

N° d'ordre :

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

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
Faculté des Sciences  
Département de Chimie



Domaine : SCIENCE DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

**MEMOIRE DE MASTER**

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

*Thème*

**Valorisation du CO<sub>2</sub> par reformage à sec du méthane et par hydrogénation sur des catalyseurs de type pérovskites**

Présenté par : **M<sup>lle</sup> LAMMARI** **THIZIRI MAYA**

Soutenu publiquement, le 23/06/2024, devant le Jury composé de :

<b>M<sup>me</sup> BOUZETINE</b>	<b>Hakima</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>PRESIDENT</b>
<b>M<sup>me</sup> SELLAM</b>	<b>Djamila</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>ENCADRANT</b>
<b>M<sup>me</sup> BENLOUNES</b>	<b>Ouarda</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>CO-ENCADRANT</b>
<b>M<sup>r</sup> CHEKNOUN</b>	<b>Salem</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>EXAMINATEUR</b>

2023/2024



## **Remerciements**

*Ce mémoire de master a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique (LCAGC), de l'université de Tizi Ouzou MOULOUD MAMMERRI, sous la direction de M<sup>me</sup> SELLAM Djamilia, Co-encadré par M<sup>me</sup> BENLOUNES Ouarda.*

*En premier lieu, je remercie chaleureusement M<sup>me</sup> SELLAM Djamilia, directrice de ce mémoire, pour son encadrement exceptionnel. Son expertise, sa patience et ses précieux conseils ont été des éléments clés dans la réussite de ce travail. Sa disponibilité et son soutien constant ont grandement facilité l'aboutissement de ce mémoire.*

*Je souhaite également exprimer toute ma reconnaissance à M<sup>me</sup> BENLOUNES Ouarda, Co-encadrante de ce mémoire. Ses observations pertinentes, ses suggestions judicieuses et son accompagnement attentif ont été d'une grande aide tout au long de ce projet.*

*Mes remerciements s'adressent également à M<sup>me</sup> BOUZETINE Hakima, MCA à l'UMMTO, pour l'honneur qu'elle m'a fait en présidant ce travail.*

*Je remercie M<sup>r</sup> CHEKNOUNE Salem MCA à l'UMMTO, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*Je remercie tout le personnel du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique, pour leur amitié, leur aide et leur soutien.*

*Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à ma famille, et en particulier à mes parents, pour leur amour, leur patience et leur soutien inconditionnel tout au long de mes études. Sans leur appui, ce projet n'aurait pas été possible.*

*Un grand merci à mes amis et en particulier LIZA, pour son soutien moral, son écoute et son encouragement.*

*Enfin, je remercie toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration de ce mémoire. Leur aide et leurs encouragements ont été indispensables à la réussite de ce travail*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce mémoire à mes chers parents qui ont été toujours à mes côtés et m'ont toujours soutenu tout au long de ces longues années d'études. En signe de reconnaissance, qu'ils trouvent ici, l'expression de ma profonde gratitude pour tout ce qu'ils ont consenti d'efforts et de moyens pour me voir réussir dans mes études.*

*A mes frères et ma sœur*

*A mes chers amis(e)*

*À vous tous, je vous dédie ce travail, et merci de me soutenir*

*Avec tout mon respect, **MAYA***



## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Principales sources de dioxyde de carbone.....	3
<b>Figure I.2</b> : Répartition des émissions mondiale de GES par gaz en 2019 selon le potentiel de réchauffement global à 100 ans.....	4
<b>Figure I.3</b> : Evolution de la concentration de CO <sub>2</sub> en ppm depuis 1958 du taux de CO <sub>2</sub> mesuré dans l'air à l'observatoire de Mauna Loa, dite courbe de Keeling.....	4
<b>Figure I.4</b> : Schéma des mécanismes proposés pour la réaction de méthanation du CO <sub>2</sub> .....	7
<b>Figure I.5</b> : Différentes représentations de la structure cristalline idéale d'un oxyde pérovskite ABO <sub>3</sub> [(a) : maille élémentaire cubique (b) : structure 3D de l'oxyde ABO <sub>3</sub> ].....	11
<b>Figure II.1</b> : Organigramme de préparation des catalyseurs par la méthode de microémulsion.....	17
<b>Figure II.2</b> : Organigramme de préparation des catalyseurs par la méthode de par Auto-combustion (AT).....	18
<b>Figure II.3</b> : Diffractogrammes des rayons X des différents catalyseurs.....	22
<b>Figure II.4</b> : Spectres IRTF des catalyseurs SrNiO <sub>3</sub> et SrNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> préparés par microémulsion.....	23
<b>Figure II.5</b> : Spectres IRTF des catalyseurs SrNiO <sub>3</sub> et SrNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> préparés par auto-combustion.....	24
<b>Figure II.6</b> : Courbe d'analyse thermique différentielle des catalyseurs préparés par l'auto-combustion.....	25
<b>Figure II.7</b> : Courbe d'analyse thermique différentielle des catalyseurs préparés par la microémulsion.....	26
<b>Figure III.1</b> : Montage du test catalytique.....	28
<b>Figure III.2</b> : Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction du temps lors de la réaction de reformage à sec du méthane.....	30
<b>Figure III.3</b> : Evolution du taux de conversion du méthane en fonction du temps lors de la réaction de reformage à sec du méthane.....	31

<b>Figure III.4</b> : Évolution des rendements en CO en fonction du temps des catalyseurs lors de la réaction de reformage à sec du méthane.....	32
<b>Figure III.5</b> : Évolution des rendements en H <sub>2</sub> en fonction du temps des catalyseurs lors de la réaction de reformage à sec du méthane.....	32
<b>Figure III.6</b> : Evolution du taux de conversion de CO <sub>2</sub> et les sélectivités en CH <sub>4</sub> et en CO en fonction du temps à 400°C du catalyseur SrNiO <sub>3</sub> /AT lors de la réaction du méthanation.....	35
<b>Figure III.7</b> : Evolution du taux de conversion de CO <sub>2</sub> et les sélectivités en CH <sub>4</sub> et en CO en fonction du temps à 450°C du catalyseur SrNiO <sub>3</sub> /AT lors de la réaction du méthanation.....	35

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Différents procédés de valorisation du méthane en Syngaz.....	8
<b>Tableau II.1</b> : Réactifs utilisés pour la synthèse des catalyseurs.....	17
<b>Tableau II.2</b> : Surfaces spécifiques des catalyseurs : SrNiO <sub>3</sub> (AT) et SrNiO <sub>3</sub> (ME).....	19
<b>Tableau II.3</b> : Pourcentages massiques des différents éléments constituant l'oxyde mixte et les tailles des particules de nos catalyseurs après calcination.....	20
<b>Tableau III.1</b> : Variation des performances catalytiques en fonction de la méthode de préparation des catalyseurs après 3 heures de test à 700°C.....	30

# Sommaire

---

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

I.1. Le dioxyde de carbone, un gaz à effet de serre .....	3
I.1.1. Les différentes sources d'émission de dioxyde de carbone.....	3
I.1.2. Réduction des émissions de CO <sub>2</sub> et sa valorisation .....	5
I.1.3. La méthanation du CO <sub>2</sub> .....	6
I.1.3.1. Catalyseurs utilisés dans la réaction de méthanation du CO <sub>2</sub> .....	6
I.1.3.2. Mécanismes de la réaction de méthanation .....	7
I.2. Le méthane .....	8
I.2.1. Valorisation du méthane.....	8
I.2.2. Reformage à sec du méthane .....	9
I.2.3. Catalyseurs utilisés pour la réaction du reformage à sec du méthane .....	10
I.2.3.1. Catalyseurs supportés.....	10
I.3. Les pérovskites .....	11
I.3.1. Structure.....	11
I.3.2. Domaine d'application des pérovskites.....	12
I.3.3. Catalyseurs de structure pérovskites.....	13
I.3.4. Méthodes de préparation des oxydes mixtes ABO <sub>3</sub> .....	15
I.3.4.1. Méthode par auto-combustion (explosion) .....	15
I.3.4.2. Méthode de la microémulsion .....	16

## **Chapitre II : Synthèse et caractérisation des catalyseurs**

II.1. Préparation des catalyseurs .....	17
II.1.1. Réactifs utilisés.....	17

## Sommaire

---

II.1.2. Synthèse des pérovskites $\text{SrNiO}_3$ et $\text{SrNi}_x\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $x=0.5$ ).....	17
a) Synthèse par la méthode de microémulsion (ME).....	17
b) Synthèse par la méthode d'auto-combustion (AT).....	19
II.2. Les techniques de caractérisation physicochimiques des pérovskites .....	20
II.2.1. Mesure de la surface spécifique BET ( Brunauer, Emmet et Teller).....	20
a) Principe.....	20
b) Résultat de la mesure BET.....	20
II.2.2. Analyse par fluorescence X (FX).....	21
a) Principe.....	21
b) Résultat de l'analyse.....	21
II.2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	22
a) Principe .....	22
b) Résultat de l'analyse .....	23
II.2.4. Analys par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	24
a) Principe .....	24
b) Résultat de l'analyse.....	24
II.2.5. Analyse thermique différentielle (ATD).....	25
a) Principe .....	26
b) Résultat de l'analyse .....	27

### Chapitre III : Réactivité des catalyseurs

III.1. Introduction.....	28
III.2. Description du montage.....	28
III.3. Conditions opératoires.....	28
III.4. Formules calculatoires.....	29
III.5. Résultats et discussion.....	30

## Sommaire

---

III.5.1. Reformage à sec du méthane.....	30
III.5.2. Méthanation catalytique du CO <sub>2</sub> sur SrNiO <sub>3</sub> (AT).....	35
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>36</b>
<b>Référence bibliographique</b>	



# **Introduction générale**

# Introduction générale

---

La crise climatique mondiale et l'épuisement des ressources fossiles posent des défis environnementaux et énergétiques majeurs à notre planète. Les combustibles fossiles, tels que le charbon, le pétrole et le gaz naturel, restent les principales sources d'énergie, mais leurs utilisations intensives possèdent des répercussions néfastes pour l'environnement, notamment le réchauffement climatique causé par les émissions de gaz à effet de serre (GES), principalement le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). Ce constat appelle à des solutions innovantes pour réduire ces émissions et valoriser le  $\text{CO}_2$  en produits utiles.

Parmi les méthodes de valorisation du  $\text{CO}_2$ , le reformage à sec du méthane et la méthanation qui se distinguent par leur potentiel à convertir ce gaz en produits chimiques de valeur ajoutée. Le reformage à sec utilise le  $\text{CO}_2$  et le méthane pour produire du gaz de synthèse, un mélange d'hydrogène  $\text{H}_2$  et de monoxyde de carbone  $\text{CO}$ , précieux pour la production de carburants et de produits oxygénés. La méthanation, quant à elle, transforme le  $\text{CO}_2$  en présence d'hydrogène en méthane. Ces deux réactions s'effectuent à des températures élevées et nécessitent l'utilisation des catalyseurs pour réduire ces dernières. Les catalyseurs à base de nickel sont largement utilisés en raison de leur efficacité et de leur faible coût. Cependant, ces catalyseurs souffrent de problème de désactivation, qui est dû au dépôt de carbone et au frittage des espèces actives, entraînant une perte d'activité.

Pour remédier à ces problèmes, les oxydes de type pérovskite  $\text{ABO}_3$  apparaissent comme des matériaux prometteurs. Grâce à leur structure cristalline bien définie et leurs propriétés physico-chimiques ajustables, ils offrent un grand potentiel d'utilisation pour améliorer les performances catalytiques. Plusieurs travaux ont rapporté que le nickel métallique est le site actif pour la réaction de reformage à sec du méthane, ces oxydes mixtes de type pérovskite permettent une bonne dispersion de la phase active au sein du catalyseur et donc, une bonne activité.

L'objectif de ce mémoire est de valoriser le  $\text{CO}_2$  via les réactions de reformage à sec du méthane et la méthanation sur des catalyseurs de type pérovskite. Pour ce faire, deux méthodes de préparation ont été choisies : la microémulsion et l'auto-combustion pour synthétiser une série de catalyseur à base de  $\text{SrNiO}_3$  et  $\text{SrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ .

# Introduction générale

---

Le manuscrit est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique englobant d'une part les connaissances relatives au dioxyde de carbone et le méthane, et d'autre part les catalyseurs utilisés, notamment ceux de type pérovskite.
- Le deuxième chapitre comporte la description des méthodes de préparation et les résultats de caractérisation des catalyseurs utilisés telles que la diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge (IR), la fluorescence X (FX), l'analyse ATD et BET.
- Le troisième chapitre est porté sur la description du montage expérimental utilisé pour la réalisation des deux réactions, suivie des résultats et discussions de la réactivité de nos catalyseurs dans les réactions de reformage et la méthanation.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale regroupant les principaux résultats obtenus.



# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique**

## I.1. Le dioxyde de carbone, un gaz à effet de serre

### I.1.1. Les différentes sources d'émission de dioxyde de carbone

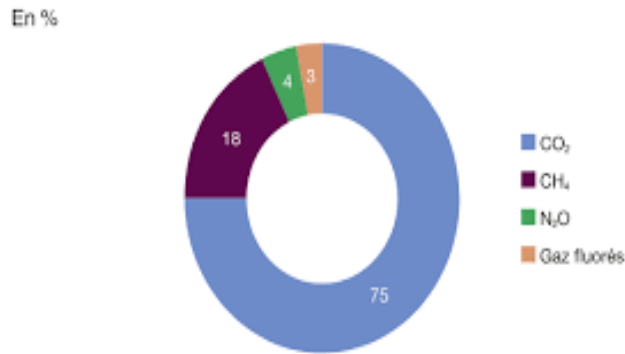
Les sources d'émissions de dioxyde de carbone sont à la fois naturelles et humaines. Les sources naturelles incluent la décomposition de la matière organique, le rejet océanique, volcanique et la respiration et les sources humaines telle que les activités industrielles (**Figure I.1**).



**Figure I.1 : Principales sources de dioxyde de carbone**

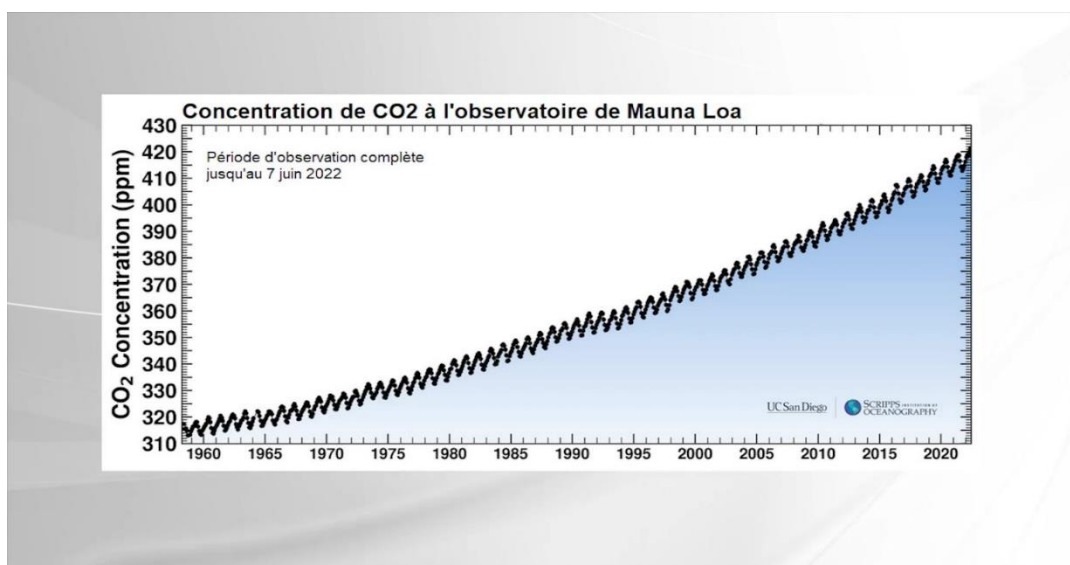
En raison des activités humaines, la concentration atmosphérique de dioxyde de carbone a considérablement augmenté depuis la révolution industrielle, atteignant de nos jours des niveaux dangereux. Les émissions de dioxyde de carbone d'origine humaine sont beaucoup plus faibles que les émissions d'origine naturelle, mais elles ont perturbé l'équilibre naturel existant depuis des milliers d'années avant l'influence de l'être humain. Il existe plusieurs gaz à effet de serre naturellement présents dans l'atmosphère mais dont la concentration varie du fait des activités humaines (**Figure I.2**). Leurs impacts sur le climat dépendent de leur capacité à absorber et émettre du rayonnement infrarouge, de leur concentration dans l'atmosphère et de leur durée de vie.

