur du laboratoire et un catalyseur industriel

Afin de comparer nos catalyseurs avec des catalyseurs industriels, le catalyseur Ru(5%)/Al₂O₃ (Sigma-Aldrich) qui est largement utilisé dans le domaine industriel est choisi. Des tests catalytiques pour le catalyseur industriel Ru(5%)/Al₂O₃ et le catalyseur du laboratoire Ru/Ni₂Mg₄Al₂ 800 800, où la teneur en Ru est de 0,5%, sont effectués.

Une comparaison des conversions du méthane entre le catalyseur industriel et le catalyseur du laboratoire Ru/Ni₂Mg₄Al₂ 800 800 est illustrée dans la figure 43. Le catalyseur industriel Ru(5%)/Al₂O₃ a montré une plus faible conversion que le catalyseur du laboratoire Ru(0,5%)/Ni₂Mg₄Al₂ 800 800 à T ≤ 750 °C, alors que le catalyseur industriel est plus chargé en métal actif (Ru). Cette diminution d'activité est due à la formation d'agglomérats de RuO₂ sur le catalyseur à teneur élevée en ruthénium et qui résulte en la formation d'une quantité élevée de coke durant le test, causant ainsi une désactivation du catalyseur (81). Par contre, à 800 °C nous constatons que les conversions de CH₄ sont les mêmes pour les deux catalyseurs.

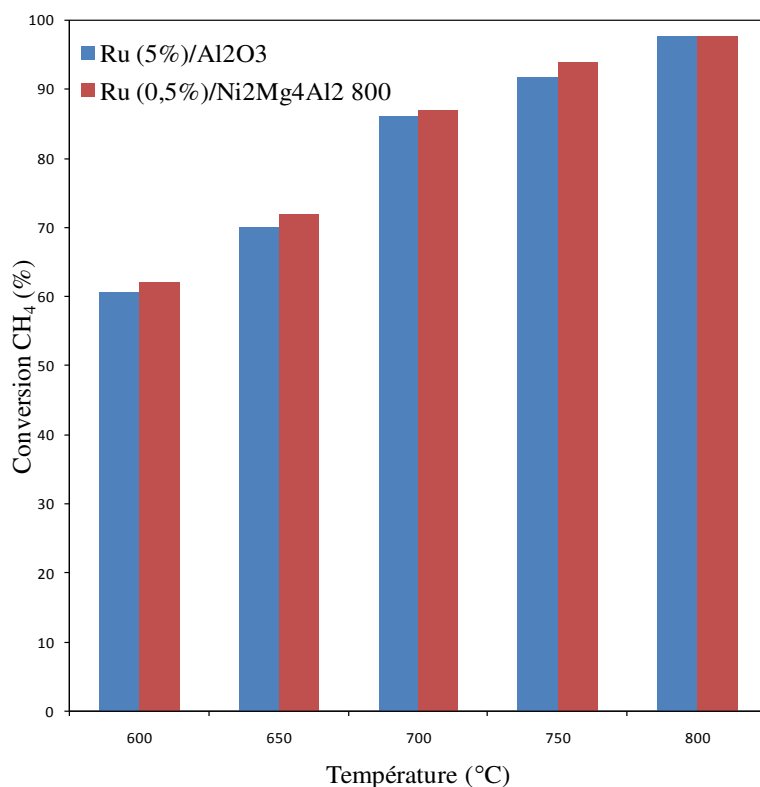


Figure 43. Comparaison de la conversion de CH₄ en vaporeformage du méthane entre le catalyseur industriel Ru(5%)/Al₂O₃ et le catalyseur du laboratoire Ru/Ni₂Mg₄Al₂ 800 800.

La figure 44 montre l'évolution du rapport H_2/CO et du bilan C avec la température pour le catalyseur industriel $Ru(5\%)/Al_2O_3$ et le catalyseur du laboratoire $Ru/Ni_2Mg_4Al_2$ 800 800.

Le catalyseur industriel montre un rapport H_2/CO supérieur à celui du catalyseur du laboratoire surtout à 600-700 °C, suite à la production de la réaction secondaire de Boudouard, qui permet de consommer le CO, augmentant ainsi le rapport H_2/CO . En parallèle, un plus faible bilan C est obtenu pour le catalyseur industriel attribué au dépôt de carbone obtenu par la réaction de Boudouard.

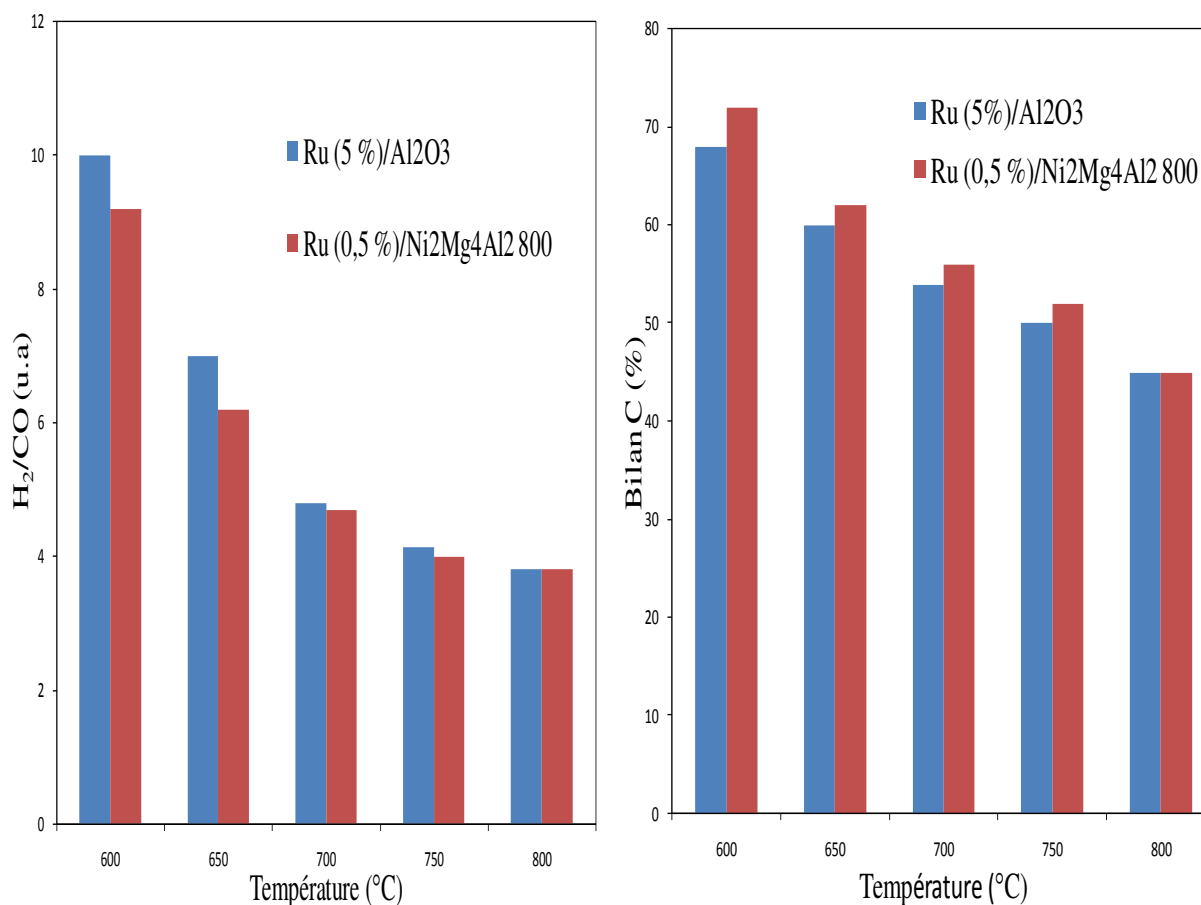


Figure 44. Evolution du rapport H_2/CO et du bilan C avec la température pour le catalyseur industriel $Ru(5\%)/Al_2O_3$ et le catalyseur du laboratoire $Ru/Ni_2Mg_4Al_2$ 800 800.

4.3 Reformage à sec et reformage combiné sur les catalyseurs Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800

Une comparaison des conversions du méthane entre Ni₄Mg₂Al₂ 800 et Ru/Ni₄Mg₂Al₂ 800 800 dans le reformage à sec et le reformage combiné est illustrée dans la figure 45. Un rapport H₂O/CO₂/CH₄ = 1/0,5/1 est utilisé dans le reformage combiné.

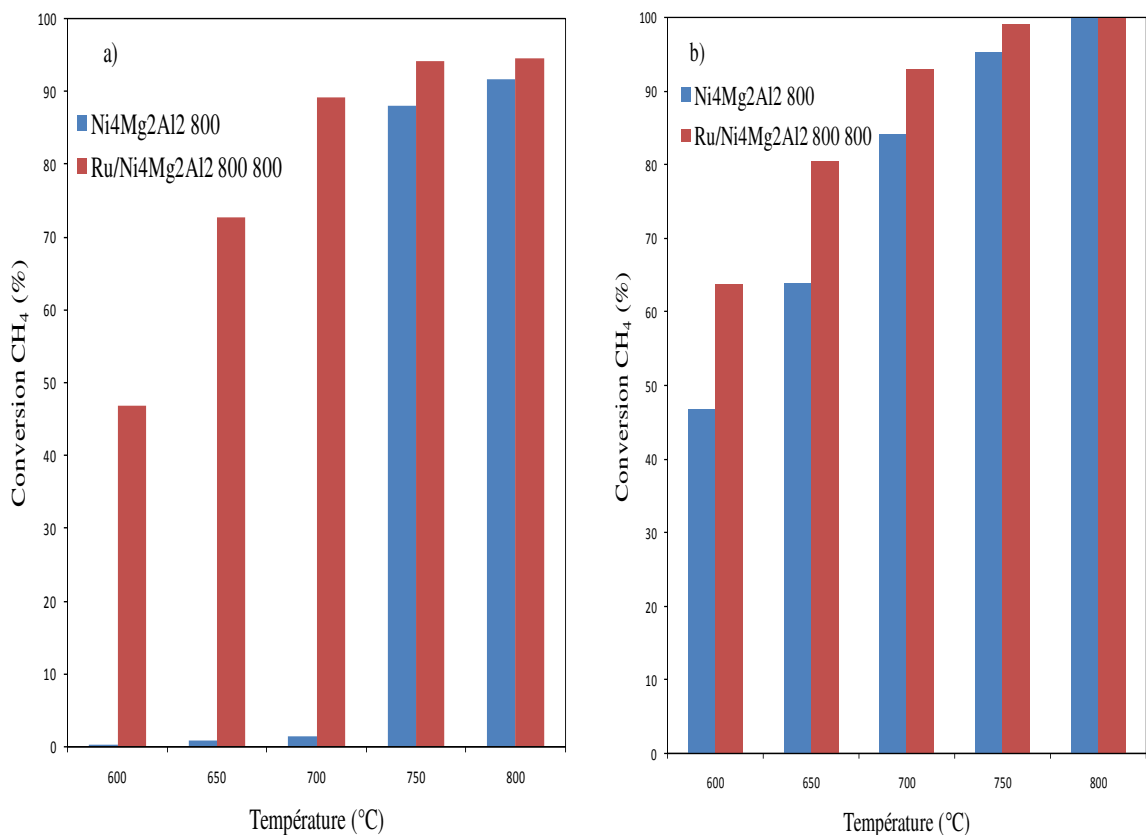


Figure 45. Conversion de CH₄ dans a) le reformage à sec et b) le reformage combiné pour les échantillons Ni₄Mg₂Al₂ 800 et Ru/Ni₄Mg₂Al₂ 800 800.

La figure 45 indique une augmentation de l'activité catalytique après ajout de ruthénium sur le $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800. Cet effet de l'ajout du ruthénium a été également observé sur tous les autres oxydes.

L'oxyde $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800 n'a montré aucune conversion avant $750\text{ }^\circ\text{C}$ dans le reformage à sec, alors que le $\text{Ru}/\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800 800 a commencé à convertir le méthane à $600\text{ }^\circ\text{C}$. A $700\text{ }^\circ\text{C}$, le taux de conversion du méthane sur ce système est d'environ 90 %.

Enfin, il est déduit que l'ajout de ruthénium améliore l'activité catalytique des réactions de reformage combiné, reformage à sec et vaporeformage du méthane, comme il est déjà montré en littérature (83)(81)(103).

Une comparaison de la conversion de CH_4 et du rapport H_2/CO sur l'échantillon $\text{Ru}/\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800 800 dans les trois tests catalytiques étudiés est montrée dans la figure 46.

