



**HAL**  
open science

# Production d'hydrogène par reformage catalytique du toluène sur des oxydes mixtes Ni-Mg-Al: Effet de l'ajout de cérium ou de lanthane

Jihane Abou Rached

## ► To cite this version:

Jihane Abou Rached. Production d'hydrogène par reformage catalytique du toluène sur des oxydes mixtes Ni-Mg-Al: Effet de l'ajout de cérium ou de lanthane. Catalyse. Université du Littoral Côte d'Opale, 2017. Français. NNT : 2017DUNK0442 . tel-01558785

**HAL Id: tel-01558785**

**<https://theses.hal.science/tel-01558785>**

Submitted on 10 Jul 2017

**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

# THÈSE

Délivrée par

L'UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE  
et

UNIVERSITY OF BALAMAND

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Présentée par

**Jihane ABOU RACHED**

Titre :

---

**Production d'hydrogène par reformage catalytique du  
toluène sur des oxydes mixtes Ni-Mg-Al.  
Effet de l'ajout de cérium ou de lanthane**

---

Soutenue publiquement le 31 mars 2017 devant le jury composé de :

<b>Madona LABAKI</b>	Professeur, Université Libanaise de Beyrouth	Rapporteur
<b>Hervé PRON</b>	Maître de conférences HDR, Université de Reims Champagne-Ardenne	Rapporteur
<b>Maya BOUTROS</b>	Docteur, Université Libanaise de Beyrouth	Examineur
<b>Jane ESTEPHANE</b>	Professeur, Université de Balamand	Examineur
<b>Tamara EL ZEIN</b>	Docteur, CNRS Liban	Membre invité
<b>Cédric GENNEQUIN</b>	Maître de conférences, ULCO	Encadrant
<b>Samer AOUAD</b>	Professeur, Université de Balamand	Directeur
<b>Edmond ABI AAD</b>	Professeur, ULCO	Directeur



## **REMERCIEMENTS**

*Enfin, nous y voici ! Une thèse c'est un défi que l'on se donne à soi-même et c'est surtout une formidable histoire de relations, de rencontres et d'amitié. La pratique de la recherche scientifique vous place souvent face à des questionnements intellectuels et des obstacles techniques dont les solutions sont rarement simples. Cette période de doctorat aura été probablement l'un des plus beaux chapitres de ma vie. J'aimerais remercier ceux et celles qui d'une manière ou d'une autre ont participé à ce travail et le rôle qu'ils ont pu jouer à mes côtés pour en arriver là. Je voudrais les prier d'accueillir ici tous mes sentiments de gratitude qui viennent du fond de mon cœur, en acceptant mes remerciements.*

*Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Pr. Edmond ABI AAD qui a guidé mes réflexions tout le long de ces trois années. Je le remercie particulièrement pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant de diriger ce travail, pour ses encouragements, pour tout le temps qu'il a consacré pour venir à bout de ce travail et pour ses qualités humaines d'écoute et de compréhension.*

*Je remercie également Dr. Samer AOUAD mon directeur de thèse au Liban, votre esprit de recherche et vos compétences m'ont éclairé plusieurs voies. Merci pour vos généreux secours au cours de certains de mes moments difficiles qui ont été d'une très grande qualité.*

*Dr Cédric GENNEQUIN, mon encadrant de thèse, vos compétences et vos remarques constructives étaient toujours des points de repère de ma thèse. Je vous prie de trouver ici le témoignage de ma profonde reconnaissance et de mes remerciements.*

*Je suis honorée de la présence, dans ce jury des rapporteurs, Monsieur Hervé PRON, Professeur à l'Université de Reims Champagne-Ardenne (Reims-France) et Madame Madona LABAKI, Professeur à l'Université Libanaise (Beyrouth-Liban). Je les remercie vivement pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail et pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture du manuscrit. C'est pour moi aussi un honneur d'avoir eu Dr Jane ESTEPHANE comme président de la commission d'examen de ma thèse  
Merci à Dr. Tamara EL ZEIN coordinatrice et responsable du programme de bourse au Conseil National de la Recherche Scientifique au Liban (CNRS-Liban) pour avoir assisté à la soutenance de thèse et aussi à l'examinatrice Dr Maya BOUTROS.*

*Je remercie aussi les deux Universités : en France, Université du Littoral Côte d'Opale et au Liban, Université de Balamand qui m'ont ouvert les portes pour travailler au sein de leurs laboratoires. Je voudrais remercier aussi l'Université du Littoral Côte d'Opale et le Conseil National de la Recherche Scientifique (CNRS) spécialement Dr. Tamara EL ZEIN et Dr. Charles TABET pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon sujet et pour le financement.*

*Je tiens à remercier les membres de la Faculté des Sciences à l'Université de Balamand, le doyen Dr Jihad ATTIEH.*

*J'ai une pensée particulière pour Docteur Lucette TIDAHY qui m'a aidé dans la mise en place et le bon fonctionnement du test catalytique, et dans plusieurs manipes, j'ai une pensée pour Docteur Christophe POUPIN qui a effectué les manipes de DRX.*

*Je tiens à remercier Professeur Dominique COURCOT pour m'avoir accueillie dans son laboratoire en master puis, en thèse.*

*Un grand merci à tous les membres de l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le vivant (UCEIV). Je commence par remercier les Professeurs et les Maîtres de conférences, Pr Stéphane Siffert, Dr Fred Ledoux, Dr Renaud Cousin. Mais surtout un grand merci qui vient du cœur aux amis et collègues avec lesquels j'ai partagé des moments inoubliables et qui étaient aussi là durant mes moments les plus difficiles. Je les cite par ordre alphabétique, Alejandro, Allen, Atallah, Aziz, Carole, Clémence, Cloé, Cynthia Dima, Eddy, Éléonore, Éliane Bsaibess, Éric, Gautier, Isabelle, Julien, Margueritta, Mira Nawfal, Mira Skaf, Mireille, Miriana, Nathalie, Pamela, Rabih, Raya, Romain, Sara, Sandy Ardo, Sandy Bsaibess, Siréna, Sohayb, Wadad, Yann, ... Merci d'avoir été toujours présent, chacun à sa façon, durant les moments difficiles. Merci pour les agréables moments que nous avons passés ensemble. Je remercie aussi les membres de l'administration et du secrétariat.*

*Je remercie Éliane DAHDAH et Christelle EL HAYEK, pour le stage parfait qu'elles ont effectué avec nous sur ce projet. Merci pour leur intelligence, leur gentillesse, leur politesse et leur courage. J'espère que c'était une bonne expérience pour elles aussi et je leur souhaite tout le succès qu'elles méritent.*

*Je remercie également les professeurs et docteurs de l'Université Libanaise Faculté des Sciences II, spécialement Pr Madona Labaki, sans laquelle je ne serai pas là. Merci de votre temps, écoute, conseils (à tous les niveaux) et surtout votre gentillesse...*

*Je ne peux enfin terminer sans adresser mes chaleureux remerciements à ma famille qui m'a toujours appris que rien n'est impossible. Je les remercie pour l'énorme support qu'ils m'avaient apporté durant ces trois années, leurs encouragements, leur confiance, et infiniment plus encore... Sans eux, rien de tout ceci n'aurait été possible.*

## Résumé

Cette thèse a été réalisée dans le cadre de la valorisation des composés organiques volatils (COVs) tels que le toluène. Cette étude vise à mettre au point des catalyseurs efficaces pour l'élimination du toluène par reformage à sec et vaporeformage du toluène.

Les solides de type hydrotalcite ont été choisis en raison des propriétés intéressantes des oxydes obtenus par leur calcination. Les catalyseurs à base de Ni, Mg et Al ont été préparés par voie hydrotalcite. Afin d'améliorer l'activité catalytique, les éléments Ce et La ont été incorporés dans les solides pour substituer une partie de l'élément Al et les effets ont été étudiés.

Dans un premier temps, les différents oxydes mixtes ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques dont la Diffraction des Rayons X (DRX), les Analyses Thermiques (ATD/ATG), la Réduction en Température Programmée (RTP), ...

Dans un deuxième temps, les différents oxydes mixtes ainsi préparés ont été testés dans les réactions de reformage à sec du toluène. La substitution progressive des ions  $Mg^{2+}$  par les ions  $Ni^{2+}$  améliore l'activité des catalyseurs. Le cérium ou le lanthane interviennent au niveau du mécanisme réactionnel pour améliorer la sélectivité tout en réduisant le dépôt de carbone.

Les performances catalytiques des oxydes sont ensuite testées vis-à-vis de la réaction de vaporeformage du toluène montrant que la réactivité s'améliore avec l'augmentation de la teneur en magnésium. Les promoteurs ont montré un effet sur la conversion et la sélectivité en hydrogène. Selon les caractérisations physico-chimiques après test catalytique, les catalyseurs n'ont montré aucune formation de coke. Une comparaison entre le meilleur catalyseur de cette étude et un catalyseur industriel est abordée.

Mots-clés : Oxydes mixtes, Hydrotalcite, Nickel, Cérium, Lanthane, Toluène, Reformage.

## **Abstract**

This thesis was carried out in the context of the valorization of volatile organic compounds (VOCs) such as toluene. This study aimed to optimize efficient catalysts for the elimination of toluene by dry and steam reforming of toluene.

Hydrotalcite solids were chosen because of the interesting properties of the oxides obtained by their calcination. The Ni, Mg and Al-based catalysts were prepared via hydrotalcite route. In order to improve the catalytic activity, the elements Ce and La were incorporated into the solids to substitute a part of the element Al and the effects were studied.

Initially, the mixed oxides were characterized by different physico-chemical techniques including X-Ray Diffraction, Thermal Analysis (TG/DTA), Temperature Programmed Reduction (TPR), ...

In a second step, the mixed oxides were tested in the dry reforming of toluene reaction. The progressive substitution of  $Mg^{2+}$  ions by  $Ni^{2+}$  ions improves the activity of the catalysts. Cerium or lanthanum played a role in the reaction mechanism, to improve selectivity and reduce carbon deposition.

The catalytic performances of the oxides are tested in the steam reforming of toluene reaction, showing that the reactivity improves with the increase in the magnesium content. The promoters have enhanced the toluene conversion and hydrogen selectivity. According to the physico-chemical characterizations after the catalytic test, the catalysts showed no coke formation. A comparison between the best catalyst of this study and an industrial catalyst is performed.

Keywords: Mixed oxides, Hydrotalcite, Nickel, Cerium, Lanthanum, Toluene, Reforming.

# Table de matières

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Étude bibliographique .....</b>	<b>5</b>
I.1.  Les Composés Organiques Volatils (COVs).....	6
I.1.1.  Définition des COVs.....	6
I.1.2.  Sources d'émission des COVs .....	6
I.1.3.  Effets directs et indirects des COVs .....	7
I.1.4.  Inventaire d'émissions en France.....	8
I.1.5.  Inventaire d'émissions au Liban .....	10
I.2.  Choix du toluène .....	11
I.3.  L'hydrogène .....	13
I.3.1.  Propriétés et applications de l'hydrogène comme carburant.....	13
I.3.2.  Production d'hydrogène à partir des hydrocarbures .....	14
I.4.  Reformage du toluène .....	16
I.4.1.  Étude thermodynamique des réactions de reformage du toluène .....	16
I.5.  Les catalyseurs utilisés en reformage du toluène. ....	20
I.5.1.  Les catalyseurs utilisés en vaporeformage du toluène (VRT) .....	20
I.5.2.  Les catalyseurs utilisés en reformage à sec du toluène.....	24
I.5.3.  Apports catalytiques du nickel, cérium et lanthane .....	26
I.6.  Hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ou argiles anioniques .....	28
I.6.1.  Définition .....	28
I.6.2.  Description structurale .....	28
I.6.3.  Décomposition thermique des hydrotalcites .....	30
I.6.4.  Avantages des HDLs en catalyse .....	30
I.6.5.  Méthodes de préparation.....	32
I.7.  Désactivation du catalyseur.....	34

I.7.1.	Empoisonnement.....	35
I.7.2.	Cokéfaction.....	35
I.7.3.	Frittage.....	35
I.7.4.	Transformation de phases.....	36
I.8.	Conclusion.....	36
<b>Chapitre II : Synthèse et caractérisations des solides .....</b>		<b>46</b>
II.1.	Synthèse des solides par voie hydrotalcite.....	46
II.2.	Caractérisations physico-chimiques des échantillons.....	47
II.2.1.	Analyse de la structure hydrotalcite par Diffraction des Rayons X (DRX) .....	48
II.2.2.	Étude de la décomposition thermique des solides séchés par Analyses Thermiques (ATD/ATG).....	55
II.2.3.	Étude par Spectroscopie Infrarouge des solides.....	59
II.2.4.	Mesure de la surface spécifique par porosimétrie.....	65
II.2.5.	Étude des solides par Réduction en Température Programmée (RTP).....	68
II.2.6.	Étude des solides par Désorption en Température Programmée DTP-CO <sub>2</sub> .....	73
II.3.	Conclusion.....	78
<b>Chapitre III : Reformage à sec du toluène. ....</b>		<b>87</b>
III.1.	Introduction.....	87
III.2.	Test catalytique.....	87
III.2.1.	Description du montage.....	88
III.2.2.	Mise en forme des catalyseurs.....	89
III.3.	Évaluation de la performance des catalyseurs dans la réaction de reformage à sec du toluène.....	90
III.3.1.	Influence du prétraitement du catalyseur.....	90
III.3.2.	Influence de la teneur de la phase active.....	92
III.3.3.	Influence de l'ajout de promoteur.....	93
III.4.	Caractérisations des solides après test de reformage à sec.....	98

III.4.1.	Analyses par Oxydation en Température Programmée (OTP) .....	98
III.4.2.	Analyse par Diffraction des Rayons X après test catalytique .....	100
III.4.3.	Analyses thermiques des catalyseurs après le test catalytique .....	102
III.5.	Suivi des réactifs et des produits lors du reformage à sec du toluène par spectrométrie de masse.....	107
III.6.	Tests de stabilité .....	111
III.7.	Caractérisations des solides après test de stabilité.....	113
III.7.1.	Analyses par Oxydation en Température Programmée (OTP) après test de stabilité .....	113
III.7.2.	Analyse par Diffraction des Rayons X après test catalytique .....	114
III.7.3.	Analyses thermiques des catalyseurs après test de stabilité.....	115
III.8.	Conclusion .....	117
<b>Chapitre IV : Vaporeformage du toluène.....</b>		<b>123</b>
IV.1.	Introduction .....	123
IV.2.	Test catalytique.....	123
IV.3.	Évaluation des performances des catalyseurs dans la réaction de vaporeformage du toluène .....	125
IV.3.1.	Optimisation des teneurs en nickel et magnésium .....	125
IV.3.2.	Effet promoteur : cérium et lanthane.....	129
IV.4.	Suivi des réactifs et des produits lors du vaporeformage du toluène par chromatographie en phase gaz et spectrométrie de masse .....	132
IV.5.	Caractérisations des solides après le test de vaporeformage du toluène .....	138
IV.5.1.	Analyses par Oxydation en Température Programmée (OTP) .....	138
IV.5.2.	Analyse par Diffraction des Rayons X après test catalytique .....	140
IV.5.3.	Étude thermique des catalyseurs après test catalytique.....	142
IV.6.	Comparaison entre $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$ et un catalyseur industriel .....	146
IV.7.	Tests de stabilité .....	148
IV.8.	Caractérisations des solides après test de stabilité.....	150

IV.8.1.	Analyses par Oxydation en Température Programmée (OTP) après test de stabilité .....	150
IV.8.2.	Analyse par Diffraction des Rayons X après test catalytique .....	151
IV.8.3.	Analyses thermiques des catalyseurs après test de stabilité.....	152
IV.9.	Conclusion.....	154
<b>Conclusion générale.....</b>		<b>158</b>
<b>Annexes.....</b>		<b>162</b>
<b>Liste des Figures.....</b>		<b>167</b>
<b>Liste des Tableaux.....</b>		<b>171</b>

---

## **Introduction générale**

---

Au cours des dernières décennies, les préoccupations mondiales par les problèmes environnementaux, en particulier la pollution de l'air, sont devenues de plus en plus nombreuses. Il existe de nombreuses sources de polluants atmosphériques, y compris des sources anthropiques telles que les émissions du secteur industriel, secteur résidentiel et transport, ainsi que des sources naturelles telles que les éruptions volcaniques, les feux de forêts... Différentes émissions contribuent à la dégradation de l'environnement, parmi elles les Composés Organiques Volatils (COVs), constituent l'un des groupes de polluants atmosphériques les plus importants en raison de leurs effets directs sur la santé humaine et de leur contribution indirecte à la formation d'ozone troposphérique.

D'autre part, la demande en énergie mondiale est croissante et dépend largement des ressources d'énergie fossile. Pour satisfaire la demande d'une population toujours en augmentation, la recherche de sources d'énergie alternatives est en rapide évolution. Non seulement ces sources doivent être renouvelables, mais il faut aussi qu'elles soient « vertes » vis-à-vis de l'environnement. Dans ce contexte, l'hydrogène est perçu comme un vecteur énergétique prometteur puisque son utilisation ne produit que de l'eau.

Face aux problèmes décrits ci-dessus, il s'avère nécessaire de rechercher des procédés par lesquels l'hydrogène est produit en limitant les émissions des polluants atmosphériques. Le reformage catalytique est une voie intéressante qui permet de convertir sélectivement les COVs en hydrogène. La production d'hydrogène par reformage catalytique des COVs favorise l'utilisation de l'hydrogène comme substituant du carburant ou des énergies fossiles et contribue à la diminution des polluants en même temps. Parmi les COVs présents, le toluène est choisi comme molécule-modèle parce qu'il comporte un noyau aromatique qui le rend difficilement destructible, il est présent dans les émissions de plusieurs processus tels que l'impression, le pressage, et les industries pétrochimiques. De plus, le toluène est l'un des principaux composants du goudron (24%) formé par la gazéification de la biomasse. D'autre part, le toluène possède un Potentiel de Création de l'Ozone Photochimique important (PCOP = 63,7) et une durée de vie élevée il est donc pertinent de diminuer ses émissions dans l'atmosphère. La technique d'élimination des polluants par reformage catalytique offre de multiples avantages.

En revanche, l'utilisation d'un catalyseur est connue pour être importante et permet d'améliorer la production d'hydrogène à partir du procédé de reformage et abaisse

significativement la température de traitement. Sans être consommé, un catalyseur permet d'atteindre rapidement l'équilibre thermodynamique à une température donnée et de diminuer l'impact des procédés sur l'environnement en minimisant les sous-produits.

Généralement, les catalyseurs à base de métaux de transition sont moins coûteux que les métaux précieux et montrent une meilleure résistance à l'empoisonnement.

Les catalyseurs à base de nickel sont largement utilisés pour des réactions de reformage catalytique et sont bien connus pour leur activité élevée, faible coût et leur abondance. Toutefois, le dépôt de coke sur la surface du catalyseur provoque la désactivation de ce dernier. Une autre alternative pour améliorer la stabilité du catalyseur et de minimiser le dépôt de carbone est l'addition de promoteur tel que le cérium ou le lanthane. L'incorporation du cérium ou du lanthane crée des interactions avec le nickel inhibant la formation de coke sans diminuer l'activité catalytique.

De nombreux paramètres au cours de la synthèse du catalyseur influencent la dispersion de la phase active ainsi que la structure (surface spécifique, porosité, ...) du matériau. La nature et le procédé de préparation du catalyseur jouent un rôle dans la performance catalytique. Les catalyseurs dérivés des hydrotalcites sont choisis pour ce travail. Les hydrotalcites sont prometteurs puisqu'elles permettent de combiner les éléments choisis afin d'obtenir des oxydes mixtes présentant des propriétés intéressantes en catalyse telles que la non-stœchiométrie, la basicité et la stabilité thermique.

L'objectif de cette thèse est l'étude de l'activité, la sélectivité et la stabilité des catalyseurs Ni/Mg/Al/Ce/La préparés par voie hydrotalcite dans les réactions de reformage à sec et de vaporeformage du toluène.

Dans ce travail, le rôle du nickel ainsi que de l'ajout de promoteur tel que le cérium ou le lanthane dans les réactions de vaporeformage et de reformage à sec du toluène sont étudiés.

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique portant sur la définition, les sources et les effets des COVs ainsi que leurs inventaires d'émission en France et au Liban. La deuxième partie de ce chapitre considère les études menées sur les catalyseurs utilisés en reformage à sec et vaporeformage du toluène ainsi que sur l'apport catalytique du nickel, du cérium et du lanthane ainsi que les matériaux hydrotalcites et leurs propriétés.

- Le deuxième chapitre comporte la description de la méthode de préparation des hydrotalcites suivie des résultats de leurs caractérisations par différentes techniques physico-chimiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), les analyses thermiques et gravimétriques (ATD/ATG), la spectroscopie vibrationnelle infrarouge (IRTF), l'étude par porosimétrie, la réduction en température programmée (RTP-H<sub>2</sub>) et la désorption en température programmée (DTP-CO<sub>2</sub>). Ces caractérisations faciliteront la compréhension des activités catalytiques des catalyseurs qui seront présentées dans les deux chapitres suivants.

- Le troisième chapitre détaille le test catalytique, traite les résultats des activités catalytiques et la stabilité des catalyseurs préparés vis à vis de la réaction de reformage à sec du toluène. L'étude des systèmes catalytiques après tests sera également traitée dans ce chapitre.

- Le quatrième chapitre porte sur l'étude des performances catalytiques des catalyseurs lors du vaporeformage du toluène ainsi qu'une étude de stabilité de ces catalyseurs. Les solides sont caractérisés après test catalytique afin d'étudier les éventuelles modifications physico-chimiques. Une comparaison entre un catalyseur préparé au laboratoire et un catalyseur industriel sera présentée.

Une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail ainsi que les perspectives envisagées.

---

## **Chapitre I : Étude bibliographique**

---

Dans ce chapitre, les Composés Organiques Volatils (COVs) sont définis, leurs sources d'émission, leurs impacts et leurs inventaires d'émission en France et au Liban sont abordés. Par la suite le choix du toluène est discuté. L'intérêt de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie et une étude thermodynamique des processus de reformage catalytique du toluène sont présentés. Un bilan des catalyseurs trouvés en littérature pour les processus de reformage est ensuite effectué. Finalement, une description de la structure hydrotalcite et des processus de désactivation des catalyseurs est également effectuée.

## **I.1. Les Composés Organiques Volatils (COVs)**

### ***I.1.1. Définition des COVs***

Les composés organiques volatils sont des substances organiques contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs autres éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes (fluor, chlore, brome, iode), le soufre, le phosphore, le silicium, ....

De façon générale, le méthane n'est pas pris en compte dans les études sur les COVs vu qu'il est largement présent dans la nature et qu'il est pratiquement inerte du point de vue photochimique. Son influence sur l'environnement est différente que celle des COVs : c'est un gaz à effet de serre. On parle alors parfois de Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM). Plus de 400 COVs sont identifiables dans l'air. Parmi les principaux COVs étudiés, on retrouve le benzène, le toluène, les isomères du xylène (m-xylène, o-xylène, p-xylène), l'éthylbenzène, le formaldéhyde, ... [1].

### ***I.1.2. Sources d'émission des COVs***

Nombreuses et variées sont les sources des COVs. Il existe des sources primaires et secondaires. Les sources primaires sont les processus qui émettent directement des composés dans l'atmosphère et peuvent être de deux types :

- Les sources anthropiques qui regroupent les émissions liées aux activités humaines et se subdivisent en trois catégories : secteur industriel, secteur résidentiel et transport.
- Les sources biogéniques qui regroupent les émissions naturelles.

Les sources secondaires aboutissent à la formation d'un COV dans l'atmosphère suite à des réactions affectant les composés émis par les sources primaires [2].

### ***I.1.3. Effets directs et indirects des COVs***

Deux types d'effet sur la santé humaine et sur l'environnement sont à considérer pour les COVs, soit un effet direct soit un effet indirect du fait de la production d'ozone [3].

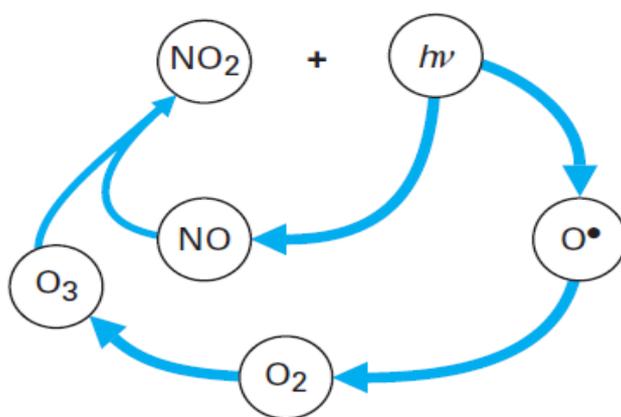
#### ***I.1.3.1. Effets directs***

Les COVs ont un impact direct sur la santé, variant selon la nature chimique du composé, sa concentration, la durée d'exposition ou encore la sensibilité du sujet. Ils peuvent notamment être responsables des problèmes respiratoires, oculaires, cutanés, sensoriels, neuropsychologiques, digestifs, cardiaques... Quelques COVs tels que les dérivés aromatiques peuvent avoir en outre une action cancérogène ou mutagène sur l'homme [4].

#### ***I.1.3.2. Effets indirects***

En plus de leur toxicité sur la santé, les COVs participent à des réactions chimiques dans l'atmosphère. Parmi celles-ci, il faut noter le dérèglement du cycle de Chapman qui induit une augmentation de la concentration de l'ozone dans la troposphère.

L'ozone est naturellement présent dans l'air et se forme par combinaison du dioxygène et d'un atome d'oxygène provenant de la dissociation du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) sous l'effet d'un rayonnement ( $h\nu$ ) de longueur d'onde inférieure à 400 nm. Le cycle est bouclé par la réaction du monoxyde d'azote ( $\text{NO}$ ) sur l'ozone précédemment produit comme cela est décrit dans la figure 1. Le cycle naturel de l'ozone et des oxydes d'azote ne conduit pas à l'augmentation de la teneur en ozone. Il y a formation et destruction d'ozone.



**Figure 1 : Cycle de Chapman.**

La présence des COVs perturbe ce cycle et conduit à l'accumulation d'ozone. Les COVs contribuent à la pollution photochimique. Ce phénomène de pollution se produit dans la

troposphère. En effet, les COVs oxydés par réaction avec le radical OH peuvent réagir avec NO pour former le NO<sub>2</sub> à la place de l'ozone (Figure 2). Celui-ci n'est plus détruit et tend à s'accumuler. L'ozone est considéré comme un polluant secondaire, car il se forme dans l'atmosphère à partir de précurseurs chimiques.

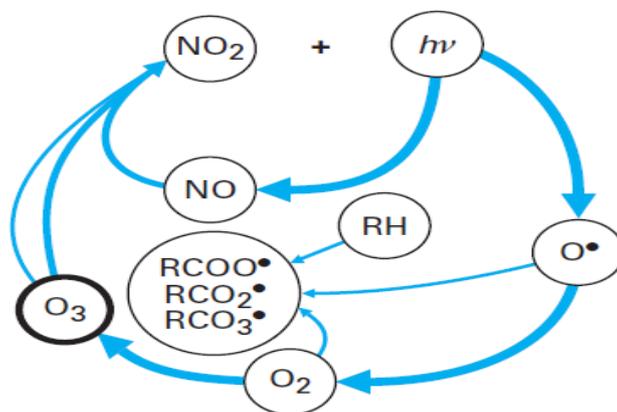


Figure 2 : Modification du cycle de Chapman.

L'ozone est connu pour ses effets indésirables sur la santé humaine et surtout sur les voies respiratoires. Pour les végétaux, une diminution de la croissance plus ou moins forte suivant les espèces est observée. De même, des effets importants sont visibles sur les matériaux comme les surfaces peintes, les plastiques, les caoutchoucs qui ont tendance à vieillir plus rapidement [3].

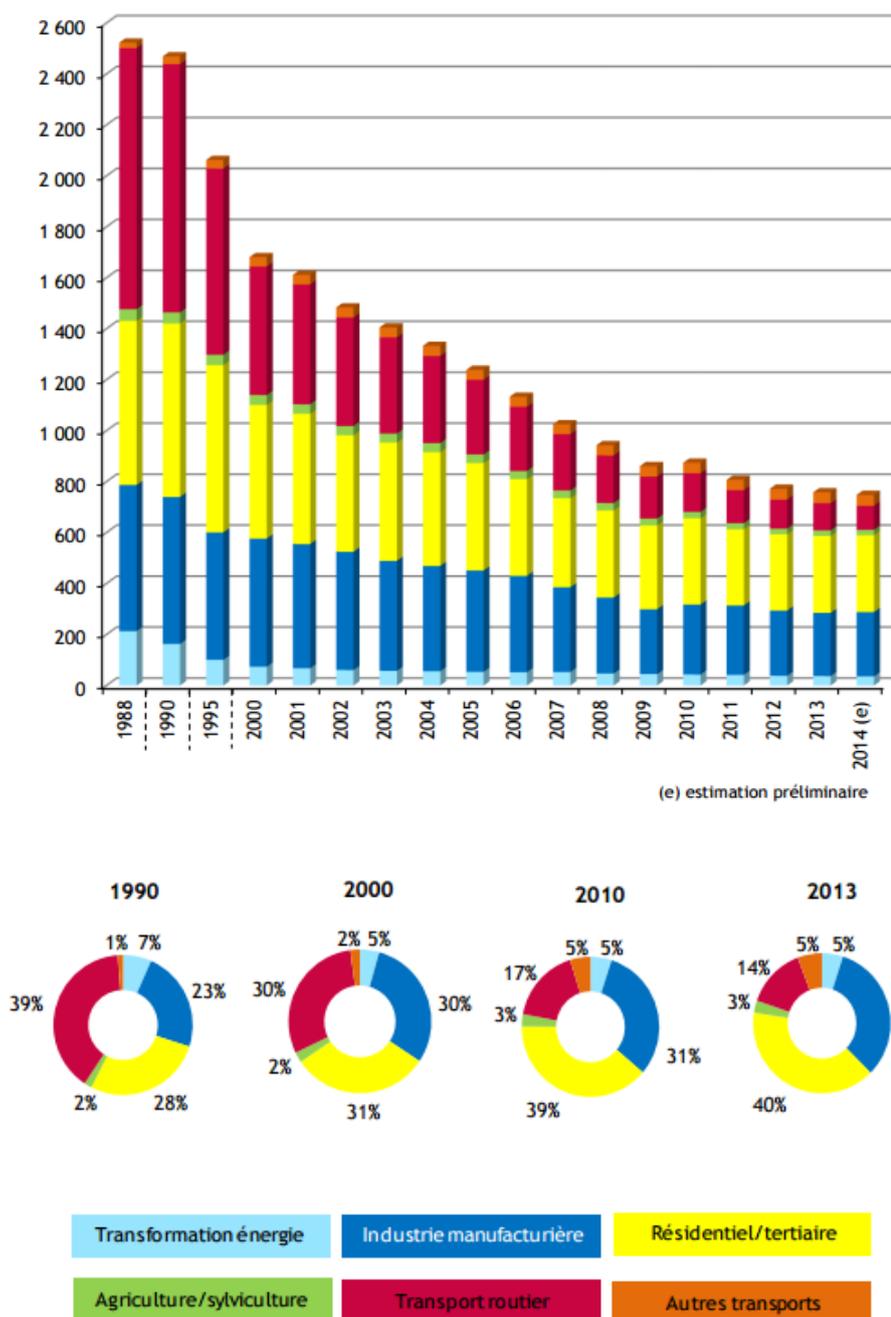
#### 1.1.4. Inventaire d'émissions en France

Un inventaire d'émission est une estimation de la quantité d'un polluant émis par un émetteur donné pour une zone géographique et une période de temps donné. Pour élaborer un inventaire d'émission, il faut identifier les sources émettrices, déterminer l'activité de chaque source et son facteur unitaire d'émission.

Le rapport présenté selon le format "SECTEN" défini par le CITEPA vise les émissions dans l'air pour la France métropolitaine selon les principaux secteurs: industriel, résidentiel/tertiaire, agriculture... La principale source des COVs en France est l'utilisation des solvants (peintures, colles...). Le secteur résidentiel/tertiaire est en tête des secteurs émetteurs dû à la combustion du bois dans les petits équipements domestiques.

Les émissions de COVNM biotiques de l'agriculture et des forêts sont présentées hors total national, conformément aux règles de comptabilisation de la commission économique

pour l'Europe des Nations Unies. Ces émissions "hors bilan" contribuent aussi aux réactions photochimiques dans l'atmosphère conduisant à la formation d'ozone troposphérique.



**Figure 3 : Évolution des émissions de COVNM sur la période 1988-2014 et leur répartition par secteur d'activité pour les années 1990, 2000, 2010 et 2013 en France métropolitaine.**

Depuis 1988 et jusqu'à 2013 une baisse des émissions nationales des COVs est mise en évidence comme le montre la figure 3 ci-dessus, ces émissions sont passées de 2523 kt à 758 kt, ceci peut être expliqué au niveau de chacun des secteurs d'activité :

- Le transport routier a baissé de 1024 kt à 106 kt, cette baisse est liée à : l'équipement de véhicule à essence en pots catalytiques (depuis 1993), l'utilisation de filtre à charbon actif dans les réservoirs pour la gestion des évaporations et à l'augmentation d'utilisation de véhicules diesel moins émetteurs de COVNM.
- Le secteur résidentiel/tertiaire est passé de 644 kt à 302 kt. Ceci dû à la substitution des produits contenant des solvants par des produits à plus faible teneur ou sans solvant.
- Au niveau de l'industrie manufacturière d'importants progrès ont été réalisés pour réduire les émissions à la source, d'où une diminution de 574 à 248 kt.

Les améliorations en matière de stockage et de distribution des hydrocarbures sont responsables de la baisse des émissions des COVNM du secteur transformation d'énergie de 214 à 37 kt. Le 1er décembre 1999, la Commission économique pour l'Europe des Nations Unies (CEE-NU) a obtenu de 26 pays européens, dont la France, qu'ils s'engagent à respecter, dans le cadre du protocole de Göteborg, des plafonds d'émissions afin de réduire les impacts de la pollution atmosphérique sur la santé et l'environnement. Le protocole de Göteborg amendé fixe un engagement de réduction des émissions de COVNM de 43% en 2020 par rapport à 2005, c'est-à-dire un plafond calculé de 706 kt pour la France [5].

#### ***1.1.5. Inventaire d'émissions au Liban***

Le Liban connaît depuis quelques décennies de graves épisodes de pollution atmosphérique, en raison de la croissance de la population et de l'urbanisation, de l'absence de transports publics efficaces et de conditions climatiques spécifiques.

Au Liban un inventaire d'émission a été développé par Waked et al. [6] pour l'année 2010 en utilisant les facteurs d'émissions (un facteur d'émission est un coefficient multiplicateur qui permet d'estimer la quantité de polluant atmosphérique ou de gaz à effet de serre émise à partir d'une donnée d'activité) par type de source figurant dans le guide EMEP 2009 (EEA 2009) puisque des facteurs d'émission spécifiques pour le Liban sont inexistantes. Le guide d'inventaire officiel européen EMEP/EEA des émissions de polluants atmosphériques donne des indications sur l'estimation des émissions provenant des sources d'émissions anthropiques et naturelles.

Les polluants ciblés sont le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), les COVNM, les particules dont le diamètre aérodynamique est

inférieur à 10  $\mu\text{m}$  (PM10) et celles dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 2,5  $\mu\text{m}$  (PM2,5).

Selon cet inventaire, le transport est la principale source de COVNM avec une contribution relative de 67% des émissions totales, le secteur industriel représente 2%, les sources renfermant les émissions fugitives des réservoirs de carburant et l'usage de solvants domestiques contribuent à environ 6%, le secteur résidentiel représente 2%, les feux de forêts contribuent à 1% et les sources biogéniques prennent une part non négligeable qui est 22% des émissions totales des COVs.

En effet, les sources de COVs provenant du secteur de transport sont nombreuses allant des sources mobiles (gaz d'échappement et évaporation de carburant des véhicules) jusqu'aux sources fixes (évaporation au niveau d'installation de stockage ou de distribution au niveau des stations). Bien que l'installation de pots catalytiques sur toutes les catégories de véhicules soit obligatoire au Liban (Loi 341/2001), on trouve un nombre important de véhicules qui n'en sont pas équipés. Le secteur industriel comprend les activités reliées aux fabrications de peintures, industries agroalimentaires, industries de plastique, industries de papier, industries de carton, imprimeries, procédés de combustion industriels, centrales thermiques, procédés de fabrication. Le secteur résidentiel regroupe un ensemble de sources différentes : chauffage domestique ou urbain, usage de solvant (domestique ou tertiaire), combustion du secteur commercial, ... Au Liban, la production d'énergie utilisant des groupes électrogènes est très répandue parce que l'électricité n'est pas disponible 24h/7j par l'Électricité Du Liban (EDL). Les sources biogéniques regroupant les émissions naturelles sont dues au fait que les forêts essentiellement de pins et chênes et les terrains boisés couvrent environ 23% de la surface totale du pays.

## **I.2. Choix du toluène**

Parmi les différents COVs, les composés aromatiques sont largement présents dans l'environnement et sont considérés comme un important facteur de risque de cancer.

Le toluène ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ ) fait partie des hydrocarbures aromatiques issus des matières fossiles. Il peut être présent de façon naturelle dans l'environnement (activité volcanique, feux de forêts, pétrole brut, ...) ou de manière anthropique (activités industrielles dans les secteurs pharmaceutiques, chimiques, cosmétiques, imprimeries, vernis, peintures, produits ménagers et solvants ou encore dû au tabagisme, ...). La principale source est due à la forte présence du toluène dans les essences. Dans ce cas, le toluène est émis soit directement lors de la

vaporisation des essences (station d'essence, transport et stockage des carburants...), soit dans les gaz d'échappement des véhicules à essences (imbrûlés, volatilisation...). Les autres émissions proviennent des vapeurs de toluène utilisé comme solvant, des rejets de production et des rejets d'incinération [7]. En effet, le toluène possède plusieurs usages industriels (peinture, caoutchouc, imprimerie, cosmétique, adhésifs et résine, réactif pour synthèse d'autres produits chimiques, constituant de carburants). De plus le toluène est présent dans de nombreux produits ménagers (à des taux moyens de 12%).

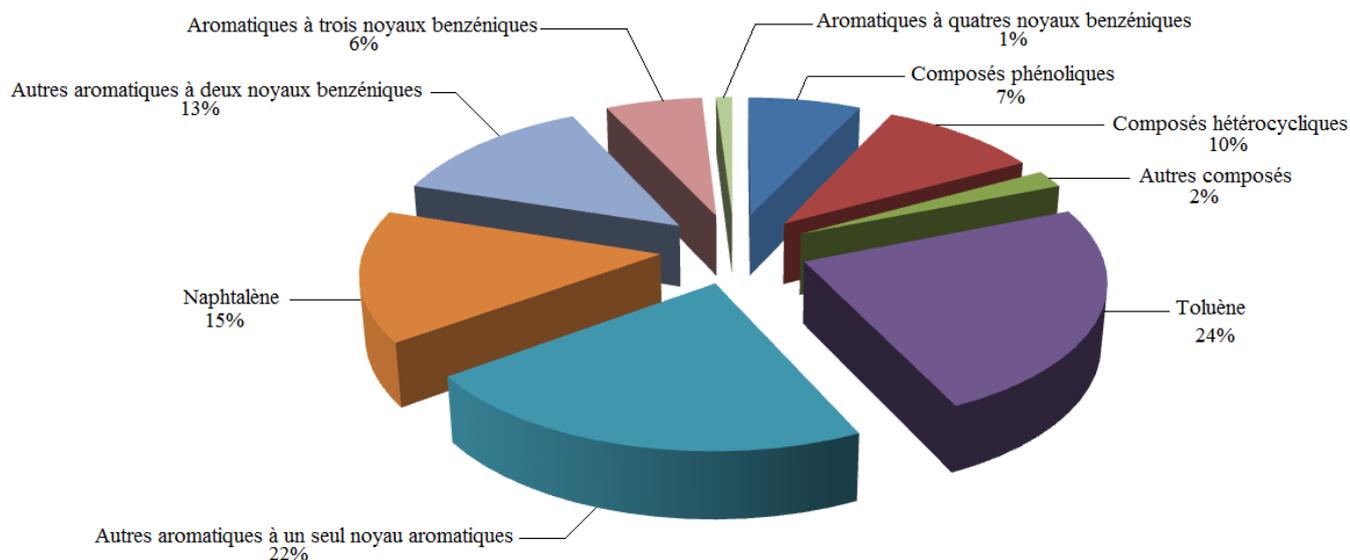
Le toluène est très toxique, il provoque à long terme des troubles du système nerveux central (cerveau, cervelet...), troubles de la mémoire, troubles de la concentration, troubles de la personnalité, des insomnies, une diminution des performances intellectuelles, une atteinte de l'appareil auditif en synergie avec le bruit et il est un irritant oculaire et respiratoire. De plus, étant un foetotoxique avéré, il est désormais classé comme reprotoxique catégorie 3 [8].

En raison de ses effets nocifs et de ses nombreuses sources d'émissions, le toluène a attiré l'attention des chercheurs.

Le toluène est sélectionné comme molécule-modèle des hydrocarbures aromatiques. Cette molécule est choisie parce qu'elle comporte un noyau aromatique qui la rend difficilement destructible et elle est présente dans la plupart des rejets industriels.

De plus, d'après la figure 4 c'est bien remarquable que le toluène est l'un des principaux composants du goudron (mélange complexe d'aromatiques) formé par la gazéification de la biomasse, ce qui explique son choix [9].

Une concentration en toluène de 2100 ppm est choisie pour effectuer les essais catalytiques dans des conditions semblables à la concentration de goudron provenant d'un gazéificateur de biomasse à lit fluidisé qui est environ entre 2 et 10 g.Nm<sup>-3</sup> [10].



**Figure 4 : Composition moyenne des goudrons provenant de la gazéification de la biomasse.**

La production d'hydrogène est actuellement une voie très prometteuse de valorisation énergétique des déchets et des émissions de polluants. Le procédé le plus courant de fabrication de l'hydrogène est le reformage des COVs. De plus, l'épuisement annoncé des ressources fossiles et la croissance de la demande en énergie rendent l'hydrogène l'un des candidats les plus aptes à substituer l'énergie fossile. En conséquence, il est proposé d'utiliser l'hydrogène provenant des ressources renouvelables comme carburant [11].

### **I.3. L'hydrogène**

#### ***1.3.1. Propriétés et applications de l'hydrogène comme carburant***

L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'univers et le plus simple. Il est formé d'un proton et d'un électron. C'est un élément incolore, inodore et sans saveur [12]. Malgré sa simplicité et son abondance, l'hydrogène ne se produit pas naturellement sous forme de gaz sur la Terre, il est toujours combiné avec d'autres éléments. L'eau, par exemple, est une combinaison d'hydrogène et d'oxygène. L'hydrogène est également présent dans de nombreux composés organiques, notamment les «hydrocarbures» qui constituent la plupart de nos carburants tels que l'essence, le gaz naturel, le méthanol, le propane... Pour utiliser l'hydrogène, il doit être séparé des autres éléments.

Le dihydrogène peut être obtenu en le séparant à partir des hydrocarbures par application de chaleur, le procédé est nommé "reformage". Actuellement, la plupart du

dihydrogène est produit de cette façon à partir du gaz naturel. Lorsque le dihydrogène est utilisé comme source d'énergie, il ne produit que l'eau, qui est recyclée pour produire plus d'hydrogène.

Une fois extrait cet élément devient une utile « matière première » ou « énergie » à une variété d'activités.

Aujourd'hui, le dihydrogène est utilisé principalement dans la fabrication de l'ammoniac, le raffinage du pétrole et la synthèse du méthanol. Il est également utilisé dans le programme spatial de la NASA comme carburant pour les navettes spatiales et dans les piles à combustible qui fournissent de la chaleur, de l'électricité et de l'eau potable aux astronautes. Les piles à combustible sont des dispositifs qui convertissent directement le dihydrogène en électricité. Cette technique est prometteuse pour être utilisée comme sources de chaleur et d'électricité pour les bâtiments et comme source d'énergie électrique pour les véhicules électriques.

Dans l'avenir, l'hydrogène pourrait aussi se joindre à l'électricité en tant que vecteur d'énergie important. Un transporteur d'énergie qui stocke, déplace et fournit de l'énergie sous une forme utilisable aux consommateurs. Les sources d'énergies renouvelables, comme le soleil, ne peuvent pas produire de l'énergie tout le temps. Le soleil ne brille pas toujours. Mais l'hydrogène peut stocker cette énergie jusqu'à ce qu'elle soit nécessaire et peut-être transportée. Certains experts pensent que l'hydrogène formera l'infrastructure énergétique de base qui alimentera les futures sociétés, remplaçant les infrastructures actuelles du gaz naturel, du pétrole, du charbon et de l'électricité. Ils voient une nouvelle économie de l'hydrogène pour remplacer nos économies d'énergie actuelles, bien que cette vision ne soit probablement pas réalisée jusqu'à de loin dans l'avenir [13].

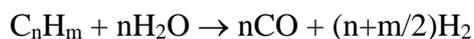
L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique est une solution permanente à l'épuisement des combustibles conventionnels et aux problèmes environnementaux mondiaux. De plus, elle permet de réduire la dépendance à l'égard du pétrole.

### ***1.3.2. Production d'hydrogène à partir des hydrocarbures***

Il existe trois techniques principales utilisées pour produire de l'hydrogène à partir des hydrocarbures : le vaporeformage, l'oxydation partielle et le reformage autothermique. Le procédé de reformage produit un flux gazeux composé principalement d'hydrogène, de monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone [14].

### ***1.3.2.1. Le vaporeformage***

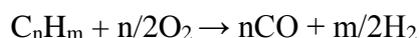
La réaction de vaporeformage ou le reformage à la vapeur consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse (mélange de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et hydrocarbures) par réaction catalytique avec la vapeur d'eau.



C'est le procédé de production d'hydrogène, le plus utilisé dans l'industrie. La réaction de vaporeformage est endothermique et nécessite une source de chaleur externe. Le vaporeformage peut être réalisé en présence ou en absence de catalyseur. L'utilisation d'un catalyseur permet de réduire les températures et d'augmenter la cinétique des réactions. Ce procédé ne nécessite pas d'oxygène, sa température de fonctionnement est inférieure à celle de l'oxydation partielle et du reformage autothermique [15].

### ***1.3.2.2. L'oxydation partielle***

L'oxydation partielle des hydrocarbures est la transformation par combustion de l'hydrocarbure en hydrogène.



La réaction est exothermique, se déroule en général sans la présence d'un catalyseur, possède un minimum d'émission de méthane et est plus résistante au soufre que les autres procédés. L'oxydation partielle doit être opérée en défaut d'oxygène par rapport à la stœchiométrie de la réaction pour ne pas induire une combustion complète.

### ***1.3.2.3. Le reformage autotherme***

Le reformage autothermique appelé aussi autotherme catalytique est la combinaison des deux procédés cités ci-dessus. Il utilise l'oxydation partielle pour fournir la chaleur et le vaporeformage pour augmenter la production d'hydrogène, le résultat est donc un processus neutre thermiquement.



Il s'effectue à une pression plus faible que celle de l'oxydation partielle et présente une faible émission de méthane [16-17]. Cependant la chaleur de réaction étant apportée par l'oxydation partielle, il faut un taux suffisant d'oxygène pour assurer le maintien d'une température élevée. Il faut donc soit fournir de l'oxygène pur coûteux soit extraire l'oxygène de l'air mais la faisabilité de cette technique n'est pas encore établie [17-18]. La réaction de reformage

autotherme est généralement réalisée en présence d'un catalyseur. Ce dernier contrôle les mécanismes réactionnels et joue donc un rôle dans l'équilibre entre les réactions d'oxydation partielle et de vaporeformage.

Par la suite, les processus permettant d'obtenir de l'hydrogène à partir du reformage à sec du toluène et à partir du reformage du toluène par la vapeur d'eau également désigné par vaporeformage du toluène sont détaillés et feront l'objet de cette étude.

#### **I.4. Reformage du toluène**

La production d'hydrogène par reformage catalytique du toluène peut favoriser l'utilisation de l'hydrogène comme substituant des carburants ou des énergies fossiles.

Dans un système où il y a beaucoup de réactions en équilibre, il peut y avoir plusieurs routes vers les produits souhaités et les sous-produits. Ce système est régi par la thermodynamique des réactions en équilibre [17]. Il est donc indispensable avant tout d'étudier la thermodynamique des réactions de vaporeformage et de reformage à sec du toluène. Un catalyseur ne permettra en aucun cas de modifier la thermodynamique d'une réaction, son effet n'apparaît qu'au niveau de la cinétique de celle-ci [18].

##### ***I.4.1. Étude thermodynamique des réactions de reformage du toluène***

Le toluène réagit avec l'eau, produisant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone :



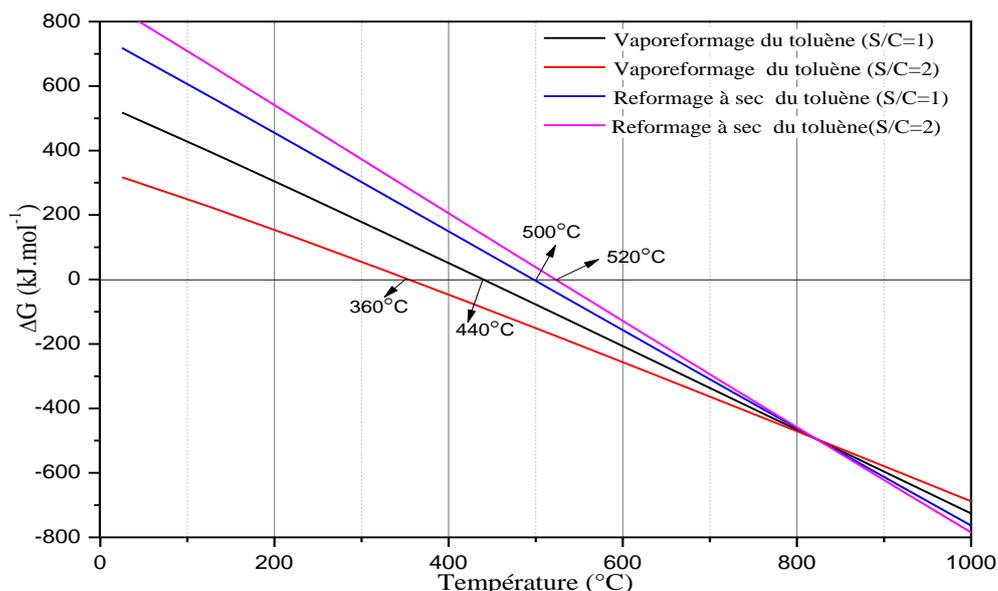
ou de l'hydrogène et du dioxyde de carbone:



De plus le toluène réagit avec le dioxyde de carbone selon les réactions suivantes :



La figure 5 indique l'énergie libre des réactions de vaporeformage et reformage à sec du toluène [19].



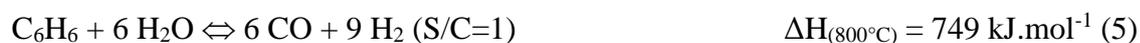
**Figure 5 : L'énergie libre des réactions de vaporeformage et reformage à sec du toluène.**

Les réactions de vaporeformage du toluène sont endothermiques. Les calculs thermodynamiques montrent que ces réactions à pression atmosphérique ne sont pas spontanées en dessous de 440°C (S/C=1) et 360°C (S/C=2). Les réactions de reformage à sec du toluène sont également endothermiques et ne sont pas spontanées en dessous de 500°C (S/C=1) et 520°C (S/C=2).

Par contre, à haute température là où les réactions sont spontanées, plusieurs autres réactions peuvent se produire et avoir un impact significatif sur les réactions de reformage.

Les réactions secondaires qui peuvent causer la formation de carbone, la formation de produits secondaires ou la modification des concentrations relatives des espèces produites sont les suivantes [19-20]:

❖ Vaporeformage du benzène



❖ Vaporeformage de l'éthylène



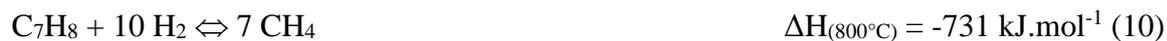
❖ Vaporeformage du méthane



❖ Hydrodésalkylation



❖ Hydrocraquage



❖ Reformage à sec du méthane



❖ Reformage à sec du benzène



❖ Vapodésalkylation



❖ Décomposition du toluène



❖ Réaction de gaz à l'eau



❖ Réaction inverse de gaz à l'eau



❖ Décomposition du méthane



❖ Boudouard CO



❖ Boudouard CO<sub>2</sub>



❖ Dismutation du CO



Pour mesurer la tendance thermodynamique pour que ces réactions se produisent, la variation des énergies libres de Gibbs est tracée en fonction de la température pour les différentes réactions comme le montre la figure 6.

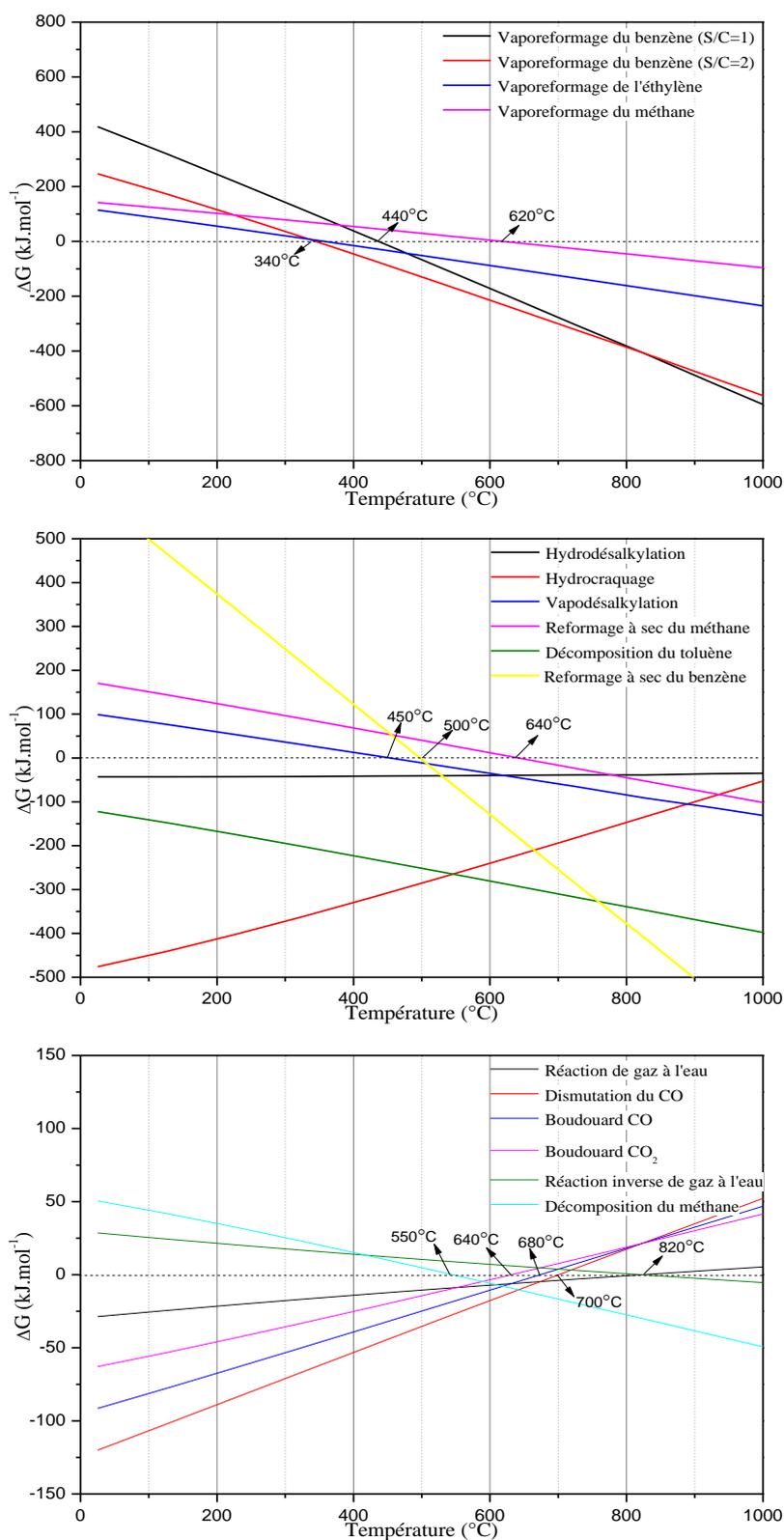


Figure 6 : La variation des énergies libres de Gibbs des réactions mentionnées en fonction de la température.