- ❖ Le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) constitue environ 75 % des émissions de gaz à effet de serre d'origine humaine. Celles-ci proviennent principalement de la combustion des énergies fossiles telles que le pétrole et le charbon, ainsi que de la biomasse.



**Figure I.2 : Répartition des émissions mondiale de GES par gaz en 2019 selon le potentiel de réchauffement global à 100 ans**

Le CO<sub>2</sub> contribue à environ 26% de l'effet de serre dans notre atmosphère. L'augmentation de sa concentration est en partie responsable du réchauffement climatique observé à l'échelle mondiale depuis les dernières décennies du XXe siècle (**figure I.3**). Si aucune mesure supplémentaire n'est prise, cette concentration continue d'augmenter dans l'atmosphère au fil des années, dépassant le seuil de 450 ppm bien avant l'horizon 2100 [1]. Les émissions de CO<sub>2</sub> sont liées à la situation énergétique, économique et géopolitique d'un pays ou d'une région. Les 10 pays les plus émetteurs du CO<sub>2</sub> sont les suivants : Chine, Etats-Unis, Inde, Russie, Japon, Allemagne, Corée, Iran, Canada et Arabie Saoudite.



**Figure I.3: Evolution de la concentration de CO<sub>2</sub> en ppm depuis 1958 du taux de CO<sub>2</sub> mesuré dans l'air à l'observatoire de Mauna Loa, dite courbe de Keeling**

### I.1.2. Réduction des émissions de CO<sub>2</sub> et sa valorisation

Pour faire face au réchauffement climatique, plusieurs solutions ont été proposées, d'une part, la réduction des émissions de gaz à effet de serre qui sont une des causes majeures de déséquilibre climatique. Le premier accord significatif est le protocole de Kyoto signé par 83 pays. Signé en 1997, il n'est entré en vigueur qu'en 2005, et a pour objectif de réduire de 5 % des émissions de gaz à effet de serre [2]. Le deuxième accord majeur sur le climat est l'accord de Paris signé par 194 pays en 2016 lors de la COP21, il prévoit de limiter le réchauffement climatique à 2°C et de désinvestir les énergies fossiles afin d'atteindre "zéro émission nette" [3]. Et d'autre part, la valorisation de CO<sub>2</sub> par différents procédés tels que, valorisation sans transformation, valorisation chimique, valorisation biologique et valorisation catalytique. Cette dernière approche vise à convertir le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) en produits chimiques de haute valeur, en utilisant des catalyseurs adéquats. Il existe plusieurs voies de valorisation catalytique du CO<sub>2</sub>, chacune ayant ses propres avantages et applications à savoir :

- **Conversion en carburants** : Le CO<sub>2</sub> peut être converti en carburants tels que le méthane ou carburants synthétiques par utilisation de procédé tel que la synthèse de Fischer-Tropsch [4].
- **Production de produits chimiques** : Le CO<sub>2</sub> peut être utilisé pour synthétiser divers produits chimiques de valeur, comme les carbonates, les acides carboxyliques, les alcools et les cétones.
- **Valorisation dans l'industrie agroalimentaire** : Le CO<sub>2</sub> peut également être utilisé dans des applications agricoles, telles que la production de serres et la stimulation de la croissance des plantes.

### I.1.3. La méthanation du CO<sub>2</sub>

En 1902, c'est Paul Sabatier qui a développé le premier procédé de méthanation du CO<sub>2</sub> [5]. Ce processus consiste à réduire le CO<sub>2</sub> en méthane en présence de l'hydrogène comme réactif, cette réaction nécessite l'utilisation d'un catalyseur pour obtenir de bonne conversion en CO<sub>2</sub> et une meilleure sélectivité en CH<sub>4</sub>. Généralement, les catalyseurs à base de nickel sont les plus utilisés en raison de leur activité, stabilité et de leur faible coût. Cependant, l'inconvénient de ces catalyseurs, notamment ceux à base de nickel supportés sur l'alumine est leur désactivation rapide à cause du frittage des particules de nickel ou du dépôt de coke durant la réaction, qui est exothermique. Par conséquent, le développement des

catalyseurs à base de nickel ou de cobalt dotés de propriétés spécifiques adaptées à ces conditions est crucial pour favoriser la formation du méthane.

À l'échelle industrielle, la réaction de méthanation de CO est bien implantée contrairement à la réaction de méthanation de CO<sub>2</sub>. Elle est exploitée pour la purification des gaz, en particulier dans les usines synthétisant de l'ammoniac ou de l'hydrogène, car le monoxyde de carbone est un poison pour les catalyseurs de ces procédés. Cette réaction a été largement étudiée, en utilisant divers métaux, en particulier, le ruthénium et le nickel [6,7]. Elle n'est cependant pas très sélective en méthane et forme également des hydrocarbures plus longs, saturés et insaturés.

### **I.1.3.1. Catalyseurs utilisés dans la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub>**

La recherche et l'application de divers métaux dans les réactions d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> mettent en évidence le compromis entre la performance catalytique et la faisabilité économique. Les métaux précieux tels que Pt [8], Au [9], Ru [10] et Pd [11] sont utilisés en raison de leur haute activité mais sont coûteux. En revanche, des métaux plus abordables comme Cu [12], Ni [13] et Co [14] offrent un équilibre entre coût et performance, les catalyseurs à base de Ni [15] étant largement utilisés en raison de leur efficacité catalytique acceptable et de leur prix inférieur. Cependant, les catalyseurs au nickel rencontrent des défis tels que l'agglomération, le frittage et l'accumulation de coke. L'efficacité de ces catalyseurs est fortement influencée par des facteurs tels que le type de support, la méthode de préparation, la taille des particules, la charge et l'ajout du promoteur. Les supports jouent un rôle crucial dans la détermination de l'activité catalytique en raison de leurs effets sur la dispersion du métal, la structure cristalline et la formation de phases.

### **I.1.3.2. Mécanismes de la réaction de méthanation**

La réaction de méthanation de CO<sub>2</sub> est exothermique mais nécessite de l'énergie afin d'activer le CO<sub>2</sub>, qui est une molécule très stable. Généralement, la conversion de CO<sub>2</sub> augmente avec la température de réaction. Malgré son exothermicité, cette réaction s'effectue dans un intervalle de température allant de 100 à 500 °C [16].

Le mécanisme de la réaction de méthanation est compliqué, il varie en fonction des catalyseurs utilisés et des conditions de la réaction. Deux principaux mécanismes sont proposés (**Figure I.4**). Le premier suggère que la réaction passe par la formation de monoxyde de carbone (CO) en tant qu'intermédiaire avant d'aboutir à la méthanation. Le deuxième propose une conversion directe du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) en méthane, sans

passer par la formation de CO. Dans les deux cas, la dissociation de l'hydrogène se produit à la surface de la phase active.

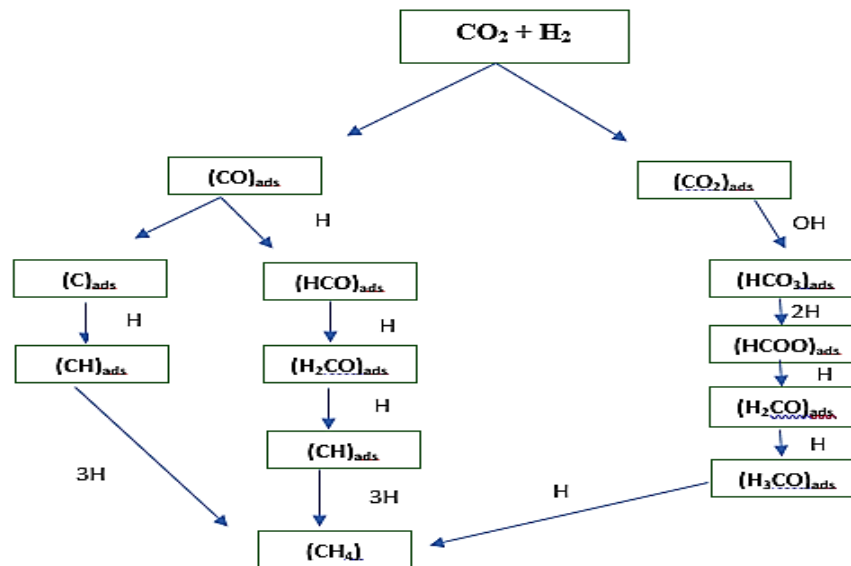


Figure I.4 : Schéma des mécanismes proposés pour la réaction de méthanation du  $\text{CO}_2$

## I.2. Le méthane

Le gaz naturel est la source d'énergie la plus utilisée après le pétrole [17], il est l'un des meilleurs compromis énergétiques au regard du développement durable par rapport aux autres sources d'énergie non renouvelable, il est plus utilisé dans l'industrie notamment, pour la fabrication des carburants et la production électrique et dans les outils domestiques pour son pouvoir calorifique.

Le gaz naturel est composé principalement du méthane mais aussi du dioxyde de carbone et une faible proportion d'hydrocarbures, d'hydrogène sulfuré et d'azote.

Le méthane est un composé inodore, incolore, comme il possède une température de combustion élevée et un intervalle restreint d'inflammabilité, ce qui en fait un combustible fossile.

### I.2.1. 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 [18].

Aujourd'hui la seule voie économiquement intéressante pour la valorisation du méthane est la production du gaz de synthèse ( $H_2 + CO$ ). Ce dernier peut se former selon les différents procédés décrits dans le **tableau I.1**. Le gaz de synthèse est un intermédiaire utilisé dans plusieurs applications de l'industrie chimique tels que : la synthèse de méthanol et l'ammoniac, les fibres textiles, l'acide acétique et ces dérivés (acétates de vinyle, de cellulose...) et du carburant liquide (synthèse Fischer Tropsch) ...etc. En plus il est considéré comme l'une des énergies nouvelles et renouvelables en termes de développement des piles à combustibles et des centrales électriques.

**Tableau I.1 : Différents procédés de valorisation du méthane en Syngaz**

Procédé	Réaction	$\Delta H_{25^\circ C} (kJ/mol)$	Application industrielle
Vaporeformage	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	206	Production de gaz de synthèse
Reformage à sec	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	247	Production de gaz de synthèse
Oxydation partielle	$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$	-38	Production de gaz de synthèse

### I.2.2. Reformage à sec du méthane

Durant ces dernières années, une grande attention est accordée pour le reformage à sec du méthane par le dioxyde de carbone.



Cette réaction (1) trouve son intérêt écologique, car elle permet la consommation de deux gaz à effet de serre  $CH_4$  et en particulier le  $CO_2$ . Au niveau industriel, elle trouve son intérêt grâce à son faible rapport  $H_2 / CO$  proche de 1, utilisable dans plusieurs procédés tels que, l'hydroformylation, les réactions de carbonylation ou de Fischer Tropsch [19,20]. Néanmoins, la réaction est endothermique, 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  $\Delta G^{\circ}_{900^{\circ}\text{C}} = -27 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ). Afin de réduire les températures de travail, l'utilisation de catalyseur est nécessaire. Cependant, le problème majeur des catalyseurs est leur désactivation à cause de frittage de la phase active et formation de carbone causés par ces hautes températures.

Dans la réaction de reformage au  $\text{CO}_2$ , 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 (4) peut avoir lieu, ce qui se traduit par une conversion de  $\text{CO}_2$  supérieure à celle de  $\text{CH}_4$  et un rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  inférieur à 1. La réaction inverse de gaz à l'eau se produit à des températures inférieures à  $800^{\circ}\text{C}$ .



La plupart des études réalisées sur ce procédé sont focalisées sur le développement d'un catalyseur actif, sélectif, stable et résistant à la formation du coke.

### I.2.3. Catalyseurs utilisés pour la réaction de reformage à sec du méthane

#### I.2.3.1. Catalyseurs supportés

Les catalyseurs utilisés en reformage à sec du méthane sont à base des éléments du groupe VIII B (Rh, Pt, Ni, Co, Fe, Ir...). Ces métaux sont connus comme étant plus au moins actifs et sélectifs vis-à-vis de la réaction [21]. Parmi les catalyseurs à base de ces éléments ceux à base de Rh et Ru sont les plus actifs et les plus stables [22]. Bien que les métaux nobles présentent une meilleure activité pour la réaction et une meilleure résistance à la formation de coke, l'utilisation de ces métaux reste limitée à cause de leur coût élevé.

Le catalyseur à base du nickel reste le plus répandu pour la réaction de reformage du méthane à cause de son activité comparable à celle des métaux nobles, sa disponibilité et son faible coût [23]. Toutefois, le problème majeur de ces catalyseurs est leur désactivation à cause de dépôt de coke et le frittage des particules métalliques. Les catalyseurs supportés métal/support sont des catalyseurs conventionnels très utilisés pour la réaction du reformage du méthane. Les propriétés du support sont fortement liées à sa surface spécifique et ses propriétés acido-basiques, ces caractéristiques sont spécifiques à chaque support, et

influencent les performances catalytiques du catalyseur. Le support facilite la formation de fines particules métalliques, permet une meilleure dispersion de la phase active et de ce fait offre une grande surface catalytique. La réaction du reformage sec du méthane, implique l'adsorption et la dissociation de  $\text{CO}_2$  à la surface du catalyseur, cette adsorption dissociative est favorisée sur des sites basiques, vu l'acidité de  $\text{CO}_2$  [24, 25, 26]. Les catalyseurs à base de Ni supporté sur des oxydes basiques comme  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$  ont été largement étudiés et il a été constaté que ces derniers engendrent des catalyseurs stables [27].

Il a été montré que le catalyseur à base de nickel supporté sur l'alumine ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est l'un des catalyseurs les plus utilisés pour le reformage à sec du méthane. Il présente une activité catalytique élevée, une bonne stabilité thermique et une sélectivité modérée pour la production de l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) et de monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ) [28]. Le catalyseur à base de nickel supporté sur la silice ( $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ ) est également actif pour le reformage à sec du méthane, il est souvent utilisé comme alternative au catalyseur  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et peut présenter une meilleure stabilité à haute température [29].

Hou et al [30] ont rapporté que Ni et Co supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  présentaient une activité initiale plus élevée que quelques catalyseurs à base de métaux nobles, mais l'activité diminue très rapidement en raison du dépôt de carbone. Ces auteurs ont également étudié l'effet de l'ajout de Ru au catalyseur Ni et ont constaté l'augmentation de l'activité et la réduction de dépôt de carbone. Ils ont interprété ce résultat par l'effet synergique entre Ru et Ni.

L'influence des métaux alcalino-terreux (Mg, Ca and Sr) comme promoteur sur  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$  a été examiné par Sutthiumporn et al [31], ils ont enregistré une réduction importante dans la formation de carbone.

Bien que, les catalyseurs conventionnels supportés présentent une activité catalytique élevée, la désactivation rapide, due au dépôt de carbone sur le catalyseur, et le frittage des particules métalliques restent des obstacles encore à surmonter.

