

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

Valorisation du CO₂ via le procédé de méthanation par voie catalytique

Présenté par : Melle BOUMECHERAK Nadjat

Évalué, le 14 / 10 / 2021, devant le Jury composé de :

M^{me} SELLAM Djamila	MCA	UMMTO	PRESIDENTE
M^{me} BEN LOUNES Ouarda	MCA	UMMTO	ENCADREUR
M^{me} DEKKAR Sadia	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE

Session 2020 / 2021

REMERCIEMENTS

Ce mémoire de master a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique (LCAGC), de l'université de Tizi Ouzou UMMTO, sous la direction de monsieur CHAOUCHI, à qui j'exprime le sentiment de ma profonde gratitude et mes sincères reconnaissances de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je voudrais tout d'abord remercier M^{me} BEN LOUNES Ouarda pour le soutien et la confiance qu'elle m'a témoignés tout au long de la période de mon travail. J'ai profondément apprécié de travailler avec elle. Je la remercie encore de m'avoir accordée le privilège d'être son étudiante.

Je tiens à remercier les membres de l'équipe catalyse du LCAGC: M^{me} DEKKAR Sadia, M^r HELLOUANE Mourad et M^{me} SELLAM Djamilia qui ont beaucoup contribué au succès de mon stage.

Je tiens à remercier M^{me} DERMECHE Leila Pour tous les conseils et l'aide qu'elle m'a prodigué.

Je remercie M^{me} SELLAM Djamilia Maître de Conférences Classe A à l'UMMTO qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie M^{me} DEKKAR Sadia Maître de Conférences Classe B à l'UMMTO, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Enfin, je remercie toute ma famille et mes parents, pour leur soutien constant et leurs encouragements.

DEDICACE

A l'aide de Dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail

Avec joie, fierté et respect, je dédie ce mémoire

- *A ma très chère mère, Symbole d'amour et d'affection.*
- *A mon père, qui est toujours présent dans mon cœur.*
- *A mon fiancé SEGHIR Djamel, qui ma toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.*
- *A mes frères et sœur.*
- *A ceux qui m'ont encouragé et soutenu dans les moments les plus difficiles.*
- *A toute la famille BOUMECHERAK et ma deuxième famille SEGHIR,*
- *A tous mes amis les plus proches, merci d'être là pour moi.*

NADJET

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

CHAPITRE I: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les émissions de dioxyde de carbone	3
I.2. Réduction des émissions en CO ₂ en l'utilisant en tant que matière première.....	5
a. Utilisations sans transformation du CO ₂	5
b. Utilisations avec transformation du CO ₂	6
I.3. Hydrogénation du CO ₂	8
I.4. Méthanation du CO ₂	8
I.4.1. Etude thermodynamique	9
I.4.2. Mécanismes de la réaction de méthanation.....	12
I.4.3. Catalyseurs utilisés dans la méthanation du CO ₂	14
I.5. généralités sur les catalyseurs utilisés dans le présent travail.....	14
I.5.1. Les polyoxométallates	14
a. Propriétés	15
b. Structure de keggin.....	15
I.5.2. Dioxyde de ruthénium	16
a. Description.....	16
b. Propriétés catalytiques de RuO ₂	17
I.5.3. Les pérovskites.....	17
a. Structure pérovskite idéale	17
b. Type des pérovskites	18
c. Propriétés catalytiques des pérovskites.....	19

CHAPITRE II: TCHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Synthèse des catalyseurs	20
II.1.1. Synthèse des pérovskites LaMO ₃	20
II.1.2. Synthèse de l'hétéropolysel HNiPMo ₁₂ O ₄₀	20

II.1.3. Synthèse de ruthénium Ru/Al ₂ O ₃	21
II.2. Méthodes de caractérisation des catalyseurs synthétisés.....	21
II.2.1. Analyse par Spectroscopie infrarouge	21
II.2.2. Analyse par DRX	22
II.2.3. Analyse par BET	23
II.3. Test catalytique.....	23
II.3.1. Description du montage.....	23
II.3.2. Conditions opératoires.....	26
II.3.3. Formules de calcul.....	26

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Méthanation catalytique du CO ₂ sur RuO ₂ /Al ₂ O ₃	27
III.1.1. Caractérisations physico-chimiques	27
a. Diffraction des rayons X	27
b. Réduction en température programmée (RTP)	28
III.1.2. Résultats des tests catalytique sur Ru/Al ₂ O ₃	28
III.2. Méthanation du CO ₂ en présence des plyoxométallates	30
III.2.1. Caractérisations par spectroscopie infra rouge.....	30
III.2.2. Résultats des tests catalytiques sur les plyoxométallates	32
III.3. Méthanation du CO ₂ en présence des pérovskites LaMO ₃	34
III.3.1. Caractérisations physico-chimiques	34
a. Résultats et discussions de DRX.....	34
b. Résultats et discussions de l'analyse BET	36
III.3.2. Résultats des tests catalytique sur LaNiO ₃	36
a. Effet de la température	36
b. Effet de la masse du catalyseur sur l'activité catalytique.....	38
c. Etude de la mise en régime stationnaire	40
d. Etude de la désactivation du catalyseur	42
III.3.3. Résultats des tests catalytique sur LaZnO ₃	43
Conclusion générale	45

Références bibliographiques

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Emissions mondiales de CO ₂ , 2000-2017	4
Figure I.2: Répartition (%) des émissions mondiales de CO ₂ par sources	4
Figure I.3: Répartition (%) des émissions mondiales de CO ₂ par type d'émetteur	4
Figure I.4: Différents composés obtenus par hydrogénation catalytique du CO ₂	8
Figure I.5: Variation du taux de conversion du CO ₂ en fonction de la température à différentes pressions à l'équilibre thermodynamique (H ₂ /CO ₂ = 4.....	11
Figure I.6: Variation de la sélectivité en méthane en fonction de la température à différentes pressions à l'équilibre thermodynamique (H ₂ /CO ₂ = 4.....	11
Figure I.7: les mécanismes pour la méthanation de CO ₂	12
Figure I.8: Les différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin	16
Figure II.1: Montage du test catalytique	25
Figure III.1: Diffractogramme des rayons X de Ru/Al ₂ O ₃	27
Figure III.2: Profils RTP de Ru/Al ₂ O ₃	28
Figure III.3: Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction du temps lors de la réaction de méthanation (T=450°C, P = 1 atm, H ₂ /CO ₂ = 4, débit=100 ml/min.....	30
Figure III.4: Spectre IRTF des polyoxométallates K ₇ SiW ₁₁ CoO ₃₉ et NiPMo ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	31
Figure III.5: Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction de la température lors de la réaction de méthanation (P = 1 atm, H ₂ /CO ₂ = 4, débit=100 ml/min)	33
Figure III.6: Sélectivité en CH ₄ et CO sur LaNiO ₃ en fonction de la température lors de la réaction de méthanation. (T=450°C, P=1 atm, H ₂ /CO ₂ = 4, débit=100 ml/min) ...	34
Figure III.7: Spectres DRX des catalyseurs de type pérovskite calcinés à 720° C pendant 4h	35
Figure III.8: Protocole opératoire du test.....	37

Figure III.9: Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction de la température lors de la réaction de méthanation ($P = 1 \text{ atm}$, $H_2/CO_2 = 4$, débit=100 ml/min)	37
Figure III.10: Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction de la masse de $LaNiO_3$ lors de la réaction de méthanation ($T=450^\circ C$, $P = 1 \text{ atm}$, $H_2/CO_2 = 4$, débit=100 ml/min).....	39
Figure III.11: Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction du temps lors de la réaction de méthanation ($T=450^\circ C$, $P = 1 \text{ atm}$, $H_2/CO_2 = 1/ 4$, débit=100 ml/min).....	41
Figure III.12: Sélectivité en CH_4 et CO sur $LaNiO_3$. ($T=450^\circ C$, $P = 1 \text{ atm}$, $H_2/CO_2 = 4$, débit=100 ml/min).....	41
Figure III.13 : Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction du temps lors de la réaction de méthanation ($T=450^\circ C$, $P = 1 \text{ atm}$, $H_2/CO_2 = 4$, débit=100 ml/min)	42
Figure III.14: Sélectivité en CH_4 et CO sur $LaNiO_3$. ($T=450^\circ C$, $P = 1 \text{ atm}$, $H_2/CO_2 = 4$, débit=100 ml/min).....	43

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: principales réaction pouvant entre en jeu lors de la méthanation de CO ₂ ..	9
Tableau II.1: Conditions opératoires du système chromatographique	25
Tableau II.2: Produits analysées par TCD	26
Tableau III.1: Fréquences des bandes de vibrations IR (cm ⁻¹) des polyoxométallates K ₇ SiW ₁₁ CoO ₃₉ et NiPMo ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	32
Tableau III.2: Surfaces spécifiques des catalyseurs	36
Tableau III.3: Sélectivité en CH ₄ et CO pour les différentes températures de réaction	38
Tableau III.4 : Sélectivité en CH ₄ et CO pour le catalyseur LaNiO ₃ à 450°C	39
Tableau III.5: Conversion de CO ₂ 1 ^{er} utilisation et 2 ^{eme} utilisation (T=450°C, P = 1 atm, H ₂ /CO ₂ = 4, débit=100 ml/min	43
Tableau III.6: Sélectivité en CH ₄ et CO sur LaZnO ₃ . (T=450°C, P = 1 atm, H ₂ /CO ₂ = 4, débit=100 ml/min	44

LISTE DES ABREVIATIONS

GES : Gaz à Effet de Serre.

IR : Spectroscopie Infrarouge.

DRX : Diffraction des Rayons X.

TPR : Réduction en Température Programmée.

BET : Brunauer, Emmett et Teller.

HPA : Hétéropolyacide.

TCD : Détecteur à thermoconduction

IRTF : Infra-Rouge à Transformée de Fourier.

INTRODUCTION GENERALE

Le réchauffement climatique comprend à la fois le réchauffement induit par les émissions de gaz à effet de serre d'origine humaine et les changements de régimes météorologiques à grande échelle qui en résultent. Bien qu'il y ait eu des périodes précédentes de changement climatique, depuis le milieu du 20^e siècle, les humains ont eu un impact sans précédent sur le système climatique de la Terre et ont provoqué des changements à l'échelle mondiale.

Le principal facteur de réchauffement est l'émission de gaz à effet de serre, dont plus de 90 % sont le dioxyde de carbone (CO₂) et le méthane. La combustion de combustibles fossiles comme le charbon, le pétrole et le gaz naturel pour la consommation d'énergie est la principale source de ces émissions. En outre, ces sources d'énergie sont limitées et présentent un risque d'épuisement alors que la demande énergétique mondiale est en augmentation continue. Tout cela a conduit à un fort développement des énergies renouvelables électriques (notamment éolien et photovoltaïque) au cours de cette dernière décennie. Cependant, ces sources d'énergies sont intermittentes. Le développement des moyens de stockage/déstockage efficaces est donc nécessaire afin de pallier les surplus et déficits qui seront engendrés par l'intégration massive de ces sources d'énergies.

Actuellement, de nombreuses recherches sont menées sur le « Power to Gas » qui représente une alternative fondamentale aux problèmes actuels en matière d'énergies. Il consiste à transformer les surplus d'électricité renouvelables en hydrogène par électrolyse de l'eau. Le stockage et le transport de l'hydrogène constituent de véritables défis pour des raisons de sécurité et de compatibilité technique. Dans cette perspective, la réaction de méthanation représente une étape supplémentaire qui consiste à associer l'hydrogène (H₂) avec le dioxyde de carbone (CO₂) pour produire du méthane synthétique (CH₄), qui peut être injecté en totalité dans les réseaux de gaz naturel. Le Power to Gas permet donc de transformer les surplus de production d'électricité en gaz afin d'équilibrer la production et la demande

d'électricité ainsi que de valoriser le CO₂ qui peut être issu par exemple d'installations de biogaz et/ou de rejets industriels.

L'objectif principal du présent travail consiste à développer des catalyseurs performants pour la réaction de méthanation du CO₂.

Le manuscrit est organisé en trois chapitres.

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique portant sur les émissions du dioxyde de carbone. La deuxième partie de ce chapitre traite l'historique et les projets actuels de méthanation du CO₂, la thermodynamique de la réaction, et les catalyseurs utilisés pour cette réaction, et la troisième partie est consacré à une généralité sur les catalyseurs utilisés dans le présent travail.
- Le deuxième chapitre comporte la description de la méthode de préparation des catalyseurs suivie par une description des différentes techniques de caractérisations physicochimiques telles que l'Analyse par spectroscopie infrarouge (IR), la diffraction des rayons X (DRX), Réduction en température programmée (TPR), et la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Ce chapitre détaille aussi la mise au point du test catalytique.
- Le troisième chapitre détaille les résultats des différentes techniques physico-chimiques appliquées sur les catalyseurs et traite les résultats des activités catalytiques et la stabilité des catalyseurs préparés pour la réaction de méthanation du CO₂.

Une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail.

CHAPITRE I
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les émissions de dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est l'un des principaux gaz à effet de serre (GES). Ces émissions mondiales ont augmenté depuis l'époque préindustrielle, atteignant 32,5 Gt en 2017 (Figure I.1) [1]. Cela a provoqué une augmentation de la concentration moyenne du CO₂ dans l'atmosphère qui est passée de 280 ppm au milieu des années 1800 à 403 ppm en 2016, soit une augmentation de près de 40% avec une croissance moyenne de 2 ppm/an au cours des dix dernières années [2]. La majorité des émissions anthropiques du CO₂ sont liées à la production d'énergie. En effet, entre 2000 et 2017, la demande mondiale d'énergie a augmenté de 10 035 millions de tonnes d'équivalent pétrole (Mtep) à 14 050 Mtep [1]. Cette augmentation est due à la croissance économique mondiale et à la croissance démographique.

Malgré le développement considérable des sources d'énergie renouvelables et nucléaires (qui sont considérées comme des sources d'énergie permanentes) observé depuis quelques décennies, l'approvisionnement énergétique mondial est demeuré relativement inchangé au cours des 42 dernières années. Les combustibles fossiles représentent encore 81% (en 2017) de l'approvisionnement mondial en énergie primaire [1]. La production d'électricité et de chaleur, par la combustion des énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz), représente 42% des émissions mondiales totales de CO₂, suivi par le transport (24%) (Figure I.2). Ces deux secteurs sont notamment les principaux émetteurs de CO₂. En effet, les émissions élevées provenant de la production d'électricité et de chaleur sont associées à une consommation élevée de charbon (Figure I.3). Ce dernier est un combustible fossile qui contient la plus haute teneur en carbone par rapport aux autres combustibles fossiles. En outre, certains pays comme la Chine et l'Inde, qui disposent d'importantes réserves de charbon, l'ont utilisé pour satisfaire leurs besoins croissants en énergie [2]. Les émissions de CO₂ d'un pays ou d'une région sont liées à la situation énergétique, économique et géopolitique. Les 10 pays les plus émetteurs de CO₂ sont les suivants : Chine, Etats-Unis, Inde, Russie, Japon, Allemagne, Corée, Iran, Canada et Arabie Saoudite [2]. L'Algérie dépend à 99% de carburants d'origine fossile pour combler son besoin énergétique. Ceci engendre beaucoup de dégâts environnementaux et économiques. En

2019, l’algerie a émis 26,285 Mt CO₂. Ces émissions augmentent d’environ de 3,4% chaque année. Cette croissance significative des émissions reflète la demande croissante d’électricité, due à l’évolution des conditions socio-économiques et à l’expansion du réseau national.

