

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE-PHYSIQUE

THEME

Production de gaz de synthèse à partir de reformage à sec du méthane sur des catalyseurs de type perovskite.

Présenté par :

AZAIM

DRIFFA

Soutenu le 20 /12/ 2020 devant le Jury composé de :

M^{me} Benlounes Ouarda

MCA

UMMTO

PRESIDENTE

M^{me} Bozetine Hakima

MCB

UMMTO

EXAMINATRICE

M^{me} Sellam Djamila

MCA

UMMTO

ENCADREUR

M^{me} Dekkar Sadia

MAA

UMMTO

CO- ENCADREUR

Remerciements

Je remercie DIEU le tout puissant de m'avoir donné la santé et la volonté pour entamer et terminer ce modeste travail.

Je voudrais tout d'abord remercier infiniment M^{me} SELLAM Djamilia Maître de conférence classe A à L'UMMTO pour la qualité de son encadrement, son temps et ses encouragements. J'ai profondément apprécié de travailler avec elle pour ses profondes compétences scientifiques.

Je tiens à remercier sincèrement M^{me} DEKKAR Sadia Maître assistante classe A à L'UMMTO pour son encadrement.

Je remercie M^{me} BENLOUNES Ouarda Maître de conférence classe A à L'UMMTO pour l'honneur quelle m'avait fait de présider ce travail.

Je tiens également à remercier M^{me} BOZETINE Hakima Maître de conférences classe B à L'UMMTO pour l'honneur qu'elle m'avait fait d'examiner ce modeste travail.

Je remercie tous ceux qui croient à la science et au savoir.

DEDICACE

Je dédie mon travail à ma mère et mon père qui ont été les premiers à m'encourager d'aller si loin, et cela grâce à leurs sacrifices, afin de faire de moi ce que je suis aujourd'hui

A mes très chères frères AMAR et BELKACEM

A mes adorables sœurs SAMIA, LYNDA et KENZA

Qui ont été avec moi dans les bons et les mauvais moments

A mon chère fiancé ALI qui m'a soutenu et qui été toujours à mes côtés

***A mes amis : DALILA LA, DALILA GH, KATIA LA, FARIZA, KAHINA,
KATIA AM,***

Liste des acronymes

SBA	Santa Barbara Amorphous
KIA	Korea Advanced Institute of Science and technology
MCM	Mobil Crystalline Materials
DRM	Dry Reforming of Methane
RWGS	Reverse Water-Gas Shift reaction
BET	Brunauer, Emmet and Teller
XRD	X-Ray Diffraction
TPR	Temperature-Programmed Reduction
TPO	Temperature Programmed Oxidation

Chapitre I

Figure. I .1 : Principales origines de l'hydrogène produit aujourd'hui dans le monde.

Source : Institut Français du Pétrole (IFP).

Figure. I. 2 : Répartition géographique des réserves prouvées en gaz naturel (a) et en pétrole (b) en pourcentage.

Chapitre II

Figure. II. 1 : La formation de carbone sur le support et le métal actif.

Figure. II .2 : Mécanismes de désactivation par frittage.

Figure. II .3 : Position des atomes dans deux octants adjacents de la maille de paramètre a.

● : sites A ; ○ : sites B ; cercles gris : anions.

Chapitre III

Figure. III. 1 : Structure d'une pérovskite cubique idéale, (a) A au centre de la maille, (b) B au centre de la maille.

Les figures de l'article

Figure 1. (a) Diffractogrammes des rayons X des précurseurs $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ et $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$
(b) Diffractogrammes des rayons X des précurseurs réduits $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ et $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$.

(p = LaNiO_3 , ♦ NiO , ● La_2O_3 , □ Ni et ♠ BaCO_3).

Figure 2. Diffractogrammes des rayons X des précurseurs sous atmosphère réductrice.

(a) LaNiO_3 (panneaux supérieurs); (b) $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{NiO}_3$ (panneaux centraux); et (c) $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$ (panneaux inférieurs).

Figure 3. Diffractogrammes des rayons X pour le catalyseur LaNiO_3 sous atmosphère réactionnelle.

Figure 4. Diffractogrammes des rayons X pour les catalyseurs sous atmosphère réactionnelle.

(a) $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{NiO}_3$ (panneaux supérieurs) et (b) $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$ (panneaux inférieurs).

Figure 5. Profils de réduction en température programmée des échantillons $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ et $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$.

Liste des figures

Figure 6. Conversions des réactifs, fraction molaire des produits et rapport H₂/CO. La_{1-x}Ba_xNiO₃ (x = 0.0, 0.1 et 0.2) et NiO/La₂O₃. Flux: CH₄/CO₂/Ar = 25/25/50 mL.min⁻¹. T = 700°C, GHSV = 200.000 NL.h⁻¹.kg⁻¹. (Ligne noire) LaNiO₃; (ligne bleue) La_{0.9}Ba_{0.1}NiO₃; (ligne rouge) La_{0.8}Ba_{0.2}NiO₃; et (ligne verte) NiO/La₂O₃.

Figure 7. Conversion du CH₄ et sélectivité de H₂ en fonction du temps de catalyseur LaNiO₃ lors des tests succesifs.

Figure 8. Conversion du CH₄ et sélectivité de H₂ en fonction du temps de catalyseur La_{0.8}Ba_{0.2}NiO₃ lors des tests succesifs.

Figure 9. Oxydation à température programmée sous air des catalyseurs usés.

Introduction.....1

CHAPITRE I

Production du gaz de synthèse à partir du gaz naturel

I.1. Utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie.....4
I.2. Production d'hydrogène.....5
I.3. Gaz naturel6
 I.3.1. Réserves et consommation mondiale.....6
 I.3.2. Les différentes voies de production de gaz de synthèse.....7
 I.3.2.a. Vaporeformage du méthane.....8
 I.3.2. b. L'oxydation partielle du méthane.....8
 I.3.2. c. Le reformage à sec du méthane.....8

CHAPITRE II

Différents catalyseurs du reformage à sec du méthane

II. 1. Nature du métal.....11
II. 2. Effet de l'ajout d'un promoteur.....12
II-3- Influence du support.....13
II. 4. Mécanismes réactionnels du reformage à sec du méthane.....15
II. 5. La désactivation des catalyseurs du reformage du méthane par CO₂.....16
 II. 5. 1. Désactivation par dépôt de carbone.....16
 II. 5. 2. Désactivation par frittage.....17
II.6. Catalyseurs de structures bien définies en reformage du méthane.....17
 II. 6. 1. Les oxydes mixtes de structure spinelle.....18

CHAPITRE III

Catalyseurs d'oxydes mixtes de type perovskite et leur application en catalyse

III. 1. La structure pérovskite.....	19
III.1.1. Valence des cations A et B de la perovskite.....	19
III.1.2. La stabilité de la structure perovskite.....	20
III.2. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes de type perovskites.....	21
III.2.1. Méthode céramique.....	21
III.2.2. Méthode par broyage réactif.....	21
III.2.3. Méthode de la microémulsion.....	22
III.2.4. Méthode d'auto-combustion.....	22
III.2.5. Méthode citrate.....	22
III-3- Propriétés catalytiques des perovskites.....	23
III-4- Catalyseurs de type perovskite pour la réaction de reformage à sec du méthane.....	23
Références bibliographiques.....	26

CHAPITRE VI :

Application des catalyseurs de type perovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

Intitulé de l'article.....	35
I-Introduction.....	35
II. Résultats et discussions.....	37
II.1. Diffraction des rayons X et surface spécifique BET.....	37
II.2. Diffraction des rayons X in situ sous atmosphère réductrice (XRD-H ₂).....	39
II.3. Diffraction des rayons X in situ sous atmosphère réactionnelle (DRX-CH ₄ /CO ₂).....	41
II.4. Réduction programmée de la température (TPR- H ₂).....	43
III. Tests de stabilité.....	45
IV. Tests de vieillissement.....	48
V. Oxydation à température programmée (TPO).....	50

Table de matière

VI. Matériels et méthodes.....	51
VI.1. Synthèse des précurseurs.....	51
VI.2. Surface spécifique BET.....	52
VI.3. Diffraction des rayons X (XRD).....	52
VI.4. Diffraction des rayons X in situ.....	52
VI.5. Réduction à température programmée (TPR).....	53
VI.6. Conditions de réaction.....	53
VI.7. Oxydation à température programmée (TPO).....	54
VII. Conclusion.....	54
Références bibliographiques.....	55
Conclusion générale.....	59

La diversification des sources d'énergies (bois charbon, pétrole, gaz...) est une caractéristique fondamentale de l'évolution du système énergétique depuis la révolution industrielle. Les combustibles ont fourni et fourniront encore une contribution essentielle au développement économique et au bien-être de l'humanité.

Les sources d'énergie peuvent être classées en énergies dites "fossiles" non renouvelables, impliquant le pétrole, le charbon et le gaz naturel, les énergies renouvelables et les énergies nucléaires. Si bien qu'aujourd'hui, plus aucun pays industrialisé ne peut se passer de pétrole, forme la plus courante des énergies fossiles. Toute l'économie mondiale repose sur l'utilisation du pétrole et tous les procédés industriels utilisent directement ou indirectement cette forme d'énergie. Malheureusement les ressources pétrolières sont actuellement perçues comme une source finie. Le nucléaire et le gaz naturel représentent des alternatives énergétiques intéressantes sur certains points mais ils ne pourraient pas remplacer intégralement le pétrole.

Parmi les sources d'énergie d'avenir, figure l'hydrogène qui continue à séduire les scientifiques et les industriels. L'utilisation de l'hydrogène comme énergie est plus que jamais étudiée sous tous les angles. Il peut être produit à partir de combustibles fossiles, à partir de l'eau par électrolyse, photo électrolyse ou dissociation thermochimique. Actuellement, les hydrocarbures avec la prédominance du gaz naturel assurent plus de 90% de la fabrication de l'hydrogène.

Le gaz naturel présente un des meilleurs compromis énergétiques au regard du développement durable, par rapport aux autres sources d'énergie non renouvelables. Il faut dire que la propreté de cette énergie, sa facilité d'utilisation et de transporté, en fait une énergie idéale à bien des égards. Le gaz naturel constitué principalement du méthane, répond particulièrement bien aux nouvelles exigences énergétiques: économie d'énergie, sécurité, répartition géopolitique des gisements et souci environnemental.

La valorisation de cette matière première passe forcément par la recherche et le développement de procédés efficaces de production, de transport, de transformation et de stockage. Aujourd'hui les procédés industriels intéressants et économiques pour la valorisation du méthane est la production de gaz de synthèse (H_2+CO) selon ces différents procédés : le vaporeformage du méthane (CH_4+H_2O), l'oxydation partielle du méthane ($CH_4+1/2 O_2$) et le reformage à sec du méthane (CH_4+CO_2).

La réaction de reformage à sec du méthane présente une importante voie de conversion de CH_4 et CO_2 (deux gaz à effet de serre) par excellence en produits valorisables (gaz de

synthèse) ce qui contribue aussi à la réduction des émissions de ce gaz dans l'environnement. Cette réaction offre en plus, l'opportunité de disposer d'un rapport H_2/CO proche de l'unité, valeur très recherchée pour les différentes applications industrielles. La réaction de reformage à sec du méthane est une réaction endothermique, elle s'effectue à des températures très élevées. Afin de réduire et d'abaisser l'énergie d'activation et pour augmenter la vitesse et la sélectivité de la réaction vers les produits désirés, l'utilisation d'un catalyseur dans cette réaction est nécessaire.

Les catalyseurs les plus utilisés en reformage à sec du méthane sont à base de métaux nobles et de métaux de transition. Les catalyseurs à base de métaux nobles sont généralement plus actifs et moins sensibles aux dépôts de carbone, leur application est limitée à cause de leur rare disponibilité et leur coût élevé. Les plus actifs et les moins coûteux, sont ceux à base de nickel. Cependant, le problème majeur de l'utilisation des matériaux à base de Ni est la formation de dépôt de carbone et le frittage des nanoparticules métalliques au cours de la réaction causant ainsi la désactivation du catalyseur. Afin de faire face aux problèmes de désactivation de ces catalyseurs, l'utilisation de catalyseurs de structures bien définies renforçant les interactions et la dispersion de la phase active et permettant d'avoir de petites tailles de particules conduit à une meilleure activité en réduisant les phénomènes de frittage de la phase active et le dépôt de carbone. De ce fait, l'incorporation du nickel dans une structure comme les pérovskites (ABO_3) a été fortement recommandée et suscite actuellement beaucoup d'intérêt à travers de nombreuses études.

Les pérovskites de type ABO_3 sont en plein essor à l'heure actuelle, grâce à leurs propriétés catalytiques ainsi qu'à leur stabilité thermique et chimique. Ajouté à cela, la facilité de leurs mises en œuvre et la mise au point de méthodes de synthèses.

L'inconvénient majeur de ces catalyseurs de type pérovskite est la faible surface spécifique développée, qui excède rarement $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette faible surface est reliée surtout à la température de calcination élevée qui dépasse 600°C et à la méthode de préparation. Pour améliorer les propriétés catalytiques de ces solides, plusieurs modes de synthèse ont été développés, afin de limiter la taille des particules métalliques et d'augmenter la surface spécifique. Récemment, des travaux de recherches sur ce sujet ont rapporté que la dispersion de l'oxyde mixte de type pérovskite sur un support (mésoporeux) possédant une grande surface spécifique et une stabilité thermique, permet de réduire le frittage du métal, ce qui permet d'augmenter l'activité de ces solides.

Dans cet objectif, nous nous sommes intéressés dans ce travail théorique à faire une synthèse bibliographique exhaustive, en s'articulant sur la littérature et sur les différentes thèses et mémoires soutenus dans ce domaine.

