



PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE PAR OXIDATION PARTIELLE DU METHANE SUR DES HEXAALUMINATES

N.B.Touahri^{#1}, A. Benadda^{#1}, P.Ruiz^{*2}, A. Barama^{#1}

^{#1} Laboratoire de Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique,
Faculté de chimie USTHB BP32, El Alia, Bab Ezzouar Alger Algérie.

^{*2} Unité de catalyse et de chimie des matériaux divisés CATA - Croix du Sud, 2, bte.17
à 1348 Louvain-la-Neuve Brussels, Belgique.

Email: n_touahri@yahoo.fr

Résumé — Les hexaaluminates modifiés au nickel et au rhodium notés $M_xBaAl_{12-x}O_y$ ($M=Rh, Ni$; $x=0.15$), ont été préparés par la méthode citrate, calcinés à différentes températures $T_c=1000, 1300$ et $1400^\circ C$ et testés dans l'oxydation partielle du méthane par l'air dans le domaine de températures de réaction $T_r=400-800^\circ C$ en utilisant un rapport $CH_4/O_2=2$. Les catalyseurs ont été caractérisés par DRX, et BET. Les catalyseurs testés dans l'oxydation partielle du méthane ont montré divers comportements. Les catalyseurs $BaNi_{0.15}Al_{11.85}O_y$ et $BaRh_{0.15}Al_{11.85}O_y$ montrent une stabilité remarquable de leur activité catalytique après 100 heures de réaction à $800^\circ C$.

Keywords — oxydation partielle du méthane, gaz de synthèse, hexaaluminates.

I. INTRODUCTION

Du fait des contraintes très évolutives en matière de protection de l'environnement et de la nécessaire diversification des sources d'énergie fossile, les réactions d'activation catalytique du gaz naturel (essentiellement le méthane) en gaz de synthèse sont aujourd'hui en particulier industriels hautement stratégiques pour produire des carburants alternatifs. La réaction d'oxydation partiel du méthane ($CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$) avec $\Delta H_{298} = -36$ KJ/mol, a été longtemps étudiée comme processus conduisant à la formation du gaz de synthèse qui peut être converti en produits chimiques de forte valeur ajoutée [1]. Plus récemment l'oxydation partielle du méthane est étudiée aussi comme l'un des procédés de production d'hydrogène destiné à être utilisé dans les piles à combustibles. Cette réaction se fait en présence de métaux nobles tels que Pt, Pd, et Rh et de métaux de transition tel que : Ni, Co et Fe. Les catalyseurs à base des métaux de transition présentent l'inconvénient de se désactiver par déposition de carbone et frittage de la phase active. Une bonne

dispersion de la phase active peut résulter d'une forte interaction entre la phase active et le support. Cette interaction peut résulter de l'insertion de la phase active dans une structure définie [2]. Dans ce contexte les hexaaluminates ont suscité un grand intérêt pour être utilisés comme support catalytique car ils possèdent une bonne stabilité thermique et une résistance au frittage même après chauffage prolongé à $1600^\circ C$ [3-7].

II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs ont été préparés par la méthode citrate élaborée par H.M. Zhang et coll. [8]. Elle consiste à dissoudre sous agitation les sels précurseurs (nitrates de Al, Ba, Ni, Rh dans une solution d'acide citrique $C_8H_8O_7 \cdot 1H_2O$ concentrée. Après évaporation du solvant à $80^\circ C$, le produit obtenu est calciné à différentes températures ($1000, 1300$ et $1400^\circ C$). Il a été démontré que cette voie de synthèse conduit à des produits très homogènes possédant des surfaces spécifiques relativement élevées [9].

B. Caractérisation

Les catalyseurs ont été caractérisés par mesure de leurs surfaces spécifiques utilisant la méthode Brunauer-Emmet-Teller (BET), Par diffraction des rayons X (DRX) avant et après le test catalytique). Les mesures B.E.T ont été effectuées, dans les mêmes conditions, sur un appareil Micrometrics Tristar 3000. La DRX a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre à poudre utilisant la radiation K_α du cuivre ($\lambda=1,541 \text{ \AA}$).