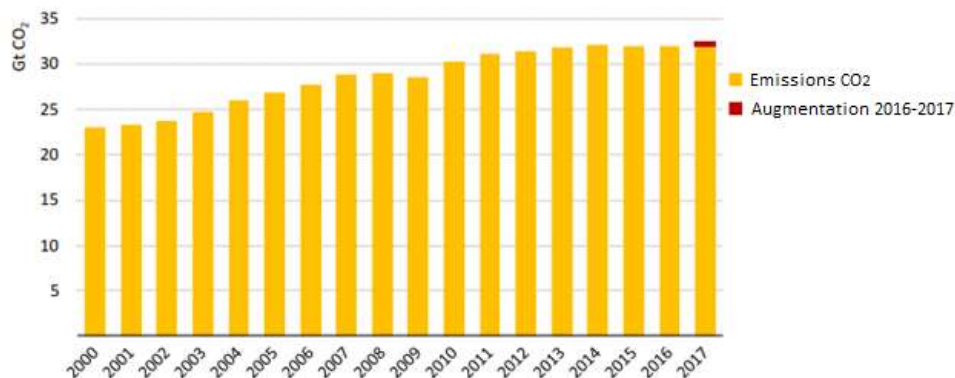


Figure I.1: Emissions mondiales de CO₂, 2000-2017 [1]

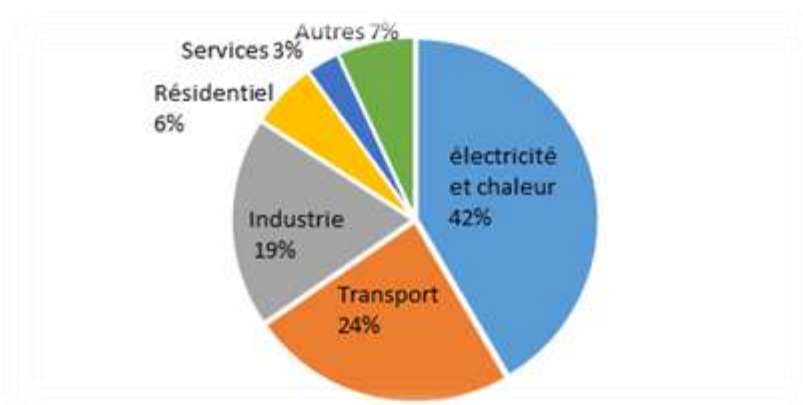


Figure I.2: Répartition (%) des émissions mondiales de CO₂ par sources [2]

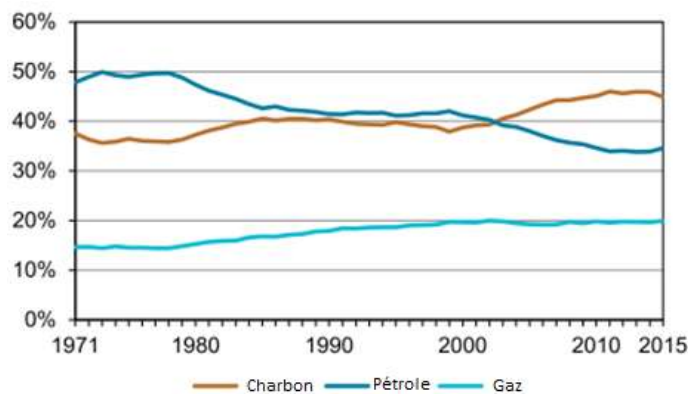


Figure I.3: Répartition (%) des émissions mondiales de CO₂ par type d’émetteur

I.2. Réduction des émissions en CO₂ en l'utilisant en tant que matière première

Le dioxyde de carbone est utilisé dans plusieurs applications industrielles qui peuvent être classées en deux catégories : les utilisations sans transformation du CO₂ et les utilisations avec transformation du CO₂ [3].

a. Utilisations sans transformation du CO₂

- **Industrie alimentaire**

Le CO₂ est utilisé dans la production alimentaire pour carbonater les boissons gazeuses, les bières et le vin. La plus grande partie du CO₂ utilisé dans la carbonatation des boissons est obtenue par fermentation de bactéries dans les cuves ou les futs de préparation. Une autre application dans la production alimentaire est l'emballage sous atmosphère contrôlée, ce qui réduit la croissance microbienne dans les aliments transformés et limite l'oxydation des aliments [4].

- **Usage divers**

Le CO₂ est utilisé dans le traitement des eaux. L'injection du dioxyde de carbone permet de maîtriser le pH des effluents aqueux (excellente alternative au contrôle du PH par l'acide sulfurique). Le dioxyde de carbone est également utilisé dans les systèmes d'extinction d'incendie, ou est injecté dans les matériaux afin de réduire leur inflammabilité [4].

Les utilisations industrielles directes du CO₂ restent limitées quantitativement. Le marché mondial a utilisé en 2014 près de 20 millions de tonnes du CO₂, ce qui représente 0,06% des émissions du CO₂ anthropiques mondiales annuelles [5].

b. Utilisations avec transformation du CO₂

Le dioxyde de carbone peut être aussi utilisé comme matière première ou réactif pour être valorisé par voie chimique. Cependant, le CO₂ est une molécule très stable thermodynamiquement, sa transformation impose un apport d'énergie important, des conditions de réaction efficaces et souvent l'utilisation de catalyseurs actifs. Diverses valorisations potentielles sont actuellement en phase d'étude et présentent des niveaux de maturité hétérogènes. Les différentes voies de transformations du CO₂ sont résumées ci-dessous :

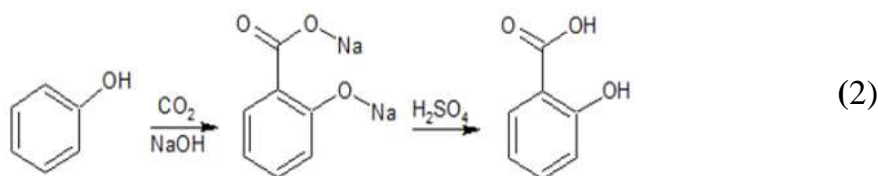
- **Synthèse organique**

Urée: L'urée, souvent utilisée comme engrais azoté, est produite à partir de dioxyde de carbone et d'ammoniac (Éq. 1).

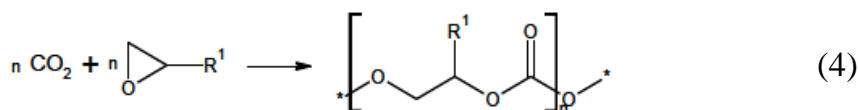
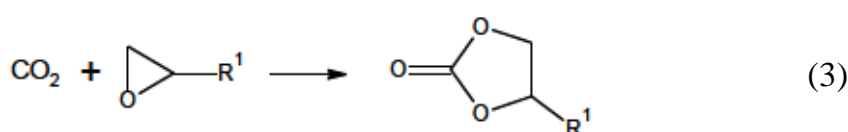


La synthèse de l'urée constitue la plus importante utilisation actuelle du CO₂. Avec une production mondiale annuelle de 155 millions de tonnes d'urée en 2013 et environ 112 millions de tonnes du dioxyde de carbone ont été consommées [6].

Acide salicylique: L'acide salicylique est utilisé dans l'industrie pharmaceutique et dans les conservateurs alimentaires. Il est produit en utilisant la réaction de Kolbe-Schmitt (Éq. 2). Le phénolate de sodium réagit avec le CO₂ pour produire du salicylate de sodium. Le salicylate de sodium formé est ensuite converti en acide salicylique par addition d'acide sulfurique. Le sulfate de sodium est obtenu comme sous-produit tandis que l'aspirine est produite à partir de l'acide salicylique [7]. La quantité de CO₂ utilisée pour la production moyenne annuelle de l'acide salicylique (en 2010) est estimée à 30 mille tonnes [8,9].



Polycarbonates: La synthèse industrielle actuelle des polycarbonates est principalement basée sur l'utilisation du phosgène, gaz hautement toxique. De nombreux efforts sont entrepris récemment pour substituer le phosgène par du CO₂. En effet, ce dernier constitue une alternative plus économique et moins toxique. La réaction du CO₂ avec les époxydes pour l'obtention de carbonates cycliques (Éq. 3) et de polycarbonates (Éq. 4) est un champ d'investigation original actuellement en plein essor [10]. En 2013, 4 millions de tonnes de polycarbonates ont été produits et environ 0,01 million de tonnes du CO₂ ont été consommées [6].



Les réactions de synthèse organique apparaissent peu intéressantes vu que le volume du CO₂ valorisable par synthèse organique est limité [5].

- **Production du gaz de synthèse**

La réaction de reformage à sec du méthane permet d'obtenir un «gaz de synthèse» constitué principalement du monoxyde de carbone et d'hydrogène, à partir de la réaction entre le méthane et le CO₂ (Éq. 5).



Le gaz de synthèse peut être utilisé comme réactifs pour d'autres applications telles que la synthèse du méthanol ou des hydrocarbures par réaction de Fischer-Tropsch.

Ce procédé présente l'avantage de consommer deux gaz à effet de serre, CO₂ et CH₄. Cependant, la forte consommation énergétique du reformage à sec est l'inconvénient principal de cette réaction. En effet, cette réaction est fortement endothermique et nécessite un apport énergétique très important. Elle s'opère généralement à des

températures supérieures à 700°C. De plus, la désactivation soit par dépôt de carbone ou encore par frittage de la phase active, demeure toujours un problème majeur pour cette réaction [11].

I.3. Hydrogénation du CO₂

L'hydrogénation catalytique du CO₂ consiste à utiliser le dihydrogène, comme réducteur, en présence d'un catalyseur pour réduire le CO₂ en formant de l'eau comme sous produit. Ce type de réaction permet en principe d'accéder à une large variété de composés (Figure I.4).

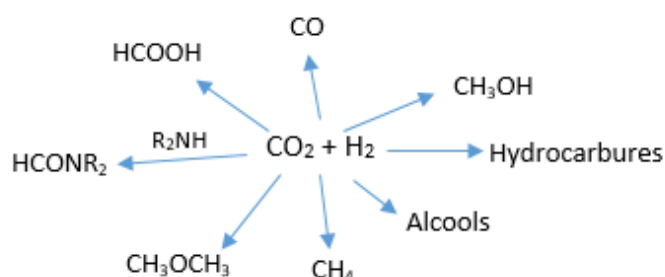
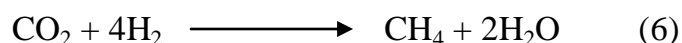


Figure I.4: Différents composés obtenus par hydrogénation catalytique du CO₂

I.4. Méthanation du CO₂

Parmi les différents procédés de conversion catalytique du CO₂, l'hydrogénation du CO₂ en méthane (CH₄), dite méthanation, présente plusieurs avantages par rapport à la production d'autres produits chimiques. La réaction peut être effectuée sous pression atmosphérique [12]. De plus, la méthanation du CO₂ sert d'outil pour que l'hydrogène moléculaire produit à partir de ressources renouvelables soit efficacement utilisé comme vecteur d'énergie. En effet, la réaction de Sabatier, fortement exothermique, implique la réaction du dioxyde de carbone et de l'hydrogène gazeux pour produire du méthane et de l'eau (Éq. 6):



Ce processus, appelé méthanation, représente une approche réalisable contribuant à la réduction des émissions de CO₂ dans notre atmosphère à travers un cycle de carbone fermé impliquant la valorisation du CO₂. Actuellement, cette réaction

est effectuée en présence d'un catalyseur acide de Lewis à la pression atmosphérique et dans une plage de température comprise entre 200 et 600 °C.

La méthanation du CO₂ provenant de gaz de cokerie ou de haut fourneau, a été étudiée dans les années 1980 [13]. Cependant, peu de procédés sont passés au niveau commercial en raison des efforts importants requis pour purifier ces gaz [14]. Cette réaction a connu récemment un regain d'intérêt avec la préoccupation croissante de limiter les émissions du CO₂ et la nécessité de trouver des solutions pour le stockage de l'énergie.

I.4.1. Etude thermodynamique

La réaction de méthanation est une réaction exothermique avec une énergie de Gibbs négative ($D_rG_{298}^{\circ} = -113 \text{ KJ.mol}^{-1}$). Elle est favorisée à basse température (loi de Van't Hoff) et haute pression (Le Chatellier). Le Tableau II.1 liste les réactions possibles associées à la méthanation du CO₂. Notons que toutes les réactions peuvent se produire simultanément et que trois des réactions produisent du CO₂, ce qui révèle la difficulté de le convertir complètement.

Tableau I.1: principales réaction pouvant entrer en jeu lors de la méthanation de CO₂ [15].

Réaction	Formule	Nom de réaction	$D_rH_{298K}(\text{KJ.mol}^{-1})$	$D_rG_{298K}(\text{KJ.mol}^{-1})$
R1	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Méthanation de CO	-206.1	-141.8
R2	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Méthanation de CO ₂	-165	-113.2
R3	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	Inverse de reformage à ses	-247.3	-170.4
R4	$\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}_{(s)}$	Craquage de méthane	74.8	-50.7
R5	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Gaz de l'eau	-41.2	-28.6
R6	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}$	Réduction de CO	-131.3	-91.1
R7	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$	Réduction de CO ₂	-90.1	-62.5
R8	$2\text{CO} \rightarrow \text{C}_{(s)} + \text{CO}_2$	Réaction de boudouard	-172.4	-199.7

Utilisant les résultats obtenus par les auteurs des références [15,16] qui ont supposé que cet équilibre peut être représenté en considérant les réactions R1, R2, R3 et R5.

Parmi ces réactions seule deux sont indépendantes les réactions R2 et R5 ont, par exemple, été utilisées. L'écriture de l'équilibre thermodynamique de ces réactions conduit à la définition de constants d'équilibre, $K_{j,eq}$, permettant de représenter l'état du système à l'équilibre en fonction des conditions (T, P) considérées.

$$K_{j,eq}(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^{\circ j}(T)}{RT}\right) = \prod_j a_{eq,i}^{v_{ij}}$$

Où $a_{eq,i}$ est l'activité du constituant i à l'équilibre thermodynamique, et $v_{i,j}$ est le coefficient stœchiométrique du constituant i dans la réaction j.

Le taux de conversion du CO₂, et la sélectivité en méthane sont définies comme :

$$\text{Conversion du CO}_2 : X_{CO_2} (\%) = \frac{n_{CO_2 \text{ entrant}} - n_{CO_2 \text{ sortant}}}{n_{CO_2 \text{ entrant}}} \times 100$$

$$\text{Sélectivité en méthane : } S_{CH_4} (\%) = \frac{n_{CH_4 \text{ formé}}}{n_{CO_2 \text{ entrant}} - n_{CO_2 \text{ sortant}}} \times 100$$

Les (Figure I.5), (Figure I.6) montrent l'évolution de ces deux grandeurs avec la température et la pression dans les conditions de l'équilibre thermodynamique. Les gaz sont considérés parfaits dans les gammes de température et de pression étudiées.