La réaction de gaz à l'eau (15) est favorisée jusqu'à 820°C, puis la réaction inverse (16) devient favorable. Cependant, l'amplitude de  $\Delta G$  pour la réaction de gaz à l'eau est relativement faible, ce qui signifie que la présence à la fois de l'un ou l'autre des produits ou des réactifs pourrait conduire la réaction dans les deux sens.

Les réactions de Boudouard (18 et 19) sont favorisées à des températures allant jusqu'à 680°C et 640°C respectivement. La décomposition de  $\text{CH}_4$  (17) ne devient favorable qu'à des températures au-delà de 550°C. La réaction de dismutation du CO (20) est favorable jusqu'à 700°C, donc dans la plage de températures allant de 550°C à 640°C, cette région peut être considérée comme la région où un dépôt de carbone est prévu important.

Les réactions de vaporeformage du benzène (5 et 6) avec  $S/C=1$  et 2 sont favorisées à partir de 440°C et 340°C respectivement. La réaction de vaporeformage de l'éthylène (7) devient favorable à 340°C. Le vaporeformage du méthane (8) devient favorable à 620°C alors que le reformage à sec (11) à 640°C. La réaction de reformage à sec du benzène (12) devient favorable à partir de 500°C et la vapodésalkylation (13) à partir de 450°C.

Les réactions d'hydrodésalkylation (9), d'hydrocraquage (10) et la décomposition du toluène (14) sont toujours favorables dans toute la gamme de températures étudiée de 0 à 800°C.

D'après ce qui précède, les réactions de reformage sont réalisées à des températures comprises entre 300 et 800°C pour étudier la conversion du toluène lors des deux processus, la sélectivité des produits ainsi que l'influence des réactions sur la formation de carbone en présence de catalyseurs. L'utilisation d'un catalyseur approprié contrôlera les mécanismes réactionnels, jouera un rôle dans l'équilibre entre les réactions et permettra d'orienter les réactions vers les produits désirés.

## **I.5. Les catalyseurs utilisés en reformage du toluène.**

### ***I.5.1. Les catalyseurs utilisés en vaporeformage du toluène (VRT)***

Le vaporeformage du toluène est largement étudié sur des catalyseurs à base d'olivine [21-24].

Swierczynski et al. [21-22] ont montré que les catalyseurs à base d'olivine sont actifs pour le vaporeformage du toluène. De plus ils ont mis en évidence que l'addition du nickel sur l'olivine présente une meilleure activité, sélectivités en  $\text{H}_2$  et CO plus grandes, et un dépôt de carbone minimisé. La conversion du toluène obtenu avec Ni/olivine à 560°C est identique à

celui de l'olivine à 850°C. L'activité catalytique augmente avec l'augmentation de la teneur en nickel.

Zhang et al. [23] ont étudié l'influence de l'ajout de Ce et de Mg sur la performance catalytique des catalyseurs Ni/olivine. Le solide Ni-Ce-Mg/olivine a montré une meilleure activité catalytique. L'imprégnation de 1% de Ce sur 3%Ni/olivine augmente la conversion du toluène de 59 à 88%. Ceci est dû à une forte interaction entre le nickel et le cérium, une augmentation de la stabilité thermique du support et la résistance au frittage de la phase active. L'addition de 1% de Mg à 3%Ni-1%Ce/olivine améliore la conversion jusqu'à 93%. L'addition du magnésium conduit à une meilleure dispersion du nickel, une plus grande interaction Ni-support aboutissant à une augmentation de l'activité catalytique et à la diminution du dépôt de carbone.

Virginie et al. [24] ont travaillé sur des catalyseurs à base de fer et ils ont observé une forte interaction entre le fer et l'olivine. De plus, un équilibre entre  $Fe^0/Fe^{II}/Fe^{III}$  semble être responsable de l'activité et de la stabilité du catalyseur en vaporeformage. Ainsi, ils ont pu conclure que par rapport à Ni/olivine qui a déjà amélioré le vaporeformage du toluène et qui a montré de bonnes activités, Fe/olivine semble être capable de le remplacer mais la quantité de fer utilisée est tout à fait bien importante par rapport à la quantité de nickel.

La production d'hydrogène par vaporeformage du toluène est également étudiée avec divers catalyseurs de type pérovskite [25-29].

Sekine et al. ont [25] montré que les catalyseurs Ni supportés sur des oxydes de pérovskites sont actifs en vaporeformage du toluène. Le catalyseur Ni/LaAlO<sub>3</sub> a montré une activité catalytique supérieure à celle de Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou d'un catalyseur Ni supporté sur d'autres pérovskites. Cependant, la quantité de dépôt de carbone sur ce catalyseur, était importante (800 mg.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>). Par conséquent, ils ont tenté de diminuer le dépôt de carbone en substituant partiellement le lanthane du support LaAlO<sub>3</sub> avec du strontium. L'optimale a été obtenue pour Ni/La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>AlO<sub>3- $\delta$</sub>  avec une bonne conversion du toluène (58% à 600°C) et un dépôt de carbone plus faible (57 mg.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>). Ce résultat a été corrélé à la petite taille des particules de nickel. Une comparaison en activité catalytique a été effectuée entre 5%Ni/La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>AlO<sub>3- $\delta$</sub>  et des catalyseurs Rh supportés (Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/LaAlO<sub>3</sub> et Rh/La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>AlO<sub>3- $\delta$</sub> ) avec 1% en masse de Rh. Le catalyseur Ni/La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>AlO<sub>3- $\delta$</sub>  a montré une conversion en toluène et un rendement en hydrogène supérieur à tous les catalyseurs Rh supporté.

D'autre part, les auteurs ont étudié l'effet de la température de calcination sur Ni/La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>AlO<sub>3-δ</sub> (à 800°C, 900°C, 1000°C et 1100°C). Les particules de nickel augmentent de tailles et elles sont moins dispersées quand la température de calcination augmente. Du coup, l'activité catalytique a diminué de 72,9% (calciné à 800°C) à 15,5% (calciné à 1100°C) puisque l'interface entre Ni et le support perovskite joue un rôle important au niveau de l'activité catalytique [26].

L'addition du Pt sur Ni/La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>AlO<sub>3-δ</sub> a montré une activité catalytique élevée et une faible formation de carbone pour la production d'hydrogène par vaporeformage du toluène, même sans pré-réduction [27].

Oemar et al. [28] ont mis en évidence l'effet de la substitution de Ni par Fe dans LaNiO<sub>3</sub>. Le catalyseur LaNi<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> montre la meilleure performance en terme d'activité catalytique et une stabilité pour 8 heures de réaction en raison de la présence de plus petites particules bimétalliques Ni-Fe riche en nickel, une forte interaction support-métal et un faible dépôt de carbone. La synergie entre les atomes Ni et Fe des petites particules bimétalliques Ni-Fe est cruciale pour une grande activité du catalyseur LaNi<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>. En outre, la forte interaction entre le métal et le support pour le catalyseur LaNi<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> peut empêcher le frittage des métaux et atteindre ainsi une forte stabilité catalytique.

Suite à ces travaux, ils ont étudié l'effet de la substitution du lanthane dans LaNi<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> par des métaux alcalinaux terreux (Mg, Ca, Sr). Ils ont pu déterminer que la substitution par le strontium aboutit à la meilleure combinaison en revanche son activité reste inférieure à celle du catalyseur initial malgré le fait qu'il montre un dépôt de carbone plus faible [29].

Des catalyseurs issus de la décomposition des hydrotalcites ont fait l'étude en vaporeformage du toluène [30-33].

Ashok et al. [30] ont utilisé des catalyseurs provenant d'hydrotalcites décomposées pour la réaction de vaporeformage du toluène. Le catalyseur Ni-Ca-Al avec une composition optimale (8:62:30) a montré une meilleure performance catalytique que les catalyseurs Ni-Ca(8:92), Ni-Ca-Al(8:72:20), Ni-Ca-Al(8:67:25), Ni-Ca-Al(8:57:35) et Ni-Al(8:92). Cette performance est due à sa forte basicité et sa résistance à l'agglomération durant la réaction de vaporeformage à 650°C. Ceci suggère que la synergie entre la phase active Ni et la phase CaO du catalyseur Ni-Ca-Al conduit à des performances prometteuses.

Le vaporeformage du toluène a été étudié par Bona et al. [31] dans un réacteur à lit fluidisé à 650°C utilisant des catalyseurs Ni/Al coprécipités promus avec du lanthane ou du cobalt. Le

contenu du promoteur dans la composition de catalyseur influence de manière significative ses performances. L'ordre d'activité pour les catalyseurs Ni/Al/La est:  $La/Ni = 0,13 \approx La/Ni = 0 < La/Ni = 0,088 \approx La/Ni = 0,044$ . Pour les catalyseurs Ni/Co/Al il est:  $Co/Ni = 0 \approx Co/Ni = 0,25 < Co/Ni = 0,025 < Co/Ni = 0,10$ .

Pérez Zurita et al. [32] ont montré que la méthodologie utilisée pour la préparation du matériau permet d'obtenir un catalyseur très actif à base de nickel. L'addition de cérium semble améliorer les propriétés de surface du catalyseur et le rendement de la réaction en augmentant sa résistance au dépôt de carbone. La constante de conversion à 440°C du catalyseur de référence à base de rhodium est du même ordre de grandeur que celle obtenue avec MgNiCeAl. De plus, ce catalyseur a montré une meilleure activité que le catalyseur de référence à des températures plus basses. Ce résultat est extrêmement pertinent en raison de l'impact économique de l'utilisation d'un catalyseur à base de nickel au lieu d'un catalyseur à base de métal noble.

Josinkas et al. [33] ont préparé des catalyseurs à base de nickel dérivés des composés de type hydrotalcite, avec 10 et 20% en masse de NiO. Ils ont trouvé que la teneur du nickel n'a pas une forte influence sur les performances du catalyseur. Le catalyseur 10% NiO est légèrement plus actif. Malgré la quantité élevée de dépôt de carbone et le frittage de Ni, les catalyseurs ne présentaient pratiquement aucune désactivation avec le temps jusqu'à 16 heures de test. La stabilité élevée des catalyseurs peut être associée à une forte interaction entre NiO et MgO via la formation de la solution solide Ni-Mg-O favorisant la formation de particules de Ni avec de petites tailles et une dispersion élevée de Ni sur le support.

Le vaporeformage du toluène a été également effectué sur les catalyseurs Ni/Ca-Al et Ni/Ca-Al-Ce. L'ajout de CeO<sub>2</sub> à Ni/Ca-Al renforce les performances du vaporeformage en termes d'activité, la diminution du dépôt de carbone et la stabilité. En effet, les propriétés redox de l'oxyde de cérium peuvent renforcer la réductibilité des espèces de nickel supporté. De plus, son addition améliore l'interaction des espèces de nickel avec le cérium en réduisant son interaction avec le support aluminium conduisant à une surface riche en nickel [34]

L'effet de l'addition de Ca, K et Mn sur le catalyseur 10% de Ni sur dolomite a été étudiée pour le vaporeformage du toluène à 800°C avec un rapport S/C=3. L'addition de ces promoteurs a amélioré les performances de Ni/dolomite. La production d'hydrogène des catalyseurs était dans l'ordre suivant : Ni-Mn/dolomite > Ni-Ca/dolomite > Ni-K/dolomite > Ni/dolomite. La performance catalytique stable et l'absence de dépôt de carbone sont

observées pour le catalyseur Ni-Mn/dolomite. Les espèces d'oxyde de manganèse avec un état d'oxydation supérieur jouent un rôle important pour promouvoir la réaction de reformage [35].

Le tableau I présente un récapitulatif des catalyseurs et des conditions de tests utilisés en bibliographie pour le vaporeformage du toluène.

**Tableau I : Récapitulatif des catalyseurs et des conditions de tests utilisés en bibliographie pour le vaporeformage du toluène.**

Catalyseurs	Masse du catalyseur	S/C	Toluène	Références
Ni/olivine	200 mg	-	0,7% en volume	[21-22]
Ni-Ce/olivine et Ni-Ce-Mg/olivine	0,8 g	3,5	1,7 mL.h <sup>-1</sup>	[23]
Fe/olivine	400 mg	2	0,8% en volume	[24]
Ni/LaAlO <sub>3</sub>	25 mg	3	3% en volume	[25]
Ni/La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> AlO <sub>3-δ</sub>	25 mg	3	3% en volume	[26]
LaNi <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	30 mg	3,4	188 μmol.min <sup>-1</sup>	[28]
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Ni <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	30 mg	3,4	188 μmol.min <sup>-1</sup>	[29]
Ni-Ca-Al	100 mg	1	188 μmol.min <sup>-1</sup>	[30]
Ni/Al/La	0 - 4,32 g	5,7	0,17 g/min	[31]
MgNiCeAl	1,6 g	1	1,8 mL/h	[32]
NiMgAl	300 mg	1,5	-	[33]
Ni/Ca-Al-Ce	0,02 g ou 0,05 g	3,4	188 μmol.min <sup>-1</sup>	[34]
Ni-(Mn, K, Ca)/dolomite	1 g	3	1000 ppm	[35]

### *1.5.2. Les catalyseurs utilisés en reformage à sec du toluène*

Le reformage à sec du toluène a été étudié par plusieurs groupes de recherche.

Kong et al. [36] ont étudié une série de catalyseurs supportés dont Ni/MgO, Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub> et Ni/ZrO<sub>2</sub>. Ils ont trouvé que l'activité des catalyseurs pour le reformage à sec du toluène dépend fortement de la taille des particules de nickel et de la stabilité des catalyseurs qui est influencée par le dépôt de carbone. La meilleure performance catalytique a été observée pour Ni/MgO avec une conversion en toluène de 85% à 600°C en raison de la forte interaction entre NiO et MgO par l'intermédiaire de formation de la solution solide Mg-Ni-O, et une dispersion élevée des particules de nickel dans un milieu basique. De

plus, ils ont étudié l'influence de la température de réduction et ils ont trouvé qu'une quantité de nickel suffisante en surface est le facteur fondamental pour obtenir une meilleure activité de sorte que la conversion du toluène a été améliorée à des températures de réduction élevées. Cependant, le frittage des particules de nickel se produit simultanément rendant Ni/MgO non stable. La température de réduction de 700°C était optimale pour atteindre une activité efficace et stable [37].

Comme suite aux travaux, ils ont montré que pour le catalyseur Ni/MgO la température de calcination (550, 600, 700 et 800°C pendant 6 heures sous air) joue un rôle important dans la détermination de l'activité catalytique. Par conséquent, le catalyseur calciné à 600°C avait la plus forte activité. Ce catalyseur avait également la plus forte concentration de Ni réduit en surface qui probablement justifie sa haute activité. Au cours des essais de reformage, une faible quantité de coke a été déposée sur le catalyseur Ni/MgO [38].

Bao et al. [39] ont évalué les performances catalytiques du catalyseur Co/MgO en reformage à sec du toluène avec différentes teneurs en cobalt. La conversion du toluène sur des catalyseurs Co/MgO réduits à 700°C augmente avec l'augmentation de la teneur en cobalt montrant que le Co métallique formé à partir de la réduction d'oxydes de cobalt et de  $MgCo_2O_4$  est responsable de l'activité catalytique du reformage à sec du toluène. La désactivation du catalyseur Co/MgO était principalement due à l'oxydation d'une partie de l'oxyde métallique Co par le  $CO_2$  et qui ne pouvait pas être réduit à nouveau par le  $H_2$  et/ou CO à la température de la réaction (570°C).

Le reformage par le dioxyde de carbone du toluène sur les catalyseurs Ni/palygorskite a été étudié par Chen et al. [40]. La palygorskite est un minéral argileux à base de silicate qui a une structure et des propriétés physico-chimiques particulières. Elle possède une morphologie fibreuse avec un diamètre de 30 à 40 nm et plusieurs micromètres en longueur. De plus, la palygorskite (PG) possède une grande surface, elle est mésoporeuse. C'est un excellent matériau minéral naturel nanométrique qui peut être utilisé comme support.

Le catalyseur Ni/palygorskite joue un rôle important dans le reformage par le  $CO_2$  du toluène ce qui augmente le rendement en  $H_2$ . De plus la teneur en Ni (0, 2, 5 et 8% du nickel sur PG) affecte le rendement en  $H_2$  et l'ordre d'activité catalytique est le suivant :  $PG < Ni_2/PG < Ni_5/PG \sim Ni_8/PG$ .

### ***1.5.3. Apports catalytiques du nickel, cérium et lanthane***

Les systèmes catalytiques, généralement utilisés dans les réactions de reformage sont soit des catalyseurs à base de métaux de transition ou à base de métaux nobles.

Les catalyseurs à base métaux nobles (par exemple Pt, Pd, Rh, Ru) sont connus pour présenter d'excellentes performances catalytiques pour les réactions de reformage [41]. En outre, ils sont moins sensibles au coke vu la faible solubilité du carbone dans les métaux nobles [42]. En raison de leurs coûts élevés et leurs disponibilités limitées, leurs applications sont très limitées dans les réactions de reformage. Ceci est la raison pour laquelle l'utilisation des métaux de transition de plus faibles coûts tels que le nickel est plus intéressante. En fait, les catalyseurs à base de nickel sont connus pour leur faible coût, grande disponibilité et leur haute activité dans le procédé de reformage [41]. L'inconvénient majeur est la désactivation du catalyseur par le dépôt de carbone. Dans des conditions de reformage (par exemple à des températures élevées), ces catalyseurs ont tendance à former des agrégats de nickel sur lesquelles le carbone non réactif peut facilement se former menant à une désactivation du catalyseur due à un blocage des pores et des sites actifs [43].

Ainsi, pour améliorer les performances du catalyseur et réduire la cokéfaction, plusieurs paramètres peuvent être modifiés. L'addition de métaux qui forment des oxydes basiques peut réduire la cokéfaction des catalyseurs de Ni par l'amélioration de la capacité du catalyseur à la chimisorption des oxydants tels que CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O [44].

L'introduction de promoteurs est d'une importance capitale car elle contribue également à augmenter l'activité catalytique. Les promoteurs sont également capables de modifier les propriétés acido-basiques et redox d'un catalyseur de façon à réduire la formation de coke [43]. L'addition de petites quantités des oxydes de terres rares, qui possèdent des propriétés basiques, peut changer les caractéristiques des catalyseurs après un traitement thermique en augmentant leur basicité [45]. Selon la littérature les supports à base de terres rares améliorent le reformage et diminuent la formation de carbone en favorisant la gazéification du carbone [46]. Des promoteurs, tels que le cérium et le lanthane, sont généralement ajoutés aux catalyseurs de reformage afin d'améliorer leur stabilité thermique, la résistance au dépôt de carbone et l'activité catalytique [47].

Le cérium possède une capacité de stockage d'oxygène élevée, il permet d'augmenter le degré de réduction ainsi que la basicité des catalyseurs [48], il agit comme un promoteur produisant ainsi des effets bénéfiques dans la dispersion du nickel qui est la phase

active et la diminution de la cokéfaction des catalyseurs à base de nickel [49]. Il existe une interaction entre les particules de nickel métallique et l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ). Cette interaction fournit une résistance plus élevée à la formation de coke, améliorant ainsi l'activité en reformage catalytique. Ce phénomène peut être expliqué par la propriété redox de  $\text{CeO}_2$ , qui a la capacité de circuler facilement entre des états réduits et oxydés (c'est-à-dire  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$ ), lui permettant de transporter des espèces d'oxygène dans une large gamme de températures [34].

Le lanthane peut renforcer l'adsorption du  $\text{CO}_2$  sur le support ce qui empêche la formation de dépôt de carbone ( $\text{CO}_2 + \text{C} \Leftrightarrow 2 \text{CO}$ ). Il a été suggéré que la présence des oxycarbonates ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ) qui sont formés par l'adsorption du  $\text{CO}_2$  sur  $\text{La}_2\text{O}_3$  peut agir comme un réservoir d'oxygène dynamique facilitant ainsi l'oxydation du carbone. De plus, le lanthane retarde le frittage du métal suite à la forte dispersion du métal, ce qui améliorera aussi la résistance au coke [44,50-51]. Les catalyseurs à base de nickel modifiés avec du lanthane présentent une forte résistance au dépôt de carbone et une performance catalytique stable [43].

La composition de catalyseurs peut être divisée en trois composants principaux: (1) une phase catalytique active ou un métal, (2) un promoteur, ce qui augmente l'activité et/ou la stabilité, et (3) un support de surface élevée qui facilite la dispersion de la phase active [52].

D'après la bibliographie faite ci-dessus, les catalyseurs dont la phase active est le nickel ont montré de bonnes activités catalytiques en vaporeformage et reformage à sec du toluène. L'addition d'un promoteur (le cérium ou le lanthane) a créé des effets synergétiques avec le nickel inhibant la formation de coke et améliorant l'activité catalytique. De plus, le magnésium est considéré comme promoteur textural en raison de la basicité de  $\text{MgO}$  qui empêche le dépôt de carbone augmentant ainsi la stabilité du catalyseur.  $\text{Mg}$  améliore la capacité d'adsorption de la vapeur et du dioxyde de carbone et les solutions solides de  $\text{NiO/MgO}$  stabilisent le nickel et empêchent le frittage du catalyseur [53]. Donc ces éléments sont choisis pour la synthèse des catalyseurs. La nature et le procédé de préparation du catalyseur jouent un rôle dans la performance catalytique. En outre, l'utilisation d'une méthode de préparation adéquate peut également aider à réduire la cokéfaction. De nombreuses méthodes ont été testées et il a été constaté que les catalyseurs préparés par voie hydrotalcite sont des candidats prometteurs puisqu'ils vont permettre de combiner les

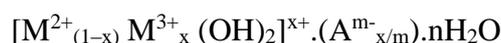
éléments choisis pour obtenir des oxydes mixtes présentant des propriétés intéressantes en catalyse. Les catalyseurs sont donc préparés par voie hydrotalcite.

## I.6. Hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ou argiles anioniques

### I.6.1. Définition

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) sont des matériaux inorganiques bidimensionnels également dénommés composés de type hydrotalcite ou encore argiles anioniques. Ces composés lamellaires sont caractérisés par une structure bidimensionnelle formée par un empilement de feuillets de type brucite dans lesquels une partie des cations métalliques divalents sont remplacés par des cations trivalents. La charge positive ainsi générée est contrebalancée par la présence d'anions hydratés dans le domaine interlamellaire.

La formule générale d'un HDL est la suivante:



$M^{2+}$  est un cation métallique divalent,  $M^{3+}$  est un cation métallique trivalent.  $A^{m-}$  est un anion intercalé ayant la charge  $m-$  (en principe  $(CO_3)^{2-}$ ) et avec  $0,20 \leq X \leq 0,33$  qui garantit la synthèse d'une structure hydrotalcite pure [54].

### I.6.2. Description Structurale

La structure cristalline d'un HDL est souvent décrite par référence à la structure brucite ( $Mg(OH)_2$ ). Dans la structure brucite, les cations magnésium sont situés au centre d'octaèdres possédant les anions hydroxyle aux sommets (Figure 7).

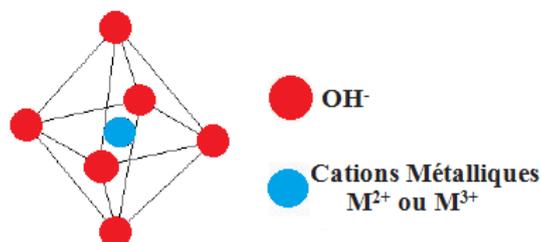


Figure 7 : L'unité octaédrique des couches brucite de la structure hydrotalcite.

Ces octaèdres partagent leurs arêtes pour former des couches planes et neutres, qui sont liées ensemble par des liaisons d'hydrogène.

Dans ce type de structure, lorsque les cations divalents sont substitués par des cations trivalents, les couches génèrent une charge positive.

L'électroneutralité du système nécessite la présence d'anions et de molécules d'eau entre les feuillets, ce qui conduit à un empilement des couches des hydroxydes doubles avec un domaine intercalaire légèrement ordonné. Dans le cas des HDLs, la cohésion de la structure résulte d'une part d'un réseau d'hydrogène qui s'établit entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets, comme c'est le cas de la brucite, et d'autre part d'interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions. Une représentation schématique de la structure d'une HDL est représentée sur la figure 8 [55].

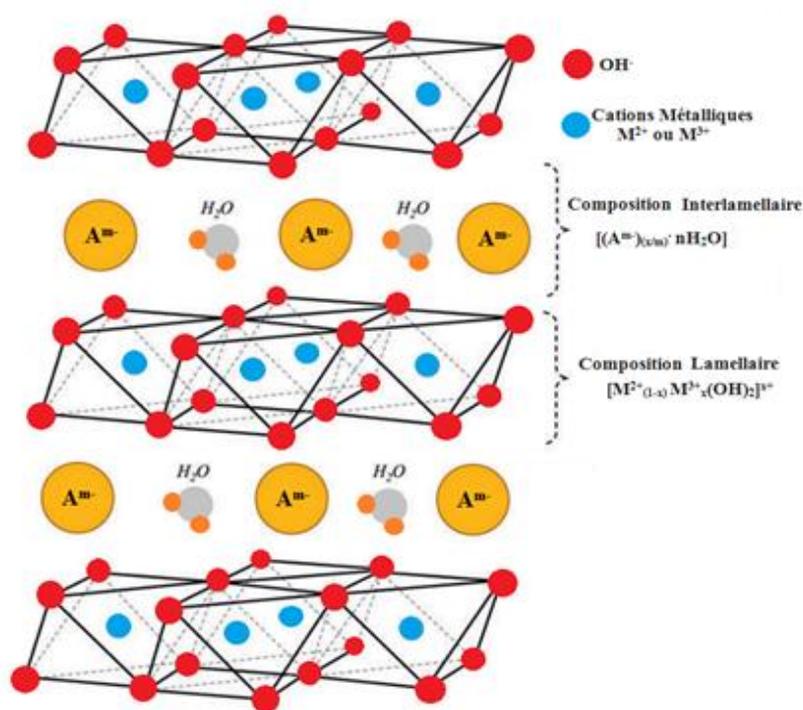


Figure 8 : Schéma représentatif de la structure hydrotalcite.

#### 1.6.2.1. Le feuillet: nature de M<sup>II</sup> et M<sup>III</sup>

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des HDLs. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés :

- métaux divalents :  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ...
- métaux trivalents :  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ...

### ***I.6.2.2. L'espace interfeuillet***

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillet. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau ; on peut donc dire que, généralement, l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonates ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [56].

Parmi les nombreuses hydrotalcites  $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3).4H_2O$  sont les plus étudiées et utilisées en raison de la facilité de leurs synthèses et leurs larges gammes de propriétés.

### ***I.6.3. Décomposition thermique des hydrotalcites***

La décomposition thermique des argiles anioniques conduit à la formation d'un mélange d'oxydes de métal divalent ( $M^{II}O$ ) et/ou de phases spinelles ( $M^{II}M_2^{III}O_4$ ) par déshydratation ainsi que par déshydroxylation des hydroxydes et décompositions des anions de compensation qui s'accompagne de l'effondrement de la structure lamellaire [54]. Si la quantité de cations présents dans les couches de types brucite ne correspond pas avec celle nécessaire à la formation de phases spinelle alors des solutions solides peuvent se former. La non-stœchiométrie des phases spinelle obtenues après un traitement thermique de la phase hydrotalcite de départ est due à un excès d'anions divalents par rapport à la valeur attendue dans la phase spinelle  $M^{II}M_2^{III}O_4$  ce qui peut conduire à la présence de cations divalents en dehors de la matrice. L'anion présent en interfeuillet joue aussi un rôle dans la décomposition thermique. S'il est volatil, il est éliminé. Par exemple, les carbonates et les nitrates sont éliminés sous forme de  $CO_2$  et de  $NO_x$  [57]. Du fait de la structure des hydroxydes, les oxydes obtenus possèdent des propriétés très intéressantes en vue de leurs utilisations en catalyse.

### ***I.6.4. Avantages des HDLs en catalyse***

Vu leurs structures, les hydrotalcites présentent plusieurs propriétés importantes telles que la stabilité thermique, l'effet mémoire ainsi qu'un caractère basique. Une des plus importantes caractéristiques de l'hydrotalcite est la possibilité de former un mélange homogène contenant des éléments bien dispersés en couches et intercouches.

#### ***1.6.4.1. Stabilité thermique***

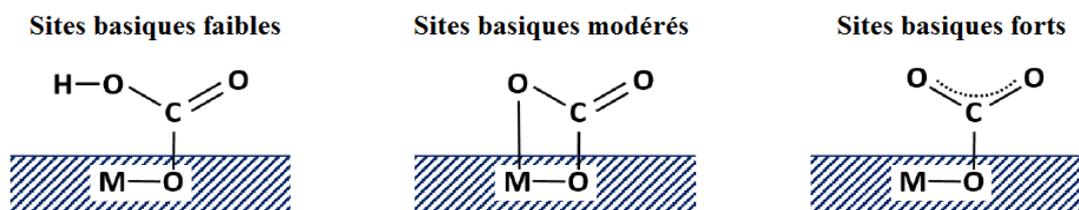
La stabilité thermique est l'une des plus importantes caractéristiques des oxydes obtenus après traitement thermique. Même si les hydrotalcites diffèrent beaucoup dans leur composition, elles montrent une décomposition thermique similaire. Suite à la décomposition thermique, la structure lamellaire de l'hydrotalcite s'effondre et une nouvelle phase d'oxydes mixtes se forme [58]. L'eau et les produits gazeux provenant de la décomposition des anions, lors de leur libération de la structure hydrotalcite, peuvent créer des canaux dans les couches de type brucite, conduisant à la formation de porosité supplémentaire et de la structure mésoporeuse. Ainsi, les oxydes mixtes obtenus lors de la calcination de l'hydrotalcite sont habituellement caractérisés par une surface spécifique plus élevée que les matériaux parentaux [54]. Lors d'un chauffage supplémentaire, la structure périclase des oxydes mixtes peut subir des changements structuraux conduisant à la formation d'une phase spinelle stable.

#### ***1.6.4.2. Propriétés acido-basiques***

Les hydrotalcites et les matériaux dérivés des hydrotalcites sont généralement basiques vu que les hydrotalcites possèdent des groupes hydroxyle basique en surface. La basicité des matériaux dépend fortement de la composition chimique des hydrotalcites surtout la nature et la fraction molaire des cations métalliques. Les propriétés acido-basiques des hydrotalcites peuvent être dans une certaine mesure adaptées, par exemple la substitution de certains cations par d'autres avec une basicité plus élevée. Pour les hydrotalcites contenant des carbonates, la basicité est liée à l'électronégativité des cations dans les couches brucite [59]. Une autre possibilité à travers laquelle les propriétés acido-basiques peuvent être adaptées est l'introduction de différentes espèces avec des caractères acides dans les espaces d'intercouches.

Les matériaux obtenus après calcination des hydrotalcites montrent des caractères acido-basiques encore plus développés car l'eau adsorbée empêche l'accès aux sites basiques à la surface des hydrotalcites séchées. Typiquement, trois types de sites basiques peuvent être distingués pour les hydrotalcites (Figure 9) :

- Sites basiques faibles de Bronsted - groupes hydroxyle en surface.
- Sites basiques modérés de Lewis – paires oxygène/métal.
- Sites basiques forts - anions  $O^{2-}$  faiblement coordonnés



**Figure 9 : Adsorption du CO<sub>2</sub> sur les sites basiques des matériaux dérivés des hydrotalcites.**

La basicité des oxydes mixtes obtenus après décomposition thermique des hydrotalcites dépend de la composition des couches, l'addition de promoteur et du type d'anion présent en intercouches des hydrotalcites. La basicité de la phase décomposée, est une propriété utilisée en catalyse. La basicité du système est recherchée afin de limiter le dépôt de carbone responsable de la désactivation du catalyseur. Les catalyseurs solides basiques présentent des activités et des sélectivités élevées pour de nombreux types de réactions, comme la condensation, l'alkylation, la cyclisation et l'isomérisation ... Les hydrotalcites offrent des avantages précieux: diminution de la corrosion du réacteur, facilité de séparation du milieu réactionnel, possibilités de recyclage ... [60].

#### ***1.6.4.3. Effet mémoire***

L'effet mémoire permet la reconstruction de la structure lamellaire quand le produit calciné est mis en contact avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler. En effet, les HDLs ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation des oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors de « l'effet mémoire » des hydrotalcites. Les oxydes issus de la calcination des HDLs remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO<sub>2</sub>, se recombinaient pour former une nouvelle phase HDLs [54,61].

#### ***1.6.5. Méthodes de préparation***

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase hydrotalcite ont été développées, seules les trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées ici, et schématiquement représentées sur la figure 10.

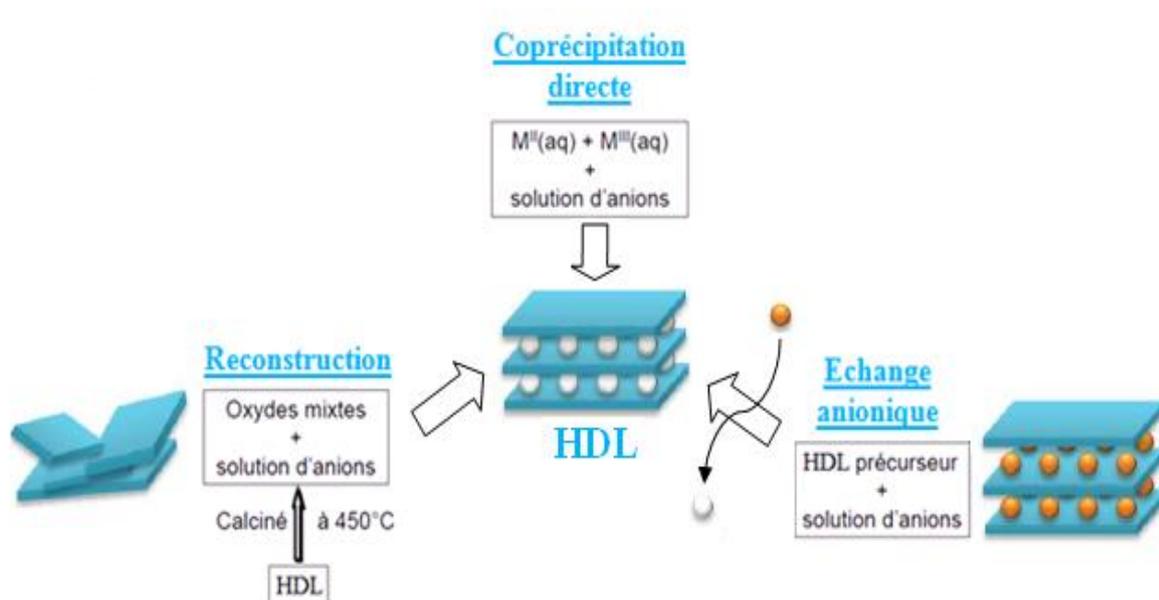


Figure 10 : Méthodes usuelles de synthèse des HDLs.

#### 1.6.5.1. Coprécipitation

La coprécipitation directe est la méthode la plus utilisée pour préparer un HDL. Elle consiste à précipiter simultanément des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante. Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [62].

#### 1.6.5.2. Échange anionique

L'échange anionique est un mécanisme topotactique dans lequel l'anion initialement présent dans la structure est échangé par un autre anion compétiteur. Cette méthode trouve tout son intérêt lorsque les techniques de coprécipitation ne sont pas applicables, par exemple lorsque l'anion et le métal forment un précipité plus stable que la phase hydroxalcite. D'un point de vue thermodynamique, la réaction d'échange dépend principalement des interactions électrostatiques entre le feuillet positif et l'anion intercalé mais également de l'énergie libre impliquée lors du changement de l'état d'hydratation du matériau. Ainsi, une augmentation de la température favorise le processus d'échange [63].

### I.6.5.3. Reconstruction

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des HDLs dénommée « effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase hydrotalcite (à une température n'excédant pas 450°C), l'eau en interfeuille, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé en interfeuille doit être volatil, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais les nitrates peuvent être également utilisés, ou encore des anions organiques. La mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire [64-65]. Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé.

## I.7. Désactivation du catalyseur

La désactivation peut se produire par un certain nombre de différents mécanismes, à la fois chimiques et physiques. Ceux-ci sont généralement divisés en quatre classes : l'empoisonnement, la cokéfaction, le frittage et la transformation de phase.

La figure 11 montre une représentation schématique des phénomènes de désactivation à l'intérieur d'une particule de catalyseur.

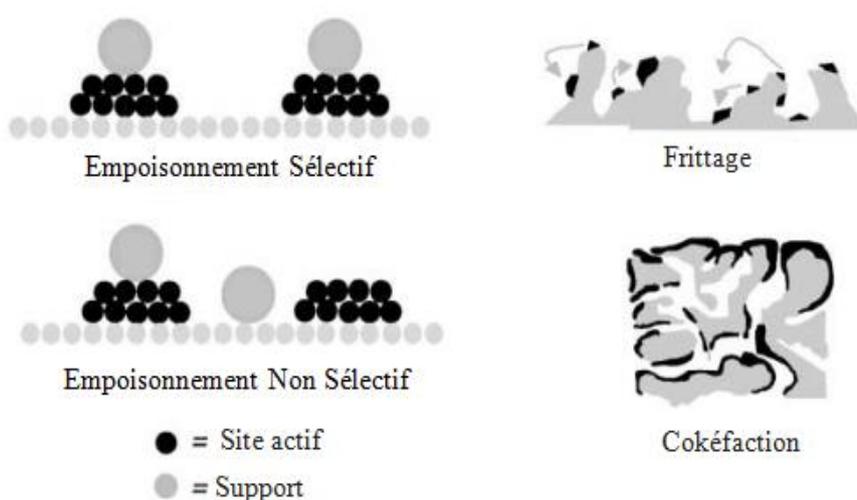


Figure 11 : Représentation schématique des phénomènes de désactivation à l'intérieur d'une particule de catalyseur.

### ***1.7.1. Empoisonnement***

L'empoisonnement est la perte de l'activité en raison de la forte chimisorption des impuretés du flux sur les sites actifs. Un poison peut agir simplement en bloquant un site actif (effet géométrique), ou peut modifier la capacité d'adsorption d'autres espèces essentiellement par un effet électronique. Les poisons peuvent aussi modifier la nature chimique des sites actifs ou entraîner la formation de nouveaux composés (reconstruction) de sorte que la performance du catalyseur soit définitivement modifiée.

Les poisons peuvent être classés en « sélectif » ou « non sélectif ». Dans ce dernier cas, les sites en surface du catalyseur sont uniformes pour le poison, et en conséquence la chimisorption du poison se produit d'une manière uniforme. Par conséquent, l'activité de la surface est une fonction de la quantité de poison chimisorbé. D'autre part, dans le cas d'empoisonnement « sélectif », il existe une certaine distribution sur les sites actifs et en conséquence les plus forts sites actifs seront empoisonnés. Cela peut conduire à diverses relations entre l'activité du catalyseur et la quantité de poisons chimisorbés [66].

### ***1.7.2. Cokéfaction***

Pour les réactions catalytiques impliquant des hydrocarbures, des réactions secondaires peuvent se produire sur la surface du catalyseur conduisant à la formation de résidus carbonés (généralement appelé coke ou carbone) qui ont tendance à couvrir physiquement la phase active. Les dépôts de carbone peuvent atteindre les 15% ou même 20% (en masse) du catalyseur et, par conséquent, ils peuvent désactiver le catalyseur soit en couvrant les sites actifs soit par blocage des pores [67].

### ***1.7.3. Frittage***

Le frittage est un processus qui correspond à la perte de la surface active suite à une modification structurale du catalyseur. Il est la conséquence d'une hausse de la mobilité des atomes ou des particules avec les conditions de températures. Ce phénomène peut être facilement appréhendé, dans le cas des catalyseurs métalliques, en considérant que le relief du support n'est pas parfaitement lisse mais est constitué de "vallées" et de "sommets". Les positions en "vallée" étant plus stables que celles en "sommets", les atomes localisés sur les secondes positions auront tendance à migrer vers les premières [68].

#### ***1.7.4. Transformation de phases***

La transformation de phase est un processus de désactivation qui peut être considéré comme une forme extrême de frittage se produisant à des températures plus élevées et qui conduit à la transformation de la phase cristalline en une autre.

Dans le cas des métaux supportés on peut observer l'incorporation du métal dans le support alors que dans le cas des catalyseurs d'oxydes de métaux on aura une transformation d'une phase cristalline à une autre [67].

### **1.8. Conclusion**

Les Composés Organiques Volatils (COVs) sont les principaux polluants atmosphériques, dont les émissions deviennent de plus en plus préoccupantes et réglementées. Dans le but d'éliminer ces polluants dans l'air, plusieurs technologies de post-traitement ont été étudiées. Parmi les différentes solutions envisagées, le reformage catalytique des COVs semble être le plus prometteur vu qu'il produit principalement l'hydrogène. L'hydrogène produit par ces réactions peut jouer un rôle prépondérant dans l'approvisionnement en 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. Ces techniques de reformage feront l'objet de ce travail de thèse. Parmi les COVs, le toluène est choisi puisqu'il est présent dans de nombreuses émissions industrielles et automobiles. Les réactions de reformage du toluène sont favorisées à température élevée et accompagnées par de nombreuses réactions secondaires. Ainsi, des matériaux catalytiques, peu onéreux, actifs afin de diminuer la consommation d'énergie nécessaire au processus, et favorisant la sélectivité envers les réactions de reformage sont recherchés. La sélection d'un support efficace est d'une importance particulière. Le choix est orienté vers les hydrotalcites. La calcination de ces matériaux à des températures supérieures à 300°C conduit à des oxydes mixtes de métaux de type spinelle ayant des propriétés intéressantes en catalyse hétérogène. En effet, concernant la phase active, le nickel présente les meilleures activités pour les réactions de reformage. Les avantages économiques du nickel continuent à favoriser son utilisation. Étant particulièrement sensibles aux problèmes de dépôt de carbone, il a été démontré également que l'ajout de promoteur tel que le cérium ou le lanthane améliore l'activité catalytique de ces solides vis-à-vis de l'oxydation de carbone, et présente une bonne activité dans le reformage. Ainsi, l'utilisation de ce catalyseur dans les réactions de reformage du toluène pourrait permettre de limiter la formation de carbone.

## Références :

- [1] Observatoire régional de santé (Ile-de-France), D. Grange, S. Host et I. Grémy, Les composés organiques volatils, COV: état des lieux : définition, sources d'émissions, exposition, effets sur la santé : décembre 2007. Paris: Observatoire régional de santé d'Île-de-France, 2008.
- [2] T. SALAME, « Sources d'émission du carbone organique gazeux à beyrouth », 2014.
- [3] P. LE CLOIREC, « COV (composés organiques volatils) », Tech. Ing., oct. 2004.
- [4] S. ADJIMI, « Contribution à l'élaboration d'un papier photocatalytique. Application à la réduction des Composés Organiques Volatils », UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, 2012.
- [5] L. S. Serveau, « Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France - Séries sectorielles et analyses étendues - Format SECTEN. » Rapp. Tech. CITEPA, 2015.
- [6] A. Waked, C. Afif et C. Seigneur, « An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon », Atmos. Environ., vol. 50, p. 88-96, avr. 2012.
- [7] JM. Brignon, « Données technico-économiques sur les substances chimiques en France (EPER – INERIS). » mars-2006.
- [8] N. PALMADE-LE DANTEC et A. PICOT, « La prévention du risque : le remplacement des solvants les plus toxiques par des solvants moins toxiques. » 2010.
- [9] Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer et G. Brem, « Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes », Ind. Eng. Chem. Res., vol. 43, n° 22, p. 6911-6919, oct. 2004.
- [10] I. Zamboni, C. Courson et A. Kiennemann, « Fe-Ca interactions in Fe-based/CaO catalyst/sorbent for CO<sub>2</sub> sorption and hydrogen production from toluene steam reforming », Appl. Catal. B Environ., vol. 203, p. 154-165, avr. 2017.

- [11] J. Xu, L. Wang et X. Cao, « Polymer supported graphene–CdS composite catalyst with enhanced photocatalytic hydrogen production from water splitting under visible light », *Chem. Eng. J.*, vol. 283, p. 816-825, janv. 2016.
- [12] K. Mazloomi et C. Gomes, « Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, n° 5, p. 3024-3033, juin 2012.
- [13] M. Momirlan et T. N. Veziroglu, « The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 30, n° 7, p. 795-802, juill. 2005.
- [14] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King et Y. Wang, « An overview of hydrogen production technologies », *Catal. Today*, vol. 139, n° 4, p. 244-260, janv. 2009.
- [15] R. M. Navarro, M. A. Peña et J. L. G. Fierro, « Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass », *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 10, p. 3952-3991, oct. 2007.
- [16] D. J. Wilhelm, D. R. Simbeck, A. D. Karp et R. L. Dickenson, « Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook », *Fuel Process. Technol.*, vol. 71, n° 1-3, p. 139-148, juin 2001.
- [17] B. Christian Enger, R. Lødeng et A. Holmen, « A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 346, n° 1-2, p. 1-27, août 2008.
- [18] F. Aupretre, C. Descorme et D. Duprez, « Le vaporeformage catalytique : application à la production embarquée d'hydrogène à partir d'hydrocarbures ou d'alcools », *Ann. Chim. Sci. Matér.*, vol. 26, n° 4, p. 93-106, juill. 2001.
- [19] D. ŚWIERCZYŃSKI, « Elaboration et développement d'un catalyseur Ni/Olivine pour la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse en lit fluidisé », UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG, 2004.

- [20] A. Sarvaramini et F. Larachi, « Catalytic oxygenless steam cracking of syngas-containing benzene model tar compound over natural Fe-bearing silicate minerals », *Fuel*, vol. 97, p. 741-750, juill. 2012.
- [21] D. Swierczynski, C. Courson et A. Kiennemann, « Study of steam reforming of toluene used as model compound of tar produced by biomass gasification », *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 47, n° 3, p. 508-513, mars 2008.
- [22] D. Świerczyński, S. Libs, C. Courson et A. Kiennemann, « Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as a model compound », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 74, n° 3-4, p. 211-222, juill. 2007.
- [23] R. Zhang, H. Wang et X. Hou, « Catalytic reforming of toluene as tar model compound: Effect of Ce and Ce-Mg promoter using Ni/olivine catalyst », *Chemosphere*, vol. 97, p. 40-46, févr. 2014.
- [24] M. Virginie, C. Courson et A. Kiennemann, « Toluene steam reforming as tar model molecule produced during biomass gasification with an iron/olivine catalyst », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 13, n° 10, p. 1319-1325, oct. 2010.
- [25] Y. Sekine, D. Mukai, Y. Murai, S. Tochiya, Y. Izutsu, K. Sekiguchi, N. Hosomura, H. Arai, E. Kikuchi et Y. Sugiura, « Steam reforming of toluene over perovskite-supported Ni catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 451, p. 160-167, janv. 2013.
- [26] D. Mukai, S. Tochiya, Y. Murai, M. Imori, Y. Sugiura et Y. Sekine, « Structure and activity of Ni/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>AlO<sub>3-δ</sub> catalyst for hydrogen production by steam reforming of toluene », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 464-465, p. 78-86, août 2013.
- [27] D. Mukai, Y. Murai, T. Higo, S. Ogo, Y. Sugiura et Y. Sekine, « Effect of Pt addition to Ni/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>AlO<sub>3-δ</sub> catalyst on steam reforming of toluene for hydrogen production », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 471, p. 157-164, févr. 2014.

- [28] U. Oemar, P. S. Ang, K. Hidajat et S. Kawi, « Promotional effect of Fe on perovskite  $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  catalyst for hydrogen production via steam reforming of toluene », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 14, p. 5525-5534, mai 2013.
- [29] U. Oemar, M. L. Ang, W. F. Hee, K. Hidajat et S. Kawi, « Perovskite  $\text{La}_x\text{M}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  catalyst for steam reforming of toluene: Crucial role of alkaline earth metal at low steam condition », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 148-149, p. 231-242, avr. 2014.
- [30] J. Ashok, Y. Kathiraser, M. L. Ang et S. Kawi, « Bi-functional hydrotalcite-derived  $\text{NiO-CaO-Al}_2\text{O}_3$  catalysts for steam reforming of biomass and/or tar model compound at low steam-to-carbon conditions », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 172-173, p. 116-128, août 2015.
- [31] S. Bona, P. Guillén, J. G. Alcalde, L. García et R. Bilbao, « Toluene steam reforming using coprecipitated Ni/Al catalysts modified with lanthanum or cobalt », *Chem. Eng. J.*, vol. 137, n° 3, p. 587-597, avr. 2008.
- [32] M. J. Pérez Zurita, M. Bartolini, T. Righi, G. Vitale et P. Pereira Almaso, « Hydrotalcite type materials as catalyst precursors for the Catalytic Steam Cracking of toluene », *Fuel*, vol. 154, p. 71-79, août 2015.
- [33] F. M. Josuinkas, C. P. B. Quitete, N. F. P. Ribeiro et M. M. V. M. Souza, « Steam reforming of model gasification tar compounds over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors », *Fuel Process. Technol.*, vol. 121, p. 76-82, mai 2014.
- [34] J. Ashok et S. Kawi, « Steam reforming of toluene as a biomass tar model compound over  $\text{CeO}_2$  promoted Ni/CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalytic systems », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 32, p. 13938-13949, oct. 2013.
- [35] D. H. Heo, R. Lee, J. H. Hwang et J. M. Sohn, « The effect of addition of Ca, K and Mn over Ni-based catalyst on steam reforming of toluene as model tar compound », *Catal. Today*, vol. 265, p. 95-102, mai 2016.

- [36] M. Kong, J. Fei, S. Wang, W. Lu et X. Zheng, « Influence of supports on catalytic behavior of nickel catalysts in carbon dioxide reforming of toluene as a model compound of tar from biomass gasification », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 2, p. 2004-2008, janv. 2011.
- [37] M. Kong, Q. Yang, J. Fei et X. Zheng, « Experimental study of Ni/MgO catalyst in carbon dioxide reforming of toluene, a model compound of tar from biomass gasification », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, n° 18, p. 13355-13364, sept. 2012.
- [38] M. Kong, Q. Yang, W. Lu, Z. Fan, J. Fei, X. Zheng et T. D. Wheelock, « Effect of Calcination Temperature on Characteristics and Performance of Ni/MgO Catalyst for CO<sub>2</sub> Reforming of Toluene », *Chin. J. Catal.*, vol. 33, n° 9-10, p. 1508-1516, sept. 2012.
- [39] X. Bao, M. Kong, W. Lu, J. Fei et X. Zheng, « Performance of Co/MgO catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of toluene as a model compound of tar derived from biomass gasification », *J. Energy Chem.*, vol. 23, n° 6, p. 795-800, nov. 2014.
- [40] T. Chen, H. Liu, P. Shi, D. Chen, L. Song, H. He et R. L. Frost, « CO<sub>2</sub> reforming of toluene as model compound of biomass tar on Ni/Palygorskite », *Fuel*, vol. 107, p. 699-705, mai 2013.
- [41] M.-S. Fan, A. Z. Abdullah et S. Bhatia, « Hydrogen production from carbon dioxide reforming of methane over Ni-Co/MgO-ZrO<sub>2</sub> catalyst: Process optimization », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, n° 8, p. 4875-4886, avr. 2011.
- [42] A. Serrano-Lotina, A. J. Martin, M. A. Folgado et L. Daza, « Dry reforming of methane to syngas over La-promoted hydrotalcite clay-derived catalysts », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, n° 17, p. 12342-12350, sept. 2012.
- [43] X. Yu, N. Wang, W. Chu et M. Liu, « Carbon dioxide reforming of methane for syngas production over La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcites », *Chem. Eng. J.*, vol. 209, p. 623-632, oct. 2012.

- [44] A. F. Lucrédio, J. M. Assaf et E. M. Assaf, « Reforming of a model sulfur-free biogas on Ni catalysts supported on Mg(Al)O derived from hydrotalcite precursors: Effect of La and Rh addition », *Biomass Bioenergy*, vol. 60, p. 8-17, janv. 2014.
- [45] E. Angelescu, O. D. Pavel, M. Che, R. Bîrjega et G. Constantin, « Cyanoethylation of ethanol on Mg–Al hydrotalcites promoted by  $Y^{3+}$  and  $La^{3+}$  », *Catal. Commun.*, vol. 5, n° 10, p. 647-651, oct. 2004.
- [46] D. L. Trimm, « Catalysts for the control of coking during steam reforming », *Catal. Today*, vol. 49, n° 1-3, p. 3-10, févr. 1999.
- [47] L. Znak, K. Stołeczki et J. Zieliński, « The effect of cerium, lanthanum and zirconium on nickel/alumina catalysts for the hydrogenation of carbon oxides », *Catal. Today*, vol. 101, n° 2, p. 65-71, mars 2005.
- [48] C. E. Daza, J. Gallego, F. Mondragón, S. Moreno et R. Molina, « High stability of Ce-promoted Ni/Mg–Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane », *Fuel*, vol. 89, n° 3, p. 592-603, mars 2010.
- [49] C. E. Daza, J. Gallego, J. A. Moreno, F. Mondragón, S. Moreno et R. Molina, « CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides », *Catal. Today*, vol. 133-135, p. 357-366, avr. 2008.
- [50] A. Serrano-Lotina, L. Rodríguez, G. Muñoz et L. Daza, « Biogas reforming on La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 9, p. 4404-4410, mai 2011.
- [51] A. Serrano-Lotina, L. Rodríguez, G. Muñoz, A. J. Martín, M. A. Folgado et L. Daza, « Biogas reforming over La-NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like structure: Influence of calcination temperature », *Catal. Commun.*, vol. 12, n° 11, p. 961-967, juin 2011.

- [52] M. M. Yung, W. S. Jablonski et K. A. Magrini-Bair, « Review of Catalytic Conditioning of Biomass-Derived Syngas », *Energy Fuels*, vol. 23, n° 4, p. 1874-1887, avr. 2009.
- [53] F. Bimbela, D. Chen, J. Ruiz, L. García et J. Arauzo, « Ni/Al coprecipitated catalysts modified with magnesium and copper for the catalytic steam reforming of model compounds from biomass pyrolysis liquids », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 119-120, p. 1-12, mai 2012.
- [54] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, « Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications », *Catal. Today*, vol. 11, n° 2, p. 173-301, 1991.
- [55] C. C. Arruda, P. H. L. Cardoso, I. M. M. Dias et R. Salomão, « Hydrotalcite ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ): A potentially useful raw material for refractories », *INTERCERAM*, vol. 62, n° 3, p. 187-191, 2013.
- [56] C. VAYSSE, « Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés », Université BORDEAUX I, 2001.
- [57] V. Rives, « Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 75, n° 1-3, p. 19-25, avr. 2002.
- [58] C. Forano, U. Costantino, V. Prévot et C. T. Gueho, « Chapter 14.1 - Layered Double Hydroxides (LDH) », in *Developments in Clay Science*, vol. 5, F. B. and G. Lagaly, Éd. Elsevier, 2013, p. 745-782.
- [59] A. Gil, S. A. Korili, R. Trujillano et M. A. Vicente, *Pillared Clays and Related Catalysts*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [60] D. P. Debecker, E. M. Gaigneaux et G. Busca, « Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis », *Chem. – Eur. J.*, vol. 15, n° 16, p. 3920-3935, avr. 2009.

- [61] K. Takehira, « Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts – Rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application – », *Appl. Clay Sci.*, vol. 136, p. 112-141, févr. 2017.
- [62] A. D. Roy, « Lamellar Double Hydroxides », *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 311, n° 1, p. 173-193, mars 1998.
- [63] S. V. Prasanna et P. V. Kamath, « Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides: Interplay between Coulombic and H-Bonding Interactions », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, n° 13, p. 6315-6320, juill. 2009.
- [64] K. Klemkaite, I. Prosycevas, R. Taraskevicius, A. Khinsky et A. Kareiva, « Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures », *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 9, n° 2, p. 275-282, févr. 2011.
- [65] G. Mascolo et M. C. Mascolo, « On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the “memory effect” », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 214, p. 246-248, sept. 2015.
- [66] C. H. Bartholomew, « Mechanisms of catalyst deactivation », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 212, n° 1-2, p. 17-60, avr. 2001.
- [67] P. Forzatti et L. Lietti, « Catalyst deactivation », *Catal. Today*, vol. 52, n° 2-3, p. 165-181, sept. 1999.
- [68] J. A. Moulijn, A. E. van Diepen et F. Kapteijn, « Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? », *Appl. Catal. A. Gen.*, vol. 212, n° 1-2, p. 3-16, avr. 2001.