### **I.3. Les pérovskites**

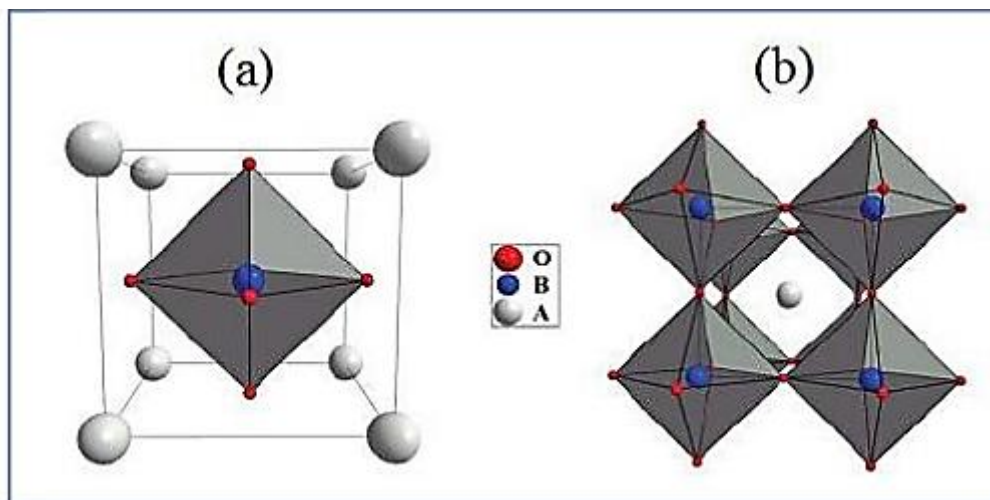
#### **I.3.1. Structure**

Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral  $\text{CaTiO}_3$  qui présente une structure cristalline analogue. La composition chimique d'un oxyde à structure pérovskite  $\text{ABX}_3$  est le plus souvent constitué d'un cation alcalino-terreux ou terre rare (A), un cation de métal de transition (B) et des anions oxydes. Les pérovskites sont largement étudiées vu qu'elles possèdent une large gamme de

compositions et des propriétés remarquables telles que : la stabilité thermique. Cette propriété rend les structures pérovskites très attractives et prometteuses pour différents domaines d'applications notamment la photo-catalyse, et les piles à combustible. Les pérovskites à structure définie sont classées en deux catégories :

- **Les pérovskites simples** : les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  ...
- **Les pérovskites complexes** : les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme  $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.4}\text{Nb}_{0.6})\text{O}_3$  ;  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$  .....

La pérovskite simple  $\text{ABO}_3$  comporte un cation A ayant un rayon atomique le plus élevé et un nombre de coordination égal à 12 et un cation B ayant un faible rayon atomique, la charge électronique est égale à 6. La structure cristalline idéale est cubique simple, le cation A occupe les sommets du cube et le cation B occupe le centre du cube et les anions  $\text{O}^{2-}$  sont situés aux centre des faces.



**Figure I.5: Différentes représentations de la structure cristalline idéale d'un oxyde pérovskite  $\text{ABO}_3$  [(a) : maille élémentaire cubique (b) : structure 3D de l'oxyde  $\text{ABO}_3$ ].**

### I.3.2. Domaines d'applications des pérovskites

Au cours de ces dernières années les pérovskites ont été largement étudiées, à la vue de leurs propriétés intrinsèques. Ces structures ont trouvé de multiples applications

industrielles, leurs propriétés catalytiques permettent également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène [32].

Le principal domaine d'application des pérovskites réside dans l'optimisation des cellules photovoltaïques. En 2016, les records de rendement ont atteint 22% pour les cellules de laboratoire, se rapprochant ainsi des records obtenus en laboratoire pour le silicium, qui atteignent 22,6% [33]. Bien que les performances spectaculaires ne soient pas caractéristiques des pérovskites, cela était déjà connu grâce à des recherches antérieures menées par l'université de Stanford. Ces études ont démontré que l'empilement d'une cellule en silicium avec une cellule en pérovskite conduisait à un meilleur rendement que celui obtenu avec les deux cellules séparées.

Cette amélioration découle de la complémentarité des spectres d'absorption des deux matériaux : le silicium capte les photons du visible et de l'infrarouge, tandis que la pérovskite absorbe uniquement ceux du visible, mais dans la partie haute énergie. Alors que la cellule en silicium présentait un rendement de 11,4% et celle en pérovskite de 12,7%, leur combinaison permet d'atteindre un rendement global de 17%. Cette augmentation rapide en efficacité positionne la pérovskite comme un matériau prometteur et attractif, d'autant plus que sa fabrication est environ cinq fois moins coûteuse que celle des cellules en silicium [34].

Les pérovskites ont déjà montré de grandes aptitudes pour les réactions d'oxydation, notamment les réactions d'oxydation des hydrocarbures comme le méthane, ou bien le reformage à sec du méthane, mais aussi pour l'élimination des polluants des gaz d'échappement automobile. Ces structures sont donc d'excellents catalyseurs pour les réactions d'intérêt environnemental comme les éliminations de CO et NOx ainsi que dans l'oxydation des composés organiques volatils (COV) [35]. Du fait de leurs propriétés en dépollution, certaines formulations ont été proposées comme remplaçant des catalyseurs à base de métaux nobles supportés.

Les oxydes pérovskites peuvent être également utilisées comme : couches minces, application au laser, détection électrochimique des alcools, mémoire non volatiles (pour les systèmes informatiques), actionneurs, transducteur, revêtement des barrières thermique et piles à combustible.

L'activité de ces oxydes comme matériaux catalytique semble être de loin meilleure que celle des autres matériaux. Les pérovskites à base de nickel sont utilisées comme catalyseurs dans la production de gaz de synthèse via le reformage à vapeur du méthane, elles

sont également employées aussi pour traiter et éliminer l'acidité présente dans le diesel stocké pendant de longues périodes.

### I.3.3. Catalyseurs de structure pérovskite :

Les pérovskites, comme déjà discuté précédemment, sont des structures thermiquement stables avec un réseau cristallin ordonné et des propriétés intéressantes à l'état solide. Cela les rend intéressants pour les applications catalytiques dans les réactions impliquant des températures élevées comme le reformage du méthane. Ces dernières années, l'utilisation des catalyseurs à base de pérovskite dans cette réaction s'est développée rapidement et plusieurs articles sur ce sujet ont été publiés. Ces pérovskites sont non seulement stables, mais les propriétés réductrices du cation B permettent d'obtenir, après réduction, des particules métalliques bien dispersées et thermiquement stables [36]. Les pérovskites à base de nickel,  $\text{LaNiO}_3$  en particulier, ont été largement étudiées comme catalyseurs pour le reformage au cours de la dernière décennie. Le catalyseur  $\text{LaNiO}_3$  préparé par la méthode d'auto-combustion a montré une stabilité élevée et des conversions de 90 % de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  pendant 100 heures à  $700^\circ\text{C}$  [37].

Les substitutions partielles du site A par un autre cation peuvent modifier l'état d'oxydation du cation B (le métal actif) et augmenter les défauts structurels tels que les lacunes cationiques/anioniques. Les effets synergiques produits par l'effet bi fonctionnel de la substitution du site B peuvent améliorer la stabilité structurelle et l'activité catalytique des pérovskites.

Selon l'étude de Lima et al [38], l'oxyde  $\text{LaNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  est le catalyseur le plus actif et le plus stable parmi les catalyseurs  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  substitués, ce qui suggère que de faibles quantités de Fe sont suffisantes pour améliorer la stabilité du catalyseur.

Valedrama et al [39] ont rapporté que la substitution partielle du Ni par le Co dans les catalyseurs pérovskites  $\text{LaNiO}_3$  entraîne une activité et une stabilité accrues. Ces performances catalytiques ont été attribuées à l'effet synergique stabilisant les particules métalliques  $\text{Ni}^0\text{-Co}^0$  (formées lors de la réduction) qui inhibe le dépôt de coke.

Dans une étude comparative de la substitution par les alcalino-terreux rapportée par Khalesi et coll. [40], Sr s'est révélé être le meilleur promoteur que Ca dans les pérovskites  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_3$ . Le catalyseur  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_{2.6}$  a montré de meilleurs résultats pour le reformage à sec du méthane en termes de conversion de  $\text{CH}_4$ , de rendement en  $\text{H}_2$  et de sélectivité et a également produit un rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  d'environ 1. Cependant, des quantités plus

faibles de coke ont été observées dans le catalyseur substitué par Ca que par Sr dans l'intervalle de température de 650 à 800° C. Des résultats identiques sur l'effet catalytique de la substitution du cation A par des métaux alcalino-terreux (Ca, Sr et Ba) dans les oxydes de pérovskite  $AZrRuO_3$  ont été rapportés par Ruocco et al [41]. L'ordre de conversion et de stabilité du  $CH_4$  était établi comme suit :  $SrZrRuO_3 > BaZrRuO_3 > CaZrRuO_3$ . La stabilité de  $SrZrRuO_3$  a été attribuée à la phase intermédiaire  $SrCO_3$  observée.

Dama et coll. [42] ont réalisé la réaction de reformage 800° C sur  $MZr_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$  (M = Ca, Sr, Ba) préparés par la méthode citrate, ils ont rapporté que le catalyseur Ca est très actif et stable pendant 500heures et suggéré que ce catalyseur avait un potentiel commercial. La stabilité du catalyseur est attribuée à la propriété redox du support facilitant l'élimination du carbone.

Une autre étude a été menée par Naushad Ahmad et al [43] sur les catalyseurs  $CeNiO_3$  et  $SrNiO_3$  dans la réaction de reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse. Ils ont montré que  $CeNiO_3$  présente une surface spécifique ( $20.7m^2/g$ ), un volume de pores, un nombre d'espèces réductibles et une dispersion de nickel plus élevés par rapport à  $SrNiO_3$  ( $12.2m^2/g$ ). Les résultats de l'activité catalytique ont montré des conversions en  $CH_4$  (54,3 %) et en  $CO_2$  (64,8 %) plus élevées pour  $CeNiO_3$  par rapport à 22 % (conversion en  $CH_4$ ) et 34,7 % (conversion en  $CO_2$ ) pour  $SrNiO_3$ . La diminution de l'activité catalytique après remplacement du cérium par le strontium est attribuée à une diminution de la surface spécifique et du volume poreux, et des sites actifs de nickel recouverts des carbonates de strontium.

### **I.3.4. Méthodes de préparation des oxydes mixtes $ABO_3$**

De nombreux travaux de recherche se sont penchés sur l'étude des diverses méthodes de préparation. Le choix d'une méthode de préparation appropriée est crucial pour obtenir un système catalytique présentant les caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation choisie, il est possible d'améliorer la dispersion de la phase métallique, d'obtenir des catalyseurs présentant différentes morphologies ainsi que des compositions de phases variables. Ces facteurs ont une influence significative sur l'activité et la stabilité catalytique.

Deux grandes approches sont généralement distinguées dans la synthèse des matériaux : la méthode solide ou céramique et les méthodes de chimie douce. Dans ce présent

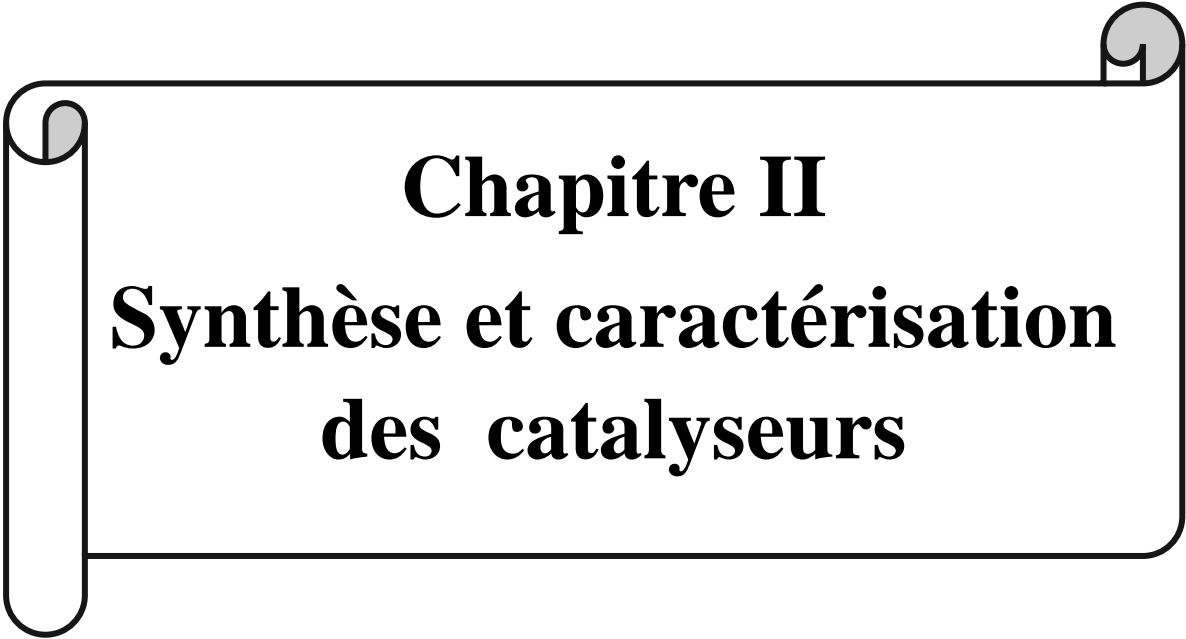
travail nous nous sommes intéressés à deux méthodes de préparation de chimie douce ci-dessous.

#### **I.3.4.1. Méthode par Auto-combustion (Explosion)**

Cette méthode est plus récente, elle est également appelée 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 [44]. La méthode d'auto-combustion présente de nombreux avantages, notamment une faible température de traitement, une haute pureté des produits finaux, une reproductibilité élevée, une bonne homogénéité et une facilité d'adaptation pour la production à grande échelle [45]. Cependant, la méthode peut également présenter des inconvénients tels que la difficulté de contrôler la morphologie et la taille des particules.

#### **I.3.4.2. Méthode de la microémulsion**

Il s'agit d'un système composé d'eau, d'huile et d'un agent tensioactif. Ce type de mélange est une solution thermodynamiquement stable et optiquement isotrope. La microémulsion ressemble à une solution homogène à l'échelle macroscopique, mais elle est hétérogène à l'échelle moléculaire. Grâce à ce procédé, il est possible d'obtenir des nanoparticules métalliques entre 5 et 50 nm de diamètre [46,47] et des structures bimétalliques bien dispersées, avec une composition bien définie.



**Chapitre II**  
**Synthèse et caractérisation**  
**des catalyseurs**

Dans ce chapitre, nous abordons en deux parties principales les méthodes de préparation et les techniques de caractérisation des catalyseurs. Dans la première partie, nous présentons deux méthodes de préparation : la méthode d'auto-combustion, qui nous permet d'obtenir des oxydes mixtes de type pérovskite à des températures relativement faibles, et la méthode de microémulsion, qui est peu utilisée pour la synthèse des pérovskites, elle nous permet d'obtenir des nanoparticules bien dispersées et des systèmes bimétalliques à composition précise. Dans la seconde partie, nous détaillons les techniques de caractérisation de nos catalyseurs : La diffraction des rayons-X (DRX), l'infrarouge (IR), la BET et l'analyse élémentaire Fluorescence X (FX).