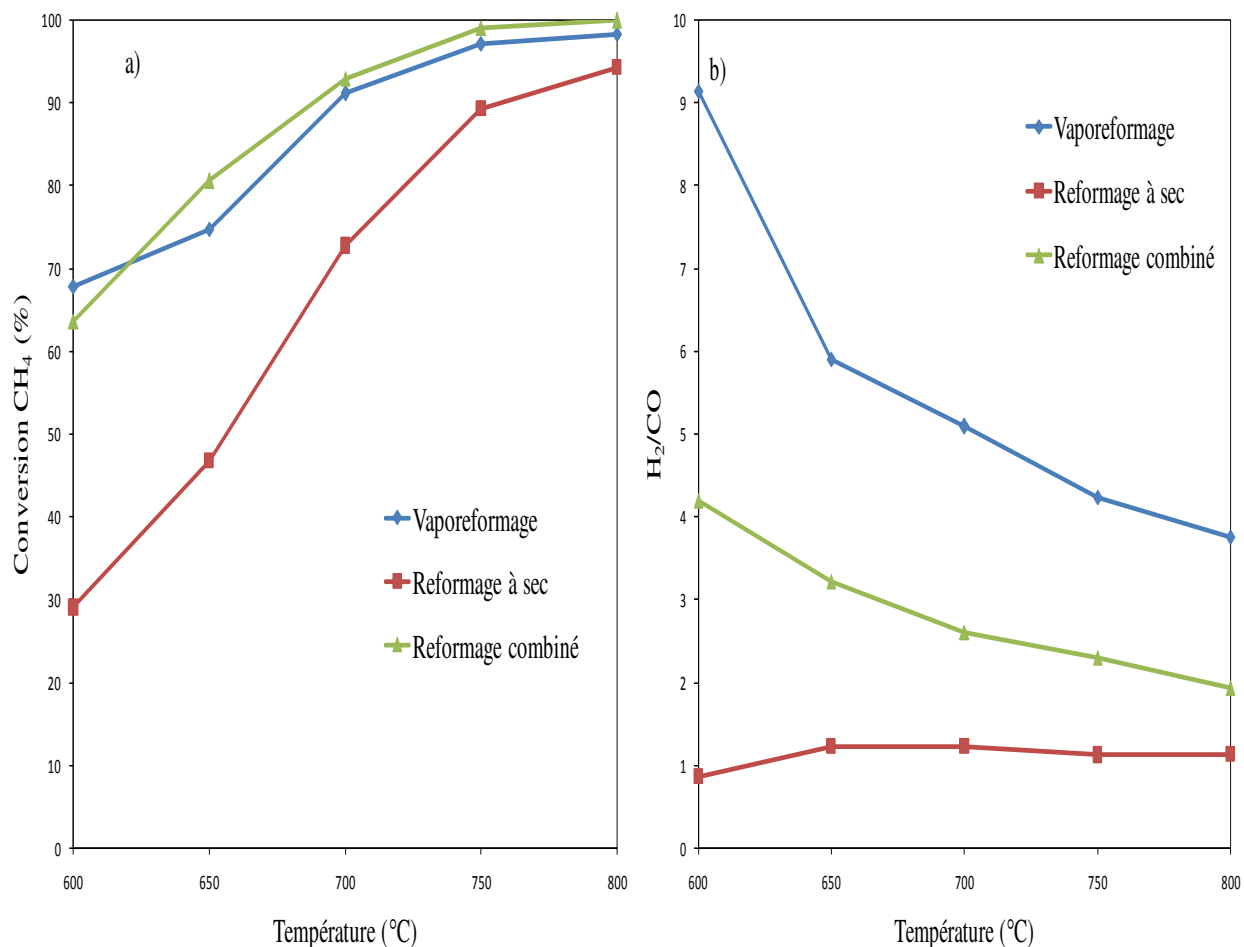


Figure 46. Evolution de a) la conversion de CH₄ et b) du rapport H₂/CO dans le vaporeforming, reformage à sec et reformage combiné sur Ru/Ni₄Mg₂Al₂ 800 800.

Il est observé que la conversion de CH₄ augmente en présence de la vapeur d'eau. Ainsi, le reformage à sec du méthane présente la plus faible conversion. Des résultats similaires ont été observés dans la littérature (150) durant la réaction de reformage à sec combiné avec le vaporeforming du méthane sur le catalyseur Ni-Cu. La diminution de la conversion du méthane dans le reformage à sec du méthane est due au fait que la présence de CO₂ inhibe l'activité de la réaction de gaz à l'eau conduisant à la diminution de la formation d'hydrogène. Par la suite la réduction des sites actifs est diminuée et la conversion du méthane est réduite.

La figure 46 b), indique que, lorsque la quantité de dioxyde de carbone diminue dans le mélange réactionnel, le rapport molaire H₂/CO augmente. Cela suggère une production supplémentaire d'hydrogène et/ou une consommation de CO par la réaction de gaz à l'eau, qui a lieu

parallèlement avec la réaction principale en présence de la vapeur d'eau dans le mélange réactionnel.

Dans le but de comprendre les raisons des comportements catalytiques des systèmes contenant le ruthénium, une étude, avant et après test, par différentes techniques physico-chimiques est menée.

4.4 Caractérisations physico-chimiques des échantillons Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800

4.4.1 Spectroscopie infrarouge des solides Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800

Les spectres infrarouges des solides Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800 sont présentés dans la figure 47. Des bandes similaires à celles obtenues pour les oxydes Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800, à 3500, 1640 et 1405 cm⁻¹, mettent en évidence, respectivement, la présence des groupes OH, des molécules d'eau et des groupes carbonates. La grande largeur de la bande à 3500 cm⁻¹ masque la bande due à la vibration de Ru-OH qui apparaît normalement entre 3200 et 3250 cm⁻¹ (82).

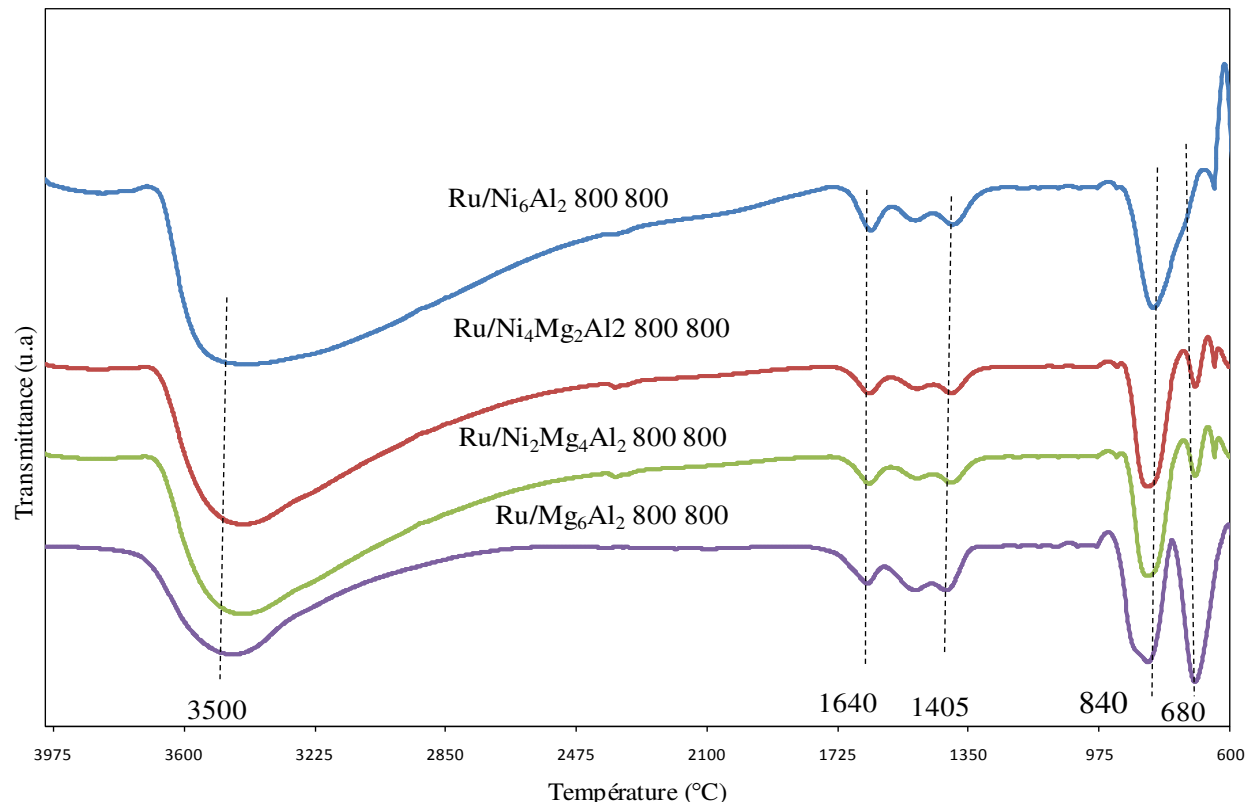


Figure 47. Spectres IR des solides Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800.

La bande à 840 cm^{-1} est due aux espèces RuO penta-coordonnées (193). La bande IR à 680 cm^{-1} présente la plus grande intensité pour le Ru/Mg₆Al₂ 800 800, elle diminue d'intensité quand la teneur en Mg diminue puis disparaît complètement sur le spectre de Ru/Ni₆Al₂ 800 800. Cette bande serait due à des liaisons spécifiques présentes dans les oxydes MgAl. Ahmed et al. (173) ont attribué la bande IR à 700 cm^{-1} à des spinelles MgAl₂O₄.

4.4.2 Diffraction des Rayons X (DRX) sur les solides calcinés Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800

Les raies de diffraction des rayons X sur les solides Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800, sont illustrées dans la figure 48.

Des raies similaires à celles obtenues pour les oxydes Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 sont observées. Ces raies ont été déjà attribuées aux oxydes NiO, MgO, MgNiO₂, NiAl₂O₄ et MgAl₂O₄. De plus, des raies de faibles intensités attribuées aux oxydes RuO₂ sont obtenues pour les catalyseurs à base de nickel imprégnés par le ruthénium. Il faut noter que les raies attribuées à RuO₂ sont presque

absentes du diffractogramme de Ru/Mg₆Al₂ 800 800. La présence de ces raies en faible intensité, pour des teneurs de 0,5 % en masse de ruthénium, montre que les espèces RuO₂ sont relativement agglomérées dans ces systèmes. La presque-absence des raies dues à RuO₂ pour Ru/Mg₆Al₂ 800 800 serait due à la dispersion des oxydes de ruthénium dans cet échantillon, ce qui empêche leur détection par DRX.

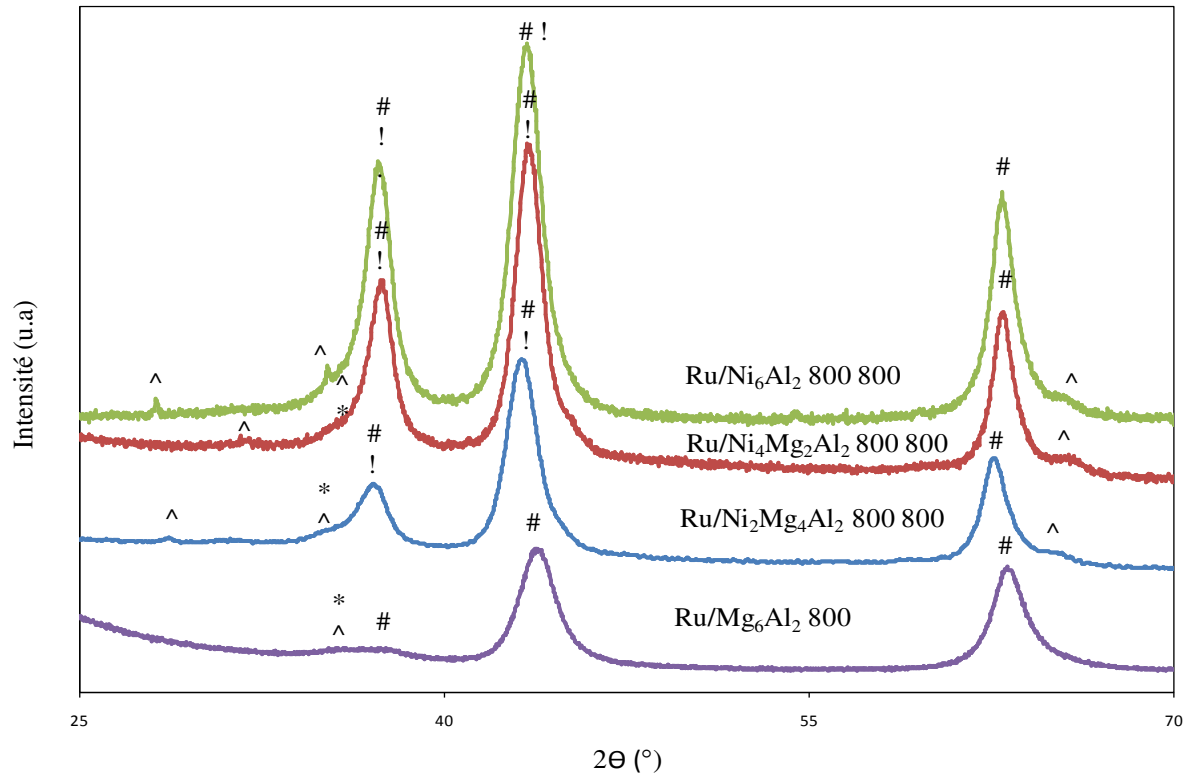
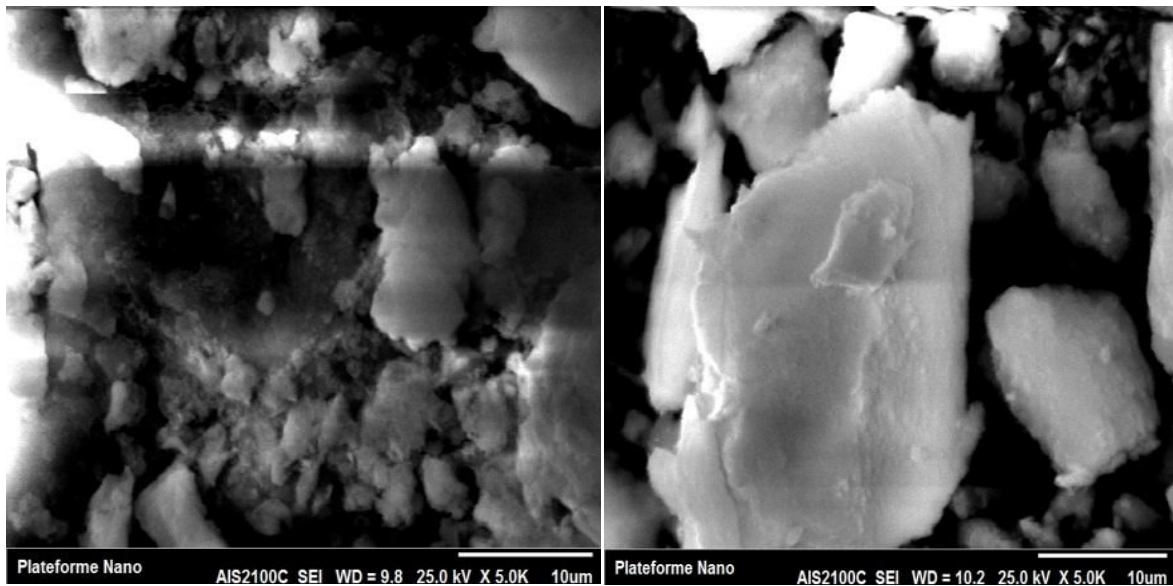


Figure 48. Diffractogrammes de rayons X des solides Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800.

: MgO périclase fichier JCPDS N° 43-1022 ou MgNiO₂ cubique fichier JCPDS N° 24-0712 ou NiO rhomboédrique fichier JCPDS N° 44-1159; * : MgAl₂O₄ orthorhombique fichier JCPDS N° 47-0254; ! : NiAl₂O₄ cubique JCPDS N° 10-0339; ^ : RuO₂ quadratique fichier JCPDS N° 40-1290.

