

N° d'ordre :

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES**



Domaine
Science de la matière

Mémoire de Master

Option
Chimie de l'environnement

Thème

Préparation des catalyseurs $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ et l'étude de leurs performances dans la réaction de reformage à sec du méthane.

Présenté par :

M^{lle} : HAMOUDI Amira

M^{lle} : SAHI Latifa

Soutenu le 26/09/2016, devant le Jury composé de :

M^{me} AMAOUZ Nouara Maître de Conférences (A) **Présidente.**

M^{lle} SELLAM Djamilia Maître de Conférences (B) **Promotrice.**

M^{me} DEKKAR Sadia Maître Assistante (A) **Examinatrice.**

2015/2016

Dédicaces

Je remercie notre DIEU qui ma a aidé à faire ce modeste travail.

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents qui n'ont guère cessé de m'encourager et de soutenir ; mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis aujourd'hui, ma mère qui a été à mes côtés dans toutes les circonstances de ma vie .Que dieu vous protège.

A ma très chers sœur Mariem

Mon adorable frère bien aime Fouad

A ma tante Faroudja

A mon binôme Latifa et à toute sa famille

A tous mes amis et mes camarades de chimie

*En fin à tous ce qui me connaissent de prés et de loin et à tout ce qui sont
chers*

AMIRA

Dédicaces

À mes très chers parents qui m'ont soutenu pendant toute la période de mon travail, ma mère qui a été à mes côtés dans toutes les circonstances de la vie, mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis aujourd'hui ; que Dieu vous garde pour nous.

Mes adorables sœurs Ghania, Farida, Halima et ma belle-sœur Nassima que Dieu vous protège.

Mes chers frères Arezki, Farid et Mahfoud, que Dieu vous protège,

Mes chères nièces et chers neveux que Dieu vous protège aussi.

À ma binôme Amira et toute sa famille. Mes cousines Amina, Nawal, Malha et à toute ma famille.

À tous mes amis et mes camarades de chimie, et à tous ceux qui me sont chers.

LATIFA

Remerciement

Nous remercions notre DIEU qui nous a aidé à faire ce modeste travail.

Nous tenons à remercier vivement notre dévouée promotrice M^{LLE} SELLAM Djamilia, maître de conférence « B » au département de chimie de l'UMMTO, pour son encadrement et pour sa contribution à travers sa disponibilité, son temps et son expérience.

Nous remercions M^r TEZKRATT.Said , Maître de conférence « A », directeur de laboratoire LCAGC de nous avoir accueilli dans son laboratoire

Nous tenons également à témoigner de notre reconnaissance au présidente de jury M^{me} AMAOUZ Nouara, Maître de conférence « A », et notre examinatrice M^{me} DEKKAR Sadia Maître Assistante « A » à l'UMMTO .

Nous remercions M^r S. Amirouche et le Professeur S. Yefsah pour les analyses MEB et DRX. Nous remercions également l'ensemble des membres du laboratoire ainsi que ceux de la bibliothèque, pour leur gentillesse, et pour le partage des connaissances scientifique en particulier, M^r M.Helouan et M^{me} Z. TOUATI.

Nous remercions tous ceux qui croient à la science et au

Savoir.

Introduction générale 1**Chapitre I : Etude bibliographique**

I.1	Gaz naturel.....	3
	I.1.1. Généralités.....	3
	I.1.2. Valorisation du méthane.....	4
I.2.	Reformage à sec du méthane.....	5
	I.2.1. Catalyseurs utilisés en reformage du méthane.....	6
	I.2.1.1. Catalyseurs supportés.....	6
	I.2.1.2. Catalyseurs de type pérovskite.....	8
I.3.	Structure pérovskite.....	10
I.4.	Mode de synthèse de catalyseurs.....	11
	I.4.1. Synthèse par voie sèche.....	11
	I.4.1.1. Méthode céramique.....	11
	I.4.1.2. Méthode par broyage réactif.....	12
	I.4.2. Synthèse par voie humide.....	12
	I.4.2.1. Méthode par co-précipitation.....	12
	I.4.2.2. Méthode par hydrolyse de flamme.....	13
	I.4.2.3. Méthode citrate.....	13
	I.4.2.4. Méthode d'auto-combustion.....	13
I.5.	Objet du travail.....	14

Chapitre II : Synthétisation et Caractérisation des catalyseurs

II.1.	Synthèse des catalyseurs étudiés.....	15
	II.1.1. Synthèse d'une pérovskite massique LaNiO_3	15
	II.1.2. Synthèse des pérovskites supportées.....	15
II.2.	Caractérisation des catalyseurs synthétisés.....	15
	II.2.1 Analyse des catalyseurs par DRX.....	16
	a. Principe de la technique.....	16

b : Résultats et discussions de l'analyse DRX des catalyseurs caractérisés.....	17
II.2.2 Microscopie électronique à Balayage(MEB).....	18
a : Principe de la technique.....	18
b : Micrographes des catalyseurs observés.....	18
II.2.3.Température programmée de réduction (TPR).....	20
a : Principe de la technique.....	20
b : Résultat de température programmée de réduction de LaNiO ₃ massique...	20
II.3. Conclusion.....	21

Chapitre III : Etude de la réactivité des catalyseurs

III.1 Reformage à sec du méthane.....	22
III.1.1. Conditions opératoires.....	22
III.1.2. Dispositif expérimental.....	22
III.1.2.1. Système d'introduction et de régulation des réactifs gazeux.....	24
III.1.2.2. Réacteur catalytique avec un régulateur de température.....	24
III.1.2.3. Système analytique.....	24
III.1.3. Formules calculatoires.....	24
III.2 Résultats et discussion.....	25
III.3 Conclusion.....	31
Conclusion générale	32
Références bibliographiques	34
Résumé	38

INTRODUCTION GENERALE

Parmi les sources énergétiques disponibles, le gaz naturel fait partie des plus abondantes. Ses réserves mondiales prouvées sont en constante progression et correspondent actuellement aux estimations des ressources mondiales en pétrole brut. Le gaz est préféré à d'autres énergies pour des raisons d'ordre économique et environnemental. Le constituant majoritaire du gaz naturel est le méthane. Plusieurs voies de valorisation de cette source d'énergie ont été développées. Le méthane est difficilement converti de manière directe. La plupart des études de conversion directe du méthane en produits intéressants sont restées au stade expérimental. Récemment, les industries s'intéressent de plus en plus à la transformation indirecte du méthane en gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) qui reste le procédé industriel le plus utilisé.

La réaction de reformage à sec du méthane par le dioxyde de carbone en gaz de synthèse (Eq.1) suscite un intérêt particulier dans le monde écologique vu le rôle qu'elle joue dans la consommation de deux gaz (CH_4 et CO_2) contribuant à l'effet de serre. Ce procédé permet aussi d'obtenir un rapport H_2/CO proche de 1, utilisable dans des procédés tels que l'hydroformylation et les réactions de carbonylation.



Le reformage à sec du méthane est une réaction endothermique. Elle nécessite des températures de réaction plus élevées, entraînant la désactivation du catalyseur. Un grand nombre de résultats concernant la nature du support et de la phase active sont rapportés dans la littérature pour cette réaction. La majeure partie des métaux du groupe VIII_B (Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir...) sous leur forme réduite, sont efficaces pour la réaction. La désactivation du catalyseur par la formation de carbone à sa surface est le problème majeur de ce procédé et la plupart des études réalisées sur le sujet portent sur le développement d'un catalyseur d'une activité catalytique élevée, d'un faible coût, stable et résistant à la formation du coke. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau. Par ailleurs, les performances des catalyseurs sont très sensibles à leur mode de préparation. En effet, de nombreuses recherches ont montré que selon la méthode utilisée, il est possible d'obtenir des systèmes catalytiques de différentes morphologies, des phases de compositions variables, des solides présentant des interactions métal-support plus ou moins importantes et une bonne dispersion de la phase active.

Les pérovskites de type ABO_3 sont en plein essor à l'heure actuelle, grâce à leurs propriétés catalytiques ainsi qu'à leur stabilité thermique et chimique. Ajouté à cela, la facilité de leurs mises en œuvre et la mise au point de méthodes de synthèses. L'inconvénient majeur de ces catalyseurs de type pérovskite est la faible surface spécifique développée, qui excède rarement les $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette faible surface est reliée surtout à la température de calcination élevée qui dépasse 600°C et à la méthode de préparation. Pour améliorer les propriétés catalytiques de ces solides de la structure prédite, plusieurs modes de synthèse ont été développés, afin de limiter les tailles de particule et l'augmentation de surface spécifique. Récemment, des travaux de recherches sur ce sujet ont rapporté que la dispersion de l'oxyde mixte de type pérovskite sur un support possédant une grande surface spécifique et une stabilité thermique, permet de réduire le frittage du métal, ce qui permet d'augmenter l'activité de ces solides.

L'objectif de ce présent travail, est de synthétiser des catalyseurs à base de nickel d'une structure pérovskite et des catalyseurs supportés sur l'alumine commerciale et d'étudier leurs propriétés catalytiques, dans la réaction de reformage à sec du méthane. Ces catalyseurs sont préparés par la méthode d'auto-combustion afin d'avoir une bonne dispersion de la phase active sur la surface du support, ce qui permet une grande activité de ces solides et un contrôle précis de la réductibilité du métal de transition dans la réaction de reformage.

Ces travaux sont devisés en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur des généralités de gaz naturel, les catalyseurs utilisés, les propriétés des catalyseurs de type pérovskite et les modes de synthèse de ces derniers.

Le second chapitre de ce manuscrit présente les étapes de synthèse de nos catalyseurs. L'ensemble des catalyseurs synthétisés sont ensuite caractérisés, par la diffraction des rayons-X (DRX), Le microscope électronique à balayage (MEB) et la technique de réduction en température programmée par hydrogène (TPR).

Le chapitre trois consiste à l'étude des propriétés catalytique des systèmes synthétisés, dans la réaction de reformage à sec du méthane pour la production de gaz de synthèse (CO et H_2).

CHAPITRE I

I.1.Gaz naturel

I.1.1. Généralités

Parmi les sources énergétiques disponibles, le gaz naturel fait partie des plus abondantes. Il est la source d'énergie la plus utilisée après le pétrole [1]. Il est l'un des meilleurs compromis énergétique au regard du développement durable par rapport aux autres sources d'énergie non renouvelable. Il est largement utilisé dans l'industrie notamment, pour la fabrication des carburants et la production électrique et dans les utiles domestiques pour son pouvoir calorifique [2].

Ses réserves mondiales prouvées sont en constante progression et correspondent actuellement aux estimations des ressources mondiales en pétrole brut. Compte tenu de la consommation annuelle, soit 3 393 milliards de m³ en 2014, ces réserves actuelles ont une durée de vie estimée à 60 ans environ si le rythme de consommation reste constant. Ces chiffres s'inscrivent dans un contexte général où le gaz représente plus d'un cinquième de la consommation énergétique mondiale [2].

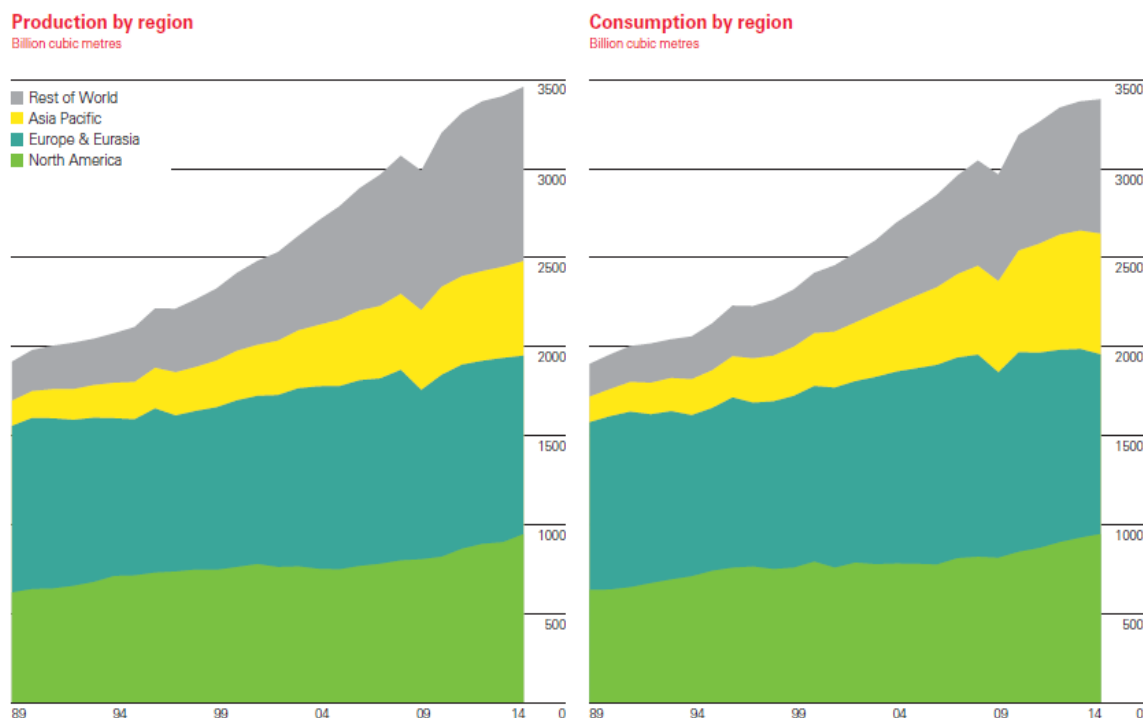


Figure.I.1: Consommation et production mondiale de gaz naturel en 2014

La production mondiale de gaz naturel a augmenté de 1,6% en 2014 en dessous de sa moyenne sur 10 ans de 2,5%, soit quatre fois le taux de la consommation mondiale qui a connu une augmentation de (+ 0,4%). Le taux de la production a été inférieur à la moyenne dans toutes les régions sauf en Amérique du Nord. Les Etats-Unis ont enregistré la plus grande augmentation de production (+ 6,1%). La production de l'UE a chuté de 9,8% à son plus bas niveau depuis 1971. Les plus fortes baisses volumétriques ont été observées en Russie (-4,3%) et les Pays-Bas (-18,7%) [3].