## II.1. Préparation des catalyseurs

### II.1.1. Réactifs utilisés

**Tableau II.1: Réactifs utilisés pour la synthèse des catalyseurs**

Produits	Formule chimique	Fournisseur	Pureté(%)
Nitrates de nickel	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Merck	99
Nitrates de strontium	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	FlukaChemika	99
Nitrates de cobalt II	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	98
Hydroxyde d'ammonium	NH <sub>4</sub> OH	Panreac	30
Butan-1-ol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	Riedel-Haën	98
Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	RECTAPUR	99,8
Tween 80	C <sub>64</sub> H <sub>124</sub> O <sub>26</sub>	SIGMA	99
Glycine	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	99
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Biochem	95

### II.1.2. Synthèse des pérovskites SrNiO<sub>3</sub> et SrNi<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0.5)

#### a. Synthèse par la méthode de microémulsion

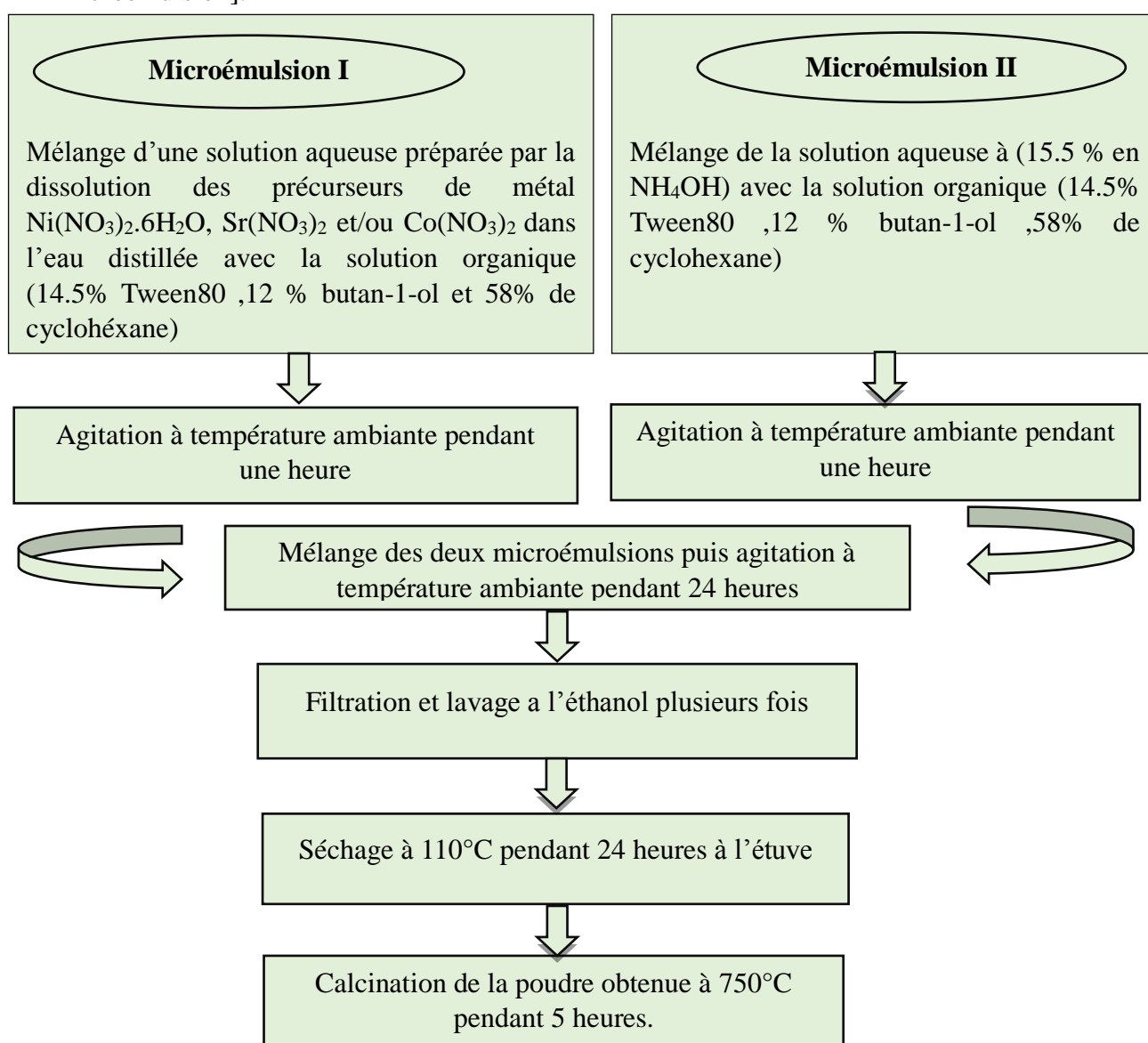
Sur la **Figure II.1** sont représentées les étapes de préparation des catalyseurs via la méthode de la microémulsion inverse selon le protocole décrit dans la littérature [48].

La première phase implique la création de deux microémulsions distinctes :

- ❖ Une microémulsion **I** obtenue en mélangeant 15% de la phase aqueuse, des précurseurs métalliques avec la phase organique qui est composée de (14,5% Tween80, 12,5% butan-1-ol et 58% cyclohexane).

- ❖ Une autre microémulsion contenant l'agent précipitant, élaborée en mélangeant (15% de la solution aqueuse d'ammoniaque avec la phase organique (Tween80, butan-1-ol, cyclohexane).

Une heure plus tard, après agitation des deux microémulsions, la microémulsion avec l'agent précipitant est intégrée à la première. Le mélange résultant est ensuite maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24 heures avant d'être filtrée et lavée plusieurs fois à l'éthanol afin d'éliminer le surplus de surfactant. Le solide obtenu est séché à l'étuve à 110°C pendant 24 heures puis calciné dans un four à moufle à 750°C pendant 5 heures. La nomination des catalyseurs est ainsi : SrNiO<sub>3</sub> (ME), SrNiCoO<sub>3</sub>(ME) [ME : microémulsion].

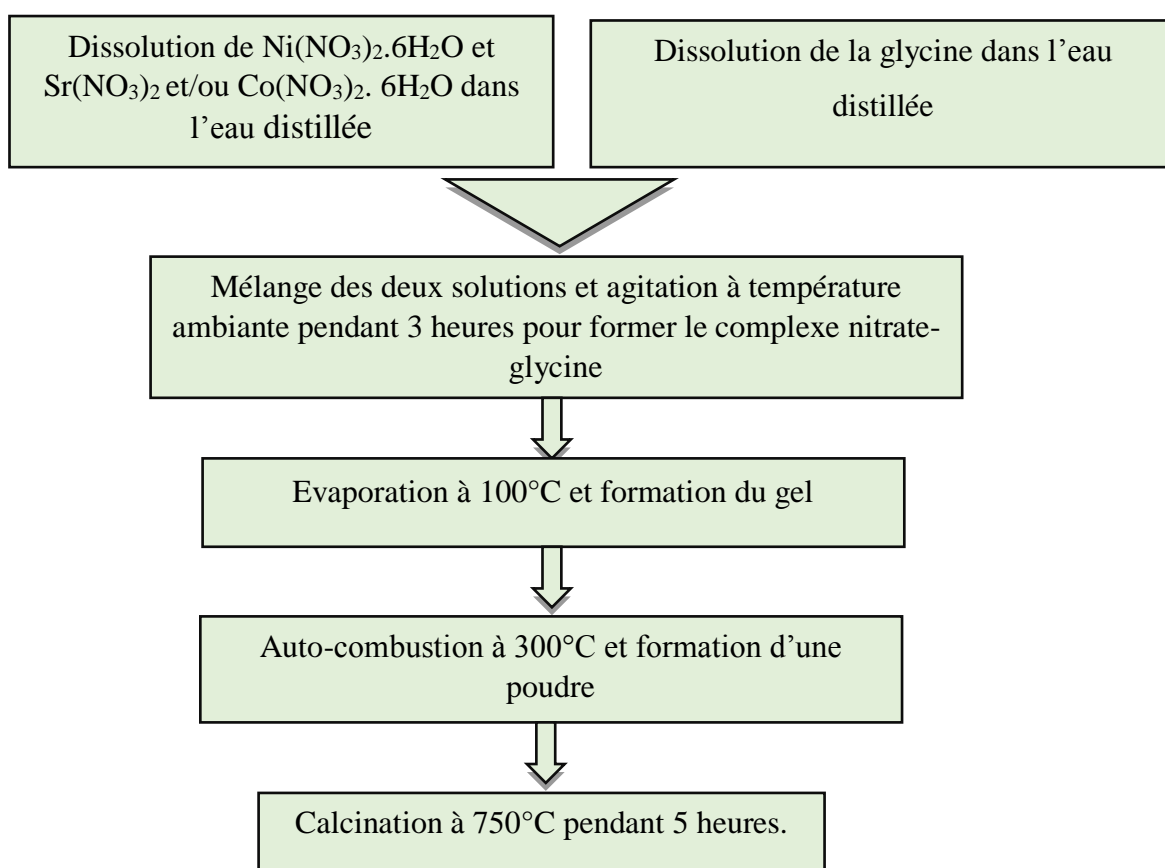


**Figure. II.1: Organigramme de préparation des catalyseurs par la méthode de microémulsion(ME).**

### b. Synthèse par la méthode d'auto-combustion (AT)

Les oxydes mixtes  $\text{SrNiO}_3$  et  $\text{SrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  ont été préparés par auto-combustion selon un protocole bien décrit dans la littérature [43, 44, 49] et représenté sur l'organigramme de la **figure II.2**. Les précurseurs nitrates de strontium ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ), de nickel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), et de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) sont dissous dans de l'eau distillée. Après dissolution des sels nitrates, on ajoute de la glycine comme agent de complexation, la solution est agitée à température ambiante. Après environ trois heures, la température est augmentée à  $100^\circ\text{C}$  pour l'évaporation de l'eau et formation d'un gel. Ce gel est ensuite brûlé à  $300^\circ\text{C}$ , produisant une poudre qui est ensuite calcinée à  $750^\circ\text{C}$  pendant 5 heures.

La nomination des catalyseurs  $\text{SrNiO}_3(\text{AT})$ ,  $\text{SrNiCoO}_3(\text{AT})$  [AT : auto-combustion]



**Figure II.2 : Organigramme de préparation des catalyseurs par la méthode d'auto-combustion (AT).**

### II.2. Les techniques de caractérisation physicochimique des pérovskites

Afin de comprendre les performances catalytiques, l'activité et la nature des sites actifs, la caractérisation des solides est indispensable. Pour l'analyse de nos catalyseurs, plusieurs techniques ont été utilisées : la mesure de la surface spécifique par la méthode BET

(Brunnauer-Emmet-Teller), l'analyse par fluorescence X (FX), la diffraction des rayons X (DRX), spectrométrie infrarouge (IR) et l'analyse thermique différentielle (ATD).

### II.2.1. Mesure de la surface spécifique BET (Brunauer, Emmet et Teller)

#### a) Principe

La mesure de la surface spécifique de même que le diamètre pores et le volume poreux est basée sur l'adsorption et la désorption de l'azote liquide à la surface et dans les pores de l'oxyde à basse température (77 K). Avant d'effectuer l'analyse, l'étape de dégazage à une température donnée (250°C) est indispensable. Ce phénomène est appelé physisorption et régi par la relation de BET (Brunauer, Emmet et Teller) :

$$\frac{P/P^0}{V(1-P/P^0)} = \frac{1}{VmC} + \frac{(C-1)P}{VmCP^0} \quad (\text{Eq 1})$$

Avec :

- ❖ P est la pression partielle de l'azote
- ❖ P<sup>0</sup> est la pression de saturation à la température expérimentale
- ❖ V est le volume de N<sub>2</sub> adsorbé (cm<sup>3</sup> /g)
- ❖ V<sub>m</sub> est le volume de N<sub>2</sub> adsorbé correspondant à une monocouche (cm<sup>3</sup> /g)
- ❖ C est une constante

#### b) Résultats et discussions de la mesure BET

Les surfaces spécifiques calculées par la méthode BET sont données dans le tableau ci-dessous.

**Tableau II.2 : Surfaces spécifiques des catalyseurs : SrNiO<sub>3</sub> (AT) et SrNiO<sub>3</sub> (ME).**

	SrNiO <sub>3</sub> (AT)	SrNiCoO <sub>3</sub> (AT)	SrNiO <sub>3</sub> (ME)	SrNiCoO <sub>3</sub> (ME)
<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	22	6.80	10.5	6.40

D'après les résultats, nous avons enregistré une surface spécifique de 22m<sup>2</sup>/g pour le catalyseur SrNiO<sub>3</sub>(AT), ce résultat est en accord avec ceux obtenus sur les pérovskites préparées par la méthode d'auto-combustion [50]. Par contre, le catalyseur SrNiO<sub>3</sub> (ME) préparé par la méthode de microémulsion a enregistré une surface spécifique relativement

plus faible ( $10.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Cette valeur est conforme à la littérature [51]. On note bien que la surface spécifique dépend de la méthode de synthèse.

## II.2.2. Analyse par fluorescence X (FX)

### a) Principe

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse qualitative et quantitative qui permet de déterminer et de quantifier la composition élémentaire des constituants d'un échantillon, exprimée en pourcentage massique de chaque élément. Lorsqu'on bombarde la matière avec des rayons X, elle réémet de l'énergie sous forme de fluorescence X ou d'émission secondaire. Le spectre émis est caractéristique de la composition élémentaire de la matière, et son analyse permet de déterminer les concentrations massiques des éléments. Cette méthode spectroscopique est non destructive et permet de caractériser une grande variété d'échantillons, tels que les minéraux, métaux, huiles, eaux, ciments, polymères, et verres.

### b) Résultats et discussions de l'analyse FX

**Tableau II.3: Pourcentages massiques des différents éléments constituant l'oxyde mixte et les tailles des particules de nos catalyseurs après calcination.**

Catalyseurs	% Sr	%Ni	%Co	Taille des particules de NiO(nm) donné par la DRX
$\text{SrNiO}_3$ (AT)	30.164	34.793		41
$\text{SrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (AT)	23.314	14.219	60.552	41.16
$\text{SrNiO}_3$ (ME)	12.898	56.628		43.38
$\text{SrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (ME)	24.117	18.602	56.345	33.15

D'après les résultats du tableau ci-dessus, on note bien que les pourcentages massiques expérimentales des éléments constituant les pérovskites sont loin de ceux calculés théoriquement et surtout pour les catalyseurs  $\text{SrNiO}_3$  (ME) et ceux substitués  $\text{SrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  (AT) et  $\text{SrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  (ME). Ces résultats sont surprenants notamment pour les catalyseurs préparés par la méthode d'auto-combustion qui nous permet d'obtenir des compositions très

proches à celles de la théorie [51]. Par conséquent, notre résultat peut être interprété soit par perte de masse durant l'étape de l'auto-combustion, soit par erreur de manipulation. Par contre pour les catalyseurs préparés par la méthode de microémulsion, l'écart dans les pourcentages est dû aux pertes de masses durant l'étape de filtration, ce phénomène est souvent rencontré dans les synthèses par cette méthode. Les tailles moyennes des particules de NiO calculées par la relation de Debye Sherrer varient entre 33 et 44 nm.

### II.2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universelle d'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques, et elle permet également d'identifier les différentes phases cristallines qui peuvent être présentes dans un échantillon donné [52].

#### a) Principe de l'analyse

L'échantillon est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatique et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes situées avant et après l'échantillon. Ces rayons peuvent être diffractés par les plans réticulaires à un angle  $2\theta$  si la loi de Bragg (Eq1) est satisfaite [53].

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Eq (1)}$$

- ❖  $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayon X.
- ❖  $d$  : distance de deux plans réticulaires.
- ❖  $\theta$  : angle de Bragg (rad)
- ❖  $n$  : ordre de la diffraction.

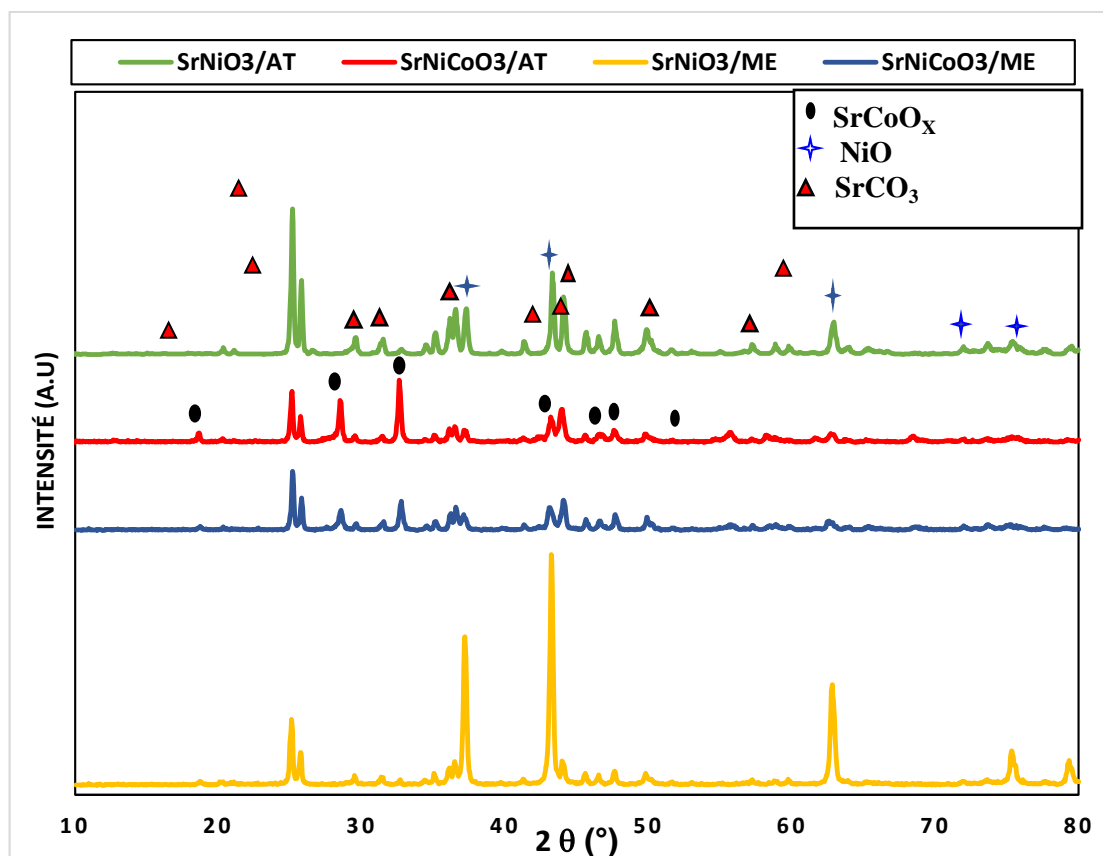
Cette technique nous permet aussi de calculer la taille des cristallites en utilisant la méthode de Debye-Scherrer selon la relation suivante en calculant la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic caractéristique.

$$D = k \lambda / (H \cdot \cos \theta) \quad \text{Eq (2)}$$

- ❖  $D$  : taille moyenne des cristallites (Å)
- ❖  $K$  : constante de Scherrer, facteur correctif égal à 0,89 pour les oxydes
- ❖  $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident

❖ H : largeur angulaire du pic de diffraction à mi-hauteur (rad)

## b) Résultat et discussion de l'analyse



**Figure II.3: Diffractogrammes des rayons X des différents catalyseurs.**

La **figure II.3** montre les diffractogrammes de diffraction des rayons X des différents catalyseurs analysés. D'après ces résultats les pics enregistrés à  $2\theta = 20.56^\circ, 25.22^\circ, 25.88^\circ, 29.68^\circ, 31.60^\circ, 36.72^\circ, 44.16^\circ, 46.64^\circ, 47.72^\circ, 50.27^\circ, 57.72^\circ$  et  $62.81^\circ$  sont attribués aux carbonates de strontium SrCO<sub>3</sub> de structure orthorhombique (00-005-0418), présente dans la structure de tous les catalyseurs analysés [54]. Elle s'est formée majoritairement dans le catalyseur SrNiO<sub>3</sub> (AT).