Ce travail est devisé en quatre chapitres :

- ❖ Le premier chapitre est consacré aux généralités sur la production et l'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie, le gaz naturel (réserve et consommation), ainsi que les différentes voies de production de gaz de synthèse notamment la réaction de reformage à sec du méthane.
- ❖ Le deuxième chapitre de ce mémoire traite les différents catalyseurs du reformage à sec du méthane, la nature du métal, l'effet de l'ajout d'un promoteur oxyde, l'influence du support, la désactivation des catalyseurs du reformage à sec du méthane et les catalyseurs de structures bien définies en reformage du méthane (la structure spinelle et la structure pérovskite (ABO_3)).
- ❖ Le troisième chapitre porte sur l'étude des catalyseurs d'oxydes mixtes de type pérovskite et leur application en catalyse. A la fin de ce chapitre quelques catalyseurs de type pérovskite pour la réaction de reformage à sec du méthane ont été cités.
- ❖ Le quatrième chapitre s'est dévoué à une application par l'analyse d'un article qui traite le reformage à sec du méthane sur des catalyseurs à base de $LaBaNiO_3$: Influence de la méthode de synthèse et de l'addition de Ba sur les propriétés et la stabilité du catalyseur.

I.1. Utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie

L'hydrogène a de nombreuses qualités pour devenir un vecteur énergétique majeur. Il est très abondant, non polluant, non toxique, et régulièrement cité comme source d'énergie d'avenir. Il n'est pas combustible, propre dans le sens où sa combustion ne génère que de la vapeur d'eau. Côté environnemental, il sert d'agent de désulfuration des hydrocarbures afin de réduire les émissions d'oxydes de soufre.

L'hydrogène est principalement utilisé dans la synthèse de l'ammoniac indispensable à l'industrie des engrais, du méthanol et au raffinage des produits pétroliers ainsi que dans le procédé Fischer-Tropsch [1,2]. Le reste est utilisé pour d'autres productions chimiques, pour la synthèse de matières plastiques, pour certains processus de l'industrie du verre et pour la fabrication de circuits imprimés électroniques. Il est intéressant dans le sens où il permet de produire de la chaleur par combustion directe mais aussi de l'électricité dans les piles à combustible (PAC), avec comme seul résidu de l'eau. De plus, hydrogène et électricité font bon ménage puisque le passage de l'un à l'autre peut, à priori, reposer sur le couple réversible de la pile à combustible et de l'électrolyse de l'eau [3, 1,4], dont la disponibilité est quasi universelle.

Son utilisation comme vecteur d'énergie (1% seulement) est aujourd'hui limitée au domaine spatial, pour la propulsion de satellites et de fusées.

Cette utilisation industrielle devrait rester dominante pendant de nombreuses années. Mais les perspectives d'utilisation des capacités énergétiques de l'hydrogène sont nombreuses, ce qui supposerait d'ailleurs, si elles se réalisent d'augmenter considérablement la production globale.

I.2. Production d'hydrogène

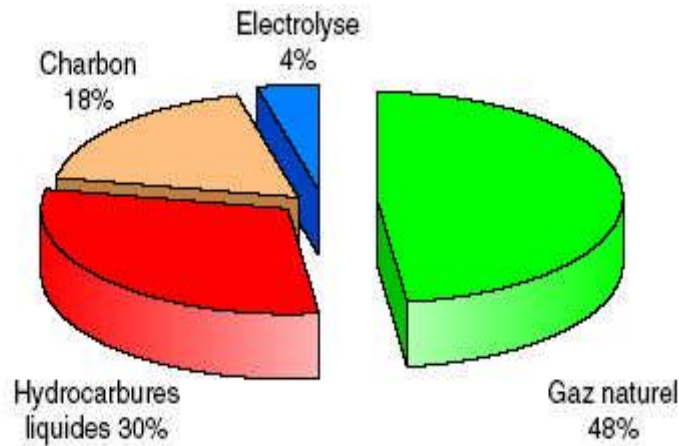


Figure 1 : Principales origines de l'hydrogène produit aujourd'hui dans le monde.

Source : Institut Français du Pétrole (IFP).

L'hydrogène est un vecteur énergétique plutôt qu'une source d'énergie car il doit être produit à partir de différentes sources de matière contenant des atomes d'hydrogène. Il peut être produit de plusieurs façons, le choix des méthodes de production dépend de la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, de la quantité d'hydrogène exigée et sa pureté souhaitée.

Selon les statistiques la production d'hydrogène est évaluée en 2018 à 74Mt (millions de tonnes), dont l'essentiel sert au raffinage et la production d'ammoniac ; cette production provient de 48% du gaz naturel, 30% du charbon et de 4% de l'électrolyse de l'eau [5] comme indique la figure (1).

La production d'hydrogène à partir de carburants fossiles est aujourd'hui la plus répondeuse, mais elle ne pourrait constituer une solution à long terme au vu de la durée de vie limitée de ces carburants. Elle pourrait donc seulement constituer une solution à moyen terme. De plus cette technique génère du CO₂.

La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau consiste à décomposer la molécule H₂O en H₂ et O₂ selon la réaction : $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$. Ce procédé est propre, cependant il reste plus coûteux que les procédés de reformage qui semblerait être la solution la plus économique actuellement.

La production d'hydrogène, à partir du gaz naturel, est le procédé le moins cher, mais son prix de revient reste cependant le triple de celui du gaz naturel.

I.3. Gaz naturel

I.3.1. Réserves et consommation mondiale

Parmi les sources énergétiques disponibles, le gaz naturel fait partie des plus abondantes, il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures présent naturellement dans des roches poreuses sous forme gazeuse. Ses réserves mondiales prouvées sont en constante progression et correspondent actuellement aux estimations des ressources mondiales en pétrole brut. Les réserves actuelles ont une durée de vie estimée à 60 ans environ si le rythme de consommation reste constant.

Malgré l'abondance de ses réserves, le gaz naturel, présente peu d'intérêt par rapport au pétrole [7] pour des raisons pratiques : difficile à transporter, moins énergétique que le charbon ou le fuel pour un même volume, dangereux à manipuler, il était souvent brûlé à la torche.

Les réserves prouvées ont un impact sur la vie économique des sociétés pétrolières car elles influent directement sur leur valorisation boursière. Les cinq pays disposant des plus importantes réserves prouvées de pétrole au monde à la fin de 2015 sont : le Venezuela avec 300.9 milliards de barils, soit 17.7% des réserves prouvées mondiales ; après l'Arabie saoudite avec 266.6 milliards de barils (15.7%) ; ensuite Canada avec 172.2 milliards de barils (10.1%) ; l'Iran avec 157.8milliards de barils (9.3%) ; et l'Irak avec 143.1 milliards de barils (8.4%).

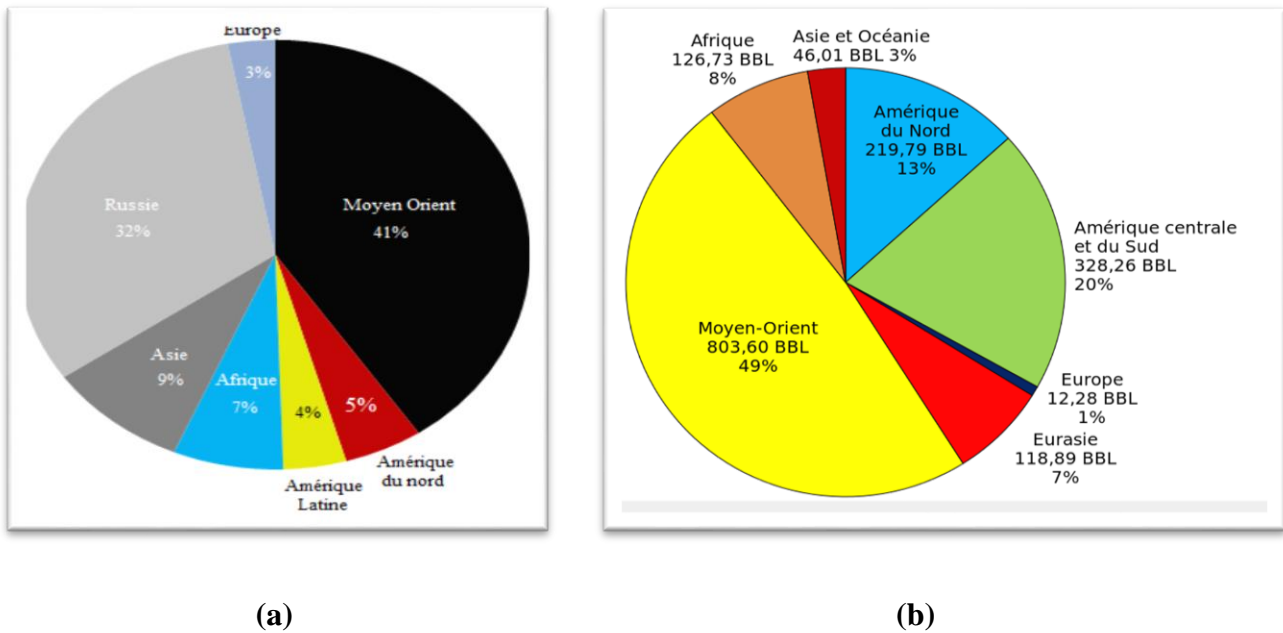


Figure 2. Répartition géographique des réserves prouvées en gaz naturel (a) et en pétrole (b) en pourcentage.

Quant à la production, elle est essentiellement réalisée par la Russie et les États-Unis qui totalisent 42% de la production mondiale. La majorité est utilisée pour la production d'énergie électrique. Le gaz est préféré à d'autres énergies pour des raisons d'ordre économique et environnemental. Cependant, la difficulté de transport du gaz naturel représente un frein au développement de son commerce international.

I.3.2. Les différentes voies de production de gaz de synthèse

Le méthane est difficilement converti de manière directe car l'énergie de la liaison C-H est forte et donc difficile à casser (104 kcal.mol⁻¹ à 298K). Actuellement, la voie la plus prometteuse économiquement pour la conversion du méthane consiste à en faire la valorisation en gaz de synthèse (Syngas : H₂ + CO) [8].

Le gaz de synthèse trouve de nombreuses applications dans les industries chimiques : synthèse de méthanol, d'ammoniac, de l'acide acétique et ces dérivés (acétates de vinyle, de cellulose...) et du carburant liquide (synthèse Fischer-Tropsch). En plus il est considéré comme l'une des énergies nouvelles et renouvelables en termes de développement des piles à combustibles et des centrales électriques.

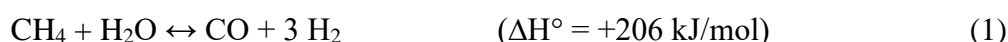
La conversion indirecte est la plus utilisée dans l'industrie pour produire ce gaz de synthèse par l'intermédiaire de l'un de ces trois procédés : le reformage à sec du méthane avec

le dioxyde de carbone, le vaporeformage du méthane avec la vapeur d'eau et l'oxydation partielle du méthane avec l'oxygène [6].

I.3.2.a. Vaporeformage du méthane

La réaction de vaporeformage est une réaction très endothermique ; elle nécessite des températures assez élevées ($T > 800^{\circ}\text{C}$) afin de favoriser la formation de l'hydrogène par rapport au monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. Des pressions de travail assez fortes (10 - 40 bar) sont également employées industriellement [9,10]. L'utilisation d'un catalyseur approprié pourrait en particulier réduire la température de fonctionnement du procédé. Ce dernier contrôlera les mécanismes réactionnels et jouera donc un rôle dans l'équilibre entre les réactions de vaporeformage.

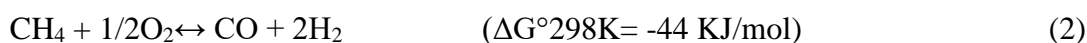
Au cours du vaporeformage, le méthane réagit avec de la vapeur d'eau (comme principale agent d'oxydation) suivant la réaction (1), pour former l'hydrogène et le monoxyde de carbone. La réaction produit dans les conditions stœchiométriques un rapport H_2/CO égale à 3.



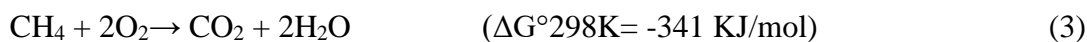
Ce procédé, malgré son importance sur le plan industriel, il présente certains inconvénients tel que les problèmes de corrosion et nécessite une unité de désulfuration [11,12].

I.3.2. b. L'oxydation partielle du méthane

L'oxydation partielle du méthane convient à la production d'hydrocarbures plus lourds par la synthèse de Fischer Tropsch et de naphta [11,13]. La réaction d'oxydation partielle du méthane, traduite par l'équation (2) est exothermique. De plus, cette réaction est 13 fois plus rapide que le vaporeformage [14].



Les avantages de ce processus sont les conversions élevées en CH_4 et en CO_2 et une bonne sélectivité en gaz de synthèse qui est de l'ordre (95% à 98% de CO à 777°C) [15] et un rapport H_2/CO proche de 2. Cependant, cette réaction se trouve en compétition avec la réaction d'oxydation totale du méthane (3), encore plus exothermique.

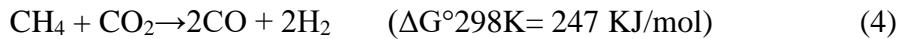


La nature exothermique de la réaction présente certains inconvénients, comme l'apparition de points chauds sur le catalyseur à cause du faible taux d'élimination de la chaleur et rend l'opération difficile à contrôler [6,12].

I.3.2. c. Le reformage à sec du méthane

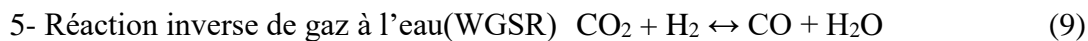
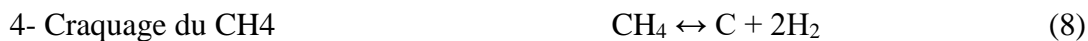
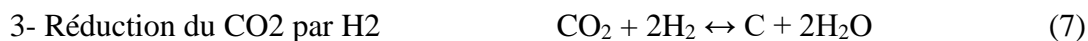
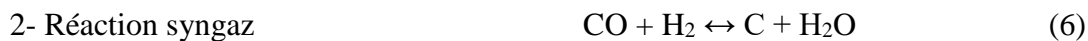
Le reformage à sec du méthane avec le dioxyde de carbone pour produire le gaz de synthèse suivant la réaction (4) a reçu une grande attention durant ces dernières années

[16,17], c'est un procédé d'intérêt écologique, car il permet la consommation de deux gaz à effet de serre (CH_4 et CO_2) [18,19], cette réaction est endothermique ($\Delta H^\circ_{298\text{K}} = +247 \text{ kJ/mol}$) est thermodynamiquement favorisée dans le domaine de température au-dessus de 640°C ($\Delta G^\circ_{25^\circ\text{C}} = +173 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta G^\circ_{800^\circ\text{C}} = -44 \text{ kJ/mol}$).