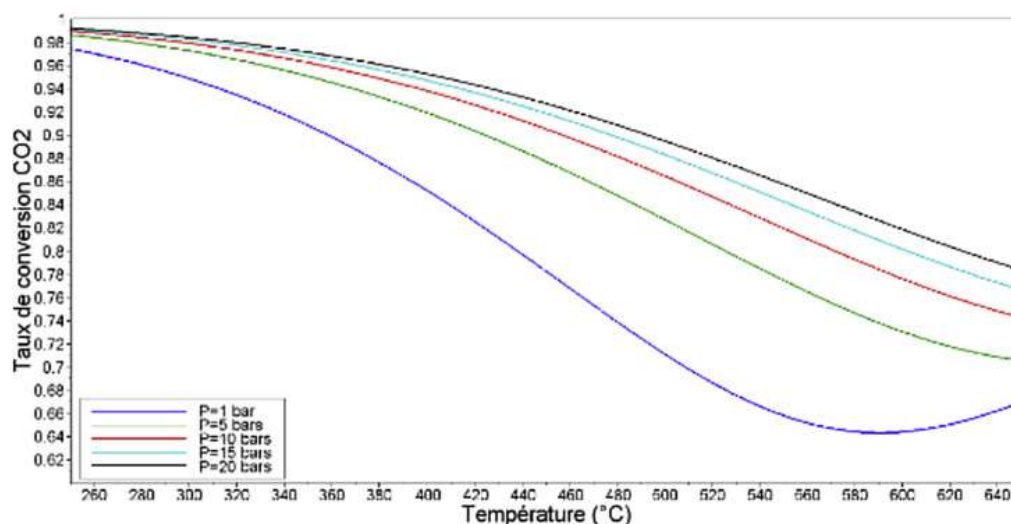


Figure I.5: Variation du taux de conversion du CO₂ en fonction de la température à différentes pressions à l'équilibre thermodynamique ($H_2/CO_2 = 4$) [17].

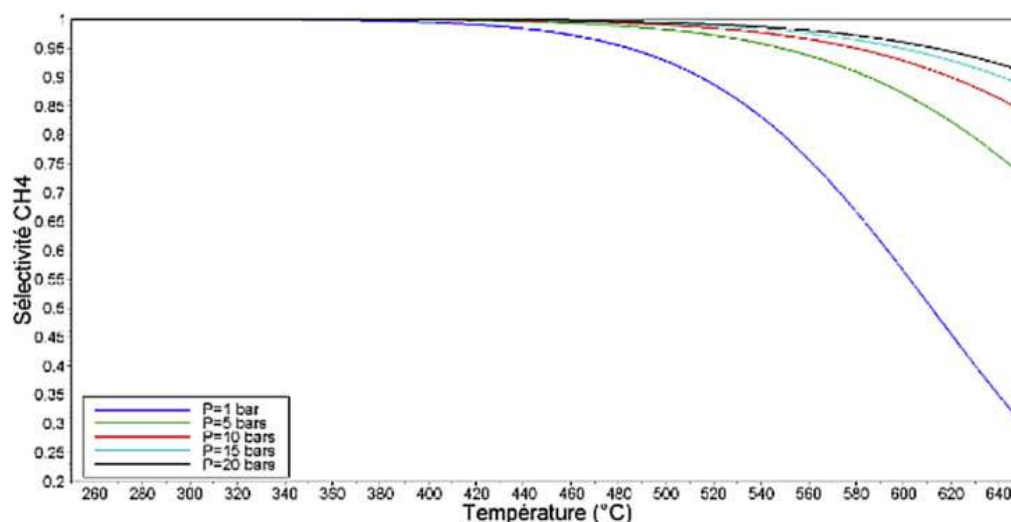


Figure I.6: Variation de la sélectivité en méthane en fonction de la température à différentes pressions à l'équilibre thermodynamique ($H_2/CO_2 = 4$) [17]

On constate que thermodynamiquement, la conversion du dioxyde de carbone et la sélectivité en méthane sont importantes à des basses températures. En effet, la réaction de méthanation est exothermique, elle est donc favorisée à des faibles températures. La sélectivité en méthane est aux alentours de 100% pour des températures inférieures à 450°C. La conversion du CO₂ diminue avec l'augmentation de la température. L'obtention d'une conversion supérieure à 95% à pression atmosphérique nécessite l'utilisation de températures inférieures à 430°C.

L'augmentation de la pression augmente surtout la conversion qui passe de 91% (1 bar) à 97% (5 bar) puis à 98,5% (20 bar) à 350°C. Ce résultat est conforme au principe de Le Chatelier, un système à l'équilibre subissant une perturbation évolue de façon à minimiser son effet. La réaction va donc tendre vers le côté de la formation des produits CH_4 et H_2O . Cependant, la conversion du dioxyde de carbone n'évolue pas de manière proportionnelle avec la pression, puisque le passage de 5 à 20 bar entraîne seulement un gain de 1,5%.

I.4.2. Mécanismes de la réaction de méthanation

Le mécanisme catalytique de la réaction de méthanation semble difficile à établir. Il dépend des catalyseurs utilisés et des conditions de la réaction. Deux types de mécanismes sont aujourd'hui évoqués : le premier suppose le passage par le CO comme intermédiaire, que serait ensuite converti en méthane via le mécanisme de la méthanation de CO. Le second suppose la conversion directe du CO_2 en méthane via la formation de carbonates et de formiates à la surface du support du catalyseur. Ces deux mécanismes peuvent, de plus, coexister sur le catalyseur. Dans tous les cas, l'hydrogène est adsorbé et dissocié à la surface de la phase active. Les deux mécanismes sont schématisés dans la figure I.7 [18]

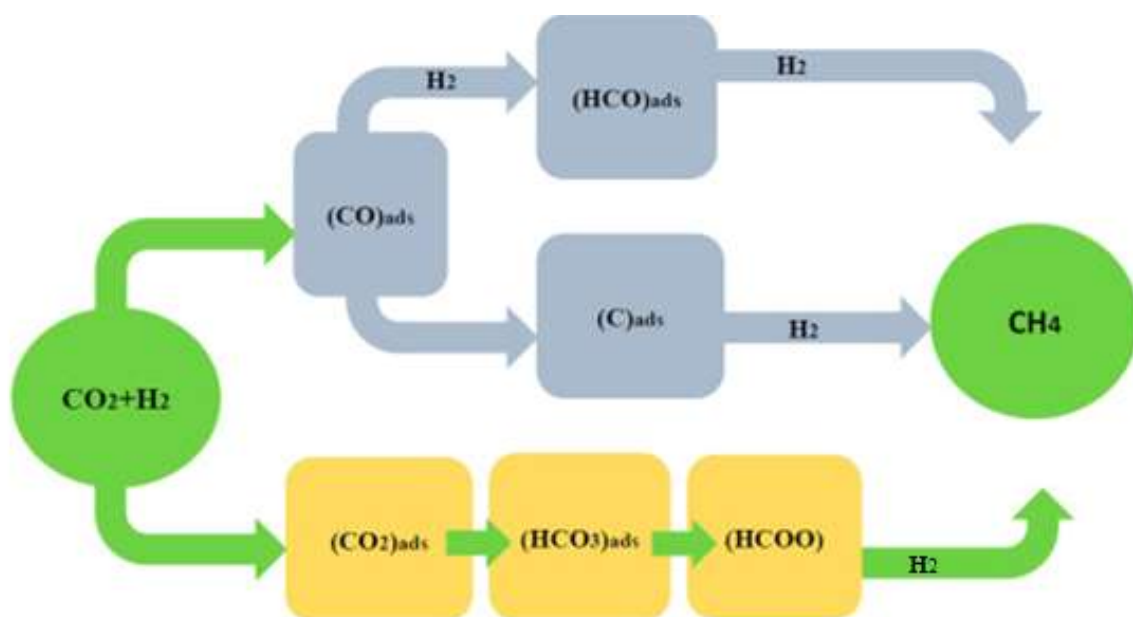


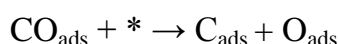
Figure I.7: Mécanismes de la méthanation de CO_2 [18].

Mécanisme 1 : via la formation du CO

Dans le premier mécanisme, le CO₂ est tout d'abord adsorbé, puis dissocié à la surface de la phase active du catalyseur pour former un intermédiaire CO adsorbé (ou mono-carbonyle) [19,20]. Après cette étape de dissociation, l'hydrogénation du CO₂ suit le même mécanisme que l'hydrogénation du CO.

Il existe deux voies possibles pour la méthanation du CO :

La première propose une adsorption suivie d'une dissociation, directe ou assistée par hydrogène, du CO en carbone à la surface de la phase active du catalyseur :



La seconde famille de mécanismes propose un intermédiaire de réaction de type CH_XO (X=1,2) sans passer par un carbone adsorbé. La nature exacte du mécanisme de la réaction semble différer selon la phase active du catalyseur et les conditions de réaction [21].

Mécanisme 2 : conversion directe (sans formation de CO)

L'hydrogénation directe du CO₂ en CH₄ sans formation de CO comme intermédiaire est un autre mécanisme proposé pour la méthanation du CO₂. A partir des différents résultats obtenus par spectroscopie IR, il apparaît que sur les catalyseurs Ni/CeO₂-ZrO₂, le principal mécanisme de la méthanation de CO₂ ne nécessite pas de CO comme intermédiaire de réaction. L'adsorption et la dissociation d'hydrogène prend place sur la surface du nickel, tandis que le CO₂ s'adsorbe sur les sites basiques faibles du support CeO₂-ZrO₂. L'hydrogénation en méthane est réalisée par la formation des espèces carbonates ou hydrogénocarbonates qui sont transformés en espèces de type formiate puis formaldéhyde et ensuite méthoxy [22] (Figure I.7).

I.4.3. Catalyseurs utilisés dans la méthanation du CO₂

La réduction du CO₂ est un processus accompagné de limitations cinétiques importantes, ce qui nécessite un catalyseur adaptable à la réaction qui répond aux contraintes industrielles en termes d'activité, de sélectivité, de mise en forme et de résistance à la désactivation[23,24].

Au cours des dernières décennies, la méthanation du CO₂ a été largement étudiée avec de nombreux catalyseurs à base de différents métaux (Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt) [25-28] et de supports (TiO₂, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃, MgAl₂O₄, MgO, ZrO₂, CeO₂, C, MSN, MCM-41, SBA-15, HY, USY) [29-33]. Les métaux du groupe VIII B, tels que le Rh, Ru, Ni, Co se sont avérés très actifs. Les métaux nobles présentent une activité et une stabilité élevées à basse température. Ils sont plus résistants à la désactivation du catalyseur que les autres métaux utilisés. Cependant, leur utilisation industrielle est réduite en raison de leur prix élevé et de leur faible disponibilité.

Les catalyseurs à base de nickel et de ruthénium sont les plus actifs et sélectifs en CH₄. Des supports de grande surface spécifique sont généralement utilisés. La nature du support joue un rôle important dans l'interaction métal-support et influe sur l'activité et la sélectivité de la méthanation.

Des catalyseurs bi- et multifonctionnels sont aussi étudiés pour la méthanation du CO₂.

I.5. Généralités sur les catalyseurs utilisés dans le présent travail

I.5.1. Les polyoxométallates [34,35]

Espèces anioniques à structure discrète, constituées d'octaèdres MO₆ (M = Mo^V, W^{VI}) reliés par des arêtes et par des sommets.

-autour d'un hétéro atome central tétraédrique (B^{III}, Si^{IV}, Ge^{IV}, P^V, As^V) ou octaédrique (TM).

-très haut degré de symétrie.

-charge anionique globale relativement faible.

a. Propriétés [36-43]

- aisément réductibles de façon réversible en donnant des espèces fortement colorées : photo- et électrochromisme.
- actifs en catalyse acido-basique et catalyse d'oxydation.
- appelés « oxydes solubles », ce sont des modèles de surface des oxydes massiques.
- en médecine, activité antivirale et antitumorale (anti HIV).

Pour augmenter les performances, ces propriétés peuvent être aisément modulées au moyen de faibles modifications structurales du polyoxométallate (fonctionnalisation), par exemple :

- création d'une lacune métallique.
- isomérisation.
- substitution du métal et/ou du ligand oxo.

b. Structure de keggin

Les HPA de Keggin [44] sont typiquement représentés par la formule $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$, où X est l'hétéroatome (atome central, par exemple, P^{5+} , Si^{4+} , etc.), x est son état d'oxydation et M est l'atome rajouté (ion métallique, typiquement W^{6+} , ou Mo^{6+}).

La structure de l'anion peut être décrite comme un tétraèdre central (XO_4) entouré de 12 octaèdres MO_6 combinés en quatre groupes M_3O_{13} . Ces groupements sont reliés entre eux par leurs sommets contiennent des liaisons M-O-M

Dans cette structure, les atomes d'oxygène ne sont pas équivalents et on distingue quatre atomes différents (figure I.8):

- 4 atomes d'oxygène, notés O_a , communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .
- 12 atomes d'oxygène, notés O_b , communs aux octaèdres de 2 groupement M_3O_{13} différents.
- 12 atomes d'oxygène, notés O_c , communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .
- 12 atomes d'oxygène, notés O_d , reliés à un seul atome métallique M.

Les oxygènes O_b et O_c sont appelés oxygènes pontants, les oxygènes O_d sont appelés oxygènes terminaux.

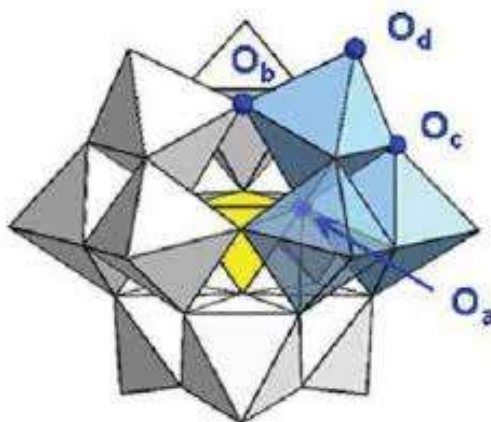


Figure I.8: Les différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin.

I.5.2. Dioxyde de ruthénium

a. Description

Il est le plus stable des oxydes de ruthénium. Il se présente sous forme d'une poudre de couleur brun-noir et cristallise dans une structure rutile quadratique (type TiO_2). Il peut être obtenu notamment par simple chauffage du métal dans un flux d'oxygène à très haute température (1073-1473 K) [45-47], mais aussi par déshydratation de l'hydroxyde $Ru(OH)_3$ à 723 K [48]. En chauffant RuO_2 sous flux d'oxygène, une volatilisation se produit par formation d'oxydes supérieurs. Ces oxydes, thermodynamiquement instables, se décomposent en se refroidissant pour former des cristaux de RuO_2 , phénomène confirmé par Rard [49]. Sous forme anhydre, le dioxyde de ruthénium est insoluble dans l'eau et les acides. Lorsqu'il est abandonné à l'air libre, il s'hydrate pour former $(RuO_2, xH_2O$ avec $2 < x < 3$), sa dissolution étant donc possible partiellement [48]. RuO_2 existe aussi sous forme gazeuse mais à des températures très élevées (> 2000 K) [50].

b. Propriétés catalytiques de RuO₂

Généralement, les métaux de transition (Ru, Pt, Au, Rh, Ir, Pb ...) se caractérisent par des activités, vis-à-vis des gaz toxiques CO, CH₄, C₂H₄, NO_x, H₂, meilleures que celles des oxydes [51]. Ce n'est pas le cas du ruthénium métallique, qui présente de faibles propriétés catalytiques vis-à-vis des réactions d'oxydo-réduction, alors que l'efficacité catalytique de son oxyde RuO₂ est au moins aussi forte que celle du platine métallique [52, 53]. Au cours de ces dernières années, des études ont été réalisées sur le mécanisme d'adsorption des molécules de gaz toxiques et d'oxygène sur la surface de RuO₂. De nombreux travaux [47, 51, 53, 54] ont étudié le mécanisme de la conversion catalytique CO et du CO₂ sur la surface du monocristal RuO₂, dans un domaine de température compris entre 80 et 180°C et sous atmosphère ambiante.