Les pics observés à  $2\theta = 37.17^\circ, 43.24^\circ, 62.84^\circ, 75.32^\circ$  et  $79.76^\circ$  correspondent à la phase NiO de structure cubique (00-047-1049) présente dans tous les catalyseurs, notamment dans SrNiO<sub>3</sub> (ME) [55]. Cependant, ceux enregistrés à  $2\theta = 18.68^\circ, 28.52^\circ, 32.24^\circ, 43.64^\circ, 46.92^\circ, 48.04^\circ$  et  $55.8^\circ$  sont attribués à la phase SrCoO<sub>x</sub> de structure rhomboédrique (00-049-0692) [56]. La formation de ces phases est confirmée par l'analyse élémentaire FX.

## II.2.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

### a) Principe de la méthode

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'interaction entre la lumière infrarouge et les molécules d'un échantillon. Lorsque la lumière infrarouge traverse l'échantillon, certaines fréquences sont absorbées et d'autres sont transmises. Le spectromètre mesure ensuite les intensités des radiations transmises, créant ainsi un spectre infrarouge qui révèle la nature des liaisons et les groupes fonctionnels.

### b) Résultat de l'analyse

Les spectres IRTF des composés  $\text{SrNiO}_3$  et  $\text{SrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  synthétisés par les deux méthodes, l'auto-combustion et la microémulsion sont représentés sur les Figure (II.4 et II.3). Les spectres infrarouges ont mis en évidence la présence des bandes caractéristiques situées à  $1450\text{cm}^{-1}$  et  $850\text{cm}^{-1}$ , qui correspondent aux vibrations d'élongations du groupe  $(\text{CO}_3)^{2-}$ , indiquant l'existence des carbonates de strontium [54]. D'autres bandes larges de vibrations d'élongations ont été enregistrées dans l'intervalle  $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , qui sont attribuées aux liaisons métal-oxygène M-O-M (Sr-O, Ni-O, Co-O, Sr-Ni-O) [54]. Ces résultats confirment les différentes phases obtenues par l'analyse DRX.

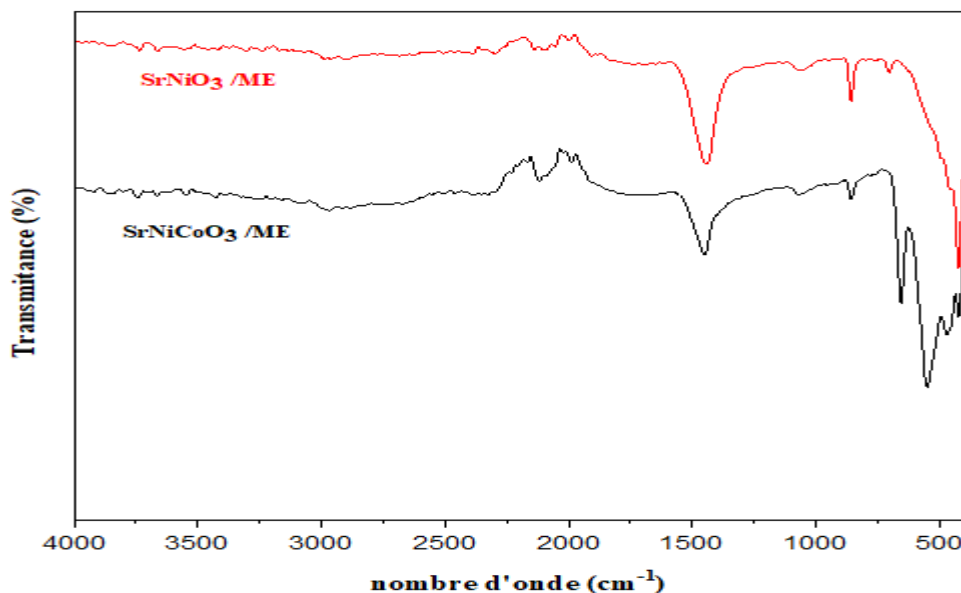
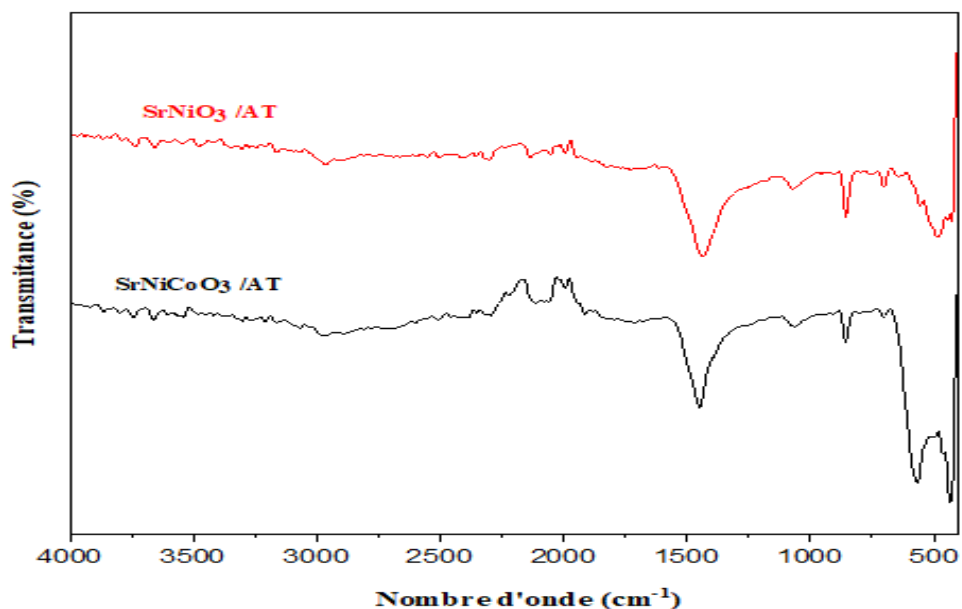


Figure II.4: Spectres IRTF des catalyseurs  $\text{SrNiO}_3$  et  $\text{SrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  préparés par microémulsion.



**Figure II.5:** Spectres IRTF des catalyseurs  $\text{SrNiO}_3$  et  $\text{SrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  préparés par auto-combustion.

### II.2.5. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle est une technique basée sur la mesure d'une différence de température entre un échantillon à caractériser et une référence inerte. Pendant cette mesure, ils sont tous les deux soumis au même programme de chauffage ou de refroidissement. Le dispositif qui permet cette mesure est appelé analyseur thermique différentiel.

#### a) Principe

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur le principe de mesurer les variations de température d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon est chauffé de manière contrôlée tandis qu'une référence (généralement un matériau inerte) subit le même traitement thermique. La différence de température entre l'échantillon et la référence est enregistrée, ce qui permet d'observer les transitions physiques ou chimiques se produisant dans l'échantillon.

Essentiellement, l'ATD compare les changements de température de l'échantillon avec ceux de la référence pour détecter les événements tels que les transitions de phase, les réactions chimiques, la décomposition thermique, ou l'absorption/désorption d'eau. Cette technique est largement utilisée pour caractériser les propriétés thermiques et la stabilité des matériaux dans divers domaines scientifiques et industriels.

### b) Résultats de l'analyse

Les figures II.5 et II.6 présentent les résultats de l'analyse thermique différentielle des catalyseurs  $\text{SrNiO}_3$  et  $\text{SrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  préparés par l'auto-combustion et la microémulsion et calcinés à  $750^\circ\text{C}$ . Le pic en dessous de  $100^\circ\text{C}$  des composés  $\text{SrNiO}_3$  et  $\text{SrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  synthétisés par la méthode de microémulsion (Figure II.5) correspond à la désorption de l'eau adsorbée, ce qui se manifeste par un pic endothermique [57].

L'analyse des courbes ATD de l'ensemble des composés synthétisés présentent un pic endothermique aux alentours de  $935^\circ\text{C}$  (II.5 - II.6), ceci indique que la structure pérovskite à base de strontium  $\text{SrNiO}_3$  et  $\text{SrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  se forme à des hautes températures ( $> 900^\circ\text{C}$ ) [56].

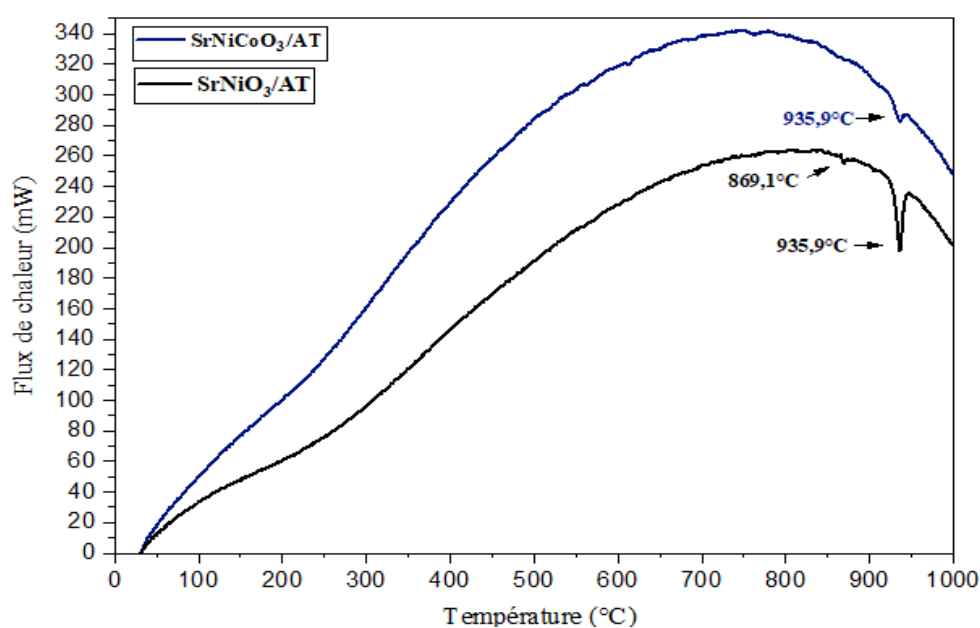
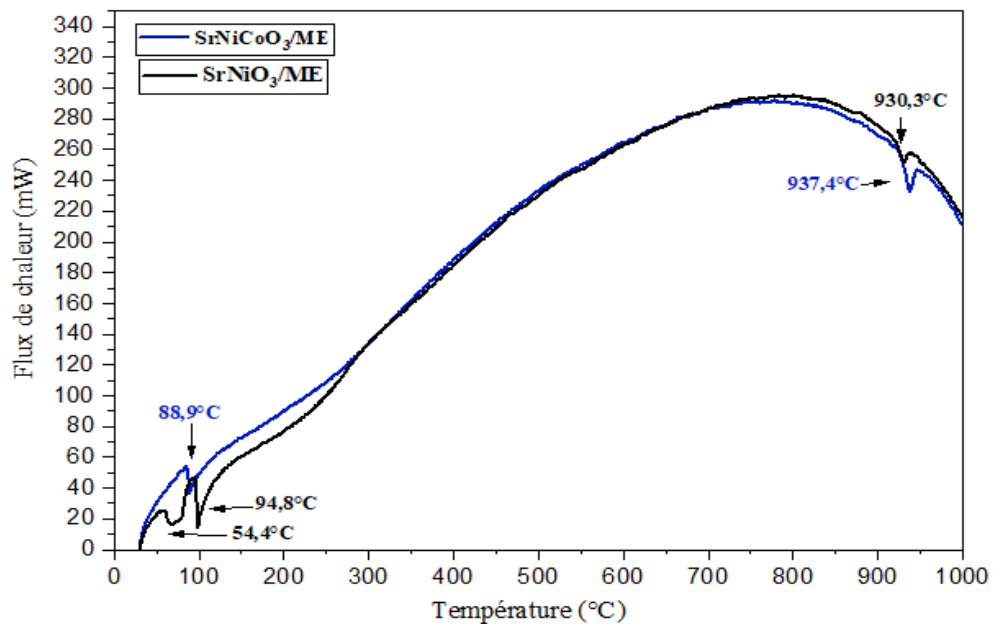


Figure II.6 : Courbe d'analyse thermique différentielle des catalyseurs préparés par l'auto-combustion.



**Figure II.7:** Courbe d'analyse thermique différentielle des catalyseurs préparés par la microémulsion



**Chapitre III**  
**Réactivité des catalyseurs**

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, la valorisation de  $\text{CO}_2$  par ces deux réactions : reformage du méthane et méthanation est étudiée en présence des catalyseurs préparés afin d'évaluer leurs performances catalytiques. Le but de ce chapitre est l'étude des effets de la méthode de synthèse de la pérovskite  $\text{SrNiO}_3$  par la microémulsion et l'auto-combustion ainsi que la substitution partielle de nickel par le cobalt  $\text{SrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  sur les propriétés catalytiques de  $\text{SrNiO}_3$  dans les deux réactions.

### III.2. Description du montage

Les tests catalytiques du reformage à sec du méthane et de méthanation du  $\text{CO}_2$  sont réalisés à pression atmosphérique sur le dispositif expérimental illustré par la **figure III.1**.

Les débits des réactifs ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) ou ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) sont contrôlés par des vannes et des microvannes. Le mélange de gaz est introduit dans le réacteur via un mélangeur, placé dans un four tubulaire équipé d'un système de régulation de température.

Le réacteur catalytique utilisé est un tube acier de 8 mm de diamètre interne, dont le catalyseur positionné au centre, maintenu entre deux couches de laine de quartz. À la sortie du réacteur, un piège à eau est placé dans un bain de glace pour condenser la vapeur d'eau formée durant la réaction. La sortie est connectée au chromatographe en phase gazeuse.

La séparation et la quantification de tous les composés gazeux issus de chaque réaction ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe de type GC-14B marque SHIMADZU équipé d'un détecteur catharométrique (TCD) piloté à l'ordinateur. Les gaz ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2$ ) sont séparés par une colonne carboseive. L'identification et l'enregistrement des chromatogrammes se fait à l'aide d'un logiciel qui nous renseigne sur les surfaces et les temps de rétention des différents composés gazeux.

### III.3. Conditions opératoires

Avant d'effectuer les tests catalytiques, tous les catalyseurs ont été réduits sous hydrogène. Cette étape de réduction est nécessaire pour former des particules de nickel métallique, qui sont considérées comme sites actifs pour la réaction de reformage du méthane avec  $\text{CO}_2$ .

Les tests catalytiques ont été réalisés sous ces conditions :

- La masse du catalyseur est égale à 50 mg.
- La réduction est réalisée sous un débit d'hydrogène (20 ml/min) à  $700^\circ\text{C}$  pendant une heure.

- Le débit volumique du mélange gazeux ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ) est de 50 ml/min.
- Température de réaction est à  $700^\circ\text{C}$  pendant 3 heures, elle a été choisie pour tous les catalyseurs testés.