Le gaz est préféré à d'autres sources d'énergies pour des raisons d'ordre économique et environnemental. En effet, il peut être totalement désulfuré et sa combustion n'engendre pas de pluies acides ni de poussières. De plus, grâce à sa teneur élevée en hydrogène et à son fort pouvoir calorifique ($37500 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$), il se brûle en contribuant moins que le pétrole et le charbon à l'effet de serre provoqué par l'accumulation de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Cependant, son transport est beaucoup plus difficile que le pétrole, en raison de son état gazeux induisant une forte compressibilité et une faible densité énergétique.

Il peut être transporté soit par des gisements vers les lieux de consommation ou par gazoducs sous forme de gaz comprimé, ou par méthaniers sous forme de gaz liquéfié « GNL » (à -162°C) et à pression atmosphérique. Le transport par gazoduc représente la solution la plus simple mais requiert la mise en place d'un réseau de conduites reliant sites de production et sites de réception. Cependant, le grand défi énergétique se situe au niveau du transport du gaz naturel, dont le coût reste élevé (environ dix fois plus élevé que celui du pétrole brut) [4].

Le constituant majoritaire du gaz naturel est le méthane. Il contient également des impuretés, tels que les composés soufrés (H_2S), les composés azotés, du dioxyde (CO_2) et des métaux lourds (Hg, Pb, As), qu'il convient d'éliminer avant son utilisation [4].

I.1.2. Valorisation du méthane

De nombreuses recherches sont menées pour valoriser le méthane, soit par une transformation directe ou indirecte. Bien que la transformation directe du méthane en produits de base pour l'industrie reste au stade expérimental [4].

L'énergie de la liaison C-H est forte et donc difficile à rompre (104 kcal. mol⁻¹ à 298K). Par conséquent, la seule voie pour la valorisation du méthane est la voie indirecte. Ce processus permet la production d'un mélange de gaz de synthèse (CO + H₂). Ce dernier est un intermédiaire pour former d'autres produits de hautes valeurs. Le gaz de synthèse est formé selon les différents procédés résumés dans le tableau ci-dessous [5-6].

Tableau.I.1 : Différents procédés pour la production de gaz de synthèse.

Procédé	Réaction	$\Delta H_{298K}(\text{Kj/mol})$
Reformage à sec	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	247
Vaporeformage	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	206
Oxydation partielle	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-38

I.2. Reformage à sec du méthane

Durant ces dernières années, l'intérêt se porte sur le reformage à sec du méthane par le dioxyde de carbone.

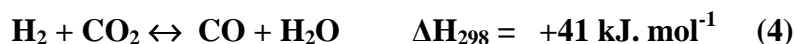


Cette réaction (1) présente un avantage industriel appréciable tel que la consommation de deux gaz à effet de serre : CH₄ et CO₂. Elle produit un gaz de synthèse avec un rapport H₂/CO proche de l'unité [7], utilisable dans plusieurs procédés tels que, l'hydroformylation, les réactions de carbonylation ou de Fischer Tropsch [8-9]. Néanmoins, La réaction est endothermique que celle de reformage par la vapeur d'eau, nécessite des températures de réaction très élevées. Thermodynamiquement, elle est favorable dans le domaine de température au-dessus de 915 K ($\Delta G^\circ_{25^\circ\text{C}} = +173 \text{ kJ. mol}^{-1}$ et $\Delta G^\circ_{900^\circ\text{C}} = -27 \text{ kJ. mol}^{-1}$). Ces hautes températures entraînent la désactivation du catalyseur par le frittage de la phase active ainsi que par la formation du coke [10-11].

Dans la réaction de reformage au CO_2 , le carbone provient essentiellement des réactions de Boudouard (2) à basse température ($< 700^\circ\text{C}$) et de décomposition du méthane (3) à haute température ($>700^\circ\text{C}$)



De plus, simultanément à la réaction de reformage, la réaction inverse de gaz à l'eau réaction (4) peut avoir lieu, ce qui se traduit par une conversion de CO_2 toujours plus importante que la conversion en CH_4 mais aussi par un rapport H_2/CO inférieur à 1. La réaction inverse de gaz à l'eau se produit à des températures inférieures à 800°C [12-13].



La désactivation du catalyseur par la formation de carbone à sa surface est le problème majeur de ce procédé et la plupart des études réalisées sur le sujet portent sur le développement d'un catalyseur actif, stable et résistant à la formation du coke.

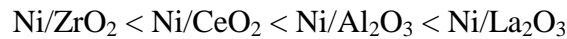
I.2.1. Catalyseurs utilisés en reformage du méthane

I.2.1.1. Catalyseurs supportés

Plusieurs types de catalyseurs à base de métaux de transition (Ni, Fe, Co, Mn) [14] ou métaux nobles (Ru, Rh, Pd, Ir et Pt) [15] sont actifs pour le reformage à sec du méthane. En comparant ces catalyseurs, il s'est avéré que Ru et Rh permettent d'obtenir de très grandes sélectivités et activités catalytiques et ils sont très peu sujets à la formation de carbone; ceci est apparemment dû à l'oxydation du carbone en présence des métaux nobles [16-17].

Les catalyseurs à base de métaux nobles sont moins sensibles aux phénomènes de désactivation (coke, frittage) par rapport aux catalyseurs à base de nickel, mais leur utilisation reste limitée à cause de leur coût, qui est très élevé. Cependant, le nickel possède une activité comparable à celle des métaux noble à des basses températures, moins coûteux, mais le problème majeur rencontré est le dépôt de carbone qui parasite la réaction.

Une étude de Barroso-Quiroga et al [18] sur des catalyseurs à base de nickel, supportés par différents supports, a permis de classer ces catalyseurs en fonction de leur stabilité catalytique et de leur résistance à la formation de coke en reformage à sec du méthane, un ordre croissant de formation du coke des catalyseurs ci- dessous a été établi:



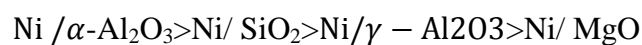
Par ailleurs, Bachari et col [19] ont étudié l'activité des catalyseurs supportés sur la silice et sur l'alumine en reformage du méthane par CO_2 . Ils ont établi le classement d'activité suivant:

- sur la silice : $\text{Ru} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Co}$
- sur l'alumine : $\text{Rh} > \text{Ru} > \text{Pt}$

Turlier et al [20] ont montré que la réductibilité du nickel supporté dépend de la nature du support et qu'elle diminue dans cet ordre:

$\text{CeO}_2 > \text{ThO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{SiO}_2$. Au cours de la réduction, ils ont observé une mauvaise dispersion du nickel, ceci est traduit par le frittage de la phase métallique qui est favorisé par de faibles interactions entre le nickel et le support.

Une autre étude de la réaction de reformage à sec du méthane, sur des catalyseurs à base de nickel supportés sur différents oxydes ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO , SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) a donné l'ordre décroissant de leur taux de désactivation [21] :



L'effet de la température de calcination (500°C à 800°C) sur des catalyseurs Co/MgO a été étudié par H .Y.Wang et al [22]. A 500°C et 800°C les catalyseurs montrent une grande activité et stabilité pour la réaction CH_4/CO_2 .

Par contre à 900°C les catalyseurs ont une faible activité. L'ordre décroissant de l'activité catalytique a été donné comme suit :



S. Wang et al [23] ont étudié l'influence de l'ajout de NaO, MgO, et CaO au catalyseur Ni/ γ Al₂O₃ dans la réaction CH₄/CO₂ à 800°C. Ils ont constaté que le dépôt de carbone diminue largement avec l'ajout de NaO (6% de coke) contre (13% de coke) pour le catalyseur Ni/ γ Al₂O₃. Cependant, l'ajout de CaO augmente considérablement le dépôt de coke (30% de coke).

Par ailleurs, la littérature a rapporté que CeO₂ peut être un support adéquat pour le nickel [22]. Il a été montré ces dernières années que CeO₂ ajouté à l'alumine augmentent de manière significative les performances catalytiques. C'est ainsi que Wang [24] a testé une série de catalyseurs Ni/Al₂O₃, Ni/CeO₂ et Ni/Al₂O₃-CeO₂. Il a trouvé que Ni/Al₂O₃-CeO₂ montre de meilleurs résultats de point de vue, activité et stabilité par rapport à Ni/CeO₂ (sans alumine).

De nombreux travaux sont focalisés sur les supports TiO₂ et ZrO₂. Ils ont constaté que le Pt atteint des activités beaucoup plus élevées que quand il est supporté par Al₂O₃ et SiO₂ [25]. De leur part Bradford et Vannice [26] ont étudié les catalyseurs à base de nickel et platine supportés dans la réaction CH₄/CO₂, ils ont conclu que le dépôt de carbone peut être éliminé en utilisant ZrO₂ ou TiO₂ comme supports.

Le CO₂ est une molécule acide, nécessite des sites d'adsorption basique. L'ajout de promoteurs à caractère basique aide à inhiber l'accumulation du coke à la surface du catalyseur [27]. Les promoteurs qui influencent la basicité d'un catalyseur sont les alcalins (Li, Na, K) et les alcalinoterreux (Mg, Ca, Sr, Ba) [28]. D'autre part, La [29], Mn [30] et Zr [23], favorisent l'adsorption de CO₂ à la surface du catalyseur. La grande concentration de CO₂ à la surface du catalyseur favorise la réaction inverse de Boudouard, et par conséquent un faible dépôt de carbone.

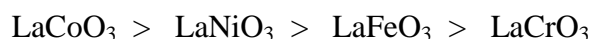
1.2.1.2 Catalyseurs de type pérovskite

Durant ces dernières années, de nombreux travaux ont montré que, l'utilisation des catalyseurs d'une structure bien défini tel que les catalyseurs de type pérovskite, peuvent résoudre les problèmes cités précédemment (coke et frittage), grâce à leur stabilité et leurs propriétés réductibles.

Des études précédentes ont rapporté que dans les structures pérovskites ABO₃ [31-32], la spinelle AB₂O₄ [33], AB₂O₇ [34] et la solution solide de type AO-BO [35],

l'insertion de la phase active dans ces structures permet une bonne dispersion de l'espèce active au sein de catalyseur.

Wu et al [36] ont testé une série de catalyseur de structure pérovskite (LaCoO_3 , LaNiO_3 , LaCrO_3 , LaFeO_3) dans la réaction de reformage à sec du méthane à 1073K. Ils ont établi l'ordre d'activité suivant :



L'étude menée par Gallego et al [37] sur l'activité et la stabilité des catalyseurs massiques de type pérovskite à base du nickel a montré qu'après la réduction, les catalyseurs LaNiO_3 et $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ présentent une meilleure activité par rapport au catalyseur $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ pour la réaction de reformage à sec de méthane. L'introduction de Mg a permis la diminution de dépôt de coke.

Bhavanie et al [38] ont synthétisé le catalyseur LaMnO_3 d'une structure pérovskite substitué par Ba, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.10 - 0.50$), testé dans la réaction de reformage à sec du méthane, ils ont montré que la réductibilité de ($\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$) en Mn^{2+} a permis d'avoir de bonnes conversions, des bonnes sélectivités et stabilité de tous ces systèmes.

D'autres travaux de Yun-Jie Su et al [39] sur les catalyseurs de type perovskite $\text{LaNi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$ ont montré que l'ajout de Ce au catalyseur LaNiO_3 , augmente sa surface spécifique, par conséquent, une augmentation de la sélectivité de H_2 a été enregistrée entre 57% et 61% à 600°C.

Rivas et al [40] ont synthétisé une série d'oxydes de type pérovskite LaNiO_3 , $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ supportés sur un support mésoporeux SBA-15. Ils ont montré que le catalyseur $\text{LaNiO}_3/\text{SBA-15}$ présente des bonnes conversions en CH_4 et en CO_2 à une température de 700°C.

Par ailleurs, une étude sur des catalyseurs LaNiO_3 supporté sur silice mésoporeuse (SBA-15, MCM-41 et SiO_2) menée par N.Wang et al [41], a montré que les catalyseurs supportés ont des performances catalytiques plus élevées (activité et stabilité) que la pérovskite massique.

