

Tungstates de strontium et de cérium pour l'oxydation catalytique partielle/totale du méthane

R.H.Damascena dos Passos*, C.Pereira de Souza, M. Arab, Ch. Leroux
Université de Toulon, IM2NP, UMR CNRS 7334, BP 20132, 83957, La Garde, France
*rh.d.passos@gmail.com; Téléphone : 0494142312; Fax : 0494142168

INTRODUCTION

La transformation du méthane CH_4 (qui constitue environ 90% du gaz naturel) en un mélange $\text{H}_2 + \text{CO}$ (syngas) est une façon de produire de l'hydrogène. La réaction de conversion est réalisée dans des conditions de haute température et pression, sous air, dans des réacteurs catalytiques membranaires. La membrane, constituée d'une céramique, est exposée sur une face à un flux d'air, sur l'autre face à un flux de méthane. Elle doit avoir une conductivité mixte, ionique et électronique, afin de permettre le transport d'ions oxygène et des électrons qui participeront à la réduction de l'oxygène de l'air. Les matériaux utilisés pour les membranes doivent être stables chimiquement, thermiquement et mécaniquement et avoir une certaine capacité catalytique sélective vis à vis des gaz naturels concernés.

Des tungstates de strontium [SrWO_4] et cérium [$\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$] sont étudiés pour déterminer leurs propriétés catalytiques sur l'oxydation partielle du méthane pour produire du gaz de synthèse (H_2/CO). La taille des grains est un paramètre important pour réaliser des membranes céramiques de qualité. Des essais de synthèse d'oxydes ternaire de tungstates à base de strontium et de cérium ont été réalisés; le but est d'obtenir un oxyde dont les propriétés de conduction seraient augmentées par rapport aux oxydes binaires. Des oxydes ternaires de tungstates de strontium et cérium correspondraient à de nouvelles phases d'oxydes lacunaires.

RESULTATS

Conditions expérimentales

Les synthèses de poudres ont été réalisées en utilisant la méthode de complexation EDTA-Citrate pour laquelle des précurseurs à base de nitrate de strontium et de cérium ont été utilisés comme source de cations [1]. Au début de la réaction de complexation, le pH a été corrigé à une valeur égale à 9. Le traitement thermique a été réalisé avec le matériau résultant de la synthèse qui consiste en une pré-calcination à 230°C pendant 3h, puis une calcination à 600°C ou 1000°C pendant 5h. La caractérisation microstructurale et morphologique des poudres obtenues est réalisée par différentes techniques: la diffraction des rayons X (DRX), les microscopies électroniques à balayage et à transmission.

Caractérisation structurale et morphologique

L'analyse de DRX a montré que les tungstates binaires obtenus ont la structure souhaitée, présente une bonne cristallisation, sans formation de phases secondaires, et ce dès 600°C . Les images de MEB (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) montrent des agglomérats de particules allant de 2 à 4 microns en raison des températures élevées de calcination. L'analyse en MET (Fig2) de la taille des grains donne une taille moyenne de 350 nm pour les deux matériaux étudiés, mais la distribution en taille est différente pour les deux échantillons, avec une plus grande dispersion pour $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$. Des tests catalytiques préliminaires montrent une bonne activité catalytique de ces matériaux pour la conversion partielle du méthane (Figure 3).

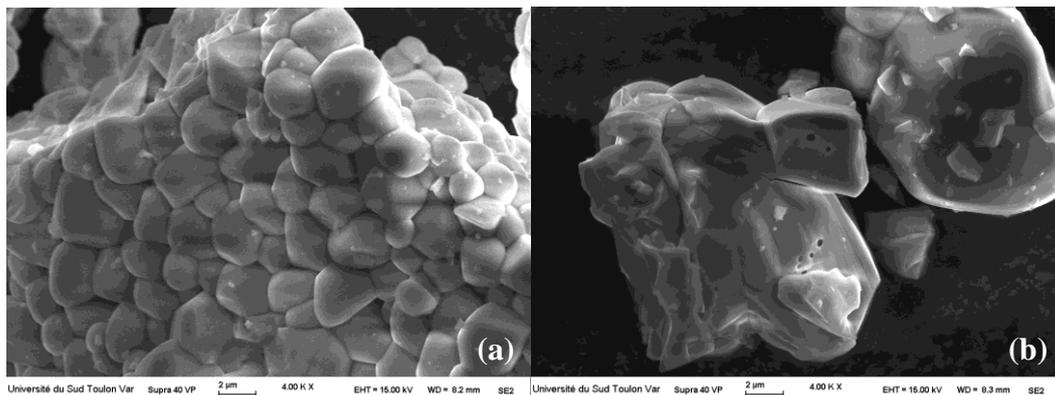


Figure 1: images MEB des poudres (a) SrWO₄ et (b) Ce₂(WO₄)₃.