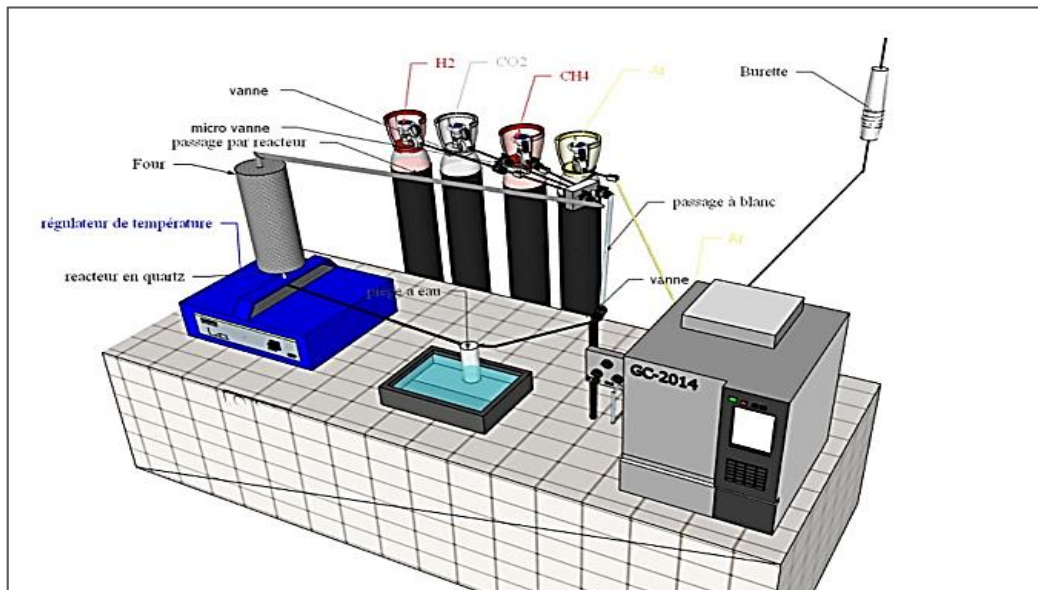


Figure III.1 : Montage du test catalytique

### III.4. Formules calculatoires

Les conversions de  $\text{CH}_4$  ( $X_{\text{CH}_4}$ ) et de  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{CO}_2}$ ), les rendements en  $\text{H}_2$  ( $R_{\text{H}_2}$ ) et en  $\text{CO}$  ( $R_{\text{CO}}$ ), le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$ , sont calculés par les formules ci-dessous.

- **Pour le reformage à sec du méthane**

❖ La conversion du méthane et du dioxyde de carbone, notée  $X_{\text{CH}_4}$  et  $X_{\text{CO}_2}$  respectivement :

$$X_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{S_{\text{CO}_2 \text{ ent}} - S_{\text{CO}_2 \text{ sort}}}{S_{\text{CO}_2 \text{ ent}}} \times 100$$

$$X_{\text{CH}_4}(\%) = \frac{S_{\text{CH}_4 \text{ ent}} - S_{\text{CH}_4 \text{ sort}}}{S_{\text{CH}_4 \text{ ent}}} \times 100$$

❖ Le rendement en hydrogène et en monoxyde de carbone, notés  $R_{\text{H}_2}$  (%) et  $R_{\text{CO}}$  (%), respectivement :

$$R_{\text{H}_2} = \frac{S_{\text{H}_2} \times K_{f\text{H}_2}}{2(S_{\text{CH}_4 \text{ ent}} \times K_{f\text{CH}_4})} \times 100$$

$$R_{\text{CO}} = \frac{S_{\text{CO}} \times K_{f\text{CO}}}{(S_{\text{CH}_4} \times K_{f\text{CH}_4})_{\text{ent}} + (S_{\text{CO}_2} \times K_{f\text{CO}_2})_{\text{ent}}} \times 100$$

Les abréviations 'ent' et 'sort' correspondent respectivement à l'entrée et à la sortie des gaz.

S : la surface des pics obtenus

$K_f$  : coefficient de réponse

- Pour la réaction de méthanation du  $\text{CO}_2$  :

$$X_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{S_{\text{CO}_2 \text{ entrant}} - S_{\text{CO}_2 \text{ sortant}}}{S_{\text{CO}_2 \text{ entrant}}} \times 100$$

$$S_{\text{CH}_4}(\%) = \frac{S_{\text{CH}_4 \text{ formé}}}{S_{\text{CO}_2 \text{ entrant}} - S_{\text{CO}_2 \text{ sortant}}} \times 100$$

$$S_{\text{CO}}(\%) = \frac{S_{\text{CO formé}}}{S_{\text{CO}_2 \text{ entrant}} - S_{\text{CO}_2 \text{ sortant}}} \times 100$$

$s_i$  : fraction molaire du gaz « i » à l'entrée et à la sortie.

### III.5. Résultats et discussion

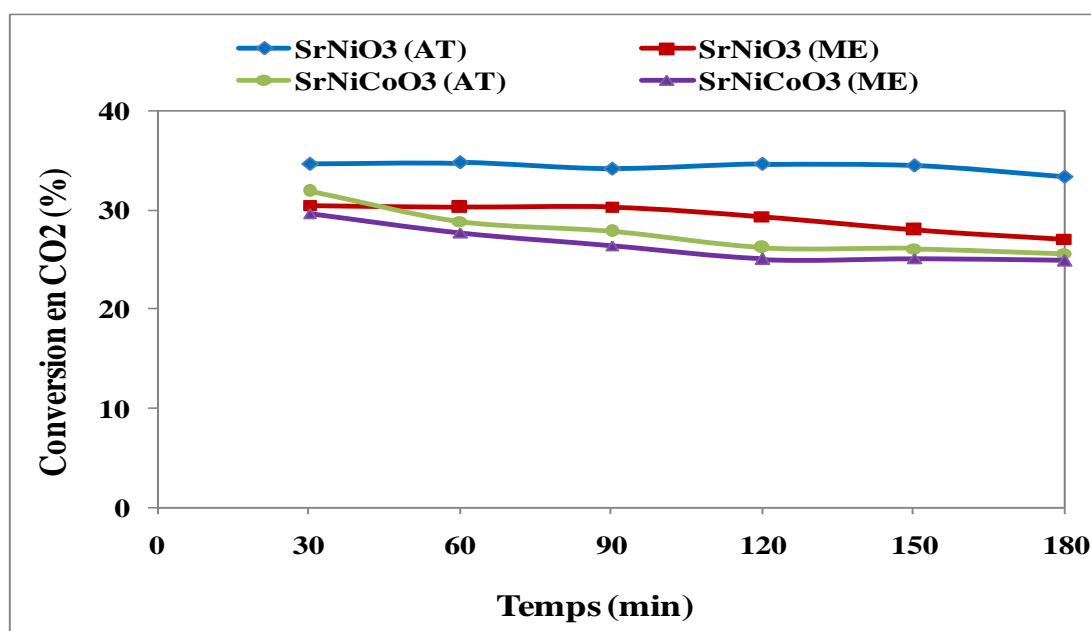
#### III.5.1. Reformage à sec du méthane

La réaction de reformage à sec du méthane avec le  $\text{CO}_2$  a été réalisée sous pression atmosphérique à  $700^\circ\text{C}$  pendant 3 heures. Avant chaque test, une masse de 50 mg de catalyseur est réduite pendant 60 min sous un flux d'hydrogène (20ml /min) à  $700^\circ\text{C}$  pour tous les catalyseurs.

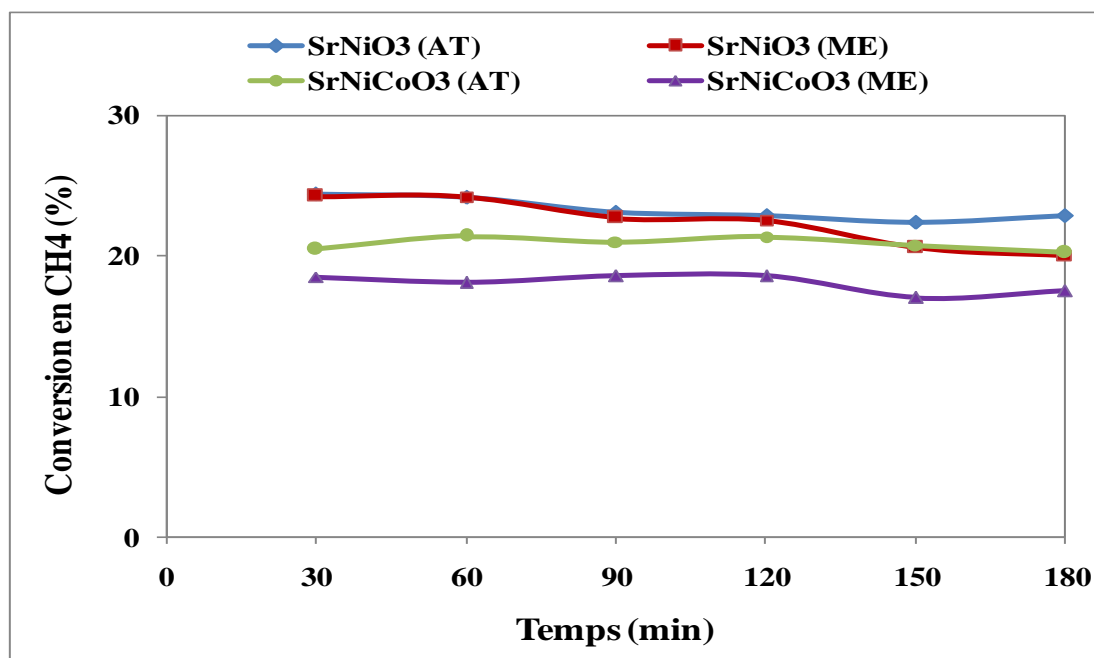
L'effet de la méthode de préparation, sur les propriétés catalytiques des matériaux en reformage à sec du méthane, a fait l'objet de nombreux travaux. Dans notre étude, nous avons comparé les performances catalytiques des catalyseurs à base de  $\text{SrNiO}_3$  et  $\text{SrNiCoO}_3$  préparés par la méthode de microémulsion à leurs homologues préparés par la méthode d'auto-combustion. Le **tableau III.1** résume les valeurs des conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$ , les rendements en CO et en  $\text{H}_2$  et le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  obtenus après trois heures de réaction. Les **figures III.2, III.3, III. 4 et III.5** montrent respectivement, les conversions de  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ , les rendements en  $\text{H}_2$  et CO en fonction du temps.

**Tableau III.1: Les performances catalytiques des différents catalyseurs après 3 heures de réaction à 700°C.**

Catalyseurs	X <sub>CH4</sub> (%)	X <sub>CO2</sub> (%)	R <sub>H2</sub> (%)	R <sub>CO</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO
SrNiO <sub>3</sub> (ME)	20	27	13	25	0.52
SrNiO <sub>3</sub> (AT)	23	33	19	28	0.66
SrNi <sub>x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (ME)	18	25	12	25	0.48
SrNi <sub>x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (AT)	20	26	12.5	21	0.60



**Figure III.2 : Conversion du CO<sub>2</sub> en fonction du temps de réaction des différents catalyseurs à 700°C.**



**Figure III.3 : Conversion du CH<sub>4</sub> en fonction du temps de réaction des différents catalyseurs à 700°C.**

Il ressort des **figures III.2** et **III.3** que les catalyseurs non substitués SrNiO<sub>3</sub> (AT) et SrNiO<sub>3</sub> (ME) sont très actifs, ils présentent la meilleure activité en terme de conversions en CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> et de rendements en H<sub>2</sub> et CO. L'effet de la substitution partielle de Ni par le Co a diminué légèrement les conversions ainsi que les rendements (voir **tableau III.1**). Tous les catalyseurs ont montré des conversions de CO<sub>2</sub> et des rendements en CO respectivement supérieures à celles de CH<sub>4</sub> et ceux en H<sub>2</sub>, ce qui est dû à la présence de la réaction secondaire inverse de gaz à l'eau ( $H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O$ ) qui est confirmée par un faible rapport H<sub>2</sub>/CO (inférieur à 1) [4].

On note bien que les catalyseurs préparés par la méthode d'auto-combustion ont enregistré des conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> et même des rendements en H<sub>2</sub> et CO supérieurs à ceux obtenus sur leurs homologues préparés par la méthode microémulsion. Cette activité est due probablement à la grande surface spécifique (22 m<sup>2</sup>/g pour SrNiO<sub>3</sub> (AT)) et la bonne dispersion des particules métalliques de nickel au sein du support. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Yahia et al [58] dans leur étude de reformage du méthane sur les catalyseurs Ni/CeO<sub>2</sub> préparés par différentes méthodes (microémulsion, sol-gel et auto-combustion). Ils ont trouvé que Ni/CeO<sub>2</sub> préparé par auto-combustion est plus actif que celui préparé sol-gel, des conversions du CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub> sont respectivement d'environ 53 %, 53 % et 22 %, 28 %. Ils ont interprété la bonne activité de ce catalyseur par la présence de la phase

monoclinique de NiO uniformément dispersée sur le support. Par contre, aucune activité n'a été enregistrée sur le catalyseur préparé par microémulsion.

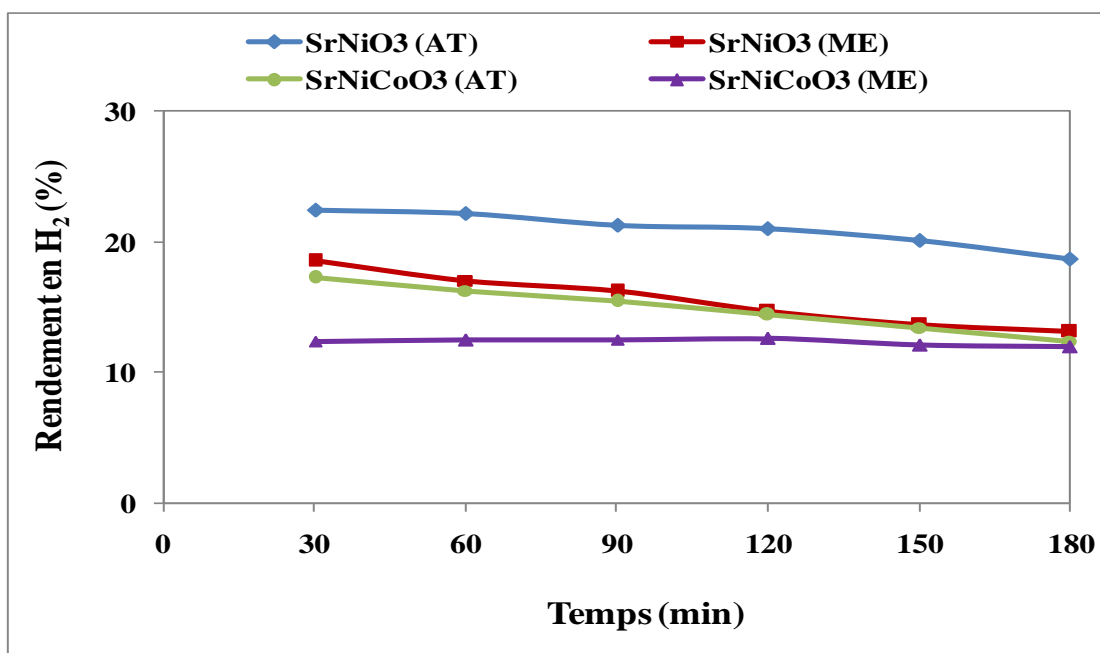


Figure II.4 : Evolution des rendements en H<sub>2</sub> en fonction du temps de réaction des catalyseurs à 700°C.