L'ordre d'activité et stabilité est donné comme suit :



I.3. Structure pérovskite

Les pérovskites sont des composés métalliques mixtes représentés par la formule générale ABO_3 où A représente un gros cation et B celui de taille moyenne, tandis que O représente un anion [42]. Le cation A de coordination 12 est situé au centre des sites dodécaédriques, alors que le cation B de coordination 6 occupe les sites octaédriques de la structure. La Figure.I.(2a) présente cette structure pérovskite où le cation A se trouve au centre d'un cube formé par les cations B. Ainsi que chaque cation B est placé au centre d'un octaèdre. La Figure.I.(2b).

Les cations A appartiennent généralement à la série des terres rares ou des alcalino-terreux ou de grands rayons ioniques tels que Pb^{2+} ou Bi^{3+} . Les cations B sont plus généralement des métaux de transition 3d, 4d, 5d ou des métaux nobles [43].

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B ou sur les anions oxygènes. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des ions occupant les sites A, B et O [44].

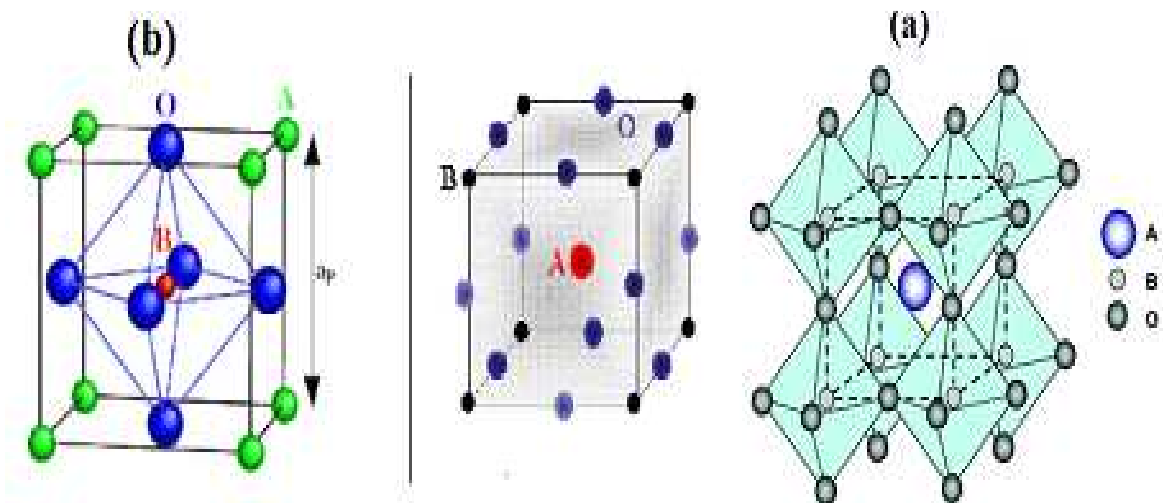


Figure.I.2 : Structure pérovskite ABO_3 , avec B au centre de la maille (b) et A au centre de la maille (a)

La présence d'une multiplicité d'états d'oxydation des oxydes pérovskite est responsable de leurs propriétés catalytiques. En raison de cette grande diversité, ces oxydes offrent également une large gamme de propriétés (ferroélectrique, piézoélectrique, pyroélectrique, thermoélectrique, magnétique, la supraconductivité), ceci leur permet d'être utilisés dans différents domaines. Les premières études concernant leur utilisation comme catalyseurs ont été menées par Parravano et al [45] et de Dickens et al [46] en 1952 et 1965, respectivement. Depuis lors, ils ont été étudiés largement en catalyse, notamment dans les réactions d'oxydation totale ou partielle d'hydrocarbures, hydrogénation de CO ou de CO₂ et l'hydrogénolyse d'hydrocarbures. Ils sont aussi utilisés en photocatalyse et en électrocatalyse [47].

I.4. Modes de synthèse de ces catalyseurs

Le choix de la méthode de préparation de catalyseur est primordial. Selon la méthode de préparation utilisée, il est possible d'obtenir des catalyseurs de différentes morphologies, des phases de compositions variables, des systèmes présentant des interactions métal-support plus ou moins importantes. Par conséquent, des activités et stabilités catalytiques différentes. On distingue deux grandes approches de la synthèse des matériaux : la synthèse par voie sèche et synthèse par voie humide.

I .4.1. Synthèse par voie sèche

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il reste utile grâce à sa simplicité. Il permet d'obtenir des matériaux cristallisés, après broyage et calcination d'un mélange de poudre. La calcination se fait à des hautes températures (1100 à 1400°C) pendant des durées relativement longues. Ce mode de synthèse permet la formation de particules de large taille et de faibles surfaces spécifique [48].

I .4.1.1. Méthode céramique

Cette voie de synthèse est une technique simple à réaliser, avec un cout énergétique et économique acceptable.

En effet, le principe consiste à mélanger des réactifs solides, suivi de broyage puis la calcination pour la cristallisation de la structure pérovskite. Les réactifs choisis, en fonction de la pérovskite désirée, peuvent être de nature variée, tels que les nitrates, les oxydes simples, les carbonates ... Ceux-ci sont mélangés puis broyés afin d'homogénéiser le mélange des précurseurs, et finalement calcinés à très haute température (supérieure à 1000°C). Cette étape de calcination permet l'obtention de la structure cristalline pérovskite, mais les hautes températures appliquées engendrent des oxydes mixtes à très faible surface spécifique (SSA) ($< 5\text{m}^2/\text{g}$) [49,50].

I.4.1.2.Méthode par broyage réactif

Cette méthode est récente, elle consiste à remplacer l'énergie thermique nécessaire à la cristallisation par l'énergie mécanique via un broyage manuel ou mécanique des poudres. L'objectif de cette méthode de synthèse est d'activer mécano-chimiquement les précurseurs afin d'obtenir des poudres les plus réactives possibles et de diminuer les temps nécessaires à la formation de composé. Le broyage augmente la réactivité des précurseurs, définie entre autre par la diminution de la taille moyenne des grains ou par l'augmentation de la surface spécifique ($>100\text{m}^2/\text{g}$) [51,52].

I.4.2. Synthèse par voie humide

La méthode humide permet un contrôle précis des propriétés physico-chimiques des poudres et des précurseurs avec d'autres avantages tel que, l'homogénéité, la bonne dispersion des particules, surface spécifique élevée.

I.4.2.1. Méthode de co-précipitation

La co-précipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques (carbonates, nitrates...) en proportion stœchiométrique, généralement dans l'eau, suivie de la précipitation des cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tel que : l'acide oxalique [53,54], ou l'ammoniaque [55]. Le précipité obtenu filtré, lavé et séché, ensuite soumis à la calcination préalable pour la formation de la structure pérovskite. Cependant, l'amélioration de la surface spécifique avec cette méthode n'est pas valable pour tous les catalyseurs de type pérovskite [56].

I.4.2.2. Méthode de l'hydrolyse par flamme

Le principe de la synthèse est proche du séchage par atomisation. C'est-à-dire qu'une solution de sels précurseurs (nitrates ou acétates préférablement) est pulvérisée dans une flamme (hydrogène/oxygène) afin de cristalliser la structure désirée [57]. Une température élevée (1600-1800C°) au centre de la flamme favorise une meilleure cristallinité. Les catalyseurs obtenus présentent des phases cristallines pures avec une surface spécifique moyenne de 20 m²/g à 40 m²/g [58,59].

I.4.2 .3. Méthode citrate

Ce processus correspond à une méthode dérivée du procédé sol-gel (pseudo-sol-gel). Cette méthode consiste à dissoudre des sels métalliques, souvent des nitrates, dans une solution d'acide citrique. L'évaporation de l'eau à une température de 80°C conduit à un solide plus ou moins gélatineux, qui est ensuite séché à 100°C et calciné à 700°C [60].

I .4.2.4. Méthode d'auto-combustion

Cette méthode est plus récente, elle est également appelé méthode explosive, elle permet d'obtenir des oxydes de type pérovskite avec de très fines particules et une bonne dispersion de la phase active obtenue par décomposition ultérieure, ce qui permet une meilleure réactivité de solide notamment, dans les réactions d'oxydation [61].

Cette méthode consiste à faire dissoudre une masse de précurseur nitrates d'un pourcentage voulu du solide dans une quantité d'eau distillée sous agitation. Après dissolution du précurseur, un agent combustible (ex : glycine C₂H₅NO₂) est ajouté comme agent complexant, en maintenant l'agitation ; la température est augmentée à 100°C pour évaporation d'eau et l'obtention d'un gel sec ou d'une poudre. Une fois que ces derniers sont obtenus la température est ensuite augmentée à 300°C pour l'auto-combustion de la glycine. Cette étape est suivie de la calcination à 700°C, afin d'éliminer le carbone résiduel issu de la combustion incomplète de la glycine.

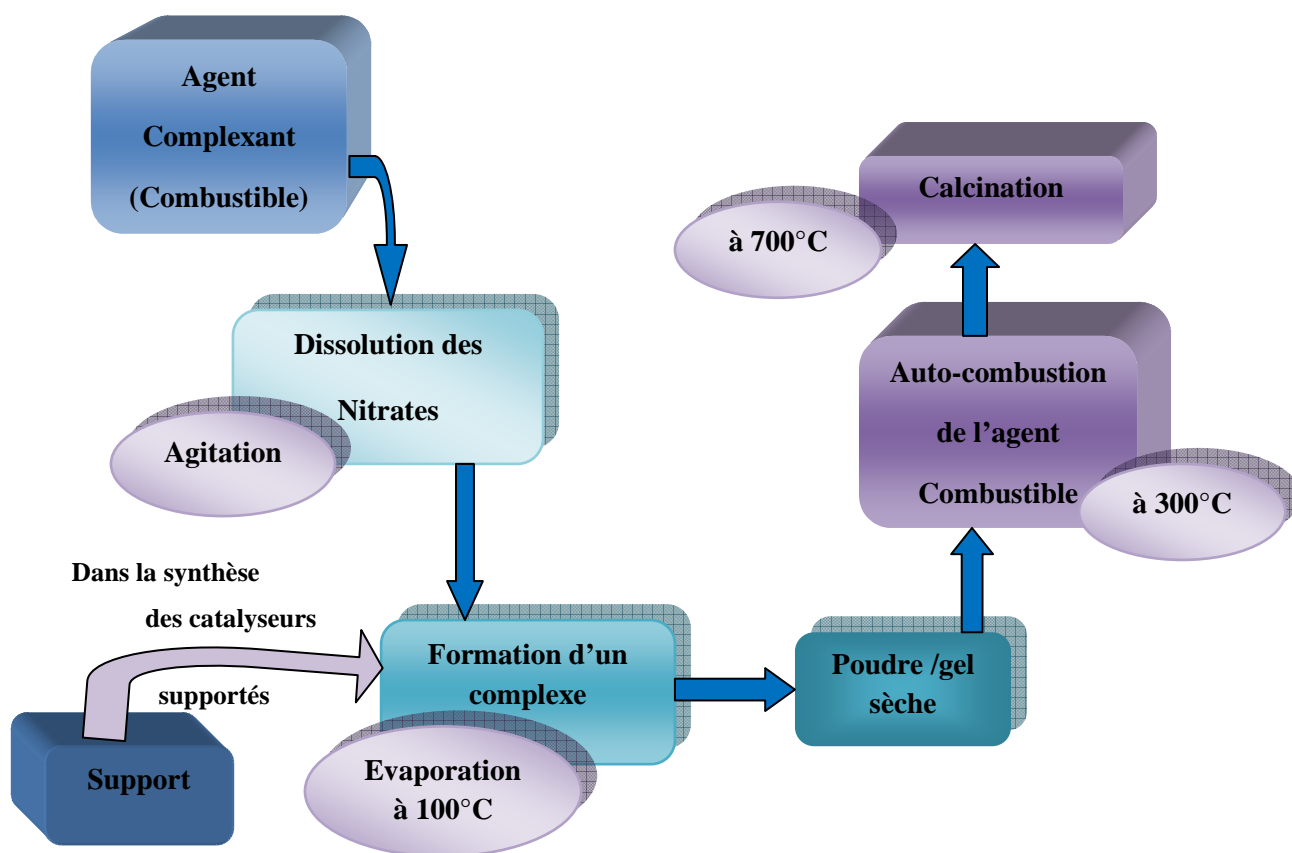


Figure.I.3: Description schématique de la synthèse par auto-combustion

I.5.Objectif du travail

L'objectif de ce travail est de développer des catalyseurs de type pérovskite qui possèdent de bonnes performances catalytiques pour la réaction de reformage à sec du méthane en gaz de synthèse. Ce travail est principalement basé sur l'étude des propriétés physico-chimiques et catalytiques de la pérovskite massique LaNiO_3 et des pérovskites supportés ($x\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, avec $x = 10, 20$ et 30), préparés par la méthode d'auto-combustion. L'alumine est utilisée pour avoir une bonne dispersion des particules métalliques sur la surface du support, ce qui permet une bonne activité dans la réaction de reformage à sec du méthane en gaz de synthèse et une grande résistance à la formation du coke.

CHAPITRE II

Ce chapitre décrit la synthèse des catalyseurs d'une structure pérovskite à base du nickel supportés sur l'alumine, par la méthode d'auto-combustion et la caractérisation par les différentes techniques d'analyse : la diffraction des rayons-X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la température programmée de réduction (TPR).