I.5.3. Les pérovskites

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO₃ avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABO₃, où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et O l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure. La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABO₃, cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série des propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural.

a. Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO₃. Sa maille contient une seule molécule ABO₃ où A représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation

de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). O est l'ion oxygène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes d'oxygène O les faces.

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B, on distingue :

- 1- Les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome: elles constituent les pérovskites simples : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KnbO_3$...
- 2- Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les pérovskites complexes : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$.

b.Type des pérovskites

Type	définition
Pérovskite tétragonale	L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est le probablement $BaTiO_3$ ferroélectrique à la température ambiante avec : $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z= 1$. Dans ce cas, les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordu.
Pérovskite rhomboédrique	En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaire respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont $LaAlO_3$, $LaNiO_3$ et $LaCoO_3$.
Pérovskite Orthorhombique	La structure $GdFeO_3$ est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pbnm$ et les paramètres de mailles sont: $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$.

Pérovskite monoclinique et triclinique	Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.), tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudos mailles d'une vraie maille multiple.
---	---

c. Propriétés catalytiques des pérovskites

Les propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite ABO_3 , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence. Généralement, les ions du site A sont analytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, la substitution partielle des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autres espèces de l'acte catalytique approprié (transport d'oxygène, transfert d'électron, etc).

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le chapitre II décrit la partie expérimentale de ce mémoire. Les méthodes utilisées pour la préparation des catalyseurs sont décrites dans la première partie de ce chapitre. La seconde partie présente les différentes techniques de caractérisation utilisées pour identifier les propriétés physico-chimiques des échantillons. La troisième partie de ce chapitre est consacrée au détail du montage expérimental mis au point, ainsi que les conditions expérimentales utilisées pour évaluer les performances des catalyseurs pour la réaction de méthanation.

II.1. Synthèse des catalyseurs

II.1.1. Synthèse des pérovskites LaMO_3 (M=Ni ou Zn)

Les oxydes ternaires LaMO_3 ont été préparés par la méthode d'auto-combustion [53]. Cette dernière consiste à faire dissoudre une masse adéquate de nitrate de métal $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de nitrate de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 20 ml d'eau distillée. Après dissolution sous l'effet d'agitation, la glycine est ajoutée en tenant compte du rapport $\text{NO}_3^-/\text{glycine} = 1$ dans la solution nitrates; après évaporation à une température de 100°C , un gel est obtenu. Par la suite la température est augmentée jusqu'à 300°C pour l'auto-combustion de la glycine. La poudre obtenue est calcinée à 720°C pendant 4h.

II.1.2. Synthèse de l'hétéropolysel $\text{HNiPMo}_{12}\text{O}_{40}$:

L'hétéropolysel de formule $\text{HMPMo}_{12}\text{O}_{40}$ avec M=Ni a été préparé par une méthode d'échange cationique à deux étapes [54].

La première consiste à synthétiser le sel de Baryum de l'hétéropolyacide par addition de 0,153g de l'hydroxyde de Baryum $\text{Ba}(\text{OH})_2$ très lentement c'est-à-dire on ajoute de très petite masse pour avoir une solution dont le pH ne dépasse pas 2.5 à une solution aqueuse de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à 0,0547 M dans les conditions stœchiométriques (**Equation 1**).



La deuxième étape réside en la substitution des ions Ba^{2+} par le métal de transition M^{2+} ($\text{M}=\text{Ni}$).

L'ajout de 0,127g de sulfate de Nickel (NiSO_4) à la solution, un précipité de sulfate de baryum (BaSO_4) de couleur jaune-vert s'est formé à un pH au environ de 1. (**Equation 2**)



Après un petit moment de décantation, le mélange est filtré et le filtrat de couleur jaune est séché à 50°C sous vide à l'aide d'un rota-vapeur.

- L'échantillon $\text{HNiPMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ a été préparé par la méthode d'imprégnation.

II.1.3. Synthèse de ruthénium $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Le catalyseur $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a été préparé par la méthode d'imprégnation. Premièrement le support d'alumine a été calciné à l'air pendant 4 heures à 400°C . Une solution rouge foncé de $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (Aldrich) dans du toluène a été utilisée pour imprégner Al_2O_3 (Fluka) taille des particules 100-125 μm , surface 173 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Après évaporation du solvant, les produits imprégnés ont été séchés à 393k pendant une nuit. Les échantillons ont été calcinés à moins de 20% de O_2 dans N_2 à 350°C pendant 4 heures puis réduit sous flux d' H_2 à 350°C pendant 4 heures.

II.2. Méthodes de caractérisation des catalyseurs synthétisés

II.2.1. Analyse par Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet d'effectuer une analyse des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques des éléments constituant l'échantillon [55].

Nous avons utilisé pour notre analyse un spectrophotomètre IRAFFINITY-1S marque SHIMADZU dans une gamme spectrale 4000 à 400 cm^{-1} .

II.2.2. Analyse par DRX

La diffraction des rayons X permet de déterminer l'arrangement atomique et les distances interatomiques dans les réseaux cristallins et d'estimer la taille moyenne des domaines de diffraction cohérents ou cristallites.

La diffraction X se produit lorsque la condition de Bragg (1) est réalisée. Pour un rayonnement X incident de longueur d'onde λ cette condition répond à :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

Tel que :

d_{hkl} : représente la distance inter réticulaire du réseau cristallin

λ : est la longueur d'onde des rayons X (Å)

n : est un entier qui représente l'ordre de la réflexion

θ : représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

Le diffractogramme a été enregistré pour 2θ compris entre 10° et 70°

Une autre information que l'on peut obtenir des diagrammes de diffraction de RX, est la taille moyenne des cristallites. Il existe plusieurs méthodes pour l'évaluer. La plus connue est la méthode de Debye-Scherrer [56].

On peut évaluer la taille moyenne des cristallites en appliquant la relation suivante en calculant la valeur à la largeur à mi-hauteur du pic :

$$D = k \cdot \lambda / (H \cdot \cos \theta) \quad (2)$$

Tel que:

D : Taille moyenne des cristallites (Å).

K : Constante de Scherrer, facteur correctif égal à 0,89 pour les oxydes.

λ : Longueur d'onde du faisceau incident.

H: Largeur angulaire du pic de diffraction à mi-hauteur (rad).

θ : Angle de diffraction de Bragg (rad).

L'analyse par diffraction de rayons X est effectuée à l'aide d'un diffractomètre de type philipsX'pert, en utilisant la raie de cuivre $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda=1,5406\text{\AA}$.

II.2.3. Analyse par BET

Afin d'approfondir et de connaître mieux la texture de nos catalyseurs, l'analyse par adsorption – désorption d'azote liquide a été effectuée. Cette dernière nous permet d'obtenir les aires spécifiques qui ont été mesurées par la méthode BET [57]. Pour ces mesures un appareil de type NOVA 2000e a été utilisé, il nous permet d'obtenir les isothermes d'adsorption - désorption à 77 K. Avant l'analyse l'échantillon subit un dégazage de deux heures à une température de 250°C.

III.3. Test catalytique

II.3.1. Description du montage

Les tests catalytiques ont été réalisés à pression atmosphérique, dans un réacteur à lit fixe. Un montage est donc réalisé au laboratoire de chimie appliquée et de génie chimique, le montage comprend trois parties principales que nous détaillerons par la suite.

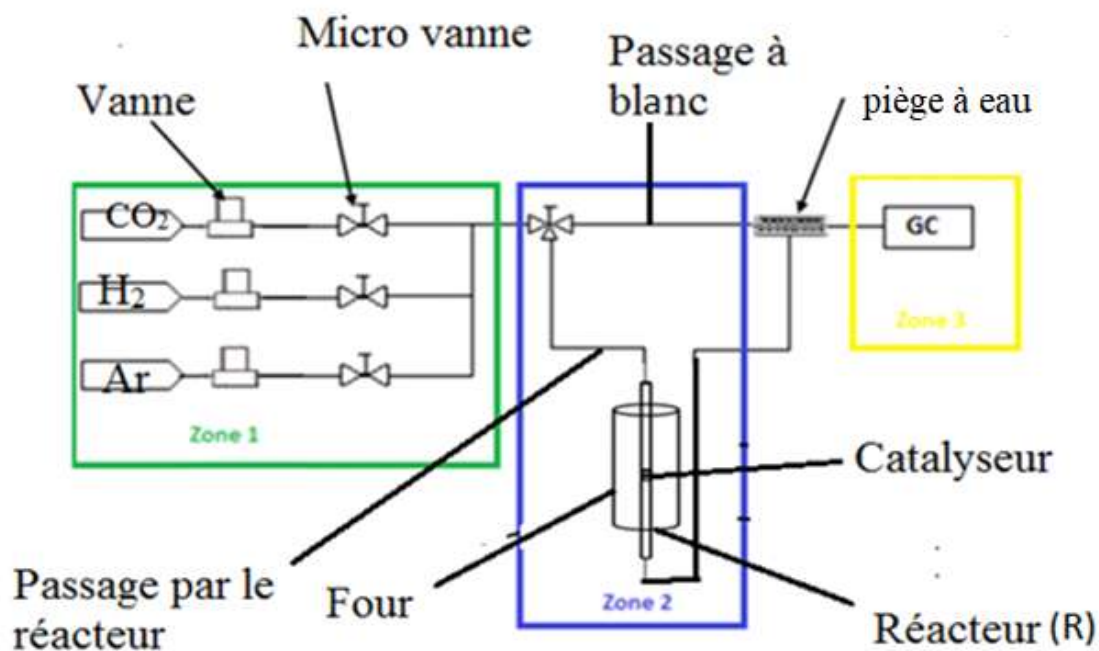
- Zone 1 : Un système d'introduction et de régulation des réactifs.
- Zone 2 : Le réacteur catalytique avec un régulateur de température.
- Zone 3 : Un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés.

Zone 1 : Les flux des gaz introduits (CO_2 , H_2) sont limités grossièrement par les manomètres fixés sur les bouteilles de gaz sous pression, puis réglés précisément à l'aide de micro vannes.

Zone 2 : Le réacteur catalytique est un tube vertical en quartz de 6mm de diamètre interne. Au milieu du réacteur le catalyseur est déposé entre deux couches de laine de quartz, de sorte qu'il soit toujours sur la même position et soumis à la même température. Le thermocouple est inséré à travers l'extrémité supérieure du réacteur et est en contact avec le lit catalytique.

Zone 3 : A la sortie du réacteur, un piège à eau a été placé dans un bain de glace. Cette partie permet leur condensation des gaz sortants à basse température. La sortie est dirigée vers l'analyse subséquente par chromatographie pour un suivi précis de la réaction.

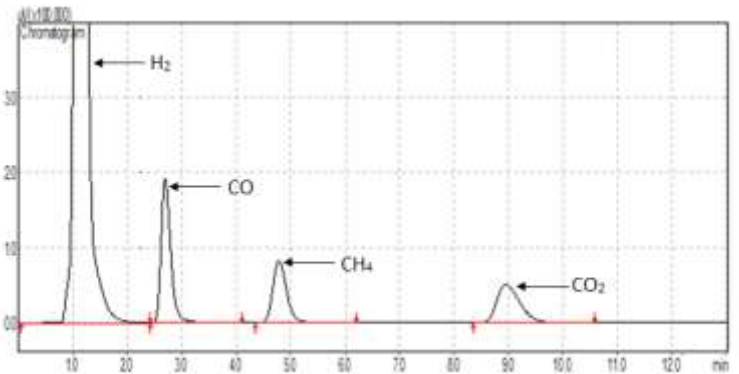
L'analyse des réactifs (CO_2 et H_2) et des produits de réaction (CH_4 et CO) est réalisée à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse de marque GC-14B marque SHIMADZU. La séparation des gaz CH_4 , CO , CO_2 et H_2 a été effectuée sur une colonne carbosieve en utilisant l'argon comme gaz vecteur. La détection de ces produits est effectuée par un détecteur à conductivité thermique (TCD). Le tableau III.1 présente les conditions opératoires du système chromatographique alors que le tableau III.2 affiche le résumé des produits analysés par le TCD.

Acti
Accé**Figure II.1:** Montage du test catalytique**Tableau II.1:** Conditions opératoires du système chromatographique

Détecteur	TCD
Gaz analysés	CO_2 , H_2 , CO , CH_4
Colonne	Carbosieve
Température de l'injecteur	150°C
Température de la colonne	150°C
Pression de la colonne	200 kPa
Gaz vecteur	Ar

Tableau II.2: Produits analysés par TCD

Gaz à analyser	Temps de rétention (min)
H ₂	1,8
CO	3,3
CH ₄	5,4
CO ₂	9,6



II.3.2. Conditions opératoires

Le réacteur est alimenté avec un mélange de gaz composé de (CO₂/H₂) dans les proportions suivantes 1/4. Le débit total de mélange utilisé est de 100 ml/min. Les catalyseurs sont réduits avant le test sous flux d'hydrogène (50 ml/min) pendant 1 h à la température adéquate avec une vitesse de chauffe de (5°C/min).

II.3.3. Formules de calcul

Les valeurs obtenues à partir des chromatogrammes et des calibrations effectuées pour chaque gaz (CO₂, H₂, CO et CH₄) permettent de quantifier les réactifs et les produits présents lors de la réaction. Les formules générales utilisées pour les calculs de conversions et sélectivités sont données ci-dessous.

$$\text{Conversion du CO}_2: X_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{n_{\text{CO}_2 \text{ entrant}} - n_{\text{CO}_2 \text{ sortant}}}{n_{\text{CO}_2 \text{ entrant}}} \times 100$$

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

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

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, les catalyseurs sont caractérisés par les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques. Leurs performances catalytiques sont évaluées vis-à-vis de la réaction de méthanation du CO_2 .

III.1. Méthanation catalytique du CO_2 sur $\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Avant de tester l'efficacité des catalyseurs préparés en chapitre II, dans la réaction de méthanation, nous nous sommes proposés dans un premier temps d'évaluer un métal noble le Ru supporté sur l'alumine $\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ noté par la suite $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

III.1.1. Caractérisations physico-chimiques

a. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme du catalyseur $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figure III.1) montre des pics de diffraction $28,1^\circ$, $40,2^\circ$, 67° , $69,5^\circ$, attribués à la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 75-0921). Les pics $28,1^\circ$, 35° , $40,2^\circ$, $45,7^\circ$, $54,2^\circ$, 58° , 67° , sont attribués à l'oxyde de ruthénium (JCPDS 44-1159).

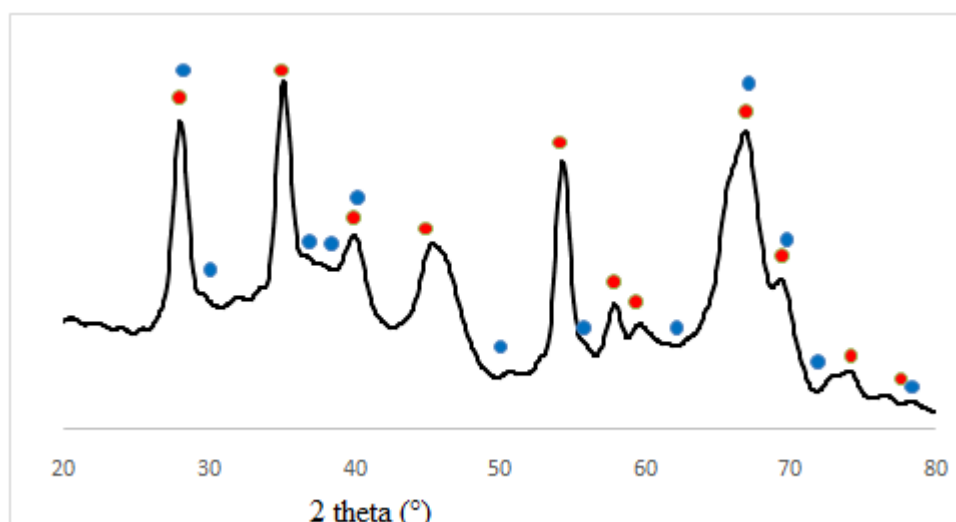


Figure III.1: Diffractogramme des rayons X de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$

● Al_2O_3

● RuO_2

b. Réduction en température programmée (RTP)

La figure III.2 présente le profil RTP du catalyseur Ru/Al₂O₃. Des études antérieures ont montré que le support Al₂O₃ ne montre aucun pic de réduction dans la gamme de température étudiée [58]. Le catalyseur Ru/Al₂O₃ présente plusieurs pics de réduction entre 100°C-350°C. Ces pics correspondent à la réduction de l'espèce RuO₂ [59]. La multiplicité des pics de réduction est peut-être attribuée à la présence de particules de différentes tailles. Le premier pic peut être attribué à la réduction de petites particules de RuO₂, les trois autres pics peuvent être attribués à la réduction des espèces de RuO₂ de tailles plus importantes [60,61].