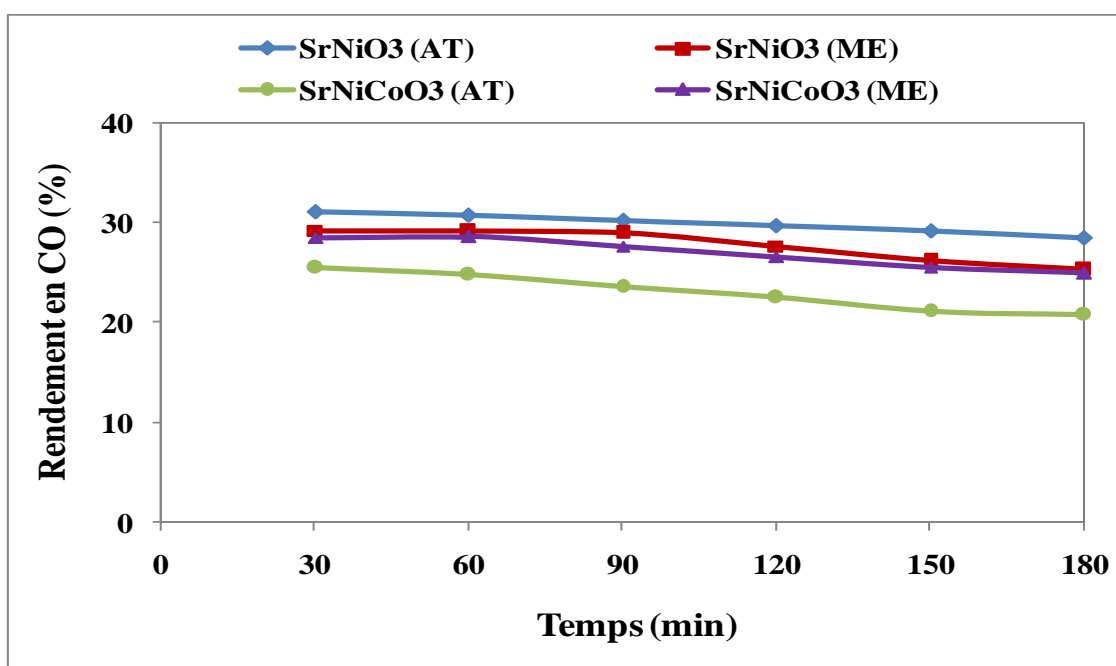


Figure II.5 : Evolution des rendements en CO en fonction du temps de réaction des catalyseurs à 700°C.

Ruocco et al [41] ont également obtenu le même résultat lors de leur étude de l'influence de la méthode de synthèse et l'effet de la substitution de cation A par les alcalino-terreux de  $AZrRuO_3$  dans le reformage du méthane. Ils ont trouvé que les catalyseurs synthétisés par la méthode d'auto-combustion ont montrés une réductibilité et une surface spécifique plus élevées et donc de meilleures performances catalytiques. Parmi eux,  $SrZrRuO_3$  a donné les meilleurs résultats en termes de conversion et de stabilité pendant 66 heures.

Dans notre étude, on a trouvé la diminution de l'activité après la substitution du nickel par le cobalt, cependant, une bonne stabilité durant les 3 heures de réaction est obtenue. De nombreux travaux de recherches affirment que le Co est le meilleur deuxième métal actif, et que les catalyseurs bimétalliques Ni-Co ont de meilleures performances catalytiques [59]. La présence de Co atténue la réduction du Ni métallique et réduit la taille des particules de Ni métallique, améliorant ainsi la stabilité du catalyseur. Messaoudi et al [60] ont trouvé une meilleure stabilité de l'activité catalytique et de la production de gaz de synthèse sur le catalyseur substitué par le cobalt  $LaNiCoO_3$ , ceci est dû à un effet synergique entre Ni et Co. Dans le même contexte, Feraih Alenazey et al [61] ont constaté la diminution de la conversion de  $CeNiO_3$  après l'incorporation du cobalt dans le nickel. Ils ont classé l'activité de ces catalyseurs dans l'ordre suivant :  $CeNiO_3 > CeCo_{0.2}Ni_{0.8}O_3 > CeCo_{0.6}Ni_{0.4}O_3 > CeCo_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ . La conversion diminue avec l'augmentation de pourcentage de cobalt incorporé. Ces auteurs ont montré qu'à haute température (700 °C), les atomes de Co peuvent avoir moins de sites actifs par rapport à celle des atomes de Ni pour l'activation du méthane.

En conclusion, les catalyseurs préparés par auto-combustion sont les plus actifs et les plus sélectifs en gaz de synthèse ( $H_2 + CO$ ) que les catalyseurs préparés par microémulsion pour le reformage sec du méthane, dans nos conditions expérimentales. Ainsi, le catalyseur le plus actif  $SrNiO_3$  (AT) est retenu pour la réaction d'hydrogénation du  $CO_2$ .

### III.5.2. Méthanation catalytique du CO<sub>2</sub> sur SrNiO<sub>3</sub> (AT)

#### a) Effet de la température de réaction

La réaction de méthanation ( $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) est réalisée à pression atmosphérique à deux températures de réaction 400<sup>0</sup>C et 450<sup>0</sup>C avec un rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> égal à 4. Les **figures III.6** et **III.7** montrent l'évolution de la conversion en dioxyde de carbone et de la sélectivité en méthane et en monoxyde de carbone lors de la réaction de méthanation sur le catalyseur SrNiO<sub>3</sub> synthétisé par la méthode d'auto-combustion.

Aux deux températures de test, la conversion en CO<sub>2</sub> ne dépasse pas les 20% (**figures III.6 et III.7**). La conversion du CO<sub>2</sub> augmente avec la température pour (20% à 450<sup>0</sup>C) contre (10% à 400<sup>0</sup>C). En effet, bien que la réaction de méthanation soit exothermique, l'activation de la molécule de CO<sub>2</sub>, très stable, nécessite un apport d'énergie important du fait de son inertie chimique. Cette énergie est fournie sous forme thermique [62,63].

La faible conversion observée aux deux températures étudiées est liée probablement à la faible nature alcaline du catalyseur, au manque des lacunes d'oxygène et à l'insuffisance d'espèces Ni sur la surface des catalyseurs qui sont des facteurs nécessaires à l'adsorption du CO<sub>2</sub> et facilitent son activation [64].

Les valeurs des sélectivités obtenues en CO sont plus élevées que celles du CH<sub>4</sub>, (CO: 75%, CH<sub>4</sub>: 25% à 450<sup>0</sup>C) et (CO: 80%, CH<sub>4</sub>: 20% à 400<sup>0</sup>C) ce qui est due au fait qu'à des températures supérieures à 300<sup>0</sup>C la réaction de méthanation et la réaction RWGS ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) deviennent compétitives [65], ce qui peut être accentué aussi par un manque en hydrogène dissocié à la surface du catalyseur, en effet dans la réaction de méthanation chaque mole de CO<sub>2</sub> réagit avec 4 moles de H<sub>2</sub> pour former une mole de CH<sub>4</sub> [66].

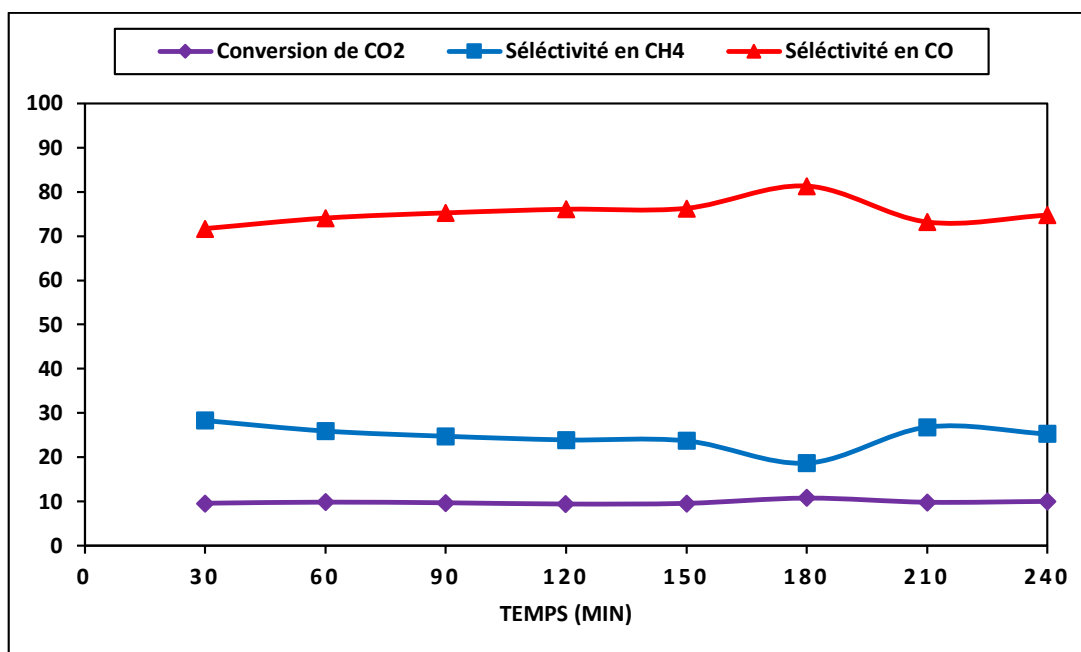


Figure III.6 : Evolution du taux de conversion de CO<sub>2</sub> et les sélectivités en CH<sub>4</sub> et en CO en fonction du temps à 400°C du catalyseur SrNiO<sub>3</sub>/AT lors de la réaction du méthanation.

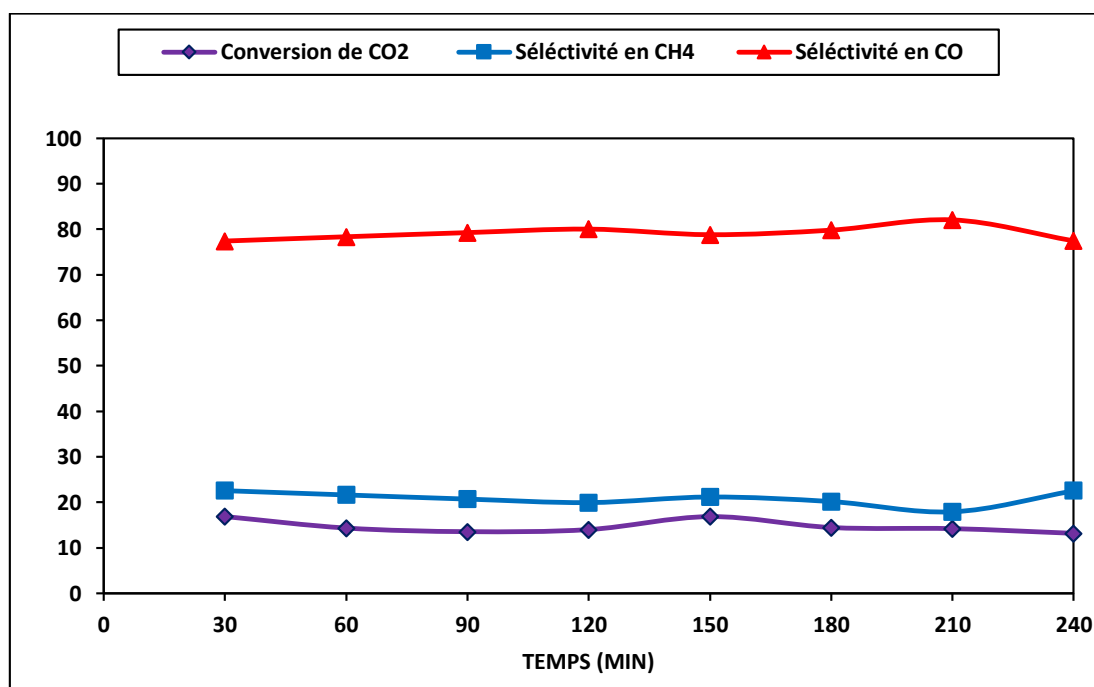


Figure III.7 : Evolution du taux de conversion de CO<sub>2</sub> et les sélectivités en CH<sub>4</sub> et en CO en fonction du temps à 450°C du catalyseur SrNiO<sub>3</sub>/AT lors de la réaction du méthanation.

Pour nos catalyseurs, afin de vérifier davantage la stabilité du catalyseur le plus performant et d'évaluer sa résistance au dépôt de carbone, des tests de stabilité pendant une longue durée sont recommandés. Des différentes caractérisations avant et après tests sont aussi nécessaires pour expliquer les performances catalytiques de ces catalyseurs et de corréler entre leurs propriétés catalytiques et physico-chimiques.



# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

L'objectif de ce mémoire est la valorisation du CO<sub>2</sub> par deux procédés catalytiques : reformage à sec du méthane et la méthanation du CO<sub>2</sub>. Pour cela des catalyseurs de type pérovskite SrNiO<sub>3</sub> et SrNi<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> ont été synthétisés par ces deux méthodes : microémulsion et auto-combustion.

Les solides obtenus ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques. Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) des différents catalyseurs SrNiO<sub>3</sub> et SrNiCoO<sub>3</sub> ont montré l'absence de la formation de la structure pérovskite, cela est dû probablement à la faible température de calcination (750°C). Cependant, elle a mis en évidence la présence des phases NiO et SrCO<sub>3</sub> dans tous les catalyseurs et SrCoOx dans les catalyseurs substitués. Ces phases ont été confirmées par la fluorescence X.

Les spectres infrarouges (IR) ont également confirmé la structure de nos solides par la présence des bandes caractéristiques observées dans l'intervalle 400-1450 cm<sup>-1</sup>, attribuées à des vibrations des liaisons Métal-Oxygène (Ni-O, Sr-O, Co-O) et aussi la présence des carbonates de strontium (SrCO<sub>3</sub>).

L'analyse des courbes ATD de l'ensemble des composés synthétisés a indiqué que la structure pérovskite à base de strontium SrNiO<sub>3</sub> et SrNi<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> se forme à des hautes températures (> 900°C), ce qui confirme l'absence des pics caractéristiques de la structure pérovskite dans les diffractogrammes DRX.

Les catalyseurs caractérisés ont été testés dans la réaction de reformage à sec du méthane à 700°C sous pression atmosphérique après réduction sous hydrogène. Les résultats obtenus ont clairement montré que les catalyseurs préparés par auto-combustion, notamment le catalyseur SrNiO<sub>3</sub>, sont les plus actifs et les plus sélectifs en gaz de synthèse (H<sub>2</sub> + CO) que ceux préparés par microémulsion. Son activité est probablement due à la surface spécifique élevée (21 m<sup>2</sup>/g) et la bonne dispersion des particules métalliques. Cependant les catalyseurs SrNiCoO<sub>3</sub> sont moins actifs, l'effet de la substitution partielle de Ni par le Co a diminué légèrement les conversions ainsi que les rendements.

Le catalyseur le plus actif SrNiO<sub>3</sub> (AT) a été retenu pour la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub> qui a été effectuée à pression atmosphérique à 400<sup>0</sup> C et à 450<sup>0</sup> C avec un rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> égal à 4. La conversion de CO<sub>2</sub> augmente avec la température mais ne dépasse pas les 20% ce qui est lié aux manque des lacunes d'oxygène et à l'insuffisance d'espèces Ni sur la surface des catalyseurs. Par contre les sélectivités en CO sont supérieures à celle en CH<sub>4</sub> ce qui est due

## Conclusion générale

---

à la compétition des deux réactions : la méthanation et la réaction inverse de gaz à l'eau (RWGS).

La stabilité du catalyseur le plus performant, plus résistant au dépôt de carbone, reste à vérifier avec des tests de stabilité pendant une longue durée. Ces résultats offrent des perspectives prometteuses pour développer des catalyseurs plus efficaces et durables pour la production d'énergie propre.

## Références Bibliographiques

---

- [1] Keeling, C. D. (1960). The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in the atmosphere. *Tellus*, 200-203.
- [2] Unies, N. (1998). Protocole de Kyoto la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques. *Kyoto, Japon*.
- [3] Maljean-Dubois, S., & Lavanya, R. (2017). L'Accord de Paris sur les changements climatiques du 12 décembre 2015. *Annuaire français de droit international*.
- [4] Procédé Fischer-Tropsch (2017). Encyclopædia Universalis. Récupéré de <https://www.universalis.fr/encyclopedie/procede-fischer-tropsch/>
- [5] Sabatier, P. (1902). "La Catalyse en Chimie Organique" (Catalysis in Organic Chemistry). *Revue Générale des Sciences Pures et Appliquées*, 587-593
- [6] Rönsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J., ... & Bajohr, S. (2016). Review on methanation—From fundamentals to current projects. *Fuel*, 166, 276-296.
- [7] Binet, C., Daturi, M., & Lavalley, J. C. (1999). IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. *Catalysis Today*, 207-225.
- [8] Kim, SS., Park, KH., & Hong, SC. (2013). Une étude de la sélectivité de la réaction inverse de déplacement eau-gaz sur les catalyseurs Pt/TiO<sub>2</sub>. *Technologie de traitement des combustibles*, 47-54.
- [9] Lu, B., Quan, F., Sun, Z., Jia, F. & Zhang, L. (2019). Changement photothermique eau-gaz inversé sur Au/CeO<sub>2</sub> avec un rendement et une sélectivité élevés dans la conversion du CO<sub>2</sub>. *Communications de catalyse*, 105724.
- [10] Sripada, P., Kimpton, J., Barlow, A., Williams, T., Kandasamy, S. & Bhattacharya, S. (2020). Étude des changements structuraux dynamiques sur les catalyseurs Cu/CeO<sub>2</sub> observés lors de l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>. *Journal de catalyse*, 415-426.
- [11] Wang, X., Shi, H., Kwak, JH., & Szanyi, J. (2015). Mécanisme d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> sur catalyseurs Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : études cinétiques et DRIFTS-MS transitoires. *ACS Catalyse*, 6337-6349.
- [12] Zhang, X., Zhu, X., Lin, L., Yao, S., Zhang, M., Liu, X., ... & Ma, D. (2017). Cuivre hautement dispersé sur β-Mo<sub>2</sub>C comme catalyseur efficace et stable pour la réaction de conversion inverse de l'eau et du gaz (RWGS). *ACS Catalyse*, 912-918.