De point de vue industriel, cette réaction génère un gaz de synthèse avec un rapport H_2/CO égale à 1, cette valeur est souhaitable pour la fabrication de l'ammoniac, la production d'oléfines selon la synthèse de Fischer-Tropsch et d'autres produits oxygénés [20].

Durant la réaction de reformage à sec de méthane plusieurs réactions secondaires peuvent avoir lieu :



La réaction de reformage à sec du méthane (4) s'effectue à des hautes températures, afin d'abaisser ces dernières et de réduire l'énergie d'activation, la réaction nécessite l'utilisation de catalyseur performant. Actuellement de nombreux travaux de recherche aboutissent à des résultats prometteurs pour l'avenir de cette réaction [21, 22, 23] mais jusqu'à présent, ils n'ont pas atteint le stade industriel.

La température de réaction est l'une des paramètres réactionnels les plus importants dans la réaction de reformage à sec du méthane. Il est à rappeler que la réaction de reformage à sec du méthane est fortement endothermique et favorisée à des températures élevées, ces dernières se situent au-dessus de 640°C ($\Delta G^\circ_{25^\circ\text{C}} = +173 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta G^\circ_{800^\circ\text{C}} = -44 \text{ kJ/mol}$).

La réaction de craquage du méthane (réaction 8) s'effectue au-dessus de 557°C . Une température élevée, supérieure à 820°C rend impossible la réaction inverse de gaz à l'eau (RWGS) (réaction 9) [24].

Pour des températures supérieures à 450°C , la méthanation deviendra thermodynamiquement impossible (réactions 10 et 11).

La réaction de Boudouard (réaction 5) et les réactions de réduction deviendront également thermodynamiquement impossibles au-dessus de 550°C [25].

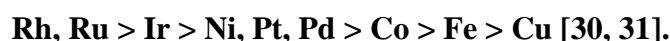
Oklanyet *al* [26] ont montré que, même si des températures élevées devraient être utilisées pour atteindre une conversion importante du méthane lors de reformage à sec du méthane, ces limitations peuvent être éliminées en utilisant des réacteurs membranaires permettant ainsi d'atteindre une conversion élevée du méthane à basse température.

II. 1. Nature du métal

De nombreuses recherches sur les catalyseurs de reformage à sec du méthane ont été étudiées afin d'atteindre des performances catalytiques élevées en termes d'activité et de stabilité. Les catalyseurs métalliques sont souvent utilisés pour améliorer les performances des réactions de reformage. Les systèmes catalytiques, généralement utilisés dans la réaction de reformage sont soit des catalyseurs à base de métaux de transition ou à base de métaux nobles.

Ces catalyseurs sont des éléments du groupe VIII (Rh, Pt, Ni, Co, Fe, Ir...) à l'exception de l'Osmium. Les métaux nobles sont connus par leur activité élevée, ils présentent d'excellentes performances catalytiques pour la réaction de reformage à sec du méthane [27] en outre, ils sont connus aussi par leur résistance à la formation de carbone, mais leur utilisation reste limitée à cause de leur coût très élevé. Le nickel reste le catalyseur par excellence pour la réaction de reformage du méthane à cause de son activité comparable à celle des métaux nobles, sa disponibilité et de son prix relativement faible [28]. Toutefois, le problème majeur des catalyseurs à base de nickel est le dépôt de coke, qui conduit à la désactivation de catalyseur. Par contre les catalyseurs à base de métaux de transition (comme Fe, Co, Mn, Cu et Re) sont mis en pratique de par leur activité catalytique appréciable, leur bonne stabilité et leur faible coût [29], mais ils présentent une activité inférieure à celle des solides à base de Ni.

L'ordre décroissant de l'activité catalytique des métaux est résumé comme suit :



Ferreira et coll. [32] ont mené une étude sur la réaction CH_4/CO_2 à 723 K en présence de métaux de transition, ils ont observé l'ordre d'activité suivant :



D'autre part, Bachari et coll. [33, 34] ont étudié l'activité des catalyseurs supportés sur la silice et sur l'alumine en reformage du méthane par CO_2 . Ils ont obtenu le classement suivant:

- sur la silice : **Ru > Ni > Rh > Pt > Co**
- sur l'alumine : **Rh > Ru > Pt**

Hou et coll. [35] ont comparé la résistance au dépôt de coke, l'activité et la stabilité entre des catalyseurs à base de métaux nobles et non-nobles. 10% en masse de l'élément de transition (Ni ou Co) et 5% en masse de métal noble (Ru, Rh, Pt, Pd ou Ir) supportés sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont été préparés et testés dans la réaction de reformage à sec du méthane à 800°C.

Tous les métaux nobles n'ont enregistré aucun dépôt de carbone, à l'exception du Pd qui a conduit à un dépôt de carbone de 4,9 mg de coke/gcat. Ils ont également constaté que le dépôt de carbone sur les catalyseurs à base de Ni et Co était considérablement élevé (24,0 mg de coke/gcat et 49,4 mg de coke/gcat) respectivement. Ces résultats reflètent fortement la bonne résistance au coke des catalyseurs à base de métaux nobles par rapport à leurs homologues non-nobles. Il est aussi important de mentionner que, malgré la formation de coke plus élevée observée sur les catalyseurs à base de nickel et de cobalt comparés aux catalyseurs à base de métaux nobles, les catalyseurs non-nobles atteignaient des taux de conversion initiale plus élevés que tous les autres catalyseurs sauf pour le Rh, indiquant ainsi l'activité catalytique considérable des catalyseurs de métaux de transition, en particulier le nickel.

II. 2. Effet de l'ajout d'un promoteur

Les promoteurs sont des substances non actives, l'ajoute de ces promoteurs tels que les alcalins et les terres rares joue un rôle très important dans la diminution de dépôt de carbone à la surface catalytique, l'augmentation de l'activité et la stabilité de certains catalyseurs [36]. Les promoteurs sont généralement utilisés en petites ou moyennes quantités, habituellement de 0,01 à 10% en masse, selon le système catalytique correspondant. Le pourcentage en masse du promoteur est important car il peut impacter beaucoup sur l'amélioration des performances catalytiques.

Z. Hou et coll. [37] ont étudié les performances catalytiques du solide Ni/ α -Al₂O₃ promu par le calcium et le potassium dans la réaction de reformage du méthane par le CO₂ à 800°C. Le catalyseur co-promu par Ca et K (K_{0.5}Ca_{0.1}Ni/ α -Al₂O₃) présente une grande activité, grande stabilité et une excellente résistance au cokage.

Y. Wang et coll. [38] ont montré que l'ajout de certains métaux tel que Ca, Mg, La, Ce, augmente la stabilité du catalyseur Ni/Al₂O₃, ils ont établi l'ordre de stabilité décroissant suivant :



Dans une étude sur l'influence de promoteurs (Ca, K et Sn) sur l'activité catalytique et la stabilité du catalyseur Ni-Al₂O₃ dans la réaction du reformage du méthane par CO₂ à 750°C, A.E. Castro Luna et M.E. Iriarte [39] ont constaté après l'ajout des promoteurs Ca et Sn une considérable diminution de l'activité catalytique et une augmentation du taux de carbone déposé par rapport au catalyseur de base. La substitution du catalyseur Ni-Al₂O₃ par K montre une légère diminution dans l'activité catalytique (< 4%) et une considérable

augmentation de la résistance au dépôt de carbone (>17%) comparé au catalyseur de base, ce catalyseur reste stable pendant 30h de réaction.

Dans une autre étude Dekkar et al [40] ont amélioré l'activité catalytique et la stabilité du catalyseur Ni/SBA15 par l'ajout de promoteur magnésium. L'addition de ce promoteur (Mg) a augmenté la température de réduction. Il a aussi amélioré considérablement la stabilité de la structure mésoporeuse et la dispersion des particules métalliques de nickel engendrée par les fortes interactions entre la phase active et le support, ce qui conduit à une augmentation de la capacité anti-frittage des particules métalliques. D'où, l'amélioration des propriétés catalytiques de ce catalyseur.

II-3- Influence du support

Les performances d'un catalyseur ne sont pas seulement liées à la nature du métal actif et du promoteur, mais aussi au support utilisé. L'utilisation de support a pour effet d'améliorer les propriétés physico-chimiques et texturales de catalyseur telles que la surface spécifique, la stabilité et offre également la possibilité de bien disperser les espèces métalliques actives. Le rôle primordial d'un support est qu'il doit présenter, en plus d'une bonne stabilité thermique, une résistance mécanique et des propriétés redox, une acidité faible afin d'éviter surtout le dépôt de carbone qui entraîne la désactivation du catalyseur [41, 42, 43, 44, 45, 46].

Ces caractéristiques sont spécifiques à chaque support, et influencent les performances catalytiques du catalyseur. Une sélection appropriée du support doit donc prendre en compte ses propriétés texturales et chimiques pour augmenter l'interaction métal-support, augmenter la dispersion des particules métalliques actives, empêcher le frittage, faciliter la réduction du catalyseur ainsi que réduire la formation d'espèces carbonées.

Plusieurs études montrent que les catalyseurs de métaux non supportés ou déposés sur des supports inertes sont moins actifs et se désactivent plus rapidement que lorsque le support est modifié pour améliorer son interaction avec le métal [47]. La réaction de reformage à sec du méthane, implique l'adsorption et la dissociation de CO₂ à la surface du catalyseur, cette adsorption dissociative nécessite des sites basiques, vu l'acidité de CO₂ [48,49].

Le support facilite la formation de fines particules métallique, par une bonne dispersion de la phase active et offre une grande surface spécifique. L'effet du support sur la dispersion du métal et sur sa réductibilité, influence sa stabilité ainsi que son activité [50].

Trimm et al, [51] ont établi un classement de certains supports comme suit:

- ✓ Ordre de stabilité thermique décroissante :
ThO₂ > ZrO₂ > CrO₂ > CaO, MgO > Al₂O₃ > CeO₂.
- ✓ Ordre décroissant d'acidité : **SiO₂-Al₂O₃ > SiO₂-MgO > SiO₂ >> α-Al₂O₃ > TiO₂ > ZrO₂ > CeO₂-ZrO₂ > CeO₂ > CaO, MgO.**

Il ressort de cette étude préliminaire que le support doit être basique ou faiblement acide [52], et qu'une forte interaction entre les particules métalliques et le support doit exister.

Le MgO, CaO et CeO₂ se classent parmi les meilleurs supports pour réduire la formation de carbone [53]. Yamazaki et al ont indiqué dans leur étude de reformage à sec du méthane sur le catalyseur Ni/MgO-CaO, que le dépôt de carbone peut être évité en utilisant des oxydes métalliques ayant une basicité de Lewis comme support [54].

D'autre part K. Nagoako et coll. [55] ont étudié la réaction CH₄/CO₂ à différentes températures (850, 780, 600°C) en utilisant des catalyseurs à base de platine déposé sur Al₂O₃ et ZrO₂. Il en découle de cette étude que le Pt/ZrO₂ présente une bonne activité et stabilité pour toutes les températures ; par contre, le Pt/Al₂O₃ se désactive partiellement à haute température (≥780°C) et perd complètement son activité à faible température (<600°C).

Des catalyseurs supportés par la silice mésoporeuse ordonnée contenant du Ni (Ni-SBA-15, Ni-KIT-6 et Ni-MCM-41) ont été développés par Zhang et al. Ces catalyseurs ont été synthétisés par la méthode de broyage réactif à l'état solide. Parmi ces catalyseurs, le Ni-SBA-15 ayant une faible taille de particules métallique de nickel (4,5 nm) et d'une bonne dispersion a enregistré la plus faible quantité de carbone déposé (6,3%), suivi par Ni-KIT-6 (8,1%) et Ni-MCM-41 (38,8%) [56].

L. Karam et al ont synthétisé une série de catalyseurs 5% Ni/SBA-15. Ils ont étudié l'effet de la montée de la température de calcination, ils ont trouvé que le catalyseur calciné avec une montée de 0.5°/mn présente une forte interaction entre la phase active et le support SBA15, une bonne dispersion de nickel ce qui permet une bonne stabilité de catalyseur dans la réaction de reformage à sec du méthane à 650°C.

Une autre étude ; N. ELHassane et al ont utilisé la SBA-15 mésoporeuses et la silice non poreuse SiO₂ comme support pour 12% de cobalt, dans le but d'étudier l'effet de confinement sur les propriétés catalytiques dans le reformage à sec du méthane à 800°C. Ils ont montré que le confinement du cobalt dans les mésopores de SBA-15 s'avère hautement bénéfique non seulement pour l'activité, mais également pour la stabilité. Les nanoparticules réduites étant alors plus résistantes au frittage. L'ajout de Rh augmente la stabilité du cobalt dans les mésopores de SBA-15 par réduction de la quantité de carbone déposé.

II. 4. Mécanismes réactionnels du reformage à sec du méthane

Le mécanisme de reformage à sec du méthane en gaz de synthèse (H_2+CO) est encore aujourd'hui discuté et débattu dans la littérature [57,58]. Différents schémas réactionnels ont été proposés. Le mécanisme réactionnel, proposé par Bodrov et Coll en 1967 [59] s'apparente à celui de la réaction du vaporeformage du méthane sur des catalyseurs à base de nickel [60], il comporte les étapes suivantes :

- $CH_4 + * \rightarrow CH_2^* + H_2$
- $CO_2 + * \leftrightarrow CO + O^*$
- $O^* + H_2 \leftrightarrow H_2O + *$
- $CH_2^* + H_2O \leftrightarrow CO^* + 2H_2$
- $CO^* \leftrightarrow CO + *$

Où * correspond à un site d'adsorption.