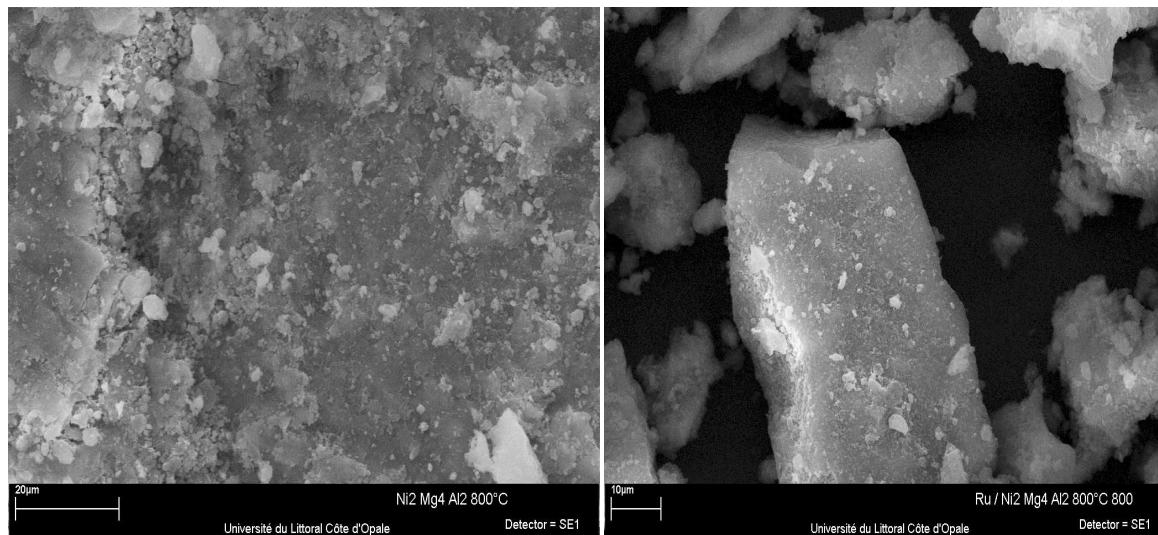
4.4.3 Etude par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Une étude par microscopie électronique à balayage est effectuée pour les oxydes $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 et pour ces mêmes oxydes imprégnés par le ruthénium. Les clichés MEB des oxydes Ni_6Al_2 800 et $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 et des échantillons $\text{Ru}/\text{Ni}_6\text{Al}_2$ 800 800 et $\text{Ru}/\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 800 sont illustrés dans la figure 49. Il est remarqué que le ruthénium a tendance à augmenter la taille des particules puisque des agglomérats de plus grande taille sont observés pour le $\text{Ru}/\text{Ni}_6\text{Al}_2$ 800 800 et le $\text{Ru}/\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 800 comparés aux oxydes Ni_6Al_2 800 et $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 respectivement.



a)

b)



c)

d)

Figure 49. Clichés MEB des solides : a) Ni_6Al_2 800, b) $\text{Ru}/\text{Ni}_6\text{Al}_2$ 800 800, c) $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 et d) $\text{Ru}/\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 800.

D'ailleurs, Daza et al. ont montré que l'imprégnation de Ce sur un catalyseur de Ni-Mg-Al, diminue l'aire spécifique en BET, alors que la taille des particules, observée en MEB est augmentée. Cela est attribué à la formation d'aggrégats de CeO_2 qui couvrent la surface du catalyseur (194).

4.4.4 Composition élémentaire mesurée par PIXE et RBS des échantillons $\text{Ru}/\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 800

Les pourcentages atomiques des éléments trouvés dans les échantillons $\text{Ru}/\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 800 ($x = 0, 2, 4$ et 6) sont présentés dans le tableau 14.

Tableau 14. Pourcentages atomiques élémentaires et formules chimiques des échantillons Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800 (x = 0, 2, 4 et 6).

Echantillon	% atomique	C	O	Mg	Al	Ni	Ru	Formule chimique
Ru/Ni ₆ Al ₂ 800 800		0	53,0	0	11,7	35,1	0,2	Ru _{0,034} Ni ₆ Al ₂ O _{9,05}
Ru/Ni ₄ Mg ₂ Al ₂ 800 800		0	53,3	11,4	12,1	23,0	0,2	Ru _{0,036} Ni _{3,798} Mg _{1,89} Al ₂ O _{8,81}
Ru/Ni ₂ Mg ₄ Al ₂ 800 800		0	58,5	20,3	10,6	10,3	0,2	Ru _{0,039} Ni _{1,936} Mg _{3,84} Al ₂ O _{11,03}
Ru/Mg ₆ Al ₂ 800 800		0	62,9	27,5	9,5	0	0,1	Ru _{0,025} Mg _{5,8} Al ₂ O _{13,29}

D'après les analyses élémentaires des oxydes imprégnés par le Ru, il est remarqué que la formule réelle obtenue est très proche de la formule nominale de départ. Par exemple, pour le Ru/Ni₆Al₂ 800 800, la formule suivante a été obtenue: Ru_{0,034}Ni₆Al₂O₉. En calculant le pourcentage massique de Ru, nous obtenons 0,6% en masse de Ru, cette valeur est très proche de la valeur nominale de 0,5 %. Donc nous pouvons déduire que suite à notre synthèse, nous avons bien obtenu les formules nominales et une teneur en Ru presque égale à 0,5 %.

4.4.5 Réduction en température programmée des solides Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800.

Les profils RTP des catalyseurs à base de ruthénium sont présentés dans la figure 50.

Les échantillons Ru/Ni₄Mg₂Al₂ 800 800, Ru/Ni₂Mg₄Al₂ 800 800 et Ru/Ni₆Al₂ 800 800 montrent deux pics de réduction, le premier vers 150 °C (pic IV) et le deuxième (pic I) à des températures plus élevées (vers 400 °C pour Ru/Ni₆Al₂ 800 800 et vers 700 °C pour Ru/Ni₄Mg₂Al₂ 800 800, Ru/Ni₂Mg₄Al₂ 800 800). Le pic IV, est absent dans les profils RTP des oxydes dépourvus de Ru, et il est observé à plus basse température que le pic I. Alors le pic IV correspond à la réduction de l'oxyde de ruthénium (101). La forme la plus stable de l'oxyde de ruthénium est RuO₂. Le

ruthénium dans RuO_2 est réduit directement à partir de Ru^{4+} en Ru^0 sans former des états intermédiaires de valence : $\text{RuO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Ru} (0) + 2 \text{H}_2\text{O}$. Safariamin et al. (101) ont étudié la réduction de ruthénium (5 % en masse), imprégné sur différents oxydes de Ce, Al et Ce-Al. Ils ont attribué les pics RTP observés à trois types d'espèces RuO_2 : Un pic à ~ 63 °C est attribué aux espèces RuO_2 fortement dispersées, un pic entre 115-150 °C due aux espèces RuO_2 moyennement dispersées et un pic entre 170 et 193 °C due aux espèces RuO_2 présentes dans le volume. Vu la faible teneur de ruthénium dans nos solides et la présence des raies de diffraction de RuO_2 en DRX malgré la teneur 0,5 % en masse de Ru, le pic IV en RTP est attribué à la réduction de RuO_2 moyennement dispersé (faiblement aggloméré). L'absence du pic IV pour Ru/ Mg_6Al_2 800 800 revient à la très grande dispersion des espèces de RuO_2 dans ce système, comme déjà expliqué dans l'étude DRX. La nature de l'interaction entre le ruthénium fortement dispersé et le support Mg_6Al_2 800 conduit à la formation de solutions solides qui ne sont pas facilement réduites (195). Cependant, notre étude DRX n'a pas permis de mettre en évidence l'existence d'une solution solide entre RuO_2 et Mg_6Al_2 800, probablement suite à la faible teneur et la grande dispersion du ruthénium.

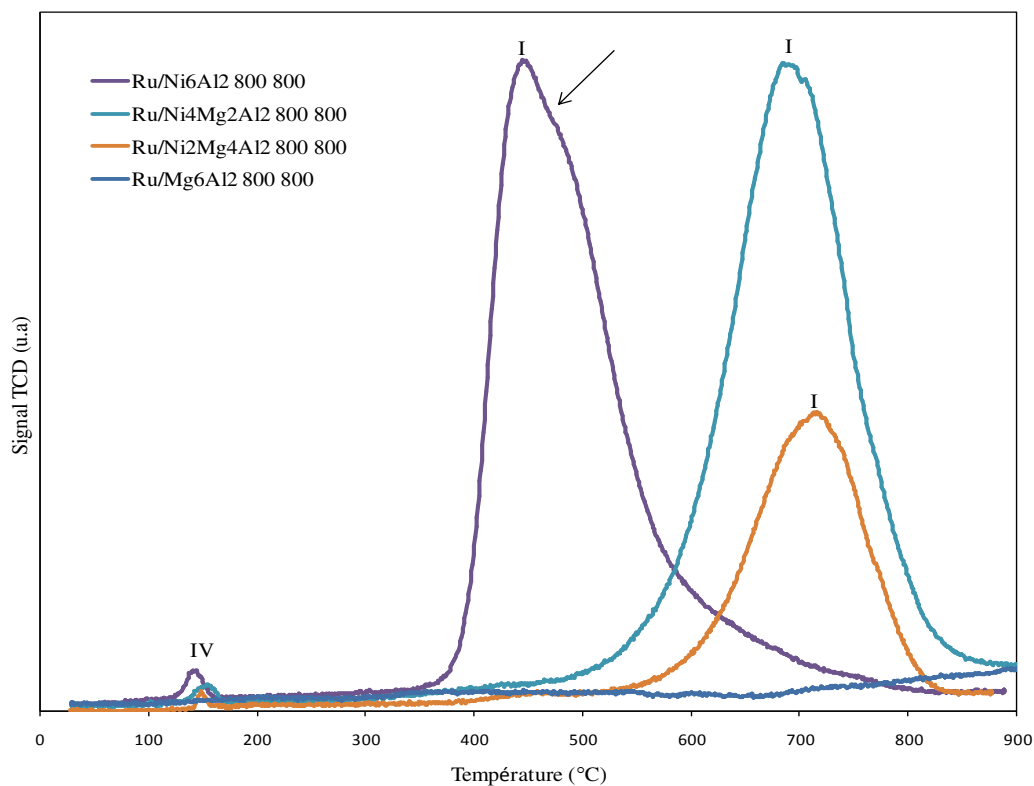


Figure 50. Profils RTP des catalyseurs Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800.

Le pic I a été précédemment attribué à la réduction de NiO. De plus, en comparant les deux figures 30 et 50, il est noté que l'introduction du ruthénium faciliterait la réduction des espèces oxydes de nickel puisque la température du pic I d'un oxyde diminue suite à l'introduction du Ru. Ainsi, il est suggéré la formation d'espèces oxyde de nickel plus facilement réductibles suite à l'interaction entre le nickel et le ruthénium.

Par ailleurs, une quantification expérimentale de la quantité d'hydrogène nécessaire pour réduire les oxydes de nickel pour les échantillons sans et avec Ru est illustrée dans le tableau 15. Ce tableau révèle une augmentation de la quantité d'espèces nickel réductibles en présence de ruthénium. Donc il semblerait que le ruthénium non seulement faciliterait la réductibilité des espèces, mais également favoriserait la réduction d'une plus grande quantité d'espèces oxyde de nickel.

Il faut noter qu'une surconsommation d'hydrogène est observée pour les catalyseurs imprégnés avec le Ru, attribuée à la réduction des oxydes de ruthénium qui s'ajoute à celle des oxydes de

nickel et au stockage d'hydrogène comme il a été déjà observé pour les oxydes $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800.

Tableau 15 : Quantification expérimentale de la quantité d'hydrogène consommée par les solides sans et avec ruthénium.

Catalyseur	Consommation d'hydrogène expérimentale sans Ru ($\mu\text{mol/g}$)	Consommation d'hydrogène expérimentale avec Ru ($\mu\text{mol/g}$)	Consommation d'hydrogène théorique avec Ru ($\mu\text{mol/g}$)
Ni_6Al_2 800	14435	16700	10816,6
$\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800	8397	9200	8254,2
$\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800	4618	4900	4815,47

Finalement, il est noté que Ru/ Ni_6Al_2 800 800 présente un seul pic de réduction des espèces nickel, contrairement à l'oxyde Ni_6Al_2 800 qui en présente trois. L'absence de pics de réduction dus aux différentes espèces d'oxyde de nickel suggère que ces espèces se réduisent simultanément. D'ailleurs, le pic I du Ru/ Ni_6Al_2 800 800 n'est pas symétrique comme le sont les pics I des autres solides. En effet, l'épaulement, désigné par une flèche dans la figure 50, reflète la réduction simultanée de plus d'une espèce.

D'ailleurs Miyata et al. ont observé que l'addition de Ru sur Ni résulte en une diminution de la température de réduction de Ni et une augmentation de la quantité de H_2 nécessaire pour réduire le NiO. Cela suggère qu'un alliage Ru-Ni est formé ou qu'une forte interaction entre Ru et Ni est produite (192).

4.4.6 Mesure de la surface spécifique des solides $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 et $\text{Ru}/\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 800

Les histogrammes de la figure 51 montrent les valeurs des aires spécifiques obtenues pour les différents échantillons $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 et $\text{Ru}/\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 800.

Suite à l'imprégnation du support avec du ruthénium, les aires spécifiques diminuent. Miyata et al. ont aussi observé une diminution de l'aire spécifique après ajout de ruthénium (192).

Ceci pourrait être expliqué d'une part par le bouchage des pores du support par l'oxyde de ruthénium RuO_2 , et d'autre part par l'agglomération du solide causée par le ruthénium et entraînant une augmentation de la taille des particules comme il a été observé sur les clichés MEB. D'ailleurs, la DRX et la RTP ont décelé la présence de RuO_2 . Il est également intéressant de noter que l'oxyde de ruthénium RuO_2 présente une aire spécifique faible $\sim 9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tous les oxydes à base de nickel montrent une diminution de l'aire spécifique après imprégnation. Tandis que Mg_6Al_2 800 ($x = 0$), montre une valeur presque similaire à celle du $\text{Ru}/\text{Mg}_6\text{Al}_2$ 800 800, probablement suite à la grande dispersion des espèces de ruthénium dans ce solide, mise en évidence en DRX et RTP. Donc, l'interaction entre le ruthénium et le support Mg_6Al_2 800 est bien suffisante pour disperser les espèces d'oxyde de ruthénium sur la surface sans formation d'agglomérats susceptibles de bloquer les pores.