## Références Bibliographiques

---

- [13] Sun, F. M., Yan, C. F., Guo, C. Q., & Huang, S. L. (2015). Ni/Ce–Zr–O catalyst for high CO<sub>2</sub> conversion during reverse water gas shift reaction (RWGS). *International journal of hydrogen energy*, 15985-15993.
- [14] Wang, L., Liu, H., Chen, Y., & Yang, S. (2017). Reverse water–gas shift reaction over co-precipitated Co–CeO<sub>2</sub> catalysts: effect of Co content on selectivity and carbon formation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 3682-3689.
- [15] Winter, L. R., Chen, R., Chen, X., Chang, K., Liu, Z., Senanayake, S. D., ... & Chen, J. G. (2019). Elucidating the roles of metallic Ni and oxygen vacancies in CO<sub>2</sub> hydrogenation over Ni/CeO<sub>2</sub> using isotope exchange and in situ measurements. *Applied Catalysis B: Environmental*, 360-366.
- [16] Fechete, I., & Vedrine, J. C. (2015). Nanoporous materials as new engineered catalysts for the synthesis of green fuels. *Molecules*, 5638-5666.
- [17] Abdin, Z. (2024). Bridging the energy future : The role and potential of hydrogen co-firing with natural gas. *Journal of Cleaner Production*, 140-724.
- [18] Aasberg-Petersen, K., Dybkjær, I., Ovesen, C. V., Schjødt, N. C., Sehested, J., & Thomsen, S. G. (2011). Natural gas to synthesis gas–catalysts and catalytic processes. *Journal of Natural gas science and engineering*, 423-459.
- [19] Courty, P., & Chaumette, P. (1987). Syngas: a promising feedstock in the near future. *Energy progress*, 23-30.
- [20] Wechem, V. V., & Senden, M. M. (1994). G. Conversion of natural gas to transportation fuels via the shell middle distillate synthesis process (SMDS). *Stud Surf Sci Catal*, 43-71.
- [21] Udergaard, N. R., & Hansen, J. H. (1992). B.; Hanson, DC; Stal, JA. *Oil Gas J*, 62.
- [22] Tsang, S. C., Claridge, J. B., & Green, M. L. H. (1995). Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. *Catalysis today*, 3-15.
- [23] Crisafulli, C., Scirè, S., Minicò, S., & Solarino, L. (2002). Ni–Ru bimetallic catalysts for the CO<sub>2</sub> reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 225(1-2), 1-9.
- [24] Wang, S., Lu, G. Q., & Millar, G. J. (1996). Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art. *Energy & fuels*, 896-904.

## Références Bibliographiques

---

- [25] Xu, Z., Li, Y., Zhang, J., Chang, L., Zhou, R., & Duan, Z. (2001). Bound-state Ni species—a superior form in Ni-based catalyst for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming. *Applied Catalysis A: General*, 45-53.
- [26] Luo, J. Z., Yu, Z. L., Ng, C. F., & Au, C. T. (2000). CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> reforming over Ni–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5A: an investigation on carbon deposition and reaction steps. *Journal of catalysis*, 198-210.
- [27] Wang, Y. H., Liu, H. M., & Xu, B. Q. (2009). Durable Ni/MgO catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane: Activity and metal–support interaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 44-52.
- [28] Zheng, Y., Liu, F., & Wang, H. (2019). Dry reforming of methane over supported catalysts. *Applied Sciences*, 277
- [29] K. Jiang J, Saito M & Ribeiro FH. (2009). Reformage à sec du méthane sur catalyseurs Ni/SiO<sub>2</sub>, effet des dispersions métalliques sur les performances catalytiques. *Catalyse appliquée*, 363, 115.
- [30] Hou, Z., Chen, P., Fang, H., Zheng, X., & Yashima, T. (2006). Production of synthesis gas via methane reforming with CO<sub>2</sub> on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts. *International journal of hydrogen energy*, 555-561.
- [31] Sutthiumporn, K., & Kawi, S. (2011). Promotional effect of alkaline earth over Ni–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>: role of surface oxygen species on H<sub>2</sub> production and carbon suppression. *International Journal of Hydrogen Energy*, 14435-14446.
- [32] Dhiman, P., Sharma, S., Kumar, A., Shekh, M., Sharma, G. et Naushad, M. (2020). Réduction rapide du Cr (VI) photocatalytique visible et solaire et détection électrochimique de la dopamine à l'aide de nanohétérojonctions ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisées par combustion en solution : élucidation du mécanisme. *Céramique Internationale* , 12255-12268.
- [33] Matthieu Combe. (29 juin, 2016). Les pérovskites en quête de stabilité. *Le Magazine d'Actualité*
- [34] A. Loubens. (25 février 2015). La Pérovskite dope le rendement des cellules solaires en silicium. *Le Magazine d'Actualité*

## Références Bibliographiques

---

- [35] Falcón, H., Barbero, J. A., Alonso, J. A., Martínez-Lope, M. J., & Fierro, J. L. G. (2002). SrFeO<sub>3-δ</sub> perovskite oxides: chemical features and performance for methane combustion. *Chemistry of materials*, 2325-2333.
- [36] Bartholomew, C. H. (1982). Carbon deposition in steam reforming and methanation. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 67-112.
- [37] Batiot-Dupeyrat, C., Gallego, G. A. S., Mondragon, F., Barrault, J., & Tatibouët, J. M. (2005). CO<sub>2</sub> reforming of methane over LaNiO<sub>3</sub> as precursor material. *Catalysis Today*, 474-480.
- [38] de Lima, S. M., & Assaf, J. M. (2006). Ni-Fe catalysts based on perovskite-type oxides for dry reforming of methane to syngas. *Catalysis Letters*, 63-70.
- [39] Valderrama, G., Kiennemann, A., & Goldwasser, M. R. (2008). Dry reforming of CH<sub>4</sub> over solid solutions of LaNi<sub>1-x</sub>CoxO<sub>3</sub>. *Catalysis Today*, 142-148.
- [40] Khalesi, A., Arandiyani, H. R., & Parvari, M. (2008). Effects of lanthanum substitution by strontium and calcium in La-Ni-Al perovskite oxides in dry reforming of methane. *Chinese Journal of Catalysis*, 960-968.
- [41] Ruocco, C., De Caprariis, B., Palma, V., Petrullo, A., Ricca, A., Scarsella, M., & De Filippis, P. (2019). Methane dry reforming on Ru perovskites, AZrRuO<sub>3</sub>: Influence of preparation method and substitution of A cation with alkaline earth metals. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 222-231.
- [42] S. Dama, S.R. Ghodke, R. Bobade, H.R. Gurav, S. Chilukuri, & Appl. Catal. B. (2018). Environ. 224, 146-158
- [43] Ahmad, N., Alharthi, F., Alam, M., Wahab, R., Manoharadas, S., & Alrayes, B. (2021). Syngas production via CO<sub>2</sub> reforming of methane over SrNiO<sub>3</sub> and CeNiO<sub>3</sub> perovskites. *Energies*, 2928.
- [44] Sutka, A., & Mezinskis, G. (2012). Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials. *Frontiers of Materials Science*, 128-141
- [45] Nikoofar, K., Haghghi, M., Khademi, Z., & Arab. J. (2019). Chem, 3776-3784.
- [46] Miller, F. A., & Wilkins, C. H. (1952). Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Analytical chemistry*, 1253-1294.

## Références Bibliographiques

---

- [47] Adekunle, A. S., Oyekunle, J. A., Oluwafemi, O. S., Joshua, A. O., Makinde, W. O., Ogunfowokan, A. O., ... & Ebenso, E. E. (2014). Nanoparticles Towards the Degradation of Nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) and Nitric Oxide (NO). *International Journal of Electrochemical Science*, 3008-3021.
- [48] Svensson, E. E., Nassos, S., Boutonnet, M., & Järås, S. G. (2006). Microemulsion synthesis of MgO-supported LaMnO<sub>3</sub> for catalytic combustion of methane. *Catalysis today*, 484-490.
- [49] Ghobeiti Hassab, M., Seyyed Ebrahimi, S. A., & Dehghan, R. (2012). Surfactant-assisted sol-gel auto-combustion synthesis of Sr-hexaferrite nanopowder using different fuels and basic agents. In *International Journal of Modern Physics: Conference Series* 744-751
- [50] Ahmad, N., Wahab, R., Manoharadas, S., Alrayes, B. F., Alam, M., & Alharthi, F. A. (2022). The role of strontium in CeNiO<sub>3</sub> nano-crystalline perovskites for greenhouse gas mitigation to produce syngas. *Molecules*, 356.
- [51] Lim, C., Kim, C., Gwon, O., Jeong, H. Y., Song, H. K., Ju, Y. W., ... & Kim, G. (2018). Nano-perovskite oxide prepared via inverse microemulsion mediated synthesis for catalyst of lithium-air batteries. *Electrochimica Acta*, 248-255.
- [52] Aronica, C., & Jeanneau, E. (2009). Diffraction des rayons X-Techniques et études des structures cristallines. *Agrégé Préparateur, Laboratoire de Chimie, École Normale Supérieure de Lyon*.
- [53] Siegbahn, M. (1925). La réflexion et la réfraction des rayons X. *J. phys. Radium*, 228-231.
- [54] De La Cruz, R. G., Falcón, H., Peña, M. A., & Fierro, J. L. G. (2001). Role of bulk and surface structures of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> perovskite-type oxides in methane combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 45-55.
- [55] Ariyanta, H. A., Ivandini, T. A., & Yulizar, Y. (2021). Novel NiO nanoparticles via phytosynthesis method: Structural, morphological and optical properties. *Journal of Molecular Structure*, 129-543.
- [56] He, M., Alomar, M., Alqarni, A. S., Arshad, N., Akbar, M., Yousaf, M., ... & Liu, Q. (2023). Strontium-Cobaltite-Based Perovskite (SrCoO<sub>3</sub>) for Solar-Driven Interfacial Evaporation Systems for Clean Water Generation. *Nanomaterials*, 1420.
- [57] S.K. Behera, P.K. Sahu, S.K. Pratihari, & S. Bhattacharyya. (2004). Low temperature synthesis of spherical lanthanum aluminate nanoparticles. *Mater. Lett.*, 3710-3715

## Références Bibliographiques

---

- [58] Nora Yah, Saliha Menad & Inmaculada Rodríguez-Ramos. (2015). Green Process Synth. 479–486
- [59] Hasnan, N.S.N., Timmiati, S.N., Lim, K.L., Yaakob, Z., Kamaruddin, N.H.N., & Teh, L.P. (2020). Recent developments in methane decomposition over heterogeneous catalysts: An overview. *Mater. Renew. Sustain. Energy*, 9, 8
- [60] Hassiba Messaoudi, Sébastien Thomas, Samira Slyemi, Abdelhamid Djaidja, & Akila Barama. (2020). Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 15 (3), 886
- [61] Alenazey, F., Alotaibi, B., Otaibi, R. A. L., Alyousef, Y., Alqahtani, S., Qazaq, A., Zahid, U., Vo, D. V. N., & Adesina, A. A. (2021). A Novel Carbon-Resistant Perovskite Catalyst for Hydrogen Production Using Methane Dry Reforming. *Topics in Catalysis*, 64, 348-356
- [62] Elia, N. (2019). *Valorisation énergétique de CO<sub>2</sub> via la méthanation par voie catalytique* (Doctoral dissertation, Université du Littoral Côte d'Opale; Université de Balamand (Tripoli, Liban)).
- [63] J. Ducamp, A. Bengaouer, P. Baurens, I. Fechete, P. Turek, & F. Garin.(2018). “Statu quo on CO<sub>2</sub> methanation: A review”. *Comptes Rendus Chim.*,427–469.
- [64] Lu B, & Kawamoto K. (2014). Preparation of mesoporous CeO<sub>2</sub> and mono dispersed NiO particles in CeO<sub>2</sub>, and enhanced selectivity of NiO/CeO<sub>2</sub> for reverse water gas shift reaction. *Mater Res Bull*, 70–78
- [65] Wang L, Liu H, Chen Y, &Yang S. (2017). Reverse water–gas shift reaction over co-precipitated Co–CeO<sub>2</sub> catalysts: effect of Co content on selectivity and carbon formation. *Int J Hydrogen Energy*, 3682-3689
- [66] Tada S, Nagase H, Fujiwara N, & Kikuchi R. (2021). What are the best active sites for CO<sub>2</sub> methanation over Ni/CeO<sub>2</sub>. *Energy & Fuels*, 5241-5251.

## Résumé

Le travail de ce mémoire a pour objectif l'étude des performances catalytiques des oxydes mixtes de structure pérovskite synthétisés par deux méthodes différentes dans les réactions de valorisation de CO<sub>2</sub> par deux procédés catalytiques à savoir: le reformage à sec du méthane et la méthanation du CO<sub>2</sub>. Des catalyseurs de type pérovskite SrNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0.5) ont été synthétisés par deux méthodes, l'auto-combustion et microémulsion, puis calcinés à 750°C. Ces oxydes ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques: La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR), la fluorescence X, la mesure BET et l'analyse thermique différentielle (ATD). Les résultats DRX ont montré la présence de différentes phases cristallines telles que NiO, SrCO<sub>3</sub> et SrCoO<sub>x</sub>. Ces phases ont été confirmées par l'IR et la fluorescence X. L'effet de la méthode de préparation de ces catalyseurs a été examiné dans la réaction du reformage à sec du méthane qui a montré que les catalyseurs préparés par l'auto-combustion sont plus actifs et sélectifs pour la production du gaz de synthèse. Par contre la substitution partielle de Ni par le Co a causé une légère diminution des conversions et des rendements. L'effet de la température a été examiné sur le catalyseur le plus actif SrNiO<sub>3</sub> synthétisé par la méthode d'auto-combustion dans la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub>, ce dernier a présenté de faibles conversions de CO<sub>2</sub> et de faibles sélectivités en méthane par rapport au monoxyde de carbone.

**Mots clés :** Méthanation, reformage à sec du méthane, auto-combustion, microémulsion, SrNiCoO<sub>3</sub>.

## Abstract

The aim of this work is to study the catalytic performance of the mixed oxides based perovskite synthesized by two different methods in valorization of CO<sub>2</sub> reactions by two catalytic processes: dry reforming of methane and methanation of CO<sub>2</sub>. The SrNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0.5) perovskite catalysts were synthesized by two methods, auto-combustion and microemulsion and then calcined at 750°C. These oxides were characterized by different physicochemical techniques: X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), X-ray fluorescence, BET measurement and differential thermal analysis (DTA). The XRD results showed the presence of different crystalline phases such as NiO, SrCO<sub>3</sub> and SrCoO<sub>x</sub>. These phases were confirmed by IR and X-ray fluorescence. The effect of the preparation method of these catalysts was examined in the dry methane reforming reaction which showed that the catalysts prepared by self-combustion are more active and selective for the production of syngas. However, the partial substitution of Ni by Co caused a slight reduction in conversions and yields. The effect of temperature was examined on the most active catalyst SrNiO<sub>3</sub> synthesized by the self-combustion method in the CO<sub>2</sub> methanation reaction, the latter exhibited low CO<sub>2</sub> conversions and low methane selectivities compared to carbon monoxide.

**Key words:** Methanation, dry methane reforming, self-combustion, microemulsion, SrNiCoO<sub>3</sub>.