II.1. Synthèse des catalyseurs étudiés

II.1.1. Synthèse d'une pérovskite massique LaNiO_3

La pérovskite massique LaNiO_3 est préparée par la méthode d'auto-combustion. Cette dernière consiste à faire dissoudre des masses stœchiométriques des nitrates du nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans 20 ml d'eau distillée, après dissolution sous l'effet d'agitation, la glycine est ajoutée en tenant compte du rapport $\text{NO}_3^-/\text{glycine} = 1$ dans la solution nitrates [62] ; après évaporation à une température de 100°C , un gel sec est obtenu. Par la suite la température est augmentée jusqu'à 300°C pour l'auto-combustion de la glycine. La poudre obtenue est enfin calcinée à 700°C (avec une vitesse de $3^\circ\text{C}/\text{min}$) pendant 4h.

II.1.2. Synthèse des pérovskites supportées

Les pérovskites supportées à différent pourcentage ($x\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec $x= 10, 20$ et 30%) sont préparées par la même méthode que la pérovskite massique. Pour ces catalyseurs, l'alumine commerciale est utilisée comme support de l'oxyde mixte de type pérovskite, avant l'étape d'évaporation. Le complexe nitrates – glycine ($\text{La}(\text{NO}_3)_3, \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{glycine}$) est ajouté à une quantité connue du support. Après évaporation à une température de 100°C , une poudre sèche est obtenue, par la suite la température est augmentée à 300°C pour l'auto-combustion de la glycine. Les poudres obtenues sont calcinées à 700°C pendant 4h.

II.2. Caractérisation des catalyseurs synthétisés

Les catalyseurs obtenus sont caractérisés par la diffraction des rayons-X(DRX) ; pour déterminer leurs structure cristallographique, par microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer la morphologie et la dispersion de la phase active à la surface du support et en fin par la température programmée de réduction (TPR) pour savoir de leur température de réduction.

II.2 .1 Analyse des catalyseurs par DRX

a: Principe de la technique

La diffraction des rayons X permet d'identifier les différentes phases cristallines qui peuvent exister dans nos solides. Elle permet de caractériser différentes structures. La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayon X de longueur d'onde (λ) connue sur un échantillon. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques. Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg

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

d_{hkl} : représente la distance entre deux plans d'indice de Miller,

λ : est la longueur d'onde des rayons X,

n : est l'ordre de diffraction

2θ : représente l'angle de Bragg.

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre D8-ADVANCE en utilisant un générateur des rayons X (40Kw) avec une anticathode de cuivre ($\lambda = 1.506 \text{ \AA}$) comme source de rayons X. Les diffractogrammes ont été enregistrés pour 2θ compris entre 20° et 65° .

b : Résultats et discussions de l'analyse DRX des catalyseurs caractérisés.

La figure .II. 1 montre les diffractogrammes des rayons X de la pérovskite massive LaNiO_3 et les pérovskites supportées ($\text{XLaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$).

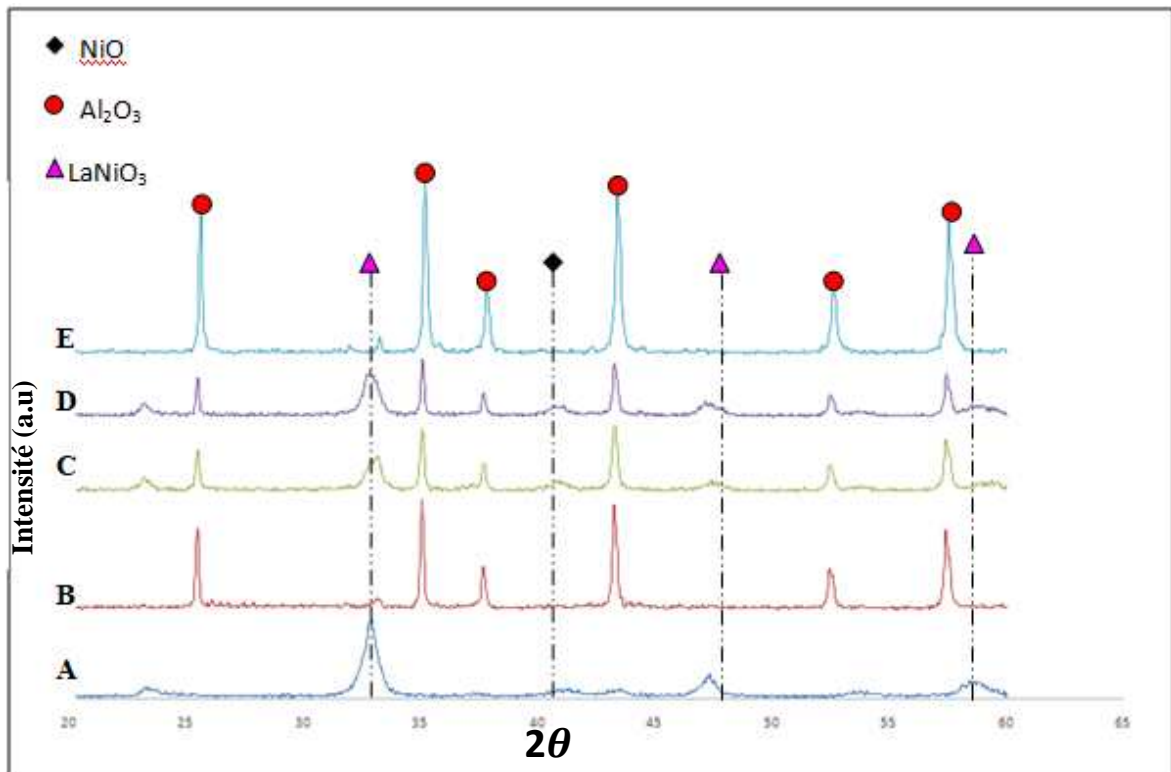


Figure.II.1 : Spectres DRX des catalyseurs de type pérovskite calcinés à 700°C pendant 4h ; avec A) LaNiO_3 , B) $10 \text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, C) $20\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, D) $30\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, E) Al_2O_3 .

Les résultats obtenus de diffraction de catalyseur LaNiO_3 massif (non supporté) après calcination, montrent la formation de LaNiO_3 de type pérovskite de symétrie rhomboédrique [63], confirmée par des pics intenses à $2\theta = 32,9^\circ$; $47,3^\circ$ et $58,9^\circ$ [65]. Cette structure est observée pour les catalyseurs supportés ($20\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $30\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), l'intensité des pics correspondant à la pérovskite augmente avec l'augmentation de pourcentage en oxyde mixte LaNiO_3 . Cependant, Les diffractogrammes des rayons X de $10\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, montrent de très faible intensité de pics de diffractions de la structure cristalline LaNiO_3 , ce qui confirme une bonne dispersion de LaNiO_3 dans la structure de l'alumine.

Des pics de faible intensité caractéristique de l'oxyde simple NiO (phase secondaire) situés à environ de $2\theta=41,1^\circ$ et $44,1^\circ$ [65] et des réflexions caractéristiques du support Al_2O_3 situés à $2\theta=26^\circ$; 35° ; $37,5^\circ$; 44° ; $52,5^\circ$; 58° [63] ont été aussi enregistrées.

II.2 .2 Microscopie électronique à Balayage

a : Principe de la technique

La microscope électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux massifs et l'un des outils d'analyse puissants capable de produire des images à haute résolution.

Elle consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons. L'interaction de ces matériaux avec le faisceau d'électrons focalisé provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons sont utilisés pour former des images qui donnent accès à différentes informations texturales, à savoir, la forme et l'arrangement des grains de solide catalytique, la taille des particules et leur homogénéité, etc....

b : Micrographes des catalyseurs observés

Les figures ci-dessous représentent les micrographes des catalyseurs observés.

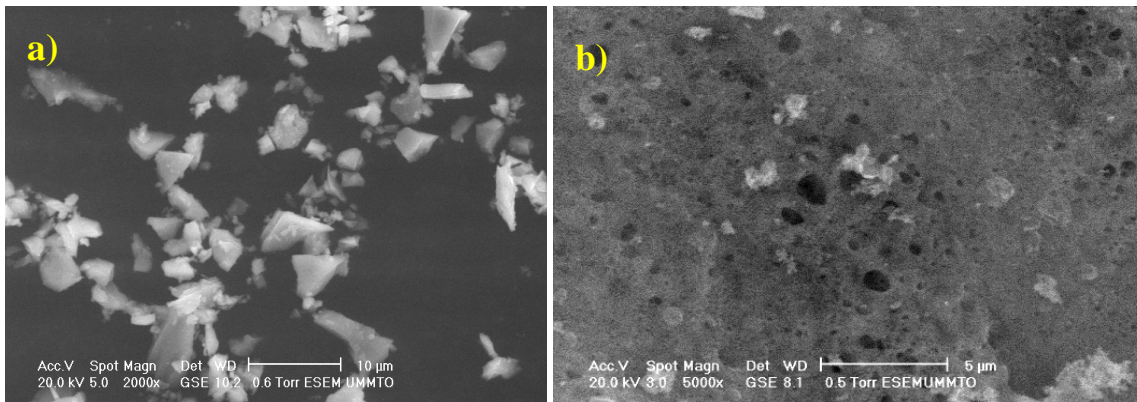
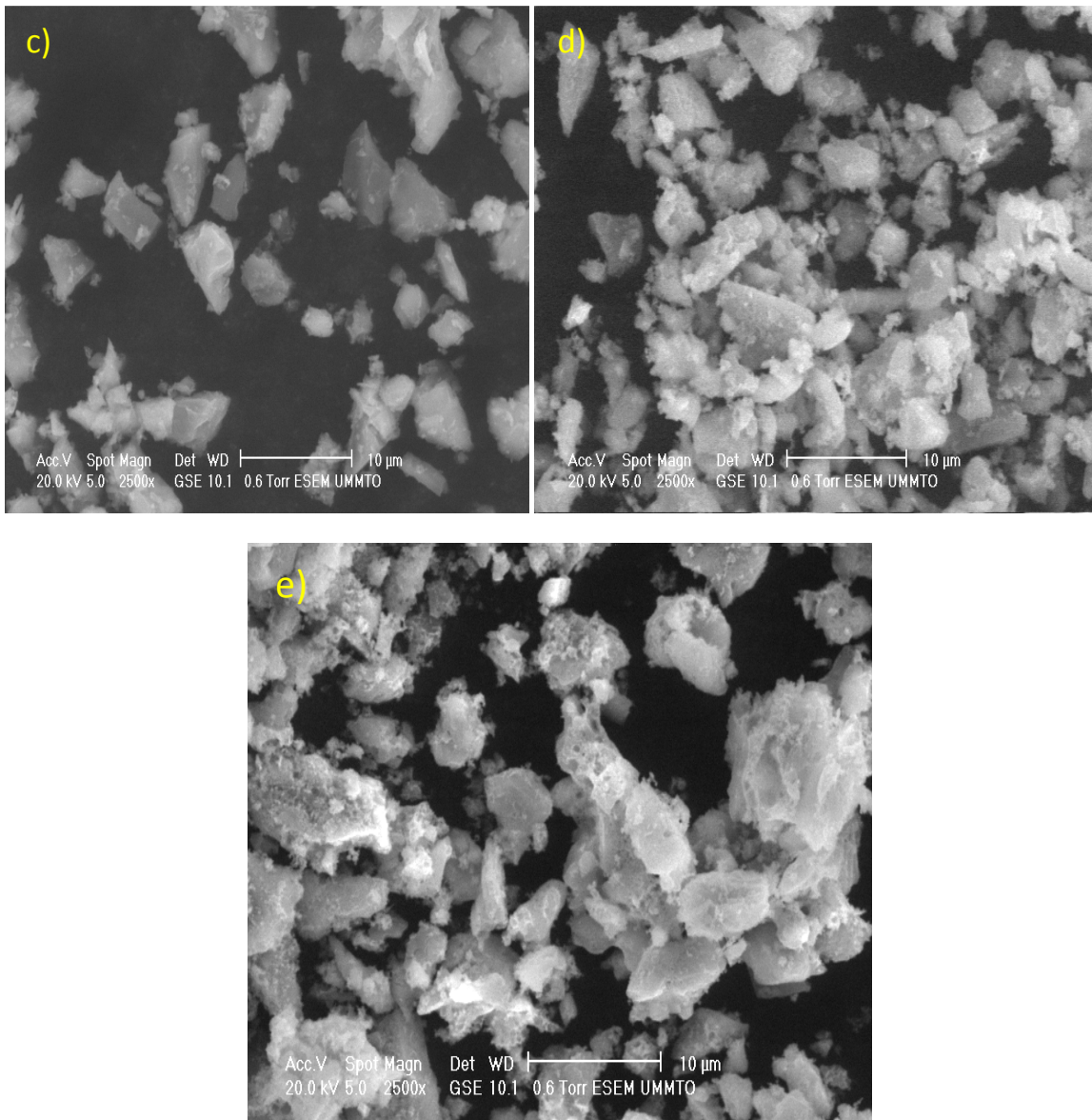


Figure.II.2: Micrographies MEB : a) support Al_2O_3 , b) LaNiO_3

Les catalyseurs supportés préparés par la méthode d'auto-combustion et calcinés à 700°C présentent de taille petite et de forme irrégulière d'une manière aléatoire à la surface du support. On remarque des micropores visibles à la surface des particules du catalyseur massique LaNiO_3 (Figure.II.2) contrairement au support Al_2O_3 qui ne présente aucun micropore à la surface.