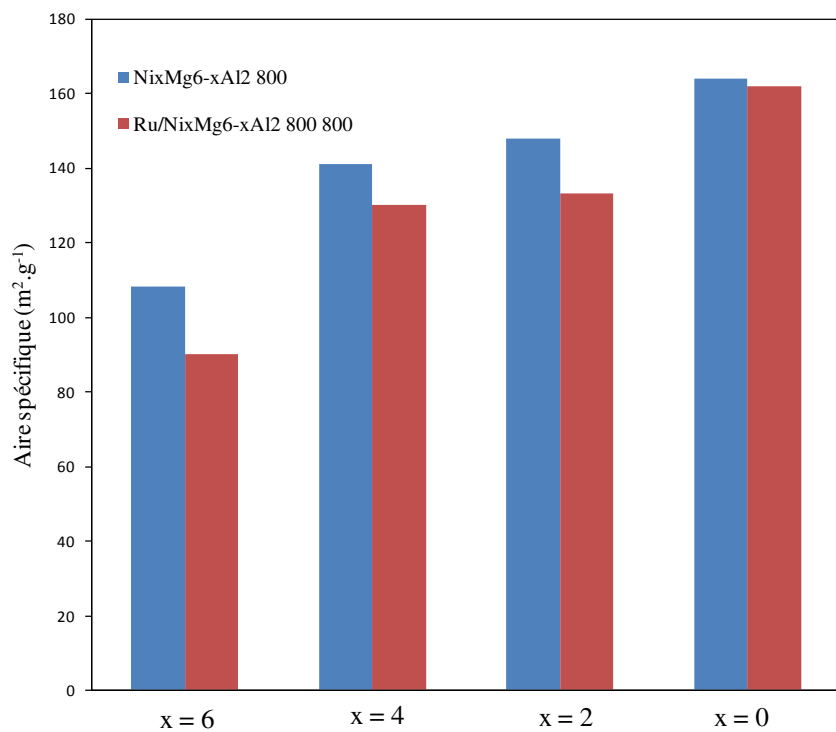


Figure 51. Aires spécifiques (m²/g) de Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 et de Ru/ Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800.

4.4.7 Etude porosimétrique des solides Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ et la distribution des pores des solides Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800, avec x = 2, 4 et 6 sont présentées dans la figure 52.

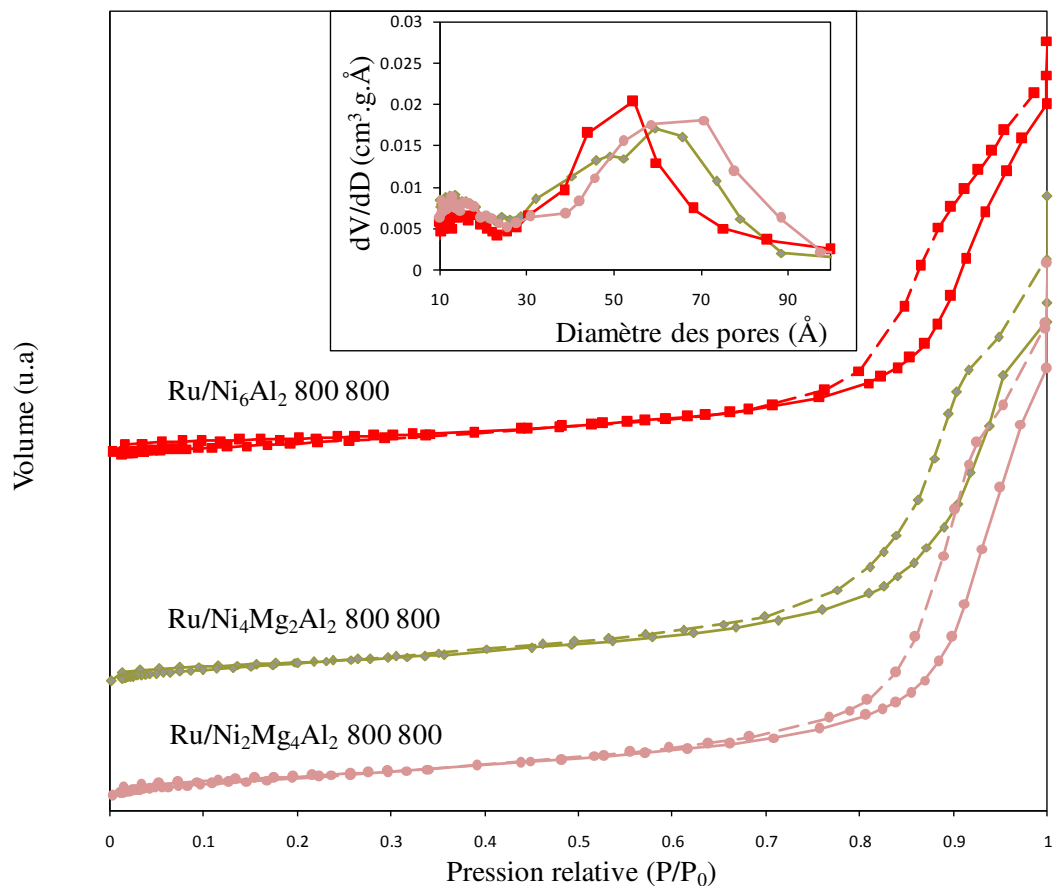


Figure 52. Isothermes d'adsorption - désorption de N₂ et la distribution des pores pour les solides Ru/Ni₆Al₂ 800 800, Ru/Ni₄Mg₂Al₂ 800 800 et Ru/Ni₂Mg₄Al₂ 800 800.

En comparant les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ obtenues pour nos échantillons avec les classifications IUPAC, nous concluons qu'ils correspondent au type IV, avec des boucles hystérésis de type H1. Donc les matériaux demeurent mésoporeux, même après imprégnation du ruthénium et augmentation de la taille des particules. Ces matériaux mésoporeux présentent de fortes interactions entre adsorbat et adsorbant (157). Les boucles de type H1, suggèrent la formation d'agglomérats avec des distributions étroites des tailles des pores. Les tailles des pores de ces matériaux mésoporeux sont les suivantes : 45-55 Å pour Ru/Ni₆Al₂ 800 800, 55-70 Å pour Ru/Ni₄Mg₂Al₂ 800 800 et 55-75 Å pour Ru/Ni₂Mg₄Al₂ 800 800.

4.4.8 Diffraction des Rayons X (DRX) des solides imprégnés par le ruthénium après test catalytique

La figure 53 montre les diffractogrammes de rayons X des échantillons Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800 (x = 2 et 4) après vaporeformage.

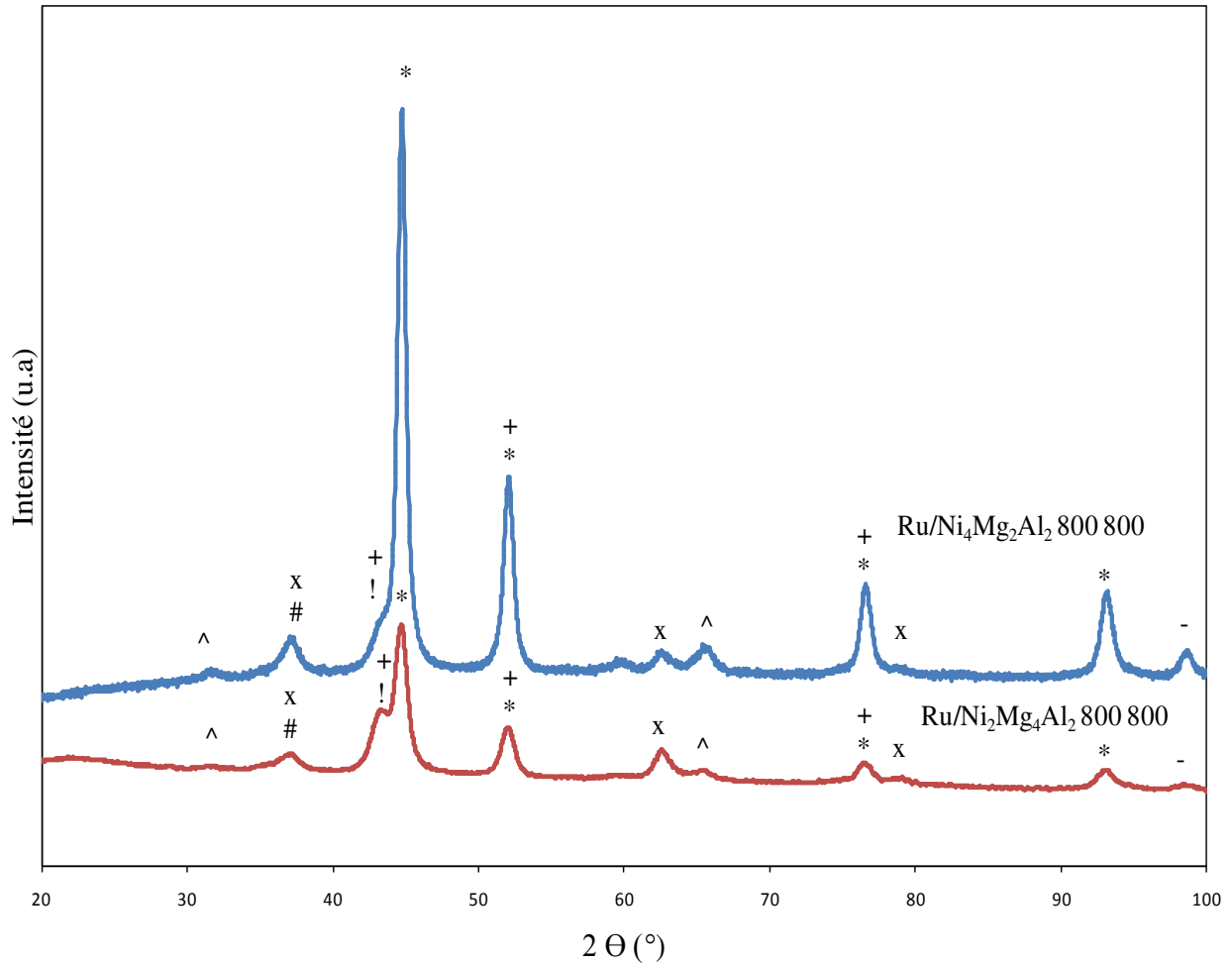


Figure 53. Diffractogrammes de rayons X des échantillons Ru/Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 800 (x = 2 et 4) après tests catalytiques en vaporeformage du méthane.

+ : C cubique JCPDS N° 80-0117; ! : Ru hexagonal JCPDS N° 88-1734; x : MgO periclase syn JCPDS N° 45-0946; * : Ni cubique JCPDS N° 65-0380; - : AlNi₃ cubique JCPDS N° 65-0430; ^ : RuO₂ quadratique JCPDS N° 40-1290; # : Structure de type NiO rhomboédrique JCPDS N° 44-1159.

Le Ru et le Ni à l'état métalliques ainsi que AlNi_3 sont formés, décelant la réduction d'une grande partie des oxydes de ruthénium et de nickel durant la réaction. En outre, des raies de diffraction attribuées au carbone sont aussi observées. La présence de raies dues à MgO , NiO et RuO_2 suggère que la réduction du solide n'est pas totale. La présence de raies dues au carbone révèle l'existence d'un dépôt de carbone.

4.4.9 Composition élémentaire mesurée par PIXE et RBS

Les pourcentages atomiques des éléments trouvés dans les échantillons $\text{Ru/Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800 800 et $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800 800, après test de vaporeformage sont présentés dans le tableau 16.

Tableau 16. Pourcentages atomiques élémentaires des échantillons $\text{Ru/Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800 800 et $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800 après tests catalytiques en vaporeformage du méthane, et les pourcentages des pertes de masse dues à l'oxydation de carbone.

Echantillon	% atomique	C	O	Mg	Al	Ni	Ru	Perte de masse (%)
$\text{Ru/Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800 800 (vaporeformage)		0,5	41,1	7,6	21,5	28,9	0,3	0,17
$\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800 (vaporeformage)		5,7	39,4	12,0	15,2	27,6	0	2,27

La formation du dépôt de C est observée en PIXE-RBS, où il y a apparition de l'élément C après test catalytique. La perte de masse due au dépôt de C formée est plus importante pour le support seul. Ces résultats confirment les résultats du bilan C des deux échantillons, qui ont montré que l'imprégnation de Ru améliore la résistance au dépôt de coke.

En comparant les tableaux 14 et 16, il est remarqué que la quantité de l'élément O diminue après test pour le Ru/Ni₄Mg₂Al₂ 800 800, suite à la réduction partielle des oxydes de nickel et de ruthénium en Ni et Ru métalliques comme l'a déjà mis en évidence la technique DRX après tests.

4.4.10 Analyses par Oxydation en Température Programmée (OTP)

Cette étude a été effectuée sur les différents catalyseurs imprégnés par le ruthénium après tests catalytiques en vaporeformage du méthane, en suivant l'évolution de la consommation d'oxygène en fonction de la température. Nous allons uniquement présenter les résultats obtenus pour l'échantillon Ru/Ni₂Mg₄Al₂ 800 800 après test de vaporeformage. Des profils similaires sont obtenus pour tous les échantillons contenant du nickel.

La figure 54 présente la consommation d'oxygène pour l'échantillon Ru/Ni₂Mg₄Al₂ 800 800 après test de vaporeformage du méthane. Un premier pic, noté pic I, à 130 °C due à l'oxydation du ruthénium métallique est observé en faible intensité à cause de la faible teneur en ruthénium (0,5 % en masse de Ru). Le deuxième pic, pic II, à 330 °C, est attribué à l'oxydation du nickel sous forme de solution solide, un pic à 470 °C, pic III, est dû à l'oxydation du nickel métallique à l'état isolé. Le quatrième pic vers le haut, pic IV, à 600-700 °C, est attribué à l'oxydation du coke et non pas à la consommation d'oxygène, étant donné qu'un pic exothermique caractéristique de l'oxydation du carbone est observé par l'ATD. En effet, l'oxydation du coke dégage du dioxyde de carbone qui fera dévier la ligne de base du TCD vers le haut.