---

## **Chapitre II: Synthèse et caractérisations des solides**

---

Dans ce chapitre, la synthèse des catalyseurs par voie hydrotalcite est abordée, une brève introduction à certaines méthodes de caractérisation et les résultats des caractérisations physico-chimiques effectuées sur ces catalyseurs avant et après décomposition thermique sont présentés.

## II.1. Synthèse des solides par voie hydrotalcite

Il existe plusieurs méthodes de préparation des hydrotalcites. Les solides sont préparés en utilisant la méthode de coprécipitation à pH constant. Ce mode de synthèse permet de combiner plusieurs métaux, au sein d'une même phase homogène [1].

Les échantillons ont été synthétisés en précipitant une solution aqueuse contenant les quantités appropriées de nitrate de nickel (II)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, pureté 97%), de nitrate de magnésium (II)  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, pureté 98%), de nitrate d'aluminium (III)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, pureté 99,995%), de nitrate de cérium (III)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Acros-Organics, pureté 99,5%) et de nitrate de lanthane (III)  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Acros-Organics, pureté 99,995%), par une solution de soude NaOH (PANREAC, pureté 98%) et de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ACROS, pureté 99,5%). La solution de nitrates est ajoutée goutte à goutte à 200 mL d'eau déminéralisée dont le pH est ajusté, à l'aide de la solution de 2M NaOH/1M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , entre 9,5 et 10. Puis le mélange est placé à l'étuve à 60°C pendant 18 heures afin de cristalliser lentement la phase hydrotalcite [2]. Le précipité ainsi obtenu est ensuite filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée chaude (60°C) pour éliminer les ions sodium et les nitrates. Le solide est ensuite séché dans une étuve à 60°C pendant 48 heures. L'échantillon est broyé dans un mortier en porcelaine pour finalement obtenir une poudre fine, blanche pour les échantillons ne contenant pas de nickel et verte pour les autres échantillons.

Trois séries de catalyseurs ont été synthétisées et nommées :

- $\text{Ni}_6\text{Al}_2$  HT
- $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  HT
- $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  HT
- $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$  HT
- $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  HT
- $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  HT
- $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  HT
- $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  HT
- $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  HT
- $\text{Mg}_6\text{Al}_2$  HT
- $\text{Mg}_6\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  HT
- $\text{Mg}_6\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  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 4h à 800°C, sous un flux d'air sec avec une vitesse de montée en température de 1°C.min<sup>-1</sup>. Le choix du palier de calcination à 800°C a été décidé par rapport aux résultats de l'analyse thermique révélant qu'à cette température le solide de type hydrotalcite est totalement décomposé en oxydes stables. De plus, vu que dans les tests catalytiques une température de 800°C est atteinte, une stabilisation thermique préalable du solide utilisé comme catalyseur est nécessaire à cette température-là.

Les solides calcinés à 800°C sont nommés :

- Ni<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>
- Ni<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>
- Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>
- Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>
- Ni<sub>6</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>
- Ni<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>
- Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>
- Mg<sub>6</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>
- Ni<sub>6</sub>Al<sub>1,8</sub>La<sub>0,2</sub>
- Ni<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>1,8</sub>La<sub>0,2</sub>
- Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>La<sub>0,2</sub>
- Mg<sub>6</sub>Al<sub>1,8</sub>La<sub>0,2</sub>

## II.2. Caractérisations physico-chimiques des échantillons

Afin de comprendre et développer les catalyseurs, de nombreuses propriétés physiques et chimiques doivent être caractérisées pour obtenir une meilleure compréhension des fonctions catalytiques. La spectroscopie, la diffraction et d'autres méthodes basées sur l'adsorption et la désorption sont les techniques de caractérisations habituelles des matériaux. Elles donnent des informations sur la cristallinité, la structure de la surface, la nature des sites actifs, la taille des cristallites, la basicité et d'autres caractéristiques.

En outre, la façon dont l'activité et la sélectivité changent avec les propriétés du catalyseur est l'un des objectifs majeurs de la recherche en catalyse et elle permet d'établir une relation entre les propriétés physico-chimiques et l'activité du catalyseur.

Les échantillons sont caractérisés par diverses méthodes physico-chimiques telles que l'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX), l'analyse thermique (ATD/ATG), la spectroscopie infrarouge (IRTF), l'étude par porosimétrie, la réduction en température programmée (RTP-H<sub>2</sub>) et la désorption en température programmée (DTP-CO<sub>2</sub>). Ces informations permettent de mieux comprendre les catalyseurs et contribuent à la conception de nouveaux catalyseurs ou l'amélioration des performances catalytiques.

La partie suivante donne une brève introduction de la théorie et le principe des diverses techniques de caractérisation utilisées pour l'étude. La procédure pour chaque technique expérimentale est également décrite dans cette partie ainsi que les résultats obtenus pour tous les catalyseurs synthétisés.

### II.2.1. Analyse de la structure hydrotalcite par Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est le procédé le plus ancien et le plus fréquemment utilisé pour la caractérisation des catalyseurs. Il permet d'étudier et de caractériser la structure cristalline des matériaux. C'est une méthode d'analyse non destructrice des solides, elle est utilisée pour identifier les phases cristallines du catalyseur, les paramètres de maille ainsi que la détermination de la taille des cristallites.

La théorie de la DRX implique une interaction entre les rayons X incidents monochromatiques (utilisant une source telle que Cu-K $\alpha$  ou Mo-K $\alpha$ ) et les atomes du réseau périodique. La figure 12 montre une représentation schématique de Diffraction des Rayons X dans un échantillon. Si les atomes de l'échantillon sont disposés dans une maille cristalline périodique avec une séparation  $d$ , le rayon diffusé va interférer de manière constructive uniquement dans les directions où la différence de marche «  $2d\sin(\theta)$  » est égale à un nombre entier correspondant à  $n$  fois la longueur d'onde  $\lambda$ . Dans ce cas, le faisceau incident provoque une tache de diffraction à un angle de  $2\theta$  dans le diagramme de diffraction observé. La relation est décrite par la loi de Bragg :

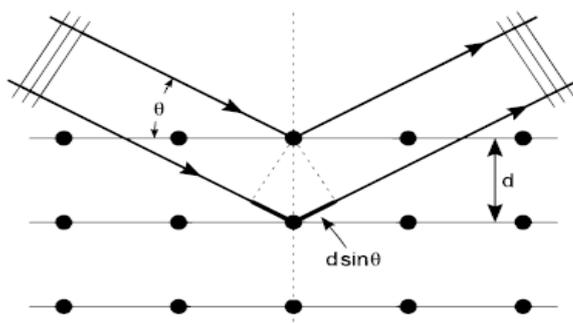
$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

$n$  : nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement (Å)

$d$  : distance interréticulaire (Å)

$\theta$  : angle de diffraction (°)



**Figure 12 : Schéma de Diffraction des Rayons X par une famille de plans réticulaires.**

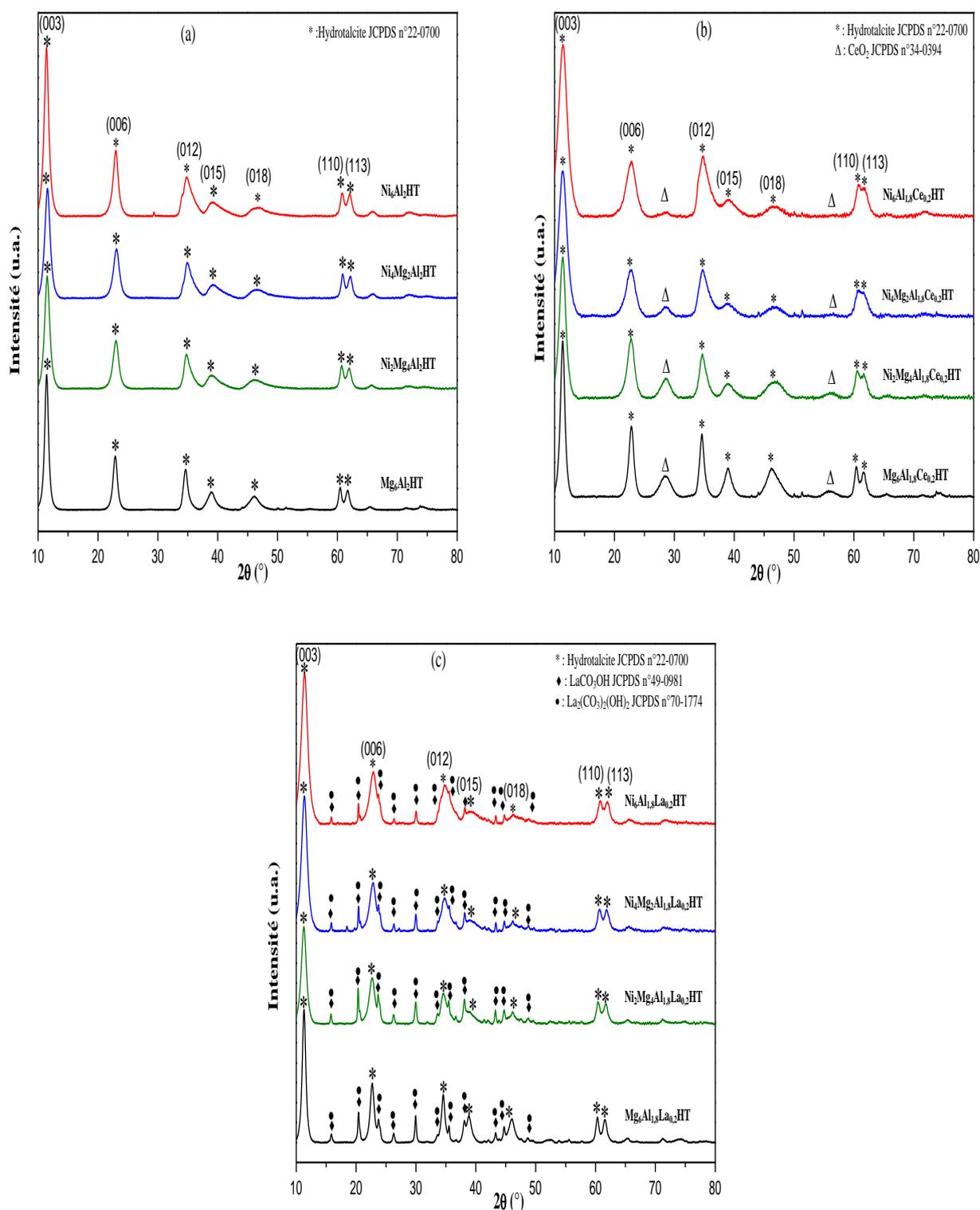
L'utilisation la plus importante des données de diffraction est l'identification des phases. Chaque poudre cristalline donne un motif de diffraction qui est la base de l'analyse qualitative par DRX.

Les phases cristallines des échantillons sont analysées en utilisant un diffractomètre BRÜKER AXS D8 Advance à température ambiante. Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode en cuivre émettant la radiation  $K\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ), d'un détecteur LynxEye, d'un goniomètre  $\theta/2\theta$  et d'un porte échantillon tournant (pour éviter les orientations préférentielles). Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire en  $2\theta$  allant de  $10^\circ$  à  $90^\circ$  avec un pas de mesure de  $0,02^\circ$  pour une durée d'intégration de 2 secondes.

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.

#### **II.2.1.1. Les échantillons séchés**

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons séchés sont présentés sur la figure 13. L'allure générale des diffractogrammes pour les trois séries d'échantillons est caractéristique de la phase hydrotalcite (fiche JCPDS n°22-0700) : des raies intenses, symétriques et étroites à de faibles valeurs de  $2\theta$  et des raies moins symétriques et moins intenses à des valeurs angulaires plus élevées [3]. 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 tous les solides séchés [4]. Il en est déduit que pour tous nos solides, 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 (tableau II),  $Ni^{2+}$  peut substituer  $Mg^{2+}$  dans le feuillet brucite sans causer de changement dans la structure cristalline [5]. De plus, les raies d'hydrotalcite deviennent plus larges lorsque la quantité de Ni augmente. Ceci est surtout prononcé pour le plan (006) vu que la taille des cristallites devient plus faible lorsque la teneur en nickel augmente (Tableau III).



**Figure 13 : Diffractogrammes de rayons X des solides séchés a)  $Ni_xMg_{6-x}Al_2HT$ , b)  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1.8}Ce_{0.2}HT$  et c)  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1.8}La_{0.2}HT$ .**

\* : Hydrotalcite JCPDS n°22-0700,  $\Delta$  :  $CeO_2$  JCPDS n°34-0394,

$\blacklozenge$  :  $LaCO_3OH$  JCPDS n°49-0981,  $\bullet$  :  $La_2(CO_3)_2(OH)_2$  JCPDS n°70-1774.

Les solides coprécipités contenant du cérium (Figure 13(b)) montrent des raies attribuées à l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  (fiche JCPDS n°34-0394) indiquant que le cérium n'est pas totalement inclus dans la structure hydrotalcite en raison de sa plus grande taille ionique. Dans les conditions de synthèse,  $\text{Ce}^{3+}$  est rapidement oxydé en  $\text{Ce}^{4+}$  en raison de l'oxygène dissous dans l'eau [6]. L'intensité des raies correspondantes à celle de  $\text{CeO}_2$  diminue avec l'augmentation de la teneur en nickel, ce qui suggère que la plus grande quantité d'espèces de cérium est introduite dans l'échantillon avec une plus faible teneur en nickel. Daza et al. ont synthétisé des hydrotalcites Ni-Mg-Al-Ce et ont obtenu une structure similaire [6-7].

Le diffractogramme des échantillons séchés à base de lanthane (Figure 13(c)) met en évidence la présence de très faibles raies de diffraction correspondant à un mélange de  $\text{LaCO}_3\text{OH}$  (fiche JCPDS n°49-0981) et de  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  (fiche JCPDS n°70-1774). Le fort caractère anionique du lanthane c'est-à-dire sa faible électronégativité (1,1) favorise la formation d'espèces de carbonate et d'hydroxyde de lanthane lors de la coprécipitation, de plus son rayon ionique plus grand que celui de  $\text{Al}^{3+}$  a empêché une bonne intercalation de  $\text{La}^{3+}$  dans les feuillets des hydrotalcites [8].

En comparant les trois diffractogrammes, il est évident que les raies de la phase hydrotalcite de tous les catalyseurs contenant du cérium et du lanthane sont plus larges par rapport aux mêmes raies de la phase hydrotalcite des catalyseurs  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ . Ces raies de diffraction plus larges montrent une cristallisation plus faible de la phase hydrotalcite. Cette plus faible cristallisation peut être attribuée à diverses raisons. Comme mentionné précédemment, le caractère fortement anionique du lanthane conduit à la formation d'espèces de carbonate et d'hydroxyde de lanthane lors de l'étape de coprécipitation. La présence de ces espèces pourrait être une cause de la faible cristallisation [9]. Une autre raison réside dans la différence entre les rayons et les électronégativités des cations métalliques présents dans le catalyseur (Tableau II).

**Tableau II : Comparaison entre les rayons ioniques et les électronégativités des différents atomes.**

Cation	Rayon (nm)	Électronégativités des atomes
$\text{Al}^{3+}$	0,054	1,61
$\text{Mg}^{2+}$	0,072	1,31
$\text{Ni}^{2+}$	0,069	1,91
$\text{Ce}^{3+}$	0,101	1,12
$\text{La}^{3+}$	0,103	1,10

En raison des rayons ioniques relativement grands de  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{La}^{3+}$ , il est difficile pour ces ions de bien s'incorporer dans les couches brucites de l'hydrotalcite. Et cela conduit à une

déformation des couches en raison de leurs rayons. D'où l'explication de la plus faible cristallisation des catalyseurs contenant du cérium et du lanthane.

Les paramètres cristallographiques et les tailles de cristallites obtenus pour les échantillons séchés sont regroupés dans le tableau III. Les formules calculatoires utilisées sont détaillées en annexe (Annexe 1).

**Tableau III : Paramètres cristallographiques et tailles de cristallites des échantillons séchés.**

Echantillons	2 $\theta$ (°)	d <sub>003</sub> (Å)	c(Å)	2 $\theta$ (°)	d <sub>110</sub> (Å)	a(Å)	Tailles des cristallites (nm)
Ni <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> HT	11,635	7,599	22,797	60,040	1,517	3,034	7,9
Ni <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> HT	11,570	7,642	22,926	60,880	1,520	3,040	9,4
Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> HT	11,524	7,672	23,016	60,710	1,524	3,048	9,9
Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> HT	11,429	7,736	23,208	60,466	1,530	3,060	13,1
Ni <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> HT	11,385	7,766	23,298	60,718	1,524	3,048	5,1
Ni <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> HT	11,367	7,778	23,334	60,606	1,527	3,054	5,4
Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> HT	11,345	7,793	23,379	60,550	1,528	3,056	7,5
Mg <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> HT	11,350	7,794	23,382	60,393	1,532	3,064	11,1
Ni <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> HT	11,389	7,763	23,289	60,733	1,524	3,048	7,3
Ni <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> HT	11,358	7,784	23,352	60,661	1,525	3,050	8,2
Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> HT	11,271	7,844	23,532	60,416	1,531	3,062	9,7
Mg <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> HT	11,298	7,847	23,541	60,319	1,533	3,066	14

Les différences de valeurs du paramètre de maille « c » entre les différentes hydrotalcites peuvent être attribuées aux différences des forces coulombiennes attractives entre les couches brucites chargées positivement et les anions situés dans la région intercouche. Quand l'électronégativité des cations augmente, les interactions électrostatiques sont plus fortes réduisant ainsi la distance en interfeuillet. Il est à remarquer que, pour tous les échantillons séchés la valeur du paramètre « c » augmente quand la teneur en magnésium augmente. Ce phénomène est dû au fait que le magnésium est moins électronégatif que le nickel (tableau II) du coup l'attraction électrostatique va diminuer et donc la distance en interfeuillet va augmenter. La valeur du paramètre de maille « a » dépend principalement des rayons ioniques des cations en coordination octaédrique. De même, le paramètre « a » augmente quand la teneur en magnésium augmente puisque le rayon de Mg<sup>2+</sup> est supérieur à

celui de  $\text{Ni}^{2+}$  [10]. Gennequin et al. ont obtenu la même tendance des paramètres de maille pour des hydrotalcites Co–Mg–Al [11].

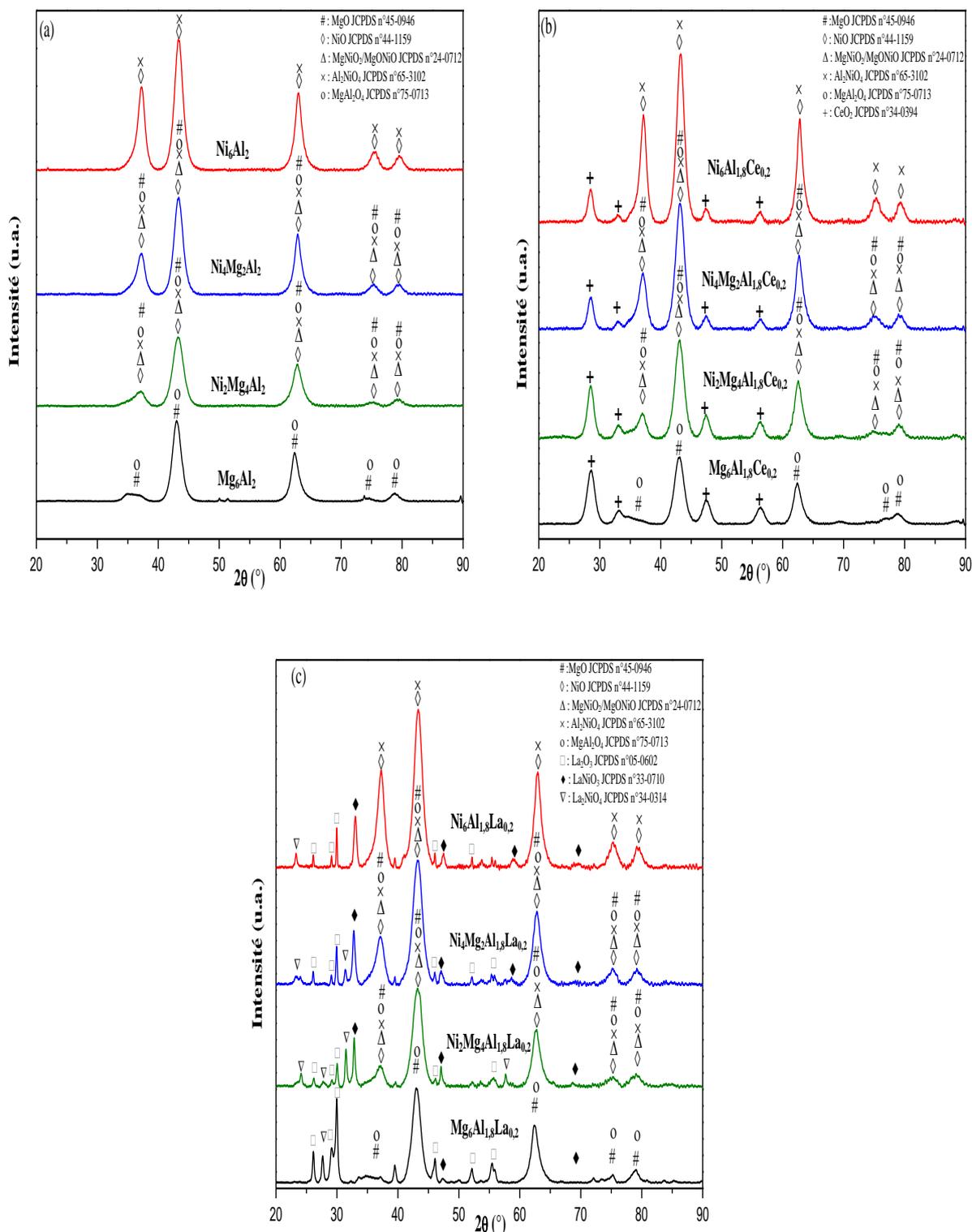
De plus, l'addition du cérium et du lanthane à la composition des catalyseurs, entraîne une augmentation des paramètres « a » et « c ». Les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{La}^{3+}$  possèdent des rayons ioniques relativement plus grands par rapport aux autres ions (tableau II). Ainsi, leurs additions augmentent la distance entre les ions métalliques, par conséquent le paramètre « a » augmente. D'autre part, leurs densités de charge sont plus faibles que celle de  $\text{Al}^{3+}$ , donc leur insertion conduit également à une diminution de la densité de charge des couches et cela à son tour conduit à une diminution des forces électrostatiques entre les feuillettes et les interfeuillettes expliquant ainsi l'augmentation du paramètre « c ». Pour un même rapport  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}=3$ , cette évolution des paramètres de maille « a » et « c » a déjà été observée par Macedo Neto et al. pour des hydrotalcites contenant de cérium [12] et par Zhang et al. pour des hydrotalcites Ni/Mg/Al/La [13].

La taille des cristallites a été calculée à partir de la raie la plus intense en utilisant la formule de Debye Scherrer (Annexe 1). Les résultats sont présentés dans le tableau III.

Les résultats montrent que la teneur en nickel ou en magnésium a une influence sur la taille des cristallites. On remarque que quand la quantité de nickel diminue, la taille des cristallites augmente. L'augmentation de la taille des cristallites est bien observée à cause d'une plus grande cristallinité comme le montrent les figures 13. Ce fait est probablement dû à la distorsion Jahn-Teller, dans laquelle la coordination octaédrique du métal nickel est déformée de telle sorte que les deux liaisons axiales sont soit plus courtes soit plus longues que les quatre autres liaisons ; cela peut avoir un effet gênant pour le processus de cristallisation [10]. De même, l'addition du cérium et du lanthane entraîne une diminution de la cristallinité et du coup, une diminution de la taille des cristallites.

### **II.2.1.2. Les échantillons calcinés**

Il est évident qu'après calcination à  $800^\circ\text{C}$  la structure hydrotalcite des solides est totalement détruite. Ceci est démontré par la disparition des différentes raies caractéristiques de la structure hydrotalcite (Figure 14) [14-16]. Ces nouvelles phases sont attribuées au mélange d'oxydes formés après calcination.



**Figure 14 : Diffractogrammes de rayons X des solides calcinés à 800°C a)  $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ , b)  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1.8}Ce_{0.2}$  et c)  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1.8}La_{0.2}$ .**

# : MgO JCPDS n°45-0946, ◊ : NiO JCPDS n°44-1159, Δ :  $MgNiO_2/MgONiO$  JCPDS n°24-0712, × :  $Al_2NiO_4$  JCPDS n°65-3102, o :  $MgAl_2O_4$  JCPDS n°75-0713, + :  $CeO_2$  JCPDS n°34-0394 □ :  $La_2O_3$  JCPDS n°05-0602, ◆ :  $LaNiO_3$  JCPDS n°33-0710 et ∇ :  $La_2NiO_4$  JCPDS n°34-0314.

Pour les trois séries d'échantillons calcinés les raies deviennent plus intenses et moins larges quand la teneur en nickel augmente, ce qui implique l'augmentation de la quantité de solution solide de Ni-Mg-O [4,14,17].

Pour les échantillons  $Mg_6Al_2$ ,  $Mg_6Al_{1,8}Ce_{0,2}$  et  $Mg_6Al_{1,8}La_{0,2}$  les phases MgO de type périclase et  $MgAl_2O_4$  sont identifiées alors que pour  $Ni_6Al_2$ ,  $Ni_6Al_{1,8}Ce_{0,2}$  et  $Ni_6Al_{1,8}La_{0,2}$ , il s'agit de NiO et  $Al_2NiO_4$ . Pour les autres solides, les raies sont indiscernables et peuvent être attribuées aux phases MgO (fiche JCPDS n°45-0946),  $MgNiO_2$  (fiche JCPDS n°24-0712),  $MgAl_2O_4$  (fiche JCPDS n°75-0713),  $Al_2NiO_4$  (fiche JCPDS n°65-3102) et NiO (fiche JCPDS n°44-1159).

Pour les échantillons  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1,8}Ce_{0,2}$ , on peut noter la présence des raies de diffraction correspondant à celles de  $CeO_2$  (fiche JCPDS n°34-0394) [18]. Comme pour les solides séchés, l'intensité des raies correspondant à la phase  $CeO_2$  diminue avec l'augmentation de la teneur en nickel, ce qui suggère que la plus grande quantité d'espèces de cérium est introduite dans l'échantillon avec une plus faible teneur en nickel.

Pour les solides calcinés  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1,8}La_{0,2}$ , les diffractogrammes présentent des raies de diffraction correspondantes à  $La_2O_3$  (fiche JCPDS n°05-0602) [18],  $LaNiO_3$  (fiche JCPDS n°33-0710) et  $La_2NiO_4$  (fiche JCPDS n°34-0314) [19].

Les paramètres de maille ainsi que la taille des cristallites n'ont pas pu être déterminés pour les échantillons calcinés puisque à chaque raie correspondent au moins deux phases rendant leurs attributions difficiles.

### ***II.2.2. Étude de la décomposition thermique des solides séchés par Analyses Thermiques (ATD/ATG)***

L'ATD/ATG est une technique d'analyse utilisée pour déterminer la stabilité thermique d'un matériau et la fraction des composants volatils. La mesure est effectuée normalement dans l'air ou dans une atmosphère inerte (telle que l'hélium, l'azote ou l'argon).

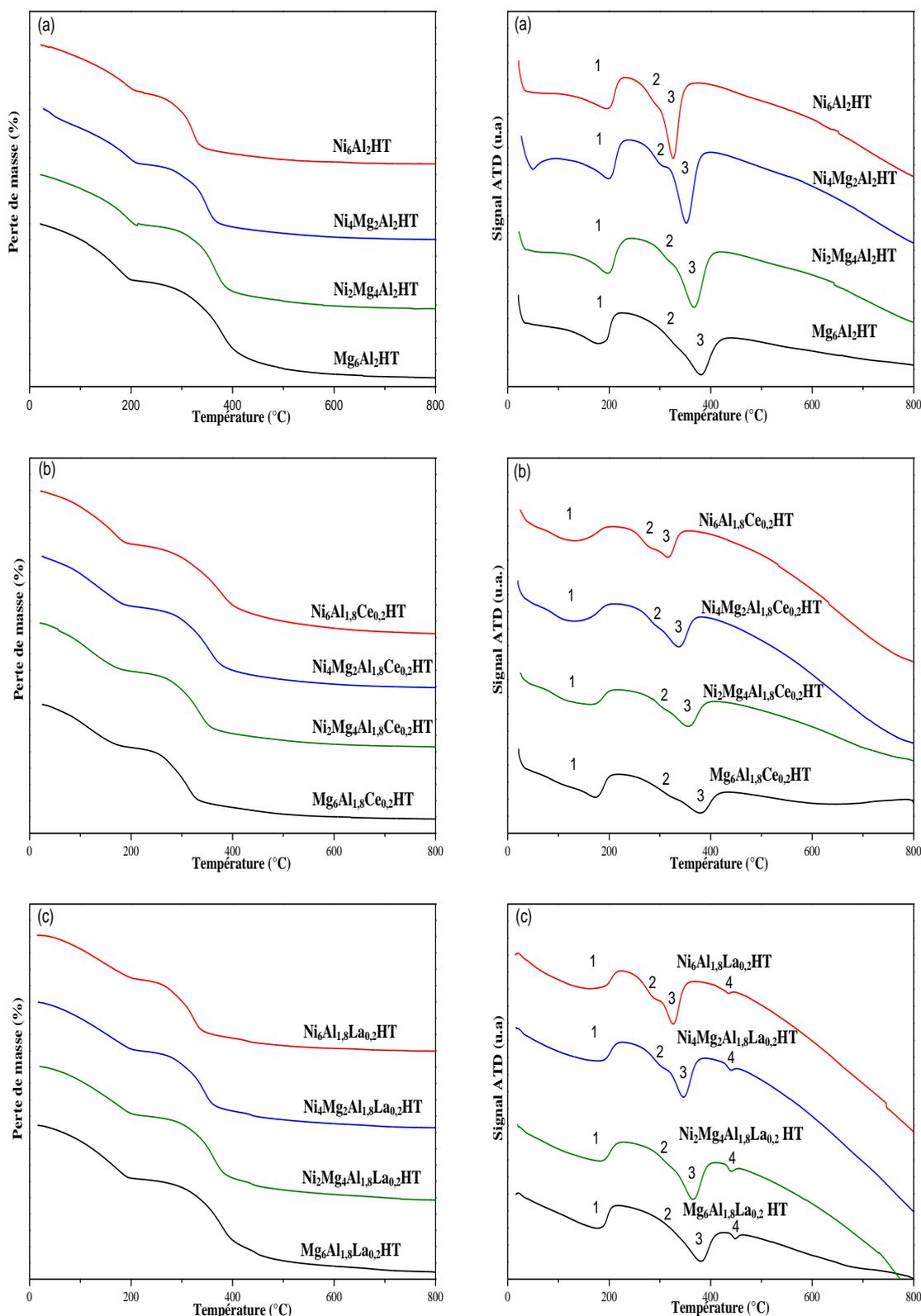
La méthode d'Analyse Thermique Gravimétrique (ATG) enregistre la variation de masse d'un échantillon quand il est soumis à un balayage de température sous une atmosphère contrôlée.

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) est une technique d'analyse thermique qui consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre un échantillon et une référence en fonction du temps ou de la température, quand ils sont soumis à un balayage de température dans une atmosphère contrôlée. La méthode ATD permet de détecter toute

transformation du matériau, fournissant ainsi une information sur les réactions exothermiques et endothermiques qui se déroulent au niveau de l'échantillon (les transitions de phase, la déshydratation, la décomposition ...).

Les expériences s'effectuent simultanément sur un appareil NETZSCH STA 409 de la température ambiante jusqu'à 800°C (montée en température de 5°C.min<sup>-1</sup>) sous un flux d'air sec de 75 mL.min<sup>-1</sup>. Pour chacune des analyses, la prise d'essai a été d'environ 10 mg. Le logiciel "NETZSCH PROTEUS ANALYSIS" permet de traiter les résultats obtenus.

La figure 15 représente les courbes ATG et ATD obtenues pour les échantillons séchés. En effet, à 500 °C les hydrotalcites sont totalement décomposées.



**Figure 15 : Courbes des analyses thermiques gravimétriques (ATG) et différentielles (ATD) sous flux d'air des solides séchés a)  $Ni_xMg_{6-x}Al_2HT$ , b)  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1.8}Ce_{0.2}HT$  et c)  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1.8}La_{0.2}HT$ .**

Les courbes ATD et ATG sont similaires pour tous les échantillons et ne diffèrent que par les températures auxquelles la perte de masse se produit. Les hydrotalcites subissent normalement deux processus de décomposition thermique chacun associé à une perte de masse. Ce comportement est généralement observé dans les profils de décomposition des hydroxydes doubles lamellaires pour se transformer en oxydes mixtes. La destruction de la structure hydrotalcite se déroule en deux étapes correspondant à deux pertes de masse:

- La première étape correspond à l'élimination de l'eau physisorbée et en interfeuille. Elle a lieu au-dessous de 200°C et elle est représentée par un pic endothermique en ATD (pic 1)
- La deuxième étape est associée à la déshydroxylation des couches et la décomposition des anions en intercouche. Elle se déroule entre 200 et 500°C et se compose en ATD d'un pic endothermique asymétrique (pic 3) avec un épaulement (pic 2) [20-21]. Les pertes de masse de ces deux pics sont chevauchées et ne peuvent pas être clairement distinguées que pour des rapports Mg/Al inférieurs à 3 [21].

De plus, on remarque la présence d'un quatrième pic endothermique (pic 4) pour les catalyseurs contenant du lanthane vers 450°C. Ce pic correspond à la décomposition des carbonates de lanthane et il est accompagné d'une très petite perte de masse [22]. La température et l'intensité du troisième pic diminuent lorsque la substitution de Mg par Ni est plus avancée. En effet la stabilité thermique des hydrotalcites dépend de la nature des cations présents dans la couche de type brucite. Elle diminue avec l'augmentation de la teneur en nickel dans l'échantillon. De ce fait,  $Mg_6Al_2$  HT,  $Mg_6Al_{1,8}Ce_{0,2}$  HT et  $Mg_6Al_{1,8}La_{0,2}$  HT sont les hydrotalcites les plus stables thermiquement alors que  $Ni_6Al_2$  HT,  $Ni_6Al_{1,8}Ce_{0,2}$  HT et  $Ni_6Al_{1,8}La_{0,2}$  HT sont les moins stables. Ce résultat peut être expliqué par la différence d'affinité entre les cations ( $Mg^{2+}$  ou  $Ni^{2+}$ ) pour les anions  $CO_3^{2-}$  présents en interfeuille. Le cation  $Mg^{2+}$  présente alors une plus grande affinité que  $Ni^{2+}$  pour les ions  $CO_3^{2-}$  [23]. González et al. ont obtenu le même effet du nickel sur des hydrotalcites Ni-Mg-Al [24].

La décomposition thermique des catalyseurs contenant du cérium et du lanthane s'effectue à une température plus basse que celle des échantillons  $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ HT. Ceci suggère que l'addition du cérium et du lanthane à la structure hydrotalcite diminue la stabilité thermique. Cela peut être expliqué par l'incorporation des ions  $Ce^{3+}$  et  $La^{3+}$  dans les feuillets ce qui peut conduire à une déformation de la structure octaédrique conduisant à des forces électrostatiques plus faibles entre les feuillets et les interfeuillets. Les hydrotalcites  $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ HT conduisent à une interaction coulombienne supérieure entre les couches et les

intercouches provoquant une contraction du paramètre de maille « c » [9,13,25]. Ceci est en accord avec l'augmentation du paramètre de maille « c » en DRX pour les échantillons contenant du cérium et du lanthane par rapport à ceux de  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$  (tableau III).

Une corrélation pourrait être établie entre les résultats de la DRX et l'ATD: l'ATD montre que les fortes teneurs en nickel donnent lieu à des hydrotalcites peu stables thermiquement et la DRX révèle une faible cristallinité des hydrotalcites dans les échantillons à forte teneur en nickel. Les hydrotalcites les moins stables thermiquement sont les moins cristallisées. Une hydrotalcite stable thermiquement présente une meilleure cristallisation.

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 du  $\text{CO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$ . La décomposition sous air des différents solides peut être décrite par les équations chimiques suivantes :

- $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow x\text{NiO} + (6-x)\text{MgO} + \text{CO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow x\text{NiO} + (6-x)\text{MgO} + \text{CO}_2 + 0,9\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,1\text{Ce}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow x\text{NiO} + (6-x)\text{MgO} + \text{CO}_2 + 0,9\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,1\text{La}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$

Le tableau présentant les pertes de masse observées lors des analyses thermogravimétriques et les pertes de masse attendues pour les différents solides est présenté en annexe 2.

Pour chaque famille de catalyseurs, il faut noter que les valeurs théoriques et expérimentales sont relativement proches. La faible différence s'explique par un degré d'hydratation de l'hydrotalcite différent. Les pertes de masse de tous les catalyseurs sont relativement similaires.

### ***II.2.3. Étude par Spectroscopie Infrarouge des solides***

L'étude spectroscopique par infrarouge donne l'information sur la présence de différents groupes, la structure, les liaisons d'hydrogène...

L'infrarouge par transformée de Fourier traite les vibrations des liaisons chimiques dans une molécule à différentes fréquences en fonction des éléments et du type de liaisons. Les fréquences d'absorption représentent les excitations de vibrations des liaisons chimiques et donc elles sont spécifiques au type de liaison et au groupe d'atomes impliqués dans la vibration.

Les vibrations induites par infrarouge des échantillons ont été enregistrées en utilisant un spectromètre BRUKER EQUINOX 55, équipé d'un détecteur DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate). La spectrométrie en mode transmission a été utilisée. Le faisceau infrarouge émis traverse l'échantillon d'où la nécessité d'utiliser un support transparent tel que le bromure de potassium (KBr). Quelques milligrammes de catalyseurs (2 mg) sont broyés en présence de KBr (198 mg) dans un mortier. Le mélange est ensuite pastillé sous pression de 10 tonnes pendant 5 minutes. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme d'infrarouge moyen ( $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) à température ambiante. Pour chaque spectre 64 scans ont été accumulés avec une résolution nominale de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Il est à noter qu'une bande dédoublée localisée vers  $2350\text{ cm}^{-1}$ , de largeur et d'intensité variable, apparaît sur la majorité de nos spectres. Elle est due au dioxyde de carbone provenant de l'atmosphère de la chambre infrarouge.

#### ***II.2.3.1. Les solides séchés***

Les spectres infrarouges pour les trois séries d'échantillons séchés (Figure 16) sont très similaires et confirment l'obtention du profil typique de l'hydrotalcite. Les principales caractéristiques proviennent des anions en interfeuille et des molécules d'eau.

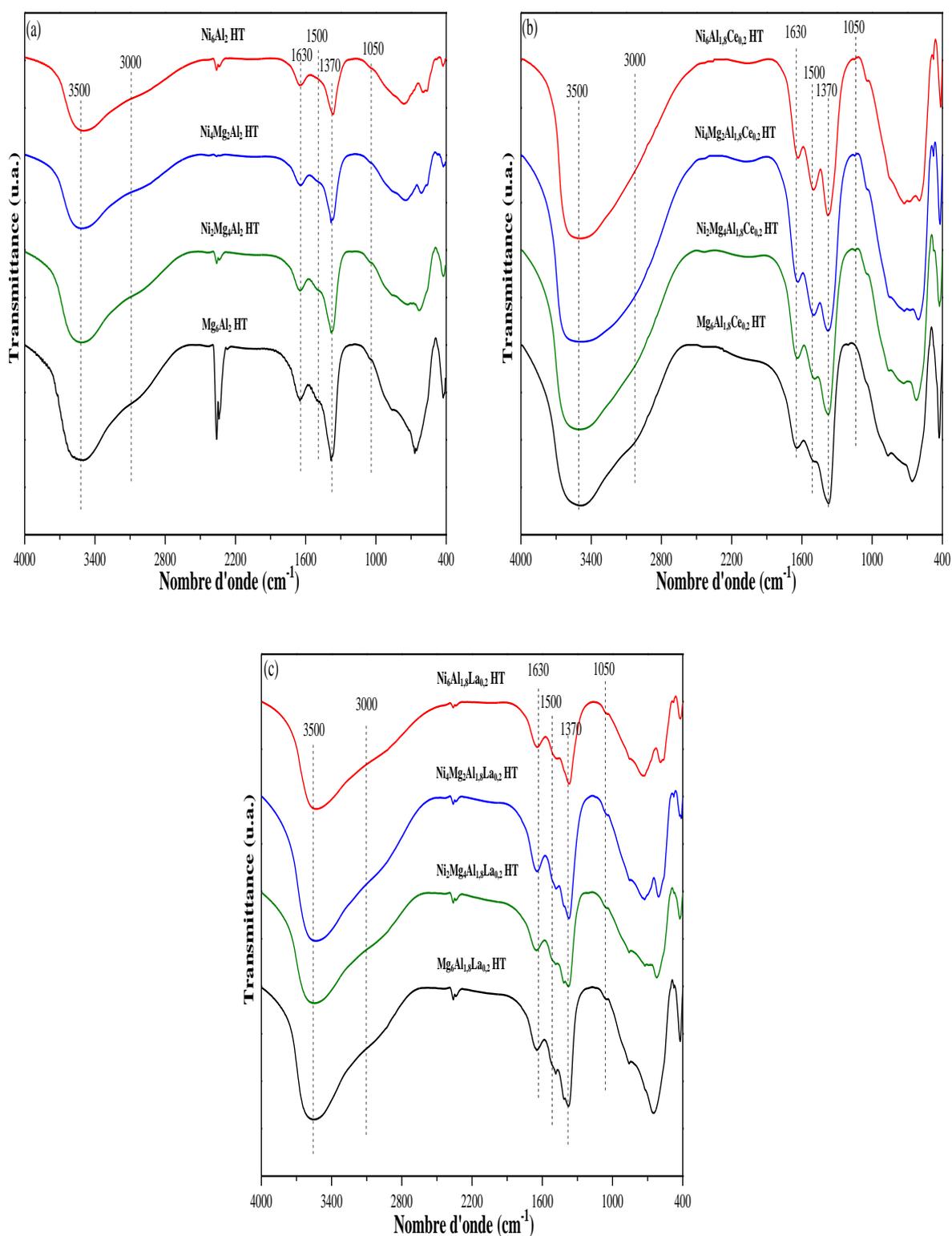


Figure 16 : Spectres Infrarouges des solides séchés a)  $Ni_xMg_{6-x}Al_2HT$ ,  
 b)  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1.8}Ce_{0.2}HT$  et c)  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1.8}La_{0.2}HT$

La bande intense et large à  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'étirement de la liaison O-H des groupes hydroxyles, présent à la fois dans les molécules d'eau physisorbée et dans les groupes hydroxydes présents en interfeuillet [21,26-29]. L'épaule à  $3000\text{ cm}^{-1}$  indique la présence d'un second type de vibration d'élongation probablement due aux liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les carbonates en interfeuillet [21,28-29]. Le mode de cisaillement de  $\text{H}_2\text{O}$  à  $1630\text{ cm}^{-1}$  met en évidence la présence de molécules d'eau en interfeuillet [21,26,28]. Les pics à  $1500$  et  $1370\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à l'absorption correspondant à l'étirement antisymétrique  $\nu_3$  des carbonates en interfeuillet. Bien que ce soit une seule vibration, elle se divise en deux groupes en raison d'un abaissement de la symétrie locale des anions carbonate dans l'interfeuillet, en raison de l'interaction électrostatique avec les couches positivement chargées, ou avec les molécules d'eau comme suggéré par l'épaule à  $3000\text{ cm}^{-1}$ . L'épaule à  $1050\text{ cm}^{-1}$  peut être dû au mode d'étirement symétrique  $\nu_1$  des  $\text{CO}_3^{2-}$  [29].

Il est important de noter que les bandes observées à un nombre d'ondes inférieur à  $800\text{ cm}^{-1}$  sont dues à des interactions M-O (M = Mg, Ni, Al, Ce ou La). Cependant, il est difficile de donner strictement une attribution pour chaque bande vu qu'il y a un chevauchement des bandes en raison de la présence de plusieurs métaux. Holgado et al. ont obtenu des observations similaires aux nôtres sur des catalyseurs à base de Ni-Mg-Al préparés par voie hydrotalcites [29]. De même Daza et al. pour des hydrotalcites Ni/Mg/Al/Ce [7] et Ma et al. sur des hydrotalcites Mg-Al contenant du lanthane [30].

L'étude par spectroscopie infrarouge a mis en évidence l'existence des liaisons chimiques des groupements fonctionnels dans la structure hydrotalcite confirmant ainsi les études DRX et celles de l'analyse thermique menées sur les mêmes séries d'échantillons.

### **II.2.3.2. Les solides calcinés**

Les spectres infrarouges des solides calcinés sont présentés sur la figure 17.

La destruction de la structure hydrotalcite caractérisée par l'élimination de l'eau et du  $\text{CO}_2$  est évidente en raison de plusieurs facteurs :

- diminution de la largeur et de l'intensité des bandes infrarouges pour : les groupements OH dans la région  $3500\text{ cm}^{-1}$ , l'eau à  $1630\text{ cm}^{-1}$ , les carbonates à  $1370\text{ cm}^{-1}$  [31].
- disparition de l'épaule due à l'interaction entre  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  à  $3000\text{ cm}^{-1}$ [28].

- des différences claires dans la région  $1000-400\text{ cm}^{-1}$  en raison de la transformation de la structure de couches en oxydes mixtes

Il est important de noter que l'eau et les carbonates sont toujours observés indiquant ainsi qu'il existe encore des carbonates et des molécules d'eau présentes dans la structure. Ceci peut être expliqué par le fait que les carbonates ne sont pas décomposés en totalité à la température de calcination ( $800^{\circ}\text{C}$ ) ou que le  $\text{CO}_2$  gazeux provenant de l'air ambiant s'est adsorbé sur les sites basiques des oxydes métalliques [31]. Les molécules d'eau peuvent aussi s'adsorber physiquement sur les oxydes métalliques ce qui explique la présence des bandes d'eau [32].

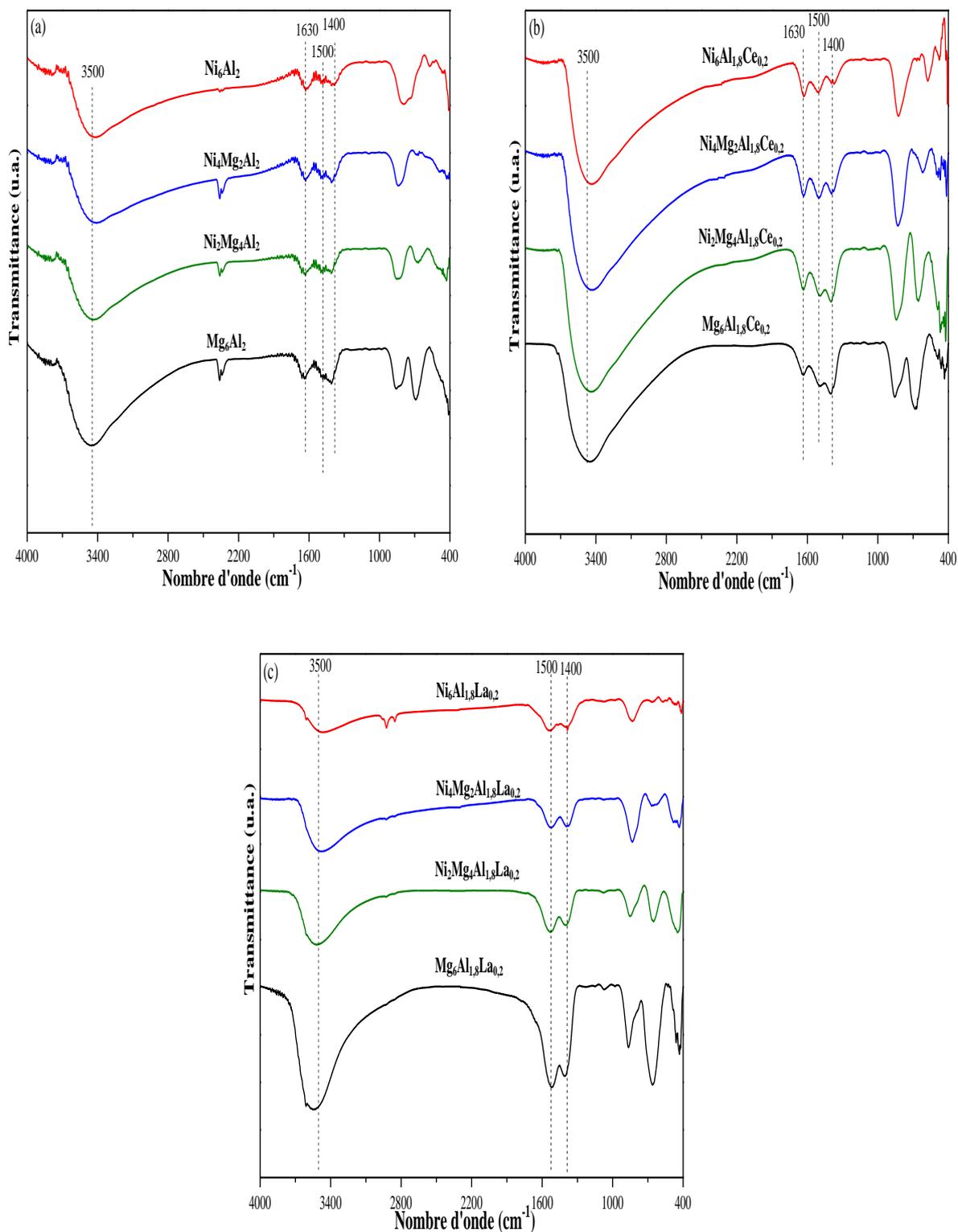


Figure 17 : Spectres Infrarouges des solides calcinés a)  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ , b)  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}$  et c)  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1.8}\text{La}_{0.2}$ .

Ainsi, la calcination conduit à une diminution des bandes d'absorption suite à la décomposition des hydrotalcites en oxydes mixtes ce qui est en accord avec les résultats obtenus en diffraction de rayons X et en analyses thermiques.

Toutes ces techniques ont confirmé la formation de la structure hydrotalcite suite à notre synthèse ainsi que la destruction de cette dernière et la formation des oxydes mixtes après traitement thermique des échantillons sous air.

#### ***II.2.4. Mesure de la surface spécifique par porosimétrie***

La détermination de la surface spécifique, le volume des pores, la taille des pores, la distribution de la taille des pores, la porosité et la forme des pores sont une exigence importante pour la caractérisation des catalyseurs.

L'aire de la surface rugueuse est appelée surface externe et celle de la surface des parois des pores est appelée surface interne. Ces propriétés sont le plus souvent déterminées en utilisant la méthode d'adsorption de gaz, appelé physisorption, ce qui donne une isotherme d'adsorption. L'isotherme d'adsorption est la relation entre la quantité du gaz, la pression et le rapport adsorbé à température constante. La première étape de l'interprétation d'une isotherme de physisorption est d'observer la forme de l'isotherme qui indique la nature qualitative de la surface ainsi que celle des pores. La surface spécifique est déterminée par la méthode BET (méthode de Brunauer - Emmett -Teller) à partir des données d'isothermes de physisorption. Le volume des pores est calculé par la méthode BJH (méthode de Barrett, Joyner et Halenda). La procédure implique de vider les pores par une réduction progressive de  $P/P_0$ . Les boucles d'hystérésis sont des outils d'informations pour connaître la forme, la taille des pores et leur distribution.

Les isothermes sont mesurées à  $-196^\circ\text{C}$  en utilisant un appareil Sorptomatic 1990. Avant l'analyse, les échantillons ont été dégazés à  $400^\circ\text{C}$  pendant 5 h afin d'éliminer les impuretés éventuellement présentes sur les sites d'adsorption. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote réalisées sur les catalyseurs calcinés ont apporté des précisions sur leur porosité (Figure 18).

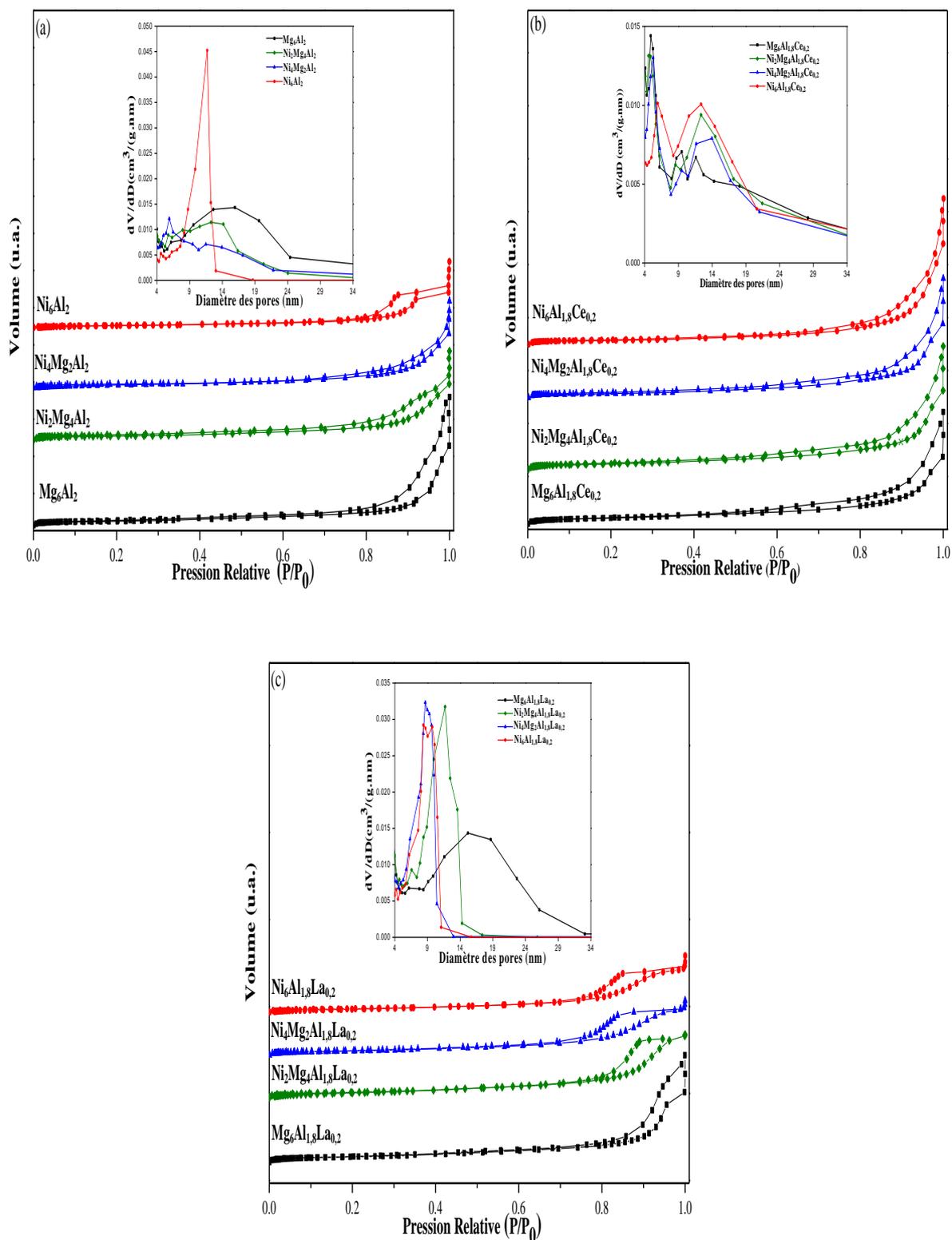


Figure 18 : Isothermes d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> des solides calcinés  
 a) Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>2</sub>, b) Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> et c) Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>1,8</sub>La<sub>0,2</sub>.