□



**Figure.II.3: Micrographies MEB : c) 10 LaNiO₃/Al₂O₃, d) 20 LaNiO₃/Al₂O₃,
e) 30LaNiO₃/Al₂O₃**

Les micrographes MEB de la figure .II.3 montrent une distribution uniforme des particules de ces solides sur le support dans les zones étudiées. On observe aussi l'augmentation de la densité des particules d'oxyde LaNiO₃ à la surface de l'alumine avec l'augmentation de pourcentage de l'oxyde LaNiO₃ de catalyseur 10LaNiO₃ /Al₂O₃ à 20LaNiO₃ /Al₂O₃ et à 30LaNiO₃ /Al₂O₃ . Ce résultat est en accord avec celui obtenu par l'analyse DRX.

II.2.3. Température programmée de réduction (TPR)

a : Principe de la technique

La technique de réduction en température programmée par hydrogène (TPR) permet de suivre la réduction du catalyseur en fonction de la température, donc accéder à deux informations : d'une part, la quantité d'hydrogène consommé qui est liée à la quantité d'espèces réductibles (oxydes) et d'autre part, la température de réduction de ces espèces.

L'analyse TPR est réalisée à l'aide de l'appareil automatisé Microméritics AutochemII 2920 équipé, d'un TCD pour analyser l'hydrogène consommé. Une masse de catalyseur (~ 50 mg) est introduite dans un réacteur en quartz en forme de U. Avant la réduction, le catalyseur est prétraité pendant une heure à sa température de calcination (700°C) sous oxygène (30 ml/min), avec une rampe de température de 10°C/min. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, l'analyse TPR est effectuée de la température ambiante jusqu'à 1000°C (rampe = 5°C/min), sous un flux contenant 1% d'hydrogène dans l'argon (30 ml/min). Un piège à eau est placé juste avant le TCD afin de piéger l'eau formée pendant l'analyse.

b : Résultat de température programmée de réduction de LaNiO₃ massique

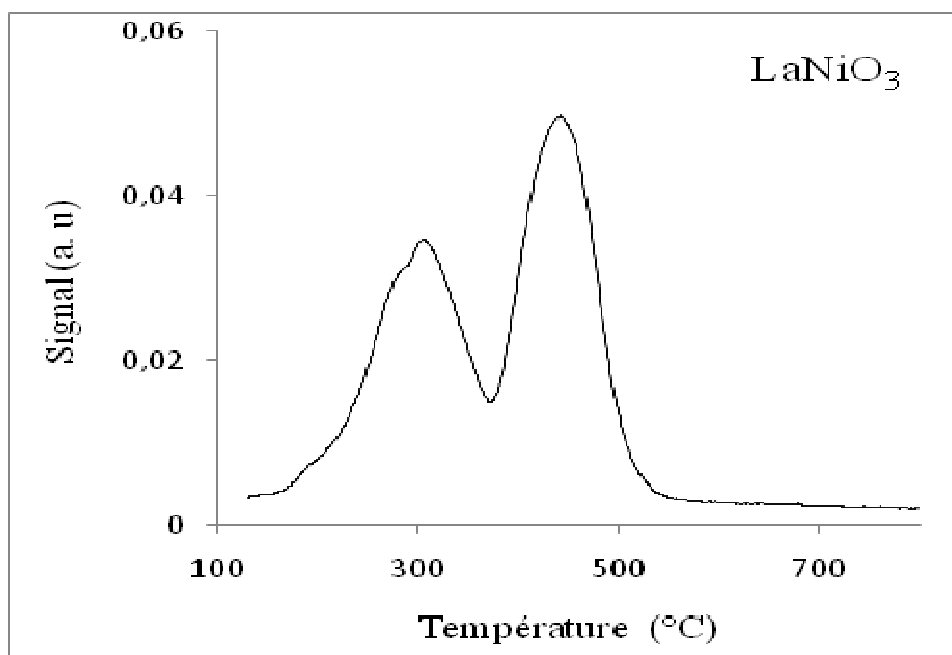


Figure.II.4 : Profil TPR de LaNiO₃ massique (non supporté).

D'après la figure ci-dessus, deux étapes de réduction ont été enregistrées. Une étape correspond à la réduction de Ni^{3+} en Ni^{2+} à une température ($<400^\circ\text{C}$), et une autre étape de réduction correspond à la réduction de Ni^{2+} en Ni^0 , enregistrée à des températures entre 400°C et 540°C . Le même résultat a été donné par J.C. Santos et al [63-66]. La réduction est effectuée suivant ces deux équations :



II.3 Conclusion

Les catalyseurs ont été préparés par la méthode d'auto-combustion, cette méthode simple permet une formation rapide des oxydes mixtes à basse température.

Les analyses de diffraction des rayons-X (DRX) ont montré la formation de la structure pérovskite pour tous les catalyseurs. Elles ont mis en évidence la présence de l'oxyde simple NiO et la phase de l'alumine.

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de voir la morphologie et l'homogénéité des grains des solides étudiés. Des poudres fines micrométriques ont été observées.

La TPR s'est révélée particulièrement efficace pour le contrôle de la réductibilité des catalyseurs. Pour le catalyseur LaNiO_3 , deux températures de réduction ont été enregistrées relativement à basse température et la décomposition de la pérovskite en Ni métallique et La_2O_3 .

CHAPITRE III

III.1. Reformage à sec du méthane

Dans ce chapitre, la réaction de reformage à sec du méthane (CH_4/CO_2) pour produire le gaz de synthèse (H_2 et CO) est étudiée en présence des catalyseurs que nous avons préparés, afin d'évaluer leurs performances catalytiques dans cette réaction. L'influence de pourcentage en oxyde mixte (LaNiO_3) et le support (Al_2O_3) ont fait l'objet de cette étude.

III.1.1. Conditions opératoires

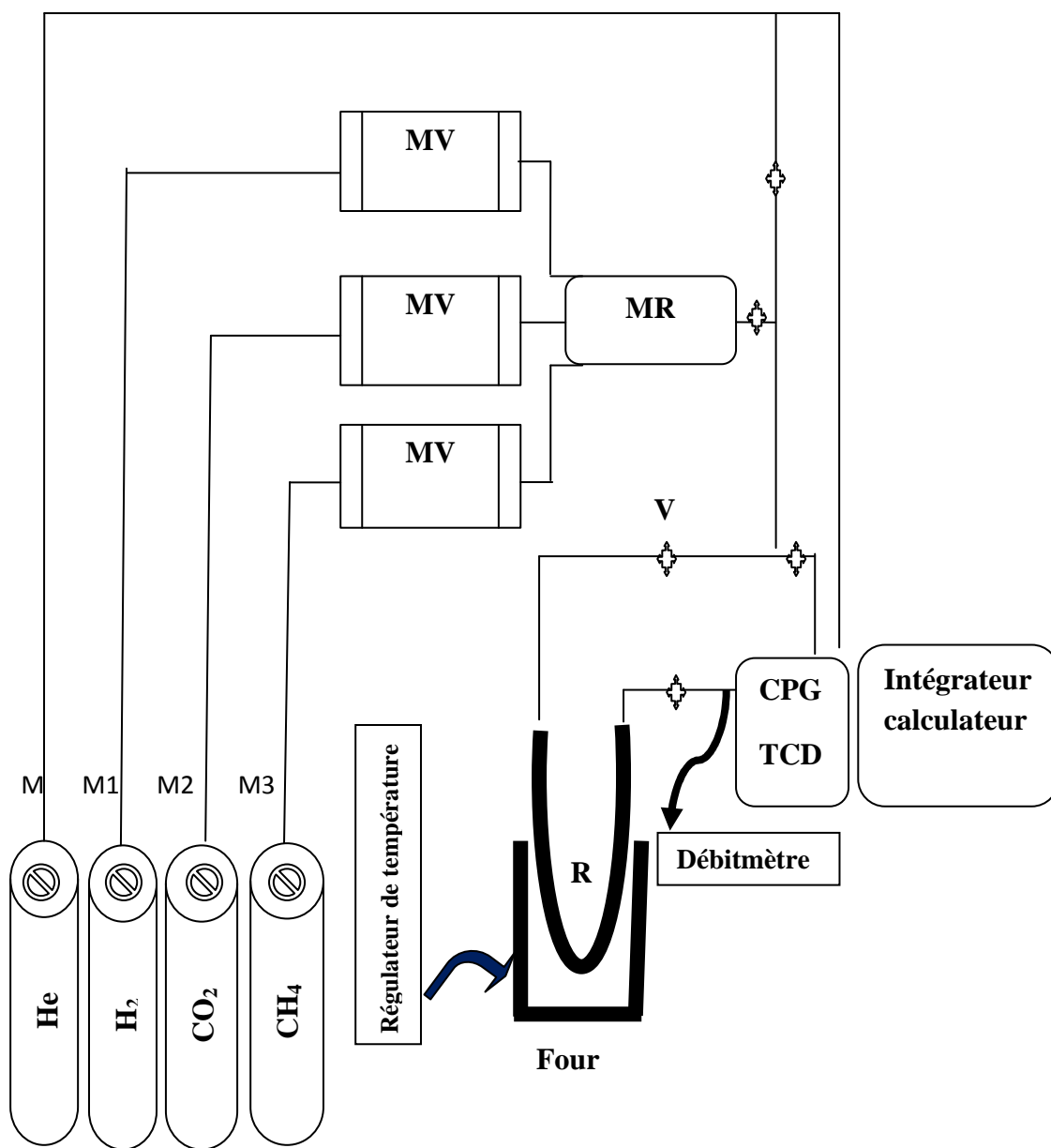
Les tests catalytiques ont été réalisés à pression atmosphérique, dans un réacteur en quartz sous ces conditions :

- La masse de catalyseur est égale à 10 mg de phase active.
- La réduction est réalisée sous débit d'hydrogène (30ml/min) à 600°C pendant une heure, suivi d'une évacuation d'hydrogène avec l'hélium pendant 15min.
- Le mélange gazeux contient 50% du méthane et 50% de dioxyde de carbone. Le débit volumique est égal à 100 ml /min.
- Température de réaction est de 700°C pendant trois heures de réaction, elle a été choisie pour tous les catalyseurs testés.

III.1.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental a été conçu pour permettre d'étudier la réaction de reformage à sec du méthane en gaz de synthèse (hydrogène et monoxyde de carbone). Il est constitué essentiellement de trois parties :

- Un système d'introduction et de régulation des réactifs gazeux.
- Un réacteur catalytique avec un four et un régulateur de température.
- Un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés.



V : Vannes, MV : Micro Vannes, MR : Mélangeur de gaz, R : Réacteur, M : Manodétendeur
CPG : Chromatographe en phase gazeuse.

Figure.III.1 : Montage expérimental pour la réaction de reformage à sec du méthane

III.1.2.1. Système d'introduction et de régulation des réactifs gazeux

Le système d'introduction des réactifs est constitué du méthane, de dioxyde de carbone, d'hydrogène et de l'hélium. Les pressions de différents gaz introduits sont régulées par des manodétendeurs fixés sur les bouteilles. Les flux de ces gaz sont contrôlés à l'aide des micros vannes.

Pour nos testes, un débitmètre à bulle de savon est utilisé. Ce dernier nous permet d'ajuster et de mesurer le temps de passage du gaz entre deux graduations d'un débit choisi.

III.1.2.2. Réacteur catalytique et le four

Le réacteur catalytique est un tube en quartz sous forme de U, de 6 mm de diamètre interne. Le lit catalytique en laine de quartz contient le catalyseur qui est placé dans l'une des deux branches du réacteur. Le réacteur est introduit dans un four, afin que le catalyseur soit situé au milieu du four. La température de four étant constante sur une hauteur minimale de 10 cm au centre du four.

III.1.2.3. Système analytique

La séparation et la quantification de tous les composés gazeux issus de la réaction de reformage à sec du méthane ont été effectuées par analyse chromatographique en phase gazeuse.

La détection des réactifs restants et des produits formés, a été effectuée à l'aide d'un chromatographe de type GC-14B marque SHIMADZU équipé d'un détecteur à conductivité thermique (TCD). Une colonne carboseive Q permettant la séparation de (CO, CO₂, CH₄ et H₂) et un intégrateur permet l'enregistrement des pics chromatographiques qui nous renseignent sur les surfaces des composés gazeux.

III.1.3. Formules calculatoires

Les valeurs obtenues à partir des chromatogrammes et des calibrations effectuées pour chaque gaz (CO, CO₂, CH₄ et H₂) permettent de quantifier les réactifs et les produits présents lors de la réaction. Les formules générales utilisées pour le calcul des conversions, des rendements et de bilan carbone [67-68] sont données ci-dessous.