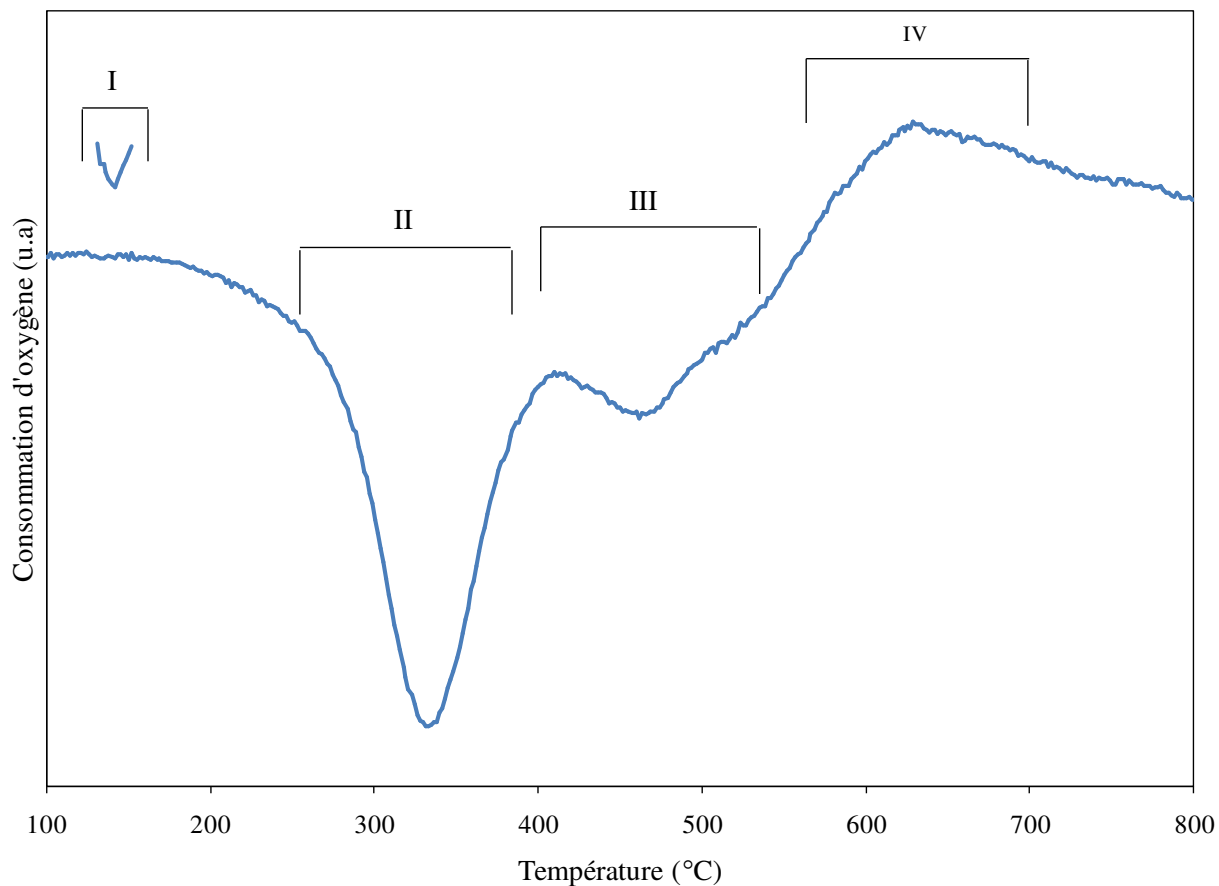


Figure 54. Profil OTP de l'échantillon Ru/Ni₂Mg₄Al₂ 800 800 après test de vaporeformage du méthane.

La consommation expérimentale d'oxygène (2598 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) est supérieure à la consommation théorique (2407,735 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) nécessaire pour oxyder le nickel métallique. La surconsommation d'oxygène indique que le nickel métallique est totalement oxydé, et que son oxydation se fait simultanément avec celle du carbone déposé sur la surface du catalyseur. Cette surconsommation peut être aussi attribuée à l'oxydation du ruthénium métallique se produisant avec l'oxydation du nickel métallique.

4.4.11 Analyses thermogravimétriques des échantillons Ni₄Mg₂Al₂ 800 et Ru/Ni₄Mg₂Al₂ 800 800 après test catalytique

La figure 55 montre les profils des pertes de masse des catalyseurs Ru/Ni₄Mg₂Al₂ 800 800 et Ni₄Mg₂Al₂ 800 800 après test catalytique en vaporeformage du méthane. La perte de masse

observée pour les deux échantillons jusque 150 °C peut être attribuée à la perte d'eau physisorbée.

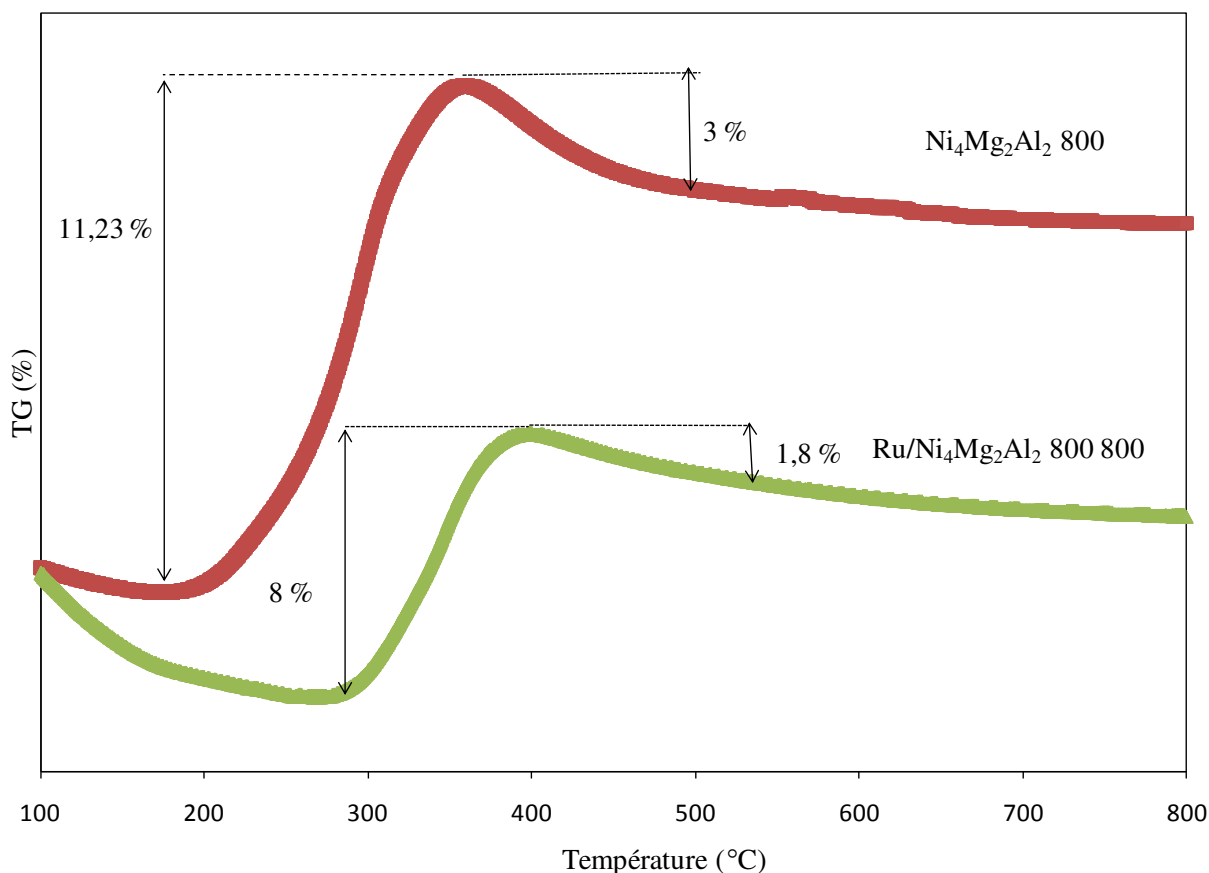


Figure 55. Courbes de pertes de masse en fonction de la température des échantillons Ru/Ni₄Mg₂Al₂ 800 800 et Ni₄Mg₂Al₂ 800 après tests catalytiques en vaporeformage du méthane.

Les échantillons présentent à 300 °C, des pics exothermiques (courbes ATD non présentées), accompagnées des gains de masse, attribuées à l'oxydation du nickel.

A $T > 450$ °C, la perte de masse est attribuée à l'oxydation de carbone. Cette perte diminue de 3 % à 1,8 % après imprégnation du ruthénium sur l'oxyde Ni₄Mg₂Al₂ 800. Il est donc conclu que l'ajout du ruthénium améliore la résistance à la formation de carbone.

Il faut noter, que les gains de masse expérimentaux pour les deux échantillons présentés dans la figure 55 sont inférieurs aux gains théoriques nécessaires à l'oxydation du nickel métallique, qui correspondent à 26 % (pour $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800) et 13,99 % (pour $\text{Ru}/\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800 800). Alors nous pouvons conclure qu'avant que le gain de masse dû à l'oxydation du nickel soit achevé, la perte de masse due à l'oxydation du coke commence.

4.4.12 Analyse thermogravimétrique couplée à une micro chromatographie phase gaz et à une spectrométrie de masse sur le catalyseur $\text{Ru}/\text{Mg}_6\text{Al}_2$ 800 800 après test catalytique

Afin de vérifier si la quantité de carbone déposée sur le catalyseur permet de boucler le bilan carbone à 100%, nous avons choisi de travailler sur le catalyseur $\text{Ru}/\text{Mg}_6\text{Al}_2$ 800 800 après le test de reformage à sec du méthane. Une analyse thermogravimétrique (figure 56) couplée à une micro chromatographie phase gaz et à une spectrométrie de masse permet de quantifier le CO_2 dégagé par oxydation du carbone déposé sur le catalyseur lors de la réaction de reformage à sec. Les résultats de spectrométrie de masse (figure 57) montrent l'évolution de la formation de CO_2 en fonction de la température. Les résultats montrent que le dégagement de CO_2 suivi par spectrométrie de masse coïncide avec le signal ATD (pic exothermique figure 56 centré à 450°C) caractéristique de l'oxydation du carbone. Ainsi, ces résultats viennent conforter ceux obtenus lors de l'analyse TPO et permet d'expliquer le pic positif observé (figure 54) correspondant au dégagement de CO_2 .

Par ailleurs, la quantification du CO_2 dégagé lors de l'expérience nous permet de recalculer le bilan carbone complet pour ce catalyseur en tenant compte de tous les produits carbonés issus de la réaction. Ainsi, le CO_2 dégagé lors de l'oxydation du carbone qui s'est déposé lors de la réaction du reformage à sec du méthane permet de quantifier la quantité de carbone déposé permettant ainsi de recalculer le bilan carbone. Ainsi, nous obtenons un bilan carbone bouclé à 98% à 800°C contre 65% sans tenir compte du carbone déposé.

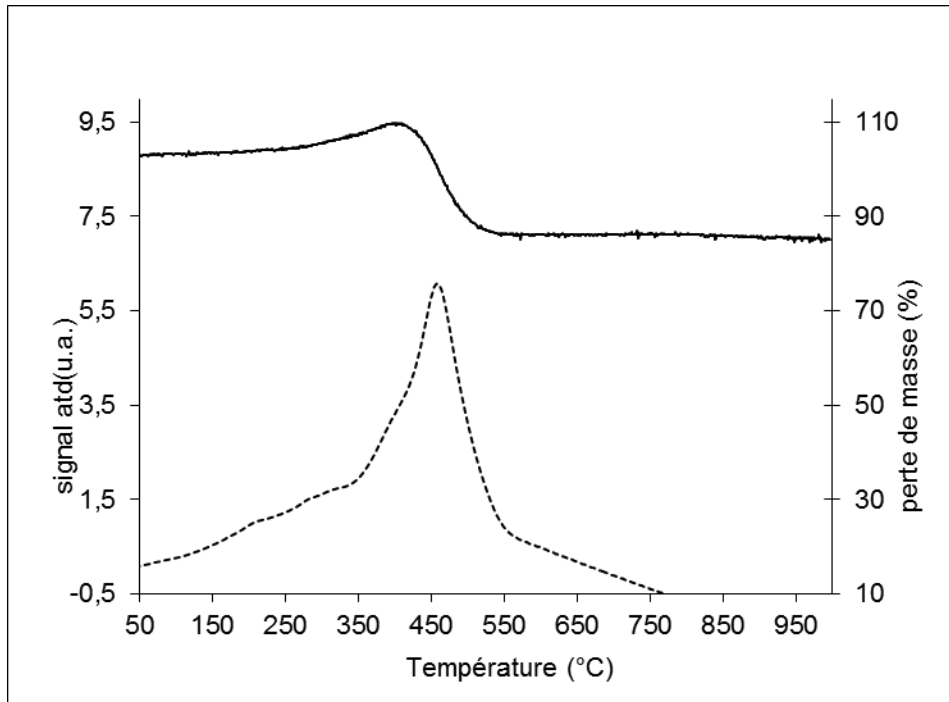


Figure 56 : Analyse thermique du catalyseur Ru/Mg₆Al₂ 800 800 après test du reformage à sec

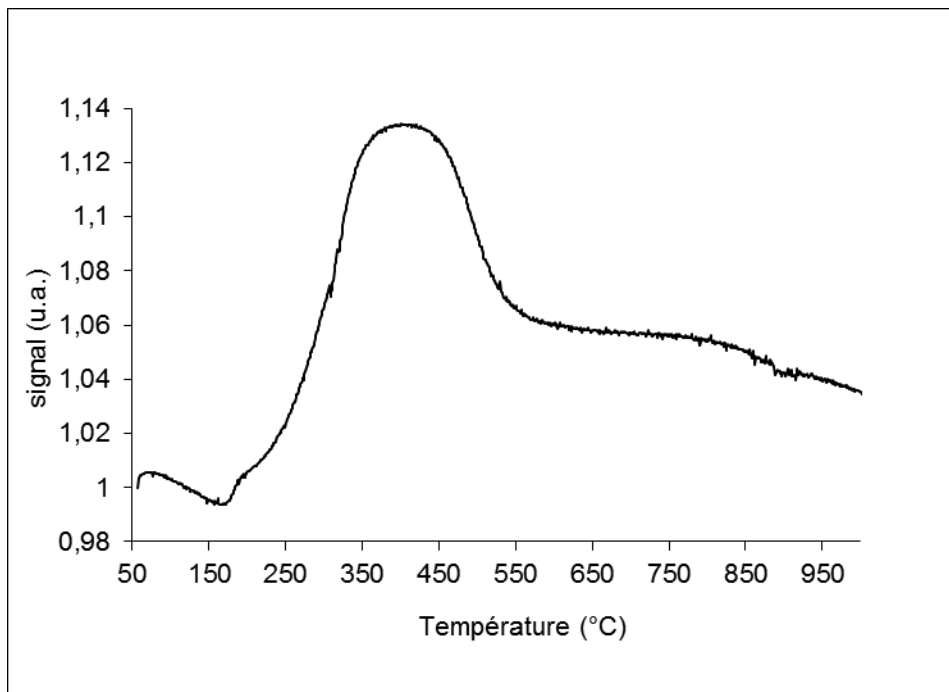


Figure 57 : Suivi par spectrométrie de masse du CO₂ formé lors de l'oxydation du carbone déposé sur le catalyseur Ru/Mg₆Al₂ 800 800 après test du reformage à sec

4.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons introduit, par imprégnation, le ruthénium sur les oxydes $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800. L'objectif est d'avoir un catalyseur très actif, sélectif et stable pour la production d'hydrogène par une combinaison entre le nickel et le ruthénium.