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote réalisées sur les catalyseurs calcinés ont apporté des précisions sur leur porosité. Les isothermes obtenues sont de type IIb (selon la classification IUPAC [33]) avec des boucles d'hystérésis de type H3 où la branche de désorption commence immédiatement après l'adsorption. Les isothermes correspondent normalement au type IV mais vue l'absence de plateau à des hautes valeurs de  $P/P_0$  le type IIb a été proposé. Ces isothermes sont caractéristiques des minéraux argileux, de type cationique ou anionique comme les hydrotalcites. De plus, il y a formation de pores en forme de fente [27,34].

Les aires spécifiques des solides séchés et calcinés ainsi que les diamètres des pores et le volume poreux des oxydes mixtes sont répertoriés dans le tableau IV.

**Tableau IV : Surfaces spécifiques des solides séchés et calcinés, diamètres des pores et volumes des pores des oxydes mixtes.**

Echantillons	Séchés	Calcinés		
	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Diamètre des pores (nm)	Volume des pores ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
Ni <sub>6</sub> Al <sub>2</sub>	128	135	11,4	0,31
Ni <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub>	127	141	11,5	0,46
Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub>	98	148	12,3	0,49
Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub>	78	164	15,9	0,7
Ni <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub>	94	101	6 et 14	0,61
Ni <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub>	68	108	5 et 14	0,44
Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub>	63	137	5 et 12	0,48
Mg <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub>	60	142	5 et 10	0,40
Ni <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub>	115	135	8,36	0,40
Ni <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub>	96	149	8,66	0,43
Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub>	93	155	11,68	0,51
Mg <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub>	91	168	15,18	0,52

La calcination à 800°C conduit à une augmentation des surfaces spécifiques de tous les catalyseurs. En effet la calcination provoque la destruction de la structure hydrotalcite cristalline et la formation de composés amorphes suivie par une formation d'oxydes spinelles qui peuvent contribuer de manière significative à l'augmentation de la surface spécifique. De plus, ce phénomène est attribué à la formation de pores sur la surface de la matière à travers laquelle il y a départ d'une grande quantité d'eau et de dioxyde de carbone présents en interfeuillet [16,35].

Les surfaces spécifiques des solides calcinés diminuent avec l'augmentation de la teneur en nickel. Ceci peut s'expliquer par les résultats de l'analyse thermique. En effet, l'analyse thermique des échantillons a révélé une diminution de stabilité des solides de type hydrotalcite suivant l'augmentation de la substitution de  $Mg^{2+}$  par  $Ni^{2+}$ . En fait 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, ce qui est en accord avec les aires spécifiques plus élevées de ces solides. En revanche, pour les solides les moins riches en magnésium, l'étape d'amorphisation se produit à plus basse température. Par conséquent, pour une même température de calcination, ces solides sont plus cristallisés et donc leurs aires spécifiques sont plus faibles [36]. De plus, une forte teneur en nickel est plus susceptible de bloquer les pores des catalyseurs et donc conduit à une surface spécifique réduite [37].

D'autre part, la substitution de  $Al^{3+}$  par  $Ce^{3+}$  ou  $La^{3+}$  provoque une légère diminution de la surface spécifique des échantillons due au fait qu'une quantité de pores est bloquée. Cette diminution de la surface spécifique est aussi mise en évidence par analyse DRX vu que la structure cristalline de l'échantillon est modifiée dans une certaine mesure par l'addition de  $Ce^{3+}$  ou  $La^{3+}$  [13,38].

Les courbes de distribution des diamètres des pores des catalyseurs  $Ni_xMg_{6-x}Al_2$  et  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1,8}La_{0,2}$  (Figures 18 (a) et (c)) montrent une distribution unimodale. Les tailles des pores sont réparties entre 8 et 16 nm. Ainsi, des structures mésoporeuses sont formées lors de la calcination de ces matériaux catalytiques.

La présence du cérium semble modifier la structure des pores. À partir des courbes de distribution de la taille des pores des solides  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1,8}Ce_{0,2}$  (Figure 18 (b)), une répartition bimodale des pores a été observée [16,25]. L'oxyde de cérium provoque un blocage partiel des pores d'où l'observation de cette distribution avec des pics situés à 5 nm et 12 nm environ.

### ***II.2.5. Étude des solides par Réduction en Température Programmée (RTP)***

La méthode de réduction en température programmée est typiquement impliquée pour surveiller les processus en surface ou en volume entre le catalyseur solide et son environnement gazeux via une analyse continue de la composition des phases gazeuses en augmentant la température linéairement avec le temps.

La procédure pour l'analyse en température programmée est la suivante : un tube en quartz en forme U contenant l'échantillon est placé dans un four équipé d'un contrôleur de température. Un thermocouple est placé au niveau du catalyseur pour la mesure de la température. Un détecteur à conductivité thermique est utilisé pour détecter et quantifier le gaz concerné (l'hydrogène en RTP, l'oxygène en oxydation en température programmée (OTP) et le dioxyde de carbone en désorption en température programmée (DTP)). La RTP détermine le nombre des espèces réductibles présentes dans le catalyseur et révèle la température à laquelle la réduction a lieu. Un aspect important de la RTP est que le catalyseur n'a pas besoin d'avoir des caractéristiques spéciales. Il suffit qu'il contienne des métaux réductibles.

Les profils RTP des échantillons calcinés ont été obtenus sur un appareil AMI-200 de marque ZETON ALTAMIRA permettant également de réaliser des mesures d'Oxydation en Température Programmée (OTP) et de Désorption en Température Programmée (DTP-CO<sub>2</sub>). Environ 20 mg d'échantillon sont placés dans un tube en quartz en forme de U. D'abord l'échantillon est purgé sous flux d'argon (30 mL.min<sup>-1</sup>) pendant 1 heure à 150°C avec une montée en température de 5°C.min<sup>-1</sup> pour éliminer l'eau physisorbée, puis refroidi à la température ambiante. Les profils RTP ont été enregistrés sur l'échantillon dégazé en faisant passer un mélange gazeux de 5% H<sub>2</sub>/Ar (30 mL.min<sup>-1</sup>) dans lequel le solide a été chauffé à une vitesse constante (5°C.min<sup>-1</sup>) de la température ambiante à 900°C.

Les figures 19 (a, b et c) montrent les profils RTP des solides calcinés à 800°C.

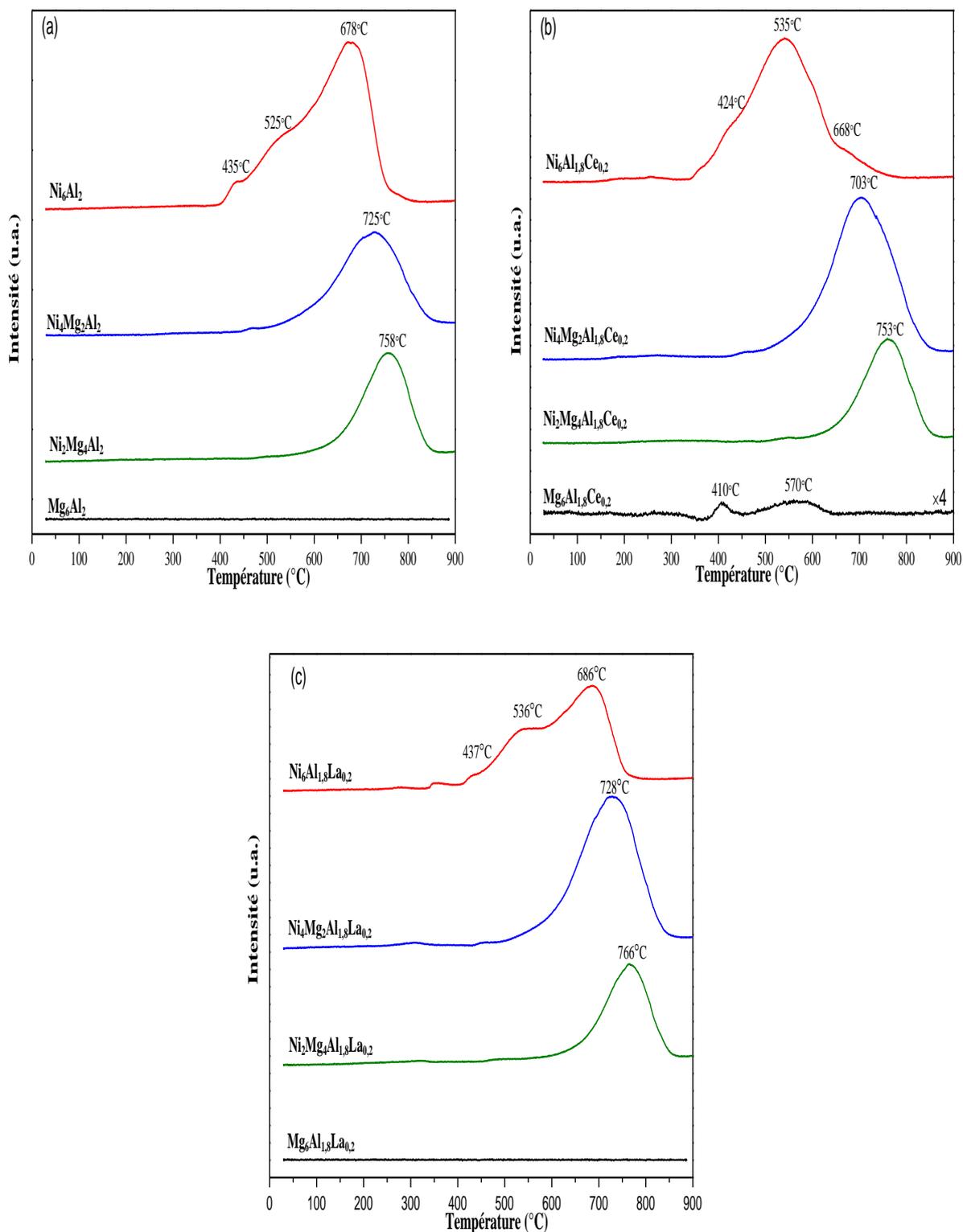


Figure 19 : Les profils RTP des solides calcinés a)  $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ , b)  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1.8}Ce_{0.2}$  et c)  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1.8}La_{0.2}$ .

Les catalyseurs  $Mg_6Al_2$  et  $Mg_6Al_{1,8}La_{0,2}$  n'ont pas montré de pics de réduction vu que les oxydes de magnésium, aluminium et lanthane ne peuvent pas être réduits dans cette gamme de températures [9,39]. La réduction des espèces d'oxyde de cérium est observée pour  $Mg_6Al_{1,8}Ce_{0,2}$  uniquement. Elle se produit en deux étapes la première à 400°C et la deuxième à 570°C. Ces pics correspondent à la réduction de  $CeO_2$  à la surface et en volume en  $Ce_2O_3$  respectivement [40]. La réduction de  $CeO_2$  consomme généralement beaucoup moins d'hydrogène que les espèces de nickel d'où les pics correspondant au cérium peuvent être masqués par la réduction de NiO pour les catalyseurs  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1,8}Ce_{0,2}$  (avec  $2 \leq x \leq 6$ ).

Tous les autres catalyseurs présentent un pic large asymétrique résultant de la réduction des espèces d'oxyde de nickel en Ni métallique dans une gamme de températures comprise entre 350 et 850°C. Les températures de réduction obtenues sont plus élevées que celles correspondantes à l'oxydation des espèces de NiO dispersées ou en volume. Ceci marque l'existence d'une phase stable thermiquement sous la forme d'une solution solide d'oxydes mixtes  $Mg(Ni,Al)O$ , et possédant une très forte interaction entre les espèces de nickel et la matrice de type hydrotalcite Mg-Al [41-43]. Ces résultats en RTP sont en accord complet avec celles de diffraction des rayons X qui ont décelé l'existence d'oxydes mixtes de type  $MgNiO_2/MgONiO$ .

Les profils RTP de  $Ni_6Al_2$ ,  $Ni_6Al_{1,8}Ce_{0,2}$  et  $Ni_6Al_{1,8}La_{0,2}$  sont plus complexes vues leurs teneurs élevées en nickel impliquant différents environnements pour Ni. Ainsi deux autres pics vers 500 et 430°C sont observés. Le premier peut être attribué à la réduction des espèces NiO libres ou faiblement liées qui ne se trouvent pas en solution solide et le second correspond à des cristallites NiO plus volumineux [41,43-44]. Cette température de réduction est supérieure à celle requise par NiO pur et est une caractéristique typique des catalyseurs dérivés des hydrotalcites [45].

La réductibilité des catalyseurs est clairement associée à la teneur en nickel. Quand la teneur en nickel diminue, les maximums des pics sont décalés vers des températures plus élevées et la réduction des catalyseurs devient plus difficile. Ceci pourrait être attribué à l'augmentation de l'interaction métal-support (SMSI phénomène : strong metal-support interaction) et une meilleure dispersion du nickel [4,46-47].

D'autre part, dans le cas des catalyseurs contenant du cérium, un décalage des pics de réduction correspondant au nickel vers des températures plus faibles par rapport à ceux des catalyseurs  $Ni_xMg_{6-x}Al_2$  est observé. Ceci montre que l'introduction du cérium favorise la réduction de NiO. Cet effet est dû à la promotion par l'existence des paires redox  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ ,

qui permettent le transfert d'électrons et donc favorisent la réduction des espèces d'oxyde de Ni dans les sites voisins [48-49].

Pour les échantillons  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  (Figure 19(c)), l'addition de lanthane conduit à une augmentation de la température de réduction indiquant une forte interaction entre le nickel et le support modifié par le lanthane. Yu et al. ont obtenu des résultats similaires révélant l'influence du lanthane [9].

En plus une relation linéaire peut être établie entre la consommation totale d'hydrogène en RTP et la teneur en Ni comme le montre le tableau V. La quantité de  $\text{H}_2$  consommée expérimentalement lors de l'analyse RTP est en bon accord avec la quantité d'hydrogène calculée théoriquement. Sauf pour  $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  montrant que certaines espèces d'hydrogène sont introduites dans le solide ce qui peut être expliqué par un effet «spill-over» [14].

**Tableau V : Comparaison entre les quantités de H<sub>2</sub> théoriques et expérimentales consommées pour les oxydes**

Echantillons	Quantités de H <sub>2</sub> théoriques	Quantités de H <sub>2</sub> expérimentales
	( $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{catalyseur}}$ )	( $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{catalyseur}}$ )
Ni <sub>6</sub> Al <sub>2</sub>	10909	10128
Ni <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub>	8312	8217
Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub>	4849	4487
Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub>	-	-
Ni <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub>	10476	8319
Ni <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub>	7937	8547
Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub>	4596	3931
Mg <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub>	272	153
Ni <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub>	10480	8101
Ni <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub>	7941	6681
Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub>	4598	4046
Mg <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub>	-	-

À partir des résultats de RTP, la température de réduction pour activer le catalyseur avant les tests catalytiques a été choisie. De cette façon, les catalyseurs ont été activés à 800°C sous hydrogène.

### *II.2.6. Étude des solides par Désorption en Température Programmée DTP-CO<sub>2</sub>*

Les propriétés basiques de la surface d'un solide sont un aspect intéressant de la structure de ce dernier. L'étude de la basicité de surface d'un solide possède une grande importance en catalyse. La nature des sites basiques ainsi que leur nombre et leur force ont un rôle décisif dans la détermination de la conversion et de la sélectivité dans les réactions chimiques. Leur étude, permet de compléter l'interprétation des résultats catalytiques obtenus. Il a été démontré qu'une basicité élevée facilitera l'oxydation du dépôt de carbone qui se forme lors des réactions de reformages catalytiques contrairement aux catalyseurs acides qui favorisent la formation de dépôt de carbone [50].

La désorption en température programmée du CO<sub>2</sub> est généralement appliquée pour étudier la basicité des oxydes mixtes issus de la calcination des hydrotalcites. La molécule de CO<sub>2</sub> possède une acidité suffisante pour évaluer tous les sites basiques [51]. La basicité des oxydes mixtes dépend de la nature du précurseur et de la présence de promoteurs.

Dans la technique DTP, des molécules acides et volatiles telles que le CO<sub>2</sub>, sont adsorbées sur le catalyseur solide à une température définie. Les molécules adsorbées sont ensuite désorbées en présence d'hélium en chauffant le catalyseur de façon programmée. La quantité de gaz désorbée est estimée par un détecteur à conductivité thermique proche de la sortie du réacteur. Se basant sur la quantité de molécules acides désorbées et la température de désorption, la basicité totale ainsi que la force des sites basiques peuvent être déterminées. Dans un profil DTP, un ou plusieurs pics peuvent être observés, le pic à basse température correspond à la désorption du CO<sub>2</sub> des sites basiques faibles et ceux aux températures élevées correspondent aux sites basiques forts.

Les échantillons calcinés ont été analysés par désorption en température programmée (DTP-CO<sub>2</sub>) en utilisant un système AMI-200 de marque ZETON ALTAMIRA. Environ 100 mg d'échantillon ont été placés dans une cellule en quartz en forme de U et ensuite prétraités à 150°C sous hélium (30 mL.min<sup>-1</sup>). Le catalyseur est maintenu à cette température pendant 1 heure pour éliminer toutes les espèces adsorbées à la surface y compris l'eau. L'échantillon est ensuite refroidi à la température ambiante. L'adsorption a été réalisée par un flux de CO<sub>2</sub> (30 mL.min<sup>-1</sup>) dans l'hélium (4,5% CO<sub>2</sub>/He) pendant 1 heure. L'échantillon est ensuite purgé puis chauffé à 900°C sous hélium (10°C/min). Le CO<sub>2</sub> désorbé a été suivi par un détecteur à conductivité thermique. La formation de différentes espèces découle de la présence de sites basiques ayant des basicités différentes.

La figure 20 montre les profils DTP-CO<sub>2</sub> des oxydes Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>2</sub>. Deux pics de désorption de CO<sub>2</sub>, l'un entre 50 et 150°C et l'autre au-dessus de 200°C sont observés pour tous les solides, à l'exception de Ni<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>, qui présente un seul pic vers 100°C.

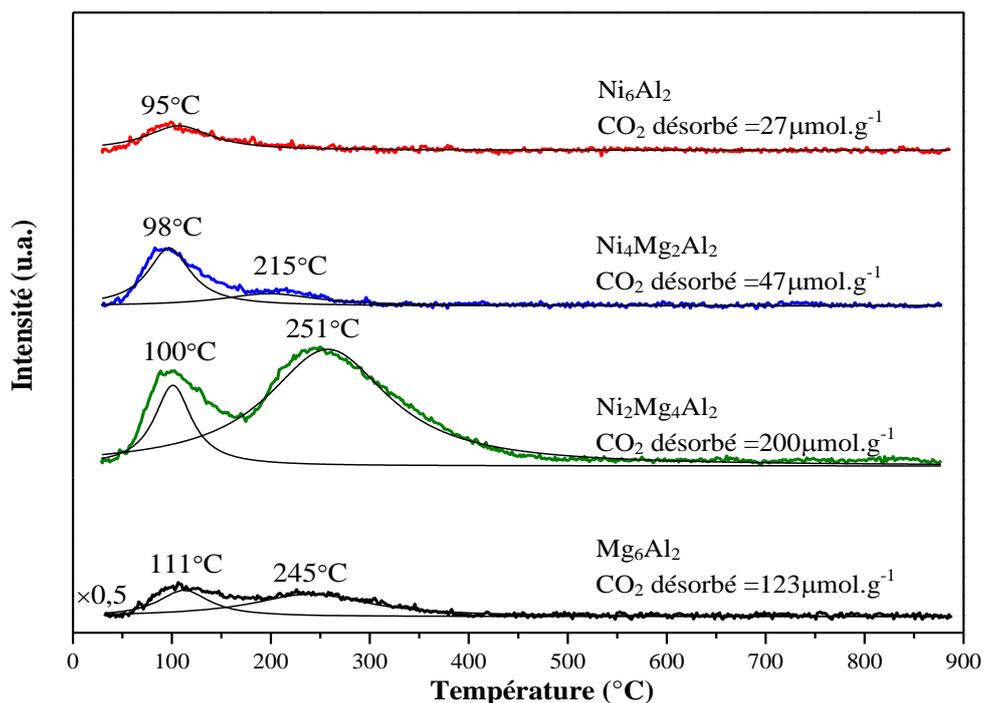


Figure 20 : Profils DTP-CO<sub>2</sub> des oxydes Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>2</sub>.

D'après la littérature [52], le premier pic est attribué à l'interaction du CO<sub>2</sub> avec les sites basiques faibles liés aux OH<sup>-</sup>. Le second pic correspond aux sites basiques moyens associés principalement aux paires Mg<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup> et Al<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>.

Le Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub> présente une basicité totale équivalente à 123 μmol.g<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> désorbé. Cette dernière augmente suite à l'addition du nickel pour un rapport atomique Ni/Mg=1/2 (200 μmol.g<sup>-1</sup>). Cependant, la basicité diminue rapidement suite à l'ajout d'une plus grande quantité de nickel (Ni/Mg=2 et absence de Mg) et devient égale à 47 μmol.g<sup>-1</sup> pour Ni<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> et 27 μmol.g<sup>-1</sup> Ni<sub>6</sub>Al<sub>2</sub> [46,53]. Ceci peut être attribué à la diminution de la quantité de MgO dans les phases des oxydes mixtes vu que sa présence favorise l'adsorption du CO<sub>2</sub> à travers des espèces de carbonates stables.

Les profils de DTP-CO<sub>2</sub> des catalyseurs contenant du cérium sont présentés sur la figure 21. L'ajout du cérium confère au solide une basicité totale plus élevée que celles des oxydes Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>2</sub>. Les oxydes mixtes Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> présentent des caractéristiques basiques fortes qui sont favorisées par la présence du cérium à la surface. Un effet synergique entre le Ce et le Mg dû aux caractéristiques redox du cérium qui facilitent le transport du CO<sub>2</sub> vers les sites basiques où des carbonates superficiels sont formés [54].

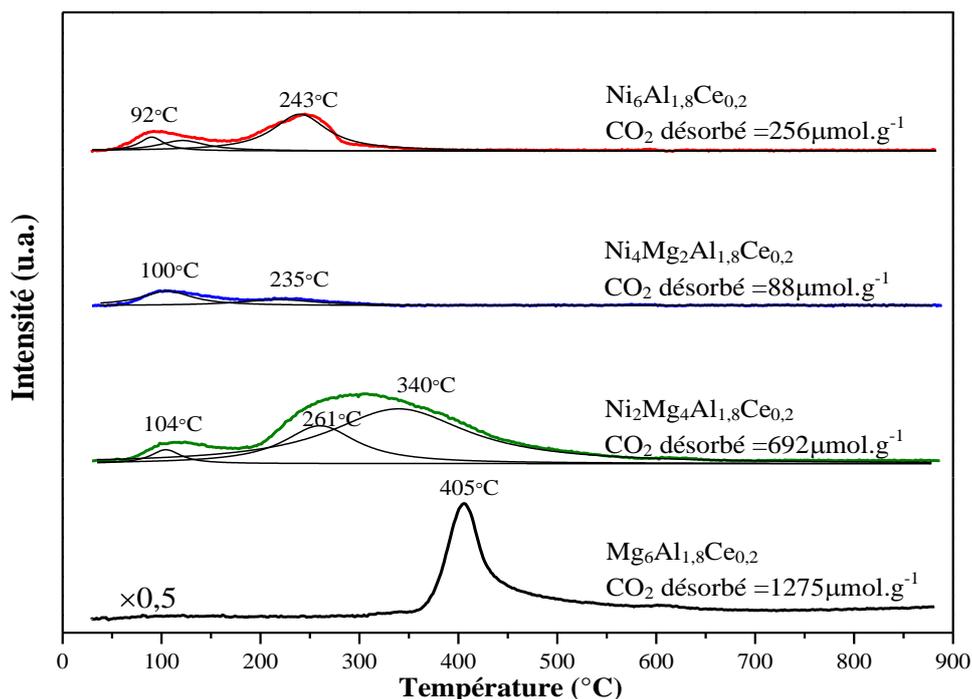


Figure 21 : Profils DTP-CO<sub>2</sub> des oxydes Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>.

Le solide Mg<sub>6</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> présente un pic intense à haute température ( $\approx 400^\circ\text{C}$ ) attribué aux sites basiques forts dus à l'effet synergétique entre le magnésium et le cérium. Il présente la basicité totale la plus élevée équivalente à  $1275 \mu\text{mol.g}^{-1}$ . Pour Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>, Ni<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> et Ni<sub>6</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>, deux régions de désorption sont observées. La première à  $100^\circ\text{C}$  correspond à la désorption du CO<sub>2</sub> à partir des groupements OH de Brönsted tandis que la deuxième entre  $200$  et  $250^\circ\text{C}$  correspond aux sites basiques modérés attribués à la formation des carbonates bidentés sur des paires métal-oxygène. De plus pour Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>, un troisième pic est observé entre  $280$ - $380^\circ\text{C}$ . Il est dû à la désorption du CO<sub>2</sub> lié aux anions d'oxygènes de faible coordination [48,55].

L'addition du cérium a augmenté la densité des sites basiques modérés et forts des différents catalyseurs.

Il est observé que la substitution du magnésium par du nickel rend la désorption du CO<sub>2</sub> plus facile. Ainsi, la désorption à partir des sites forts qui se faisait à  $405^\circ\text{C}$  pour le Mg<sub>6</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> s'est effectuée à  $340^\circ\text{C}$  quand le tiers des atomes de magnésium est substitué par du nickel.

À partir des valeurs de CO<sub>2</sub> désorbées, on constate que la densité des sites basiques diminue avec l'augmentation de la teneur en nickel. Cependant, le catalyseur Ni<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>

présente la quantité de CO<sub>2</sub> désorbée la plus faible. En se rappelant que ce catalyseur a donné une consommation en hydrogène plus élevée que la valeur théorique, il est probable que ses propriétés redox ont contribué à la modification de ses propriétés acido-basiques de surface de différentes manières. Il se peut que la densité des sites basiques soit diminuée suite à la création de différents sites acides mais aussi que le transfert du CO<sub>2</sub> vers les sites basiques soit inhibé.

Dans la littérature [50], il a été démontré que la variation de la teneur en cérium n'a pas d'effet linéaire sur la basicité du solide. Cela suggère qu'une faible teneur en cérium est suffisante pour établir les interactions avec le magnésium et agir synergiquement afin de faciliter le transport des réactifs vers les différents sites basiques à la surface.

Tous les profils DTP-CO<sub>2</sub> des oxydes Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>1,8</sub>La<sub>0,2</sub> (Figure 22) peuvent être divisés en deux pics. Le premier correspond aux sites basiques faibles de Brønsted tels que les groupes OH en surface et le second aux sites basiques modérés dus aux carbonates bidentés (paires métal-O<sub>2</sub>) [30,41]. Se basant sur les valeurs de CO<sub>2</sub> désorbées, on remarque que la basicité diminue en augmentant la teneur en nickel et passe de 70 μmol.g<sup>-1</sup> pour Mg<sub>6</sub>Al<sub>1,8</sub>La<sub>0,2</sub> à 38 μmol.g<sup>-1</sup> pour Ni<sub>6</sub>Al<sub>1,8</sub>La<sub>0,2</sub>.

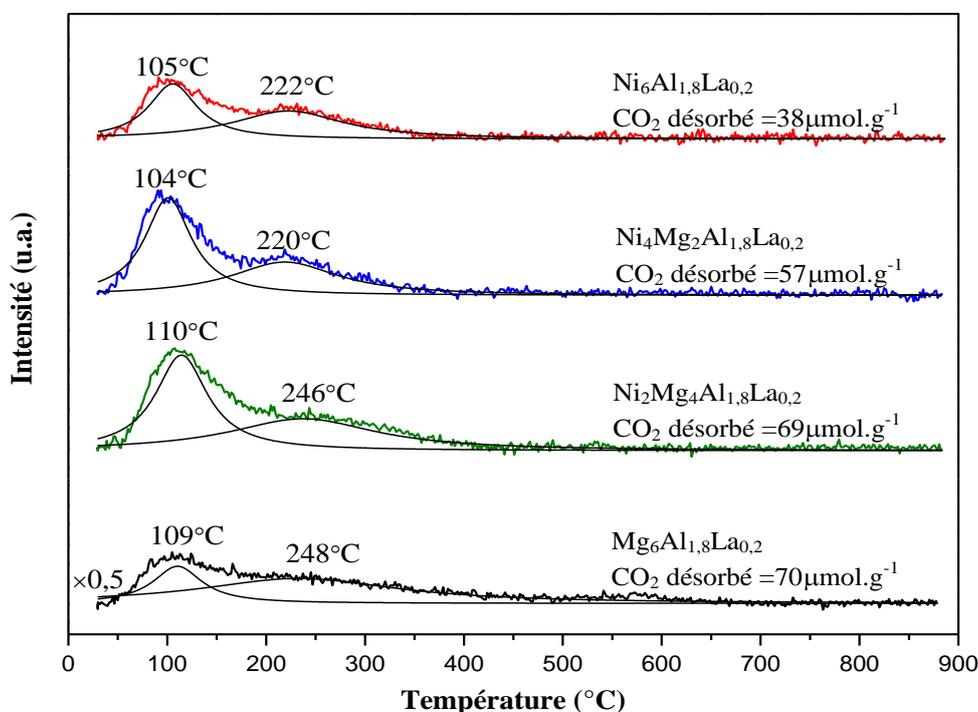


Figure 22: Profils DTP-CO<sub>2</sub> des oxydes Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>1,8</sub>La<sub>0,2</sub>.

L'addition du lanthane aboutit à une faible diminution de la basicité totale des échantillons par rapport aux catalyseurs  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$  non promus. Généralement, la quantité de sites basiques augmente avec l'addition du lanthane. Ceci peut être attribué à un blocage partiel des sites basiques des oxydes mixtes dérivés des hydrotalcites, lors de l'introduction de faibles quantités de lanthane [41].

### II.3. Conclusion

Les catalyseurs hydrotalcites sont synthétisés par co-précipitation des différents métaux en milieu basique. En se basant sur les caractérisations physico-chimiques des catalyseurs, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Les analyses DRX des solides séchés ont confirmé la formation de la phase hydrotalcite en présence du nickel et/ou des promoteurs. La calcination à 800°C est suffisante pour la destruction de cette structure et l'obtention des oxydes mixtes.
- Les analyses IR ont confirmé la formation de la phase hydrotalcite dans les solides séchés.
- L'évolution des propriétés texturales montre que tous les catalyseurs possèdent des valeurs de surface spécifique et de diamètre de pores caractéristiques des matériaux hydrotalcites mésoporeux.
- Les profils RTP ont montré que le nickel est en forte interaction avec le support puisqu'il est réduit à des températures supérieures à 600°C. Le type et la force de cette interaction dépendent de la teneur en nickel et la présence de promoteurs.
- L'analyse de basicité par DTP- $\text{CO}_2$  a confirmé la présence de sites basiques faibles, modérés et forts à la surface de certains solides. La basicité des solides dépend fortement de la teneur en magnésium et de la présence de promoteurs.

Dans le chapitre qui suit, tous les solides calcinés à 800°C seront testés dans la réaction de reformage à sec du toluène afin d'évaluer leurs performances catalytiques.

## Références:

- [1] C. C. Arruda, P. H. L. Cardoso, I. M. M. Dias et R. Salomão, "Hydrotalcite ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ): A potentially useful raw material for refractories," *INTERCERAM*, vol. 62, no. 3, pp. 187–191, 2013.
- [2] X. Duan et D. G. Evans, *Layered Double Hydroxides*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [3] M. Mokhtar, A. Inayat, J. Ofili et W. Schwieger, "Thermal decomposition, gas phase hydration and liquid phase reconstruction in the system Mg/Al hydrotalcite/mixed oxide: A comparative study," *Appl. Clay Sci.*, vol. 50, no. 2, pp. 176–181, Oct. 2010.
- [4] H. Cheng, B. Yue, X. Wang, X. Lu et W. Ding, "Hydrogen production from simulated hot coke oven gas by catalytic reforming over Ni/Mg(Al)O catalysts," *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 18, no. 2, pp. 225–231, Jun. 2009.
- [5] K. Takehira, T. Shishido, D. Shouro, K. Murakami, M. Honda, T. Kawabata et K. Takaki, "Novel and effective surface enrichment of active species in Ni-loaded catalyst prepared from Mg–Al hydrotalcite-type anionic clay," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 279, no. 1–2, pp. 41–51, Jan. 2005.
- [6] C. E. Daza, S. Moreno et R. Molina, "Co-precipitated Ni–Mg–Al catalysts containing Ce for  $\text{CO}_2$  reforming of methane," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, no. 6, pp. 3886–3894, Mar. 2011.
- [7] C. E. Daza, J. Gallego, J. A. Moreno, F. Mondragón, S. Moreno et R. Molina, " $\text{CO}_2$  reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides," *Catal. Today*, vol. 133–135, pp. 357–366, Apr. 2008.
- [8] R. Bîrjega, O. D. Pavel, G. Costentin, M. Che et E. Angelescu, "Rare-earth elements modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as basic solid catalysts," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 288, no. 1–2, pp. 185–193, Jul. 2005.

- [9] X. Yu, N. Wang, W. Chu et M. Liu, "Carbon dioxide reforming of methane for syngas production over La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcites," *Chem. Eng. J.*, vol. 209, pp. 623–632, Oct. 2012.
- [10] M. Sanchez-Cantu, L. M. Perez-Diaz, A. M. Maubert et J. S. Valente, "Dependence of chemical composition of calcined hydrotalcite-like compounds for SO<sub>x</sub> reduction," *Catal. Today*, vol. 150, no. 3–4, pp. 332–339, Mar. 2010.
- [11] C. Gennequin, S. Siffert, R. Cousin et A. Aboukaïs, "Co–Mg–Al Hydrotalcite Precursors for Catalytic Total Oxidation of Volatile Organic Compounds," *Top. Catal.*, vol. 52, no. 5, pp. 482–491, Feb. 2009.
- [12] O. R. Macedo Neto, N. F. P. Ribeiro, C. A. C. Perez, M. Schmal et M. M. V. M. Souza, "Incorporation of cerium ions by sonication in Ni–Mg–Al layered double hydroxides," *Appl. Clay Sci.*, vol. 48, no. 3, pp. 542–546, Apr. 2010.
- [13] J. Zhang, N. Zhao, W. Wei et Y. Sun, "Partial oxidation of methane over Ni/Mg/Al/La mixed oxides prepared from layered double hydrotalcites," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, no. 21, pp. 11776–11786, Nov. 2010.
- [14] W. Fang, S. Paul, M. Capron, F. Dumeignil et L. Jalowiecki-Duhamel, "Hydrogen production from bioethanol catalyzed by Ni<sub>x</sub>Mg<sub>2</sub>AlO<sub>y</sub> ex-hydrotalcite catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 152–153, pp. 370–382, Jun. 2014.
- [15] A. Serrano-Lotina, L. Rodríguez, G. Muñoz et L. Daza, "Biogas reforming on La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 9, pp. 4404–4410, May 2011.
- [16] J. Das, D. Das et K. M. Parida, "Preparation and characterization of Mg–Al hydrotalcite-like compounds containing cerium," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 301, no. 2, pp. 569–574, Sep. 2006.
- [17] W. Fang, S. Paul, M. Caprona, A. V. Biradar, S. B. Umbarkar, M. K. Dongare, F. Dumeignil et L. J.-Duhamel, "Highly loaded well dispersed stable Ni species in Ni<sub>x</sub>Mg<sub>2</sub>AlO<sub>y</sub>

nanocomposites: Application to hydrogen production from bioethanol,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 166–167, pp. 485–496, May 2015.

[18] A. F. Lucrédio, G. Jerkiewickz et E. M. Assaf, “Nickel catalysts promoted with cerium and lanthanum to reduce carbon formation in partial oxidation of methane reactions,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 333, no. 1, pp. 90–95, Dec. 2007.

[19] E. Ruckenstein et Y. H. Hu, “Interactions between Ni and  $\text{La}_2\text{O}_3$  in Ni/ $\text{La}_2\text{O}_3$  Catalysts Prepared Using Different Ni Precursors,” *J. Catal.*, vol. 161, no. 1, pp. 55–61, Jun. 1996.

[20] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, A. Rafalska-Łasocha et R. Dziembaj, “Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems,” *Thermochim. Acta*, vol. 395, no. 1–2, pp. 225–236, Jan. 2002.

[21] Y.-J. Lin, D.-Q. Li, D. G. Evans et X. Duan, “Modulating effect of Mg–Al– $\text{CO}_3$  layered double hydroxides on the thermal stability of PVC resin,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 88, no. 2, pp. 286–293, May 2005.

[22] Z. Wang, X. Yan, X. Bi, L. Wang, Z. Zhang, Z. Jiang, T. Xiao, A. Umar et Q. Wang, “Lanthanum-promoted copper-based hydrotalcites derived mixed oxides for  $\text{NO}_x$  adsorption, soot combustion and simultaneous  $\text{NO}_x$ -soot removal,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 51, pp. 119–127, Mar. 2014.

[23] A. Vaccari et M. Gazzano, “Hydrotalcite-type anionic clays as precursors of high-surface-area Ni/Mg/Al mixed oxides,” in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 91, J. M. B. Delmon, P. A. Jacobs and P. Grange G. Poncelet, Ed. Elsevier, 1995, pp. 893–902.

[24] A. R. González, Y. J. O. Asencios, E. M. Assaf et J. M. Assaf, “Dry reforming of methane on Ni–Mg–Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol–gel method from hydrotalcite-like precursors,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, pp. 876–887, Sep. 2013.

[25] A. V. P. Lino, E. M. Assaf et J. M. Assaf, “Hydrotalcites derived catalysts for syngas production from biogas reforming: Effect of nickel and cerium load,” *Catal. Today*.

- [26] X.-P. Yu, W. Chu, N. Wang et F. Ma, "Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming on NiCuMgAl Catalysts Derived from Hydrotalcite-Like Precursors," *Catal. Lett.*, vol. 141, no. 8, pp. 1228–1236, May 2011.
- [27] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin et D. Tichit, "Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 39, no. 1–2, pp. 229–247, Sep. 2000.
- [28] D. P. Debecker, E. M. Gaigneaux et G. Busca, "Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis," *Chem. – Eur. J.*, vol. 15, no. 16, pp. 3920–3935, Apr. 2009.
- [29] M. J. Holgado, V. Rives et M. S. San Román, "Characterization of Ni–Mg–Al mixed oxides and their catalytic activity in oxidative dehydrogenation of n-butane and propene," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 214, no. 2, pp. 219–228, Jun. 2001.
- [30] Q. Ma, T. Zhao, D. Wang, W. Niu, P. Lv et N. Tsubaki, "Synthesis of dipropyl carbonate over calcined hydrotalcite-like compounds containing La," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 464–465, pp. 142–148, Aug. 2013.
- [31] W. Xie, H. Peng et L. Chen, "Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 246, no. 1–2, pp. 24–32, Mar. 2006.
- [32] F. Li, L. Zhang, D. G. Evans et X. Duan, "Structure and surface chemistry of manganese-doped copper-based mixed metal oxides derived from layered double hydroxides," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 244, no. 1–3, pp. 169–177, Sep. 2004.
- [33] K. Sing, DH. Everett, RAW. Haul. L. Moscou, RA. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.

- [34] R. Galindo, A. López-Delgado, I. Padilla et M. Yates, "Hydrotalcite-like compounds: A way to recover a hazardous waste in the aluminium tertiary industry," *Appl. Clay Sci.*, vol. 95, pp. 41–49, Jun. 2014.
- [35] D. Wang, X. Zhang, C. Liu, T. Cheng, W. Wei et Y. Sun, "Transition metal-modified mesoporous Mg-Al mixed oxides: Stable base catalysts for the synthesis of diethyl carbonate from ethyl carbamate and ethanol," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 505, pp. 478–486, Sep. 2015.
- [36] C. Gennequin, *Etude catalytique d'oxydes mixtes à base de cobalt, magnésium et aluminium dérivés de précurseurs de type hydrotalcite pour l'oxydation totale des composés organiques volatils*. Littoral, 2008.
- [37] Y.-S. Seo, Y.-S. Jung, W.-L. Yoon, I.-G. Jang et T.-W. Lee, "The effect of Ni content on a highly active Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by the homogeneous precipitation method," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 94–102, Jan. 2011.
- [38] M. J. Pérez Zurita, M. Bartolini, T. Righi, G. Vitale et P. Pereira Almao, "Hydrotalcite type materials as catalyst precursors for the Catalytic Steam Cracking of toluene," *Fuel*, vol. 154, pp. 71–79, Aug. 2015.
- [39] Z. Jiang, J. Yu, J. Cheng, T. Xiao, M. O. Jones, Z. Hao et P. P. Edwards, "Catalytic combustion of methane over mixed oxides derived from Co–Mg/Al ternary hydrotalcites," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 1, pp. 97–102, Jan. 2010.
- [40] E. Genty, J. Brunet, R. Pequeux, S. Capelle, S. Siffert et R. Cousin, "Effect of Ce Substituted Hydrotalcite-derived Mixed Oxides on Total Catalytic Oxidation of Air Pollutant," *Mater. Today Proc.*, vol. 3, no. 2, pp. 277–281, Jan. 2016.
- [41] D. Wierzbicki, R. Debek, M. Motak, T. Grzybek, M. E. Gálvez et P. Da Costa, "Novel Ni-La-hydrotalcite derived catalysts for CO<sub>2</sub> methanation," *Catal. Commun.*, vol. 83, pp. 5–8, Aug. 2016.
- [42] P. S. Lau et K. M. Ng, "Carbon dioxide reforming of methane by solid state synthesis supported catalysts," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, no. 34, pp. 19513–19518, Nov. 2014.

- [43] H. Liu, D. Wierzbicki, R. Debek, M. Motak, T. Grzybek, P. Da Costa et M. E. Gálvez, “La-promoted Ni-hydrotalcite-derived catalysts for dry reforming of methane at low temperatures,” *Fuel*, vol. 182, pp. 8–16, Oct. 2016.
- [44] R. Guil-Lopez, R. M. Navarro, A. A. Ismail, S. A. Al-Sayari et J. L. G. Fierro, “Influence of Ni environment on the reactivity of Ni–Mg–Al catalysts for the acetone steam reforming reaction,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, no. 15, pp. 5289–5296, Apr. 2015.
- [45] O. W. Perez-Lopez, A. Senger, N. R. Marcilio et M. A. Lansarin, “Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni–Mg–Al catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 303, no. 2, pp. 234–244, Apr. 2006.
- [46] M. K. Montañez, R. Molina et S. Moreno, “Nickel catalysts obtained from hydrotalcites by coprecipitation and urea hydrolysis for hydrogen production,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, no. 16, pp. 8225–8237, May 2014.
- [47] K. Schulze, W. Makowski, R. Chyży, R. Dziembaj et G. Geismar, “Nickel doped hydrotalcites as catalyst precursors for the partial oxidation of light paraffins,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 18, no. 1–2, pp. 59–69, Jan. 2001.
- [48] R. Dębek, M. Radlik, M. Motak, M. E. Galvez, W. Turek, P. Da Costa et T. Grzybek, “Ni-containing Ce-promoted hydrotalcite derived materials as catalysts for methane reforming with carbon dioxide at low temperature – On the effect of basicity,” *Catal. Today*, vol. 257, Part 1, pp. 59–65, Nov. 2015.
- [49] H.-P. Ren, Y.-H. Song, W. Wang, J.-G. Chen, J. Cheng, J. Jiang, Z.-T. Liu, Z.-W. Liu, Z. Hao et J. Lu, “Insights into CeO<sub>2</sub>-modified Ni–Mg–Al oxides for pressurized carbon dioxide reforming of methane,” *Chem. Eng. J.*, vol. 259, pp. 581–593, Jan. 2015.
- [50] C. E. Daza, J. Gallego, F. Mondragón, S. Moreno et R. Molina, “High stability of Ce-promoted Ni/Mg–Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane,” *Fuel*, vol. 89, no. 3, pp. 592–603, Mar. 2010.
- [51] S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, X. Rodríguez, J.E. Sueiras, P. Salagre et Y. Cesteros, “Study of alkaline-doping agents on the performance of reconstructed

Mg–Al hydrotalcites in aldol condensations,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 281, no. 1–2, pp. 191–198, Mar. 2005.

[52] Y.-B. Wang et J.-M. Jehng, “Hydrotalcite-like compounds containing transition metals as solid base catalysts for transesterification,” *Chem. Eng. J.*, vol. 175, pp. 548–554, Nov. 2011.

[53] M. Manikandan, A. K. Venugopal, K. Prabu, R. K. Jha et R. Thirumalaiswamy, “Role of surface synergistic effect on the performance of Ni-based hydrotalcite catalyst for highly efficient hydrogenation of furfural,” *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 417, pp. 153–162, Jun. 2016.

[54] C. E. Daza, C. R. Cabrera, S. Moreno et R. Molina, “Syngas production from CO<sub>2</sub> reforming of methane using Ce-doped Ni-catalysts obtained from hydrotalcites by reconstruction method,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 378, no. 2, pp. 125–133, Apr. 2010.

[55] R. Dębek, M. E. Galvez, F. Launay, M. Motak, T. Grzybek et P. Da Costa, “Low temperature dry methane reforming over Ce, Zr and CeZr promoted Ni–Mg–Al hydrotalcite-derived catalysts,” *Int. J. Hydrog. Energy*.

---

### **Chapitre III : Reformage à sec du toluène**

---

Dans ce chapitre, les performances catalytiques des oxydes mixtes préparés par voie hydrotalcite sont évaluées vis-à-vis de la réaction du reformage à sec du toluène. L'influence de nombreux paramètres est étudiée afin d'optimiser la réaction catalytique : le prétraitement, la teneur de la phase active et l'ajout de promoteur. Les solides sont caractérisés après test catalytique par différentes techniques afin d'évaluer les modifications éventuelles engendrées par la réaction de reformage à sec du toluène. Des tests de vieillissement sont également effectués pour étudier la stabilité du système catalytique au fil du temps.

### III.1. Introduction

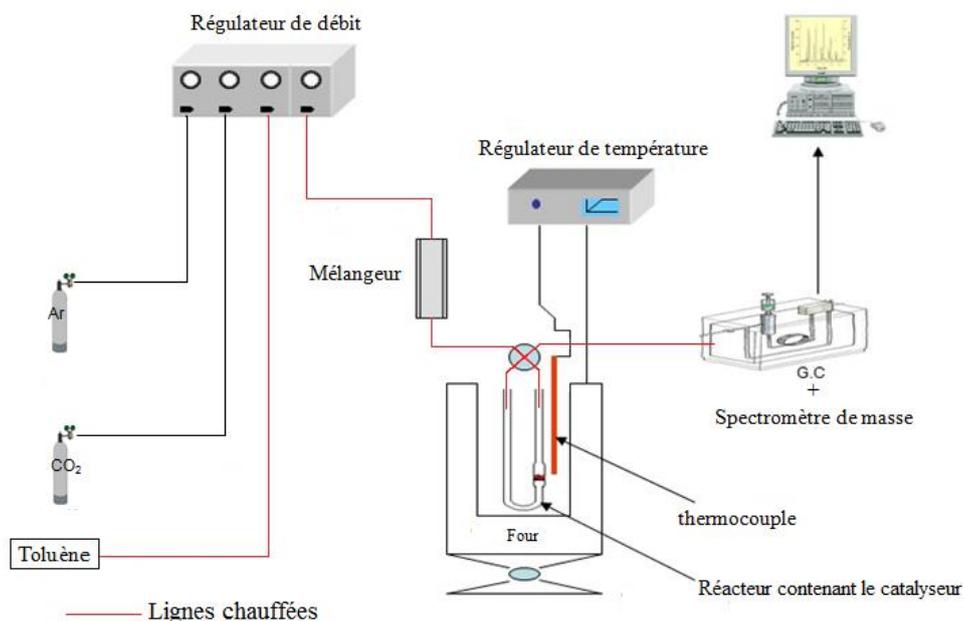
La réaction de reformage à sec du toluène  $C_7H_8 + 7 CO_2 \Leftrightarrow 14 CO + 4 H_2$  permet de produire 18 moles de gaz de synthèse (mélange de  $H_2$  et de  $CO$ ), à partir d'une mole de toluène. Cette équation montre également que la production de gaz de synthèse provient non seulement du toluène, mais aussi du  $CO_2$ . Ainsi, le reformage à sec du toluène présente un double intérêt : la valorisation des rejets du toluène qui présentent des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement mais aussi d'utiliser une partie des émissions de  $CO_2$  qui est le premier contributeur à l'effet de serre anthropogénique. De même cette réaction permet de produire des matières à forte valeur ajoutée telle que le gaz de synthèse.

### III.2. Test catalytique

Le test catalytique de reformage à sec du toluène utilisé est schématisé sur la figure 23.

Ce banc travaillant à pression atmosphérique est entièrement en acier inoxydable à l'exception du réacteur qui est en quartz. Ce montage est composé de trois parties principales :

- la préparation du mélange gazeux.
- la réaction catalytique.
- l'analyse de gaz.



**Figure 23: Montage du test catalytique du reformage à sec du toluène.**

### III.2.1. Description du montage

#### III.2.1.1. La préparation du mélange gazeux

Pour le toluène un système basé sur le principe de saturateur est installé. Un récipient rempli de toluène liquide pur est maintenu à température et pression constantes. Ce récipient est surmonté d'une plaque trouée qui permet la diffusion contrôlée en continu d'une faible quantité de toluène. Le produit diffusé est mélangé à une source de gaz porteur qui est dans ce cas l'argon. Le saturateur se trouvant dans un four, permet de contrôler la quantité de toluène diffusé. Ainsi, une augmentation de la température entraîne une plus grande quantité de produit diffusé. Une calibration préalable pour le toluène a été effectuée afin de déterminer la quantité de toluène liquide diffusé par unité de temps en fonction de la température du saturateur. Une concentration égale à 2100 ppm de toluène qui correspond à une température de 77°C pour le saturateur est utilisée pour les tests catalytiques.

Le dioxyde de carbone et l'argon étant sous forme gazeuse (dans les conditions normales de température et de pression), leurs débits sont réglés précisément à l'aide de débitmètres massiques.

Les conditions utilisées pour ce test sont les suivantes : 2100 ppm de toluène, avec un rapport  $CO_2/C_7H_8=7$  dilué dans l'argon. Le flux total est de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le mélange envoyé est d'abord vaporisé en continu à l'aide des filaments chauffants enroulés sur les tuyaux en inox

puis entraîné sous pression atmosphérique dans le circuit par le gaz vecteur qui est l'argon vers le four où se trouve le réacteur en quartz contenant le catalyseur à étudier.

### **III.2.1.2. La réaction catalytique**

Le mélange réactionnel arrive au catalyseur placé sur le fritté d'un réacteur en quartz en forme U. 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.

### **III.2.1.3. L'analyse de gaz**

La troisième partie du montage concerne l'analyse de gaz en sortie du réacteur et s'effectue à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse (CPG Varian 3800). Les produits principaux ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  et  $CH_4$ ) sont analysés avec un détecteur à conductivité thermique (TCD) après séparation sur un tamis moléculaire ( $H_2$  et  $CO$ ) et une colonne HayeSep Q (pour  $CO_2$  et  $CH_4$ ). D'autre part, les sous-produits ( $C_6H_6$  et  $C_2H_4$ ) ainsi que le toluène non converti sont analysés par chromatographie équipée d'un détecteur à ionisation en flamme (FID) et d'une colonne sep : cpml PONA CB. L'ensemble est couplé à un spectromètre de masse (Omnistar, Pfeiffer vacuum GSD 301 O). Le couplage réalisé permet de suivre l'évolution des produits et des sous-produits dans le but d'identifier un ou plusieurs mécanismes réactionnels en présence des catalyseurs testés. Uniquement les gaz sélectionnés ont été analysés : 2( $H_2$ ), 15( $CH_4$ ), 28( $CO$ ), 44( $CO_2$ ), 78( $C_6H_6$ ) et 91( $C_7H_8$ ). Les tests sont effectués avec une montée de  $1,5^\circ C \cdot min^{-1}$  entre 300 et  $800^\circ C$ .

### **III.2.2. Mise en forme des catalyseurs**

Préalablement à chaque test catalytique une mise en forme des catalyseurs est réalisée. Cette mise en forme permet de limiter les transferts de masse et de chaleur et aussi d'éviter un colmatage du réacteur. Elle consiste en quatre étapes:

- pressage : les catalyseurs sont pressés sous forme de pastilles avec une pression de 2 tonnes.
- broyage : les pastilles obtenues sont broyées dans un mortier.
- tamisage : les particules résultantes sont passées à travers un système composé de deux tamis superposés pour avoir une taille de particules entre 350 et  $800 \mu m$ .
- mélange : 50 mg de catalyseurs de tailles bien définies sont mélangés avec 50 mg de silices pressées et tamisées. Les particules de catalyseur sont mélangées avec un diluant suffisant pour les maintenir bien séparées, éliminant les limitations de transfert

de chaleur [1]. Les catalyseurs sont ensuite réduits sous flux d'hydrogène (30 mL.min<sup>-1</sup>) pendant 1 h à 800°C puis purgés sous flux d'azote.

Les formules générales, ci-dessous, sont utilisées pour le calcul des conversions des réactifs et des sélectivités en produits :

a) Conversion du réactif :

$$\text{Conversion du réactif (\%)} = \frac{n_{\text{réactif entrant}} - n_{\text{réactif sortant}}}{n_{\text{réactif entrant}}} \times 100$$

n : nombre de moles du réactif.

Les réactifs sont le toluène et le dioxyde de carbone.

b) Sélectivité en hydrogène :

$$\text{Sélectivité en hydrogène (\%)} = \frac{n_{\text{H}_2 \text{ formé}}}{4 \times (n_{\text{toluène entrant}} - n_{\text{toluène sortant}})} \times 100$$

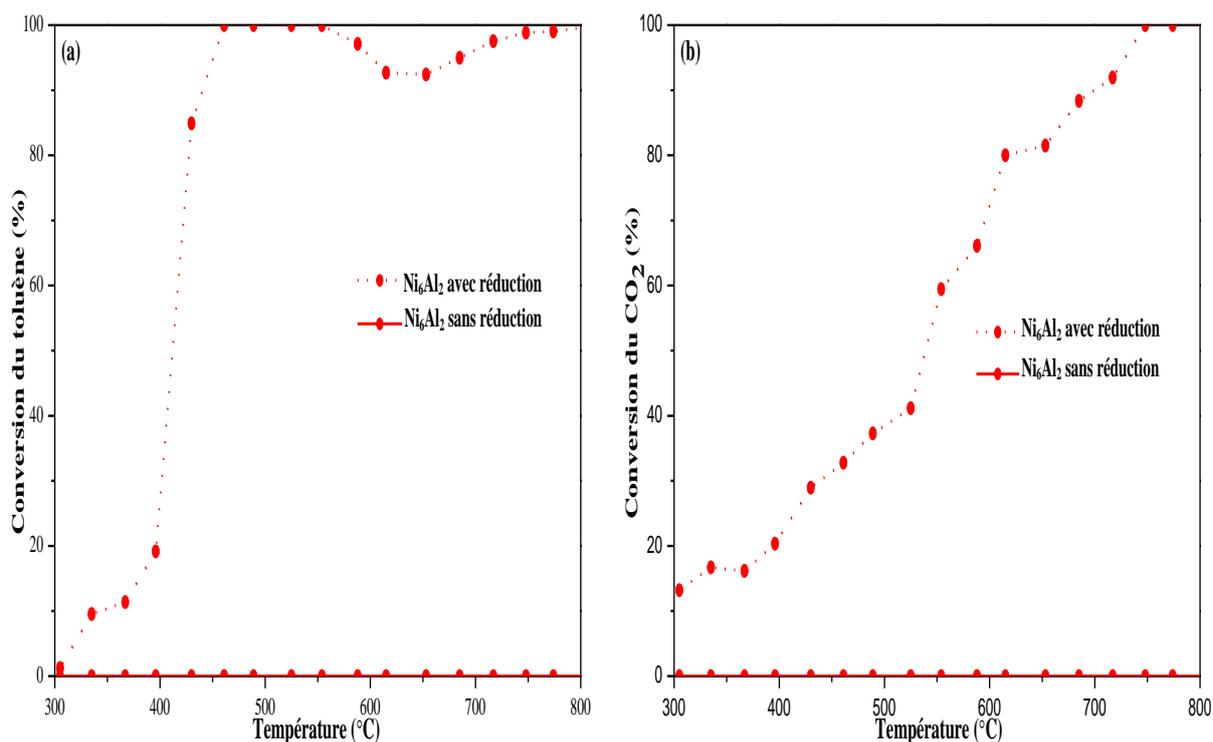
n : nombre de moles du réactif ou du produit.