Ensuite, Nakamura et Coll. [61] ont proposé un mécanisme tout à fait similaire à celui de Bodrov. Par contre, le schéma réactionnel décrit par Erdöhelyi et al. [62,63] et Rostrup-Nielsen et al [64], bien qu'il présente des ressemblances avec celui de Bodrov, fait intervenir d'autres intermédiaires réactionnels. Ainsi :

- $CH_4^* \leftrightarrow CH_x^* + (4-x)H^*$
- $CO_2 + H^* \leftrightarrow CO + HO^*$
- $2HO^* \leftrightarrow H_2O + O^*$
- $CH_x^* + O^* \leftrightarrow CO + xH^*$
- $2H^* \leftrightarrow H_2$

Par ailleurs, Mark et al. [65] et Lercher et al. [66] ont proposé la séquence suivante pour décrire le mécanisme réactionnel de la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone :

- $CH_4 + * \rightarrow C^* + 2H_2$
- $CO_2 + 2* \leftrightarrow CO^* + O^*$
- $C^* + O^* \leftrightarrow CO^* + *$
- $2CO^* \leftrightarrow 2CO + 2*$

Ces étapes réactionnelles ont été mises en évidence après une série d'expériences utilisant des catalyseurs à base de nickel. Elles se résument par la décomposition du méthane en carbone de surface et H_2 gazeux. La réaction entre le carbone formé et l'oxygène conduit à la formation de monoxyde de carbone [65,67].

II. 5. La désactivation des catalyseurs du reformage du méthane par CO₂

La désactivation des catalyseurs du reformage du méthane est entraînée par la diminution de la surface active [68,69]. Elle dépend fortement des conditions opératoires et aussi de la nature des phases actives. A l'échelle industrielle, c'est un problème majeur et sur le plan économique la désactivation d'un catalyseur nécessite son remplacement par un autre catalyseur. La diminution de la surface active peut être assimilée soit à la diminution des sites actifs par déposition des espèces carbonées à la surface du catalyseur, soit au frittage des particules métalliques.

II. 5. 1. Désactivation par dépôt de carbone

La formation ou le dépôt de carbone ou coke, communément appelé cokage du catalyseur (**Figure 3**) résulte de la décomposition des réactifs par des réactions parasites qui se déroulent simultanément dans les réactions du reformage du méthane [70]. Le dépôt de carbone provient principalement de la décomposition du méthane [71] d'une part ; et de la réaction de Boudouard d'autre part, schématisées par les deux réactions suivantes respectivement [72, 73, 74].

- Craquage du méthane $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{Cs} + 2\text{H}_2$ $\Delta H_{298\text{k}} = 75\text{kJ/mol}$
- Réaction de Boudouard $2\text{CO} \leftrightarrow \text{Cs} + \text{CO}_2$ $\Delta H_{298\text{k}} = -172\text{ kJ/mol}$

Le carbone déposé peut être éliminé par réaction entre ce carbone et la vapeur d'eau, formée par la réaction inverse du gaz à l'eau ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) selon la réaction suivante :

- $\text{Cs} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ $\Delta H_{298\text{k}} = 131\text{ kJ/mol}$

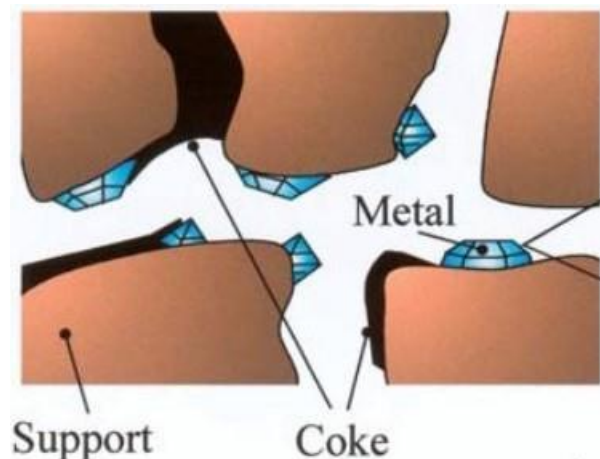


Figure3 : La formation de carbone sur le support et le métal actif [75].

II. 5. 2. Désactivation par frittage

La désactivation des catalyseurs peut être d'origine thermique. Lorsqu'un catalyseur est soumis à de fortes températures, les particules métalliques dispersées à la surface peuvent fritter [76], c'est-à-dire s'agglomérer par transformation de la phase active en une phase non active (**Figure 4**).

La température et le milieu réactionnel sont deux paramètres dominants. Il se déroule généralement à température élevées (supérieure à 500 °C) et est accéléré par la présence de vapeur d'eau dans le système [77, 78]. Le frittage est cinétiquement lent à température modérée (inférieure à 500 °C), [78]. Ce phénomène, non réversible, provient souvent d'une faible interaction entre le support et le métal (migration des particules métalliques). Il est aussi lié à la taille initiale des cristallites ainsi qu'à leur distribution [79]. Le frittage des métaux en milieu réducteur est donné par ordre décroissant : Ru > Ir > Rh > Pt > Pd > Ni [80].

Deux mécanismes sont responsables de la croissance des cristallites de métal actif. Il s'agit de :

- La migration des cristallites (généralement suivie de la coalescence de ceux-ci pour former de grosses particules, entraînant la perte de surface réactive accessible et une baisse importante de l'activité catalytique).
- La migration atomique où les atomes de métal se dissocient et migrent à la surface du support, capturés par de plus gros cristallites [81,82].

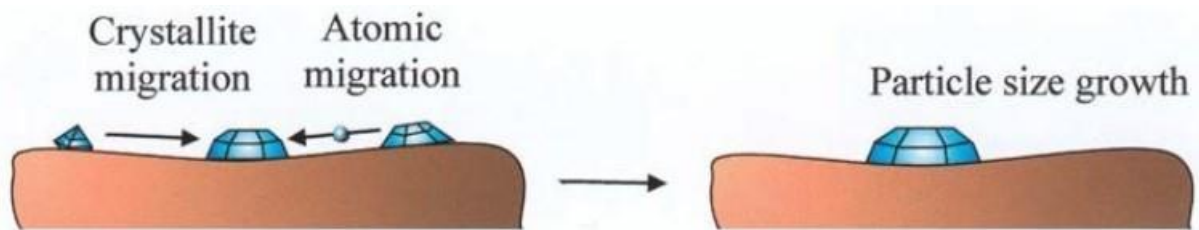


Figure4 : Mécanismes de désactivation par frittage [75].

II.6. Catalyseurs de structures bien définies en reformage du méthane

La formation de coke est un processus sensible à la structure du catalyseur. Il a été rapporté que l'insertion de l'espèce active dans une structure bien définie telle que la structure pérovskite (ABO_3) [83,84], spinelle (AB_2O_4) [85,86] (où A et B sont des éléments compatibles, rayons très proches et mêmes degrés d'oxydation), présente plusieurs avantages :

- L'espèce active est répartie de manière assez homogène dans la structure, donc bien

dispersée, ce qui crée un phénomène de dilution.

- L'espèce active est en interaction forte avec la structure, donc moins mobile qu'à la surface d'un support classique.
- La structure sert de réservoir à l'espèce active qui peut s'activer progressivement par une réduction in situ conduisant à l'obtention de sites métalliques bien dispersés.

Cette bonne dispersion est le résultat de fortes interactions existant entre les différents éléments de la structure. Ces propriétés devraient donc permettre de limiter la formation de gros agrégats d'espèce active et par conséquent de diminuer la formation de coke.

II. 6. 1. Les oxydes mixtes de structure spinelle

Le spinelle est un oxyde de formule AB_2X_4 de structure cristalline dans laquelle A et B sont des cations d'éléments de transition et X est un anion qui représente généralement l'oxygène, mais on peut trouver quelques autres atomes tels que : S, Se, Te. La structure spinelle est cubique avec des sites tétraédriques occupés par le cation A et des sites octaédriques occupés par le cation B (Figure4). Le cation A peut-être de valence +2, +4, +6 et B de valence +3, +2, +1 [87]. Une des conditions à respecter dans le choix des cations est l'électroneutralité de l'ensemble. La structure spinelle, issue du minéral $(Mg^{2+})(Al^{3+})_2O_4$ a été déterminée pour la première fois par Bragg [88] et Nishikawa [89]. Il sert de référence à la description de la structure. Les spinelles sont utilisés dans différents domaines, tel que la catalyse. Les spinelles aluminates nanoparticulaires MA_2O_4 (M = Ni, Zn, Mn, Co ou Mg) suscitent un grand intérêt pour les chercheurs à cause de leur résistance mécanique élevée, leur grande stabilité thermique, leur hydrophobie et de leur faible acidité de surface [90]. Dans le reformage du méthane par CO_2 , le spinelle $NiAl_2O_4$ a été utilisé comme catalyseur pour réduire la formation de coke [91].

L'utilisation des spinelles comme catalyseurs passe souvent par une étape de réduction, c'est le cas des travaux de Salhi et coll [92] qui ont obtenu, lors de tester le spinelle $NiAl_2O_4$ stœchiométrique en vaporeformage du méthane, une conversion élevée en CH_4 , des sélectivités élevées en CO et en H_2 et une faible formation de carbone. Ceci a été interprété par la présence de nickel à l'intérieur de la structure spinelle $NiAl_2O_4$ conduisant à une stabilité élevée et à une forte dispersion des particules métalliques. Ces conditions empêchent ou limitent la croissance des particules de nickel expliquant ainsi la faible formation de carbone.

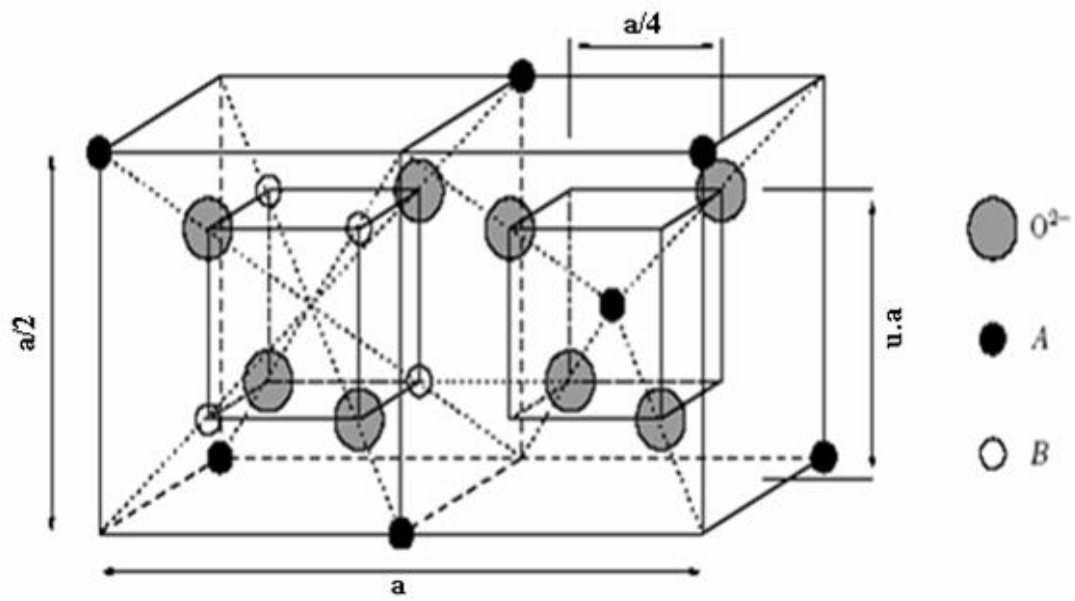


Figure 5 : Position des atomes dans deux octants adjacents de la maille de paramètre a .

● : sites A ; ○ : sites B; cercles gris: anions.

III. 1. La structure pérovskite

Les pérovskites sont des oxydes mixtes de formule générale ABO_3 . La structure pérovskite idéale est de système cubique (**figure 5**), elle est caractérisée par un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 liés par leurs sommets, ou l'élément B est en coordination octaédrique. Les cations A (A est un métal alcalin, alcalino-terreux ou des lanthanides) en coordination 12, occupent les sites dodécaédriques de la maille cubique, les sommets sont occupés par les éléments B (B est un métal de transition) et le milieu des arêtes par les atomes d'oxygène.

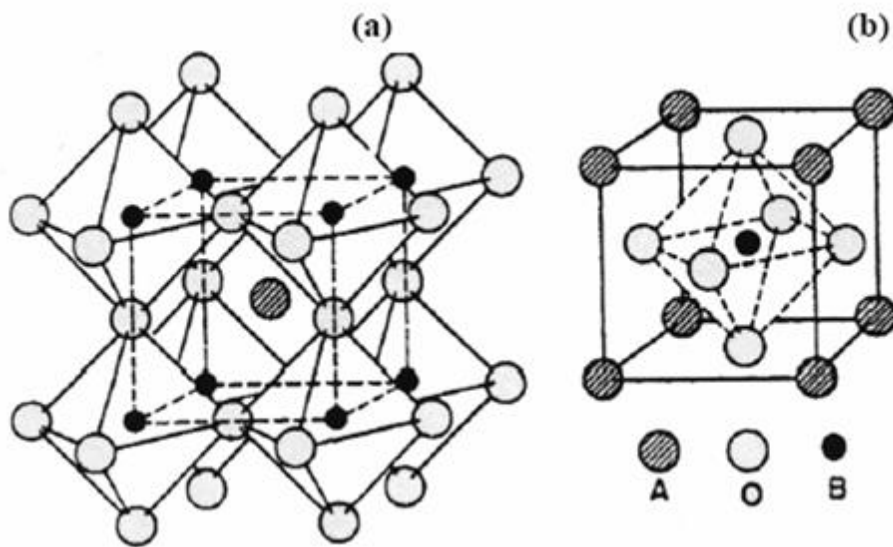


Figure 5 : Structure d'une pérovskite cubique idéale, (a) A au centre de la maille, (b) B au centre de la maille

III.1.1. Valence des cations A et B de la pérovskite

L'électro-neutralité de la structure est un facteur fondamental à prendre en considération. Dans la structure ABO_3 , les cations A et B peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, afin de remplir sa couche électronique 2p, mais la charge globale de la structure reste nulle. Ainsi la somme de la valence des cations A et B doit être de (+6 trous) pour compenser celle des trois oxygènes (-6 électrons) qui reste fixe.