L'ajout du ruthénium augmente la taille des particules et diminue l'aire spécifique des oxydes calcinés à 800 °C. Il est observé en RTP que le ruthénium faciliterait la réduction des espèces oxydes de nickel en diminuant la température de réduction et en augmentant la quantité d'espèces oxyde de nickel réductibles. Cela nous a permis de suggérer que l'interaction entre les espèces Ru et Ni est plus forte, ce qui pourrait être un paramètre important au niveau de l'activité catalytique de ces systèmes dans la réaction de vaporeformage et de reformage à sec et combiné du méthane.

Les caractérisations physico-chimiques par DRX, OTP, ATG et PIXE-RBS après test, ont montré la réduction des espèces d'oxyde de nickel et d'oxyde de ruthénium, ainsi que la formation de Ni et Ru métalliques, et la formation d'un dépôt de coke.

Dans la réaction de vaporeformage, le ruthénium améliore l'activité catalytique des oxydes $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800, ainsi que leur résistance à la formation de coke et ceci sans avoir besoin d'une étape d'activation réductrice préalable au test, ce qui est intéressant du point de vue économique. Ce constat a été expliqué par une interaction entre le nickel et le ruthénium résultant en un effet de synergie. Dans ce cas, Ru/ Ni_6Al_2 800 800 était le plus performant.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail est la mise au point d'un catalyseur actif pour le vaporeformage, le reformage à sec et le reformage combiné du méthane. Par suite, les performances catalytiques d'oxydes à base de Ni-Mg-Al imprégnés ou non par le ruthénium ont été testées vis-à-vis de ces réactions. De même, les caractérisations physico-chimiques de ces solides, avant et après tests, ont été effectuées.

La synthèse des oxydes à base de Ni-Mg-Al a été faite par voie hydrotalcite suivie d'une calcination sous air à 800 °C. L'analyse thermique différentielle et gravimétrique, la diffraction de rayons X (DRX), la spectrométrie Raman et la spectroscopie infrarouge des échantillons avant calcination ont confirmé l'obtention de la structure hydrotalcite suite à notre synthèse. L'analyse thermique gravimétrique a décelé que la stabilité thermique de la structure hydrotalcite diminue quand le degré de substitution de Mg par Ni augmente. Les aires spécifiques des hydrotalcites séchées, mesurées par la méthode BET, augmentent avec l'augmentation de la teneur en Ni. De plus, cette aire spécifique augmente après calcination, suite à l'effondrement de la structure cristalline de l'hydrotalcite.

La DRX a aussi mis en évidence la destruction de la structure hydrotalcite, suite à la calcination effectuée, ainsi que la formation d'oxydes simples ou mixtes. De même, l'analyse élémentaire par PIXE-RBS a montré la destruction de la structure hydrotalcite, en révélant l'élimination des hydroxyles et des anions carbonates et nitrates, après calcination.

L'étude de ces oxydes par réduction en température programmée (RTP) a montré la réduction du nickel à l'état libre et/ou sous forme de solution solide. En outre, cette étude a montré que la réductibilité devient plus difficile quand la teneur en nickel est plus faible suite à une plus grande interaction entre le nickel et la matrice. La microscopie électronique à balayage a révélé la tendance du nickel à l'augmentation de la taille des particules des oxydes calcinés. La porosimétrie a montré la formation des matériaux mésoporeux. La DTP-CO₂ a montré l'existence des sites basiques grâce aux oxydes de magnésium.

Les performances catalytiques des oxydes Ni_xMg_{6-x}Al₂ 800 avec $0 \leq x \leq 6$, ont été étudiées dans les réactions de vaporeformage et de reformage à sec du méthane. L'influence de différents paramètres de réaction (étape de prétraitement, vitesse spatiale horaire du gaz, rapport H₂O/CH₄, nature et mise en forme de l'oxyde) a été étudiée en vaporeformage.

Il a été observé qu'une étape de prétraitement réducteur est primordiale dans la réaction de vaporeformage alors qu'elle n'est pas nécessaire en reformage à sec. Tous les oxydes à base de nickel présentent de bonnes performances catalytiques à 700-800 °C, en vaporeformage. Alors que dans le reformage à sec, seuls les oxydes ayant $x \geq 2$ présentent de bonnes performances catalytiques à 800 °C. L'absence d'activité pour $x = 1$, est due à l'absence de réductibilité du nickel observée en RTP et par conséquent, l'absence de prétraitement réducteur préalable au test ne résultera pas en une réactivité. De même, les plus faibles conversions du méthane en reformage à sec en comparaison avec le vaporeformage, à des températures inférieures à 800 °C, seraient expliquées par l'absence de l'étape de prétraitement. L'espèce active des oxydes dans les deux réactions étudiées est le nickel métallique. D'ailleurs, l'oxyde Mg_6Al_2 800 a donné une conversion nulle.

L'activité catalytique augmente avec l'augmentation du rapport H_2O/CH_4 .

De plus, un test de stabilité mené sur l'oxyde $Ni_2Mg_4Al_2$ 800 a montré une stabilité durant 15 cycles catalytiques successifs, en vaporeformage, sans aucune désactivation.

La formation de dépôt de carbone ainsi que la réduction partielle de l'oxyde de nickel en Ni métallique après test en vaporeformage ont été décelées par OTP, DRX, ATD-TG et PIXE-RBS. La technique RPE a aussi montré un signal attribué à des espèces carbonées.

Par la suite, les oxydes $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ 800 ont été imprégnés par le ruthénium. L'ajout du ruthénium augmente la taille des particules et diminue l'aire spécifique des supports calcinés à 800 °C. D'ailleurs, les catalyseurs formés sont toujours des matériaux mésoporeux. Dans la réaction de vaporeformage, le ruthénium améliore l'activité catalytique des oxydes $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ 800 ainsi que leur résistance à la formation de coke et ceci sans besoin d'étape d'activation réductrice préalable au test, ce qui est intéressant du point de vue économique. En effet, une interaction entre le Ru et le Ni est révélée, en RTP, par l'augmentation de la réductibilité des espèces oxyde de nickel et de la quantité réductible.

Dans ce cas, le $Ru/Ni_6Al_2O_9$ est le catalyseur le plus performant, puisqu'il assure la meilleure interaction Ru-Ni.

Les caractérisations physico-chimiques après test, ont montré la présence de nickel et de ruthénium à l'état métallique, en plus des oxydes correspondants, ainsi que la formation d'un dépôt de coke.

Par ailleurs, une nette amélioration des performances des catalyseurs $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 et $\text{Ru}/\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 en reformage à sec a été observée lorsqu'un test en reformage combiné du méthane en présence de dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau avait été réalisé.

En outre, le catalyseur préparé au laboratoire a montré de meilleures performances catalytiques que le catalyseur industriel, testé dans les mêmes conditions opératoires.

Il serait nécessaire de ramener l'activité catalytique au nombre de sites actifs (Turnover Frequency TOF) et pour cela, il faudrait faire des études de chimisorption d'hydrogène en vue de déterminer la dispersion des espèces actives.

De même, un prélèvement, sur terrain, du biogaz réel, suivi d'une analyse chimique serait intéressant à réaliser afin d'étudier l'effet des impuretés du biogaz sur l'activité, la sélectivité et la durée de vie du catalyseur avant d'envisager son utilisation dans le marché. L'impact de ces impuretés sur la santé humaine mérite également d'être étudié.

RESUME

Cette étude concerne la formation d'hydrogène par le procédé de vaporeformage et la production de gaz de synthèse par le procédé de reformage à sec, au moyen de catalyseurs tout en augmentant la résistance à la formation de coke.

Sept oxydes mixtes $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 ($0 \leq x \leq 6$) ont été obtenus, en passant par la voie hydrotalcite suivie d'une calcination à 800 °C.

L'espèce active dans les deux réactions étudiées est le nickel métallique.

Une partie de ces oxydes a été imprégnée par 0,5 % en masse de ruthénium et recalcinée à 800 °C, puisque le ruthénium améliore la réductibilité des espèces oxydes de nickel.

Dans le procédé de vaporeformage et en absence de ruthénium, le prétraitement réducteur est une étape nécessaire pour activer le catalyseur. L'ajout du ruthénium améliore l'activité catalytique, la sélectivité et la résistance à la formation de coke des oxydes étudiés et ceci en absence de prétraitement réducteur avant test. Une interaction ruthénium-nickel serait à l'origine de ces bonnes performances catalytiques.

Le catalyseur $\text{Ru}/\text{Ni}_6\text{Al}_2$ 800 800 présente les meilleures performances catalytiques, parmi les systèmes étudiés, puisqu'il assure une meilleure interaction Ru-Ni.

Mots clés : *Reformage du CH_4 ; nickel ; ruthénium ; hydrotalcite ; coke.*

ABSTRACT

This study is related to the formation of hydrogen by the steam reforming process and the production of synthesis gas by the dry reforming process, using catalysts, leading to increased resistance to coke formation.

Seven mixed oxides $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 ($0 \leq x \leq 6$) were obtained, by hydrotalcite route followed by calcination at 800 °C.

Metallic nickel is the active species in both studied reactions.

Some of these oxides have been impregnated with 0.5 wt % of ruthenium and recalcined at 800 °C.

In steam reforming test and in absence of ruthenium, the reducing pretreatment step is necessary to activate the catalyst. Ruthenium addition improves the catalytic activity, selectivity and the resistance to coke formation, with no reducing step prior to the test. An interaction between nickel and ruthenium is in the origin of these good catalytic performances since ruthenium improves the reductibility of nickel species.

The catalyst $\text{Ru}/\text{Ni}_6\text{Al}_2$ 800 800 presents the best catalytic performances among the studied systems, because it presents a better Ru-Ni interaction.

Keywords : CH_4 reforming; nickel; ruthenium; hydrotalcite; coke.

REFERENCES

1. **G. Best.** *www.fao.org*. [Online] 1997. [Cited: july 20, 2014.]
2. **Hamdan, S.** <https://mplbelgique.wordpress.com/2011/09/29/12>. [Online] septembre 29, 2011. [Cited: août 12, 2014.]
3. **J. A. Labinger, K.C. Ott.** s.l. : Journal of Physical Chemistry, 1987, Vol. 91, p. 2682.
4. **B. Dessus.** s.l. : Revue Durable, 2008.
5. **R.S. Marcelo, P.R. Luiz, A.A. Márcio.** s.l. : Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, Vol. 11, p. 1514.
6. **C.A.C. Sequeira, P.S.D. Brito, A.F. Mota, J.L. Carvalho, L.F.F.T.T.G. Rodrigues, D.M.F. Santos, D.B. Barrio, D.M. Justo.** s.l. : Energy Conversion and Management, 2007, Vol. 48, p. 2203.
7. **Z. Wang, J. Qian, J. Cao, S. Wang, T. Wen.** s.l. : Journal of Alloys and Compounds, 2007, Vol. 437, p. 264.
8. **H. Nojoudi, I. Dincer, G.F. Naterer.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy , 2008, Vol. 33, p. 1.
9. **A. Contrera, E. Guervos, F. Posso.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2009, Vol. 34, p. 13.
10. **H.S. Lee, H.J. Kim, S.G. Kim, S.H. Ahn.** s.l. : Journal of Materials Processing Technology, 2007, Vol. 425, p. 187.
11. **A. J. Appleby.** s.l. : Journal of Power Sources, 1989, Vol. 22, p. 377.
12. **F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari.** s.l. : Catalysis Today, 1991, Vol. 11, p. 173.
13. **J. Zhu, X. Peng, L. Yao, X. Deng, H. Dong, D. Tong, C. Hu.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2013, Vol. 38, p. 117.
14. **K. Takehira.** s.l. : Journal of Natural Gas Chemistry, 2009, Vol. 18, p. 237.
15. **T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, T. Mori.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 1996, Vol. 144, p. 111.
16. **G.J. Kim, D.-S. Cho, K.-H. Kim, J.-H. Kim.** s.l. : Catalysis Letters, 1994, Vol. 28, p. 41.
17. **Y. F. Han, M. J. Kahlich, M. Kinne, R. J. Behm.** s.l. : Applied Catalysis B: Environmental, 2004, Vol. 50, p. 209.
18. **D. Homsí, S. Aouad, J. El Nakat, B. El Khoury, P. Obeid, E. Abi-Aad, A. Aboukaïs.** s.l. : Catalysis Communications, 2011, Vol. 12, p. 776.