III. RESULTATS ET DISCUSSION

A. Surface spécifique

Tableau I

Surfaces spécifiques des solides $BaNi_xAl_{12-x}O_{19}$ et $BaRh_xAl_{12-x}O_{19}$ ($x = 0.15$) calcinés à 1000 ; 1300 ; 1400°C.

Température de calcination (°C)	Surface BET (m ² . g ⁻¹)		
	1000°C	1300°C	1400°C
$Ni_{0.15}BaAl_{11.85}O_{19}$	26	9	<1
$Rh_{0.15}BaAl_{11.85}O_{19}$	24	05	2.5

D'après ces résultats, les aires spécifiques des catalyseurs diminuent considérablement quand la température de calcination augmente de 1000°C à 1400°C. Cette diminution est due probablement à une augmentation de la taille des particules.

B. Analyse DRX

Les fig.1et2 regroupent les diffractogrammes des solides substitués respectivement au nickel et au rhodium calcinés à 1000, 1300 et 1400°C.

Lorsque la température de calcination augmente de 1000 à 1400°C, on note, sur le diffractogramme du catalyseur $Ni_{0.15}BaAl_{11.85}O_{19}$ (Fig.1), l'apparition des raies caractéristiques de la phase hexaaluminate $BaAl_{12}O_{19}$ accompagnée d'une diminution de l'intensité de raies correspondante à la phase spinelle. Cette structure est caractérisée par la présence des raies ($2\theta = 35.597 ; 33.026 ; 31.936 ; 19.846 ; 18.665$) de paramètres $a = 5.607 ; c = 22.90$ (JCPDS 26-0135). Aucune présence d'oxyde de nickel libre les solides préparés n'est détectée, ceci nous indique une forte interaction du nickel avec les atomes voisins ce qui se traduit par l'incorporation, du nickel dans la structure. Les mêmes observations peuvent être faites pour le catalyseur $Rh_{0.15}BaAl_{11.85}O_{19}$ (Fig. 2) calciné à différentes températures (1000°C, 1300°C et 1400°C), notamment l'absence d'oxyde de rhodium libre (Fig. 2).

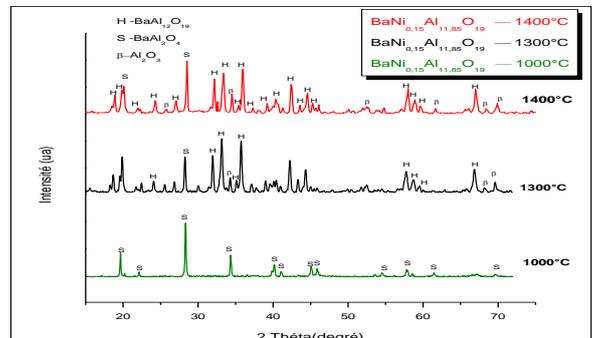


Fig.1 Effet de la température de calcination sur la structure du catalyseur $Ni_{0.15}BaAl_{11.85}O_{19}$.

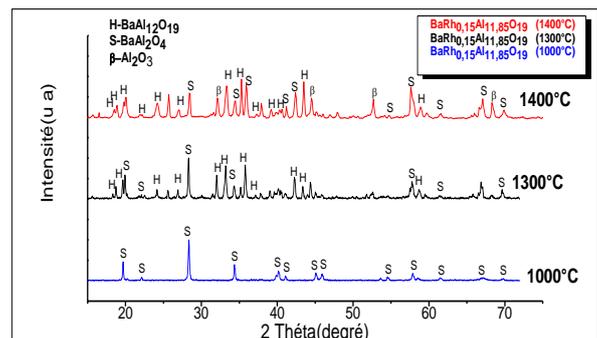


Fig. 2 Effet de la température de calcination sur la structure du Catalyseur $Rh_{0.15}BaAl_{11.85}O_{19}$

De nombreux travaux ont rapporté l'évolution de la structure des hexaaluminates en fonction du degré de substitution de l'aluminium par un autre métal, Chu et coll [10]. Ont obtenu, sur des catalyseurs de type $BaNi_xAl_{12-x}O_{19}$ ($0.3 < x < 1$) calcinés à 1250°C, des diffractogrammes similaires à ceux obtenus dans ce travail avec notamment la persistance de la phase spinelle.