### **III.3. Évaluation de la performance des catalyseurs dans la réaction de reformage à sec du toluène**

La conversion du toluène et du dioxyde de carbone en hydrogène par le procédé de reformage à sec est étudiée sur les différents oxydes mixtes (Ni/Mg/Al/Ce/La) préparés par voie hydrotalcite dans le but de déterminer les catalyseurs les plus performants. L'influence de différents paramètres tels que le prétraitement du catalyseur, la teneur de la phase active et l'ajout de promoteur sont mis en évidence. L'ajustement de ces paramètres permet d'améliorer la performance du catalyseur dans le procédé de reformage à sec du toluène.

#### ***III.3.1. Influence du prétraitement du catalyseur***

Une étude est menée en vue d'observer l'effet du prétraitement sur l'activité catalytique des oxydes. Une comparaison des courbes de conversion sans et avec réduction préalable de l'oxyde Ni<sub>6</sub>Al<sub>2</sub> est présentée sur les figures 24 (a et b) (la réduction présente le même effet pour les autres catalyseurs).



**Figure 24 : Évolution des taux de conversion du toluène (a) et du dioxyde de carbone (b) en fonction de la température de la réaction en présence du catalyseur Ni<sub>6</sub>Al<sub>2</sub> avec et sans réduction.**

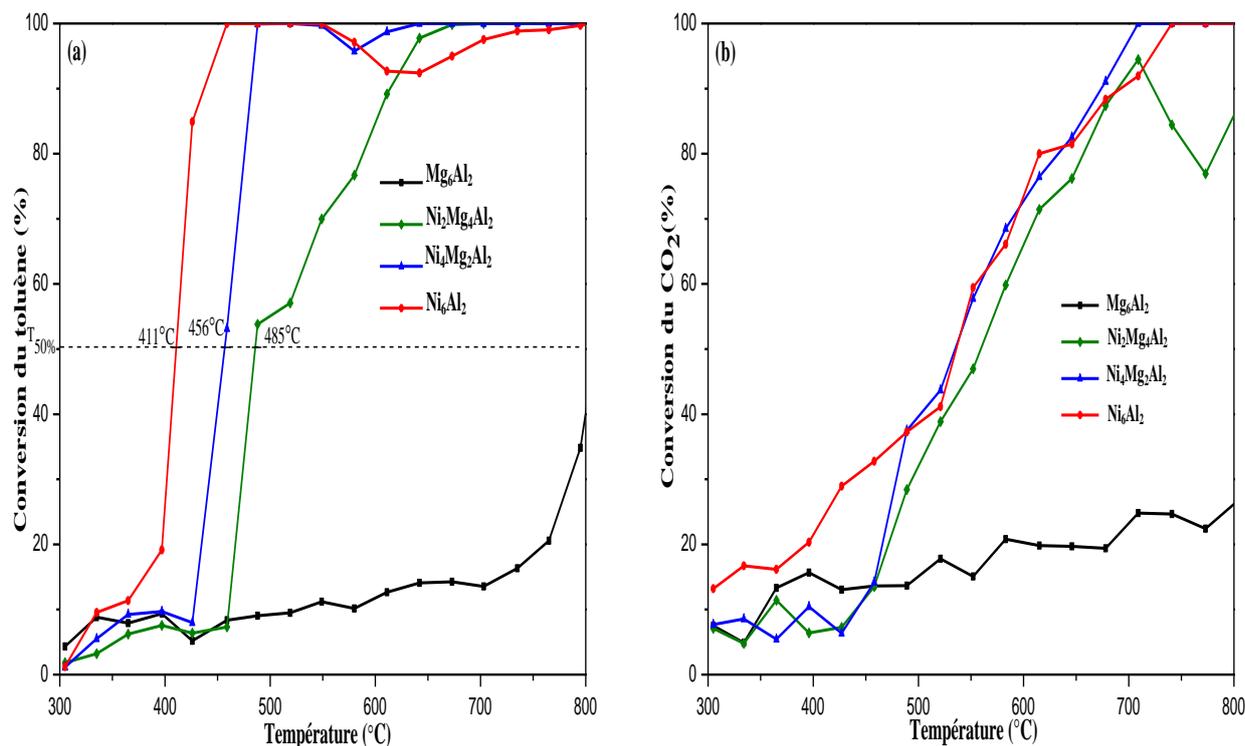
Le toluène et le dioxyde de carbone ne sont pas convertis sans réduction préalable du catalyseur utilisé. En revanche, les conversions sont beaucoup plus élevées sur le même catalyseur réduit avant test. Donc, d'après cette comparaison on déduit qu'une réduction préalable des solides s'avère nécessaire à l'activation des systèmes catalytiques dans les conditions de la réaction de reformage à sec du toluène révélant que l'espèce active est le nickel à l'état métallique. Cette absence de conversion est attribuée au manque de la phase métallique, qui est nécessaire pour l'adsorption et l'activation des réactifs [2-3]. En effet, Dębek et al. [4] ont étudié l'activité catalytique des systèmes NiAl préparés par des précurseurs de type hydrotalcite dans la réaction de reformage à sec du méthane. Ils ont montré qu'une réduction du catalyseur sous H<sub>2</sub> améliore les performances des catalyseurs. En vue de ces résultats, tous les catalyseurs utilisés dans cette étude sont réduits avant d'effectuer le test catalytique de reformage à sec du toluène. Le prétraitement est effectué à 800°C sous hydrogène pendant 1 heure, température à laquelle tous les oxydes de nickel sont réduits (paragraphe II.2.5).

### III.3.2. Influence de la teneur de la phase active

Les figures 25 (a et b) présentent les résultats de la réaction catalytique du reformage à sec du toluène effectuée dans une gamme de températures allant de 300 à 800°C en présence des différents catalyseurs  $Ni_xMg_{6-x}Al_2$  ( $0 \leq x \leq 6$ ).

La conversion en toluène et en dioxyde de carbone pour tous les oxydes augmente avec l'augmentation de la température vue l'endothermicité de la réaction de reformage à sec du toluène [5]. La conversion du toluène est supérieure à celle du  $CO_2$  surtout à basse température. Ceci indique que le toluène et/ou le dioxyde de carbone sont probablement impliqués dans des réactions secondaires. Tous les oxydes à base de nickel présentent une activité catalytique comparable à des températures supérieures à 650°C à cause des réactions secondaires qui se produisent simultanément avec la réaction de reformage à sec du toluène montrant une faible influence du rapport Mg/Ni.

En outre, afin de comparer les différents solides, le facteur  $T_{50}$  est considéré. Ce facteur correspond à la température à laquelle 50% du toluène est converti (figure 25 (a)).



**Figure 25 : Évolution des taux de conversion du toluène (a) et du dioxyde de carbone (b) en fonction de la température de la réaction en présence des catalyseurs  $Ni_xMg_{6-x}Al_2$  ( $0 \leq x \leq 6$ ).**

Il apparaît clairement que l'activité catalytique pour la réaction de reformage à sec du toluène est nettement améliorée suite à l'ajout du nickel, même en faibles quantités. L'oxyde

mixte  $Mg_6Al_2$  ne convertit que 8% du toluène à 460°C et 25% du  $CO_2$  à 741°C, alors que l'oxyde  $Ni_6Al_2$  convertit totalement le toluène et le dioxyde de carbone à ces températures respectivement. L'activité catalytique croît selon l'ordre suivant :

$Mg_6Al_2 < Ni_2Mg_4Al_2 < Ni_4Mg_2Al_2 < Ni_6Al_2$ .

La plus faible activité est montrée par le catalyseur  $Mg_6Al_2$  qui atteint une conversion maximale de 40% à 800°C. Cette faible activité est principalement attribuée à l'absence de la phase active qui est le nickel.

La meilleure activité est obtenue avec  $Ni_6Al_2$ . Cependant, même s'il possède la surface spécifique la plus faible ( $135 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) son activité catalytique est meilleure. Les valeurs des aires spécifiques n'expliquent donc pas à elles seules les résultats obtenus. La formation des sites catalytiques les plus actifs pour la réaction étudiée pourrait expliquer cette tendance. La conversion des réactifs augmente avec la teneur en nickel. Ceci est lié à la quantité de sites actifs disponibles pour la réaction, étant donné qu'une plus grande quantité de  $Ni^0$  est formée lorsque la teneur en nickel augmente [6].

Kong et al. [7] ont montré que l'activité du catalyseur Ni/MgO lors du reformage à sec du toluène dépend linéairement de la quantité de nickel réduit plutôt que de la surface de nickel disponible.

Les espèces métalliques sont considérées comme étant les phases actives dans la réaction. La bonne performance de  $Ni_6Al_2$  peut être corrélée au nombre de Ni à sa surface. En effet, l'étude RTP (paragraphe II.2.5) a montré que ce catalyseur consomme une large quantité d'hydrogène vers 678°C correspondant à la réduction de NiO en surface. Ceci suggère qu'il possède plus de nickel métallique « sites actifs » sur la surface pour activer les liaisons H-C [8].

Chen et al. [9] ont obtenu le même effet du nickel lors du reformage à sec du toluène sur des catalyseurs Ni/Palygorskite (avec des teneurs de Ni de 0, 2, 5 et 8% en masse). Les deux derniers catalyseurs (avec des rapports 5 et 8%) ont montré les meilleures performances.

### ***III.3.3. Influence de l'ajout de promoteur***

La conversion du toluène et du dioxyde de carbone en fonction de la température des solides  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1,8}Ce_{0,2}$  et des solides  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1,8}La_{0,2}$  ainsi que les températures correspondant à 50% de conversion sont représentées sur les figures 26 (a et b) et 27 (a et b) respectivement.

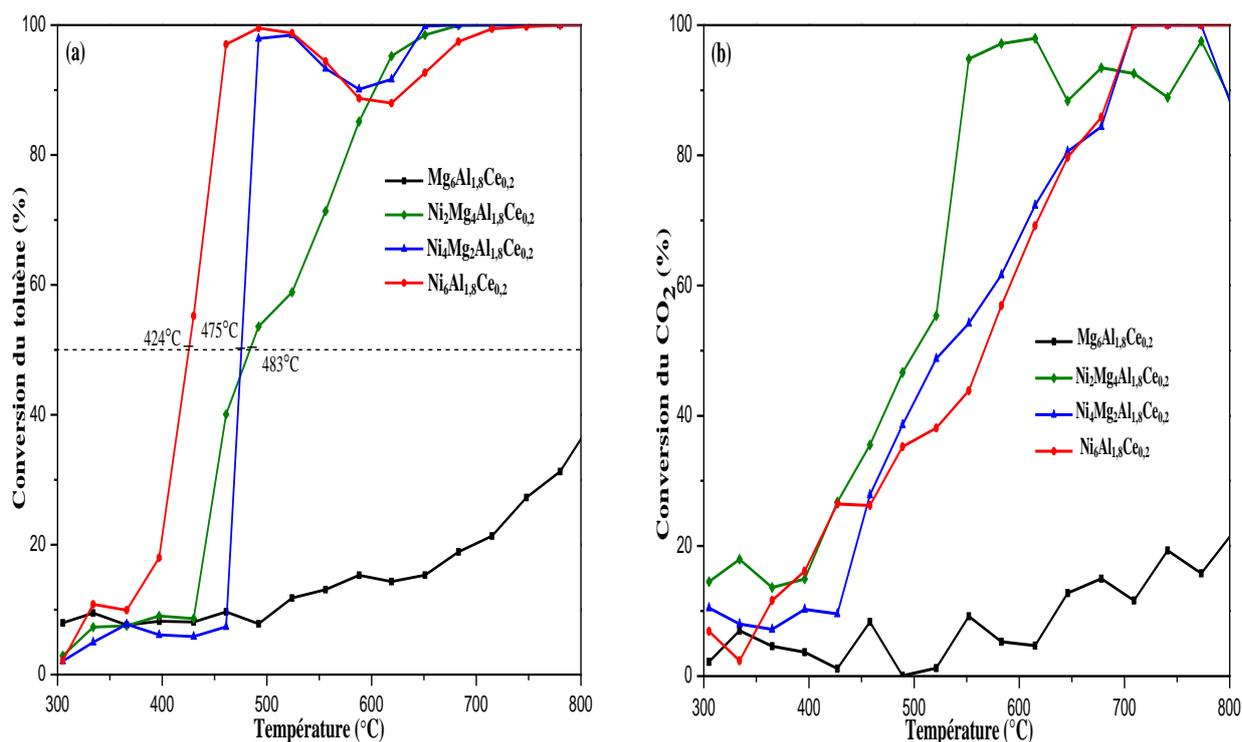


Figure 26 : Évolution du taux de conversion du toluène (a) et du dioxyde de carbone (b) en fonction de la température de la réaction en présence des catalyseurs  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1.8}Ce_{0.2}$  ( $0 \leq x \leq 6$ ).

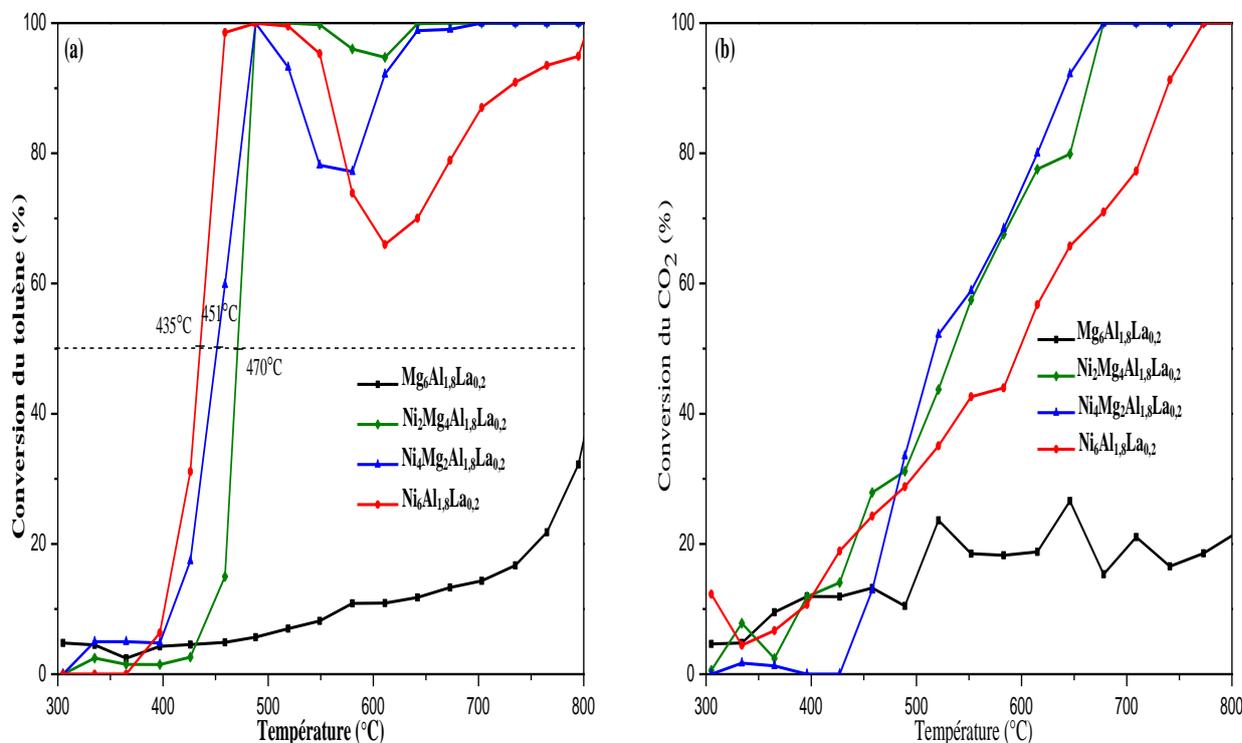


Figure 27 : Évolution du taux de conversion du toluène (a) et du dioxyde de carbone (b) en fonction de la température de la réaction en présence des catalyseurs  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1.8}La_{0.2}$  ( $0 \leq x \leq 6$ ).

Il est remarqué que le même ordre d'activité catalytique est observé pour les deux séries de catalyseurs respectant la même tendance d'activité catalytique que la série des catalyseurs  $Ni_xMg_{6-x}Al_2$  pour les mêmes raisons citées ci-dessus.

Il est à noter que pour la conversion du toluène en présence des catalyseurs contenant du nickel et dans la gamme de températures supérieure à  $500^\circ C$  une chute de 5 à 35% est observée (Figure 26(a) et Figure 27(a)). Cette dernière est probablement due à la favorisation de l'adsorption du toluène sur ces solides dans cette gamme de températures.

Les sélectivités en hydrogène à 100% conversion en toluène sont représentées sur la figure 28.

Tous les solides présentent des sélectivités comparables qui varient entre 67 et 80%.

Les sélectivités de  $Ni_2Mg_4Al_2$ ,  $Ni_2Mg_4Al_{1,8}Ce_{0,2}$  et  $Ni_2Mg_4Al_{1,8}La_{0,2}$  sont 70, 72 et 68% et celles de  $Ni_4Mg_2Al_2$ ,  $Ni_4Mg_2Al_{1,8}Ce_{0,2}$  et  $Ni_4Mg_2Al_{1,8}La_{0,2}$  sont 67, 69 et 71% respectivement.

Les solides  $Ni_6Al_2$ ,  $Ni_6Al_{1,8}Ce_{0,2}$  et  $Ni_6Al_{1,8}La_{0,2}$  présentent les sélectivités en hydrogène les plus élevées avec des valeurs de 79%, 81% et 80% respectivement. Ces sélectivités élevées sont liées aux bonnes conversions en toluène.

Par conséquent, une teneur élevée de la phase active conduirait à une activité et sélectivité en hydrogène élevées par rapport aux autres solides testés.

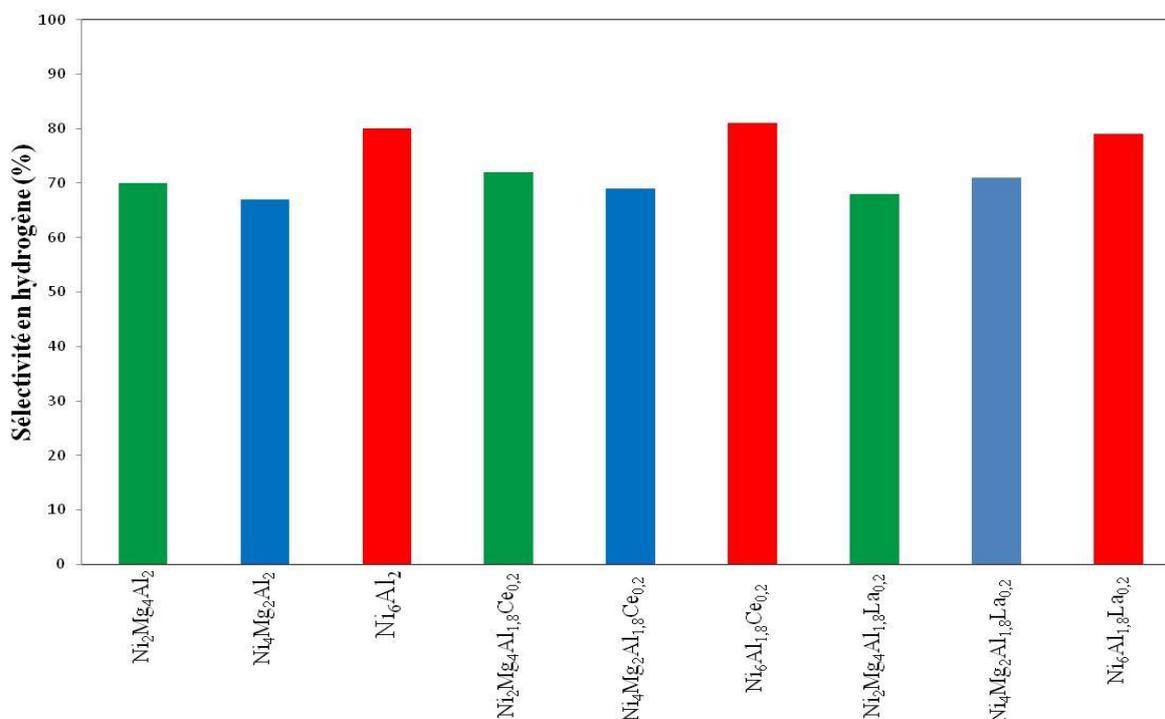
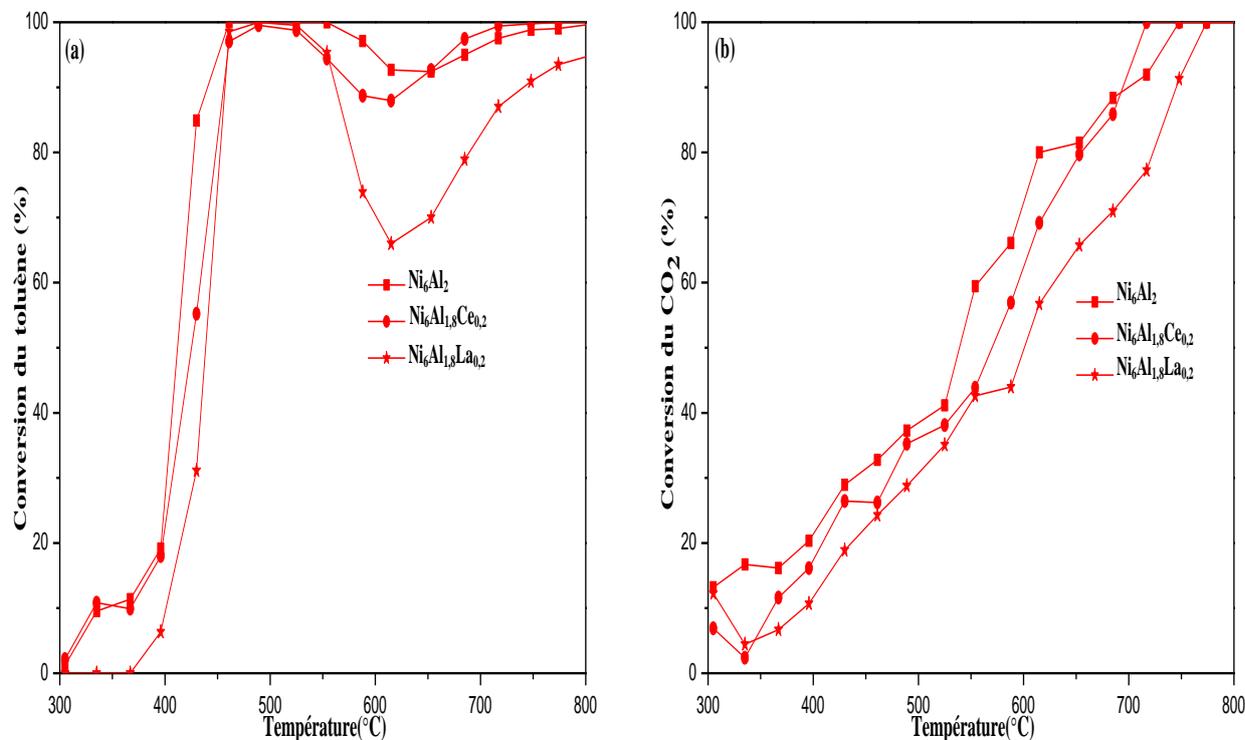


Figure 28: Sélectivités en hydrogène des échantillons  $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ ,  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1,8}Ce_{0,2}$  et  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1,8}La_{0,2}$  ( $2 \leq x \leq 6$ ) à 100% conversion en toluène.

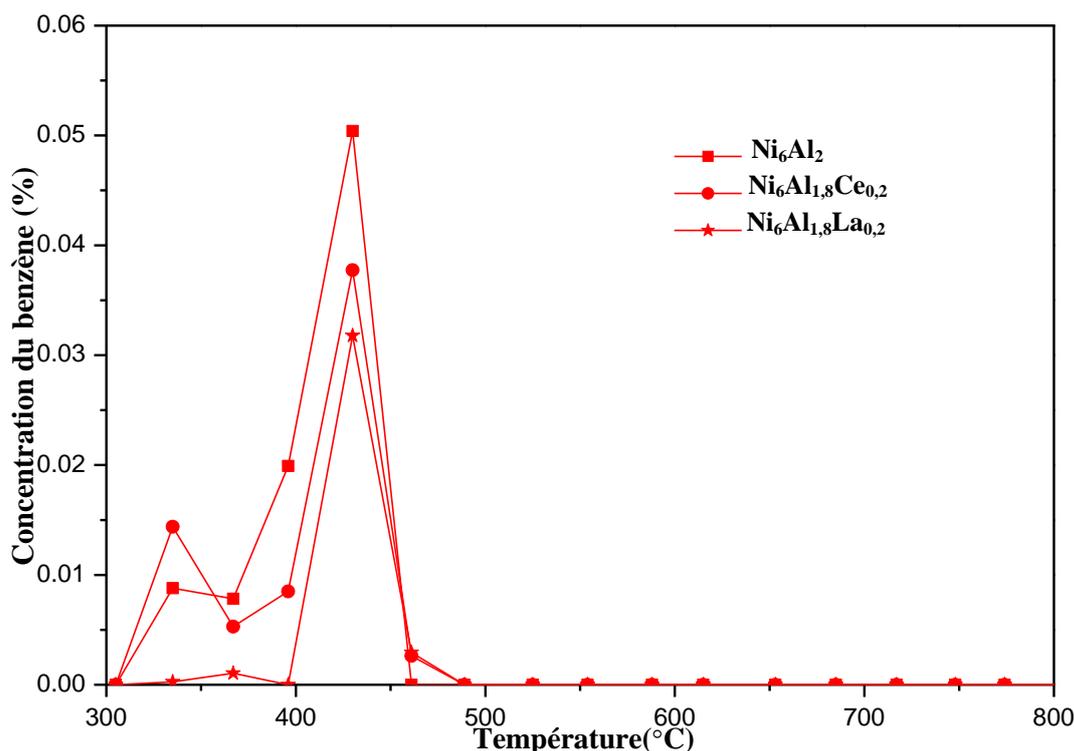
En comparant les catalyseurs de chaque série qui ont montré les meilleures conversions (Figures 29 (a et b)), le classement d'activité catalytique suivant est obtenu :



**Figure 29 : Comparaison des conversions du toluène (a) et du dioxyde de carbone (b) des solides  $\text{Ni}_6\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ .**

Les conversions du toluène et du  $\text{CO}_2$  sont comparables en présence des trois catalyseurs avec une conversion faiblement plus élevée pour  $\text{Ni}_6\text{Al}_2$ .

D'autre part, chacun des ces trois catalyseurs convertit le toluène en suivant différentes voies réactionnelles. L'augmentation ou la diminution de la composition des produits du processus catalytique est alors différente pour chacun de ces trois catalyseurs. L'appui de cet argument est la concentration du benzène formé lors de la réaction de reformage à sec du toluène en présence de ces trois catalyseurs (Figure 30).  $\text{Ni}_6\text{Al}_2$  forme plus de benzène que les deux autres catalyseurs  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ .



**Figure 30 : Comparaison des concentrations du benzène en fonction de la température pour les catalyseurs Ni<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>, Ni<sub>6</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> et Ni<sub>6</sub>Al<sub>1,8</sub>La<sub>0,2</sub> lors du processus de reformage à sec du toluène.**

Le benzène se forme dans une gamme de températures comprise entre 300 et 500°C par hydrodésalkylation ( $C_7H_8 + H_2 \rightleftharpoons C_6H_6 + CH_4$ ) et craquage thermique du toluène. La concentration de benzène dépend de la présence du toluène et de la nature du catalyseur qui favorise plus ou moins les deux réactions ci-dessus. La concentration du benzène formé augmente simultanément avec la conversion du toluène jusqu'à 450°C puis elle s'annule avec l'obtention d'une conversion de 100% pour le toluène (500°C).

L'augmentation de la température est nécessaire pour convertir le sous-produit benzène en gaz de synthèse vu que le benzène est plus stable thermodynamiquement que le toluène [7].

L'ajout du promoteur n'a pas joué un rôle au niveau de l'activité catalytique mais au niveau de la sélectivité de la réaction vu que les catalyseurs promus ont formé moins de benzène qui est un sous-produit de la réaction et au niveau de la quantité de carbone formée qui sera discutée ultérieurement. Ainsi le cérium et le lanthane jouent un rôle dans la sélectivité de la réaction.

### III.4. Caractérisations des solides après test de reformage à sec

Les solides sont caractérisés par OTP, DRX et ATD/ATG afin d'étudier leurs modifications physico-chimiques après test catalytique. L'étude et la quantification des dépôts de carbone formés peuvent être très utiles pour déterminer le rôle du cérium et du lanthane dans ces catalyseurs [10-11].

#### III.4.1. Analyses par Oxydation en Température Programmée (OTP)

Les analyses OTP sont effectuées pour fournir une information sur la formation de carbone. Cette étude est effectuée sur les différents catalyseurs après reformage à sec du toluène, en suivant l'évolution de la consommation d'oxygène en fonction de la température. Les figures 31 (a, b et c) montrent les courbes obtenues en OTP sur les catalyseurs après test de reformage à sec.

Pour les catalyseurs  $\text{Ni}_6\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  le pic asymétrique à faible intensité entre 250 et 500°C correspond à l'oxydation de  $\text{Ni}^0$  en  $\text{NiO}$  ( $\text{Ni}^0 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO}$ ). De plus, le pic observé à 500-600°C vers le bas pour ces mêmes catalyseurs est attribué à l'oxydation du coke ( $\text{O}_2 + \text{C}_{\text{adsorbé}} \rightarrow \text{CO}_2$ ). En effet, cette dernière dégage du dioxyde de carbone qui fera dévier la ligne de base du TCD vers le bas [8,12].

Les catalyseurs  $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$ ,  $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  présentent deux pics correspondant à l'oxydation de  $\text{Ni}^0$  en  $\text{NiO}$ . L'aire de ces pics augmente avec l'augmentation de la teneur en nickel.

Par comparaison des aires des pics des trois séries de catalyseurs, on remarque que les catalyseurs à forte teneur en Ni présentent le dépôt de carbone le plus élevé. Ceci est en accord avec les résultats de la RTP qui ont montré que lorsque la teneur en nickel diminue, la réduction devient difficile, ce qui implique une interaction plus élevée avec le support et donc un dépôt de carbone plus faible [8].

L'intensité du pic lié à l'oxydation du carbone est moins intense pour  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  que pour  $\text{Ni}_6\text{Al}_2$  et  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ . Ceci indique qu'une quantité plus faible de carbone a été déposée sur le catalyseur  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  promu par le cérium.

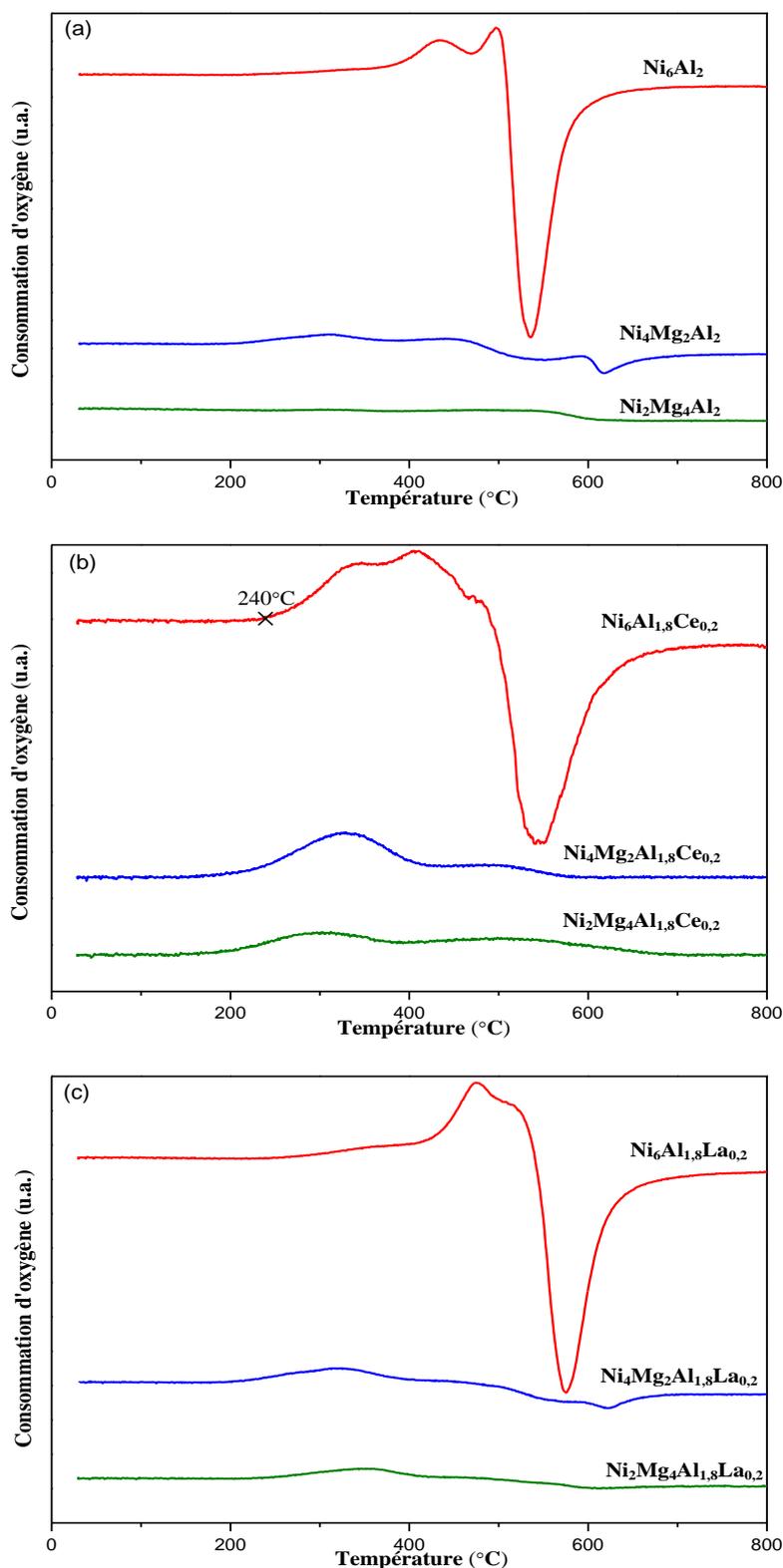


Figure 31 : Profils OTP des échantillons a)  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$  b)  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et c)  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  avec ( $2 \leq x \leq 6$ ) après reformage à sec du toluène.

#### III.4.2. Analyse par Diffraction des Rayons X après test catalytique

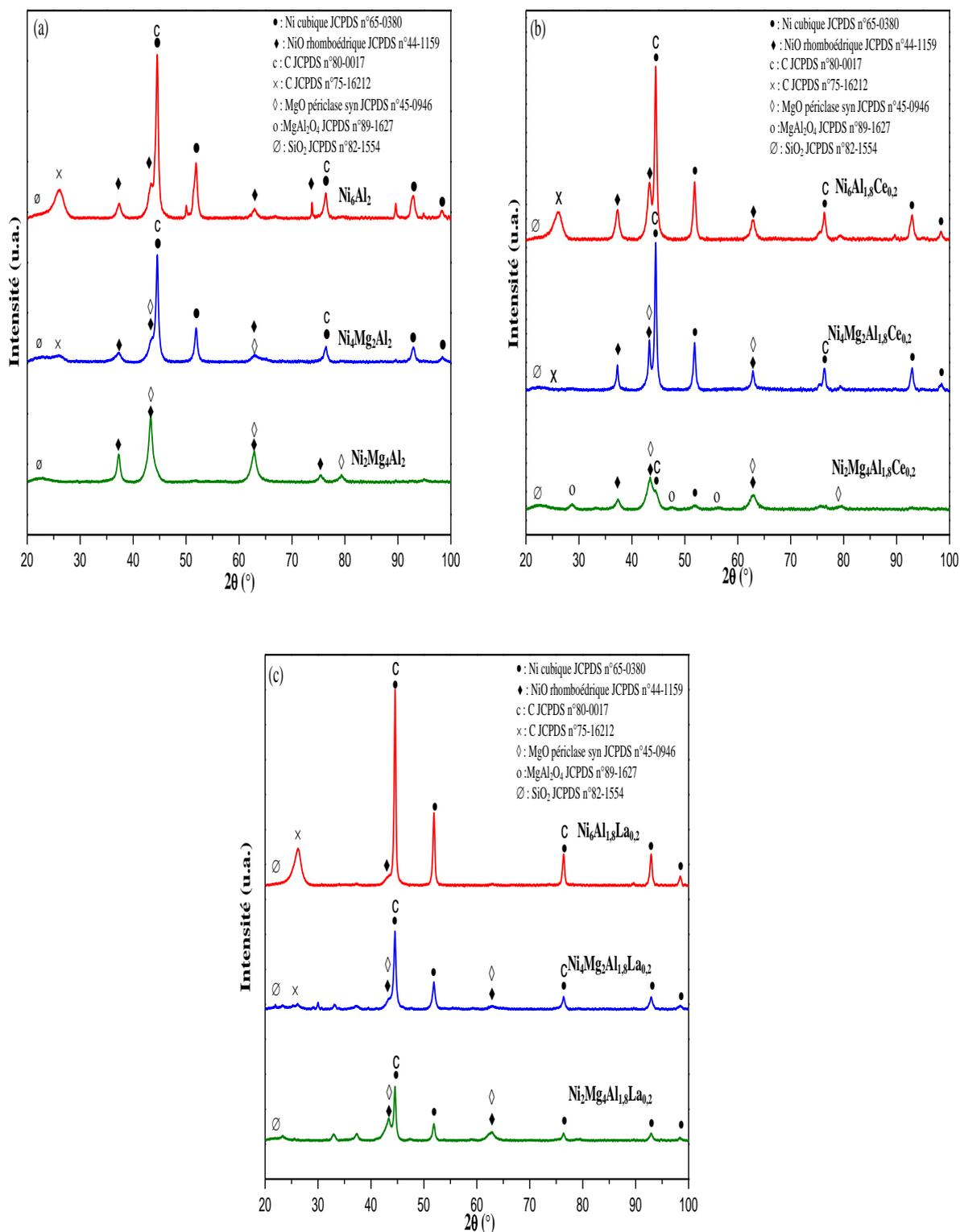
Les figures 32(a, b et c) montrent les diffractogrammes de rayons X des échantillons après reformage à sec.

Tous les diffractogrammes des échantillons après reformage à sec du toluène présentent des raies correspondant au nickel métallique (fiche JCPDS n°65-0380) et au carbone (fiche JCPDS n°80-0017 et n°75-16212). La formation d'un dépôt de carbone sur le catalyseur est observée suite aux réactions catalytiques [11,13]. Des raies attribuées à l'oxyde de nickel (fiche JCPDS n°44-1159) sont présentes. Pour les basses teneurs en nickel, les raies correspondant à l'oxyde de magnésium (fiche JCPDS n°45-0946) et aux spinelles  $MgAl_2O_4$  (fiche JCPDS n°33-0853) sont présents. La présence d'une raie correspondant à la silice ( $SiO_2$  JCPDS n°82-1554) est observée pour tous les solides étudiés dus au fait que le catalyseur est dilué avec de la silice.

La teneur élevée en magnésium permet d'atténuer la formation de carbone. L'oxyde  $MgAl_2O_4$  est connu pour ses propriétés basiques. La présence de cet oxyde ainsi que celle de  $MgO$  permet l'adsorption du  $CO_2$  sur l'échantillon qui réagit avec le carbone selon la réaction inverse de dismutation du  $CO$  ( $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$ ) et par conséquent aboutit à la diminution du dépôt de carbone [3,14]. Le  $CO_2$  est adsorbé différemment selon la nature du site basique des matériaux dérivés des hydrotalcites comme il a été discuté dans le paragraphe I.6.4.2.

La présence de la phase  $MgAl_2O_4$  sur le diffractogramme du solide  $Ni_2Mg_4Al_{1,8}Ce_{0,2}$  a entraîné une augmentation de la capacité d'adsorption du  $CO_2$  ainsi que l'interaction de l'oxyde de cérium avec les dépôts de carbone et leur gazéification par la réaction inverse de dismutation du  $CO$  ce qui explique le faible dépôt de carbone.

Les diffractogrammes des solides après reformage à sec montrent la superposition de la phase Ni métallique et de la phase du carbone déposée. À mesure que la teneur en nickel augmente, la raie du carbone devient plus fine et plus intense. Se basant sur les résultats obtenus par OTP, ceci peut être attribué à une augmentation du dépôt de carbone avec l'augmentation de la teneur en nickel [15]. Cependant, l'intensité de cette raie est plus faible pour les catalyseurs  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1,8}Ce_{0,2}$  par comparaison à ceux des séries de  $Ni_xMg_{6-x}Al_2$  et  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1,8}La_{0,2}$ . Ceci est en accord avec les résultats OTP qui montrent que  $Ni_6Al_{1,8}Ce_{0,2}$  possède un pic lié à l'oxydation du carbone déposé dont l'intensité est plus faible que ceux de  $Ni_6Al_2$  et  $Ni_6Al_{1,8}La_{0,2}$ .



**Figure 32 : Diffractogrammes de Rayons X des solides a) Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>2</sub> b) Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> et c) Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>1,8</sub>La<sub>0,2</sub> (2 ≤ x ≤ 6) après reformage à sec.**

- : Ni cubique JCPDS n°65-0380, ◆ : NiO rhomboédrique JCPDS n°44-1159, c : C JCPDS n°80-0017, × : C JCPDS n°75-16212, ◇ : MgO périclase syn JCPDS n°45-0946, ○ : MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> JCPDS n°89-1627 et ∅ : SiO<sub>2</sub> JCPDS n°82-1554.

### III.4.3. Analyses thermiques des catalyseurs après le test catalytique

Après le test catalytique de reformage à sec du toluène, les catalyseurs ont été étudiés par analyse thermique différentielle et gravimétrie. Par cette technique, la présence d'un phénomène de cokage peut être mis en évidence, le coke étant un facteur de vieillissement du catalyseur et conduisant à la désactivation de celui-ci. Les figures 33, 34 et 35 montrent les profils des pertes de masse et des signaux ATD pour tous les catalyseurs après test de reformage à sec du toluène.

Les faibles pertes de masse (3 à 5% en masse) observées entre 100 et 200°C pour tous les catalyseurs peuvent être attribuées à la perte de l'eau et/ou dioxyde de carbone physisorbés [16].

La perte de masse entre 450°C et 650°C est attribuée à l'oxydation des espèces carbonées (coke) formées lors du test catalytique accompagnées d'un pic exothermique en ATD et ceci est bien observé pour les solides  $\text{Ni}_6\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  [17].

Le gain de masse (à  $T \sim 300$  °C) observé pour  $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  est attribué à l'oxydation du nickel réduit [18]. Parallèlement, les courbes ATD, montrent un pic exothermique qui accompagne ce gain de masse. Ce gain n'est pas observable pour les catalyseurs  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  à cause de leur faible teneur en nickel. Le pic correspondant à la grande perte de masse due au dépôt de coke pour  $\text{Ni}_6\text{Al}_2$  et  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  est chevauché avec celui du gain de masse. Ce gain est observé pour  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  vu que sa perte de masse est plus faible que les deux autres catalyseurs. Les analyses thermiques confirment et complètent les analyses OTP effectuées (paragraphe III.4.1). À titre d'exemple pour le catalyseur  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  la consommation d'oxygène due à l'oxydation du nickel débute vers 240°C (Figure 31(b)). Le gain de masse dû à la même oxydation est observé entre 300 et 450°C en ATD (Figure 34 (c)). Cette légère déviation de température est le résultat d'une différence de la diffusion d'oxygène dans les deux expériences. De plus, la perte de masse observée entre 450 et 600°C en ATD suite au départ du coke est également enregistrée en OTP dans la même gamme de températures. De même, les résultats OTP et ATD sont en corrélation ne montrant aucune perte de masse (Figure 34 (b)) ni évolution du  $\text{CO}_2$  (Figure 31(b)) pour le catalyseur  $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$ , ce qui indique l'absence de coke sur ce catalyseur.

Tous les solides représentent des pics asymétriques correspondant à l'oxydation du nickel métallique. De plus, seuls les solides  $\text{Ni}_6\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  présentent des pics

vers le bas attribués à l'oxydation du coke ce qui confirme la bonne corrélation entre les résultats de l'analyse thermique et ceux de l'OTP.

On peut conclure que les catalyseurs ne contenant pas du magnésium présentent le dépôt de coke le plus élevé. L'oxyde MgO et/ou  $MgAl_2O_4$  est utilisé comme support basique et permet de résister à la formation de coke [3,14].

En comparant les pourcentages de pertes de masse des trois catalyseurs qui ont montré les meilleures activités catalytiques l'ordre suivant est obtenu :

$Ni_6Al_{1,8}Ce_{0,2}$  (perte de masse 21%) <  $Ni_6Al_{1,8}La_{0,2}$  (perte de masse 36%) <  $Ni_6Al_2$  (perte de masse 51%).

L'ajout de promoteur a permis la réduction de la quantité de coke déposé à la surface du catalyseur.  $Ni_6Al_{1,8}Ce_{0,2}$  ( $256 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ) et  $Ni_6Al_{1,8}La_{0,2}$  ( $38 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ) possèdent une basicité plus forte que  $Ni_6Al_2$  ( $27 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ) (paragraphe II.2.6). Ceci joue un rôle dans la diminution du dépôt de carbone.

Les lanthanides (Ce et La) sont suggérés pour être de bons promoteurs car ils peuvent accentuer l'adsorption du  $CO_2$  sur le support ce qui réduit la formation de carbone déposé ( $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$ ) [19]. La formation de dépôt de carbone n'est pas favorisée en présence de support possédant de fortes basicités.

Afin de comparer l'effet de l'ajout de cérium à celui du lanthane sur la formation de coke, une comparaison entre les catalyseurs  $Ni_4Mg_2Al_{1,8}Ce_{0,2}$  et  $Ni_4Mg_2Al_{1,8}La_{0,2}$  est effectuée. D'après les figures 34 et 35, les pertes de masse dues au coke sont de 0,6% et 4,7% pour  $Ni_4Mg_2Al_{1,8}Ce_{0,2}$  et  $Ni_4Mg_2Al_{1,8}La_{0,2}$  respectivement.

Il est clair que l'ajout de cérium inhibe la formation de coke en améliorant les caractéristiques basiques du catalyseur par rapport à l'ajout du lanthane. De même, le promoteur cérium améliore les caractéristiques redox du catalyseur ce qui favorise l'oxydation du coke déposé.

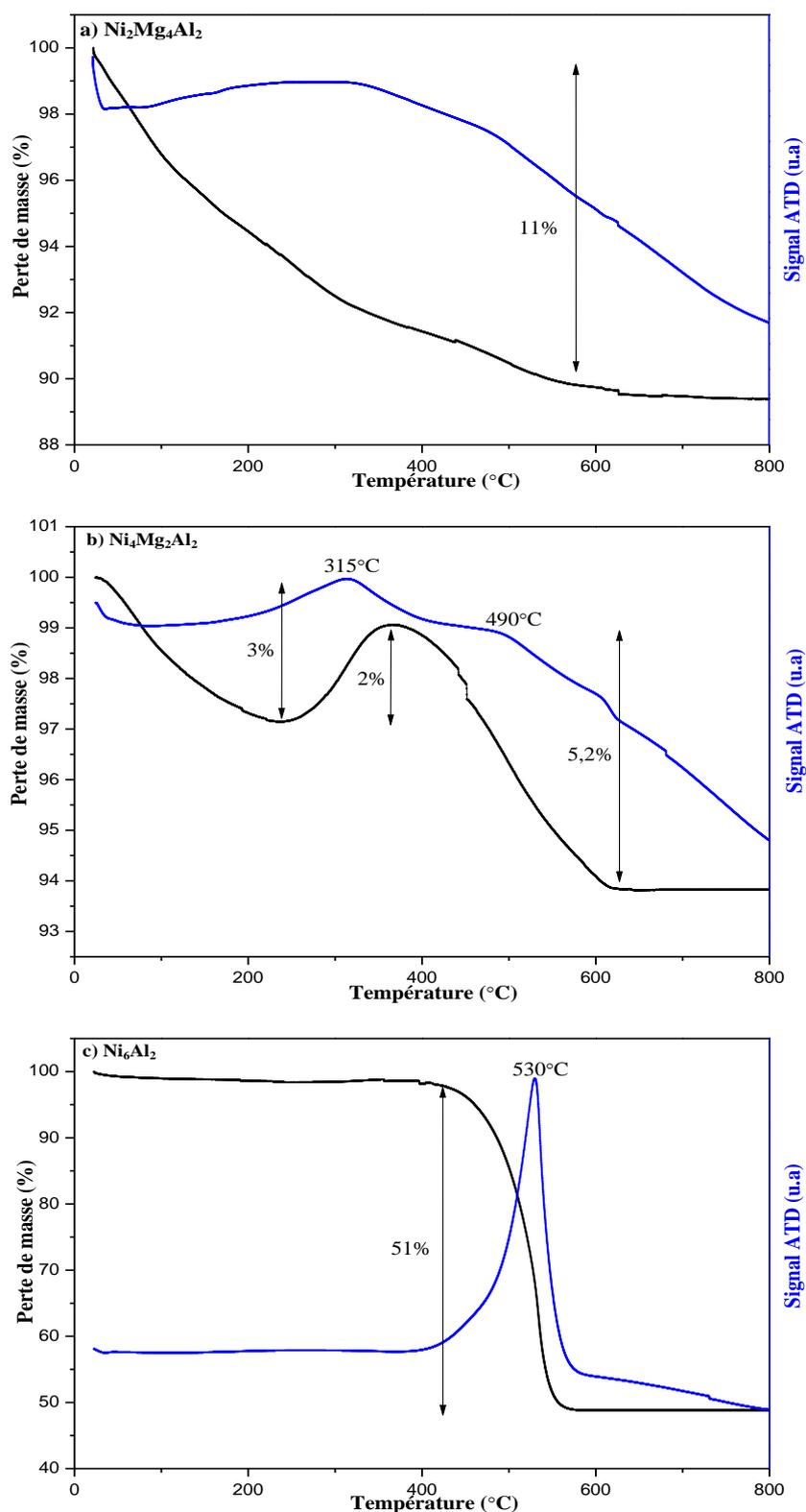


Figure 33 : Courbes de pertes de masse et des signaux ATD en fonction de la température des échantillons  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$  ( $2 \leq x \leq 6$ ) après tests catalytiques de reformage à sec.

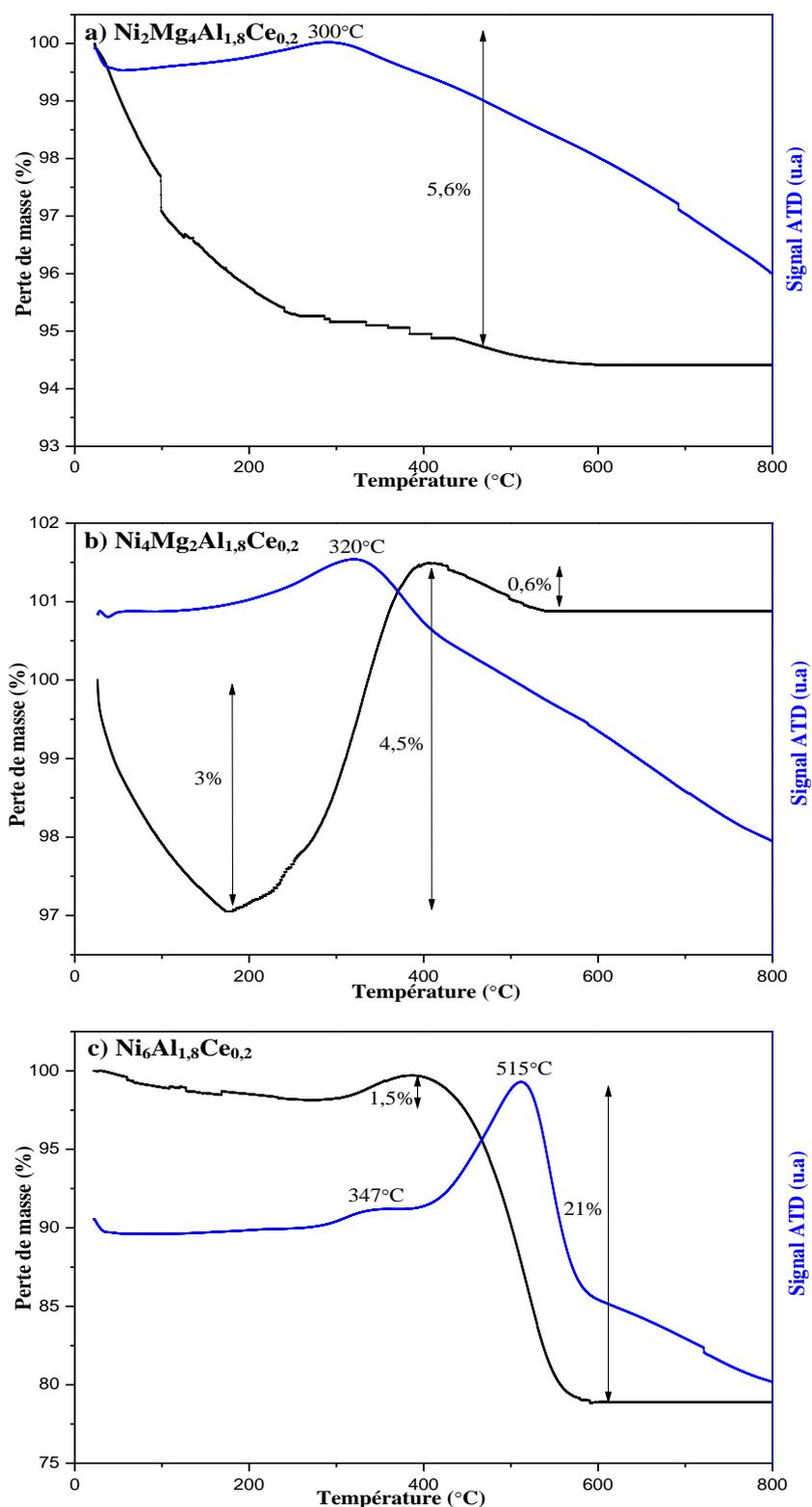


Figure 34 : Courbes de pertes de masse et des signaux ATD en fonction de la température des échantillons  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}$  ( $2 \leq x \leq 6$ ) après tests catalytiques de reformage à sec.