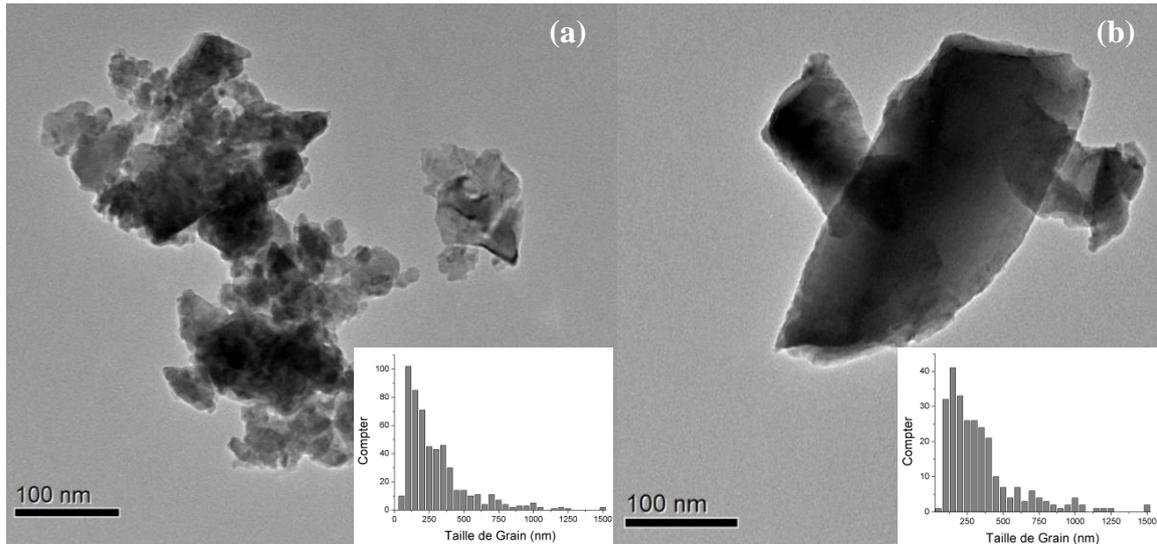


Figure 2: images TEM de (a) SrWO₄ et (b) Ce₂(WO₄)₃ avec la distribution en taille

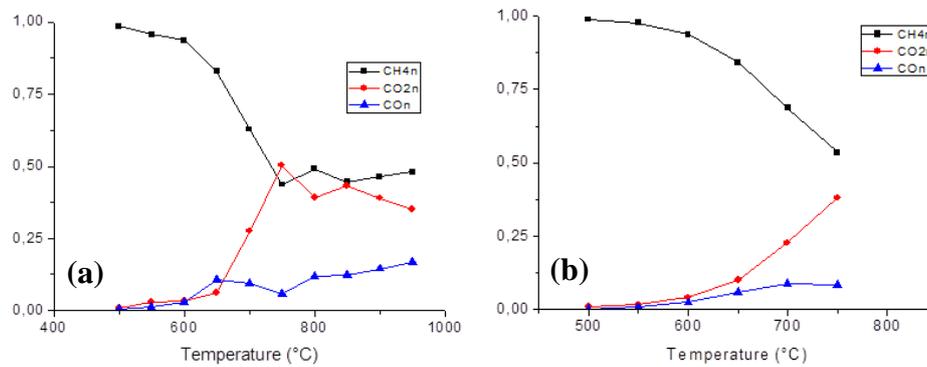


Figure 3: Activité catalytique de (a) SrWO₄ et (b) Ce₂(WO₄)₃ - Oxydation partielle et totale du méthane.

REFERENCES

- [1] M. Arab, A. L. Lopes-Moriyama, T. R. dos Santos, C. P. de Souza, J. R. Gavarri, and C. Leroux, "Strontium and cerium tungstate materials SrWO₄ and Ce₂(WO₄)₃: Methane oxidation and mixed conduction," *Catal. Today*, vol. 208, no. 0, pp. 35–41, 2013.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté a été réalisé dans le cadre du programme CAPES COFECUB (PHC 77713).