Le 2^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables

The 2nd International Seminar on New and Renewable Energies

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa – Algérie 15, 16 et 17 Octobre 2012



C. Vieillissement des catalyseurs à base de nickel et rhodium

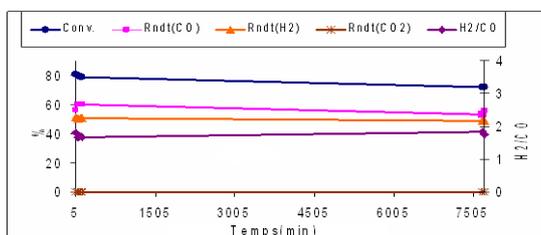


Fig. 3 Vieillissement du catalyseur $Ni_{0.15}BaAl_{11.85}O_{19}$ calciné à 1400°C.

Les fig.3et 4 représentent les variations de la conversion de CH_4 et des rendements en CO et H_2 pour les catalyseurs $Ni_{0.15}BaAl_{11.85}O_{19}$ et $Rh_{0.15}BaAl_{11.85}O_{19}$ calcinés à 1400°C et réduits à 800°C pendant 2 heures en fonction du temps.

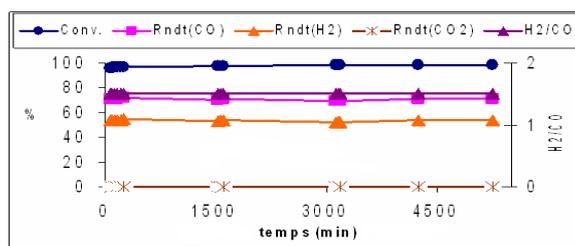


Fig.4 Vieillissement du catalyseur $Rh_{0.15}BaAl_{11.85}O_{19}$ calciné à 1400°C.

Les deux systèmes étudiés présentent une bonne stabilité dans la réaction d'oxydation partielle du méthane à 800°C et aucune désactivation significative n'apparaît après 100 heures sous mélange réactionnel.

D. Conclusion

Les différents résultats ont permis de démontrer que l'insertion du nickel dans une structure hexaaluminates a conduit à un catalyseur performant et stable dans la réaction d'oxydation partielle du méthane et que les hexaaluminates substitués sont des catalyseurs prometteurs pour l'oxydation partielle du méthane à cause de leur stabilité thermique à haute température.

REFERENCES

- [1] Luwei Chen, Qi Hong, Jianyi Lin, F.M.Dautzenberg journal of Power Sources 164(2007)803-808.
- [2] Choudhary T.V., Banerjee S., and choudhary V.R. Catalysts for combustion of methane and lower alkanes, Appl. Catal. A: General, 234 (2002)1-23,
- [3] Moon Hee Han, Young Soo Ahn. Materials Science and Engineering A 302 (2001) 286-293
- [4] T.V. Choudhary, S. Banerjee, V.R.Choudhary. Applied Catalysis A: General 234 (2002) 1-23
- [5] M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, J. Catal. 123 (1990) 477-485.
- [6] M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, J. Catal. 120(1998) 377-386.
- [7] K. Sekizawa, M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, J. Catal. 142 (1993) 655-663]
- [8] Lett. H.M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe, Chem (1987) 665.
- [9] A.M.Chinie, A. Stefan, S. Georgescu, Romanian Reports in Physics, Vol. 57, No. 3, P.412-417, (2005).
- [10] Wenling Chu, Weishen Yang, Liwu, Liwu Lin Applied Catalysis A: General 235 (2002) 39-45.