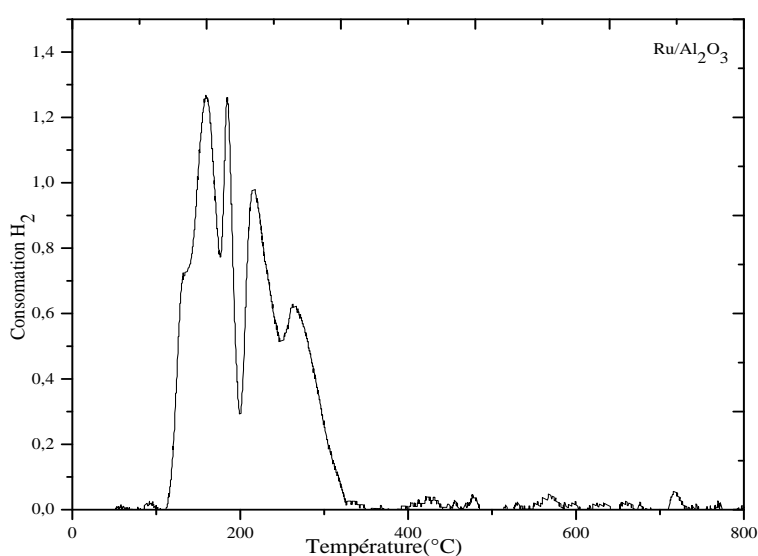


Figure III. 2: Profils RTP de Ru/Al₂O₃.

III.1.2. Résultats des tests catalytiques sur Ru/Al₂O₃

La réaction de méthanation: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, est réalisée dans le réacteur R à pression atmosphérique à 350 °C. Une masse de catalyseur de 0,1g et un débit total de 100 ml/min d'un mélange $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 4$ sont utilisés. Le catalyseur est réduit pendant 1h, sous flue d'hydrogène (50 ml/min) à 400°C.

L'analyse chromatographique permet de détecter les sous-produits susceptibles de se former pendant la méthanation, tels que le monoxyde de carbone et les hydrocarbures C1-C3. Lors de l'évaluation des performances du catalyseur à base de Ru, seul le méthane a été détecté durant toutes les analyses chromatographiques. Aucun autre hydrocarbure de masse molaire supérieure n'a été observé (Figure III.3).

L'évolution de la conversion de CO₂ à 350°C en fonction du temps (Figure III.3) pour le catalyseur Ru/Al₂O₃ montre une conversion initiale de 52% qui augmente et atteint 80% à 2h de temps de réaction. Dans ces mêmes conditions le méthane est obtenu sélectivement. Ces bonnes performances obtenues avec ce catalyseur à base de ruthénium sont en accord avec les travaux de la littérature et sont due probablement au fait que le ruthénium est totalement réduit à cette température comme le montre les résultats de l'analyse RTP. En effet les travaux de Panagiotopoulou [62] ont permis de classer les métaux nobles couramment utilisés dans la littérature selon leur activité en méthanation du CO₂. Ils trouvent alors par ordre d'activité croissante: Pd < Pt < Ru < Rh. Cependant, leur utilisation industrielle est réduite en raison de leur prix élevé et de leur faible disponibilité.

Les catalyseurs à base de ruthénium ont également montré une bonne performance en méthanation [63,64]. Plusieurs travaux [65,66] ont comparé l'activité et la sélectivité des différents métaux (Ni, Co, Pd, Ru et Fe) sur différents supports (CeO₂ et SiO₂). En effet, les mêmes conclusions générales sont données, le ruthénium est le métal le plus actif et sélectif en méthanation suivi par le nickel.

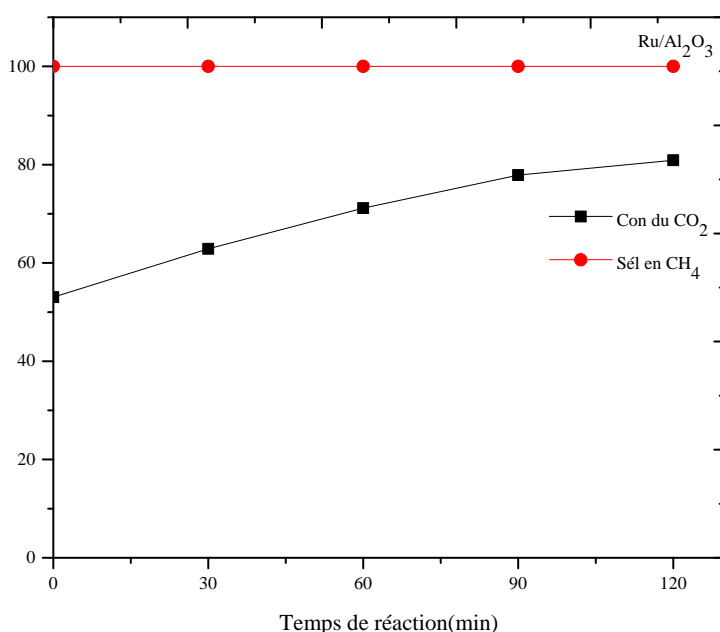


Figure III. 3 : Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction du temps lors de la réaction de méthanation ($T=450^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$, débit =100 ml/min)

III.2. Méthanation du CO₂ en présence des polyoxométallates

Dans cette partie, les catalyseurs $\text{K}_7\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ et $\text{NiPMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ préparés par la méthode d'imprégnation sont caractérisés par infrarouge à transformé Fourier, leurs performances catalytiques sont ensuite évaluées dans la réaction de méthanation du CO₂

III.2.1. Caractérisations par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes élémentaires et basiques dans l'étude des polyoxométallates, elle a même été qualifiée d'empreinte digitale de ces derniers.

Les résultats des analyses IRTF des solides $\text{K}_7\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ et $\text{NiPMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ Sont représentés sur la figure III.4 et le tableau III.1, qui montrent la présence des bandes de vibrations caractéristiques des différentes liaisons: métal-oxygène et

hétéroatome (P ou Si)-oxygène de la structure de l'anion de kegginn $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{-n}$ dans le domaine spectral, $1200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ [67,68]. Ainsi les fréquences enregistrées à 1058 et 1061 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations asymétriques du tétraèdre central X-O_a respectivement pour les solides $\text{K}_7\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ et $\text{NiPMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$.

Les fréquences enregistrées à 955 et 957 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de la liaison M=O_d (oxygène terminal) respectivement pour les solides $\text{K}_7\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ et $\text{NiPMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$.

Les fréquences enregistrées à 991 et 975 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de la liaison $\text{M-O}_b\text{-M}$ (oxygène ponté de deux triades différentes) respectivement pour les solides $\text{K}_7\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ et $\text{NiPMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$.

Les fréquences enregistrées à 785 et 781 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de la liaison $\text{M-O}_c\text{-M}$ (oxygène ponté de même triades) respectivement pour les solides $\text{K}_7\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ et $\text{NiPMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$.

L'épaule à 1190 cm^{-1} présent sur le spectre de $\text{NiPMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ est attribué à la bande de vibration de la liaison Si-O de la silice SiO_2 .

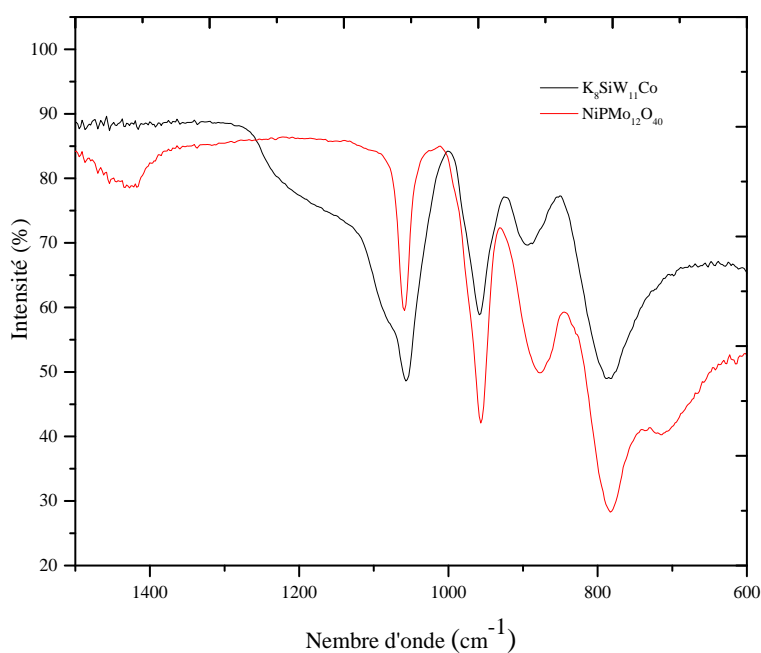


Figure III.4: Spectre IRTF des polyoxométallates $\text{K}_7\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ et $\text{NiPMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$

Tableau III.1: Fréquences des bandes de vibrations IR (cm^{-1}) des polyoxométallates $\text{K}_7\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$ et $\text{NiPMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$

catalyseur	X-O _a	M=O _d	M-O _b -M	M-O _c -M
$\text{K}_7\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}$	1058	957	891	785
$\text{NiPMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	1061	955	875	781

III.2.2. Résultats des tests catalytiques sur Les polyoxométallates

La réaction de méthanation est réalisée sur une masse de 0,1g de catalyseur à pression atmosphérique, dans une gamme de température comprise entre 250 et 450°C, avec un rapport H_2/CO_2 égal à 4 et un débit de 100 ml/min. Le catalyseur est réduit pendant 1h, sous flue d'hydrogène (50 ml/min) à 400°C. La figure III.5 montre l'évolution de la conversion du dioxyde de carbone en fonction de la température lors de la réaction de méthanation. Les conversions obtenues sont nulles à des températures inférieures à 300°C. A 350°C la conversion est de 6,5% et augmente pour atteindre 17% à 450°C. La présence d'une activité catalytique est probablement due à la présence de la phase active (Ni^0) résultant de la réduction des cations métalliques Ni^{2+} présent en contre ions dans la structure de Keggin comme le montre les analyses infrarouges à transformé de fourrier. En effet la faible activité catalytique du polyoxométallate testé dans la réaction de méthanation du CO_2 est liée au fait que le nickel métallique qui est considéré comme étant la phase active dans la réaction de méthanation et présent mais en faible quantité dans la composition du catalyseur ce qui limite le nombre de site actifs disponibles pour la réaction. Plusieurs auteurs ont obtenu un effet similaire de la teneur en métal dans la compositions de catalyseur lors de la réaction de méthanation sur des catalyseurs à base de nickel supportés sur différents supports [69, 70, 71].

Le polyoxométallate testé présente une sélectivité majoritaire en CO (figure III.5). Des études antérieures sur des catalyseurs à base de nickel ont montré que des petites particules de Ni obtenues par la réduction sont très sélectives pour la formation de CH_4 . Par contre des particules de nickel de plus grande taille donnent une production importante en CO [72].

A noter que le catalyseur $K_7SiW_{11}CoO_{39}$ n'a présenté aucune activité catalytique (conv $CO_2=0\%$) dans la gamme de température étudiée 150-450°C, ce qui montre que c'est bien que le nickel qui est à l'origine de la conversion du CO_2 sur $NiPMo_{12}O_{40}/SiO_2$.

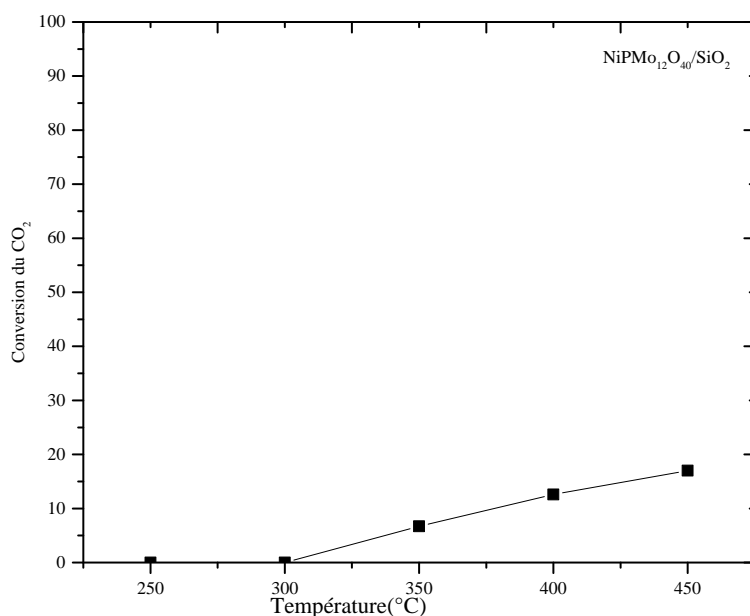


Figure III.5: Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction de la température lors de la réaction de méthanation ($P = 1 \text{ atm}$, $H_2/CO_2 = 4$, débit=100 ml/min)

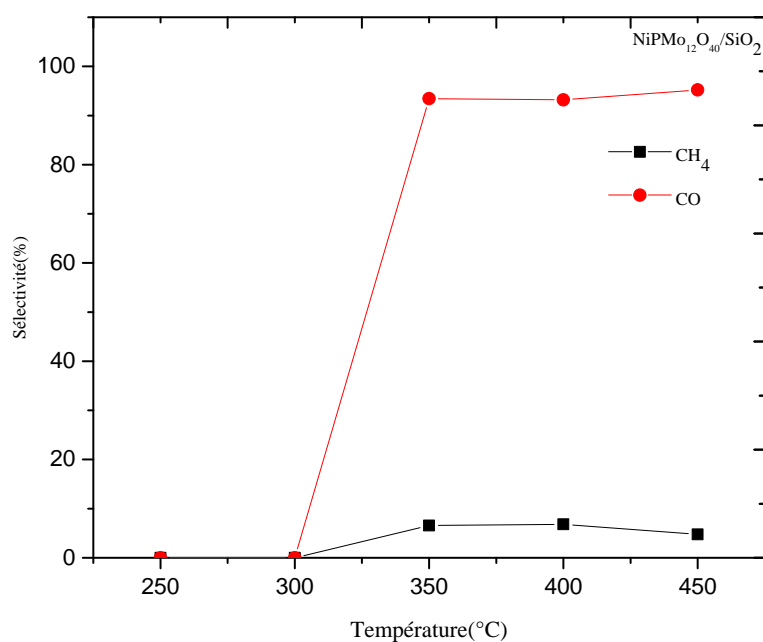


Figure III.6: Sélectivité en CH₄ et CO sur NiPMo₁₂O₄₀/SiO₂ en fonction de la température lors de la réaction de méthanation (P =1 atm, H₂/CO₂ = 4, débit=100 ml/min)

III.3. Méthanation du CO₂ en présence des pérovskites LaMO₃ (M=Ni, Zn)

Dans cette partie, les catalyseurs LaNiO₃ et LaZnO₃ préparés par la méthode d'auto-combustion sont caractérisés par différentes techniques physico-chimiques, leurs performances catalytiques sont évaluées vis-à-vis de la réaction de méthanation du CO₂.