19. **H. Yagi, F. Ninomiya, M. Funabashi, M. Kunioka.** s.l. : Polymer Degradation and Stability, 2009, Vol. 94, p. 1397.
20. **K. Lee, T. Kim, H. Cha, S. Song, K. M. Chun.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2010, Vol. 35, p. 5723.
21. **T. Mandel, B.A. Kiran, N.K. Mandel.** s.l. : Energy Conversion and Management, 1999, Vol. 40, p. 1225.
22. *mendeleiev.cyberscol.qc.ca/chimisterie/2002-2003/Mbeaudet.html.* [Online] 2002-2003. [Cited: july 18, 2014.]
23. **T. Ohkubo, Y. Hideshima, Y. Shudo.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2010, Vol. 35, p. 13021.
24. **H. Miao, W. G. Wang, T. S. Li, T. Chen, S. S. Sun, C. Xu.** s.l. : Journal of Power Sources, 2010, Vol. 195, p. 2230.
25. **J. D. Murphy, E. McKeogh, G. Kiely.** s.l. : Applied Energy, 2004, Vol. 77, p. 407.
26. **S. His.** s.l. : Institut Français du Pétrole, 2003.
27. **P. Stevens, F. Novel Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir.** s.l. : Techniques de L'ingénieur, 2000, Vol. 5, p. 3340.
28. **D. Hotzaa, J. C. Diniz da Costab.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2008, Vol. 33, p. 4915.
29. **J.W. Bae, A.R. Kim, S.C. Baek, K.W. Jun.** s.l. : Mechanisms and Catalysis, 2011, Vol. 104, p. 377.
30. **M. Granovskii, I. Dincer, M. A. Rosen.** s.l. : Journal of Power Sources, 2006, Vol. 157, p. 411.
31. **A. Fonseca, E.M. Assaf.** s.l. : Journal of Power Sources, 2005, Vol. 142, p. 154.
32. **S. Rasi, A. Veijanen, J. Rintala.** s.l. : Energy, 2007, Vol. 32, p. 1375.
33. **H. Nojourni, I. Dincer, G. F. Naterer.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2009, Vol. 34, p. 1363.
34. **U.L.Jr. Portugal, C.M.P. Marques, E.C.C. Araujo, E.V. Morales, M.V. Giotto, J.M.C. Bueno.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 2000, Vol. 193, p. 173.
35. **S. Yamauchi, A. Satsuma, S. Komai, T. Asakawa, T. Hattori, Y. Murakami.** s.l. : Surface Science and Catalysis, 1994, Vol. 84, p. 1571.
36. [http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-objectifs-de-la-France-en.html.](http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-objectifs-de-la-France-en.html) [Online] juillet 1, 2011. [Cited: août 13, 2014.]

37. **D. Dissanayake, M. P. Rosynek, K. C. C. Khzras, J. H. Lnsford.** s.l. : Journal of Catalysis, 1991, Vol. 132, p. 117.
38. **R. Sheldon.** s.l. : D. Reidel publishing company, Dordrecht, 1983.
39. **J. R. Rostrop-Nielson.** s.l. : Catalysis Today, 1993, Vol. 18, p. 305.
40. **M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, A.K. Cheetham, A.T. Aschkroft.** s.l. : Catalysis Today, 1992, Vol. 13, p. 417.
41. **P. D. F. Vernon, M. L. H. Green, A. K. Cheetham, A. T. Ashcroft.** s.l. : Catalysis Letters, 1992, Vol. 13, p. 417.
42. **J. N. Armor.** s.l. : Applied Cataysisl A: General, 1999, Vol. 176, p. 159.
43. **D. Tristantini, S. Logdberg, B. Gevert, O. Borg, A. Holmen.** s.l. : Fuel Processing Technology, 2007, Vol. 88, p. 643.
44. **K. M. Kang, H. W. Kim, I. W. Shim, H. Y. Kwak.** s.l. : Fuel Processing Technology, 2011, Vol. 92, p. 1236.
45. **M.E.E. Abashar.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2004, Vol. 29, p. 799.
46. **V. R. Choudhary, K. C. Mondal.** s.l. : Applied Energy, 2006, Vol. 83, p. 1024.
47. **B. Nematollahi, M. Rezaei, M. Khajenoori.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2011, Vol. 36, p. 2969.
48. **S. Baek, J. Bae , J. Y. Cheon, K. Jun, K. Lee.** s.l. : Catalysis Letters, 2011, Vol. 141, p. 224.
49. **C. Song, W. Pan.** s.l. : Catalysis Today, 2004, Vol. 98, p. 463.
50. **T.V. Choudhary, D.W. Goodman.** s.l. : Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, Vol. 163, p. 9.
51. **G. W. Bridger, G. C. Chinchen.** s.l. : Catalyst handbook-with special reference to unit processes in ammonia and hydrogen manufacture, 1970.
52. **J. Zhang, H. Wang, A. K. Dalai.** s.l. : Journal of Catalysis, 2007, Vol. 249, p. 300.
53. **D. L. Trimm, Z. I. Onsan.** s.l. : Catalysis Review, 2001, Vol. 43, p. 31.
54. **X. Cai, Y. Cai, W. Lin.** s.l. : Journal of Natural Gas Chemistry, 2008, Vol. 17, p. 201.
55. **S. Zhang, S. Muratsugu, N. Ishiguro, S.-i. Ohkoshi, M. Tada.** s.l. : ChemCatChem, 2012, Vol. 4, p. 1783.

56. **H.J. Alves, C.B. Junior, R.R. Niklevicz, E.P. Frigo, M.S. Frigo, C.H. Coimbra-Araújo.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2013, Vol. 38, p. 5215.
57. **K. Takehira, T. Shishido, D. Shouro, K. Murakami, M. Honda, T. Kawabata, K. Takaki.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 2005, Vol. 279, p. 41.
58. **T. Shishido, P. Wang, T. Kosaka, K. Takehira.** s.l. : Chemistry Letters, 2002, Vol. 7, p. 752.
59. **K. Takehira, T. Shishido, P. Wang, T. Kosaka, K. Takaki.** s.l. : Physical Chemistry Chemical Physics, 2003, Vol. 5, p. 3801.
60. **K. Park, K.Y. Kim, L. Lu, T.-H. Lim, S.-A. Hong, H.-I. Lee.** s.l. : Fuel Cells, 2007, Vol. 7, p. 211.
61. **D. L. Trimm.** s.l. : Elsevier, New York, 1980.
62. **R .P. J. M. Raven, K. H. Gregersen.** s.l. : Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, Vol. 11, p. 116.
63. **A. Denis, W. Grzegorzczuk, W. Gac, A. Machocki.** s.l. : Catalysis Today, 2008, Vol. 137, p. 453.
64. **M. Constant, H. Naveau, G.L. Ferrero, E.J. Nyns.** s.l. : New York: Elsevier Science Publishing Co , 1989.
65. **J. Rostrup-Nielsen, J. B. Hansen.** s.l. : Journal of Catalysis, 1993, Vol. 144, p. 38.
66. **T. Mizuno, T. Nakajima.** s.l. : Journal of Chemical Engineering of Japan, 2002, Vol. 35, p. 485.
67. **E. Kikuchi, S. Tanaka, Y. Yamazaki, Y. Morita.** s.l. : Bulletin of the Japan Petroleum, 1974, Vol. 16, p. 95.
68. **D. Qin, J. Lapszewicz.** s.l. : Catalysis Today, 1994, Vol. 21, p. 551.
69. **H. Al-Qahtani.** s.l. : Chemical Engineering Journal, 1997, Vol. 66, p. 51.
70. **A. Berman, R.K. Karn, M. Epstein.** s.l. : Applied Catalysis A: General, 2005, Vol. 282, p. 73.
71. **A.C. Basagiannis, X.E. Verykios.** s.l. : Applied Catalysis B: Environmental, 2008, Vol. 82, p. 77.
72. **S. Aouad.** s.l. : Thèse de doctorat, Université du Littoral-Côte d'Opale, Dunkerque, France, 2007.
73. **D. Li, I. Atakea, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira.** s.l. : Journal of Catalysis, 2007, Vol. 250, p. 299.
74. **J. H. Jeong, J. W. Lee, D. J. Seo, Y. Seo, W. L. Yoon, D. K. Lee, D. H. Kim.** s.l. : Applied Catalysis A: General, 2006, Vol. 302, p. 151.
75. **R. Lanza, P. Canu, S.G. Jaras.** s.l. : Applied Catalysis A: General, 2010, Vol. 375, p. 92.

76. **V. Choque, N. Homs, R. Cicha-Szot, P. Ramirez de la Piscina.** s.l. : Catalysis Today, 2009, Vol. 142, p. 308.
77. **N. K. Labhsetwar.** s.l. : Journal of Thermal Analysis Calorimetry, 2005, Vol. 80, p. 671.
78. **S. H. Oh, C. G. Park, C. Park.** s.l. : Thin Solid Films, 2000, Vol. 359, p. 118.
79. **L. Armelao, D. Barreca, B. Moraru.** s.l. : Journal of Nano-crystalline Solid, 2003, Vol. 316, p. 364.
80. **P. C. Liao, S. Y. Mar, W. S. Ho, Y.S. Huang.** s.l. : Thin Solid Films, 1996, Vol. 287, p. 74.
81. **A. M. Rakib.** s.l. : Thèse de doctorat, Université du Littoral-Côte d'Opale, Dunkerque, France, 2012.
82. **D. Homsy El-Murr.** s.l. : Thèse de doctorat, University of Balamand, Lebanon, And Unité de Chimie Environnementale et Interaction sur le Vivant – Université du Littoral-Côte d'Opale, Dunkerque, France, 2012.
83. **M. Safariamin.** s.l. : Thèse de doctorat, Université du Littoral-Côte d'Opale, Dunkerque, France, 2010.
84. **J.R. Rostrup-Nielsen, J. Schested.** s.l. : Advances in Catalysis, 2002, Vol. 47, p. 65.
85. **F. Melo, N. Morlanes.** s.l. : Catalysis Today, 2008, Vols. 133-135, p. 383.
86. **M.H. Halabi, M.H.J.M. de Croon, J. Van der Schaaf, P.D. Cobden, J.C. Schouten,.** s.l. : Applied Catalysis A: General, 2010, Vol. 389, p. 68.
87. **V. M. Shinde, G. Madras.** s.l. : Royal Society of Chemistry Advances, 2014, Vol. 4, p. 4817.
88. **S. Wang, G. Q. Lu.** s.l. : Energy and Fuels, 1998, Vol. 12, p. 1235.
89. **V. A. Tshipouriari, A. M. Efstathiou, Z. L. Zhang, X. E. Verykios.** s.l. : Catalysis Today, 1994, Vol. 21, p. 579.
90. **M. M. Barroso-Quiroga, A. E. Castro-Luna.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2010, Vol. 35, p. 6052.
91. **P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 1998, Vol. 170, p. 177.
92. **O. Yamazaki, T. Nozaki, K. Omata, K. Fujimoto.** s.l. : Chemistry Letters, 1992, Vol. 21, p. 1953.
93. **T. Hayakawa, S. Suzuki, J. Nakamura, T. Uchijima, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Shishido, K. Takehira.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 1999, Vol. 183, p. 273.
94. **Z. Zhang, X.E. Verykios.** s.l. : Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1995, Vol. 1, p. 71.

95. **Y. Koyama, K. Asmani, X. Li, K. Fujimoto, A. Sakurama, N Kometani, Y. Yonezawa.** s.l. : Catalysis Today, 2003, Vol. 84, p. 27.
96. **R. Bouarab, O. Cherifi.** s.l. : Revue « Nature & Technologie ». A- Sciences fondamentales et Engineering, 2013, Vol. 9, p. 9.
97. **L. Xu, H. Song, L. Chou.** s.l. : American Chemical Society Catalysis, 2012, Vol. 2, p. 1331.
98. **A. Bhattacharayya, V.W. Chang, D.J. Schumacher.** s.l. : Applied Clay Science, 1998, Vol. 13, p. 317.
99. **O.W. Perez-Lopez, A. Senger, N.R. Marcilio, M.A. Lansarin.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 2006, Vol. 303, p. 234.
100. **A.I. Tsyganok, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, K. Takehira, T. Hayakawa.** s.l. : Journal of Catalysis, 2003, Vol. 213, p. 191.
101. **M. Safariamin, L. H. Tidahy, E. Abi-Aad, S. Siffert, A. Aboukaïs.** s.l. : Comptes Rendus Chimie, 2009, Vol. 12, p. 758.
102. **P. Ferreira-Aparicio, I. Rodriguez-Ramos, J.A. Anderson, A. Guerrero-Ruiz.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 2000, Vol. 202, p. 183.
103. **C. Crisafulli, S. Scire, R. Maggiore, S. Minico, S. Galvagno.** s.l. : Catalysis letters, 1999, Vol. 59, p. 21.
104. **I. M. Bodrov, L. O. Apelbaum.** s.l. : Kinetic Catalysis, 1967, Vol. 8, p. 326.
105. **A. Vaccari.** s.l. : Applied Clay Science, 1999, Vol. 14, p. 161.
106. **E. Álvarez-Ayuso, H.W. Nugteren.** s.l. : Water Research, 2005, Vol. 39, p. 2535.
107. **D.L. Bish, G.W. Brindley.** s.l. : American Mineralogist, 1977, Vol. 62, p. 458.
108. **M. C. Gastuche, G. Brown, M. Mortland.** s.l. : Clay Minerals, 1967, Vol. 7, p. 177.
109. **Z.P. Xu, H.C. Zeng.** s.l. : The International Journal of Inorganic Materials, 2000, Vol. 2, p. 187.
110. **K. Djedid, N. Rezak, N. Bettahar et A. Bahmani.** s.l. : Revue des Energies Renouvelables, 2011, p. 249.
111. **C. Gennequin, S. Kouassi, L. Tidahy, R. Cousin, J-F. Lamonier, G. Garcon, P. Shirali, F. Cazier, A. Aboukaïs, S. Siffert.** s.l. : Comptes Rendus Chimie, 2010, Vol. 13, p. 494.
112. **V. Rives.** s.l. : Materials Chemistry and Physics, 2002, Vol. 75, p. 19.
113. **E. D. Dimotakis, T. J. Pinnavaia.** s.l. : Inorganic Chemistry, 1990, Vol. 29, p. 2393.
114. **M. A. Drezdon.** s.l. : Inorganic Chemistry, 1998, Vol. 27, p. 4628.