La conversion en méthane et en dioxyde de carbone, notée X_{CH_4} et X_{CO_2} respectivement :

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{D_e \cdot S_{(\text{CH}_4)_e} - D_s \cdot S_{(\text{CH}_4)_s}}{D_e \cdot S_{(\text{CH}_4)_e}} \cdot 100$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{D_e \cdot S_{(\text{CO}_2)_e} - D_s \cdot S_{(\text{CO}_2)_s}}{D_e \cdot S_{(\text{CO}_2)_e}} \cdot 100$$

Le rendement en monoxyde de carbone et en hydrogène, noté R_{CO} et R_{H_2} respectivement.

$$R_{\text{CO}} = \frac{D_s \cdot S_{(\text{CO})_s}}{D_e \cdot S_{(\text{CH}_4)_e} + D_e \cdot S_{(\text{CO}_2)_e}} \cdot 100$$

$$X_{\text{H}_2} = \frac{D_s \cdot S_{(\text{H}_2)_s}}{2[D_e \cdot S_{(\text{CH}_4)_e}]} \cdot 100$$

Bilan carbone :

$$\text{BC} = \frac{D_s \cdot [S_{(\text{CH}_4)_s} + S_{(\text{CO}_2)_s} + S_{(\text{CO})_s}]}{D_e \cdot [S_{(\text{CH}_4)_e} + S_{(\text{CO}_2)_e}]} \cdot 100$$

Avec :

D_s, D_e : Débit totale à la sortie (s) et à l'entrée (e) respectivement.

$S_{(i)_s}, S_{(i)_e}$: Surface du pic du composé « i » à la sortie (s) et à l'entrée (e) respectivement.

III.2. Résultats et discussion

L'objectif de cette étude est d'optimiser le pourcentage de la phase active nécessaire pour mener la réaction de reformage à sec du méthane tout en obtenant une conversion convenable. Pour cette étude, la pérovskite massique (LaNiO_3) et trois teneurs en oxyde mixte LaNiO_3 déposées sur le support alumine (Al_2O_3) ont été choisies : 10, 20 et 30 % en masse de l'oxyde mixte LaNiO_3 . Après la réduction de ces catalyseurs sous hydrogène à 600°C pendant une heure, la réaction est réalisée à 700°C , avec un rapport CH_4/CO_2 fixé à 1 et un débit de 100 ml/min.

Les valeurs des conversions en CH_4 et en CO_2 , les rendements en CO et en H_2 , le bilan carbone et le rapport H_2/CO obtenus après 3 heures de réaction de la pérovskite massive LaNiO_3 et les catalyseurs supportés sont présentés dans le tableau.III.1 et figure III.1. Sous les conditions expérimentales utilisées, tous les matériaux supportés sont plus actifs que le non supporté.

Tableau.III.1 : Résultat de la réactivité catalytique des solides ; $10\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $20\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $30\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 700°C .

Catalyseurs	Conversion CH_4	(%) CO_2	Rendement CO	(%) H_2	Rapport H_2/CO	Bilan carbone
LaNiO_3	33,90	50,94	49,52	35,29	0,71	81,78
$10\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	42,61	51,96	49,78	41,74	0,84	79,81
$20\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	58,59	68,68	60,41	50,43	0,83	89,68
$30\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	55,08	65,09	54,40	47,73	0,88	84,23

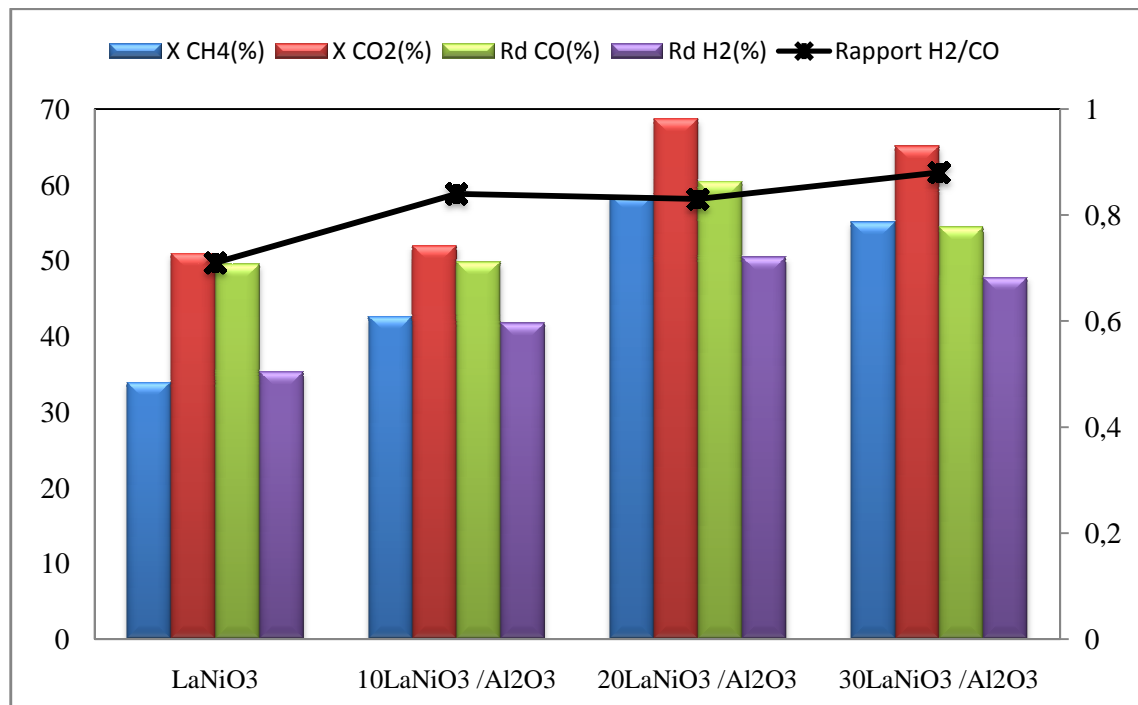


Figure.III.2: Evolution de la réactivité catalytique des catalyseurs : LaNiO_3 , $10\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $20\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $30\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

X: La conversion en CH_4 et en CO

Rd : Le rendement en H_2 et en CO

La figure.III.3 montre l'évolution de la conversion du méthane en fonction du temps de la réaction en présence des catalyseurs supportés et de la pérovskite massique. Un régime stationnaire est rapidement atteint pour tous les catalyseurs et il reste constant durant la durée de test. Même évolution a été enregistrée pour la conversion du dioxyde de carbone (figure.III.4).

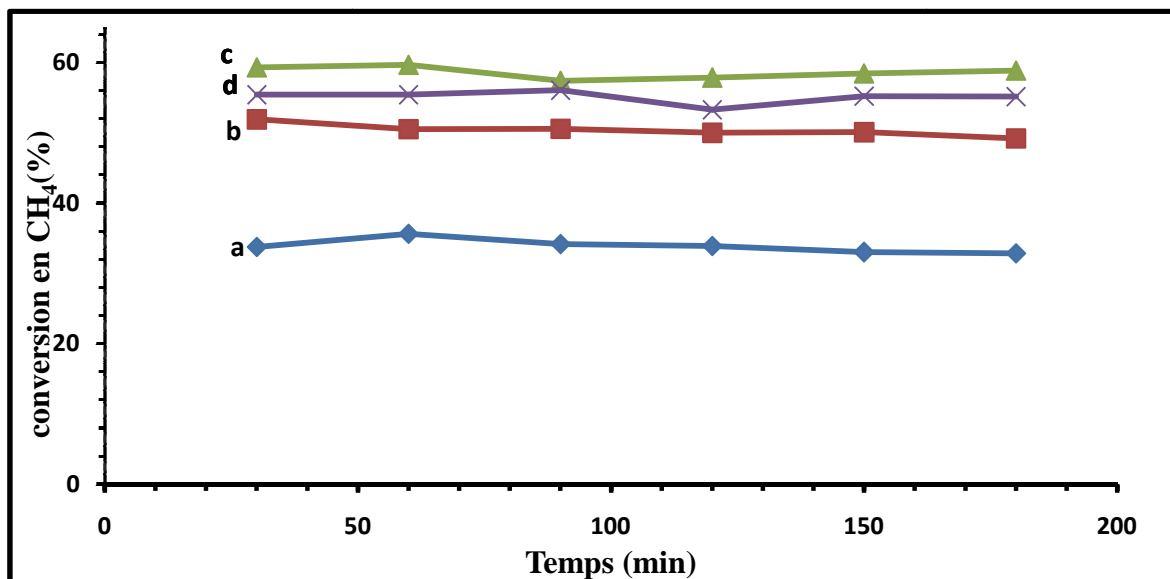


Figure.III.3 : Conversion du CH_4 en fonction du temps des catalyseurs : a) LaNiO_3 , b) $10\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, c) $20\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, d) $30\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

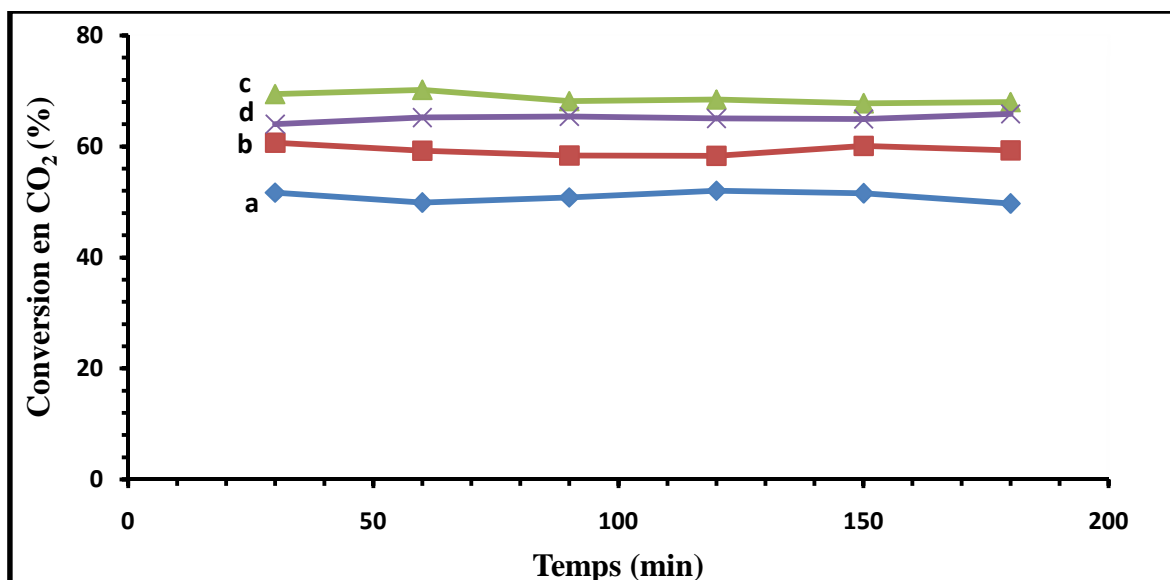


Figure.III.4: Conversion du CO_2 en fonction du temps des catalyseurs : a) LaNiO_3 , b) $10\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, c) $20\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, d) $30\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La comparaison des courbes de conversion de CH_4 et de CO_2 montre que l'activité catalytique de CO_2 est supérieure à celle de CH_4 pour tous ces catalyseurs (LaNiO_3 massif, $10\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $20\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $30\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$). Ce résultat est dû à la présence de la réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS : $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$). Le faible rapport molaire $\text{H}_2/\text{CO} < 1$ (tableau.1) confirme la présence de cette réaction [69].

Les courbes de rendement en CO (figure .III.5) et en H_2 (figure .III.6) présentent des allures similaires pour tous les catalyseurs testés. Ces rendements ont un profil identique à celui des conversions en CH_4 et en CO_2 . Des rendements élevés ont été obtenus pour tous les catalyseurs supportés.