On retrouve :

- **L'atome A :** avec une valence nominale variant entre +1 et +3, est un élément à caractère ionique (gros ion).
- **L'atome B :** avec une valence nominale variant entre +3 et +5, est un élément à caractère plus covalent.

• **L'atome X** : regroupe trois oxygènes ($X = O$).

L'état de valence des cations A et B pourra différer d'une pérovskite à l'autre et donner lieu à plusieurs configurations : $A^{1+}B^{5+}O^{2-}_3$ (KNbO_3), $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3$ (SrTiO_3), $A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3$ (LaCoO_3) [94]. La présence d'un faible déséquilibre de charge peut être compensée soit par changement de valence de cations soit par des lacunes d'oxygène. En revanche, le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitiel. Cependant, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B : $A_{1-x}A_xBO_3$, $AB_{1-x}B_xO_3$.

III.1.2. La stabilité de la structure pérovskite

La forme idéale de la pérovskite est un modèle cubique à condition que la valeur du facteur de tolérance facteur structurel étudié par la société Goldschmidt soit égale à 1, cette structure peut subir une déformation de symétrie cubique à rhomboédrique, orthorhombique, tétragonale, monoclinique et triclinique, mais les trois derniers cas sont peu rencontrés [93].

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Eq (1)}$$

r_A , r_B , r_O sont les rayons des ions A, B et O (ion oxygène).

On sait que la taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite soit stable ou non et aussi pour l'existence des distorsions. En effet, la taille de l'élément B doit être suffisante pour pouvoir former des octaèdres avec les oxygènes et définir ainsi le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient alors un facteur prépondérant, car les distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette formé par les oxygènes peuvent provoquer un changement de groupe d'espace de la structure.

En effet la structure pérovskite n'existe que si $0.75 < t < 1.06$. Pour une valeur de $t = 1$, cas idéal, la structure est cubique, et si sa valeur est différente de 1 on aura une faible symétrie [95].

Un grand nombre d'éléments peuvent former des structures pérovskites déformées pour des valeurs de « t » inférieures ou supérieures à 1.

Ces déformations de la structure cubique se traduisent par des distorsions simples de la maille élémentaire accompagnées ou non d'un élargissement de cette même maille. Par exemple, les pérovskites LaCoO_3 , LaMnO_3 et LaNiO_3 présentent une déformation rhomboédrique [96, 97, 98], alors que dans le cas de la structure LaFeO_3 , une distorsion orthorhombique est observée [99].

Le tableau I : Evolution des structures cristallines en fonction de t [100].

t < 0.75 Ilménite	0.75 < t < 1.06 pérovskite			t > 1.6 Hexagonal
	0.75 < t < 0.96 Distorsion orthorhombique	0.96 < t < 0.99 Distorsion rhomboédrique	0.99 < t < 1.06 cubique	

III.2. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes de type pérovskites

Différentes méthodes de préparation des oxydes mixtes sont offertes par la chimie du solide. Les propriétés catalytiques de ces oxydes dépendent du mode et des conditions de synthèse. L'augmentation de la surface spécifique et la réduction de la taille des cristallites étant le but essentiel, ces deux paramètres leur confèrent une activité catalytique élevée. Plusieurs méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes de type pérovskite, les méthodes les plus utilisées sont résumées ci- dessous :

III.2.1. Méthode céramique

La méthode céramique est la méthode la plus ancienne. Elle a été utilisée pour l'établissement des diagrammes de phases et pour des études cristallographiques [101,102]. Elle reste utilisée, pour les préparations industrielles [103] du fait de sa simplicité et de son large domaine d'application. Elle consiste à broyer intimement une quantité stœchiométrique des composés solides généralement des oxydes, puis calciner la poudre obtenue à la température de cristallisation du composé.

Le faible coût des matières premières ainsi que la simplicité de cette méthode sont ses deux principaux avantages. Ses inconvénients sont les températures de calcination élevées, l'hétérogénéité des poudres, de faibles surfaces spécifiques et la formation de large taille de particules des composés obtenus.

III.2.2. Méthode par broyage réactif

Cette méthode est récente, elle consiste à remplacer l'énergie thermique nécessaire à la cristallisation par l'énergie mécanique via un broyage manuel ou mécanique des poudres. L'objectif de cette méthode de synthèse est d'activer mécano-chimiquement les précurseurs afin d'obtenir des poudres plus réactives possibles et de diminuer le temps nécessaire à la formation de composé. Le broyage augmente la réactivité des précurseurs, définie entre autre

par la diminution de la taille moyenne des grains ou par l'augmentation de la surface spécifique ($>100\text{m}^2/\text{g}$) [104,105].

III.2.3. Méthode de la microémulsion

C'est une nouvelle technique, qui permet la préparation des particules métallique ultrafine d'une grandeur nanométrique de ($5\text{ nm} < \text{diamètre de la particule} < 50\text{ nm}$) [106]. Une microémulsion est un système composé d'eau, d'huile et d'un tensioactif. Le principe de cette méthode pour transformer le sel métallique en précipité inorganique et de synthétiser ainsi des catalyseurs sous forme de nanoparticules est basé sur deux voies :

- ✓ Soit par mélange de deux solutions de microémulsions, l'une contenant le précurseur métallique et l'autre l'agent précipitant (ou réducteur).
- ✓ Soit par l'ajout direct de l'agent précipitant (ou réducteur) à la microémulsion contenant le précurseur métallique.

La méthode de préparation passe par une étape qui est le séchage et qui sert à éliminer le solvant, suivi d'une calcination à haute température dont le degré dépend des phases cristallines.

III.2.4. Méthode d'auto-combustion

L'auto-combustion est une méthode plus récente, appelée aussi « explosion », utilisée pour préparer plusieurs composés inorganiques, notamment les oxydes mixtes de type pérovskite [107]. Elle permet d'obtenir des oxydes de très fines particules et une bonne dispersion de la phase active obtenue par décomposition ultérieure, ce qui permet une meilleure réactivité de solide notamment, dans les réactions d'oxydation [108].

Cette méthode consiste à faire dissoudre une masse de précurseur nitrates d'un pourcentage voulu du solide dans une quantité d'eau distillée sous agitation, un agent combustible est ajouté comme agent complexant, en maintenant l'agitation ; suivie d'une augmentation de la température à 100°C pour l'évaporation d'eau, un gel sec ou une poudre est obtenu. Ensuite on augmente la température à 300°C pour l'auto-combustion de l'agent complexant de nitrate. Cette étape est suivie de la calcination à des températures relativement faibles (700°C).

III.2.5. Méthode citrate

Cette méthode est dérivée du procédé sol-gel (pseudo-sol-gel). Elle consiste à dissoudre des sels métalliques, souvent des nitrates, dans une solution d'acide citrique. L'évaporation de l'eau à une température de 80°C conduit à un solide plus au moins gélatineux, qui est ensuite séché à 100°C et calciné à partir de 700°C [109].

III-3- Propriétés catalytiques des pérovskites

Les propriétés catalytiques des oxydes mixtes de type pérovskite ABO_3 , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence [110,111]. Généralement, les ions du site A sont inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, la substitution partielle des ions A ou B par d'autres éléments peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacant d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux. De point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autres espèces catalytiques appropriées (transport d'oxygène, transfert d'électron, etc...) [112,113].

Ces propriétés catalytiques leur permettent également un large domaine d'utilisation en catalyse hétérogène [114], notamment, comme des électrocatalyseurs dans les piles à combustibles [115].

Dans les réactions d'oxydation, l'oxygène de réseau cristallin et l'oxygène de la phase gazeuse jouent un rôle très important dans la réactivité de ces systèmes. Le processus inclut un cycle d'oxydation à la surface de l'oxyde entre l'oxygène anionique présent à la surface (chimi - sorbé ou appartenant au réseau) et un réactif chimi- sorbé ou en phase gazeuse.

Le réactif qui existe dans la phase gazeuse, il peut réagir directement avec des espèces d'oxygène adsorbé (mécanisme Eley-Rideal) ou bien il peut être aussi adsorbé avant de réagir avec l'oxygène (mécanisme Langmuir-Hinshelwood).

Arai et al ont étudié les pérovskites de type $LaBO_3$ et des systèmes partiellement substitués $La_{1-x}A_xBO_3$. Ils ont trouvé que $LaCoO_3$ a une activité comparable à celle du catalyseur Pt/Al_2O_3 si on considère une conversion de 50%. Une température de 518 - 525°C est nécessaire pour accomplir la réaction sur ce type de catalyseur. $LaMnO_3$ (579°C) et $LaFeO_3$ (571°C) ont enregistré aussi de bonnes activités.

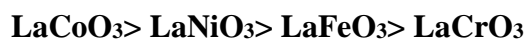
Récemment, W. S. Kim et al. [116] ont montré que l'activité catalytique des pérovskites $LaMnO_3$ calcinées à des températures élevées est meilleure que celle des mêmes composés calcinés à des températures basses. Ils ont lié ce comportement, non seulement à la surface spécifique de ces oxydes, mais aussi à leur cristallinité.

III-4- Catalyseurs de type pérovskite pour la réaction de reformage à sec du méthane

Les pérovskites présentent une bonne stabilité thermique et trouvent de nombreuses applications dans divers domaines. Dans le domaine de la catalyse, les pérovskites sont

généralement employées dans les réactions d'oxydation. Des résultats satisfaisants ont été obtenus dans les réactions d'oxydation du méthane [117, 118], l'oxydation partielle du méthane, le reformage du méthane par CO₂ ou H₂O [119, 120]. L'activité catalytique de ces oxydes mixtes dans la réaction de reformage à sec du méthane est directement liée aux propriétés de réduction et d'adsorption d'oxygène des pérovskites. Il a été observé sur une série LaBO₃ (B : Cr, Mn, Fe, Co, Ni) que les pérovskites les plus aisément réductibles, LaNiO₃, LaCoO₃ et LaMnO₃, sont également les plus actives, contrairement aux moins réductibles d'entre elles, tel que LaCrO₃ qui présente une très faible activité [121]. Seul le métal de transition en position B réduit à des températures modérées (< 800°C), la réduction de la terre rare s'effectue à une température supérieure à 1000°C.

Plusieurs études sur des pérovskites ont été réalisées, citant l'étude de Wu et al [122], qui ont testé une série de catalyseur d'une structure pérovskite (LaCoO₃, LaNiO₃, LaCrO₃, LaFeO₃) dans la réaction de reformage à sec du méthane à 1073K. Ils ont constaté l'ordre d'activité suivant :



Yun-Jie Su et al [123] ont mené une étude sur la réaction de reformage du méthane au CO₂ sur des catalyseurs LaNiO₃ d'une structure pérovskite, ils ont montré que l'ajout de Ce au catalyseur augmente la surface spécifique et la sélectivité de H₂ de 57% à 61% à une température de 600°C.

Par ailleurs, une étude d'une série d'oxydes de type pérovskite LaNiO₃, La_{0,8}Ca_{0,2}NiO₃ et La_{0,8}Ca_{0,2}Ni_{0,6}Co_{0,4}O₃ supportés sur la silice mésoporeuse dans la réaction de reformage à sec du méthane à une température de 700°C, a été réalisée par I. Rivas et al [124], ils ont montré que le catalyseur LaNiO₃/SBA-15 présente des bonnes conversions en CH₄ et en CO₂. Une autre étude sur la réaction de reformage du méthane sur des catalyseurs à base de LaNiO₃ supportés sur des supports mésoporeux (SiO₂, SBA-15, MCM-41) a été établie par N. Wang et al [125], ils ont montré une bonne dispersion de l'oxyde à l'intérieur des pores du support. Ils ont constaté que les catalyseurs supportés ont montré des performances catalytiques plus élevées (activité et stabilité) que la pérovskite massique suivant cet ordre :



D'autre part Daquin et al [126] ont testé une série de catalyseurs à base de LaNiO₃ supporté sur SBA15 dans la réaction de reformage à sec du méthane, ils ont trouvé que le 20LaNiO₃ présente de meilleures performances catalytiques (conversion et stabilité) à 700°C.

Ces performances sont dues à la grande surface spécifique et la faible taille de particule métallique de nickel.

Récemment D, Sellam et al [127] ont utilisé la silice naturelle obtenue à partir de sous-produit siliceux du kaolin Algérien comme support d'oxydes de type pérovskite avec différents pourcentages de LaNiO_3 . Le but de l'étude était d'étudier les performances catalytiques de ces matériaux vis-à-vis du reformage à sec du méthane à 800°C . Les résultats ont montré que l'utilisation de la silice naturelle comme support joue un rôle de promoteur dans les propriétés physico-chimiques et catalytiques du catalyseur. Il a amélioré les propriétés physico-chimiques et catalytiques de LaNiO_3 . Parmi ces catalyseurs, le catalyseur supporté $40\text{LaNiO}_3 / \text{SiO}_2$ présente une surface spécifique relativement élevée ($32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et une activité catalytique élevée. L'augmentation de la température de réduction à 800°C augmente davantage la dispersion de nickel à la surface de la silice, ce qui a augmenté l'activité catalytique de ce catalyseur.