115. **B. M. Choudary, M. Lakshmi Kantam, B. Kavita, CH. Venkat Reddy, K. K. Rao, F. Figueras.** s.l. : Tetrahedron Letters, 1998, Vol. 39, p. 3555.
116. **D. Tichit, M. H. Lhouty, A. Guida, B. H. Chiche, F. Figueras, A. Auroux, D. Bartalini, E. Garrone.** s.l. : Journal of Catalysis, 1995, Vol. 151, p. 50.
117. **F. Trifiro, A. Vaccari, C. Busetto, G. Del Piero, G. Manara.** s.l. : Journal of Catalysis, 1984, Vol. 85, p. 260.
118. **A. Corma, V. Fornes, F. Rey.** s.l. : Journal of Catalysis, 1994, Vol. 148, p. 205.
119. **A. Monzon, E. Romeo, C. Royo, R. Trujillano, F. M. Labajos, V. Rives.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 1999, Vol. 185, p. 53.
120. **M. N. Bennani, D. Tichit, F. Figueras, S. Abouarnaddase.** s.l. : Journal de Chimie Physique, 1999, Vol. 96, p. 498.
121. **S. K. Goud, W. A. Whittenberger, S. Chattopadhyay, M. A. Abraham.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2007, Vol. 32, p. 2668.
122. **S. Rabe, F. Vogel, T. Truong, T. Shimazu, T. Wakasugi, H. Aoki, H. Sobikawa.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2009, Vol. 34, p. 8023.
123. **Y. Sakai, H. Saito, T. Sodesawa, F. Nozaki.** s.l. : Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1984, Vol. 24, p. 253.
124. **J.A. Moulijn, A.E. Diepen, F. Kapteijn.** s.l. : Applied Catalysis A: General, 2001, Vol. 212, p. 3.
125. **P. Forzatti, L. Lietti.** s.l. : Catalysis Today, 1999, Vol. 52, p. 165.
126. **G. Li, L. Hu, J.M. Hill.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 2006, Vol. 301, p. 16.
127. **S. Zeng, X. Zhang, X. Fu, L. Zhang, H. Su, H. Pan.** s.l. : Applied Catalysis B : Environmental, 2013, Vol. 308, p. 136.
128. **H. Wang, J.L. Ye, Y. Liu, Y.D. Lin, Y.N. Qin.** s.l. : Catalysis Today, 2007, Vol. 129, p. 305.
129. **C. H. Bartholomew.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 2001, Vol. 212, p. 17.
130. **D. Swierczynski, C. Courson, A. Kiennemann.** s.l. : Chemical Engineering and Processing, 2008, Vol. 47, p. 508.
131. **R. Sellin.** s.l. : Thèse de doctorat à l'Université de Poitiers, 2009.
132. **S. Helveg, C. López-Cartes, J. S. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov.** s.l. : Nature, 2004, Vol. 303, p. 511.
133. **H. Wang, J.L. Ye, Y. Liu, Y.D. Lin, Y.N. Qin.** s.l. : Catalysis Today, 2007, Vol. 129, p. 305.

134. **Y. Matsumura, T. Nakamori.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 2004, Vol. 258, p. 107.
135. **A.F. Lucredio, J.M. Assaf, E.M. Assaf.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 2011, Vol. 400, p. 156.
136. **G.J. Kim, D.-S. Cho, K.-H. Kim, J.-H. Kim.** s.l. : Catalysis Letters, 1994, Vol. 28, p. 41.
137. **T. W. Reichle.** s.l. : Journal of Catalysis, 1985, Vol. 94, p. 547.
138. **V.R. Choudhary, A.M. Rajput.** s.l. : Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, Vol. 35, p. 3934.
139. **X-Y. Quek, D. Liu, W.N.E. Cheo, H. Wang, Y. Chen, Y. Yang.** s.l. : Applied Catalysis B: Environmental, 2010, Vol. 95, p. 374.
140. **M. Li, X. Wang, S. Li, S. Wang, X. Ma.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2010, Vol. 35, p. 6699.
141. **S.S. Maluf, P.A.P. Nascente, E.M. Assaf.** s.l. : Fuel Processing Technology, 2010, Vol. 91, p. 1438.
142. **D. Li, N. Ichikuni, S. Shimazu, T. Uematsu.** s.l. : Applied Catalysis A: General, 1998, Vol. 172, p. 351.
143. **X. Zhai, S. Ding, Z. Liu., Y. Jin, Y. Cheng.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2011, Vol. 36, p. 482.
144. **D.G. Avraama, T.I. Halkides, D.K. Liguras, O.A. Bereketidou, M.A. Goula.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2010, Vol. 35, p. 9818.
145. **H.C. Lee, Y. Potapova, D. Lee.** s.l. : Journal of Power Sources, 2012, Vol. 216, p. 256.
146. **V.R. Choudhary, A.M. Rajput.** s.l. : Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, Vol. 35, p. 3934.
147. **P. Leroi, B. Madani, C. Pham-Huu, J. M. Ledoux, S. Savin-Poncet, J. L. Bousquet.** s.l. : Catalysis Today, 2004, Vol. 91, p. 53.
148. **A.F. Lucredio, E.M. Assaf.** s.l. : Journal of Power Sources, 2006, Vol. 159, p. 667.
149. **N. Muradov, F. Smith, A.T. Raissi.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2008, Vol. 33, p. 2023.
150. **T. J. Huang, S. Y. Jhao.** s.l. : Applied Catalysis A: General, 2006, Vol. 302, p. 325.
151. **S. Ozkara-Aydinoglu, A. E. Aksoylu.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2011, Vol. 36, p. 2950.
152. **Y. J. Lin, D. Q. Li, D. G. Evans, X. Duan.** s.l. : Polymer Degradation and Stability, 2005, Vol. 88, p. 296.

153. **J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn.** s.l. : Journal of Materials Chemistry, 2001, Vol. 11, p. 2529.
154. **M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaim.** s.l. : Journal of Physical Chemistry, 1996, Vol. 100, p. 8535.
155. **A. J. Vizcaíno, M. Lindo, A. Carrero, J. A. Calles.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2012, Vol. 37, p. 1985.
156. **L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, A. Rafalska-Łasocha, R. Dziembaj.** s.l. : Thermochemica Acta, 2003, Vol. 395, p. 225.
157. **C. Gennequin, S. Siffert, R. Cousin, A. Aboukaïs.** s.l. : Topics in Catalysis, 2009, Vol. 52, p. 482.
158. **W. Fang, S. Paul, M. Capron, F. Dumeignil, L. Jalowiecki-Duhamel.** s.l. : Applied catalysis B : Environmental, 2014, Vols. 152-153, p. 370.
159. **Y-J. Lin, D-Q. Li, D. G. Evans, X. Duan.** s.l. : Polymer Degradation and Stability, 2005, Vol. 88, pp. 286-293 .
160. **C.E. Daza, J. Gallego, F. Mondragón, S. Moreno, R. Molina.** s.l. : Fuel, 2010, Vol. 89, p. 592.
161. **J. K. Lin, K. L. Jeng, J. Y. Uan.** s.l. : Corrosion Science, 2011, Vol. 53, p. 3832.
162. **A. Tsyganok, A. Sayari.** s.l. : Journal of Solid State Chemistry, 2006, Vol. 179, p. 1830.
163. **C. E. Daza, C. R. Cabrera, S. Moreno, R. Molina.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 2010, Vol. 378, p. 125.
164. **J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kapteijn, J. A. Moulijn.** s.l. : Vibrational Spectroscopy, 2001, Vol. 27, p. 75.
165. **F. Millange, R. I. Walton, D. O'Hare.** s.l. : Journal of Materials Chemistry, 2000, Vol. 10, p. 1713.
166. **M. J. Hernandez-Moreno, M. A. Ulibarri, J. L. Rendon, C. J. Serna.** s.l. : Physics and Chemistry of Minerals, 1985, Vol. 12, p. 34.
167. **Y.-B. Wang, J.-M. Jehng.** s.l. : Chemical Engineering Journal, 2011, Vol. 175, p. 548.
168. **G. Busca, U. Costantino, T. Montanari, G. Ramis, C. Resini, M. Sisani.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2010, Vol. 35, p. 5356.
169. **J. T. Klopogge, R. L. Frost.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 1999, Vol. 184, p. 61.
170. **M. J. Holgado, V. Rives, M. S. San Román.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 2001, Vol. 214, p. 219.
171. **J. A. Rivera, G. Fetter, Y. Jiménez, M. M. Xochipa, P. Bosch.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 2007, Vol. 316, p. 207.

172. **A. Djaidja, S. Libs, A. Kiennemann, A. Barama.** s.l. : Catalysis Today, 2006, Vol. 113, p. 194.
173. **I.S. Ahmed, S.A. Shama, H.A. Dessouki, A.A. Ali.** s.l. : Spectrochimica Acta, 2011, Vol. 81, p. 324.
174. **M. Roumié, B. Nsouli, K. Zahraman, A. Reslan.** s.l. : Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2004, Vol. 389, p. 219.
175. **J. F. Harrison, R. A. Eldred.** s.l. : Advances in X-ray Analysis, 1973, Vol. 17, p. 560.
176. **Z. Nejedly, J.L. Campbell, S. Gama.** s.l. : Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2004, Vol. 136, p. 219.
177. **T. Calligaro, Y. Coquinot, L. Pichon, B. Moignard.** s.l. : Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2011, Vol. 269, p. 2364.
178. **J. L. Campbell, N. I. Boyd, N. Grassi, P. Bonnick, J. A. Maxwell.** s.l. : Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2010, Vol. 268, p. 3356.
179. **M. Mayer.** Garching, Germany, : SIMNRA User's Guide, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 1997.
180. **A. F. Gurbich.** s.l. : Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1997, Vol. 129, p. 311.
181. **C. Gennequin, T. Barakat, H.L. Tidahy, R. Cousin, J-F. Lamonier, A. Aboukaïs, S. Siffert.** s.l. : Catalysis Today, 2010, Vol. 157, p. 191.
182. **H. Cheng, B. Yue, X. Wang, X. Lu, W. Ding.** s.l. : Journal of Natural Gas Chemistry, 2009, Vol. 18, p. 225.
183. **A. Aoun, S. Aouad, B. El-Khoury, H. El-Nakat, E. Abi-Aad, A. Aboukaïs.** s.l. : Physics Procedia, 2011, Vol. 21, p. 1.
184. **M. K. Montañez, R. Molina, S. Moreno.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2014, Vol. 39, p. 8225.
185. **W. T. Reichle, S. Y. Kang, D. S. Everhardt.** s.l. : Journal of Catalysis, 1986, Vol. 101, p. 352.
186. **C. Gennequin.** s.l. : Thèse de doctorat, Université du Littoral - Côte d'Opale, Dunkerque, France, 2008.
187. **M. Thommes.** s.l. : Chemical Engineering and Technology, 2010, Vol. 82, p. 1059.
188. **N. Hadian, M. Rezaei, Z. Mosayebi, F. Meshkani.** s.l. : Journal of Natural Gas Chemistry, 2012, Vol. 21, p. 200.
189. **L. Zhao, X. Li, J. Zhao.** s.l. : Chemical Engineering journal, 2013, Vol. 223, p. 164.
190. **E. Saab, E. Abi-Aad, M.N. Bokova, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs.** s.l. : Carbon, 2007, Vol. 45, p. 561.

191. **M. Shiraga, D. Li, I. Atake, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 2007, Vol. 318, p. 144.
192. **T. Miyata, M. Shiraga, D. Li, I. Atake, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira.** s.l. : Catalysis Communications, 2007, Vol. 8, p. 447.
193. **S. Hosokawa, S. Nogawa, K. Taniguchi, K. Utani, H. Kanai, S. Imamura.** s.l. : Applied Catalysis A: General, 2005, Vol. 288, pp. 67-73.
194. **C.E. Daza, S. Moreno, R. Molina.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2011, Vol. 36, p. 3886.
195. **W. Wang, R. Ran, Z. Shao.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2011, Vol. 36, p. 755.
196. **J. H. Jeong, J. W. lee, D. J. Seo, Y. Seo, W. L. Yoon, D. K. Lee, D. H. Kim.** s.l. : Applied catalysis A : General, 2006, Vol. 302, p. 151.
197. **V. Mazziari, F. Coloma-Pascual, A. Arcoya, P. C. Argentièrè, N. S. Figoli.** s.l. : Applied Surface Science, 2003, Vol. 210, p. 222.
198. **C.E. Daza, J. Gallego, J.A. Moreno, F. Mondragón, S. Moreno, R. Molina.** s.l. : Catalysis Today, 2008, Vol. 133, p. 357.
199. **A.T. Ashcroft, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, A.K. Ceetham.** s.l. : Nature, 1991, Vol. 352, p. 225.
200. **A.J. Vizcaíno, M. Lindo, A. Carrero, J.A. Calles.** s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2012, Vol. 37, p. 1985.
201. **A. Böttcher, H. Conrad, H. Niehus.** s.l. : Surface Science, 2000, Vol. 452, p. 125.
202. **T. A. Chub, J. H. McCray, G. E. McCray, J. J. Nemecek, D. E. Simmons.** s.l. : American Solar Energy Society Meeting, 1981, Vol. 4, p. 166.
203. **S. Wang, G.Q. Lu.** s.l. : Energy and fuels, 1996, Vol. 10, p. 896.
204. **R. E. Hanneman, H. Vakil, R. H. Wentorf.** s.l. : 9th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference , 1974, p. 435.
205. **R. Craciun, W. Daniell, H. Knozinger.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 2002, Vol. 230, p. 153.
206. **V. M. Shinde, G. Madras.** s.l. : Royal Society of Chemistry Advances, 2014, Vol. 4, p. 4817.
207. **K. Urasaki, Y. Sekine, S. Kawabe, E. Kikuchi, M. Matsukata.** s.l. : Applied Catalysis A : General, 2005, Vol. 286, p. 23.
208. **J. H. McCray, G. E. McCray, T. A. Chub, J. J. Nemecek, D. E. Simmons.** s.l. : Solar Energy, 1982, Vol. 29, p. 141.

209. **T. A. Chub.** s.l. : Solar Energy, 1980, Vol. 24, p. 341.

210. **G. Mascolo, O. Marino.** s.l. : Mineralogical Magazine, 1980, Vol. 43, p. 619.