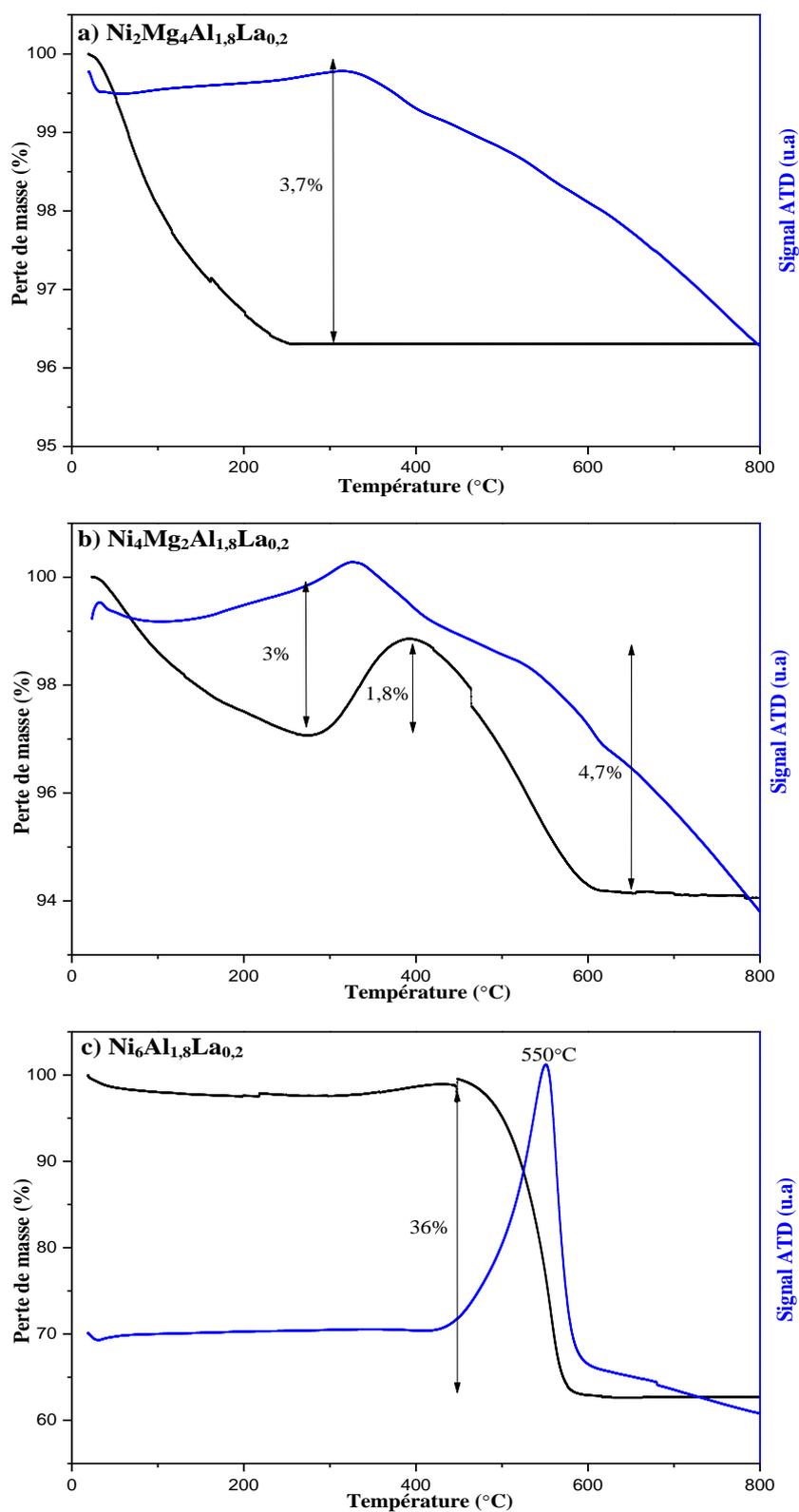


Figure 35 : Courbes de pertes de masse et des signaux ATD en fonction de la température des échantillons  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  ( $2 \leq x \leq 6$ ) après tests catalytiques de reformage à sec.

Pour conclure, les caractérisations des catalyseurs après test catalytique montrent un dépôt de carbone pour tous les catalyseurs. Cependant, ce dépôt diminue avec l'augmentation de la teneur en magnésium à cause de ses propriétés basiques [16,20]. Le support basique est plus efficace pour la réduction du dépôt de carbone. De plus, le cérium a montré un effet promoteur plus important que celui du lanthane au niveau de la réduction du dépôt de carbone. Les oxydes mixtes promus par le cérium présentent de bonnes caractéristiques basiques, permettant ainsi un transport plus rapide de la molécule de CO<sub>2</sub> vers les sites actifs favorisant la gazéification du carbone formé.

### **III.5. Suivi des réactifs et des produits lors du reformage à sec du toluène par spectrométrie de masse**

D'après les résultats catalytiques obtenus (conversions et sélectivités) et le dépôt de coke identifié après test (OTP et ATD) il est évident que les trois catalyseurs Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> et Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>La<sub>0,2</sub> sont les plus prometteurs.

Afin de mieux comprendre le mécanisme réactionnel qui prend place en présence de ces catalyseurs, l'évolution des sous-produits formés en fonction de la température a été suivie par spectrométrie de masse (SM). Les analyses ont montré la présence des produits secondaires le benzène (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) et le méthane (CH<sub>4</sub>). La figure 36 illustre l'évolution des réactifs et des produits suivis par SM en fonction de la température pour les trois catalyseurs Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> et Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>La<sub>0,2</sub>.

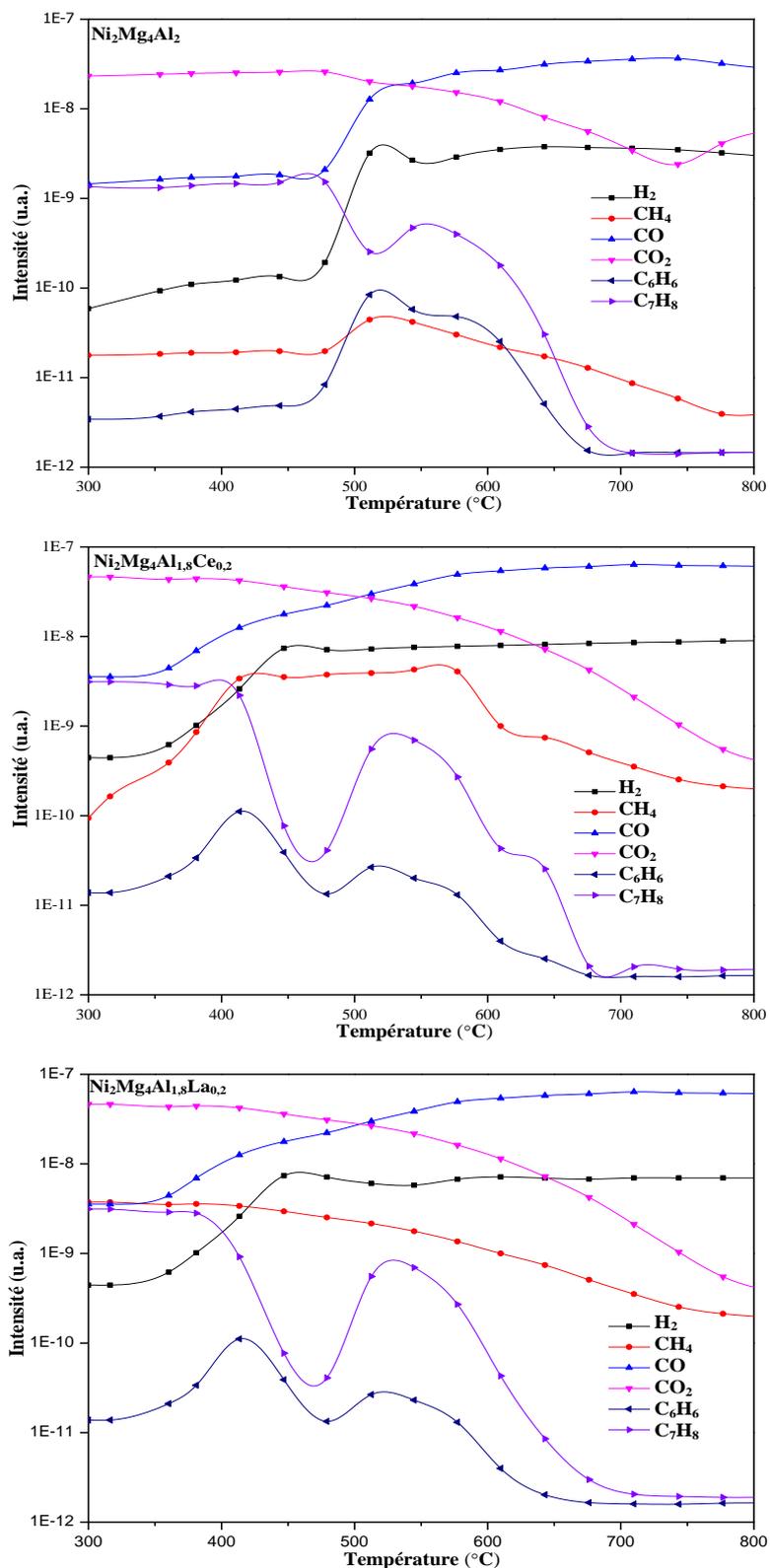


Figure 36 : Évolution des réactifs et des produits suivie par spectrométrie de masse au cours du reformage à sec du toluène en présence des solides  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1.8}\text{La}_{0.2}$ .

En se référant aux courbes de SM et les données thermodynamiques étudiées dans le chapitre I, les réactions suivantes semblent se produire en présence des trois catalyseurs  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  dans les gammes de températures suivantes:

❖ **Gamme de températures [300-500°C] :**

Les réactions qui ont lieu dans cette gamme de températures sont les suivantes :

Boudouard CO (18), Boudouard  $\text{CO}_2$  (19), dismutation du CO (20), décomposition du toluène (14), hydrocraquage (10), hydrodésalkylation (9) et réaction de gaz à l'eau (15).

Le benzène est formé dans cette gamme de températures par hydrodésalkylation du toluène (9). La présence du méthane est due aux réactions d'hydrocraquage (10) et d'hydrodésalkylation (9). La présence de l'hydrogène est due à la survenance de la décomposition du toluène (14) et de la réaction de gaz à l'eau (15). Se basant sur les graphes de spectromètre de masse de tous les catalyseurs, on remarque que dans cette gamme de températures les quantités de  $\text{H}_2$  et  $\text{C}_6\text{H}_6$  augmentent alors que la quantité de toluène diminue vues les réactions qu'il subit ce qui est en accord avec la proposition

❖ **Gamme de températures [500-550°C]**

Le reformage à sec du toluène (3) avec  $S/C = 1$  devient favorable à  $500^\circ\text{C}$  alors que celui avec  $S/C = 2$  (4) à  $520^\circ\text{C}$ . De plus, le reformage à sec du benzène (12) peut avoir lieu à partir de  $500^\circ\text{C}$ . En outre, toutes les réactions de la gamme de températures précédente sont toujours favorables. Alors l'hydrogène est toujours en augmentation ainsi que le CO. Le benzène est en partie consommé par le reformage à sec et en même temps produit par hydrodésalkylation (9) donc il augmente toujours.

❖ **Gamme de températures [550-640°C]**

En plus de toutes les réactions ci-dessus qui ont lieu sauf celle de Boudouard  $\text{CO}_2$  (19), le méthane subit la réaction de décomposition (17). Du coup, une diminution est observée pour le méthane.

❖ **Gamme de températures [640-680°C]**

La réaction de Boudouard CO (18) n'est plus favorable dans cette gamme de températures. Alors que le méthane commence à subir la réaction de reformage à sec produisant davantage de l'hydrogène (11).

❖ **Gamme de températures [640-800°C]**

Dans cette gamme de températures et à partir de  $700^\circ\text{C}$  on n'a plus formation de carbone puisque les réactions de formation du carbone ne sont plus favorables dans cette gamme de

températures (Boudouard CO et CO<sub>2</sub>, dismutation du CO et décomposition du toluène). Le toluène, le benzène et le méthane sont totalement à 100% de conversion vu qu'ils sont stables en SM et non détectés en CPG. Le produit principal est l'hydrogène.

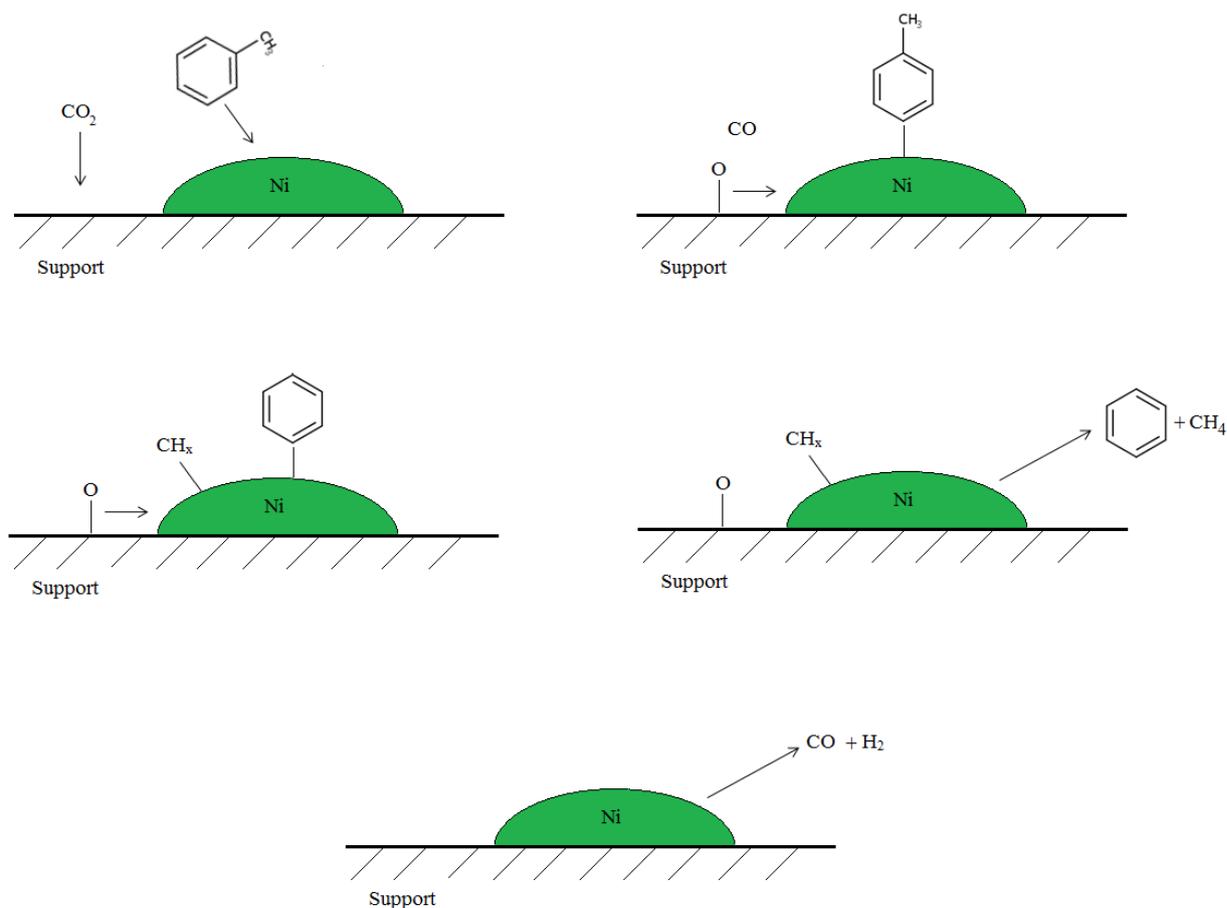
Le mécanisme réactionnel du reformage à sec dépend à la fois des propriétés des métaux actifs et des supports [21].

L'utilisation du dioxyde de carbone permet le reformage du toluène et s'oppose fortement à la formation du dépôt de carbone par sa réaction avec ce dernier ( $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ ). Par conséquent, le dioxyde de carbone joue deux rôles importants dans le reformage à sec du toluène [9].

En se basant sur les résultats ci-dessus, le processus réactionnel pour le reformage à sec du toluène (figure 37) peut être suggéré comme suit:

- 1- Le toluène est adsorbé sur les sites métalliques actifs où la déshydrogénation catalysée par un métal a lieu [9].
- 2- La molécule de dioxyde de carbone est également adsorbée sur le support du catalyseur et se dissocie en CO et oxygène qui est adsorbé ( $\text{O}_{(s)}$ ) à la surface du catalyseur [9].
- 3- À une température appropriée, les molécules d'oxygène migrent vers les sites actifs et réagissent avec le toluène produisant principalement du monoxyde de carbone et de l'hydrogène [9].

Pendant ce temps, le CO<sub>2</sub> réagit également avec C résultant du craquage thermique du toluène, ce qui diminue le dépôt de carbone et réagit avec l'hydrogène montrant une diminution en hydrogène. La diminution du dépôt de carbone et de l'hydrogène est positive par rapport à l'augmentation de la température de réaction car une température élevée favorise les deux réactions de reformage à sec et du craquage thermique [9].



**Figure 37 : Mécanisme réactionnel simplifié proposé pour la réaction de reformage à sec du toluène en présence des catalyseurs utilisés dans cette étude**

### III.6. Tests de stabilité

Un test de stabilité sur les oxydes  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  est réalisé pendant 10 heures à  $700^\circ\text{C}$  (figure 38) pour étudier le frittage et la désactivation des catalyseurs en fonction du temps. Ces catalyseurs sont choisis pour leur meilleure activité pendant le reformage à sec du toluène.

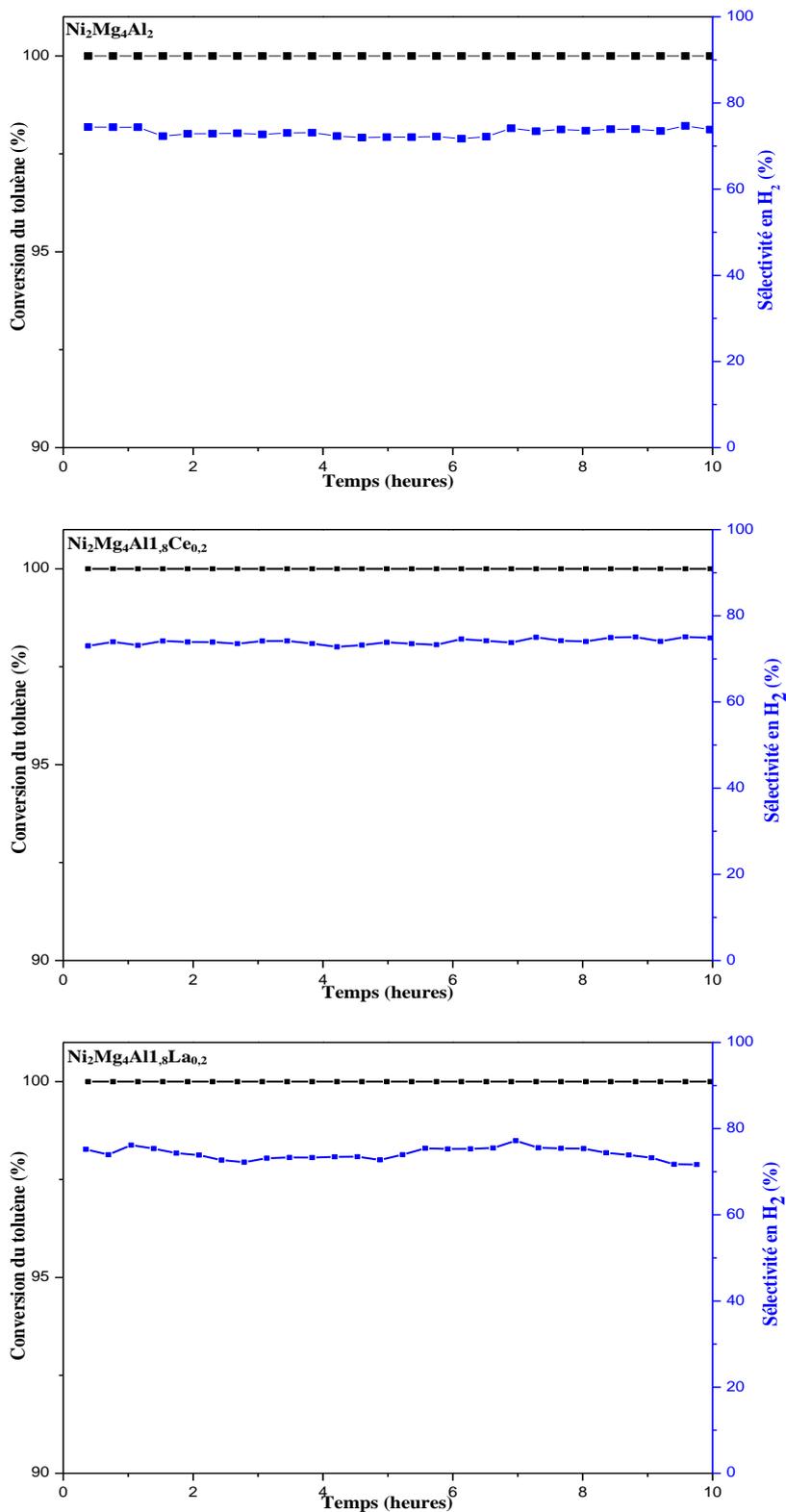


Figure 38 : Évolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température au cours de 10 heures à 700°C lors du reformage à sec.

Tous les catalyseurs maintiennent une conversion du toluène de 100% ainsi qu'une sélectivité en hydrogène presque constante et une stabilité pendant cette période sans désactivation observable.

$\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  montrent une sélectivité en hydrogène de 76% alors que celle de  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  est de 72%. Donc cette étude a bien illustré la stabilité des catalyseurs étudiés dans la réaction de reformage à sec du toluène. La stabilité élevée des systèmes dont les précurseurs sont de type hydrotalcite est affectée par la morphologie et la structure de la phase de nickel, restant en forte interaction avec le support sous les conditions de la réaction. Un autre rôle actif des supports dérivés des hydrotalcites consiste à fournir en continu de l'oxygène au nickel en surface [22].

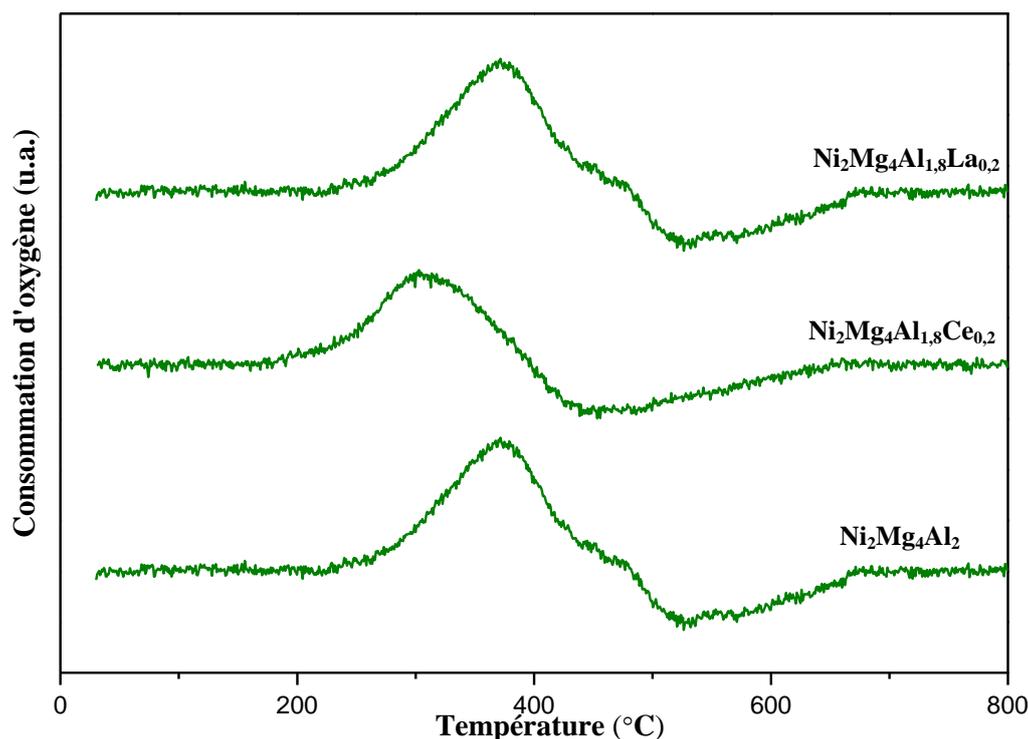
Kong et al. [7] ont étudié la stabilité des catalyseurs Ni/MgO dans la réaction de reformage à sec du toluène à différentes températures (500, 550, 600 et 650°C) avec un rapport  $\text{CO}_2/\text{C}_7\text{H}_8=14$ . Le test de stabilité à température élevée favorise la décomposition des hydrocarbures et l'oxydation rapide du carbone déposé montrant ainsi la meilleure stabilité. De plus, la température de réaction élevée est nécessaire pour convertir le benzène en gaz de synthèse puisque le benzène est plus stable que le toluène en thermodynamique

### III.7. Caractérisations des solides après test de stabilité

#### III.7.1. Analyses par Oxydation en Température Programmée (OTP) après test de stabilité

La figure 39 montre les profils OTP pour les catalyseurs après test de stabilité à sec. Les résultats obtenus sont semblables aux résultats OTP des catalyseurs après test catalytique où le premier pic observé est lié à l'oxydation du nickel métallique ( $\text{Ni}^0$ ) en oxyde de nickel (NiO). Le second pic est lié à l'oxydation des espèces carbonées qui sont déposées.

Tous les catalyseurs révèlent une cokéfaction et la quantité principale de coke a été éliminée par oxydation entre 350-600°C.  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  possède le pic le moins intense lié à l'oxydation du carbone. Ceci indique que le catalyseur promu par le cérium possède probablement le minimum de carbone déposé [23].

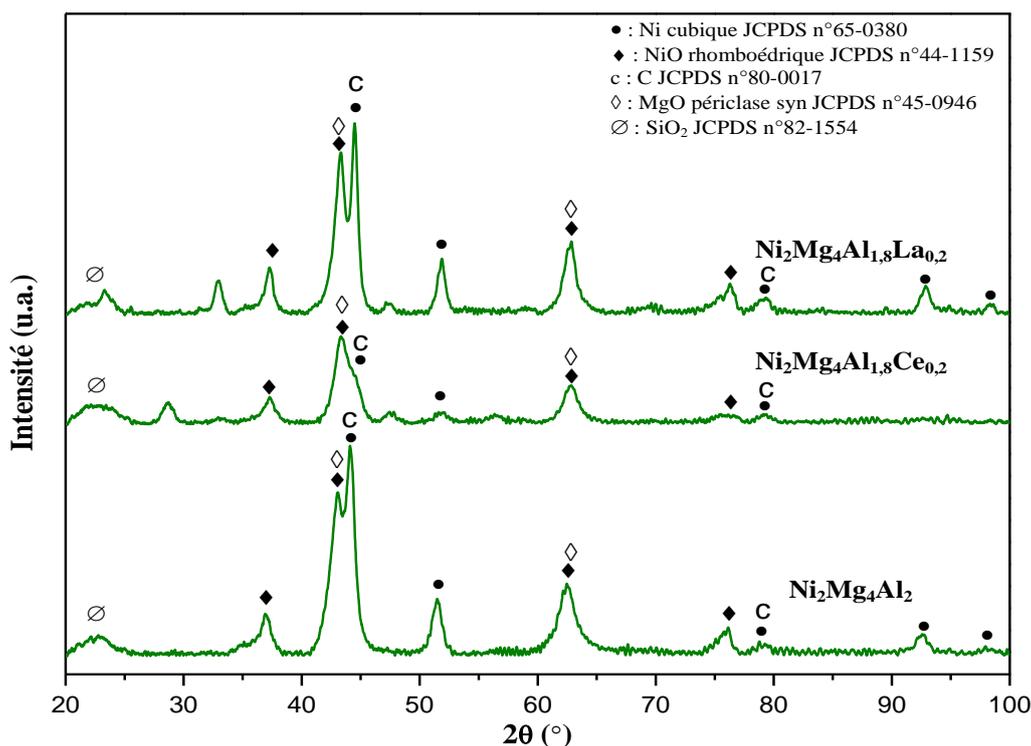


**Figure 39 : Profils OTP des échantillons après test de stabilité de reformage à sec du toluène.**

### *III.7.2. Analyse par Diffraction des Rayons X après test catalytique*

Les diffractogrammes DRX des trois catalyseurs après test de stabilité de 10 heures sont présentés sur la figure 40. Tous les catalyseurs présentent des réflexions provenant de la phase métallique du nickel (fiche JCPDS n°65-0380), de l'oxyde de nickel (fiche JCPDS n°44-1159), de l'oxyde de magnésium (fiche JCPDS n°45-0946) et du dépôt de carbone (fiche JCPDS n°80-0017).

Les raies à  $2\theta = 45$  et  $76^\circ$  sont attribuées au carbone déposé. Différentes intensités sont enregistrées pour les raies de dépôt de carbone. Malgré la détection du dépôt de carbone, les catalyseurs n'ont pas été désactivés tout au long des 10 heures de test. Il semble que soit le dépôt de carbone n'est pas suffisant pour bloquer les pores des sites actifs, soit qu'il est en partie éliminé dans le milieu [24]. Comme pour les diffractogrammes des catalyseurs après test catalytique, les raies correspondantes au nickel métallique et au carbone sont superposées.  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  possède la quantité de dépôt de carbone la plus faible par rapport aux autres catalyseurs vue l'intensité de sa raie la plus faible étant donné que les catalyseurs possèdent la même teneur en nickel.



**Figure 40 : Diffractogrammes de rayons X des solides après test de stabilité de reformage à sec du toluène.**

● : Ni cubique JCPDS n°65-0380, ◆ : NiO rhomboédrique JCPDS n°44-1159, c : C JCPDS n°80-0017, ◇ : MgO périclase syn JCPDS n°45-0946, ∅ : SiO<sub>2</sub> JCPDS n°82-1554.

### III.7.3. Analyses thermiques des catalyseurs après test de stabilité

Les analyses thermiques des échantillons après test de stabilité sont présentées sur la figure 41. Une perte de masse accompagnée d'un pic endothermique en ATD est attribuée à la désorption thermique de l'eau et du dioxyde de carbone adsorbé. À plus hautes températures, les catalyseurs montrent une perte de masse correspondant au départ des espèces carbonées facilement oxydables [25]. L'ordre suivant est obtenu pour la quantité de carbone :

$\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  (perte de masse 12%) >  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1.8}\text{La}_{0.2}$  (perte de masse 10%) >  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}$  (perte de masse 8%).

Ainsi,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  possède le taux de carbone le plus élevé. Indépendamment de la quantité de dépôt de carbone sur les catalyseurs, aucune perte d'activité n'a été observée durant les 10 heures de test indiquant que le dépôt de coke n'a pas influencé l'activité.

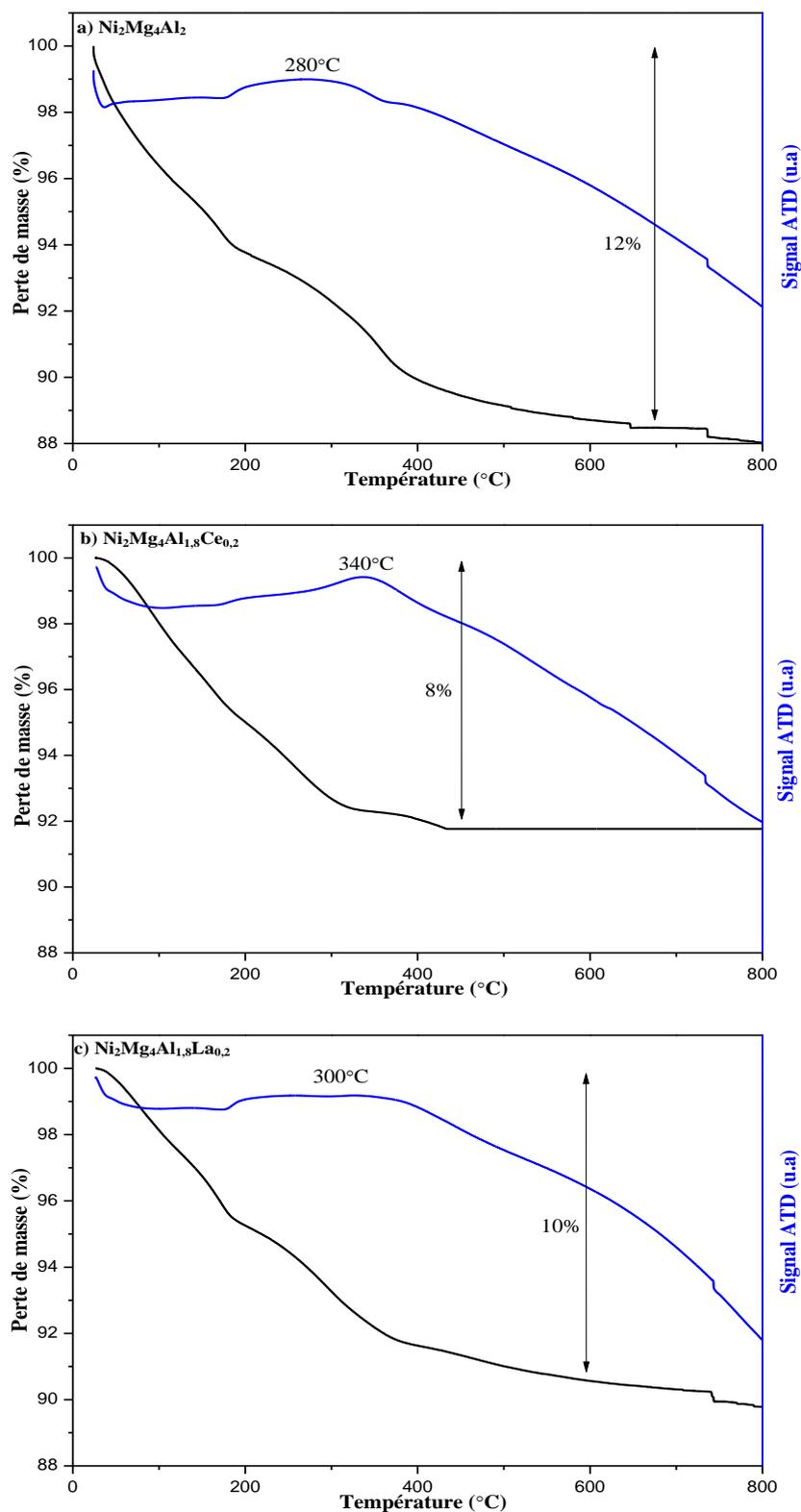


Figure 41 : Courbes d'analyses thermiques en fonction de la température des échantillons après tests de stabilité de reformage à sec du toluène.

D'après les caractérisations après test catalytique, le  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  a montré en OTP le pic d'évolution du  $\text{CO}_2$  le moins intense, en DRX la raie correspondante au carbone la moins intense et en ATD la plus faible perte de masse liée à l'oxydation du carbone (perte de masse 8%). Le cérium semble empêcher le dépôt de carbone dans une certaine mesure. Cela indique que pour des heures de fonctionnement plus longues, les catalyseurs promus par le cérium sont capables de maintenir des conversions élevées sans être désactivés.

### III.8. Conclusion

Dans ce chapitre, l'activité catalytique des solides calcinés a été étudiée dans la réaction de reformage à sec du toluène.

Les résultats montrent que la réactivité s'améliore avec l'augmentation de la teneur en nickel. La meilleure réactivité est obtenue pour les solides  $\text{Ni}_6\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  qui présentent des conversions de 100% en toluène à 460°C, 489°C et 492°C respectivement.

Les sélectivités en hydrogène de ces trois catalyseurs à 100% de conversion en toluène sont les plus élevées pour les catalyseurs  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ .

D'autre part, la concentration du sous-produit « benzène » atteint une valeur maximale de 0,051% en présence du  $\text{Ni}_6\text{Al}_2$  comparée à 0,037% et 0,031% en présence de  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  respectivement.

L'ajout du cérium ou du lanthane n'a pas amélioré la conversion des réactifs mais est intervenu au niveau du mécanisme réactionnel pour améliorer la sélectivité tout en réduisant le dépôt de coke.

Les caractérisations physico-chimiques des catalyseurs utilisés montrent que l'ajout de cérium inhibe la formation du coke en améliorant les caractéristiques basiques du catalyseur mais favorise également son élimination grâce au couple rédox  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ . L'effet du cérium en tant que promoteur est plus prononcé que celui du lanthane dans la réaction de reformage à sec du toluène.

L'étude de stabilité à 700°C des trois catalyseurs testés  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  a montré une conversion du toluène de 100% ainsi qu'une sélectivité en hydrogène presque constante qui est de 76% pour  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  et de 72% pour  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ . Aucune désactivation n'a été observée au cours de 10 heures de test. Les caractérisations après test de stabilité ont mis en évidence un faible dépôt de carbone pour  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  par rapport aux deux autres catalyseurs testés.

En se basant sur l'ensemble des résultats, le solide  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  a montré des caractéristiques catalytiques intéressantes dans la réaction de reformage à sec du toluène. En effet, sur ce catalyseur, la sélectivité en hydrogène est élevée et la formation de coke est la plus faible. Ceci est dû à la présence du nickel et à l'effet synergétique entre le cérium et le magnésium qui permet d'atténuer la formation de coke.

## Références :

- [1] J. Estephane, S. Aouad, S. Hany, B. El Khoury, C. Gennequin, H. El Zakhem, J. El Nakat, A. Aboukaïs et E. Abi Aad, "CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni–Co/ZSM5 catalysts. Aging and carbon deposition study," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, no. 30, pp. 9201–9208, Aug. 2015.
- [2] A. Djaidja, S. Libs, A. Kiennemann et A. Barama, "Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts," *Catal. Today*, vol. 113, no. 3–4, pp. 194–200, Apr. 2006.
- [3] C. Gennequin, M. Safariamin, S. Siffert, A. Aboukaïs et E. Abi-Aad, "CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Co–Mg–Al mixed oxides prepared via hydrotalcite like precursors," *Catal. Today*, vol. 176, no. 1, pp. 139–143, Nov. 2011.
- [4] R. Dębek, K. Zubek, M. Motak, M. E. Galvez, P. Da Costa et T. Grzybek, "Ni–Al hydrotalcite-like material as the catalyst precursors for the dry reforming of methane at low temperature," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 18, no. 11, pp. 1205–1210, Nov. 2015.
- [5] L. Li, Z. Song, X. Zhao, C. Ma, X. Kong et F. Wang, "Microwave-induced cracking and CO<sub>2</sub> reforming of toluene on biomass derived char," *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 1308–1316, Jan. 2016.
- [6] A. V. P. Lino, E. M. Assaf et J. M. Assaf, "Hydrotalcites derived catalysts for syngas production from biogas reforming: Effect of nickel and cerium load," *Catal. Today*.
- [7] M. Kong, Q. Yang, J. Fei et X. Zheng, "Experimental study of Ni/MgO catalyst in carbon dioxide reforming of toluene, a model compound of tar from biomass gasification," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 18, pp. 13355–13364, Sep. 2012.
- [8] A. R. González, Y. J. O. Asencios, E. M. Assaf et J. M. Assaf, "Dry reforming of methane on Ni–Mg–Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol–gel method from hydrotalcite-like precursors," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, pp. 876–887, Sep. 2013.

- [9] T. Chen, H. Liu, P. Shi, D. Chen, L. Song, H. He et R. L. Frost, "CO<sub>2</sub> reforming of toluene as model compound of biomass tar on Ni/Palygorskite," *Fuel*, vol. 107, pp. 699–705, May 2013.
- [10] R. Dębek, M. E. Galvez, F. Launay, M. Motak, T. Grzybek et P. Da Costa, "Low temperature dry methane reforming over Ce, Zr and CeZr promoted Ni–Mg–Al hydrotalcite-derived catalysts," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, pp. 11616–11623, March 2016.
- [11] H. Liu, D. Wierzbicki, R. Debek, M. Motak, T. Grzybek, P. Da Costa et M. E. Gálvez, "La-promoted Ni-hydrotalcite-derived catalysts for dry reforming of methane at low temperatures," *Fuel*, vol. 182, pp. 8–16, Oct. 2016.
- [12] M. Nawfal, "Valorisation catalytique du biogaz pour une énergie propre et renouvelable," Université du littoral- Côte d'Opale, 2015.
- [13] R. Dębek, M. Radlik, M. Motak, M. E. Galvez, W. Turek, P. Da Costa et T. Grzybek, "Ni-containing Ce-promoted hydrotalcite derived materials as catalysts for methane reforming with carbon dioxide at low temperature – On the effect of basicity," *Catal. Today*, vol. 257, Part 1, pp. 59–65, Nov. 2015.
- [14] L. Xu, H. Song et L. Chou, "Carbon dioxide reforming of methane over ordered mesoporous NiO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite oxides," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 108–109, pp. 177–190, Oct. 2011.
- [15] W. Fang, S. Paul, M. Capron, F. Dumeignil et L. Jalowiecki-Duhamel, "Hydrogen production from bioethanol catalyzed by Ni<sub>x</sub>Mg<sub>2</sub>AlO<sub>y</sub> ex-hydrotalcite catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 152–153, pp. 370–382, Jun. 2014.
- [16] C. E. Daza, J. Gallego, F. Mondragón, S. Moreno et R. Molina, "High stability of Ce-promoted Ni/Mg–Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane," *Fuel*, vol. 89, no. 3, pp. 592–603, Mar. 2010.
- [17] O. W. Perez-Lopez, A. Senger, N. R. Marcilio et M. A. Lansarin, "Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni–Mg–Al catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 303, no. 2, pp. 234–244, Apr. 2006.

- [18] X. Yu, N. Wang, W. Chu et M. Liu, “Carbon dioxide reforming of methane for syngas production over La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcites,” *Chem. Eng. J.*, vol. 209, pp. 623–632, Oct. 2012.
- [19] A. Serrano-Lotina, L. Rodríguez, G. Muñoz et L. Daza, “Biogas reforming on La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 9, pp. 4404–4410, May 2011.
- [20] A. F. Lucrédio, J. M. Assaf et E. M. Assaf, “Reforming of a model sulfur-free biogas on Ni catalysts supported on Mg(Al)O derived from hydrotalcite precursors: Effect of La and Rh addition,” *Biomass Bioenergy*, vol. 60, pp. 8–17, Jan. 2014.
- [21] X. Li, D. Li, H. Tian, L. Zeng, Z.-J. Zhao et J. Gong, “Dry reforming of methane over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 202, pp. 683–694, Mar. 2017.
- [22] A. Olafsen, C. Daniel, Y. Schuurman, L. B. Råberg, U. Olsbye et C. Mirodatos, “Light alkanes CO<sub>2</sub> reforming to synthesis gas over Ni based catalysts,” *Catal. Today*, vol. 115, no. 1–4, pp. 179–185, Jun. 2006.
- [23] C. E. Daza, C. R. Cabrera, S. Moreno et R. Molina, “Syngas production from CO<sub>2</sub> reforming of methane using Ce-doped Ni-catalysts obtained from hydrotalcites by reconstruction method,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 378, no. 2, pp. 125–133, Apr. 2010.
- [24] A. Serrano-Lotina et L. Daza, “Long-term stability test of Ni-based catalyst in carbon dioxide reforming of methane,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 474, pp. 107–113, Mar. 2014.
- [25] A. I. Tsyganok, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, K. Takehira et T. Hayakawa, “Dry reforming of methane over catalysts derived from nickel-containing Mg–Al layered double hydroxides,” *J. Catal.*, vol. 213, no. 2, pp. 191–203, Jan. 2003.

---

## **Chapitre IV : Vaporeformage du toluène**

---

Dans ce chapitre, la conversion du toluène en hydrogène par le procédé de vaporeformage est étudiée en présence des oxydes mixtes préparés par voie hydrotalcite afin d'évaluer leurs performances catalytiques dans cette réaction. L'effet de l'ajout de promoteur est mis en évidence. Les solides testés sont caractérisés pour évaluer les modifications qu'ils ont subies après test catalytique. Un mécanisme réactionnel est proposé au regard des différentes réactions qui ont lieu en même temps que la réaction de vaporeformage. Une comparaison des performances obtenues des catalyseurs préparés avec un catalyseur industriel est effectuée. Enfin une étude de stabilité des catalyseurs est réalisée.

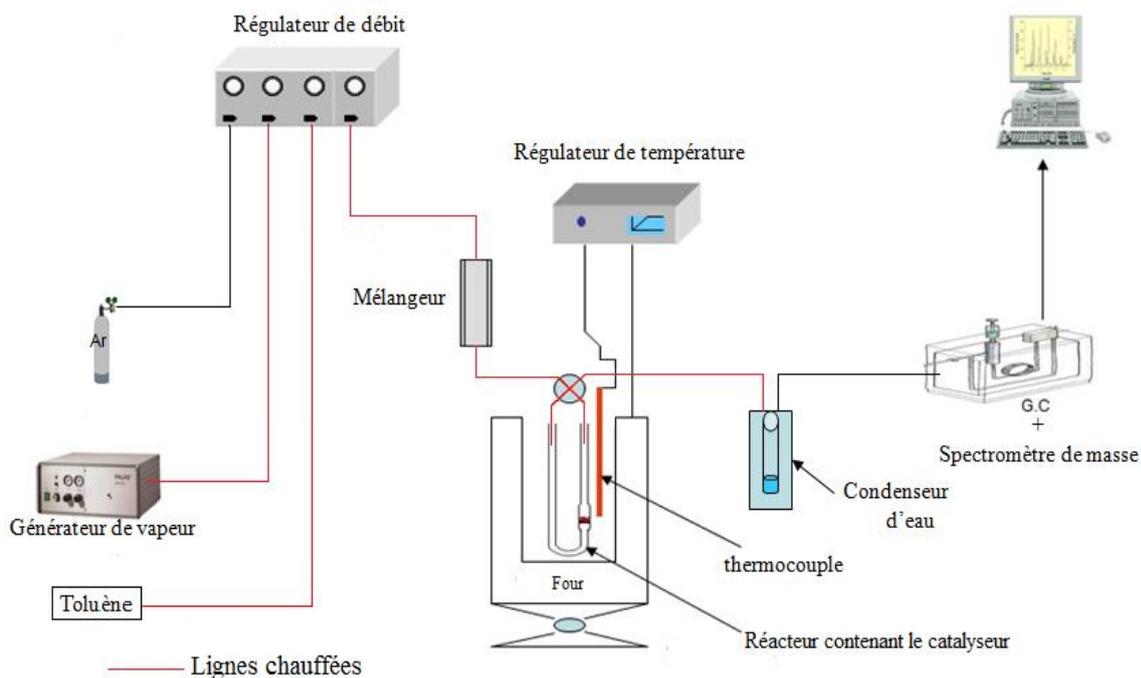
#### **IV.1. Introduction**

Le vaporeformage du toluène  $C_7H_8 + 14 H_2O \rightarrow 7 CO_2 + 18 H_2$  (S/C=2) suscite beaucoup d'intérêt en produisant un gaz riche en dioxyde de carbone et hydrogène qui sont utilisés pour la production de produits chimiques ou la production d'électricité (turbines, moteurs à gaz ou piles à combustible)...

Le vaporeformage est le procédé le plus développé et le moins coûteux pour la production d'hydrogène à grande échelle. C'est un procédé pétrochimique de transformation des composés hydrogénés tels que le toluène par la vapeur d'eau.

#### **IV.2. Test catalytique**

Les trois séries de catalyseurs préparés seront testées sur le banc catalytique présenté sur la figure 42 pour la réaction de vaporeformage du toluène.



**Figure 42 : Montage du test catalytique du vaporeformage du toluène.**

Ce montage possède le même mode de fonctionnement et les mêmes parties principales que celui du montage du reformage à sec déjà décrit (paragraphe III.2) sauf que le dioxyde de carbone est remplacé par un générateur de vapeur et un condenseur d'eau est ajouté.

De la même façon que pour le test de reformage à sec les catalyseurs ont été mis en forme et dilués avec de la silice de taille de particules bien définies.

Les conditions utilisées pour ce test sont les suivantes : 2100 ppm de toluène, avec un rapport  $H_2O/C_7H_8=14$  dilué dans l'argon. Le flux total est de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Un rapport  $H_2O/C_7H_8=14$  est utilisé pour une régénération plus facile des sites métalliques actifs engendrés par l'hydrogène produit par la réaction de gaz à l'eau. Dans des 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 régénération plus difficile des sites métalliques actifs. Le pouvoir oxydant apporté par un excès d'eau améliore les performances des catalyseurs.

Les formules générales, ci-dessous, sont utilisées pour le calcul des conversions des réactifs et des sélectivités en produits :

c) Conversion du toluène :

$$\text{Conversion du toluène (\%)} = \frac{n_{\text{toluène entrant}} - n_{\text{toluène sortant}}}{n_{\text{toluène entrant}}} \times 100$$

n : nombre de moles du toluène.

d) Sélectivité en hydrogène :

$$\text{Sélectivité en hydrogène (\%)} = \frac{n_{\text{H}_2 \text{ formé}}}{18 \times (n_{\text{toluène entrant}} - n_{\text{toluène sortant}})} \times 100$$

n : nombre de moles du réactif ou du produit.

### IV.3. Évaluation des performances des catalyseurs dans la réaction de vaporeformage du toluène

La conversion du toluène par vaporeformage est étudiée sur les oxydes mixtes (Ni/Mg/Al/Ce/La) préparés et issus de précurseurs de type hydrotalcite. Les objectifs sont : d'optimiser les teneurs en nickel et magnésium dans les oxydes testés pour chaque série de catalyseurs afin d'obtenir la conversion convenable pour la réaction de vaporeformage du toluène et de mettre en évidence l'effet de l'ajout de promoteur.

Il est à noter qu'un test a été réalisé en absence de catalyseur (réacteur vide) et n'a montré aucune conversion.

#### IV.3.1. Optimisation des teneurs en nickel et magnésium

Aucune activité catalytique n'a été observée en présence des solides non réduits préalablement. De ce fait, il est nécessaire de réduire les catalyseurs sous flux d'hydrogène avant chaque test catalytique.

Sugiura et al. [1] ont étudié la relation entre l'état de Ni (c'est-à-dire réduit ou oxydé) et l'activité catalytique pour le catalyseur Ni/La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>AlO<sub>3-δ</sub> en vaporeformage du toluène sans et avec pré-réduction. La pré-réduction est effectuée sous flux d'hydrogène (H<sub>2</sub>/Ar = 5/45 mL.min<sup>-1</sup>) pendant 30 minutes à 800°C. Ils ont trouvé qu'après pré-réduction Ni/La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>AlO<sub>3-δ</sub> montre une activité pour le vaporeformage et une absence de cette activité sans pré-réduction. Une pré-réduction pour réduire les particules de Ni en Ni<sup>0</sup> est donc nécessaire pour activer les catalyseurs.

Les figures 43 (a, b et c) montrent l'évolution de la conversion du toluène en fonction de la température de réaction pour les trois différentes séries d'oxydes Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>2</sub> (a), Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> (b) et Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>1,8</sub>La<sub>0,2</sub> (c) avec 0 ≤ x ≤ 6.

La conversion du toluène augmente avec l'augmentation de la température de la réaction pour tous les oxydes ce qui est dû à l'endothermicité de la réaction de vaporeformage [2]. Seuls les solides  $Mg_6Al_2$ ,  $Mg_6Al_{1,8}Ce_{0,2}$  et  $Mg_6Al_{1,8}La_{0,2}$  ne convertissent pas le toluène dans la gamme de températures du test. Ceci peut être attribué à l'absence des espèces métalliques « nickel » qui sont considérées comme étant les phases actives dans la réaction de vaporeformage.

De plus, tous les oxydes contenant du nickel présentent une activité catalytique comparable dans le domaine de température allant de 500 à 800°C à cause des différentes réactions secondaires qui se produisent simultanément avec la réaction de vaporeformage du toluène montrant une faible influence du rapport Mg/Ni.

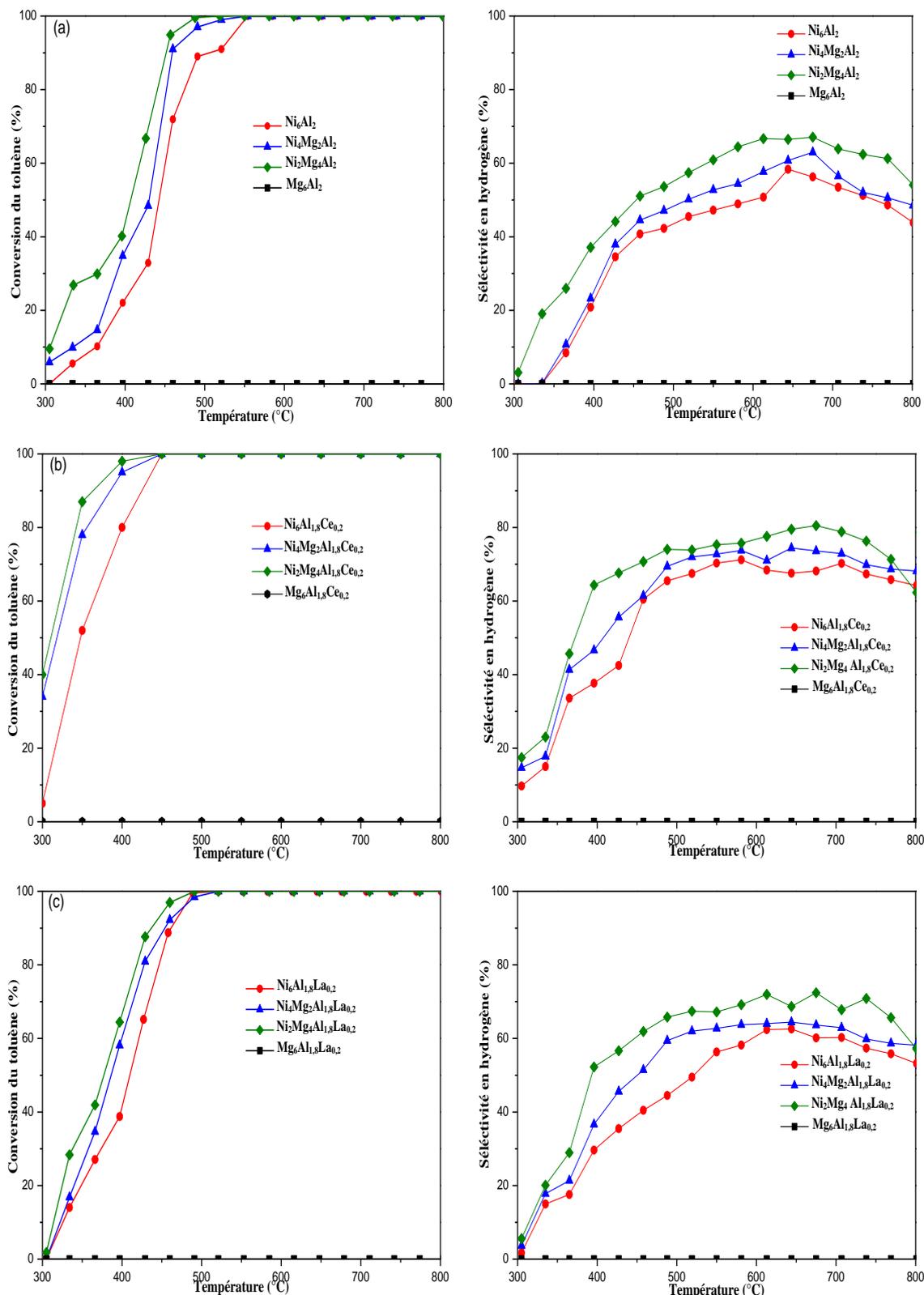


Figure 43 : Conversion du toluène et sélectivité en hydrogène en fonction de la température sur les oxydes a)  $Ni_xMg_{6-x}Al_2$ , b)  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1.8}Ce_{0.2}$  et c)  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1.8}La_{0.2}$  ( $0 \leq x \leq 6$ ).

L'ordre d'activité et de sélectivité pour chaque série de catalyseurs est le suivant :

- $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2 > \text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2 > \text{Ni}_6\text{Al}_2 > \text{Mg}_6\text{Al}_2$ .
- $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2} > \text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2} > \text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2} > \text{Mg}_6\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$ .
- $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2} > \text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2} > \text{Ni}_6\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2} > \text{Mg}_6\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ .

Il apparaît clairement que l'activité catalytique et la sélectivité pour la réaction de vaporeformage du toluène sont les plus élevées pour les catalyseurs à faible teneur en nickel.  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  présentent alors les meilleures activités catalytiques et les meilleures sélectivités en hydrogène pour chacune des séries de catalyseurs. Ces résultats sont probablement dus à plusieurs facteurs.

Les analyses RTP (paragraphe II.2.5) montrent pour chaque série de catalyseurs que la température de réduction augmente avec la teneur en magnésium.  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  (758°C),  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  (753°C) et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  (766°C) présentent les températures de réduction les plus élevées dans chaque série ce qui indique l'existence d'une plus forte interaction métal-support et une meilleure dispersion des espèces de nickel [3]. De plus, cette distribution est améliorée vu que les catalyseurs  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  ( $148 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  ( $137 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  ( $155 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) présentent les surfaces spécifiques les plus élevées dans chaque série. Ainsi, une plus grande surface de contact est obtenue entre la phase active et les réactifs.

Plusieurs auteurs ont montré que l'ordre d'activité des catalyseurs suit l'ordre de dispersion du nickel. Baidya et al. [4] ont montré que l'activité la plus élevée des catalyseurs Ni-Fe-CaO en vaporeformage du toluène pourrait être due à une plus grande dispersion du nickel.

Zhang et al. [5] pensent que l'addition de promoteurs peut conduire à une meilleure dispersion du nickel et à une interaction plus élevée nickel-support, ce qui entraîne une augmentation de l'activité catalytique du catalyseur à base d'olivine en vaporeformage du toluène.