Références bibliographiques

- [1] Association française de l'hydrogène : "Hydrogène énergie," <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/hydrogene-energie>, (2015).
- [2] M. Brigaudet, 2010.
- [3] F. ENGIE, <https://www.engie.com/breves/questions-reponse-sur-hydrogene/>.
- [4] C. Pellerin, Notre-Planeteinfo. 2008.
- [5] Stéphane His, IFP, 2003.
- [6] Asencios YJO, Assaf EM. Fuel Process Technol, 2013,106,247–52.
- [7] Saint. just, J. Basset, J. Bouquet et G. A. Martin; la recherche N° 222, 21 (1990)731.
- [8] York, A.P.E., Xiao, T., Green, M.L.H. (2003), 22, 3–4, 345.
- [9] Levent M., Gunnb D.J., Ali El-Bousiffi M., (2003), International Journal of Hydrogen Energy 28, 945-959.
- [10] Iulianelli A., Manzolini G., De Falco M., Campanari S., Longo T., Liguori S., Basile, A. (2010), International Journal of Hydrogen Energy, 35, 11514-11524.
- [11] Djinović P, Osojnik Črnivec IG, Erjavec B, Pintar A. Appl Catal B Environ 2012,125:259–70.
- [12] Wilhelm DJ, Simbeck DR, Karp AD, Dickenson RL. Fuel Process Technol, 2001,71,139–48.
- [13] Larimi AS, Alavi SM. Fuel, 2012,102,366–71.
- [14] W. J. M. Vrmeiren, E. Blosma et P.A. Jacobs, Catal.today, 13 (1992)427.
- [15] J. B. Claridge, M.L. H. Green, S. Chi. Tsang, A.P.E. York, A.T. Aschcroft et P.D.Battle, Catal.Lett, 22(1993)299.
- [16] Bernstein L.A, Reo C.M, Lund C R F. 1996. A batch membrane reactor for laboratory studies, J. Memb. Sci., 118, 93-100.
- [17] Kokugan T, Trianto A, Takeda H. 1998, J. Chem. Eng. Japan, 31, 596-603.

Références bibliographiques

- [18] U.L. Portugal Jr., C.M.P. Marques, E.C.C. Araujo, E.V. Morales, M.V. Giotto, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A: Gen.*, 193 (2000).
- [19] S. Yamauchi, A. Satsuma, S. Komai, T. Asakawa, T. Hattori, Y. Murakami, *Stud. Surf. Sc. Catal.*, 84 (1994).
- [20] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1 (1999).
- [21] P. Courty et P. Chaumette, *Energy Progress* 7(1987)23.
- [22] M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, A.K. Cheetham et A.T. Ashcroft, *Catal. Today*, 13(1992)417.
- [23] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham et A.T. Ashcroft, *catal.Lett* 13(1992)417.
- [24] Wang, S., Lu, G.Q.M., Milar, J.M. (1996), 10, 896–904.
- [25] Haag, S., Burgard, M., Ernst, B. (2007), *Journal of Catalysis*, 252, 190-204.
- [26] Oklany, J. S., Hou, K., Hughes, R. (1998), 170, 13-22.
- [27] M.-S. Fan, A. Z. Abdullah et S. Bhatia, *Int. J. Hydrog. Energy*, 36(2011).
- [28] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham et A.T. Ashcroft, *catal.Lett* 13 (1992)417.
- [29] AG Bhavani, WY Kim, JY Kim, JS Lee (2013): *General* 450: 63-72.
- [30] M.C.J. Bradford, M.A Vanice, *Catal.Rev-Sci.Eng* 41 (1999) 1.
- [31] G. Valderrama, M.R. Goldwasser, C.U.D. Navarro, J.M. Tatibouet, J. Barrault, C. Batit-Dupeyart, F. Martinez, *Catal. Today* 107-108 (205) 785.
- [32] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, *Appl. Catal.* 452 (199) 225.
- [33] K. Bachari, R. Bouarab et O. Cherifi, *J. Soc. Alger. Chim.*, 11(2001)85.
- [34] K. Bachari, R. Bouarab et O. Cherifi, *Rev. Energ. Ren.*, 4(2001)101.
- [35] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima, *Int. J. Hydrogen. Energ.* 31 (2006) 555-561]

Références bibliographiques

- [36] Xu, G., Shi, K., Gao, Y., Xu, H., Wei, Y. (1999): *Chemical*, 147, 47-54.
- [37] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, *Catal. Lett.* 87 (2003) 37
- [38] Y. Wang, L ; Yang, T. Wang, Z. Zhang, G. Ruan, S. Han, *React. Kinet. Lett.* 68 (1999) 183.
- [39] A.E. Castro Luna, M.E. Iriarte; *Appl. Catal A: General* 343 (2008) 10.
- [40] S. Dekkar ; S. Tezkratt ; D. Sellam ; K. Ikkour ; K. Parkhomenko ; A. Martinez-Martin ; A. C. Roger ; *Catal Lett* (2019)
- [41] Ruckenstein, E., Hu, Y.H. (1995): *General*, 133, 149-161.
- [42] Marino, F.J., Cerrella, E.G., Duhalde, S., Jobbagy, M., Laborde, M.A. (1998), *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, 1095–101.
- [43] Frusteri, F., Freni, S., Chiodo, V., Spadaro, L., Di Blasi, O., Bonura, G. (2004): *General*, 270:1–7.
- [44] Fatsikostas, A.N., Verykios, X.E. (2004), *Journal of catalysis*, 225, 439-52.
- [45] Sun, J., Qiu, X.P., Wu, F., Zhu, W.T. (2005), 30, 437–45.
- [46] Vizcaino, A.J., Carrero, A., Calles, J.A. (2007), *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1450–61.
- [47] N.Laosiripojana. , Sutthisripok, *Fuel Processing Technology* 127 (2014) 26-32
- [48] S. Wang, G. Q. Max Lu, *Energy and Fuels* 10 (1996) 896-904
- [49] JZ.Luo, ZL Yu, *J Catal* 194 (2000) 198-210
- [50] Sánchez-Sánchez, M. C. Navarro, *Catalysis Today* 129 (2007).
- [51] Trimm, D. L., Lam, C. W. (1980), *Chemical Engineering Science*, 35, 1405-1413.
- [52] Kus, S., Otremba, M., Taniewski, M., (2003), 82, 1331-1338.
- [53] Barbero, J., Peña, M.A., Campos-Martin, J.M., Fierro, J.L.G., Arias, P.L. (2003), 87, 211-218.

Références bibliographiques

- [54] Yamazaki, O., Nozake, T., Omata, K., Frjimoto, K. (1992), 21, 1953-1954.
- [55] K. Nagaoka, K. Seshan, K. J. Catalysis 197 (2001) 34-42
- [56] K.K. Unger, D. Kumar, M. Grün, G. Buchel, S. Ludtke, T. Adam, K. Schumacher, S. Renker, J. Chromatography A, 47 (2000).
- [57] S. Wang et G. Q. Lu, React. Eng. Pollut. Prev., (2000).
- [58] A. Shamsi et C. D. Johnson, Catal. Today, 84(2003).
- [59] I. M. Bodrov et L. O. Apelbaum, Kinet. Catal., 8(1967)326.
- [60] I. M. Bodrov, L. O. Apelbaum et M. I. Temkin, Kinet. Catal., 5(1964)614.
- [61] J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato et T. Uchijima, Catal. Lett., 25(1994)265.
- [62] A. Erdöhelyi, J. Cserenyi et F. Solymosi, J. Catal., 141(1993).
- [63] A. Erdöhelyi, J. Cserenyi, E. Papp et F. Solymosi, Appl. Catal. A., 108(1994).
- [64] J. R. Rostrup-Nielsen et J. H. Bak Hansen, J. Catal., 144(1993).
- [65] M. F. Mark et W. F. Maier, Angew. Chem. Int. Eds. Engl., 33(1994).
- [66] J. A. Lercher, J. H. Bitter, W. Hally, W. Niessen et K. Seshan, Stud. Surf. Sci. Catal.,101(1996).
- [67] D. B. Clarke, I. Suzuki et A. T. Bell, J. Catal., 142(1993).
- [68] N. R. Udengaard, J.H. B. Hansen, Oil & Gas 90 (1992)265
- [69] V. A. Tsipouriari, A.M. Estathiou, Catal. Today 21(1994) 579-587
- [70] J.C. Rodríguez, A.J. Marchi, A. Borgna, and A. Monzón: vol. 171, no. 1, pp. 268–278, 1997.
- [71] N. R. Udengaard, J.H. B. Hansen, D.C. Hanson, J.A. Stal, Oil & Gas, 90 (1992) 62.
- [72] J. R. Rostrup-Nielsen et J. H. Bak Hansen, J. Catal., 144(1993)38.
- [73] H. M. Swan, V. C. H. Kroll, G. A. Martin, C. Mirodatos, Catal. Today. 21 (1994) 571.

Références bibliographiques

- [74] M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *Appl. Catal. A : General*. 142 (1996) 73.
- [75] U. Lassi: pp. 138, 2003.
- [76] E. Ruckenstein, B. Pulvermacher, *J. Catal* 29 (1973) 224.
- [77] P.C. Flynn and S.E. Wanke: *J. Catal.* vol. 37, no. 3, pp. 432–448, 1975.
- [78] C.H. Bartholomew: *Appl. Catal. Gen.* vol. 107, no. 1, pp. 1–57, 1993.
- [79] C.G. Granqvist and R.A. Burhman: *J. Catal.* vol. 46, no. 2, pp. 238–242, 1977.
- [80] CH. Bartholomew, *Appl. Cata. Today* 37 (1997) 225.
- [81] P. Forzatti and L. Lietti: “Catalyst deactivation.” *Catal. Today.* vol. 52, no. 2, pp. 165–181, 1999.
- [82] J.W. Geus: *Mater Sci Res.* vol. 10, pp. 29–61, 1975.
- [83] C. Batiot-Dupeyrat, G. Valderrama, A.Meneses, F. Martinez, J. Barrault et J. M. Tatibouet, *Appl. Catal. A.*, 248(2003)143.
- [84] L. Bedel, A. C. Reger, C. Estoumes et A. Kiennemann, *Catal. Today*, 85(2003)207.
- [85] M. A. Sainz, A. D. Mazzoni, E. F. Aglietti et A. Caballero, *Materials Chemistry and Physics*, 86(2004)399.
- [86] I. Ganesh, R. Johnson, G. V. N. RAO, Y.R. Mahajan, S. S. Madavendra et B. M. Reddy, *Ceramics International*, 31(2005)67.
- [87] J.N. Roelofsen et R.C. Peterson, *A. Mineral* 77(1992)522.
- [88] Bragg, W. H. (1915), *Philosophical Magazine*, 30, 176, 305-315.
- [89] Nishikawa, S. (1915), *Proceedings of the Mathematical and Physical Society of Tokyo*, 8, 199-209.
- [90] Zawadzki, M., Wrzyszczyk, J. (2000), *Materials Research Bulletin*, 35, 109-114.
- [91] N. Sahli, C. Petit, A. C. Roger, A. Kiennemann, S. Libs et M. M. Bettahar, *Catal. Today*, 113(2006)187.

Références bibliographiques

- [92] N. Salhi, A. Boulahouache, *Inter Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 11433-11439
- [93] V.M. Goldschmidt, *Akad. Oslo J. Mat. Nat.*, 2 (1926) 7.
- [94] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* (Oxford University Press, 2012).
- [95] Moure C, Peña O, 2015
- [96] L. Forni, C. Oliva, F. P. Vatti, M. A. Kandala, A. M. Ezerets, A. V. Vishniakov, *Appl Catal. B*, 7 (1996) 269.
- [97] M. Alifanti, I. Kirchnerova, B. Demon, *Appl. Catal. A*, 245 (2003) 231.
- [98] S. Cimino, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, P. Porta, *Appl. Catal. B*, 43 (2003) 397.
- [99] M. Marezio, P.D. Dernier, *Mat. Res. Bull.*, 6 (1971) 23.
- [100] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. S. Brandt, J. Simon, T. Walther, and W. Mader, *Phys. Rev. B* **68**, 144431 (2003).
- [101] B.E. Gushee, L. Katz, et R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5601 (1957).
- [102] L.B. Sis, G.P. Wirtz, *J. Appl. Phys.*, 44, 5553 (1973).
- [103] C. D. Chandler, C. Roger et J. M. Hampden-Smith; *Chem. Rev.*, 93(1993)1205.
- [104] Kaliaguine, S. Van Neste, A. Szabo, V. Gallot, J. E. Bassir, M. Muzychuk. *R. Appl. Catal. A* ; 209 (2001) 345-358
- [105] Royer, S.; Berube, F.; Kaliaguine, S. *Appl. Catal. A* ; 282 (2005) 84-273
- [106] I. Capek, *Advances in Colloid and Interface Science* 110 (2004) 49–74.
- [107] Civera A, Pvese M, Saracco G, Specchia V. 2003. *Catal. Today*, 83, 199-211.
- [108] A. Civera. M. Pvese. G. Saracco, V. Specchia. *Catal. Today*; 83 (2003) 199-211
- [109] Femina P, Sanja P. 2012. *Research Journal of Recent Sciences*, 1, 152-159.
- [110] S. Ponce, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 193.

Références bibliographiques

- [111] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chem. Rev. 101 (2001) 1981.
- [112] G. Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, G. Baldi, Appl. Catal. B 8 (1996) 229.
- [113] K.S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang, Catal. Today 47 (1999) 155.
- [114] L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, and J. M. Tascón, Adv. Catal. **36**, 237 (1989).
- [115] S. Müller, K. Striebel, and O. Haas, Electrochimica Acta **39**, 1661 (1994).
- [116] W. S. Kim, G. Anoop, H. J. Lee, S. S. Lee, J. H. Kwak, H. J. Lee, and J. Y. Jo, J. Catal. 344, 578 (2016).
- [117] M.Teymouri, Thèse de l'U.L.P. de Strasbourg (France), (1994).
- [118] H. Najjar, J.F. Lamonier, O. Mentré, J.M. Giraudon and H. Batis, Catal. Sci. Technol., 3(2013)1002
- [119] J. J. Guo, H. Lou, Y.H. Zhu et X.M. Zheng, Mater. Lett., 57(2003)4450.
- [120] S. Rapagna, H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann et P.U. Foscoloa, Biomass and Bioenergy, 22(2002)377.
- [121] T. Seiyama, L.G Tejuca, J.L.G. Fierro, Marcel Dekker : New York, (1993) 215.
- [122] Y. Wu, O. Kawaguchi, T. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Jpn, 71(1998) 563
- [123] S. Yun-Jie, P. Kuan-Lun, C. Moo-Been, inter. Journ. o f hydro. Ener. 39 (2014) 4918
- [124] Issarly Rivas, Juan Alvarez, Egle Pietri, M. Josefina Perez-Zurita, Mireya R. Goldwasser , Catal. Today, 149 (2010) 390–391
- [125] N. Wang, X. Yu, Y. Wang, W. Chu, M. Liu Catal. Today, 212 (2013) 98–101
- [126] J.P Daquin, D. Sellam, C. Batiot-Dupeyrat, A. Tougerti, D. Duprez, S. Royer. ChemSusChem. 7 (2014) 631
- [127] D. Sellam, K. Ikkour, S. Dekkar, H. Messaoudi, T. Belaid, A.C. Roger. 14 (3) 2019, 568-578

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

Intitulé de l'article : Reformage à sec du méthane sur des catalyseurs à base de NiLa: Influence de la méthode de synthèse et de l'ajout de Ba sur les propriétés et la stabilité du catalyseur

I-Introduction

La production mondiale d'énergie est basée essentiellement sur l'utilisation de combustibles fossiles avec une croissance remarquable de gaz naturel, ce dernier combiné aux systèmes de conversion de l'énergie, a largement contribué au cours des 10 à 15 dernières années à la réduction des émissions du gaz CO₂ dans le secteur de l'énergie électrique à l'échelle mondiale. Afin d'avoir un impact sur les traces de CO₂ des secteurs de la chimie et des transports, des stratégies de transition ont été développées par les compagnies pétrolières et énergétiques qui ont accordé une grande attention à l'exploitation croissante des réserves de gaz naturel pour la production de carburants et des produits chimiques par la conversion indirecte en gaz de synthèse et d'autres produits comme le méthanol [1,4].