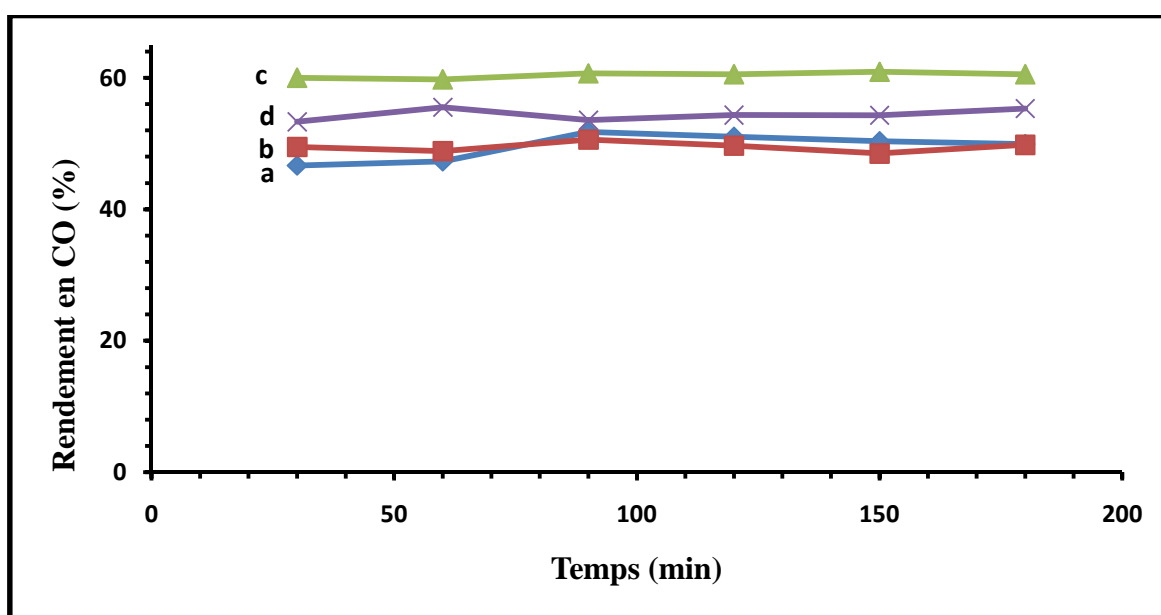


Figure.III.5: Rendement en CO en fonction du temps des catalyseurs : a) LaNiO_3 b) $10\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, c) $20\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, d) $30\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

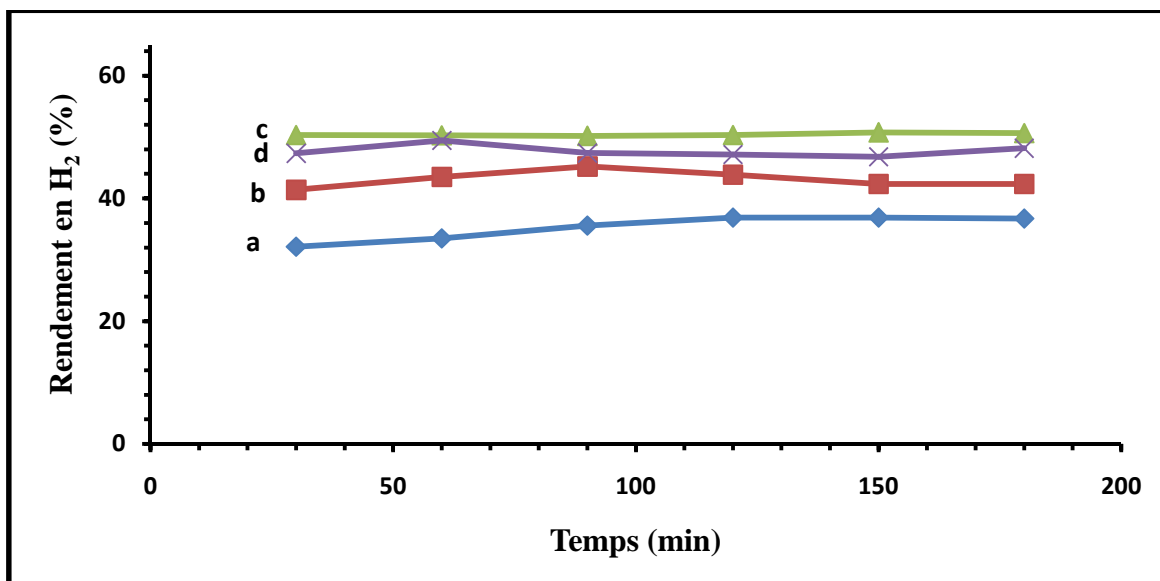


Figure.III.6 : Rendement en H₂ en fonction du temps des catalyseurs : a) LaNiO₃, b) 10LaNiO₃/Al₂O₃, c) 20LaNiO₃/Al₂O₃, d) 30LaNiO₃/Al₂O₃.

La pérovskite massique présente de faibles conversions en CH₄ et en CO₂ qui sont de 33,90% et de 50,94% respectivement. Les conversions de CH₄ et de CO₂ des pérovskites supportées évoluent d'une manière aléatoire en fonction de pourcentage de l'oxyde mixte (LaNiO₃). La faible activité est observée pour la pérovskite supportée 10LaNiO₃/Al₂O₃. Ceci est probablement dû à la faible teneur en nickel (5%) [70]. Cependant, le catalyseur 30LaNiO₃/Al₂O₃ présente de bonnes conversions initiales en CH₄ et en CO₂ qui sont de 59,52% et de 58,5% respectivement. Ces conversions subissent une diminution avant de se stabiliser aux valeurs de 55,08% (CH₄) et 65,09% (CO₂). Ce catalyseur présente un faible rendement en CO (54,40%) et en H₂ (47,73%) et un faible rapport H₂/CO < 1 (Figure.III.5 et III.5, tableau.III.1). Ce résultat surprenant, il est probablement due à la teneur de l'oxyde mixte (mauvaise dispersion de la phase active sur le support Al₂O₃). Ces résultats sont en accord avec ceux de G. Moradi et al. Ils ont testé une série de catalyseurs supportés dans la réaction de reformage à sec du méthane, ils ont obtenu de faibles activités des catalyseurs supportés 10LaNiO₃/Al₂O₃ à 700°C (80,69% en CH₄ et 80,42% en CO₂) et 25LaNiO₃/Al₂O₃ à 750 °C (85,89% en CH₄ et 84,49% en CO₂) et à 800 °C (87,94% en CH₄ et 85,83% en CO₂) [71].

Une bonne activité catalytique est observée durant le reformage à sec du méthane pour le catalyseur 20LaNiO₃/Al₂O₃. Des conversions en CH₄ et en CO₂ initiales sont de 62,79% en CH₄ et 71,88% en CO₂,

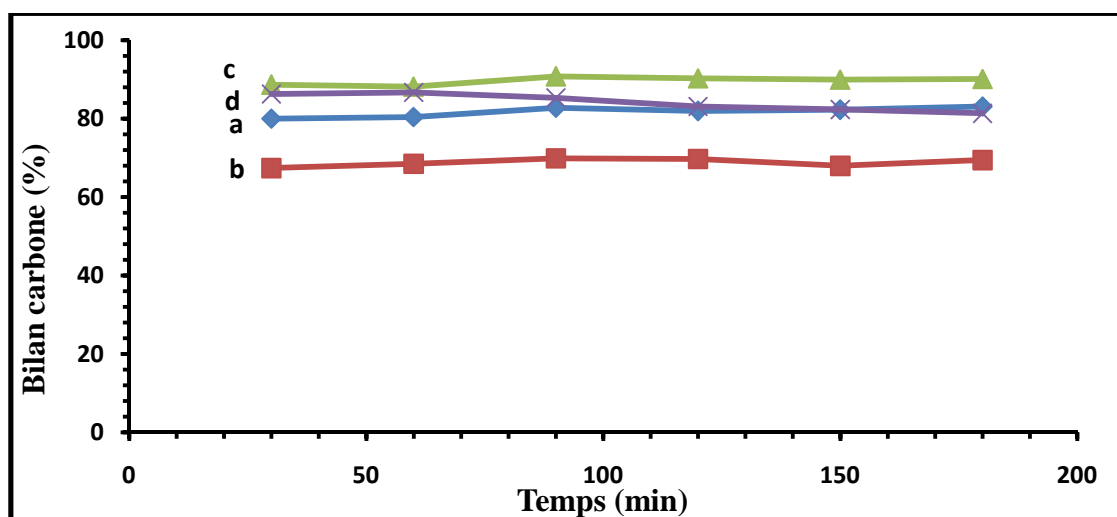
ces dernières diminuent pour se stabiliser à 58,59% en CH₄ et 68,68% en CO₂. Il présente aussi un rendement élevé en CO et en H₂ (Figure.III.5 et III.6, tableau.III.1) contrairement au catalyseur 10LaNiO₃/Al₂O₃. Le catalyseur 20LaNiO₃/Al₂O₃ présente une meilleure conversion en CH₄ et en CO₂, meilleur rendement en H₂ et en CO et un faible dépôt de carbone. Même résultat a été obtenu par Moradi et al [71] lors de leur étude de la réaction de reformage à sec du méthane sur des catalyseurs supportés. Ils ont montré que le catalyseur supporté 20LaNiO₃/Al₂O₃ préparé par la méthode d'imprégnation en utilisant l'éthanol comme solvant, présente la meilleure activité et une bonne résistance à la formation de carbone durant 75 heures de réaction. Les performances catalytiques de ce type de catalyseur supporté sur alumine (Al₂O₃) peuvent être interprétées par la bonne dispersion de l'oxyde mixte de type pérovskite à la surface du support Al₂O₃ et aussi par l'effet de dilution exercé par ce type de solide qui réduit le problème de diffusion de chaleur qui est relié à cette réaction très endothermique [72].

Rivas et al. [71] ont rapporté que le catalyseur supporté 20LaNiO₃/SBA-15 présente une bonne activité catalytique en reformage à sec du méthane à 700 °C (88% conversion du méthane et un rapport H₂/CO égal 0.9 proche de l'unité). Ce résultat est interprété par la faible taille de cristallite qui est de 9 nm.

Par ailleurs, D. Jean-philippe et al [73,72] ont étudié une série de pérovskite supportée sur silice mesoporeuse SBA-15 (xLaNiO₃/SBA-15, avec x : le pourcentage de l'oxyde mixte LaNiO₃ (20 et 40%) en reformage à sec du méthane à 600°C. Ils ont montré que le catalyseur réduit 20LaNiO₃/SBA-15 est très actif pour la réaction de reformage du méthane. Il présente de bonnes conversions en CH₄ et en CO₂ (48% et 60%, respectivement) par rapport à celles de catalyseur massique LaNiO₃ (18% et 31%, respectivement). Ces performances catalytiques sont dues à la bonne dispersion et aux faibles tailles des particules métalliques (5 nm) sur le support, ce qui permet une bonne résistance au dépôt de carbone.

Les catalyseurs supportés sont plus actifs que la pérovskite massique en terme de conversions de CH₄ et CO₂ et de rendements en H₂ et CO mais la formation de carbone est remarquable pour ces catalyseurs notamment pour 10LaNiO₃/Al₂O₃, comme il est indiqué par le bilan carbone donné dans le tableau.III.1 et représenté par la figure.III.7. Ce dépôt de carbone pourrait être dû soit à la réaction de Boudouard qui est la décomposition de CO ($2\text{CO} \longrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$),

cette réaction est fréquente sur les catalyseurs à base de nickel [74, 75]. Soit à la décomposition du méthane ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$), cette réaction favorise le dépôt de carbone à haute température [76]. Cependant, pour le catalyseur $30\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, nous avons aussi enregistré la formation de carbone qu'on peut interpréter par la teneur élevée de l'oxyde mixte LaNiO_3 . D'où, une mauvaise dispersion de la phase active à la surface du support.



**Figure.III.7 : Bilan carbone en fonction du temps des catalyseurs : a) LaNiO_3
b) $10\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, c) $20\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, d) $30\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.**

III.4 Conclusion

L'étude de l'activité catalytique de cette série de catalyseurs de type pérovskite massive LaNiO_3 et catalyseurs supportés ($X \text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) dans la réaction de reformage à sec du méthane a été menée dans le but de déterminer l'effet du support (Al_2O_3) et l'effet de pourcentage en oxyde mixte LaNiO_3 sur l'activité de catalyseur massive LaNiO_3 .

D'après les résultats de tests catalytiques obtenus, tous les catalyseurs supportés sont plus actifs que le catalyseur massive LaNiO_3 . Ces résultats montrent clairement l'avantage de l'utilisation du support. Le $20\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ présente les meilleures performances catalytiques (conversions, rendements, rapport H_2/CO et résistance au dépôt de carbone).

Ces performances ont été attribuées à la bonne dispersion des particules métalliques du nickel sur la surface du support Al_2O_3 .

CONCLUSION GENERALE

Ce présent travail porte sur l'étude des performances catalytiques d'oxyde mixte LaNiO_3 de type pérovskite massique et supporté sur l'alumine $X\% \text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($X=10, 20$ et 30) dans la réaction de reformage à sec du méthane en gaz de synthèse (CO et H_2).

Dans la première partie de ce travail, nous avons choisi la méthode d'auto-combustion pour la préparation de ce type de catalyseurs. Cette méthode est simple à mise en œuvre, elle nous permis d'obtenir des oxydes mixtes bien cristallisés à basse température (700°C). Les solides obtenus ont été caractérisés avant réaction par différentes techniques physico-chimiques:

- ❖ Les analyses par diffraction des rayon-X(DRX) ont montré la formation de la structure pérovskite pour tous les catalyseurs synthétisés. Des pics caractéristiques de la phase alumine Al_2O_3 et l'oxyde simple NiO ont été aussi enregistrés.
- ❖ Les observations par microscopie électronique à balayage(MEB) ont permis se savoir de la morphologie des solides étudiés ainsi que la densité de l'oxyde mixte déposé sur le support. Les observations ont montré que la densité augmente avec l'augmentation de la teneur en oxyde mixte LaNiO_3 . Le catalyseur $30 \text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ présente la plus grande densité. Une dispersion homogène des poudres à été observée pour les zones analysées mais d'une forme non définie.
- ❖ La température programmée de réduction (TPR) a mis en évidence deux profils de réduction de l'oxyde LaNiO_3 , le premier pic enregistré à faible température correspond à la réduction de Ni^{3+} en Ni^{2+} et le deuxième pic à haute température correspond à la réduction de Ni^{2+} en Ni^0 nickel métallique.

Les catalyseurs préparés ont été testés dans la réaction de reformage sec du méthane après leur réduction sous hydrogène. Cette réaction a été réalisée à pression atmosphérique à 700°C avec un rapport CO_2/CH_4 égal à 1. Les résultats obtenus ont montré l'effet de l'utilisation du support et le pourcentage de la phase active sur les performances du catalyseur LaNiO_3 dans la réaction de reformage à sec du méthane.