III.3.1. Caractérisations physico-chimiques

a. Résultats et discussions de DRX

Les diffractogrammes des catalyseurs LaNiO₃ et LaZnO₃ sont présentés dans la figure III.7.

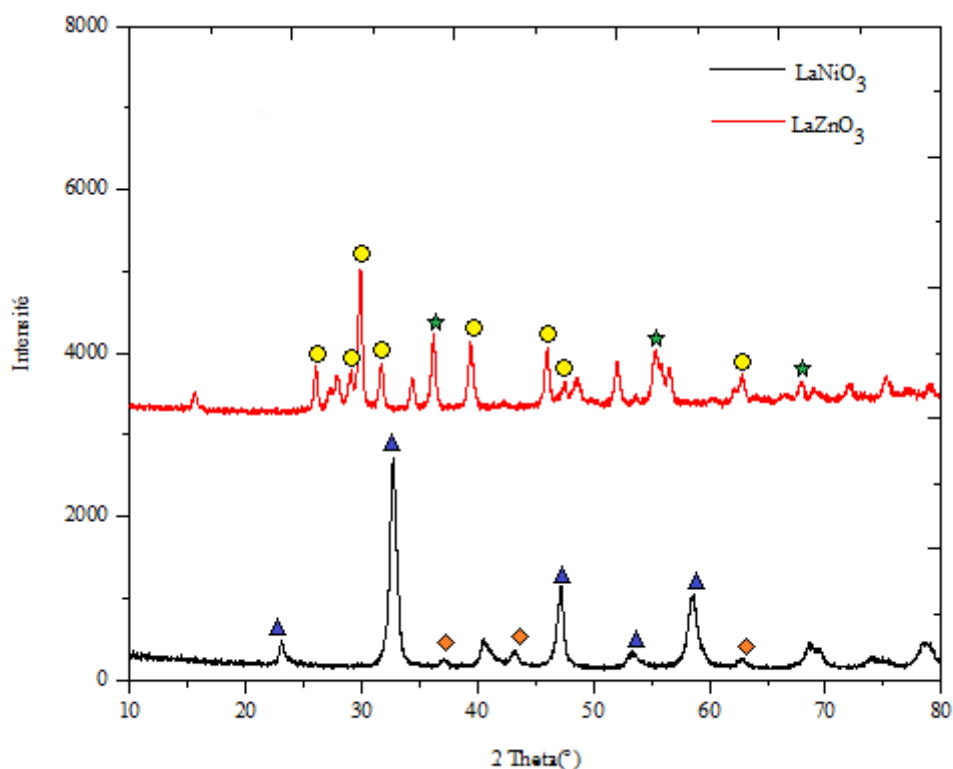


Figure III.7: Diffractogrammes des catalyseurs de type pérovskite calcinés à 720° C pendant 4h.



Le diffractogramme du catalyseur LaNiO_3 massif après la calcination montre la formation de la structure cristalline de type pérovskite LaNiO_3 rhomboédrique (JCPDF 34-1028), confirmée par des pics caractéristiques situés à $2\theta=32,75^\circ$, $47,306^\circ$ et $58,75^\circ$ [73] D'après la (figure III.7), en plus de la structure pérovskite, nous avons enregistré des pics de diffraction situés à $2\theta = 37,25^\circ, 43,28^\circ$ et $62,88^\circ$ [74] caractéristiques de NiO de structure cubique (JCPDF) et $2\theta= 29,08^\circ, 39,47^\circ, 46,05^\circ, 52,09^\circ$ et $55,40^\circ$ [75] qui caractérisent la phase secondaire La_2O_3 de structure hexagonale (JCPDF 5-602).

Pour le catalyseur LaZnO_3 , d'après la (figure.III.7), le diffractogramme ne montre aucun pic caractéristique de la structure pérovskite, ce qui confirme l'absence de la structure LaZnO_3 , cependant, des pics caractéristiques de ZnO sont observés à

$2\theta = 36,49^\circ$ et $57,16^\circ$ [76], de structure hexagonal (JCPDF36-1451). En plus de cette phase nous avons la présence de La_2O_3 .

b. Résultats et discussions de l'analyse BET

Le tableau ci-dessous résume les surfaces spécifiques et les tailles des particules de nos solides LaNiO_3 , LaZnO_3 .

Tableau III.2: Surfaces spécifiques des catalyseurs

	LaNiO_3	LaZnO_3
La surface spécifique (m^2/g)	20	30
La taille des cristalline (nm)	23	25

D'après les résultats, nous avons enregistré une surface spécifique de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le catalyseur LaNiO_3 . Ce résultat est en accord avec plusieurs travaux sur les pérovskites préparées par la méthode d'auto-combustion [75]. On note un léger effet de la substitution de Ni par Zn sur la surface spécifique et la taille des particules. Le catalyseur LaZnO_3 montre une surface spécifique relativement élevée par rapport à la littérature [75].

III.3.2. Résultats des tests catalytiques sur LaNiO_3

a. Effet de la température

Les tests catalytiques de cette partie sont réalisés à pression atmosphérique, dans une gamme de température comprise entre 150 et 450°C avec une montée de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, chaque palier de température est maintenu pendant 30 min (Figure III.8). La masse de catalyseur utilisé est de $0,01\text{g}$, le rapport H_2/CO_2 égal à 4, le débit est de $100 \text{ ml}/\text{min}$. Le catalyseur est réduit pendant 1h, sous flue d'hydrogène ($50 \text{ ml}/\text{min}$) à 500°C .

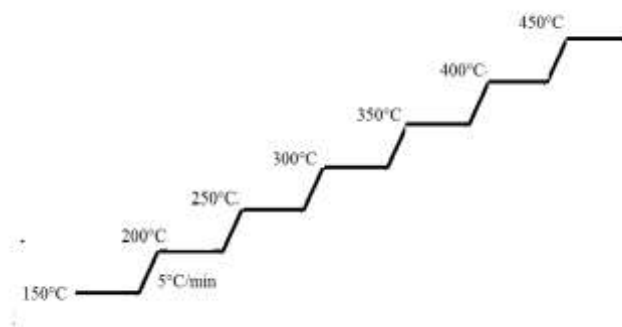


Figure III.8: Protocole opératoire du test

La figure III.9 montre l'évolution de la conversion du dioxyde de carbone lors de la réaction de méthanation du CO_2 , en fonction de la température en présence du catalyseur LaNiO_3 .

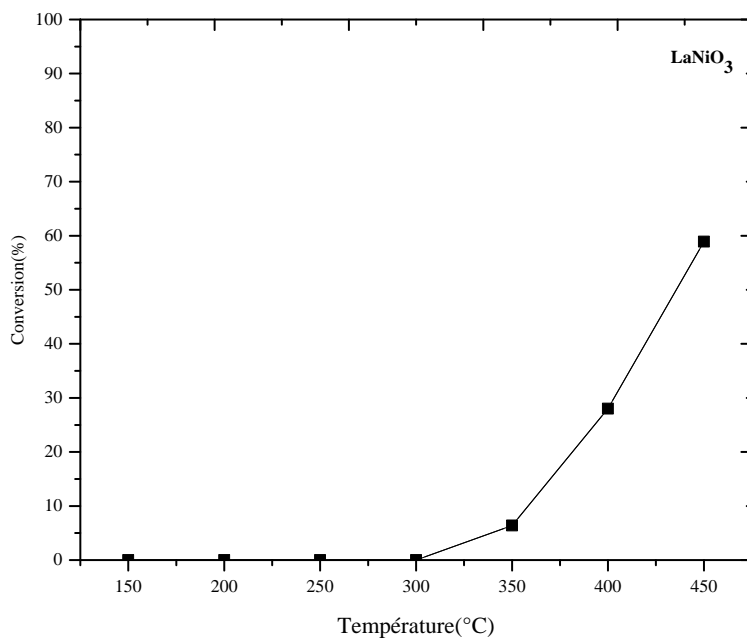


Figure III.9: Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction de la température lors de la réaction de méthanation ($P = 1 \text{ atm}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$, débit=100 ml/min)

Le catalyseur présente une conversion du CO₂ négligeable à des températures inférieures à 350°C (figure III.9). A 350°C la conversion du CO₂ est de 6,4% et augmente pour atteindre 58,8% à 450°C. En effet, bien que la réaction de méthanation soit exothermique, l'activation de la molécule de CO₂ très stable, nécessite un apport d'énergie important du fait de son inertie chimique. Cette énergie est fournie sous forme thermique [77].

Le méthane est obtenu sélectivement (sél CH₄>90%) à partir de 350°C température à partir de laquelle le catalyseur est actif (tableau III.3).

Tableau III.3: Sélectivité en CH₄ et CO pour les différentes températures de réaction

Température °C	Conversion (CO ₂) (%)	Sélectivité(CH ₄) (%)	Sélectivité (CO) (%)
350	6,4	97,5	2,5
400	40,4	94,6	5,4
450	58,9	93,4	6,6

b. Effet de la masse du catalyseur sur l'activité catalytique

Afin de déterminer la quantité de catalyseur à charger dans le réacteur permettant de s'affranchir des limitations diffusionnelles. La masse de catalyseur a été variée de 0,01 à 0,05 g. La figure III.10 présente la variation de la conversion du CO₂ à 450°C en fonction de la masse du catalyseur. La conversion du CO₂ augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur. À 450°C, l'utilisation de 0,01g du catalyseur ne convertit que 27,9% alors qu'en passant à 0,02, 0,03 et 0,05g de LaNiO₃ la conversion atteint 45,9%, 56% et 69,3% respectivement.

La sélectivité en méthane suit le même ordre que la conversion du CO₂ et augmente avec la teneur en nickel. Le catalyseur LaNiO₃ est très sélectif pour la formation du méthane (> 90%) (Tableau III.4). En effet, le nickel métallique est considéré comme étant la phase active dans la réaction de méthanation. Cette bonne activité est donc liée à la quantité de sites actifs disponibles pour la réaction. Plusieurs auteurs ont obtenu

un effet similaire de la teneur en métal lors de la réaction de méthanation sur des catalyseurs à base de nickel supportés sur différents supports [69, 70, 71].

Tableau III.4: Sélectivité en CH_4 et CO pour le catalyseur LaNiO_3 à 450°C

Masse de LaNiO_3 (g)	Conversion (CO_2) (%)	Sélectivité(CH_4) (%)	Sélectivité (CO) (%)
0,01	27,9	91,9	8,2
0,02	45,9	95,4	4,6
0,03	56	96,4	3,9
0,05	69,3	98,9	1,1

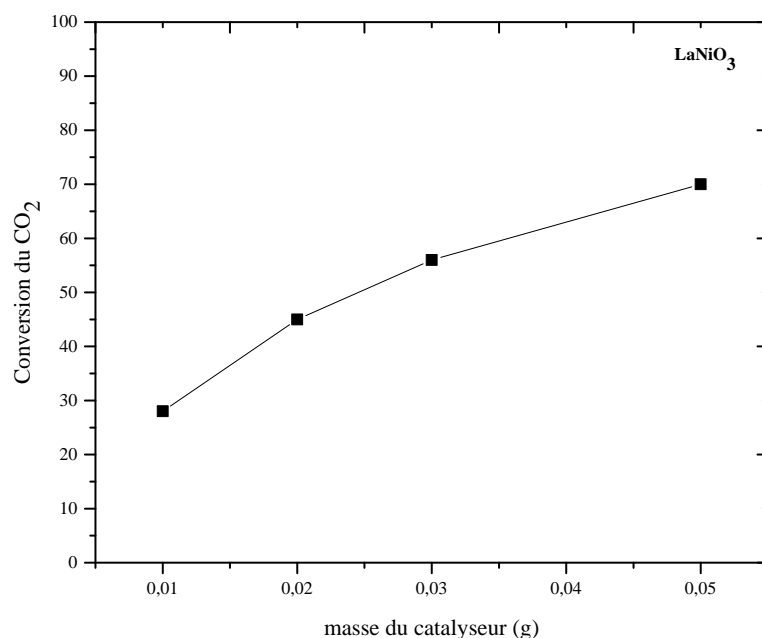


Figure III.10: Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction de la masse de LaNiO_3 lors de la réaction de méthanation ($T=450^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$, débit=100 ml/min)

c. Etude de la mise en régime stationnaire

Dans cette partie nous avons utilisé les paramètres optimisés dans les parties: étude de l'effet de la température et de la masse du catalyseur sur l'activité catalytique. Ainsi la réaction de méthanation du CO_2 , est réalisée à pression atmosphérique, en utilisant une masse de catalyseur de 0.05g à une température de 450°C , avec un rapport H_2/CO_2 égal à 4. La figure III.11 montre l'évolution de la conversion du dioxyde de carbone en fonction du temps de réaction, en présence de LaNiO_3 . La conversion initiale obtenue est de 50% et augmente pour se stabiliser à une valeur avoisinant 70% après 3 heures de réaction.

La figure III.12 présente l'évolution des sélectivités en CH_4 et CO en fonction du temps de réaction en présence du catalyseur LaNiO_3 . La sélectivité en méthane suit le même ordre que la conversion du CO_2 , elle est de 96% initialement et augmente pour atteindre et se stabiliser à 99% à 2 heures de réaction.

Les analyses DRX ont permis la détection de l'oxyde de nickel NiO probablement dispersé sur la phase La_2O_3 aussi détectée, donc finalement le catalyseur LaNiO_3 se comporte comme étant un métal (phase active) dispersé sur un support La_2O_3 . Effectivement ces performances catalytiques sont comparables à celles obtenues sur une série de catalyseurs type $\text{NiO}/\text{Support}$ [78]

Les bonnes performances catalytiques obtenues en présence du catalyseur LaNiO_3 sont aussi dus à la petite taille de particules et aussi à une bonne dispersion de nickel. Ceci suggère qu'il possède plus de sites actifs sur la surface. De plus, ce catalyseur possède une quantité importante de sites basiques. Plusieurs auteurs [79,80] ont corrélé l'activité des catalyseurs $\text{Ni}/\text{Support}$ à la quantité de sites basiques vu que ces sites favorisent l'adsorption et l'activation du CO_2 et favorisent ainsi la méthanation [81,82]. Le CO_2 gazeux réagit avec les groupements hydroxyles de surface du support pour former des espèces de carbonate de surface (HCO_3^-) qui sont ensuite hydrogénées en formiate (HCOO^-) à l'interface métal-support. Ces derniers sont plus réactifs et sont successivement hydrogénés en méthane [83].