La teneur élevée en magnésium dans ces trois catalyseurs joue un double rôle au niveau de l'activité catalytique. Les études des basicités par DTP-CO<sub>2</sub> (paragraphe II.2.6), montrent que  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  possèdent les basicités les plus élevées des catalyseurs contenant du nickel dans chaque série. Cela indique clairement que la conversion en toluène est affectée par la basicité du catalyseur.

De plus, les auteurs Melo et Morlanés [6-7] montrent un autre rôle pour le magnésium lors de leurs études des oxydes mixtes NiMgAl en vaporeformage du naphta et ils ont trouvé qu'une plus grande teneur en magnésium améliore la capacité d'adsorption/dissociation de la vapeur d'eau et la mobilité d'espèces d'oxygène. De ce fait, dans le cas du vaporeformage du toluène ceci favorise de même cette capacité d'adsorption/dissociation produisant des matériaux plus performants.

Plusieurs auteurs ont montré que l'existence des solutions solides NiO/MgO permettent de stabiliser le nickel [8]. De plus, la formation de spinelle d'aluminate de magnésium augmente considérablement la résistance mécanique du catalyseur [9]. Pour ces trois catalyseurs les phases NiO/MgO et MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont décelées par DRX (paragraphe II.2.1.2).

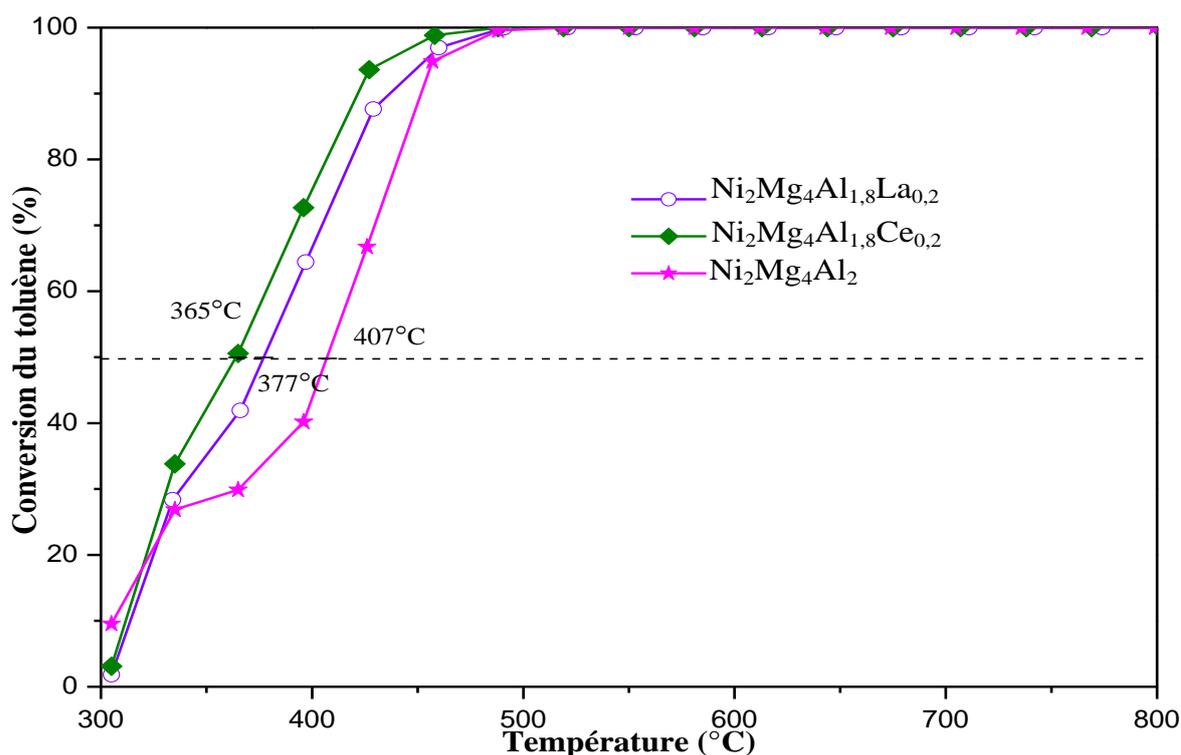
Dans une étude comparative Josuinkas et al. [10] ont étudié le vaporeformage du toluène sur des catalyseurs Ni/Mg/Al et ont trouvé que le catalyseur à faible teneur en nickel présente une conversion plus élevée dans la gamme de températures étudiées et allant de 350 à 800°C.

De même, l'effet de la teneur en nickel sur la conversion du toluène est étudié par Yue et al. [11] en utilisant des catalyseurs Ni/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La conversion en toluène augmente de 20 à 100% en variant la teneur en nickel de 3 à 10% puis elle diminue à 86% pour 15% de nickel. Ils ont associé cette diminution de conversion en toluène à l'augmentation de la taille de particules de Ni et la diminution de la surface spécifique.

Les catalyseurs présentant les meilleures performances catalytiques de chaque série sont comparées pour étudier l'influence de l'ajout de promoteur.

#### ***IV.3.2. Effet promoteur : cérium et lanthane***

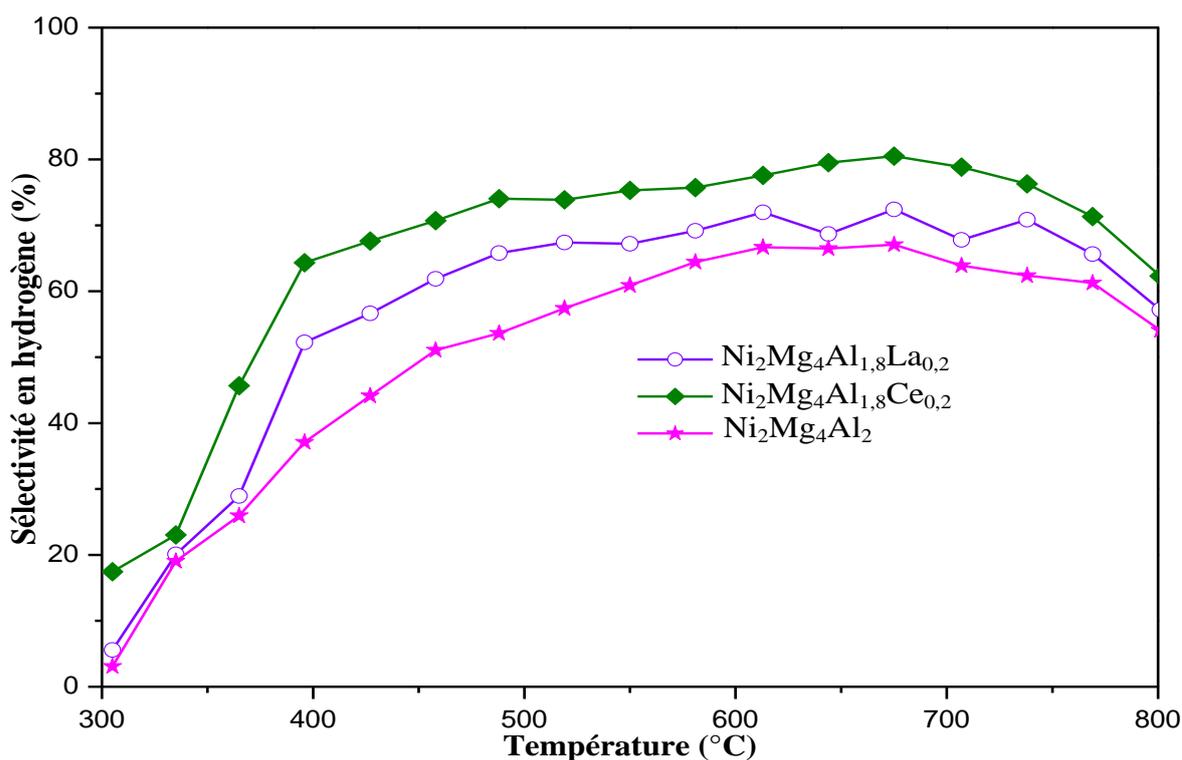
Les catalyseurs peuvent être promus avec plusieurs éléments en vue d'améliorer leur activité. Pour tenir compte du rôle du cérium et du lanthane dans le catalyseur, les performances catalytiques des solides Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> et Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>La<sub>0,2</sub> sont comparées dans la réaction de vaporeformage du toluène. Les résultats sont présentés sur la figure 44.



**Figure 44 : Comparaison des conversions en toluène des trois solides  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ .**

Il est clair que la présence de cérium ou du lanthane affecte positivement la conversion du toluène. Par exemple, la conversion de 50% de toluène initial a lieu à 365°C et 377°C avec  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ , ce qui représente une diminution d'environ 40°C et 30°C respectivement par rapport à la même conversion avec le catalyseur  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  (407°C).

Les sélectivités en hydrogène des trois catalyseurs  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  (figure 45) augmentent avec l'augmentation de la température, atteignent des maximums de 67%, 80% et 73% respectivement.



**Figure 45 : Comparaison des sélectivités en hydrogène des trois solides  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ .**

Les sélectivités en hydrogène pour  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  à 400°C est de 38%, 65% et 53% respectivement alors qu'à 550°C (correspondant à 100% de conversion pour les trois catalyseurs) la sélectivité est de 55%, 66% et 73% respectivement. Par comparaison, les sélectivités en hydrogène de  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  sont apparemment plus élevées que le catalyseur  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ . Donc l'addition du cérium ou du lanthane renforce la sélectivité en  $\text{H}_2$  ce qui est bénéfique pour la réaction de reformage à la vapeur.

Il est clair que l'ajout de La et/ou Ce améliore la conversion ainsi que la sélectivité. Cela est dû principalement à deux rôles que le promoteur joue. Le premier est l'amélioration de la dispersion des sites actifs de nickel [12]. Le second est l'augmentation de la basicité du catalyseur, surtout dans le cas du solide  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  ce qui favorise la réaction de vaporeformage par rapport aux réactions secondaires. Le cérium améliore les propriétés d'oxydoréduction du solide, ce qui facilite le transport du  $\text{CO}_2$  vers les oxydes/hydroxydes de magnésium qui sont les sites basiques et donc la formation de carbonates en surface [13-14].

Pérez Zurita et al. [15] ont rapporté que les hydrotalcites MgNiAl et MgNiFeAl présentent des activités catalytiques plus faibles que celle de MgNiCeAl. L'addition du cérium améliore les performances catalytiques. Grâce à la structure fluorite (CeO<sub>2</sub>), les atomes d'oxygène sont tous dans un même plan, ce qui permet une diffusion rapide en fonction du nombre de lacunes d'oxygène.

La présence d'oxydes de cérium dans le solide Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> accompagnée d'une phase de nickel très bien dispersée est cruciale pour comprendre son comportement catalytique. Le catalyseur Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> présente une température de réduction élevée (753°C) donc une plus forte interaction métal-support et une meilleure distribution des espèces de nickel ainsi qu'une basicité élevée.

#### **IV.4. Suivi des réactifs et des produits lors du vaporeformage du toluène par chromatographie en phase gaz et spectrométrie de masse**

Pour mieux identifier, comprendre et suivre les évolutions des réactifs et des produits de la réaction de vaporeformage du toluène, le test catalytique a été couplé avec un spectromètre de masse (SM). Ce couplage a mis en évidence que plusieurs réactions secondaires se produisent lors du vaporeformage du toluène formant comme sous-produits le méthane (CH<sub>4</sub>), l'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) et le benzène (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) en présence des catalyseurs Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>. La figure 46 présente les concentrations de CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> obtenues aux différentes températures de la réaction, détectées par chromatographie en phase gaz (CPG) alors que la figure 47 illustre l'évolution des réactifs et des produits de la réaction suivie par SM en fonction de la température de la réaction.

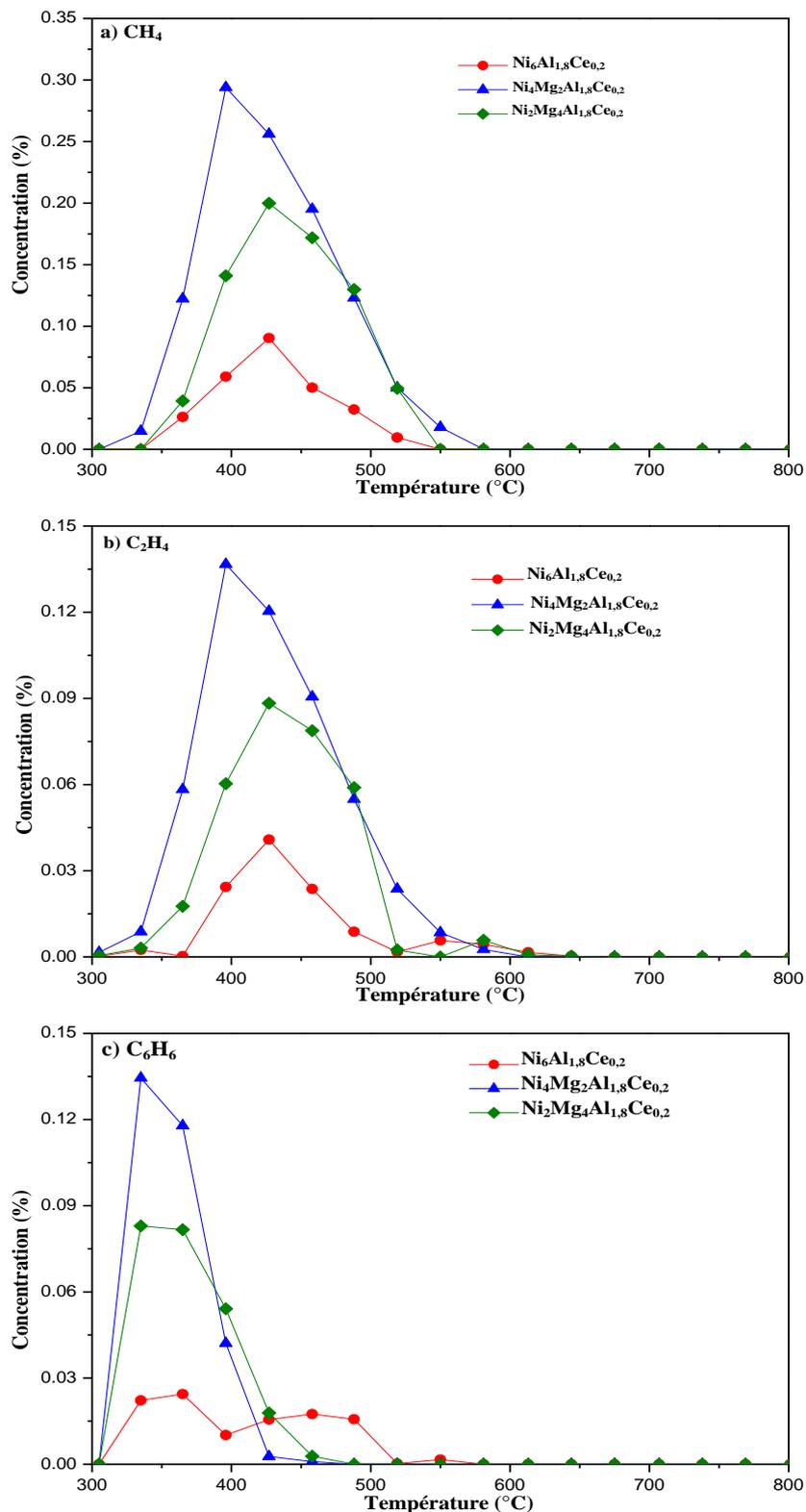


Figure 46 : Les concentrations de (a) CH<sub>4</sub>, (b) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et (c) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> pour les catalyseurs  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}$  ( $2 \leq x \leq 6$ ) lors du vaporeformage du toluène obtenues par CPG.

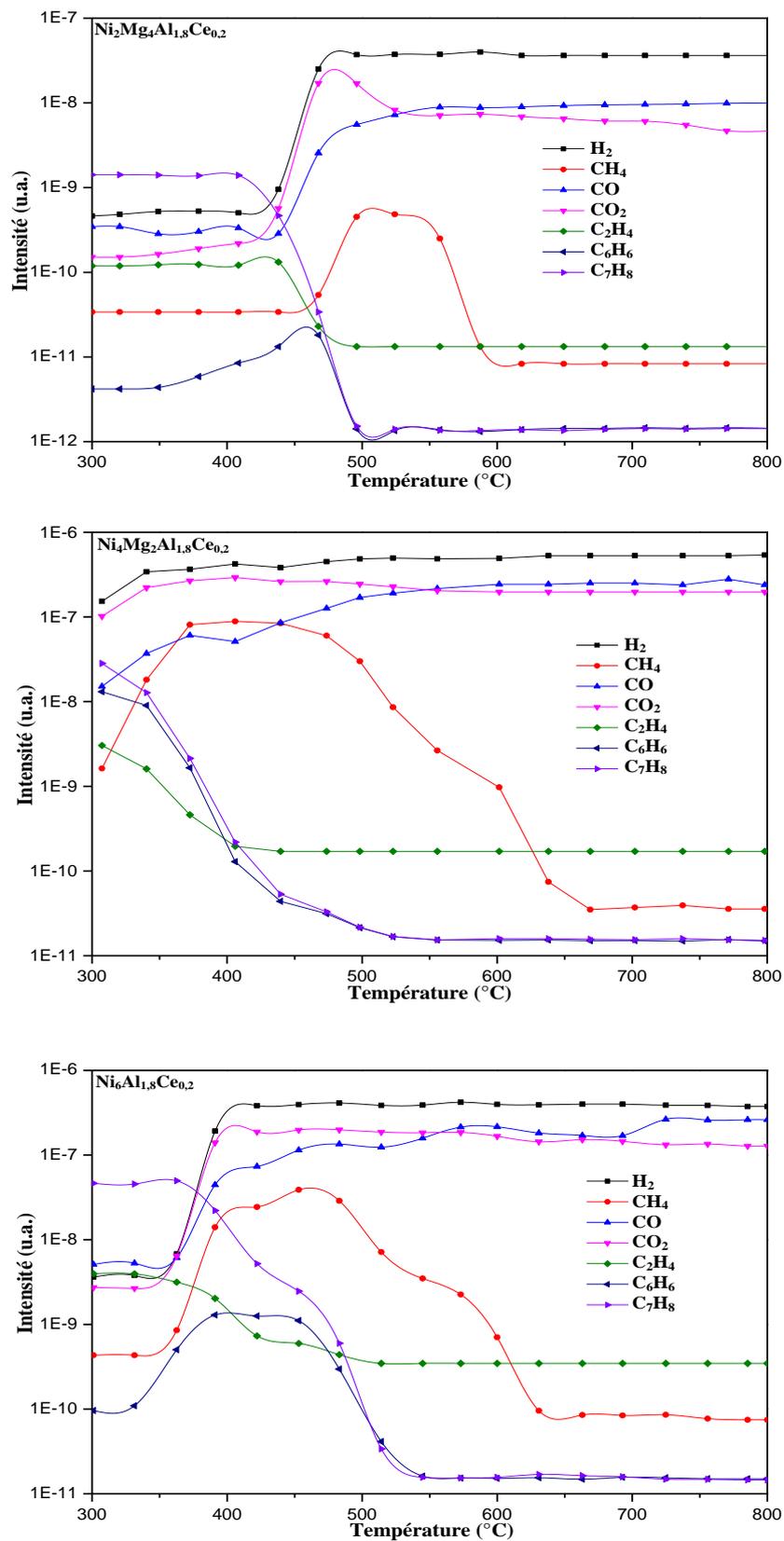


Figure 47 : Évolution des réactifs et des produits suivie par spectrométrie de masse, au cours du vaporeformage du toluène en présence des solides  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}$  ( $2 \leq x \leq 6$ ).

En se référant aux courbes de CPG et SM, les réactions suivantes semblent se produire en présence des catalyseurs  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  ( $2 \leq x \leq 6$ ) dans les gammes de températures suivantes:

❖ **Gamme de températures [300-350°C] :**

Dans cette gamme de températures, le benzène est le produit principal il est formé par hydrodésalkylation (9) et craquage thermique du toluène. Selon la figure 46 (c), le benzène commence à se former vers 300°C puis sa quantité croît avec l'augmentation de la température de réaction jusqu'à atteindre un maximum vers 350°C.

La présence d'hydrogène est due au craquage thermique du toluène et le dioxyde de carbone se forme par vaporeformage du benzène (S/C=2) (6). Le méthane est formé par hydrodésalkylation (9) et l'éthylène est obtenu par craquage thermique du benzène.

L'allure des courbes du méthane et de l'éthylène se montre ascendante entre 300 et 350°C (figures 46 (a) et (b)).

❖ **Gamme de températures [350-450°C] :**

Les réactions qui ont lieu dans cette gamme de températures sont les suivantes : vaporeformage du toluène (S/C=2) (2), vaporeformage du benzène (S/C=2) (6), vaporeformage du benzène (S/C=1) (5), vapodésalkylation (13), hydrodésalkylation (9), craquage thermique du toluène, craquage thermique du benzène et réaction de gaz à l'eau (15).

Le vaporeformage du toluène avec S/C=2 débute à 350°C.

Le monoxyde de carbone est produit par vaporeformage du benzène et consommé par la réaction de gaz à l'eau. Une augmentation de l'hydrogène est toujours observée en raison des réactions de vaporeformage du toluène, du craquage thermique, du vaporeformage du benzène (S/C=1 et 2) et vapodésalkylation alors que pour l'augmentation du dioxyde de carbone est due aux vaporeformages du toluène (S/C=2), du benzène (S/C=2) et de l'éthylène.

Le benzène subit les réactions de reformage à la vapeur donc sa concentration diminue progressivement et il disparaît quand une conversion de 100% en toluène est atteinte. En outre, l'hydrodésalkylation est toujours favorable donc le toluène est toujours en diminution. L'éthylène et le méthane se forment toujours par la réaction de craquage thermique du benzène et l'hydrodésalkylation respectivement. Les deux sous-produits ( $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{CH}_4$ ) atteignent un maximum vers 450°C. En outre, ils présentent la même tendance que le benzène.

De plus, d'après les graphes de spectrométrie de masse de tous les catalyseurs il est remarquable que dans cette gamme de températures, les quantités de H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> augmentent alors que les quantités de benzène et de toluène diminuent.

❖ **Gamme de températures [450-500°C] :**

En plus de toutes les réactions ci-dessus qui ont lieu, le toluène subit une nouvelle réaction de vaporeformage (S/C=1).

Les courbes des figures 46 (a et b) montrent une diminution de la concentration du méthane et de l'éthylène qui sont consommés par réactions de vaporeformage.

À partir de 500°C, le toluène est complètement converti comme le montre la figure 43 (b), tous les catalyseurs ont atteint 100% de conversion en toluène. L'hydrogène est le produit principal de la réaction à des températures supérieures à 500°C. Au-dessus de 750°C, la formation des produits est presque constante.

D'après le suivi de l'évolution des réactifs et des produits lors de la réaction de vaporeformage du toluène il est bien évident que Ni<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> présente des concentrations de sous-produits (méthane, éthylène et benzène) plus élevées que les catalyseurs Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> et Ni<sub>6</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> comme le montrent les figures 46 (a, b et c). Ceci met en évidence que Ni<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> favorise les réactions secondaires.

En effet, les propriétés de support et en particulier la basicité est importante pour déterminer l'activité catalytique. Ni<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> montre les propriétés basiques les plus faibles dans la série de catalyseurs Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> (2 ≤ x ≤ 6) (paragraphe II.2.6) qui peut être une autre explication pour sa faible conversion et de l'influence des réactions secondaires.

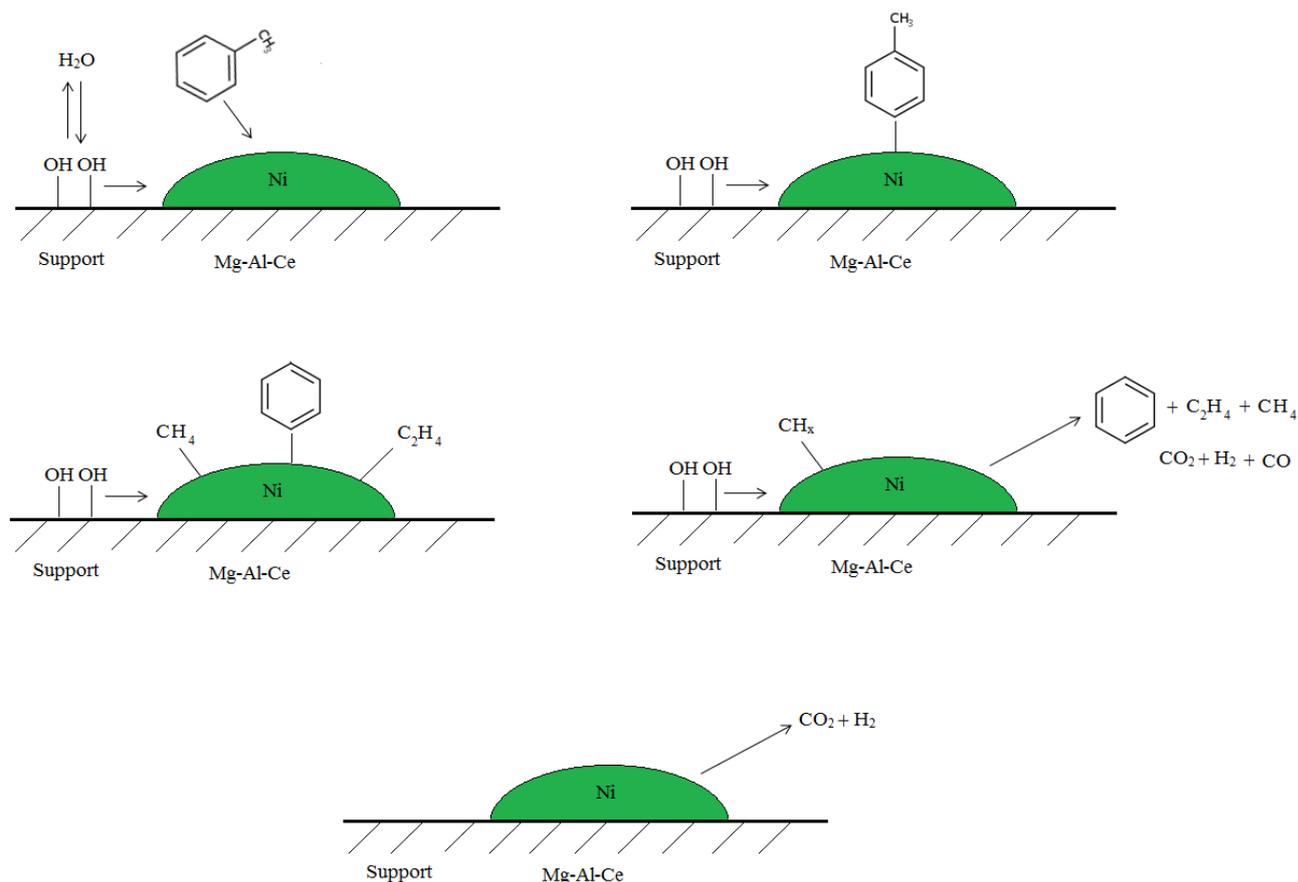
De plus, le magnésium influence la basicité du catalyseur et renforce la capacité d'adsorption de la vapeur d'eau favorisant ainsi la réaction de vaporeformage du toluène plus que les autres réactions secondaires. Ceci indique clairement que la conversion du toluène est affectée par la basicité du catalyseur.

Le mécanisme simplifié pour le vaporeformage du toluène (Figure 48) peut être décrit comme suit:

- 1- L'hydrocarbure est adsorbé dissociativement sur les sites métalliques où la déshydrogénation catalysée par un métal a lieu, créant des hydrocarbures adsorbés dérivés des fragments qui sont le benzène, le méthane et l'éthylène.
- 2- La molécule d'eau est également adsorbée de façon dissociative sur la surface du support, en hydroxylant la surface.

3- Les groupes OH en surface migrent vers les sites métalliques, activés par la température, et ils finissent par former des intermédiaires conduisant aux oxydes de carbone [9].

Un effet secondaire indésirable de ces réactions est la formation de carbone (coke) sur la surface du catalyseur.



**Figure 48 : Mécanisme simplifié pour le vaporeformage du toluène.**

Le monoxyde de carbone formé peut réagir avec l'eau via la réaction de gaz à l'eau appelée Water Gas Shift (WGS) :  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  cette réaction permet ainsi l'augmentation de la teneur en hydrogène tout en oxydant une partie du monoxyde de carbone.

L'excès d'eau est utilisé pour convertir le monoxyde de carbone, ceci se traduit par une réduction de la dépense énergétique, tout en induisant une augmentation de la sélectivité en CO<sub>2</sub>, car à basse température, l'équilibre de la réaction du "water gas shift" (WGS) est déplacé vers la formation de dioxyde de carbone et d'hydrogène.

## IV.5. Caractérisations des solides après le test de vaporeformage du toluène

Les solides sont caractérisés par OTP, DRX et ATD/ATG afin d'étudier leurs modifications physico-chimiques après test catalytique.

### IV.5.1. Analyses par Oxydation en Température Programmée (OTP)

Les profils OTP des différents catalyseurs après vaporeformage du toluène sont présentés sur la figure 49. Tous les catalyseurs présentent une consommation d'oxygène comprise entre 200 et 450°C. Ceci est dû à l'absorption d'oxygène par les espèces de nickel métallique présents dans les catalyseurs ( $\text{Ni}^0 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO}$ ). Seul  $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  présente deux pics révélant la présence de plusieurs formes du nickel (Ni isolé et Ni sous forme de solution solide).

Il est important de noter l'absence de consommation d'oxygène associée à une combustion du carbone. Ce résultat indique qu'aucune formation de coke n'est détectée lors de la réaction de vaporeformage du toluène.

Pour une même série de catalyseurs, l'intensité ainsi que l'aire des pics augmentent avec l'augmentation de la teneur en nickel. De plus, la diminution de la teneur en nickel, conduit à un décalage des maximums des pics vers des températures plus faibles, ce qui pourrait être expliqué par la formation de petites particules métalliques qui sont plus facilement oxydées [16-17].

Par comparaison des trois séries de catalyseurs, la température d'oxydation des pics est la plus faible pour les solides contenant du cérium. Ceci indique la formation de petites particules métalliques pour les catalyseurs promus par le cérium.

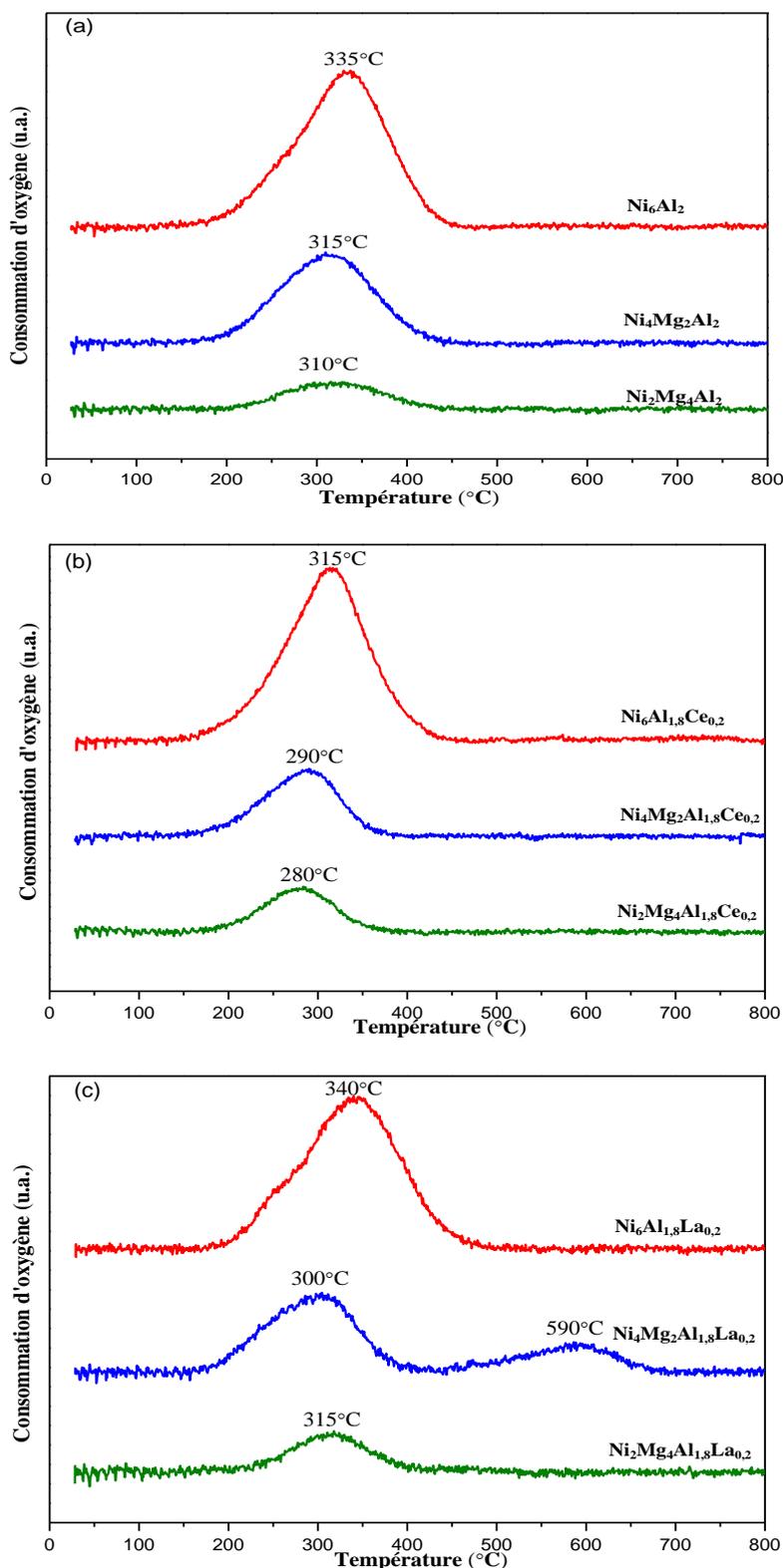


Figure 49 : Profils OTP des échantillons a)  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$  b)  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et c)  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  avec ( $2 \leq x \leq 6$ ) après vaporeformage du toluène.

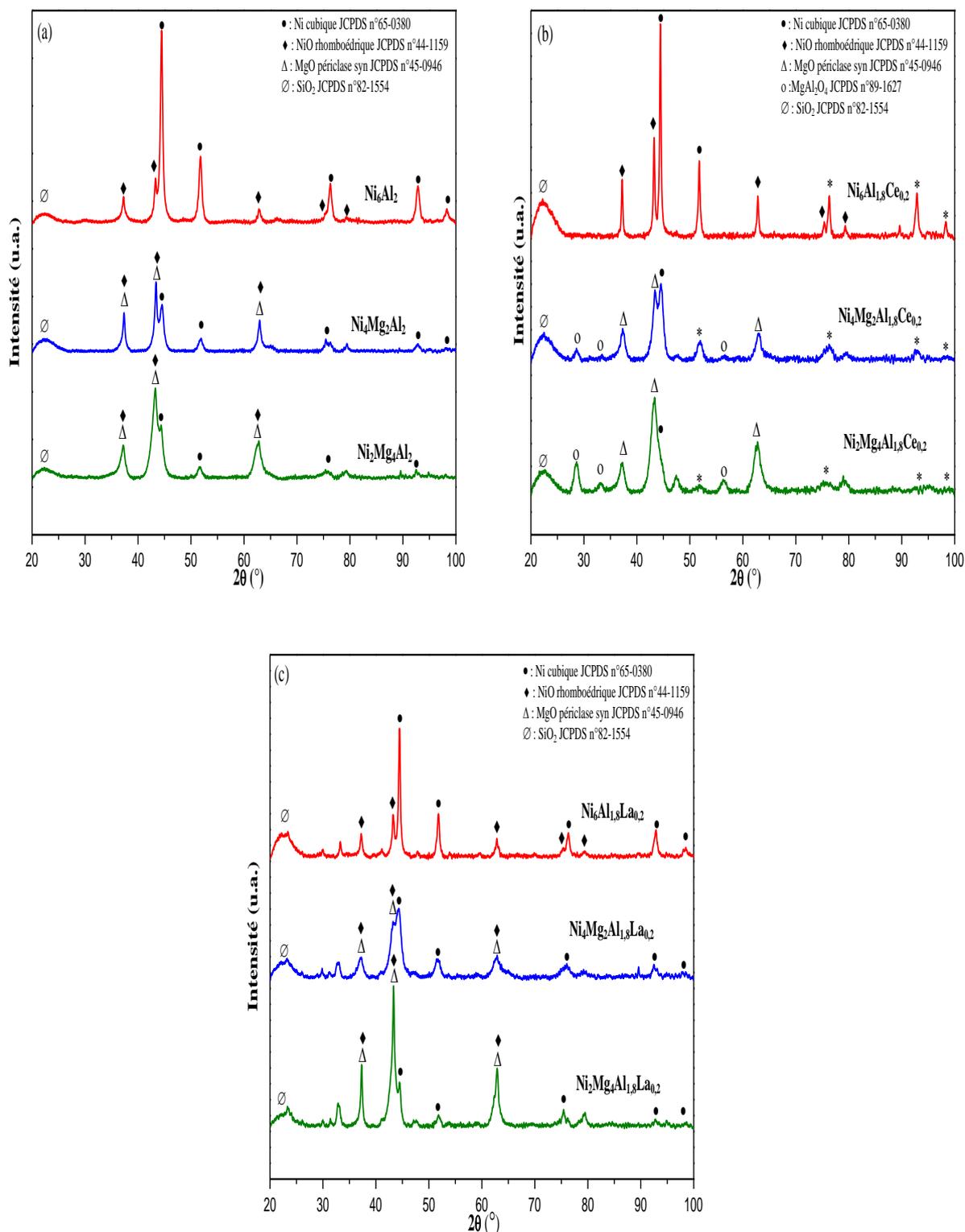
#### **IV.5.2. Analyse par Diffraction des Rayons X après test catalytique**

La figure 50 montre les diffractogrammes de rayons X des échantillons après test de vaporeformage du toluène. Les diffractogrammes sont similaires pour tous les catalyseurs avec des raies caractéristiques du Ni métallique à  $2\theta = 44, 51$  et  $76^\circ$  (fiche JCPDS n°65-0380) et celles de l'oxyde de nickel à  $2\theta = 37, 43, 62$  et  $79^\circ$  (fiche JCPDS n°44-1159) [10]. Pour les basses teneurs en nickel, les raies correspondantes à l'oxyde de magnésium (fiche JCPDS n°45-0946) et aux spinelles  $MgAl_2O_4$  (fiche JCPDS n°33-0853) sont présentes.

La raie à  $22^\circ$  peut être liée à la silice ( $SiO_2$  JCPDS n°82-1554) utilisée pour diluer le catalyseur. Comme le montrent les figures 50 l'intensité de  $Ni^0$  augmente avec la teneur en Ni [18]. Ceci est en corrélation avec les résultats OTP qui ont montré une augmentation de l'intensité des pics d'oxydation du nickel métallique avec l'augmentation de la teneur en nickel.

Aucune formation de dépôt de carbone suite aux réactions catalytiques n'est observable pour aucun des catalyseurs

La phase  $MgAl_2O_4$  connue pour ses propriétés basiques est bien observable pour le catalyseur  $Ni_2Mg_4Al_{1,8}Ce_{0,2}$ . La présence de cette phase explique ses meilleures performances catalytiques dans la réaction de vaporeformage du toluène. Une plus grande teneur en magnésium améliore la capacité d'adsorption/dissociation de la vapeur d'eau et la mobilité d'espèces d'oxygène produisant des matériaux avec une meilleure activité [6].



**Figure 50 : Diffractogrammes de Rayons X des solides a)  $Ni_xMg_{6-x}Al_2$  b)  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1.8}Ce_{0.2}$  et c)  $Ni_xMg_{6-x}Al_{1.8}La_{0.2}$  ( $0 \leq x \leq 6$ ) après vaporeformage.**  
 $\bullet$  : Ni cubique JCPDS n°65-0380,  $\blacklozenge$  : NiO rhomboédrique JCPDS n°44-1159,  
 $\Delta$  :  $MgNiO_2/MgO.NiO$  JCPDS n°24-0712,  $\circ$  :  $MgAl_2O_4$  JCPDS n°33-0853  
 et  $\emptyset$  :  $SiO_2$  JCPDS n°82-1554.

### ***IV.5.3. Étude thermique des catalyseurs après test catalytique***

Après le test catalytique de vaporeformage du toluène, les catalyseurs sont étudiés par analyse thermique différentielle et gravimétrique (Figures 51, 52 et 53).

Les courbes de perte de masse montrent pour tous les catalyseurs d'abord une faible perte de masse (1 à 2% en masse) attribuée à la perte d'eau et/ou de dioxyde de carbone physisorbés (perte jusqu'à 200°C) suivie d'un gain de masse. Le gain de masse vers 300°C est attribué à l'oxydation du nickel métallique [19-20]. Parallèlement, les courbes ATD montrent un pic exothermique qui accompagne ce gain de masse observé en TG. Cependant, les résultats ne montrent ni présence de coke sur le catalyseur ni perte de masse associée à ce phénomène.

Il faut noter que les pourcentages de gain de masse augmentent en augmentant la teneur en nickel ce qui est en corrélation avec les intensités des pics d'oxydation du nickel métallique en OTP et des raies correspondant à Ni<sup>0</sup> en DRX qui augmentent avec l'augmentation de la teneur en nickel.

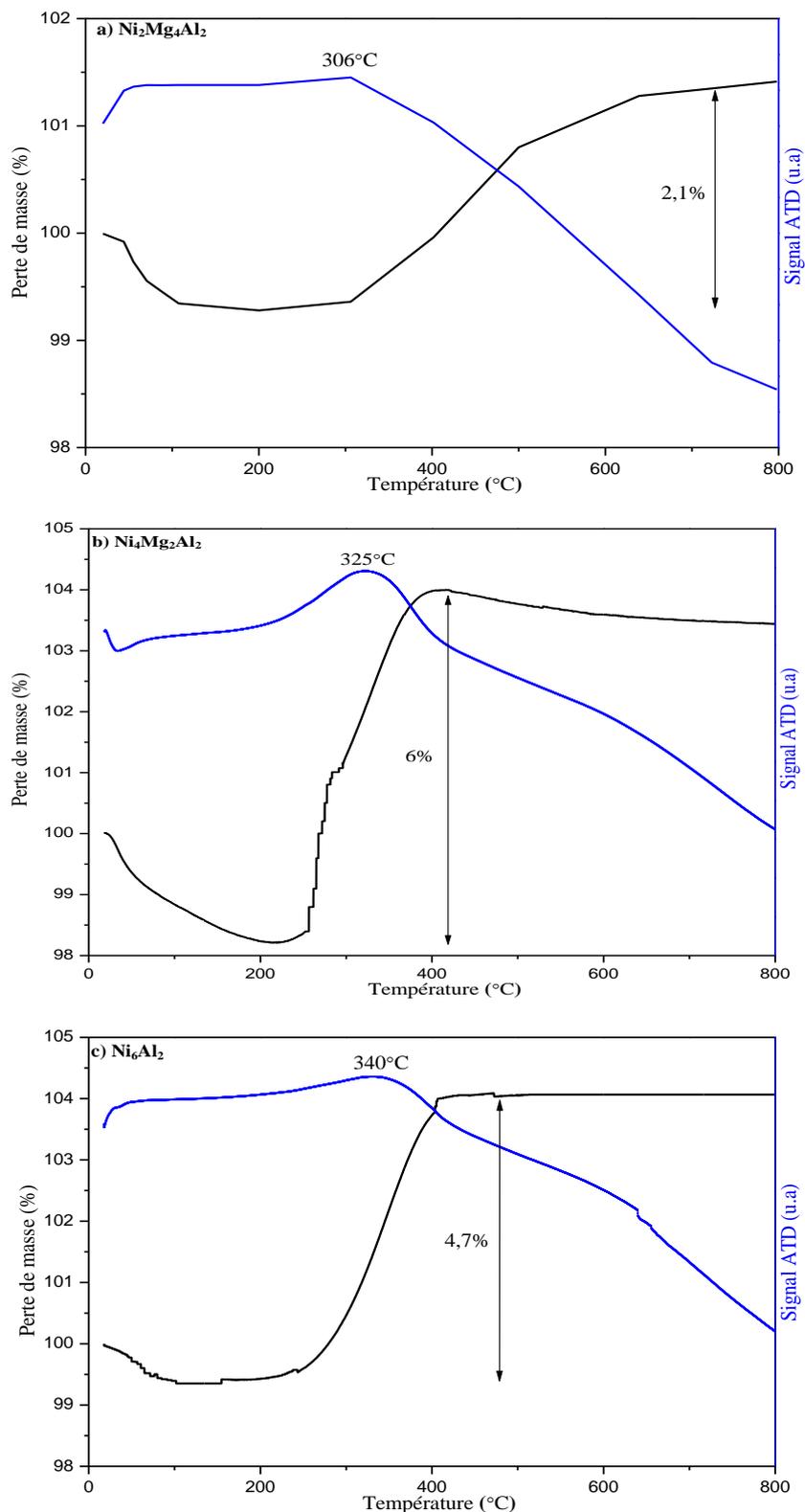


Figure 51 : Courbes d'analyses thermiques en fonction de la température des échantillons  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$  ( $2 \leq x \leq 6$ ) après tests catalytiques de vaporeformage.

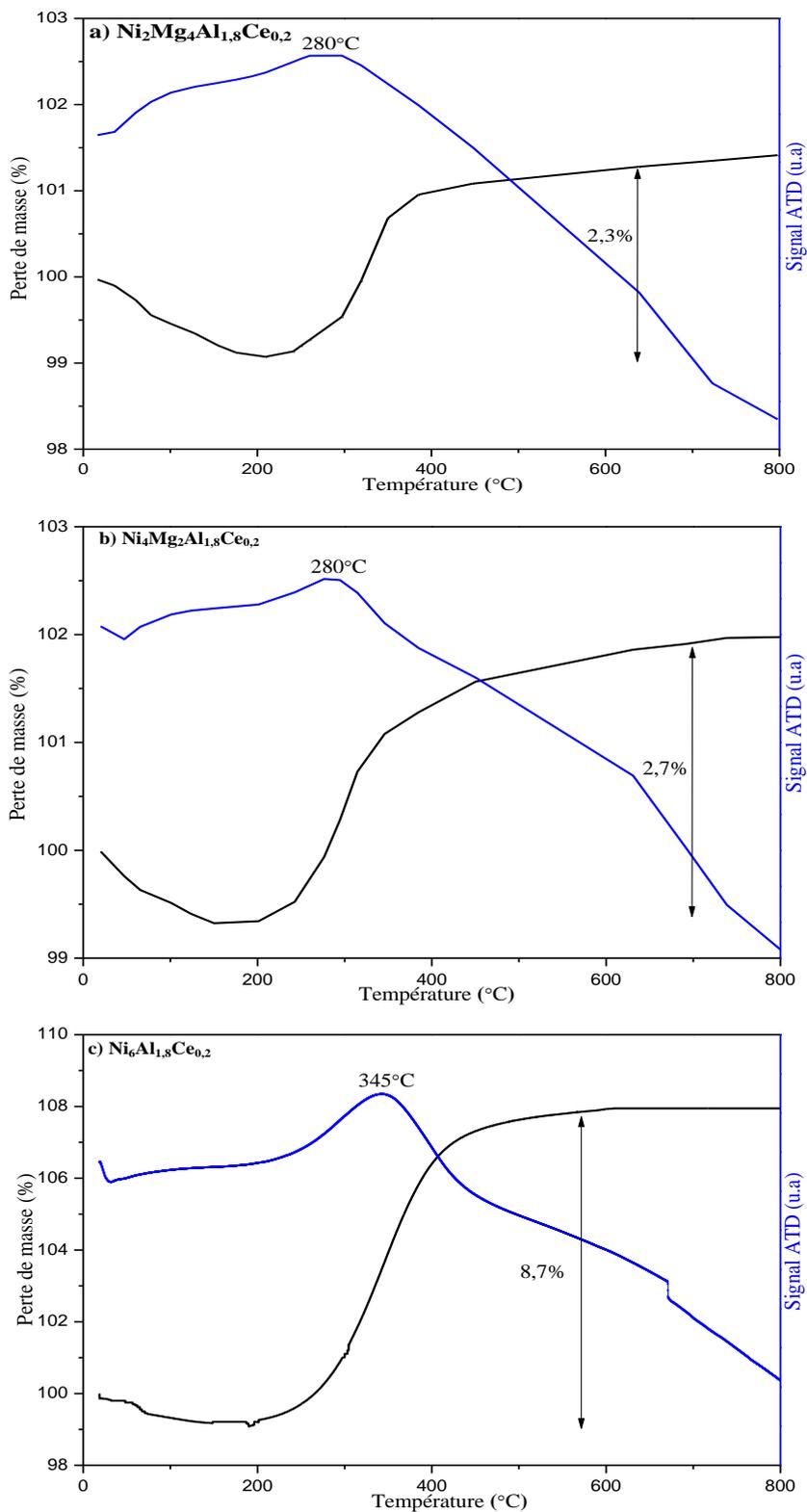
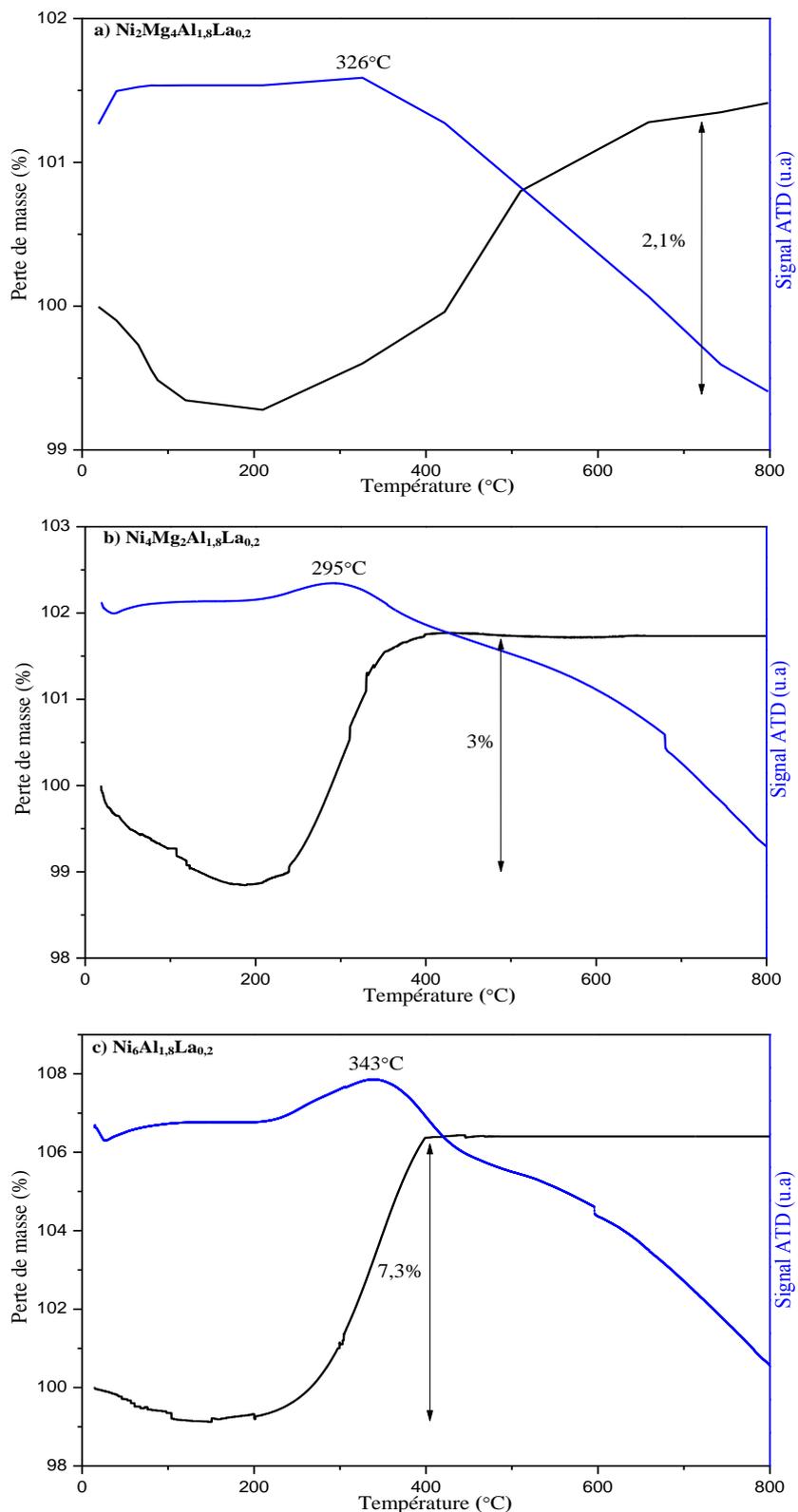


Figure 52 : Courbes d'analyses thermiques en fonction de la température des échantillons  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}$  ( $2 \leq x \leq 6$ ) après tests catalytiques de vaporeformage.



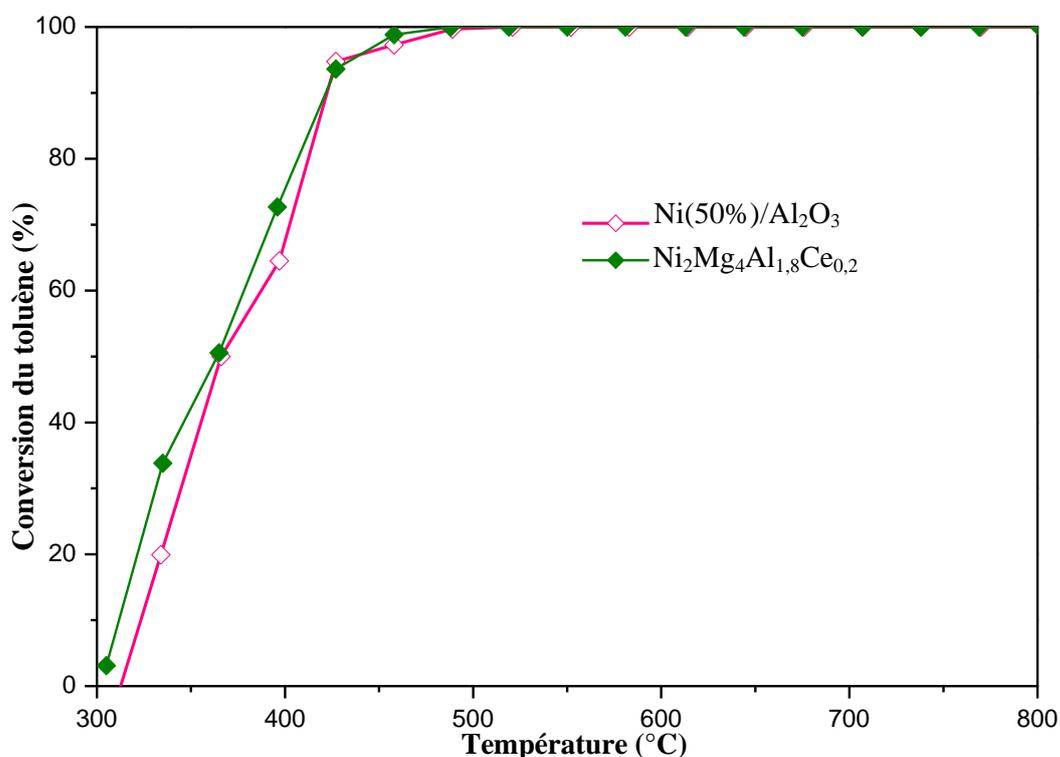
**Figure 53 : Courbes d'analyses thermiques en fonction de la température des échantillons  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  ( $2 \leq x \leq 6$ ) après tests catalytiques de vaporeformage.**

Les résultats ont montré que la réactivité s'améliore avec la diminution de la teneur en nickel. La meilleure réactivité pour chaque série de catalyseurs est obtenue pour les solides  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  qui présentent des conversions de 100% en toluène à 520°C, 450°C et 491°C respectivement.

D'autre part, les caractérisations physico-chimiques des catalyseurs utilisés n'ont montré aucune formation de coke.