- ❖ Tous les catalyseurs supportés sont actifs dans la réaction de reformage à sec du méthane. Une faible activité a été notée pour la pérovskite massique LaNiO_3 (conversions en CH_4 (33,90%) et en CO_2 (50,94%), des rendements en CO (49,52%) et en H_2 (35,29%)). Ce résultat montre l'avantage de l'utilisation du support.
- ❖ Le catalyseur 20 $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ présente une meilleure activité en CH_4 (58,59%), en CO_2 (68,68%), et un meilleur rendement en CO (60,41%) et en H_2 (50,43%). Les performances catalytiques de ce catalyseur sont dues à la bonne dispersion de la phase active sur la surface du support.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- [1] J.A. Labinger, K. C. Ott, *J. Phys. Chem*;91 (1987) 2682-2684
- [2] B. Dudley, *BP Statistical Review of World Energy* ; 19 (2013) 20-29
- [3] B. Dudley, *BP Statistical Review of World Energy*; 15 (2014) 26-29
- [4] K.Aasberg-Petersen, I. Dybkjær, C.V.Ovesen, N.C.Schjødt, J. Sehested S.G.Thomsen, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*; 3 (2011) 423-459
- [5] R. H. Mitchell, *Perovskites - Modern and ancient*, Almaz Press; 169 (2002) 131-138
- [6] K. Bachari, R. Bouarabet O. Chérifi .*Rev. Energ. Ren* ;4 (2001) 101-105
- [7] N. Salhi, A. Boulahouache, C. Petit, A. Kiennemann, C.Rabia .*J.Soc.Alger.Chim*; 20(2010) 121-131
- [8] Ph. Courty et P. Chaumette, *Energy Progress* ;7 (1987) 22-23
- [9] V.M.H. Van Wechem et M.M.G. Senden, *Stud. Surf. Sci. Catal.*; 81 (1994) 43-71
- [10] N.R. Udengarrd, J.H.B. Hansen, D.C. Hnason, *Oil Gas J*; 90 (1992) 225-226
- [11] Z.X. Cheng, X.G. Zhao, J.L. Li, Q.M. Zhu, *Appl. Catal. A*;205 (2001) 31-36
- [12] J.R.H. Ross, *Catal. Today* ;48 (2005) 151-158
- [13] S.B.Wang, G.Q. Lu and G.J. Millar, *Energy Fuels*; 10 (1996) 896-904
- [14] I. Rosseti, L. Forni, *Appl. Catal. B :Env*; 33(2001) 345-352
- [15] P. Djinovi, J. Batista, A. Pintar, *Inter. Jour. Of Hydr. Ener.*, Slovenia; 37 (2012) 2700
- [16] G. R. Moradi, M. Rahmanzadeh, S. Sharifnia, *Chem. Eng. J*;162 (2010) 787–791
- [17] M.Ghelamallah, P. Granger *Fuel*; 97 (2012) 269–276
- [18] M.M. Barroso-Quiroga., A.E. Castro-Luna, *International Journal of Hydrogen Energy* ; 35 (2010) 6052–6056
- [19] J. Wei et E. Iglesia, *J. Catal* ; 224 (2004) 370-383
- [20] P.Turlier, H. Praliaud, P. Moral, G.A. Martin et J.A. Dalmon, *Appl. Catal* ; 19 (1985) 287-300
- [21] S.B.Wang, G.Q.M.Lu /*Applied Catalysis B : Environmental*;16(1998) 269-277
- [22] H.Y. Wang, E. Ruckenstein, *Appl. Catal. A: Gen*; 209 (2001) 207-215
- [23] Y.Z. Chen, B.J. Liaw, W.H. Lai, *Appl. Catal. A*; 230 (2002) 73-83
- [24] S.B. Wang, G.Q. Lu, *Appl. Catal. B*; 19 (1998) 267-277
- [25] S.M. Stagg, E. Romeo, C. Padro, D.E. Resasco, *J. Catal*; 178 (1998) 137-145
- [26] M. C. J. Bradford and M. A. Vannice, *Appl. Catal. A*; 142(1996) 73-97
- [27] D. E. Ridler, M.V. Twing, *Catalyst Handbook*, Ed .Wolfe Pub, London(1989)
-

- [28] S.B. Wang, G. Q.M Lu, J. Chem Technol. Biotechnol; 75(2000) 589-595
- [29] R. Martinez, E.Romeo, C. Guimon, R. Bilbao, Appl. Catal. A; 274(2004) 139-149
- [30] H. Seok ,S. H. Choi,E. D. Park, S.H. Han,J. S. Lee; J. Catal; 209(2002) 6-15
- [31] S. K. Chawla, M. George, F. Patel, S. Patel, Proc. Engin;51(2013) 462-474
- [32] G. Valderrama, A. Kiennemann, M. R. Goldwasser, J . Of Pow. Sour; 195(2010) 1765-1771
- [33] M.M.Nair ,S.Kaliaguine,the Royal Society of Chemistry ; 12 (2016)
- [34] D .Pakhare,C.Shaw,D .Haynes ,D.Shehawat,J.Spivey,J.ofCO₂Utiliz ;1(2013) 37-42
- [35] A.Shmsi,Appl.catal.A ; 277(2004)23-30
- [36] Y .Wu, O. Kawaguchi, T. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Jpn; 71(1998) 563-576
- [37] G. S. Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, E. Florez andF. Mondragon, Appl. Catal., A; 251(2008) 251-258
- [38] A. G. Bhavani, W. Y. Kim and J. S. Lee, ACS Catal; 3(2013) 1537-1544
- [39] S. Yun-Jie, Kuan-Lun, C. Moo-Been, inter. Journ. O f hydro. Ener; 39(2014) 4918
- [40] Rivas, J. Alvarez, E. Pietri, J. Pérez-Zurita and M. R. Goldwasser, Catal. Today; 149(2010)149- 388.
- [41] N. Wang, X. Yu, Y. Wang, W. Chu and M. Liu, Catal. Today; 212 (2013) 98-107
- [42] S.Sharma., M. Hegde, R.Das , M.Pandey, Appl Catal A: Gen, 337(2008) 130–137
Ciambelli P., Cimino S., Lisi L., Faticanti M., Minelli G., Pettiti I. and Porta P.
- [43] ,Appl .Catal B: Env ; 33(2001) 193–203
- [44] F. Desheng &I. Mitsuru, Ferroelect. In Silv. Perov. Oxid., Ferroelect.-Mater., Japan,(2011)
- [45] Parravano, G. Ferroelectric Transitions and Heterogeneous Catalysis. J. Chem. Phys; 20(1952) 342–343
- [46] P.G.Dickens,; M.S.Whittingham,. Recombination of oxygen atoms on oxide surfaces. Part 2.—Catalytic activities of the alkali metal tungsten bronzes. Trans. Faraday Soc; 61 (1965) 1226–1231
- [47] S. Keav , S. K. Matam , D. Ferri, A. Weidenkaff , catalyts.4 (2014) 226-255
- [48] Y .Teraoka,H.M.Zhang, S.Furukawa, N. Yamazo,Chem. Lett,(1985) 173
- [49] C. Belessi , P.N. Trikalitis, A.K. Lavados, T.V. Bakas, P.J. Pomonis, Appl. Catal. A. 177(1999) 53-68
- [50] C. Périllat-Merceroz, G. Gauthier et P. Roussel, GFC , France(2007)
- [51] Kaliaguine, S.Van Neste, A. Szabo, V.Gallot, J. E.Bassir, M. Muzychuk. R. Appl.

- Catal. A ; 209 (2001) 345-358
- [52] Royer, S.; Berube, F.; Kaliaguine, S. Appl. Catal. A ;282 (2005) 84-273
- [53] P.K. Gallaher, D.W. Johnson, Thermochem. Acta; 4 (1972) 283-293
- [54] W.S. Clabaugh, E.M. Swiggard, R.J. Gilchrist, J. Res. Nat. Bur. Std; 56 (1956) 19-289
- [55] Y. Tanaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi, Appl. Catal. A., 279, 59, (2005)
- [56] C. Bye, M. Mac Evoy, M.A. Matati, J. Chem. Tech. Biotechnol., 32, 888 (1982)
- [57] G.L. Chiarello, I. Rossetti, L. Forni, I. Lopinto, J. Migliavacca, Appl. Catal., B; 72 (2007) 218-227
- [58] R.A.N. Giacomuzzi, M. Portinari, I. Rossetti, L. Forni, Stud. Surf. Sci. Catal. A ; 130 (2000) 197-202
- [59] R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Olivia, L. Forni, Appl. Catal. B; 28 (2000) 55-64
- [60] P. Femina . P, Sanja. Research Journal of Recent Sciences; 1 (2012) 152-159
- [61] A. Civera. M. Pvese. G. Saracco, V. Specchia. Catal. Today; 83 (2003) 199-211
- [62] C. Batiot-Dupeyrat, G. A. S. Gallego, F. Mondragon, J. Barrault and J. Tatibouet, Catal. Today ; 474 (2005) 107-108
- [63] J. C. Santos, M . J. B. Souza, J. A. C. Ruiz, D. M. A. Melo, M. E. Mesquita and A. M. Garrido Pedrosa , J. Braz. Chem. Soc; 23(2012) 1858-1862
- [64] T. V. Sagar N. Sreelatha, G. Hanmant, M. Surendar, N. Lingaiah, K. S. Rama Rao, C. V. V. Satyanarayana, I. A. K. Reddy and P. S. Sai Prasad , The Royal Society of Chemistry; 4 (2014) 50228-50232
- [65] K. Selvarajah, N. H. H. Phuc, B. Abdullah, F. Alenazey , Dai-Viet N. Vo , Reserch on chemical intermediates; 42 (2016) 269-288.
- [66] A. García, N. Becerra, L. García, I. Ojeda, E. López, C. M. López, M. R. Goldwasser. Adv. Chem. Eng. Sci; 1 (2011) 169-175
- [67] G. R. Moradi , F. Khosravian, M. Rahmanzadeh Chin. J. Catal., 2012, 33: 797-801
- [68] Dj. Sellam, thèse doctorat, UMMTO(2012) 63-64
- [69] B.S. Barros, D.M.A. Melo, S. Libs, A. Kiennemann, Appl. Catal. A: Gen; 378 (2010) 69-75
- [70] Z. Hao, Zh, Jiang, B. Hou, H. L, Fuel Processing Technology; 90 (2009) 113-121
- [71] G. Moradi, H. Hemmati Chem Energ & tech; 36 (2013) 575-580.
- [72] Rivas, J. Alvarez, E. Pietri, J. Pérez-Zurita and M. R. Goldwasser, Catal. Today; 26

(2010) 149–393.

- [73] J. P. Dacquin, D. Sellam, C. Batiot-Dupeyrat, A. Tougerti, D. Duprez, & S. Royer, *Chem Sus Chem*; 7 (2014) 631-637
- [74] C. J. Bradford and M. A. Vannice, *Appl. Catal. A* ; 142(1996) 73-96
- [75] R. Rosei, F. Ciccacci, R. Memeo, C. Mariani, L.S.Caputi, *J. Catal.* ;83 (1983) 19-24
- [76] G. Sierra Gallego, F. Mondragon, J. Barrault, J.M. Tatibouet, C. Batiot-Dupeyrat, *Appl Catal. A : Gen* ; 311 (2006) 164-171

Résumé

L'objectif de ce travail de mémoire est la synthèse des catalyseurs d'une structure pérovskite massique LaNiO_3 et supportés sur l'alumine $\text{XLaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 10, 20$ et 30) et l'étude de leur activité en reformage à sec du méthane. La première partie a porté sur leur synthèse et leurs caractérisations avant la réaction. Les catalyseurs ont été préparés par la méthode d'auto-combustion, calcinés à 700°C . Les analyses DRX ont montré la présence de la structure pérovskite LaNiO_3 pour tous les catalyseurs synthétisés, une phase secondaire attribuée à l'oxyde simple NiO et la phase cristalline caractéristique du support Al_2O_3 . Les observations MEB ont montré une dispersion homogène de ces solides. Les profils de réduction en température programmée (TPR) ont mis en évidence deux pics de réduction de la pérovskite massique LaNiO_3 et la décomposition de la pérovskite en Ni° et La_2O_3 . Les meilleures performances catalytiques ont été obtenues pour le catalyseur $20\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ en reformage à sec du méthane ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) à 700°C .

Mots clés : Catalyseurs, pérovskite, auto-combustion, méthane, reformage.

Abstract

The objective of this work is the synthesis of LaNiO_3 perovskite based catalysts bulk and supported on alumina $\text{XLaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($X = 10, 20$ et 30) and their performance in dry reforming of methane. The first study has focused on their preparation and their characterization before the reaction. These catalysts were prepared by auto-combustion method and calcined at 700°C . The XRD analyses show the presence of the perovskite structure LaNiO_3 for all the catalysts, a secondary phase was attributed to the NiO oxide and the crystalline phase of the support Al_2O_3 . The micrographs observed by SEM show that the powders are homogeneous. Two reduction peaks were confirmed by the (TPR) profile of the bulk LaNiO_3 catalyst and the decomposition of the perovskite to Ni° and La_2O_3 . The best performance catalytic in dry reforming of methane ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) at 700°C was obtained over $20\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

Keywords: Catalysts, perovskite, auto-combustion, methane, dry reforming.