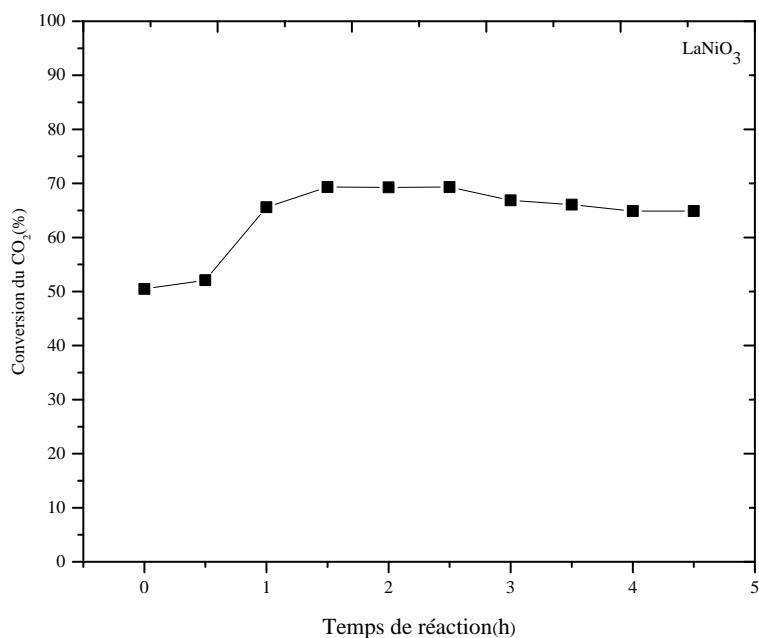


Figure III.11: Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction du temps lors de la réaction de méthanation ($T=450^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$, débit=100 ml/min)

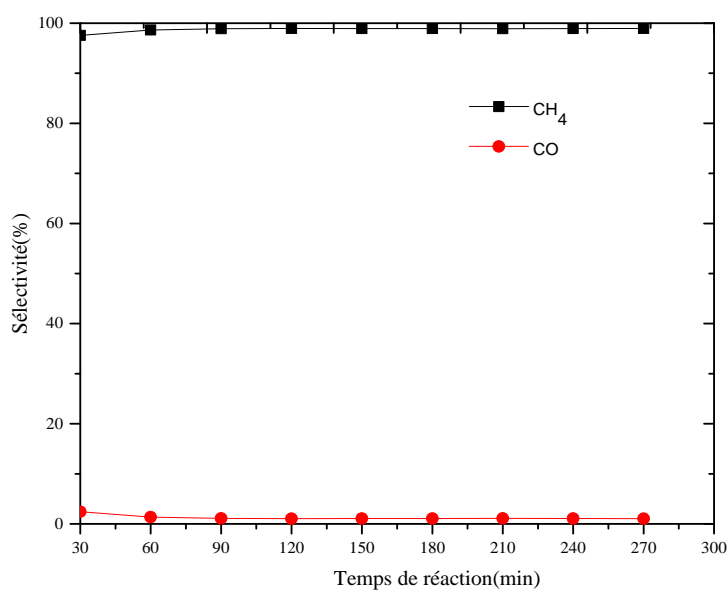


Figure III.12: Sélectivité en CH₄ et CO sur LaNiO₃. ($T=450^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$, débit=100 ml/min)

d. Etude de la désactivation du catalyseur

La stabilité des catalyseurs est évaluée à 450°C en réutilisant la même charge catalytique et les mêmes conditions déjà utilisées dans la partie précédente. Les résultats sont présentés dans les figure III.13 et qui montre une activité initiale de 76% pour cette deuxième utilisation qui augmente légèrement à 82% puis baisse et se stabilise à 76% après 4 heures de réaction. Ces résultats montrent que la stabilité du catalyseur est maintenue durant les deux tests catalytiques sans désactivation.

Le méthane est obtenu sélectivement (>99%) tout au long de la période du test contre une sélectivité (<1%) pour le CO (figure III.14).

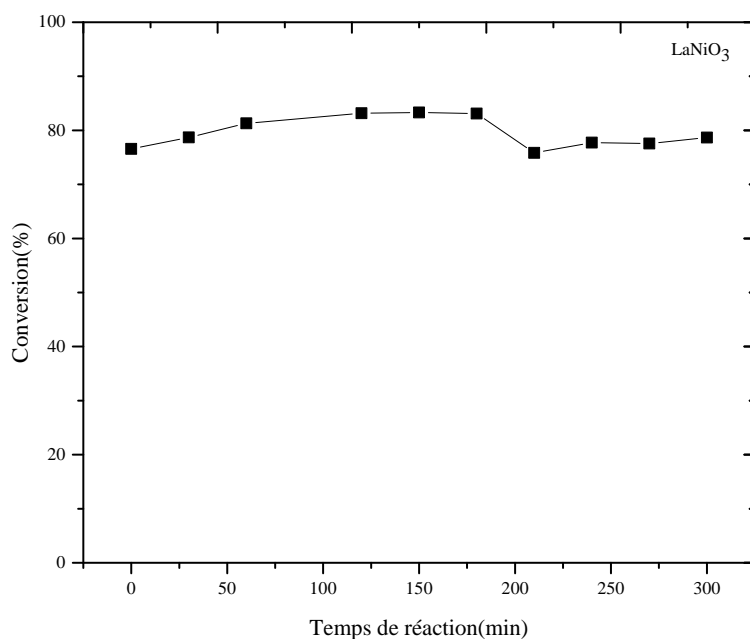


Figure III.13 : Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction du temps lors de la réaction de méthanation ($T=450^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$, débit=100 ml/min)

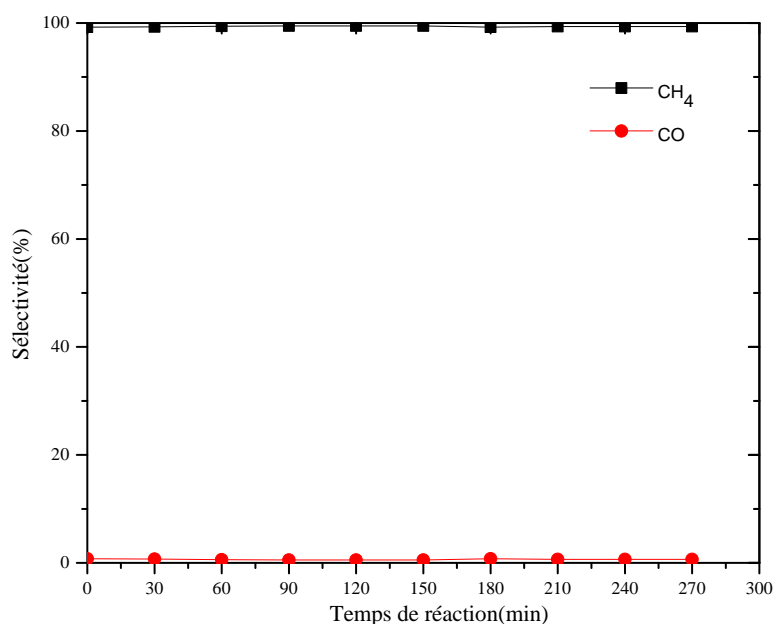


Figure III.14: Sélectivité en CH₄ et CO sur LaNiO₃. (T=450°C, P = 1 atm, H₂/CO₂ = 4, débit=100 ml/min)

Tableau III.5: Conversion de CO₂ 1^{er} utilisation et 2^{eme} utilisation (T=450°C, P = 1 atm, H₂/CO₂ = 4, débit=100 ml/min)

Temps (min)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270
Conversion de CO ₂ (%) 1 ^{er} utilisation	50,5	52,2	65,6	69,3	69,3	69,3	66,9	66,1	64,9	64,9
Conversion de CO ₂ (%) 2 ^{eme} utilisation	76,5	78,7	81,3	83,3	83,3	83,1	75,8	77,7	77,5	78,7

III.3.3. Résultats des tests catalytiques sur LaZnO₃

La réaction de méthanation sur LaZnO₃ est réalisée à pression atmosphérique, à 450°C, avec un rapport H₂/CO₂ égal à 4 et une masse 0,05g de catalyseur, le débit total est de 100 ml/min. Le catalyseur est réduit pendant 1h, sous flue d'hydrogène (50

ml/min) à 500°C. Dans le tableau sont représentés les résultats catalytiques obtenus, qui montrent que la conversion du dioxyde de carbone est de 5%, une valeur très inférieure à celle obtenue dans les mêmes conditions avec le catalyseur LaNiO_3 . Ceci montre que les performances catalytiques dépendent de la nature des métaux en raison de leurs différentes propriétés géométriques et électroniques, en effet les métaux de transition des groupes 8, 9 et 10 du tableau périodique (métaux du groupe VIII dans l'ancienne classification) comme le Ru, Rh, Pd, Pt, Co, Fe, et Ni, sont utilisés comme phase active pour la méthanation du CO_2 . Le choix de la phase active influence l'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur [84, 85, 86, 87].

Tableau III.6: Conversion de CO_2 , sélectivité en CH_4 et CO sur LaZnO_3 . (T=450°C, P = 1 atm, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$, débit=100 ml/min)

Conversion (CO_2) (%)	Sélectivité (CH_4) (%)	Sélectivité (CO) (%)
5	27,4	72,6

CONCLUSION GENERALE

Les principaux objectifs de ce travail sont: (1) le développement d'un procédé de méthanation du CO₂ compétitif à ceux existants et rapportés dans la bibliographie dans le cadre du concept Power-to-Gaz, (2) le développement d'un catalyseur performant pour la méthanation qui assure une production élevée de méthane à basse température et une résistance à la désactivation.

Dans un premier temps, une série de catalyseurs a été synthétisé, à savoir des polyoxométallates K₇SiW₁₁CoO₃₉ et NiPMo₁₂O₄₀ /SiO₂ et des pérovskites LaMO₃ (M=Ni ou Zn). Ainsi, les catalyseurs obtenus ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques.

L'analyse DRX de RuO₂/Al₂O₃ a montré la présence des phases : γ -Al₂O₃ mal cristallisée et celle de l'oxyde de ruthénium RuO₂.

Les analyses RTP ont montré que la phase RuO₂ est réduite à une température inférieure à 400 °C.

D'un point de vue moléculaire, la présence de l'entité de Keggin a été confirmée pour les polyoxométallates par la spectroscopie infrarouge.

Les catalyseurs LaNiO₃ et LaZnO₃ préparés par la méthode d'auto-combustion et caractérisés par DRX ont montrés la présence des phases cristallines LaNiO₃, NiO et La₂O₃ dans le solide LaNiO₃, par contre LaZnO₃ ne montre que la présence des deux phases cristallines ZnO et La₂O₃.

Les performances catalytiques de ces catalyseurs ont été étudiées dans la réaction de méthanation du CO₂. Les résultats ont montré que le catalyseur à base de ruthénium est très actif et sélectif pour la formation du méthane convertissant 80% de CO₂ à 350°C et une sélectivité de 100% en méthane, cette activité peut être attribuée à la présence de Ru⁰.

Les polyoxométallates testés dans la réaction de méthanation du CO₂ ont montré que K₇SiW₁₁CoO₃₉ complètement inactif jusqu'à 450°C ce qui est du à l'absence de la phase active, par contre le catalyseur NiPMo₁₂O₄₀ /SiO₂ montre une faible conversion du CO₂ à 450°C. Cette faible activité peut être attribuée à la présence d'une faible quantité de Ni⁰.

Les testes catalytiques effectués en présence des pérovskites LaMO_3 ($M=\text{Ni}$ ou Zn), ont montré que le catalyseur LaZnO_3 est complètement inactif jusqu'à 450°C .

La pérovskite LaNiO_3 présente une activité catalytique qui atteint 58,6% à 450°C tout en étant plus sélectif en méthane (sél $\text{CH}_4 > 90\%$)

Cette activité peut être attribuée à la présence de Ni° , des sites basiques faibles et des lacunes d'oxygène favorisant l'activation du CO_2 et facilitant ainsi la méthanation.

L'activité catalytique du catalyseur augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur. Les tests de stabilité montrent l'absence de la désactivation des catalyseurs après une deuxième utilisation d'une même masse catalytique.

Références bibliographiques

- [1] International Energy Agency, «Global energy and CO₂ status report 2017» 2017.
- [2] International Energy Agency, «CO₂ emissions from fuel combustion: Overview» *IEA Stat*, 2017.
- [3] G. Centi, S. Perathoner, «Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels» *Catal. Today*, vol. 148, pp. 191–205, 2009.
- [4] C. Song, «Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing» *Catal. Today*, vol. 115, pp. 2–32, 2006.
- [5] RECORD, « Les filières de valorisation du CO₂ - Etat de l'art et avis d'experts » 2014.
- [6] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, «The changing paradigm in CO₂ utilization» *J. CO₂ Util.*, vol. 3–4, pp. 65–73, 2013.
- [7] I. Omae, «Recent developments in carbon dioxide utilization for the production of organic chemicals» *Coord. Chem. Rev.*, vol. 256, pp. 1384–1405, 2012.
- [8] M. Aresta, «Carbon dioxide as a chemical feedstock», *chemsuschem*, vol. 3, pp. 631-632, 2010.
- [9] E. Alper, O. Yuksel Orhan, «CO₂ utilization: Developments in conversion processes» *Petroleum*, vol. 3, pp. 109–126, 2017.
- [10] M. Taherimehr, P. P. Pescarmona, «Green polycarbonates prepared by the copolymerization of CO₂ with epoxides» *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, pp. 1–17, 2014.
- [11] H. Er-rbib, C. Bouallou, F. Werkoff, «Production of synthetic gasoline and diesel fuel from dry reforming of methane» *Energy Procedia*, vol. 29, pp. 156–165, 2012.
- [12] M.A.A. Aziz, et al, «CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects» *Green Chem*, vol. 17, pp. 2647, 2015.

- [13] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, «Review on methanation - From fundamentals to current projects» *Fuel*, vol. 166, pp. 276–296, 2016.
- [14] G. Weatherbee, «Hydrogenation of CO₂ on group V^{III} metals I. Specific activity of Ni/SiO₂» *J. Catal.*, vol. 68, pp. 67–76, 1981.
- [15] J. Ducamp, A. Bengaouer, P. Baurens, I. Fechete, P. Turek, F. Garin, «Statu quo on CO₂ methanation: A review» *Comptes Rendus Chim.*, vol. 21, pp. 427–469, 2018.
- [16] I. Fechete, J. C. Vedrine, «Nanoporous materials as new engineered catalysts for the synthesis of green fuels» *Molecules*, vol. 20, pp. 5638–5666, 2015.
- [17] S. Eckle, H. G. Anfang, R. J. Behm, «Reaction intermediates and side products in the methanation of CO and CO₂ over supported Ru catalysts in H₂ –rich reformat Gases» *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 1361–1367, 2011.
- [18] A. Beuls, C. Swalus, M. Jacquemin, G. Heyen, A. Karelavic, P. Ruiz, «Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/γ-Al₂O₃ catalyst» *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 113–114, pp. 2–10, 2012.
- [19] D. E. Peebles, D. W. Goodman, J. M. White, «Methanation of carbon dioxide on nickel (100) and the effects of surface modifiers» *J. Phys. Chem.*, vol. 87, pp. 4378–4387, 1983.
- [20] J. Ashok, M. L. Ang, S. Kawi, «Enhanced activity of CO₂ methanation over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts: Influence of preparation methods» *Catal. Today*, vol. 281, pp. 304–311, 2017.
- [21] I. Kuznecova, J. Gusca, «Property based ranking of CO and CO₂ methanation catalysts» *Energy Procedia*, vol. 128, pp. 255–260, 2017.
- [22] X. Su, J. Xu, B. Liang, H. Duan, B. Hou, Y. Huang, «Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies» *J. Energy Chem.*, vol. 25, pp. 553–565, 2016.
- [23] P. Panagiotopoulou, «Hydrogenation of CO₂ over supported noble metal catalysts» *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 542, pp. 63–70, 2017.