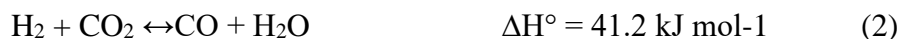
Le vaporéformage du méthane (CH₄ + H₂O) est le procédé industriel le plus répandu pour la production de gaz de synthèse avec un rapport H₂/CO proche de 3, ce qui convient à la production de carburants tels que l'hydrogène, le méthanol, l'éther diméthylque et des produits chimiques importants comme l'ammoniac [5,7]. D'autres procédés alternatifs qui produisent du gaz de synthèse avec des rapports différents, comme le reformage autothermale, l'oxydation partielle et le reformage à sec du méthane (RMC) ont été développés et qui sont des technologies prometteuses pour une application industrielle [8,13]. Une grande attention a été accordée à la réaction de reformage à sec du méthane car elle produit le gaz de synthèse avec un faible rapport H₂/CO qui est très souhaitable pour obtenir des hydrocarbures et des produits oxygénés par la synthèse Fischer-Tropsch, elle consomme aussi deux gaz à effet de serre, le CH₄ et le CO₂ [14]. En outre, le RMC représente une solution intéressante pour l'exploitation du biogaz comme matière première pour les combustibles et la chimie, en alternative à l'utilisation énergétique désormais plus courante.

Le processus de reformage à sec du méthane est une réaction hautement endothermique (Équation (1)):



Elle s'accompagne simultanément de la réaction inverse de gaz à l'eau RWGS (équation (2)):

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)



La réaction de reformage à sec est susceptible au dépôt de carbone par la décomposition du méthane (équation (3)) et/ou par la réaction de Boudouard (équation (4)) [15]. Des données de la littérature à l'équilibre [14, 16, 17] montrent que le dépôt de carbone est favorisé dans des conditions de rapports CH_4/CO_2 élevés :



De plus, les températures élevées peuvent induire au frittage de la phase active et des réactions irréversibles entre la phase active et le support, ce qui entraîne la désactivation du catalyseur.

De nombreuses études montrent que les catalyseurs appartenant aux métaux du groupe VIII sont de bons catalyseurs pour le reformage à sec du méthane. C'est pourquoi des catalyseurs à base de métaux nobles (Rh, Ru, Pt et Pd) et de nickel ont été développés. Les métaux nobles présentent de meilleures performances catalytiques et une grande résistance au coke que les catalyseurs à base de nickel, mais leur prix élevé et leur faible disponibilité limitent leur application industrielle [18,19]. Afin d'améliorer la stabilité et de réduire la formation de coke et le frittage de la phase active, des catalyseurs à base de nickel ont été synthétisés par diverses voies et sur différents supports [4, 11, 20].

L'une des méthodes permettant d'améliorer la résistance du catalyseur au frittage et au dépôt de carbone est l'insertion de métaux de transition dans des structures bien définies [8,21]. Les oxydes de type pérovskite de formule chimique ABO_3 , après le processus de réduction, génèrent des nanoparticules stables et bien dispersées qui sont adaptées aux réactions de reformage. En outre, il est possible d'utiliser différentes compositions en remplaçant partiellement les cations A et B, et d'obtenir des matériaux ayant des propriétés chimiques différentes [21,23].

Des études ont été menées sur le mécanisme réactionnel de reformage à sec du méthane. Il y a un consensus sur le fait que cette réaction suit un mécanisme bifonctionnel où le CH_4 est activé et décomposé préférentiellement sur les sites métalliques et le CO_2 est activé par le support [24,26]. Comme les catalyseurs appliqués dans cette réaction sont susceptibles de se désactiver, le support joue un rôle fondamental. Plusieurs études dans la littérature ont proposé que la nature du support affecte le mécanisme d'oxydation des espèces de carbone.

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

Les catalyseurs à base de Ni supportés par du CeO₂, La₂O₃, CaO, MgO et BaO sont des matériaux alternatifs inhibiteur de la désactivation par dépôt de carbone, en raison de l'augmentation relative de la basicité [27]. Cependant, pour les pérovskites promues, La_{1-x}Ba_xNiO₃ (x = 0.05 ; 0.1 et 0.2), peu d'études ont été menées avec l'ajout de baryum dans les structures pérovskites, car cet élément favorise la ségrégation des oxydes de baryum et du carbonate de baryum [11,24].

Néanmoins, la dispersion des espèces Ba dans le catalyseur à base de NiLa pourrait être efficace pour contraster la cinétique de cokéfaction. Par conséquent, l'objectif de cette étude est d'évaluer ce type de catalyseurs et l'effet du baryum sur leur stabilité dans les conditions de reformage à sec du méthane. La méthode de synthèse (réduction de la pérovskite à base de nickel et l'imprégnation humide) a également été étudiée.

II. Résultats et discussions

II.1. Diffraction des rayons X et surface spécifique BET

La figure (1a) montre les diffractogrammes des précurseurs La_{1-x}Ba_xNiO₃ et NiO/La₂O₃ après calcination à 800°C et à 500°C respectivement. Tous les précurseurs préparés par la méthode citrate ont montré un spectre DRX similaire à celui de la pérovskite LaNiO₃ pure (PDF card 00-010-0341). Ce résultat est conforme à ceux obtenus dans la littérature [8, 28, 29]. Néanmoins, du NiO libre a été enregistré dans l'échantillon de La_{0.8}Ba_{0.2}NiO₃. Par ailleurs, la phase carbonates de baryum a été détectée dans les catalyseurs contenant du baryum. Par conséquent, la température de calcination n'était pas suffisante pour favoriser la décomposition de tous les carbonates. Le catalyseur NiO/La₂O₃ synthétisé par la méthode d'imprégnation a montré les pics de diffraction caractéristiques des phases NiO (PDF card 00-004-0835) et La₂O₃ (PDF card 00-002-0688). Des raies de diffraction plus larges et moins intenses ont été observées, probablement en raison de la température de calcination, qui est inférieure de 300°C à celle utilisée pour la préparation des pérovskites.

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

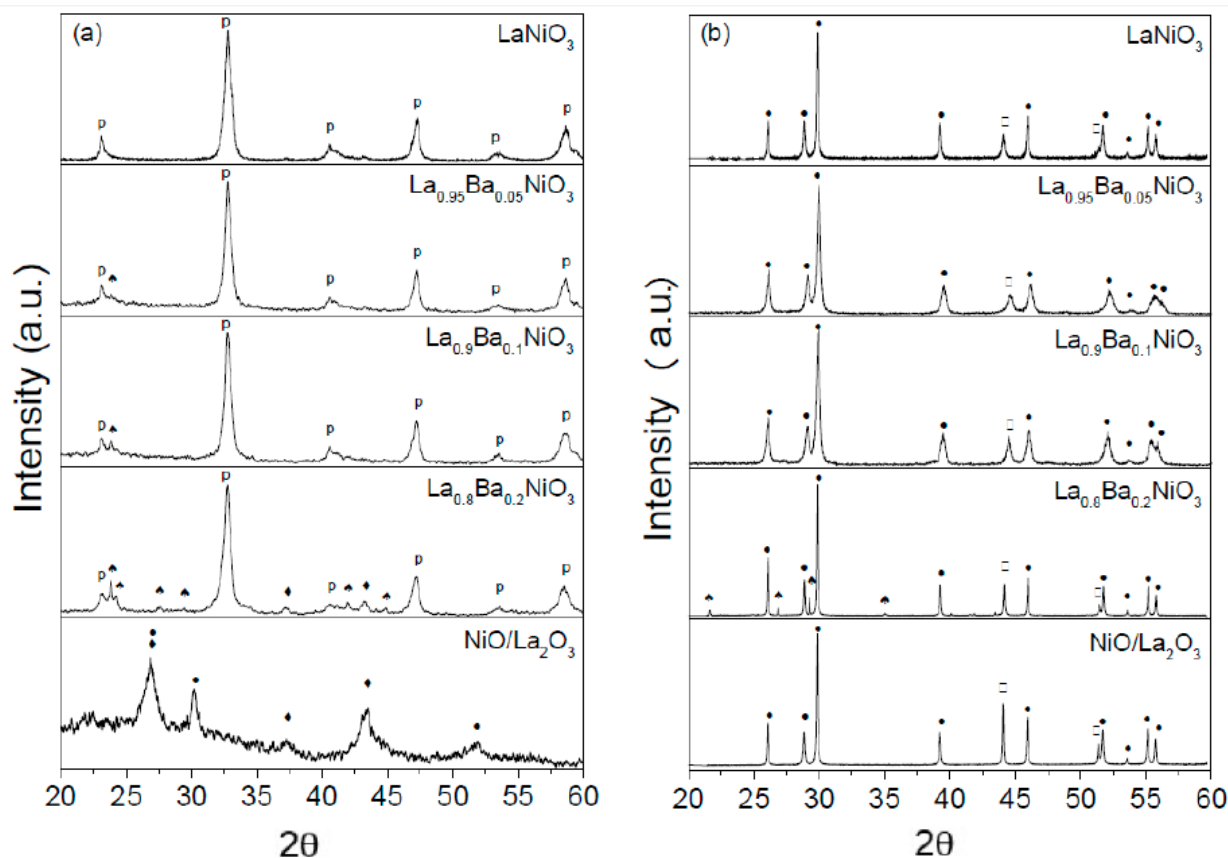


Figure 1. (a) Diffractogrammes des rayons X des précurseurs $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ et $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$

(b) Diffractogrammes des rayons X des précurseurs réduits $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ et $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$.

(p = LaNiO_3 , ♦ NiO , ● La_2O_3 , □ Ni et ▲ BaCO_3).

Les diffractogrammes des catalyseurs réduits sont présentés dans la figure **(1b)**. Après réduction, tous les catalyseurs présentent des pics de diffraction caractéristiques des phases Ni^0 et La_2O_3 . Cependant, le diagramme de diffraction du catalyseur $\text{La}_8\text{Ba}_{0.2}\text{NiO}_3$ a confirmé la présence de la phase BaCO_3 même après réduction, ce qui indique que ce catalyseur contient du BaCO_3 dans sa composition. Pour les catalyseurs $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0.05; 0.1$ et 0.2) un déplacement de la raie de diffraction du Ni (111) vers des valeurs 2-thêta plus élevées est enregistré, tandis que la raie de diffraction du Ni (200) pour les échantillons $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0.05$ et 0.1) n'a pas été détectée.

La taille moyenne des cristallites de Ni^0 a été calculée à l'aide des diffractogrammes présentés dans la figure **(1b)**, en considérant la raie à $2\theta = 44.4^\circ$ et en utilisant l'équation de

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

Scherrer. Les résultats montrent que la taille moyenne des cristallites de Ni⁰ générés par la réduction des catalyseurs La_{1-x}Ba_xNiO₃ (x = 0.05, 0.1 et 0.2) est plus large que celle obtenue par réduction de LaNiO₃. Les valeurs obtenues sont de 19 nm pour le LaNiO₃, 34 nm pour le La_{0,95}Ba_{0,05}NiO₃, 36 nm pour le La_{0,9}Ba_{0,1}NiO₃ et le La_{0,8}Ba_{0,2}NiO₃, ces valeurs sont inférieures à celle obtenue par réduction du NiO/La₂O₃ (40 nm).

Les surfaces spécifiques de toutes les pérovskites sont faibles et similaires, allant de 4m²/g pour le catalyseur La_{0,8}Ba_{0,2}NiO₃ jusqu'à 6m²/g pour le catalyseur LaNiO₃ et 6m²/g pour NiO/La₂O₃. D'après notre expérience de groupe de recherche [8], les surfaces spécifiques BET obtenues pour les pérovskites initiales sont faibles, entre 3 et 5 m²/g, elles augmentent légèrement après réduction in situ entre 700 - 800°C.

II.2. Diffraction des rayons X in situ sous atmosphère réductrice (XRD-H2)

L'analyse a été effectuée pour suivre l'évolution de la structure cristalline du précurseur durant la réduction (figure 2).