#### IV.6. Comparaison entre $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$ et un catalyseur industriel

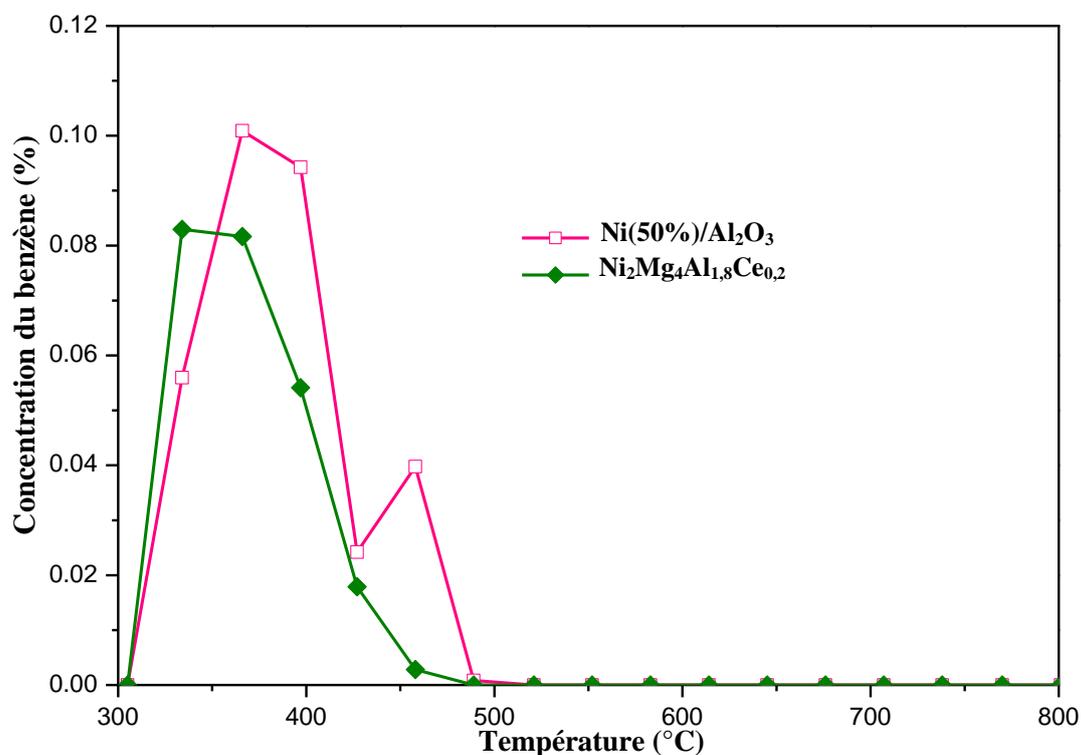
Le catalyseur  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  qui a montré la meilleure activité catalytique est comparé à un catalyseur commercial  $\text{Ni}(50\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Acros Organics). Les performances des catalyseurs lors du vaporeformage du toluène sont présentées dans la figure 54.



**Figure 54 : Conversion du toluène pour  $\text{Ni}(50\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  en fonction de la température.**

La conversion du toluène de  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  est similaire à  $\text{Ni}(50\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mais il faut bien noter que l'oxyde mixte préparé au laboratoire contient uniquement 26,97% en masse de nickel alors que le catalyseur industriel est chargé de 50% en masse de nickel. Cette charge élevée en nickel peut provoquer des agglomérats qui peuvent induire une diminution de l'activité catalytique vu qu'une partie des sites actifs ne participe pas à la réaction.

D'autre part, en comparant les sous-produits et spécialement le benzène, il est remarquable que  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  forme moins de benzène que  $\text{Ni}(50\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  de sorte qu'il est moins influencé par les réactions secondaires et conduit la réaction aux produits désirés (Figure 55).



**Figure 55 : La concentrations de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> pour les catalyseurs Ni(50%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> lors du vaporeformage du toluène obtenus par CPG.**

Quant à la sélectivité en hydrogène (Figure 56),  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  présente une sélectivité plus élevée que le catalyseur  $\text{Ni}(50\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  et atteint un maximum de 80% alors que pour  $\text{Ni}(50\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  il est de 65%. Le catalyseur préparé au laboratoire renforce la sélectivité en H<sub>2</sub> ce qui est bénéfique pour la réaction de reformage à la vapeur.

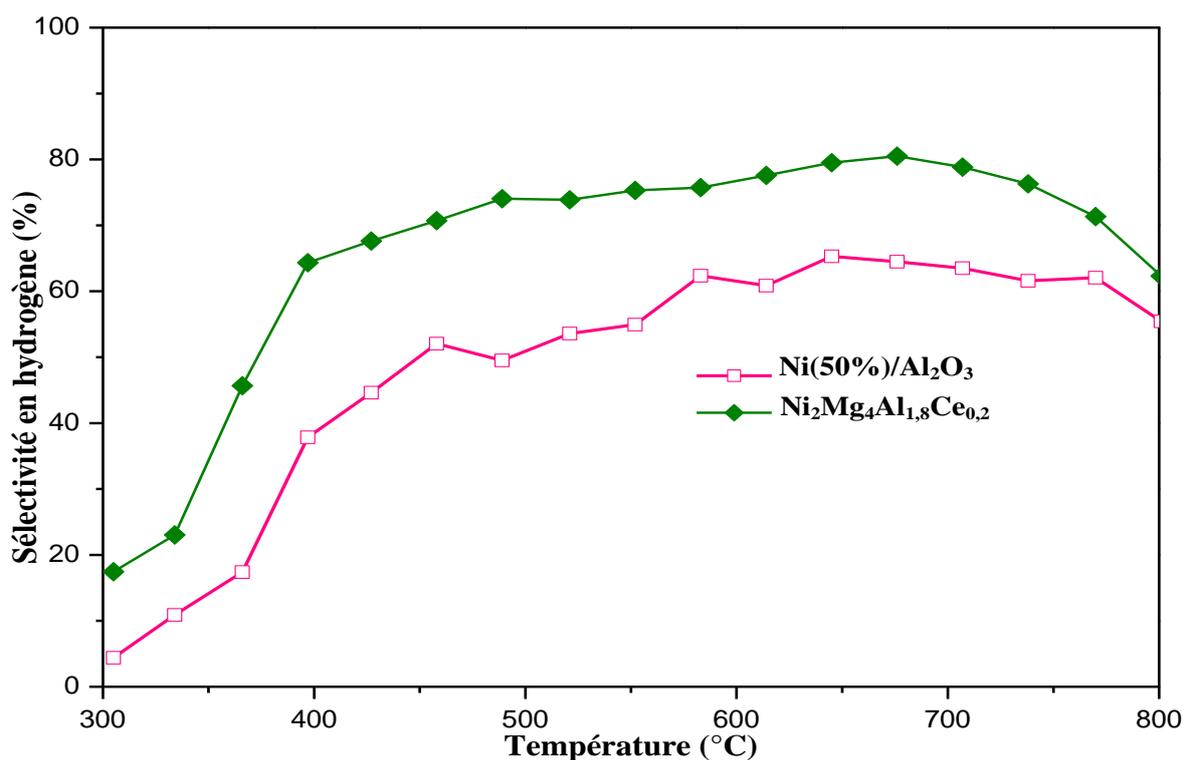


Figure 56 : Comparaison des sélectivités en hydrogène entre Ni(50%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>.

#### IV.7. Tests de stabilité

Un test de stabilité sur les oxydes Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> et Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>La<sub>0,2</sub> est réalisé pendant 10 heures à 700°C avec un rapport H<sub>2</sub>O/C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>=14.

Le but de ce travail est d'étudier le frittage et la désactivation des catalyseurs en fonction du temps. Ces catalyseurs sont choisis pour leur meilleure activité pendant le vaporeformage du toluène.

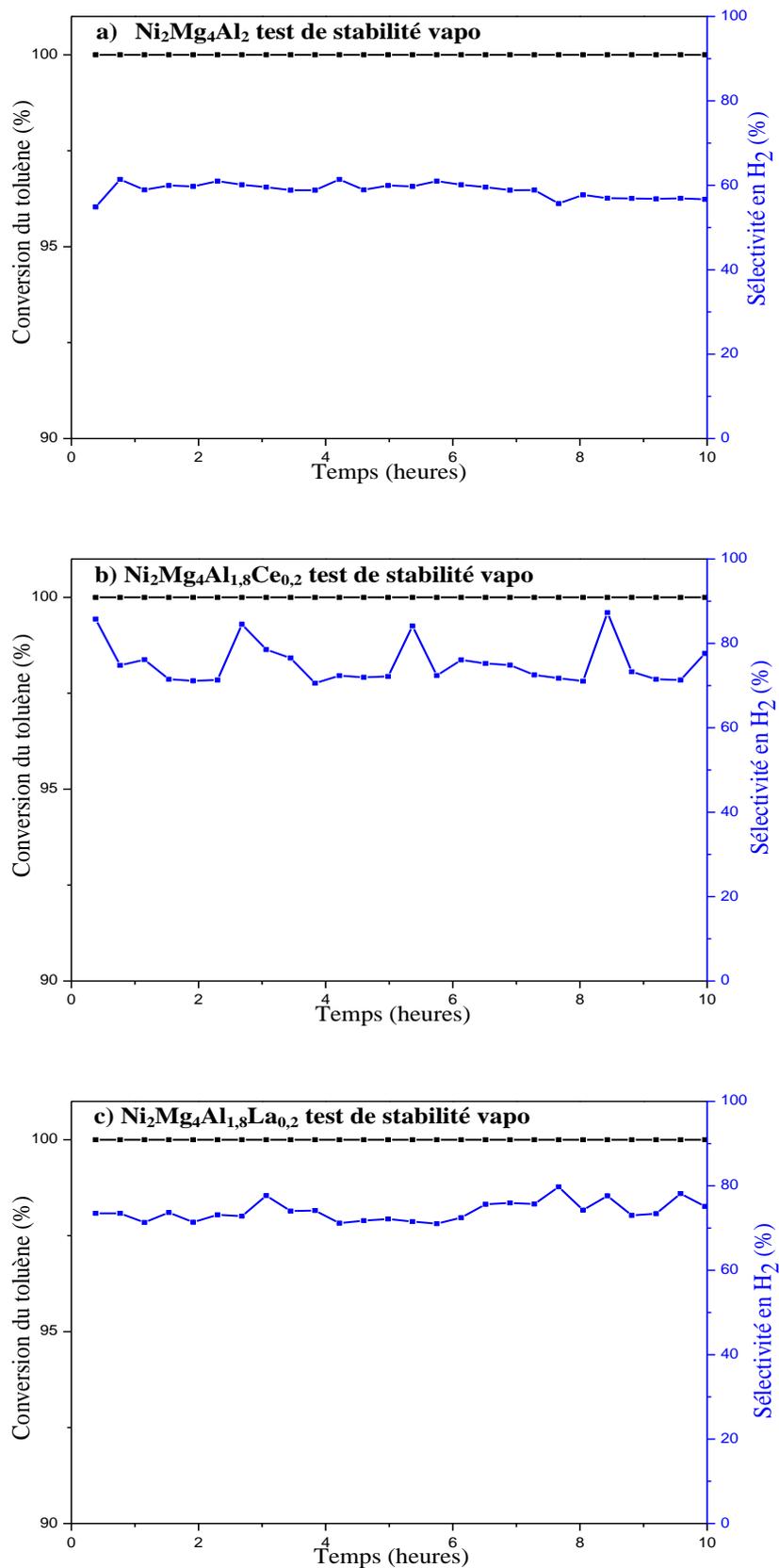


Figure 57 : Évolution du taux de conversion du toluène et des sélectivités en hydrogène en fonction de la température au cours de 10 heures lors du vaporeformage.

Tous les oxydes étudiés montrent une conversion du toluène de 100% ainsi qu'une sélectivité en hydrogène presque constante. La stabilité est maintenue durant 10 heures de test catalytique (Figure 57) sans désactivation. En effet l'existence des solutions solides NiO/MgO permet de stabiliser le nickel, de même que la formation de spinelle d'aluminate de magnésium augmente la stabilité mécanique du catalyseur [8-9]. De plus, les solides  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  montrent une sélectivité en hydrogène de 80% alors que celle de  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  est de 60%. Cette différence met en valeur l'effet de l'addition des promoteurs, le cérium ou le lanthane, qui même à faible quantité jouent un rôle au niveau de la sélectivité de la réaction durant 10 heures de test.

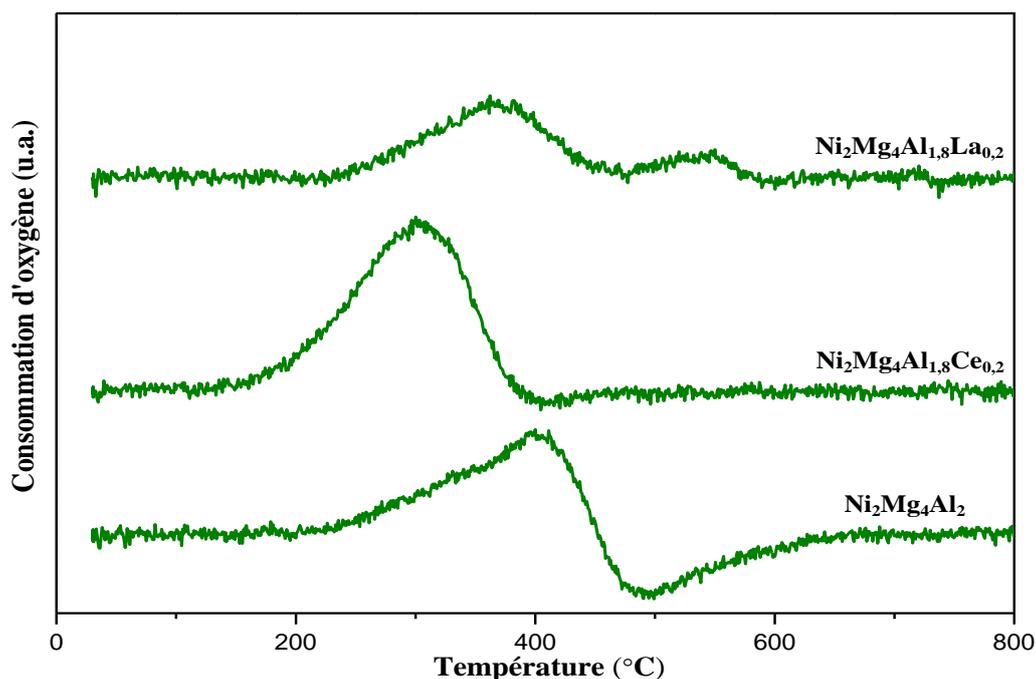
Josuinkas et al. [10] ont étudié la stabilité des catalyseurs à base de nickel dérivés des composés de type hydrotalcite, avec 10 et 20% en masse de NiO dans la réaction de vaporeformage du toluène à 600°C. Les deux catalyseurs ont montré des résultats similaires sans désactivation avec une conversion de 99% pour 10NiHT et 92–95% pour 20NiHT.

## IV.8. Caractérisations des solides après test de stabilité

### IV.8.1. Analyses par Oxydation en Température Programmée (OTP) après test de stabilité

Les profils OTP des différents catalyseurs après test de stabilité du vaporeformage du toluène sont présentés sur la figure 58. Les trois catalyseurs présentent une consommation d'oxygène due à l'oxydation des espèces de nickel métalliques en oxyde de nickel [21].  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  présente un deuxième pic qui révèle la présence de plusieurs formes de nickel. Alors que  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  présente un petit pic associé à la combustion du carbone à 500°C (pic vers le bas).

Seul le catalyseur non promu présente un pic lié à la formation de carbone. Donc l'addition des promoteurs a inhibé le dépôt de carbone. La présence des promoteurs peut accentuer l'adsorption du  $\text{CO}_2$  qui se forme lors du vaporeformage et réduit la formation de carbone déposé ( $\text{CO}_2 + \text{C} \Leftrightarrow 2\text{CO}$ ) [22].



**Figure 58 : Profils OTP des échantillons après test de stabilité de vaporeformage du toluène.**

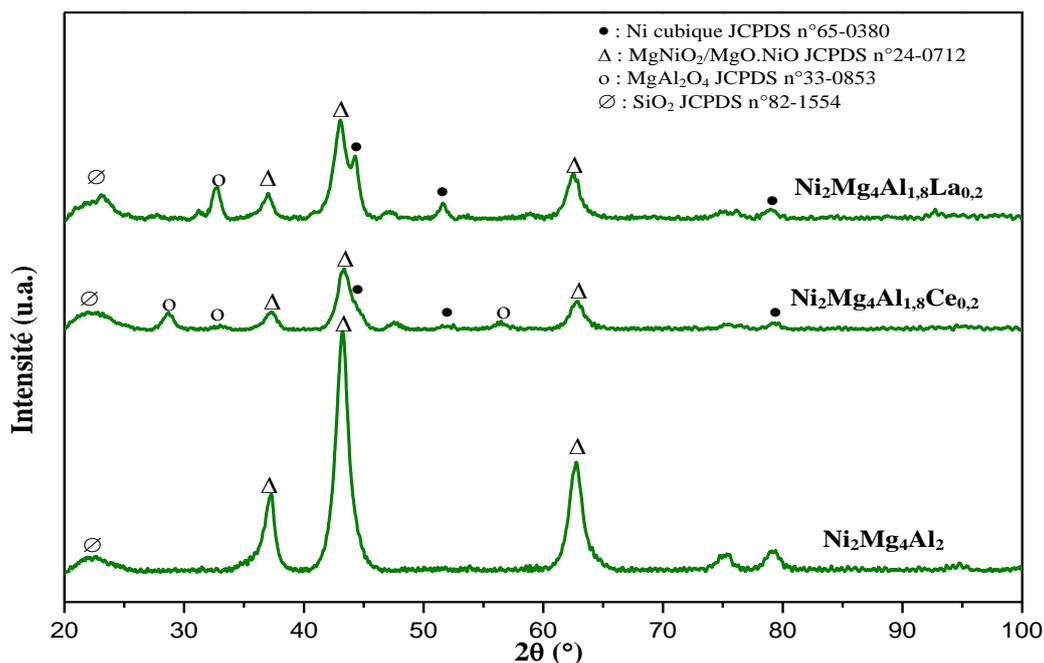
#### *IV.8.2. Analyse par Diffraction des Rayons X après test catalytique*

Les profils DRX des catalyseurs après test de stabilité de vaporeformage du toluène sont présentés sur la figure 59. Les profils montrent des raies attribuées au nickel métallique (fiche JCPDS n°65-0380) avec des réflexions à  $2\theta = 45, 52$  et  $76^\circ$ [23] et la solution solide  $\text{MgNiO}_2/\text{MgO} \cdot \text{NiO}$  JCPDS n°24-0712.

Le solide  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  présente uniquement les phases d'oxyde de nickel et de magnésium sans détection du nickel métallique.

$\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  possèdent la phase  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  connue pour ses propriétés basiques qui sont l'origine de la bonne activité et sélectivité de ces deux catalyseurs.

Aucune raie correspondante au dépôt de carbone n'est détectée pour les catalyseurs étudiés.



**Figure 59 : Diffractogrammes de Rayons X des solides après test de stabilité en vaporeformage du toluène.**

● : Ni cubique JCPDS n°65-0380, Δ : MgNiO<sub>2</sub>/MgO.NiO JCPDS n°24-0712,  
○ : MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> JCPDS n°33-0853 et ∅ : SiO<sub>2</sub> JCPDS n°82-1554.

#### IV.8.3. Analyses thermiques des catalyseurs après test de stabilité

Les données détaillées des analyses thermiques pour les catalyseurs après test de stabilité en vaporeformage du toluène sont présentées sur la figure 60. La perte de masse accompagnée d'un pic endothermique en ATD est attribuée à la désorption thermique de l'eau et/ou du dioxyde de carbone adsorbé [20]. À plus hautes températures, aucune perte de masse liée à l'oxydation du dépôt de carbone n'est observée pour aucun des catalyseurs testés.

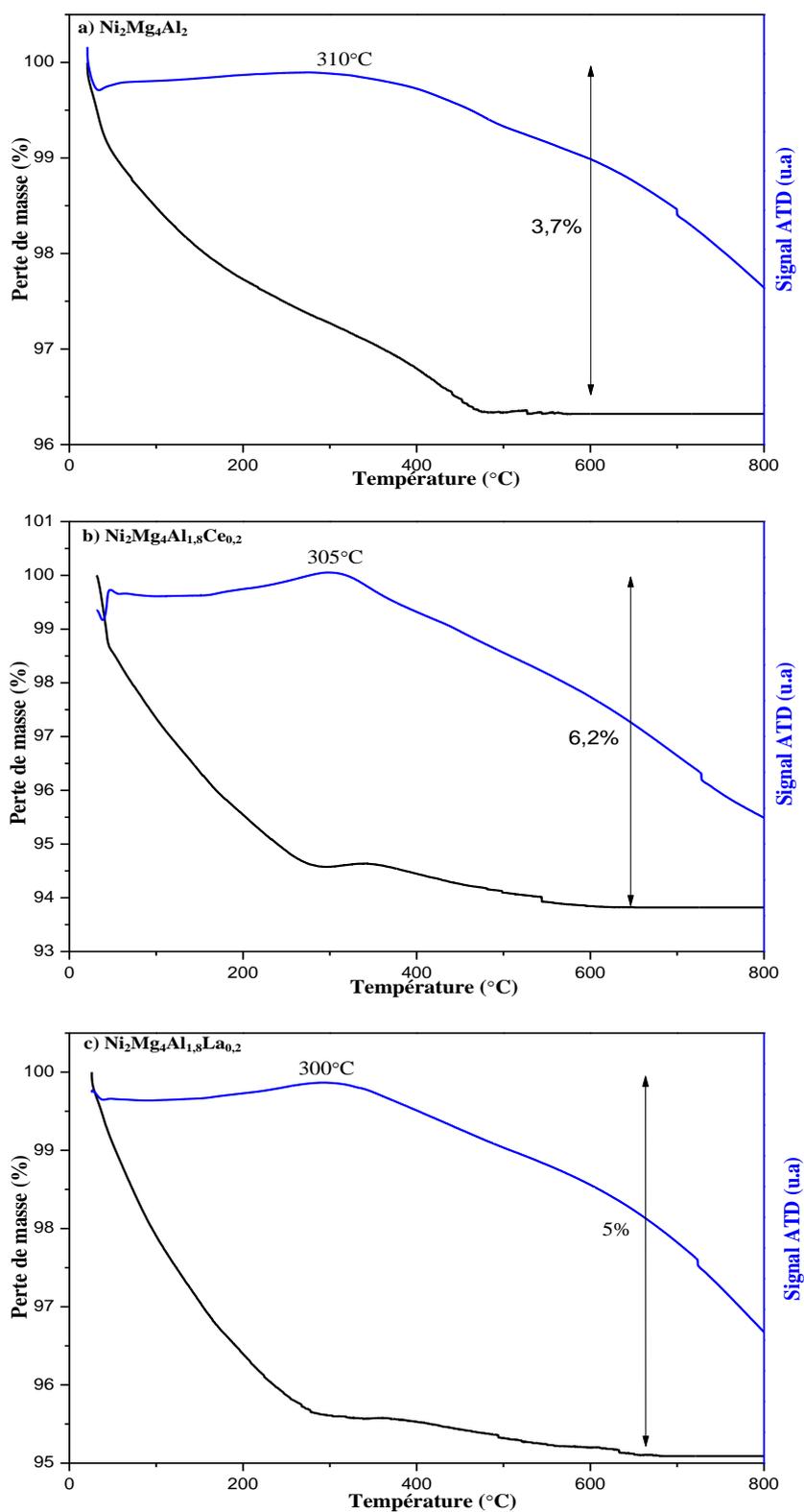


Figure 60 : Courbes d'analyses thermiques en fonction de la température des échantillons après tests de stabilité de vaporeformage du toluène.

Les analyses par DRX et thermiques n'ont pas montré la détection du dépôt de carbone pour aucun des catalyseurs testés. Seule l'OTP a décelé la formation d'un dépôt de carbone sur le catalyseur  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ .

## IV.9. Conclusion

Dans ce chapitre, les performances catalytiques des oxydes ont été testées vis-à-vis de la réaction de vaporeformage du toluène. Une étape de réduction des oxydes est nécessaire pour l'activation des catalyseurs.

Les résultats des tests catalytiques de vaporeformage du toluène montrent que la réactivité s'améliore avec l'augmentation de la teneur en magnésium. Les meilleures activités sont pour  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  qui présentent des conversions de 100% en toluène à 520°C, 450°C et 491°C respectivement ainsi que les meilleures sélectivités en hydrogène. Les promoteurs jouent un rôle au niveau de la conversion et de la sélectivité en hydrogène.

D'après les caractérisations physico-chimiques après test catalytique, les catalyseurs n'ont pas montré de formation de coke.

Le catalyseur  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  préparé au laboratoire possède une conversion en toluène similaire au catalyseur industriel  $\text{Ni}(50\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  mais une concentration en benzène plus faible et une sélectivité en hydrogène plus élevée

L'étude de stabilité de trois catalyseurs sélectionnés,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ , a montré une conversion du toluène de 100% ainsi qu'une sélectivité en hydrogène presque constante qui est de 77% pour  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  et de 58% pour  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ . Aucune désactivation n'est observable, juste un faible dépôt de carbone pour le solide  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ .

En se basant sur l'ensemble des résultats, le solide  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  révèle des performances catalytiques intéressantes pour la réaction de vaporeformage du toluène. Effectivement, les conversions en toluène, les sélectivités en hydrogène sont élevées sans formation de coke. Ceci peut être expliqué par la présence de la phase active le nickel et l'effet synergétique entre le cérium et le magnésium dans l'échantillon qui permet une meilleure sélectivité envers la réaction de vaporeformage.

## Références :

- [1] Y. Sugiura, D. Mukai, Y. Murai, S. Tochiya et Y. Sekine, « Oxidation resistance of Ni/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>AlO<sub>3-δ</sub> catalyst for steam reforming of model aromatic hydrocarbon », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 19, p. 7822-7829, juin 2013.
- [2] J. Tao, Q. Lu, C. Dong, X. Du et E. Dahlquist, « Effects of electric current upon catalytic steam reforming of biomass gasification tar model compounds to syngas », *Energy Convers. Manag.*, vol. 100, p. 56-63, août 2015.
- [3] H. Cheng, B. Yue, X. Wang, X. Lu et W. Ding, « Hydrogen production from simulated hot coke oven gas by catalytic reforming over Ni/Mg(Al)O catalysts », *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 18, n° 2, p. 225-231, juin 2009.
- [4] T. Baidya et R. J. Cattolica, « Fe and CaO promoted Ni catalyst on gasifier bed material for tar removal from producer gas », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 503, p. 43-50, août 2015.
- [5] R. Zhang, H. Wang et X. Hou, « Catalytic reforming of toluene as tar model compound: Effect of Ce and Ce-Mg promoter using Ni/olivine catalyst », *Chemosphere*, vol. 97, p. 40-46, févr. 2014.
- [6] F. Melo et N. Morlanés, « Synthesis, characterization and catalytic behaviour of NiMgAl mixed oxides as catalysts for hydrogen production by naphtha steam reforming », *Catal. Today*, vol. 133-135, p. 383-393, avr. 2008.
- [7] F. Melo et N. Morlanés, « Naphtha steam reforming for hydrogen production », *Catal. Today*, vol. 107-108, p. 458-466, oct. 2005.
- [8] V. R. Choudhary, B. S. Uphade et A. S. Mamman, « Oxidative Conversion of Methane to Syngas over Nickel Supported on Commercial Low Surface Area Porous Catalyst Carriers Precoated with Alkaline and Rare Earth Oxides », *J. Catal.*, vol. 172, n° 2, p. 281-293, déc. 1997.
- [9] L. Garcia, R. French, S. Czernik et E. Chornet, « Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 201, n° 2, p. 225-239, juill. 2000.
- [10] F. M. Josuinkas, C. P. B. Quitete, N. F. P. Ribeiro et M. M. V. M. Souza, « Steam reforming of model gasification tar compounds over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors », *Fuel Process. Technol.*, vol. 121, p. 76-82, mai 2014.

- [11] B. Yue, X. Wang, X. Ai, J. Yang, L. Li, X. Lu et W. Ding, « Catalytic reforming of model tar compounds from hot coke oven gas with low steam/carbon ratio over Ni/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts », *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, n° 9, p. 1098-1104, sept. 2010.
- [12] A. F. Lucrédio, G. Jerkiewickz et E. M. Assaf, « Nickel catalysts promoted with cerium and lanthanum to reduce carbon formation in partial oxidation of methane reactions », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 333, n° 1, p. 90-95, déc. 2007.
- [13] C. Daza, A. Kiennemann, S. Moreno et R. Molina, « Stability of Ni–Ce Catalysts Supported over Al-PVA Modified Mineral Clay in Dry Reforming of Methane », *Energy Fuels*, vol. 23, n° 7, p. 3497-3509, juill. 2009.
- [14] C. E. Daza, A. Kiennemann, S. Moreno et R. Molina, « Dry reforming of methane using Ni–Ce catalysts supported on a modified mineral clay », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 364, n° 1-2, p. 65-74, juill. 2009.
- [15] M. J. Pérez Zurita, M. Bartolini, T. Righi, G. Vitale et P. Pereira Almao, « Hydrotalcite type materials as catalyst precursors for the Catalytic Steam Cracking of toluene », *Fuel*, vol. 154, p. 71-79, août 2015.
- [16] R. Villa, C. Cristiani, G. Groppi, L. Lietti, P. Forzatti, U. Cornaro et S. Rossini, « Ni based mixed oxide materials for CH<sub>4</sub> oxidation under redox cycle conditions », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 204-205, p. 637-646, sept. 2003.
- [17] F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, D. Gazzoli, I. Pettiti, V. Rosetti et A. Vaccari, « Ni-catalysts obtained from silicate intercalated HTlcs active in the catalytic partial oxidation of methane: Influence of the silicate content », *Catal. Today*, vol. 142, n° 1-2, p. 78-84, avr. 2009.
- [18] W. Fang, S. Paul, M. Capron, F. Dumeignil et L. Jalowiecki-Duhamel, « Hydrogen production from bioethanol catalyzed by Ni<sub>x</sub>Mg<sub>2</sub>AlO<sub>y</sub> ex-hydrotalcite catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 152-153, p. 370-382, juin 2014.
- [19] G. Zeng, R. Gu et Y. Li, « The preparation and catalytic behavior of a shell–core Ni/Mg–Al catalyst for ethanol steam reforming », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 26, p. 11256-11267, août 2013.
- [20] A. I. Tsyganok, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, K. Takehira et T. Hayakawa, « Dry reforming of methane over catalysts derived from nickel-containing Mg–Al layered double hydroxides », *J. Catal.*, vol. 213, n° 2, p. 191-203, janv. 2003.

[21] A. R. González, Y. J. O. Asencios, E. M. Assaf et J. M. Assaf, « Dry reforming of methane on Ni–Mg–Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol–gel method from hydrotalcite-like precursors », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, p. 876-887, sept. 2013.

[22] A. Serrano-Lotina, L. Rodríguez, G. Muñoz et L. Daza, « Biogas reforming on La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 9, p. 4404-4410, mai 2011.

[23] A. I. Tsyganok, M. Inaba, T. Tsunoda, K. Uchida, K. Suzuki, K. Takehira et T. Hayakawa, « Rational design of Mg–Al mixed oxide-supported bimetallic catalysts for dry reforming of methane », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 292, p. 328-343, sept. 2005.

---

## **Conclusion générale**

---

Le travail de cette thèse fait le point sur l'application de catalyseurs dérivés des hydrotalcites pour le reformage à sec et le vaporeformage du toluène. Les performances catalytiques des oxydes Ni/Mg/Al/Ce/La préparés par voie hydrotalcite sont testées vis-à-vis de ces réactions.

Trois séries de catalyseurs  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  sont synthétisées par coprécipitation à pH basique suivie d'une calcination sous air à 800°C. Les solides séchés et calcinés sont caractérisés par différentes techniques de caractérisations physico-chimiques.

La diffraction des rayons X (DRX), les analyses thermiques et gravimétriques (ATD/ATG) et la spectroscopie infrarouge ont confirmé la formation de la structure hydrotalcite.

La diffraction de rayons X a mis en évidence la destruction de la structure hydrotalcite ainsi que la formation d'oxydes mixtes après calcination à 800°C.

Les analyses thermiques et gravimétriques ont décelé que la stabilité thermique diminue avec l'augmentation de la teneur en nickel dans l'échantillon. De plus, la décomposition thermique des catalyseurs contenant du cérium et du lanthane s'effectue à une température plus basse que celle des échantillons  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ . Ceci suggère que l'addition du cérium et du lanthane à la structure hydrotalcite diminue sa stabilité thermique.

La porosimétrie a montré la formation des matériaux mésoporeux et les isothermes obtenues sont de type IIb (selon la classification IUPAC) avec des boucles d'hystérésis du type H3.

La teneur en nickel a un effet sur les aires spécifiques des hydrotalcites séchées, ces dernières augmentent avec l'augmentation de la teneur en nickel. De plus, les oxydes mixtes issus de la calcination des précurseurs préparés par voie hydrotalcite présentent des surfaces spécifiques plus importantes suite à l'effondrement de la structure cristalline de l'hydrotalcite. Les surfaces spécifiques des solides calcinés diminuent avec l'augmentation de la teneur en nickel. D'autre part, l'addition de  $\text{Ce}^{3+}$  ou  $\text{La}^{3+}$  provoque une légère diminution de la surface spécifique des échantillons due au blocage partiel des pores.

L'étude des oxydes par réduction en température programmée (RTP- $\text{H}_2$ ) a révélé l'association entre la réductibilité des catalyseurs et la teneur en nickel. Quand la teneur en nickel diminue, la réduction des catalyseurs deviennent plus difficile. Ceci pourrait être attribué à l'augmentation de l'interaction métal-support (SMSI phénomène : strong metal-

support interaction). D'autre part, l'addition du cérium diminue la température de réduction des catalyseurs alors que le lanthane rend leur réduction plus difficile indiquant une forte interaction entre le nickel et le support modifié par le lanthane.

La désorption en température programmée du CO<sub>2</sub> (DTP-CO<sub>2</sub>) a montré l'existence des sites basiques en lien avec la présence du magnésium. La basicité la plus élevée est observée pour les catalyseurs Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> suite à l'effet synergétique entre le magnésium et le cérium.

Après caractérisations, les performances catalytiques des oxydes synthétisés sont étudiées dans les réactions de reformage à sec et de vaporeformage du toluène.

L'étape de réduction préalable au test est primordiale pour les deux réactions étudiées. L'espèce active est le nickel métallique.

Dans le reformage à sec du toluène, les résultats ont montré une augmentation de l'activité catalytique lors du remplacement du cation bivalent Mg<sup>2+</sup> par Ni<sup>2+</sup>. D'autre part, l'ajout du promoteur affecte la sélectivité de la réaction avec une quantité de benzène formée durant le test inférieure à celle obtenue en présence du catalyseur non promu. De plus, la formation de dépôt de carbone après test décelée par OTP, DRX, ATD/ATG est la plus faible pour les catalyseurs promus avec le cérium.

L'étude de stabilité a montré que les trois catalyseurs Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> et Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>La<sub>0,2</sub> étaient stables pour 10 heures de test. En se basant sur ces résultats, le solide Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> s'est révélé prometteur pour la réaction de reformage à sec du toluène. En effet, les conversions en toluène et dioxyde de carbone sont élevées avec une faible formation de coke. Ceci est dû à l'efficacité de la phase active, le nickel, et l'effet synergétique entre le cérium et le magnésium dans l'échantillon qui permet d'atténuer la formation de coke.

Dans la réaction de vaporeformage du toluène, l'activité catalytique ainsi que la sélectivité en hydrogène augmentent quand une faible quantité de Ni<sup>2+</sup> remplace le Mg<sup>2+</sup> dans les solides. Par contre, l'activité et la sélectivité diminuent lorsque la substitution du magnésium par le nickel est plus avancée.

L'ajout des promoteurs, cérium ou lanthane, améliore les conversions du toluène et augmente les sélectivités en hydrogène des oxydes.

Le catalyseur Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>1,8</sub>Ce<sub>0,2</sub> est le plus performant suite à ses propriétés basiques assurées par la synergie entre le cérium et le magnésium.

Les caractérisations physico-chimiques après test, ont montré la présence de différentes espèces de nickel (Ni, NiO...), sans formation d'un dépôt de carbone.

En outre, le catalyseur  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  préparé au laboratoire a montré une conversion en toluène similaire au catalyseur industriel mais une formation d'une plus petite quantité de benzène lors de la réaction de vaporeformage du toluène et une meilleure sélectivité en hydrogène dans les mêmes conditions opératoires.

L'étude de stabilité a montré que les trois catalyseurs  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$  étaient stables au cours de 10 heures de test avec une conversion de 100% en toluène et des sélectivités en hydrogène de l'ordre de 80% pour  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ .

Pour donner suite à notre travail, et valider les performances de nos catalyseurs, plusieurs études sont envisagées.

Il serait intéressant d'effectuer une étude de désactivation approfondie car pour une application catalytique industrielle, le catalyseur doit être stable pour de longues périodes.

Il serait intéressant de mener un reformage combiné « vaporeformage + reformage à sec » du toluène.

Finalement, un procédé de « scaling up » du reformage du toluène en présence du  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$  peut être envisagé pour une éventuelle application industrielle dans le traitement des COVs.

---

## Annexes

---

## Annexe 1

### Calcul des paramètres de maille

La position des raies donne une information sur les paramètres de maille. La raie située à  $2\theta \approx 11^\circ$  a été indexée comme étant (003) et correspond à  $d_{003} \approx 8 \text{ \AA}$  selon la loi de Bragg. Cette réflexion de base correspond à l'espace interfeuillelet, elle permet de calculer le paramètre de maille « c » 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 interréticulaire 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 interréticulaire  $d_{hkl}$  donnée par la relation suivante :

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

### Calcul de la taille des cristallites

La formule de Debye Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

D : taille des cristallites (Å)

K : constante de Scherrer (0,9)

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement incident (1,5406 Å)

$\beta$  : largeur de la raie de diffraction à mi-hauteur (°)

$\theta$  : l'angle correspondant à la raie de diffraction (°)

## Annexe 2

### Analyses thermiques ATD/ATG :

Dans l'expérience, deux creusets en alumine sont placés symétriquement sur le support d'une balance placée dans un four. L'un des creusets contient l'échantillon à analyser alors que l'autre creuset est vide (creuset de référence). Les creusets sont chauffés selon un cycle thermique prédéterminé. Un système de thermocouples permet de contrôler et de mesurer la température de l'échantillon et celui de la référence. Les masses ainsi que la température de l'échantillon et le temps écoulé sont bien enregistrés. Les différences mesurées entre l'échantillon et la référence permettent de réaliser les analyses thermiques différentielles (différence de température) et gravimétriques (perte ou prise de masse par le solide analysé).

### Pertes de masses

Les pertes de masse observées lors des analyses thermogravimétriques et les pertes de masse attendues pour les différents solides sont présentées dans le Tableau VI.

**Tableau VI : Pertes de masse observées lors de la calcination sous flux d'air et les pertes de masse attendues des échantillons séchés.**

Echantillons	Perte de masse totale expérimentale (%)	Perte de masse attendue (%)
Ni <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> HT	32,1	31
Ni <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> HT	35,1	36
Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> HT	38,7	37
Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> HT	43,1	42,7
Ni <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> HT	31,4	31,2
Ni <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> HT	35	34
Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> HT	38,5	37,4
Mg <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> HT	42	41,5
Ni <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> HT	33	31,2
Ni <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> HT	35	34
Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> HT	37	37,4
Mg <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> HT	41	41,5

### Annexe 3

La silice toute seule est testée dans les processus de reformage à sec et du vaporeformage du toluène. Elle n'a montré aucune activité catalytique tout le long du test.

#### Caractérisations physico chimiques de la silice après test

La silice testée en reformage à sec et en vaporeformage du toluène est caractérisée par OTP, DRX et ATD/ATG afin d'étudier les modifications physico-chimiques après test catalytique.

##### 1- Analyses par Oxydation en Température Programmée (OTP) de la silice après test

Les profils OTP de la silice après reformage à sec et vaporeformage du toluène sont présentés sur la figure 61. Aucun pic n'est observable dans toute la gamme de températures étudiée.

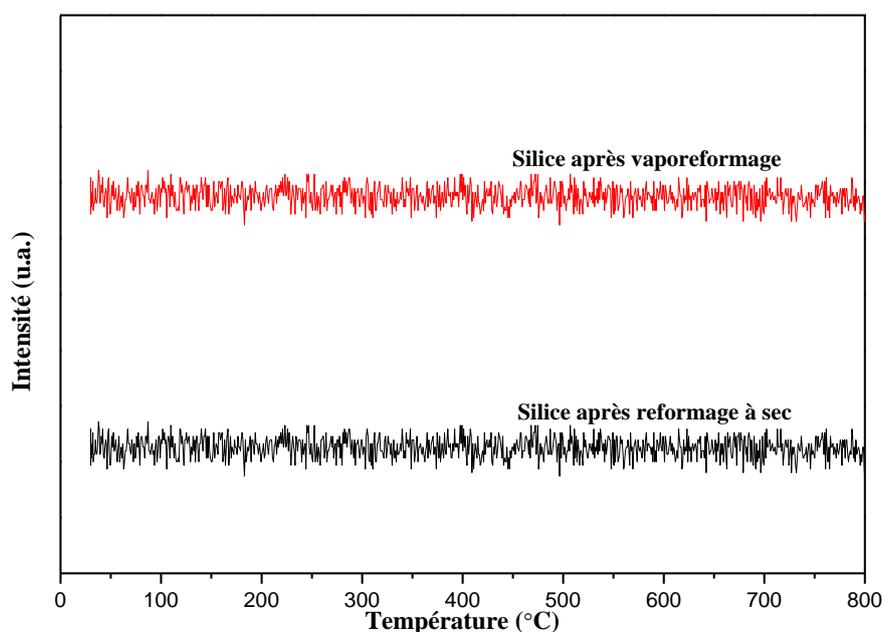
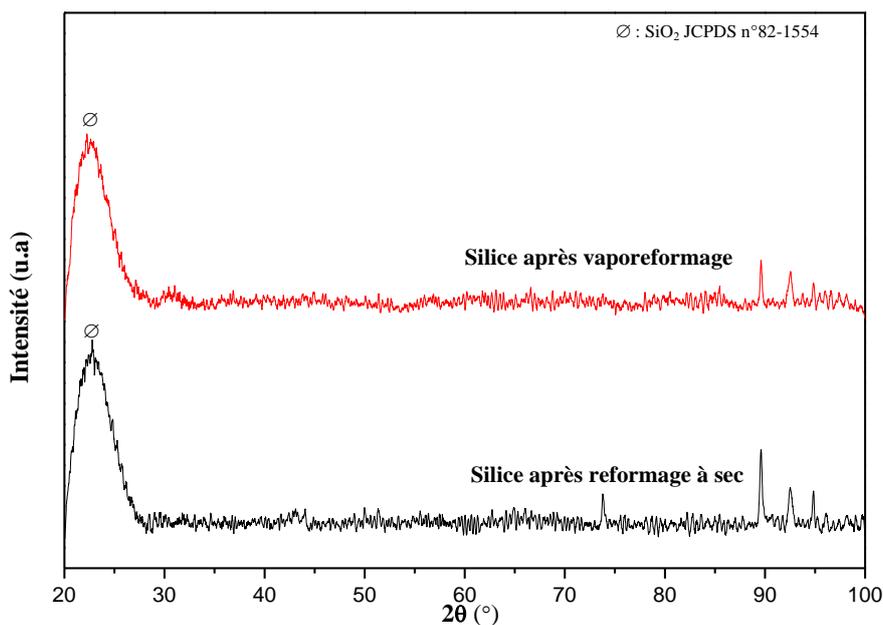


Figure 61: Profils OTP de la silice après reformage à sec et vaporeformage du toluène.

##### 2- Analyses par Diffraction des Rayons X (DRX) de la silice après test

La figure 62 montre les diffractogrammes de rayons X de la silice après reformage à sec et vaporeformage du toluène. Les diffractogrammes sont similaires, ils montrent une raie à  $2\theta = 22^\circ$  correspondante à la phase  $\text{SiO}_2$  (Fiche JCPDS n°82-1554).

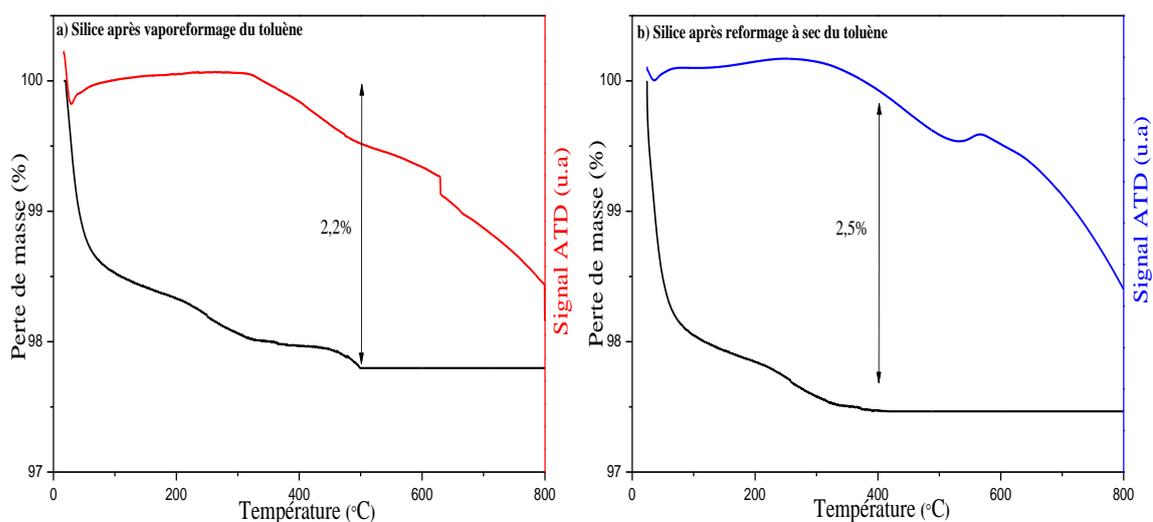


**Figure 62: Diffractogrammes de Rayons X de la silice après reformage à sec et vaporeformage du toluène.**  
 $\emptyset$  :  $\text{SiO}_2$  JCPDS n°82-1554.

### 3- Analyses thermiques de la silice après test

Après les tests catalytiques de reformage à sec et vaporeformage du toluène, la silice est étudiée par analyse thermique différentielle et gravimétrie (Figure 63).

Les courbes de perte de masse montrent une petite perte de masse (1 à 2% en masse) attribuée à la perte d'eau et/ou de dioxyde de carbone physisorbés. À plus hautes températures, aucun phénomène n'est observable.



**Figure 63 : Courbes d'analyses thermiques en fonction de la température de la silice a) après vaporeformage et b) reformage à sec du toluène.**

## Liste des Figures

Figure 1 : Cycle de Chapman.....	7
Figure 2 : Modification du cycle de Chapman.....	8
Figure 3 : Évolution des émissions de COVNM sur la période 1988-2014 et leur répartition par secteur d'activité pour les années 1990, 2000, 2010 et 2013 en France métropolitaine. ....	9
Figure 4 : Composition moyenne des goudrons provenant de la gazéification de la biomasse. ....	13
Figure 5 : L'énergie libre des réactions de vaporeformage et reformage à sec du toluène. ....	17
Figure 6 : La variation des énergies libres de Gibbs des réactions mentionnées en fonction de la température.....	19
Figure 7 : L'unité octaédrique des couches brucite de la structure hydrotalcite. ....	28
Figure 8 : Schéma représentatif de la structure hydrotalcite.....	29
Figure 9 : Adsorption du CO <sub>2</sub> sur les sites basiques des matériaux dérivés des hydrotalcites. ....	32
Figure 10 : Méthodes usuelles de synthèse des HDLs.....	33
Figure 11 : Représentation schématique des phénomènes de désactivation à l'intérieur d'une particule de catalyseur.....	34
Figure 12 : Schéma de Diffraction des Rayons X par une famille de plans réticulaires. ....	48
Figure 13 : Diffractogrammes de rayons X des solides séchés a) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>2</sub> HT, b) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> HT et c) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> HT.....	50
Figure 14 : Diffractogrammes de rayons X des solides calcinés à 800°C a) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>2</sub> , b) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> et c) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> . ....	54
Figure 15 : Courbes des analyses thermiques gravimétriques (ATG) et différentielles (ATD) sous flux d'air des solides séchés a) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>2</sub> HT, b) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> HT et c) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> HT.....	57
Figure 16 : Spectres Infrarouges des solides séchés a) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>2</sub> HT, b) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> HT et c) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> HT.....	61
Figure 17 : Spectres Infrarouges des solides calcinés a) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>2</sub> , b) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> et c) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> . ....	64
Figure 18 : Isothermes d'adsorption et de désorption de N <sub>2</sub> des solides calcinés a) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>2</sub> , b) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> et c) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> . ....	66
Figure 19 : Les profils RTP des solides calcinés a) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>2</sub> , b) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> et c) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> . ....	70

Figure 20 : Profils DTP-CO <sub>2</sub> des oxydes Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>2</sub> . .....	75
Figure 21 : Profils DTP-CO <sub>2</sub> des oxydes Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> . .....	76
Figure 22: Profils DTP-CO <sub>2</sub> des oxydes Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> .....	77
Figure 23: Montage du test catalytique du reformage à sec du toluène.....	88
Figure 24 : Évolution des taux de conversion du toluène (a) et du dioxyde de carbone (b) en fonction de la température de la réaction en présence du catalyseur Ni <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> avec et sans réduction. ....	91
Figure 25 : Évolution des taux de conversion du toluène (a) et du dioxyde de carbone (b) en fonction de la température de la réaction en présence des catalyseurs Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 6). ....	92
Figure 26 : Évolution du taux de conversion du toluène (a) et du dioxyde de carbone (b) en fonction de la température de la réaction en présence des catalyseurs Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> (0 ≤ x ≤ 6). ....	94
Figure 27 : Évolution du taux de conversion du toluène (a) et du dioxyde de carbone (b) en fonction de la température de la réaction en présence des catalyseurs Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> (0 ≤ x ≤ 6). ....	94
Figure 28: Sélectivités en hydrogène des échantillons Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>2</sub> , Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> et Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> (2 ≤ x ≤ 6) à 100% conversion en toluène. ....	95
Figure 29 : Comparaison des conversions du toluène (a) et du dioxyde de carbone (b) des solides Ni <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> , Ni <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> et Ni <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> . ....	96
Figure 30 : Comparaison des concentrations du benzène en fonction de la température pour les catalyseurs Ni <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> , Ni <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> et Ni <sub>6</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> lors du processus de reformage à sec du toluène.....	97
Figure 31 : Profils OTP des échantillons a) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>2</sub> b) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> et c) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> avec (2 ≤ x ≤ 6) après reformage à sec du toluène. ....	99
Figure 32 : Diffractogrammes de Rayons X des solides a) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>2</sub> b) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> et c) Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> (2 ≤ x ≤ 6) après reformage à sec. ....	101
Figure 33 : Courbes de pertes de masse et des signaux ATD en fonction de la température des échantillons Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>2</sub> (2 ≤ x ≤ 6) après tests catalytiques de reformage à sec.....	104
Figure 34 : Courbes de pertes de masse et des signaux ATD en fonction de la température des échantillons Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> (2 ≤ x ≤ 6) après tests catalytiques de reformage à sec. ....	105
Figure 35 : Courbes de pertes de masse et des signaux ATD en fonction de la température des échantillons Ni <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Al <sub>1,8</sub> La <sub>0,2</sub> (2 ≤ x ≤ 6) après tests catalytiques de reformage à sec. ....	106

Figure 36 : Évolution des réactifs et des produits suivie par spectrométrie de masse au cours du reformage à sec du toluène en présence des solides $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ , $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$ et $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ .	108
Figure 37 : Mécanisme réactionnel simplifié proposé pour la réaction de reformage à sec du toluène en présence des catalyseurs utilisés dans cette étude	111
Figure 38 : Évolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température au cours de 10 heures à $700^\circ\text{C}$ lors du reformage à sec.	112
Figure 39 : Profils OTP des échantillons après test de stabilité de reformage à sec du toluène.	114
Figure 40 : Diffractogrammes de rayons X des solides après test de stabilité de reformage à sec du toluène.	115
Figure 41 : Courbes d'analyses thermiques en fonction de la température des échantillons après tests de stabilité de reformage à sec du toluène.	116
Figure 42 : Montage du test catalytique du vaporeformage du toluène.	124
Figure 43 : Conversion du toluène et sélectivité en hydrogène en fonction de la température sur les oxydes a) $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ , b) $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$ et c) $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ ( $0 \leq x \leq 6$ )	127
Figure 44 : Comparaison des conversions en toluène des trois solides $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ , $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$ et $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ .	130
Figure 45 : Comparaison des sélectivités en hydrogène des trois solides $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ , $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$ et $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ .	131
Figure 46 : Les concentrations de (a) $\text{CH}_4$ , (b) $\text{C}_2\text{H}_4$ et (c) $\text{C}_6\text{H}_6$ pour les catalyseurs $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$ ( $2 \leq x \leq 6$ ) lors du vaporeformage du toluène obtenues par CPG.	133
Figure 47 : Évolution des réactifs et des produits suivie par spectrométrie de masse au cours du vaporeformage du toluène en présence des solides $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$ ( $2 \leq x \leq 6$ )	134
Figure 48 : Mécanisme simplifié pour le vaporeformage du toluène.	137
Figure 49 : Profils OTP des échantillons a) $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ b) $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$ et c) $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ avec ( $2 \leq x \leq 6$ ) après vaporeformage du toluène.	139
Figure 50 : Diffractogrammes de Rayons X des solides a) $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ b) $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$ et c) $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ ( $0 \leq x \leq 6$ ) après vaporeformage.	141
Figure 51 : Courbes d'analyses thermiques en fonction de la température des échantillons $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ ( $2 \leq x \leq 6$ ) après tests catalytiques de vaporeformage.	143
Figure 52 : Courbes d'analyses thermiques en fonction de la température des échantillons $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}$ ( $2 \leq x \leq 6$ ) après tests catalytiques de vaporeformage.	144

Figure 53 : Courbes d'analyses thermiques en fonction de la température des échantillons $Ni_xMg_{6-x}Al_{1,8}La_{0,2}$ ( $2 \leq x \leq 6$ ) après tests catalytiques de vaporeformage. ....	145
Figure 54 : Conversion du toluène pour $Ni(50\%)/Al_2O_3$ et $Ni_2Mg_4Al_{1,8}Ce_{0,2}$ en fonction de la température. ....	146
Figure 55 : La concentrations de $C_6H_6$ pour les catalyseurs $Ni(50\%)/Al_2O_3$ et $Ni_2Mg_4Al_{1,8}Ce_{0,2}$ lors du vaporeformage du toluène obtenus par CPG. ....	147
Figure 56 : Comparaison des sélectivités en hydrogène entre $Ni(50\%)/Al_2O_3$ et $Ni_2Mg_4Al_{1,8}Ce_{0,2}$ . ....	148
Figure 57 : Évolution du taux de conversion du toluène et des sélectivités en hydrogène en fonction de la température au cours de 10 heures lors du vaporeformage.....	149
Figure 58 : Profils OTP des échantillons après test de stabilité de vaporeformage du toluène. ....	151
Figure 59 : Diffractogrammes de Rayons X des solides après test de stabilité en vaporeformage du toluène.....	152
Figure 60 : Courbes d'analyses thermiques en fonction de la température des échantillons après tests de stabilité de vaporeformage du toluène.....	153
Figure 61: Profils OTP de la silice après reformage à sec et vaporeformage du toluène.....	165
Figure 62: Diffractogrammes de Rayons X de la silice après reformage à sec et vaporeformage du toluène.....	166
Figure 63 : Courbes d'analyses thermiques en fonction de la température de la silice a) après vaporeformage et b) reformage à sec du toluène. ....	166

## Liste des Tableaux

Tableau I : Récapitulatif des catalyseurs et des conditions de tests utilisés en bibliographie pour le vaporeformage du toluène. ....	24
Tableau II : Comparaison entre les rayons ioniques et les électronégativités des différents atomes. ....	51
Tableau III : Paramètres cristallographiques et tailles de cristallites des échantillons séchés.	52
Tableau IV : Surfaces spécifiques des solides séchés et calcinés, diamètres des pores et volumes des pores des oxydes mixtes.....	67
Tableau V : Comparaison entre les quantités de H <sub>2</sub> théoriques et expérimentales consommées pour les oxydes .....	73
Tableau VI : Pertes de masse observées lors de la calcination sous flux d'air et les pertes de masse attendues des échantillons séchés.....	164