- [24] A. Karelavic, P. Ruiz, «CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/ γ -Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism» *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 113–114, pp. 237–249, 2012.
- [25] N. M. Martin, F. Hemmingsson, X. Wang, L. R. Merte, U. Hejral, J. Gustafson, M. Skoglundh, D. M. Meira, A. Dippel, O. Gutowski, M. Bauer, P. Carlsson, «Structure–function relationship during CO₂ methanation over Rh/Al₂O₃ and Rh/SiO₂ catalysts under atmospheric pressure conditions» *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, pp. 2686–2696, 2018.
- [26] N. M. Martin, P. Velin, M. Skoglundh, M. Bauer, P.-A. Carlsson, «Catalytic hydrogenation of CO₂ to methane over supported Pd, Rh and Ni catalysts» *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, pp. 1086–1094, 2017.
- [27] S. Rahmani, M. Rezaei, F. Meshkani, «Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ for CO₂ methanation» *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, pp. 1346–1352, 2014.
- [28] L. Xu, F. Wang, M. Chen, J. Zhang, K. Yuan, L. Wang, K. Wu, G. Xu, W. Chen, «CO₂ methanation over a Ni based ordered mesoporous catalyst for the production of synthetic natural gas» *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 28489–28499, 2016.
- [29] K. Zhao, W. Wang, Z. Li, «Highly efficient Ni/ZrO₂ catalysts prepared via combustion method for CO₂ methanation» *J. CO₂ Util.*, vol. 16, pp. 236–244, 2016.
- [30] J. Liu, C. Li, F. Wang, S. He, H. Chen, Y. Zhao, M. Wei, D. Evans, X. Duan, «Enhanced low-temperature activity of CO₂ methanation over highly-dispersed Ni/TiO₂ catalyst» *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, pp. 2627–2633, 2013.
- [31] D. Pandey, G. Deo, «Effect of support on the catalytic activity of supported Ni-Fe catalysts for the CO₂ methanation reaction» *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 33, pp. 99–107, 2016.
- [32] J. Berzelius, «Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybdäns» *Annalen der Physik*, vol. 6, pp. 396, 1826.
- [33] C. Marignac, *C. R. acad. Sci.*, «Marignac memorial lecture. L.—The life-work of Marignac» *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 55, pp. 888, 1862.

- [34] L. Svanberg, H. Struve, *Journal. Prakt. Chemistry.* vol. 44, pp. 257, 1848.
- [35] C. L. Hill, (ed.), «Introduction: polyoxometalates multicomponent molecular vehicles to probe fundamental issues and practical problems» *Chemical Reviews*, vol. 98, pp. 1-390, 1998.
- [36] M. T. Pope, A. Müller, (Eds.) in *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Antiretroviral Activity*, Kluwer Academic Publications, Dordrecht, 1994.
- [37] M. T. Pope, A. Müller, (Eds.) in *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to applications*, Kluwer Academic Publications, Dordrecht, 2001.
- [38] M. T. Pope, A. Müller. «ANGEW CHEM INT ED ENGL» *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* vol. 30, pp. 34-48, 1991
- [39] A. K. Saha, D. C. Crans, M. T. Pope, C. Simone, R. H. Glew, «Inhibition of human seminal fluid and *Leishmania donovani* phosphatases by molybdate heteropolyanion »*Journal of Biological Chemistry*, vol. 266, pp. 3511, 1991.
- [40] E. Papaconstantinou, *J. Chem. Soc.* «Photocatalytic Oxidation of Organic Compounds Using Heteropoly Electrolytes of Molybdenum and Tungsten» *Chem. Commun.* pp.12, 1982
- [41] S. Wang, T. Hazelrigg. «Implications for bcd mRNA localization from spatial of exu protein in *Drosophila ogenesis*» *Nature*, vol. 369, pp. 400-403, 1994.
- [42] J. F. Keggin, «Structure of the molecule of 12-phosphotungstic acid» *Nature*, vol. 131, pp. 908–909, 1933.
- [43] P. Pascal, *Nouveau traité de chimie*, Tome XIX, (Masson & Cie, Paris), pp. 21, 1958.
- [44] C. B. Alcock, G. W. Hooper «Thermodynamics of the Gaseous Oxides of the Platinum Group Metals», *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 254, pp. 551, 1960.
- [45] S. H. Oh, C. G. Park, C. Park «Thermal stability of RuO₂/Ru bilayer thin film in oxygen atmosphere», *Thin Solid Films*, vol. 359, pp. 118, 2000.

[46] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, (Gauthier-Villars & Cie, Paris), pp.40, 1963.

[47] J. A. Rard «Chemistry and thermodynamics of ruthenium and some of its inorganic compounds and aqueous specie: Chemical Reviews», Journal of the American Chemical Society, vol. 85, pp. 1, 1985.

[48] C. Mun «Etude du comportement du produit de fission ruthénium dans l'enceinte de confinement d'un réacteur nucléaire, en cas d'un accident grave», Thèse de Doctorat, Université de Paris-XI, Paris, 2007.

[49] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ruthenium, 63. Erg-band, Verlag Chemie GMBH, Weinheim/Bergstr. pp. 49, 1970.

[50] I. Nagy, Z. Hózer, L. Matus, A. Pintér, P. Windberg, N. Vér, M. Kunstár, B. Alföldy, K. Mueller «Oxidation and release of ruthenium rom short fuel rods above 1500 °C», Final Report, April 2005- EUR 21752 EN – DG JRC – Institute for Energy, 2005.

[51] P. Nowakowski «Systèmes micro-nano-structurés et couches minces multifonctionnels à base de dioxyde de ruthénium : élaborations et propriétés catalytiques et électriques», Thèse de Doctorat, Université du Sud Toulon-Var, Toulon, 2008.

[52] S. Saitzek, «Systèmes Multifonctionnels à Base de Dioxydes de Cérium Nanostructuré : Nanocomposites Catalytiques CeO₂-CuO_x et Bicouches CeO₂-VO₂ pour Commutation en Optoélectrique IR», Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon, 2005.

[53] A. Firdous, I. Quasim, M. M. Ahmad, P. N. Kotru, «Studies on gel-grown pure and strontium-modified lanthanum tartrate crystals», Journal of Crystal Growth, vol. 311, pp. 3855-3862, 2009.

[54] Hill, Craig L., and Christina M. Prosser-McCartha, «Homogeneous catalysis by transition métal oxygen anion clusters» Coordination Chemistry Reviews, vol. 143, pp. 407-455, 1995.

[55] Mc Garvey, G. B., N. J. Taylor, and J. B. Moffat. «Characterization of the compounds formed from the interaction of divalent cations with inorganic molecular

métal-oxygen cluster compounds» *Journal of molecular catalysis*, vol. 80, pp. 5973, 1993.

[56] A. Civera, M. Pvese, G. Saracco, V. Specchia, «Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion» *Catalysis Today*, vol. 83, pp. 199-211, 2003.

[57] L. M. Anovitz, D. R. Cole, «Characterization and analysis of porosity and pore structures» *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 80, pp. 61–164, 2015.

[58] M. Zangouei, A. Z. Moghaddam, M. Arasteh, «The influence of nickel loading on reducibility of NiO/Al₂O₃ catalysts synthesized by sol-gel method» *Chem. Eng. Res. Bull.*, vol. 14, pp. 97–102, 2010.

[59] S. Aouad, E. Abi-Aad, A. Aboukaïs, «Simultaneous oxidation of carbon black and volatile organic compounds over Ru/CeO₂ catalysts» *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 88, pp. 249–256, 2009.

[60] E. C. Lovell, J. Scott, R. Amal, «Ni-SiO₂ catalysts for the carbon dioxide reforming of methane: varying support properties by flame spray pyrolysis» *Molecules*, vol. 20, pp. 4594–4609, 2015.

[61] Y. Liu, W. Sheng, Y. Zhang, «Homogeneous and highly dispersed Ni–Ru on a silica support as an effective CO methanation» *RSC Adv.*, vol. 8, pp. 2123–2131, 2018.

[62] P. Panagiotopoulou, «Hydrogenation of CO₂ over supported noble metal catalysts» *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 542, pp. 63–70, 2017.

[63] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, «CO₂ methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO₂ prepared by a polygonal barrel-sputtering method» *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, p. 315, 2009.

[64] G. Garbarino, D. Bellotti, E. Finocchio, L. Magistri, G. Busca, «Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃: Catalytic activity and infrared study» *Catal. Today*, vol. 277, pp. 21–28, 2016.

[65] S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E. W. McFarland, H. Metiu, «CO₂ methanation on Ru-doped ceria» *J. Catal.*, vol. 278, pp. 297–309, 2011.

[66] G. D. Weatherbee, C. H. Bartholomew, «Hydrogenation of CO₂ on group V^{III} metals: IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru» *J. Catal.*, vol. 87, pp. 352–362, 1984.

- [67] F. Zaihui, JialuoShe, L. Jianwei, B. Zeng, S. R. Kirk, «Visible light-triggered vanadium-substituted molybdophosphoric acids to catalyze liquid phase oxygenation of cyclohexane to KA oil by nitrous oxide» *Appl Catal B : Env*, pp. 392-404, 2016.
- [68] T. Mazari, S. Benadji, A. Tahar, L. Dermeche, C. Rabia, «Liquid-phase Synthesis of Adipic Acid Using Keggin-type Phosphomolybdates catalysts» *Journal of Materials Science and Engineering*, pp. 146, 2013.
- [69] S. Rahmani, M. Rezaei, F. Meshkani, «Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline γ - Al_2O_3 for CO_2 methanation» *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, pp. 1346–1352, 2014.
- [70] A. Vita, C. Italiano, L. Pino, P. Frontera, M. Ferraro, V. Antonucci, «Activity and stability of powder and monolith-coated Ni/GDC catalysts for CO_2 methanation» *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 226, pp. 384–395, 2018.
- [71] I. Graça, L. V. González, C. Bacariza, A. Fernandes, C. Henriques, J. M. Lopez, M. F. Ribeiro, « CO_2 hydrogenation into CH_4 on NiHNaUSY zeolites» *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 147, pp. 101–110, 2014.
- [72] G. Garbarino, P. Riani, L. Magistri, and G. Busca, «A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/ Al_2O_3 catalysts at atmospheric pressure. *Int. J. Hydrog. Energy*» Vol. 39, pp. 11557–11565, 2014.
- [73] C. Batiot-Dupeyrat, G. A. S. Gallego, F. Mondragon, J. Barrault and J. Tatibouet, « CO_2 reforming of methane over LaNiO_3 as precursor material» *Catalysis Today*, vol. 107-108, pp. 474-480, 2005.
- [74] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, «Adsorption of Gases in Multimolecular Layers» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, pp. 309, 1938.
- [75] K. Selvarajah, N. H. H. Phuc, B. Abdullah, F. Alenazey, D.-V.N. Vo, «Syngas production from methane dry reforming over Ni/ Al_2O_3 catalyst» *Res. Chem. Intermed.*, vol. 42, pp. 269-288, 2016.
- [76] Hua-Ping Ren, Qing-Qing Hao, Wei Wang, Yong-Hong Song, «High-performance Ni- SiO_2 for pressurized carbon dioxide reforming of methane» *Journal homepage on chemical intermediates*, vol. 42, pp. 269-288, 2016.
- [77] Valorisation énergétique de CO via la méthanation par voie catalytique Nathalie Eli THÈSE Délivrée par L'UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE, 2019.
- [78] B. Alrafi, I. Polaert, A. Ledoux, and F. Azzolina-Jury «Remarkably stable and efficient Ni and Ni-Cocatalysts for CO_2 methanation» *Catalysis Today*, vol. 346, pp. 23-33, 2019.

- [79] M. V. Konishcheva, D. I. Potemkin, S. D. Badmaev, P. V. Snytnikov, «On the mechanism of CO and CO₂ methanation over Ni/CeO₂ catalysts» *Top. Catal.*, vol. 59, pp. 1424–1430, 2016.
- [80] D. C.D da Silva, S. Letichevsky, L. E. P. Borges, L. G. Appel, «The Ni/ZrO₂ catalyst and the methanation of CO and CO₂» *Int. J. HydrogenEnergy*, vol. 37, pp. 8923–8928, 2012.
- [81] X. Guo, A. Traitangwong, M. Hu, C. Zuo, V. Meeyoo, Z. Peng, C. Li, «Carbon dioxide methanation over nickel-based catalysts supported on various mesoporous material» *Energy & Fuels*, vol. 32, pp. 3681–3689, 2018.
- [82] M. Nizio, A. Albarazi, S. Cavadias, J. Amouroux, M. E. Galvez, P. Da Costa, «Hybrid plasma-catalytic methanation of CO₂ at low temperature over ceria/zirconia supported Ni catalysts» *Int. J. HydrogenEnergy*, vol. 41, pp. 11584–11592, 2016.
- [83] M. Marwood, R. Doepper, A. Renken, «In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions - The catalytic hydrogenation of CO₂» *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 151, pp. 223–246, 1997.
- [84] A. Beuls, C. Swalus, M. Jacquemin, G. Heyen, A. Karelavic, P. Ruiz, «Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/γ-Al₂O₃ catalyst» *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 113–114, pp. 2–10, 2012.
- [85] M. Jacquemin, A. Beuls, P. Ruiz, «Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: Insight on the reaction mechanism» *Catal. Today*, vol. 157, pp. 462–466, 2010.
- [86] A. Karelavic, P. Ruiz, «CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/γ-Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism» *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 113–114, pp. 237–249, 2012.
- [87] N. M. Martin, F. Hemmingsson, X. Wang, L. R. Merte, U. Hejral, J. Gustafson, M. Skoglundh, D. M. Meira, A. Dippel, O. Gutowski, M. Bauer, P. Carlsson, «Structure–function relationship during CO₂ methanation over Rh/Al₂O₃ and Rh/SiO₂ catalysts under atmospheric pressure conditions» *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, pp. 2686–2696, 2018.

Résumé

Cette étude concerne la valorisation du dioxyde de carbone par le procédé de méthanation. Elle vise à mettre au point des catalyseurs efficaces pour cette réaction. Différents catalyseurs ont été étudiés tels que l'oxyde de ruthénium, des polyoxométallates de structure de KEGGIN $A_nXM_{12}O_{40}$ et des pérovskites ABO_3 . Dans un premier temps, les différents catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques dont la Diffraction des Rayons X (DRX), la Réduction en Température Programmée (RTP- H_2), l'Adsorption d'Azote (méthode BET) et l'IRTF. Dans un deuxième temps, les différents catalyseurs ainsi préparés ont été testés dans la réaction de méthanation du CO_2 . Le catalyseur $LaNiO_3$ présente les meilleures performances catalytiques, parmi les systèmes étudiés, il présente une bonne activité catalytique et une bonne sélectivité en méthane. Ceci le rend avantageux pour une application.

Mots-clés : Méthanation du CO_2 ; nickel; ruthénium; polyoxométallate

Abstract

This study concerns the recovery of carbon dioxide by the methanation process. It aims to develop effective catalysts for this reaction. Different catalysts were studied such as ruthenium oxide, polyoxometallates of KEGGIN structure $A_nXM_{12}O_{40}$ and perovskites ABO_3 . Initially, the different catalysts were characterized by different physico-chemical techniques including X-ray Diffraction (XRD), Programmed Temperature Reduction (PTR-H), Nitrogen Adsorption (BET method) and FTIR. In the second step, the various catalysts thus prepared were tested in the CO_2 methanation reaction. The $LaNiO_3$ catalyst has the best catalytic performance, among the systems studied, it has good catalytic activity and good methane selectivity. This makes it advantageous for an application.

Keywords: CO_2 methanation; nickel; ruthenium; polyoxometallate.