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

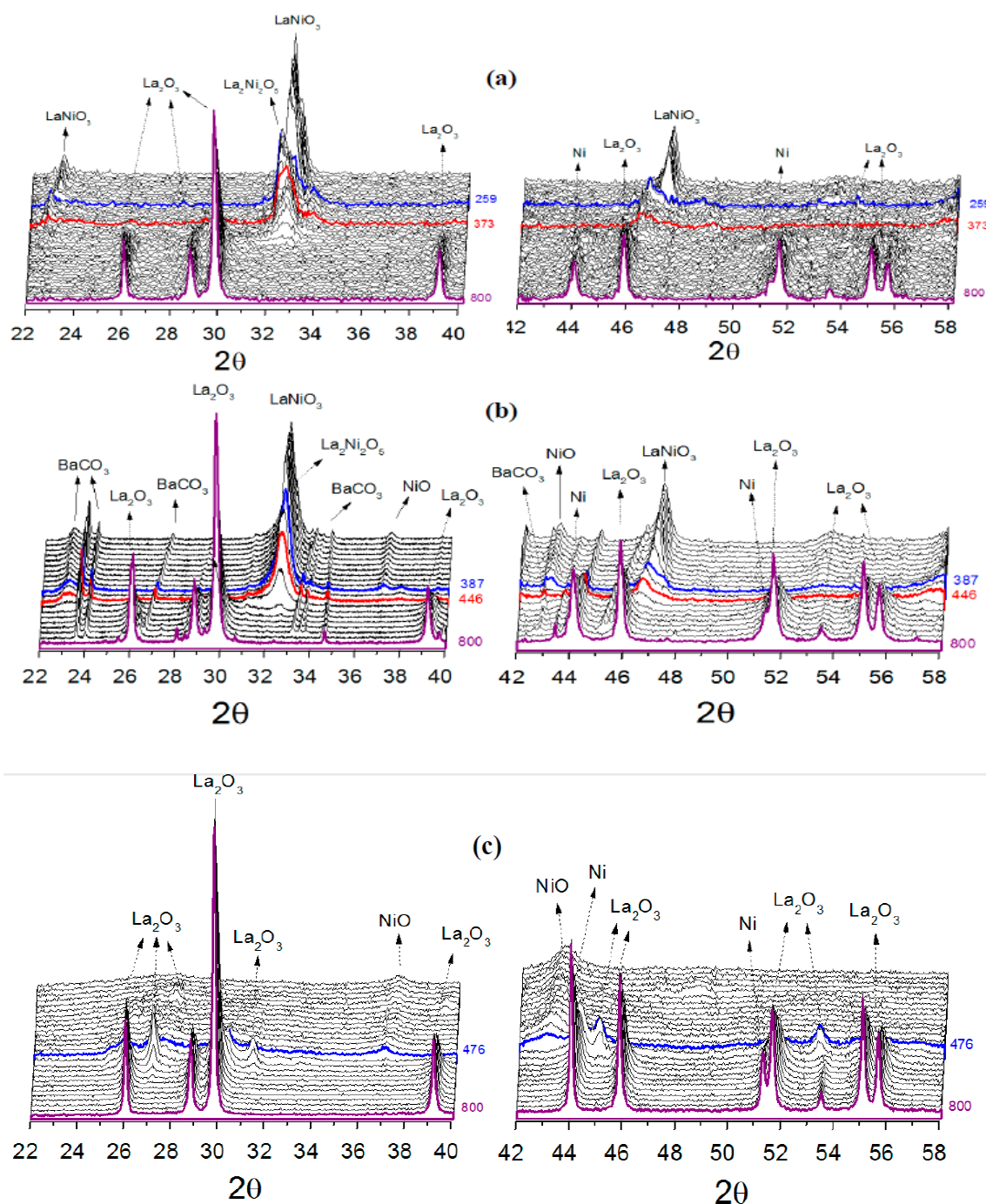
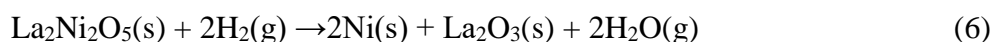
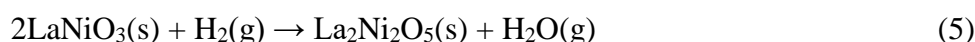


Figure 2. Diffractogrammes des rayons X des précurseurs sous atmosphère réductrice. (a) LaNiO_3 (panneaux supérieurs); (b) $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{NiO}_3$ (panneaux centraux); et (c) $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$ (panneaux inférieurs).

La figure (2a) montre les spectres des rayons X de LaNiO_3 à environ 259°C. Les pics de diffraction caractéristiques de la phase pérovskite commencent à diminuer en intensité et se déplacent vers les faibles valeurs de 2θ . Ce qui indique la transformation du LaNiO_3 en

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

$\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ (PDF card 00-036-1230), qui est une perovskite déficiente en oxygène. Alors que les raies de diffraction de la phase $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ diminuent en intensité (indiquant que cette phase est détruite), les raies attribuées aux phases métalliques Ni (PDFcard 00-001-1258) et La_2O_3 (PDFcard 01-074-2430) commencent à apparaître, ce qui confirme la formation de catalyseur actif $\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$. En se basant sur les résultats des diffractogrammes, les principales étapes de réduction sont décrites par les équations (5) et (6):



L'échantillon $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_3$ montre un processus de réduction similaire, avec des transitions de phases enregistrées à des hautes températures. Par ailleurs, aucun changement n'a été observé dans la structure cristalline du BaCO_3 , à l'exception de sa cristallisation due au traitement thermique.

Pour le catalyseur $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$, le traitement réducteur a favorisé la formation de la phase Ni^0 à environ 476°C . A 476°C , les raies de diffraction à $2\theta = 27.10, 31.50$ et 45.10 sont devenues plus visible, mais avec l'augmentation de la température elles ne sont plus observées. Ces pics de diffraction ont été attribués à la transition de la phase hexagonale à la phase cubique de La_2O_3 (PDFcard 00-004-0856), ce qui suggère la présence d'un mélange de phases de La_2O_3 à haute température.

II.3. Diffraction des rayons X in situ sous atmosphère réactionnelle (DRX- CH_4/CO_2)

L'évolution de la structure des catalyseurs réduits sous un flux réactionnel (CH_4/CO_2) a été étudiée. Les figures 3 et 4 montrent l'évolution des phases durant la réaction à partir de la température ambiante jusqu'à 800°C .

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

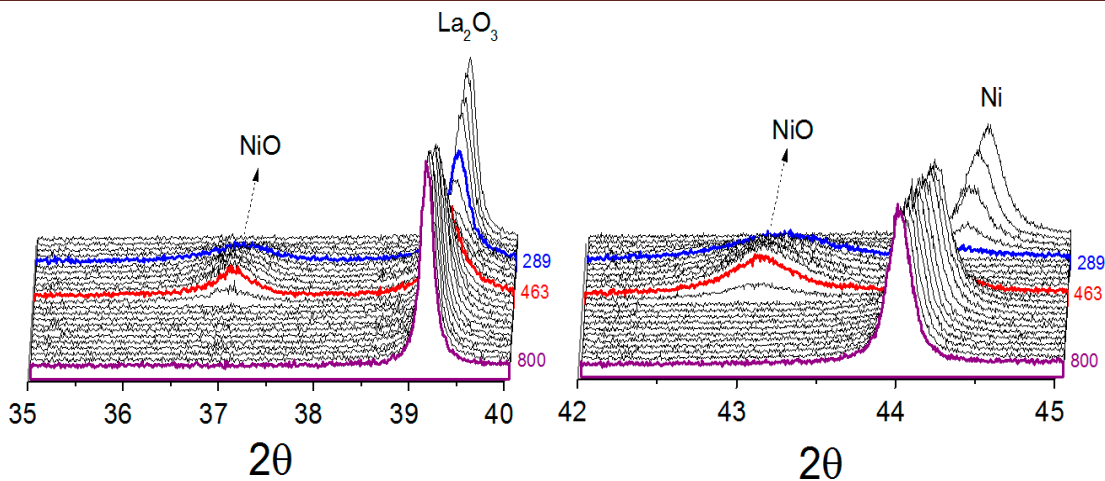


Figure 3. Diffractogrammes des rayons X pour le catalyseur LaNiO_3 sous atmosphère réactionnelle.

L'oxydation du nickel métallique durant la réaction en oxyde de nickel a été observée à basse température pour tous les catalyseurs, ce qui suggère que le CO_2 est responsable de l'oxydation du nickel. En comparant les diffractogrammes des catalyseurs LaNiO_3 et de $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_3$, il a été constaté que le nickel métallique présent dans le catalyseur LaNiO_3 réduit est plus sensible à l'oxydation. Les raies de diffraction associées à la phase La_2O_3 ont diminué en intensité à 289°C et la raie de diffraction (111) attribuée au nickel métallique n'a pas été détectée, ce qui montre que le nickel métallique a été oxydé. Les raies de diffraction du NiO (PDFcard 00-036-1230), ont commencé à apparaître à 344°C en atteignant un maximum à 463°C . Aux environs de 463°C , la raie (111) attribuée au nickel métallique commence à être détectée, ce qui suggère que le catalyseur est en cours de régénération. Pour le catalyseur obtenu à partir de $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_3$, l'oxydation se produit à des températures élevées, elle commence à environ 432°C et se termine à 610°C . Par ailleurs, le nickel n'est pas totalement oxydé, ce qui suggère que l'oxydation est partielle, qui est caractérisé principalement par la diminution de l'intensité de la raie de diffraction (111) du nickel métallique. Ce résultat est probablement expliqué par le blocage partiel des sites de nickel par le BaCO_3 pendant la réduction, les rendant ainsi moins sensibles à l'oxydation. A des températures supérieures à 610°C , la transition de la phase orthorhombique vers l'hexagonale de BaCO_3 a été observée. Ceci était attendu puisque la littérature a déjà révélé la transition orthorhombique-hexagonale à des températures élevées [30,31]. Le catalyseur obtenu à partir

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

de NiO/La₂O₃, tout comme le catalyseur LaNiO₃, a montré la réoxydation du nickel métallique en NiO par le mélange réactionnel, avant de se réduire à nouveau. En résumé, avec l'augmentation de la température, les principaux pics de diffraction du Ni, du La₂O₃ et du BaCO₃ pour tous les catalyseurs se déplacent d'une manière non parallèle dans l'axe de 2θ.

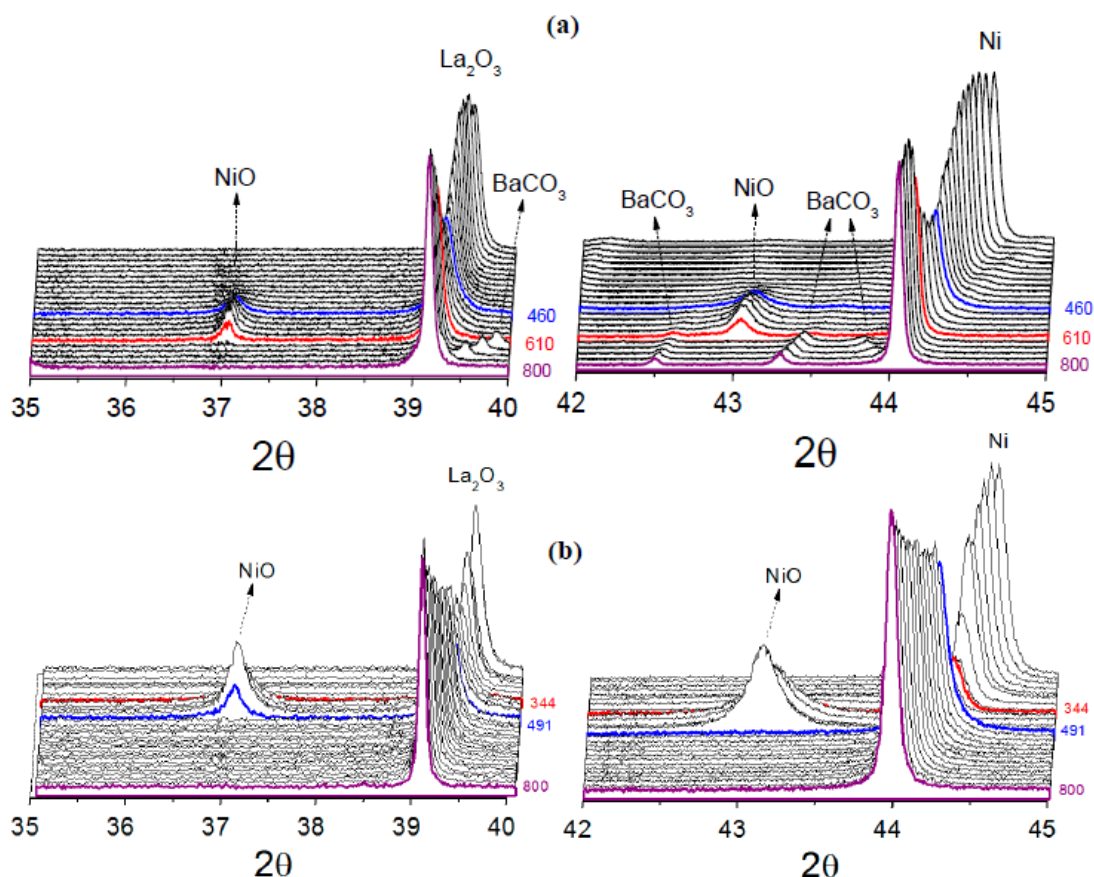


Figure 4. Diffractogrammes des rayons X pour les catalyseurs sous atmosphère réactionnelle. (a) La_{0,8}Ba_{0,2}NiO₃ (panneaux supérieurs) et (b) NiO/La₂O₃ (Panneaux inférieurs).

II.4. Réduction programmée de la température (TPR- H₂)

Les profils de réduction TPR-H₂ des précurseurs La_{1-x}Ba_xNiO₃ (x = 0.0, 0.05, 0.1 et 0.2), présentés dans la figure 5, ont montré que ces précurseurs ont un profil de réduction similaire, où deux principales étapes de réduction ont été identifiées. La première, dans l'intervalle 250-360°C, a été attribuée à la réduction du LaNiO₃ en La₂Ni₂O₅, équation (5), et la seconde, dans l'intervalle 478-502°C, a été attribuée à la transformation du La₂Ni₂O₅ en

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

nickel métallique et La_2O_3 , équation (6). Ces résultats sont en bon accord avec les résultats des rayons X discutés précédemment et les données de la littérature [32], dont la réduction de LaNiO_3 s'effectue en deux principales étapes.

Selon la stœchiométrie de la réaction de réduction de la pérovskite, équations (5) et (6), la surface du deuxième pic devrait être deux fois plus grande que celle du premier pic. Les changements de ce rapport impliquent que des espèces réductibles autres que le LaNiO_3 sont présentes dans le système. En effet, pour tous les précurseurs de la pérovskite, des rapports inférieurs aux rapports théoriques ont été trouvés. Ceux-ci diminuent au minimum lorsque la substitution de Ba atteint un maximum, ce qui suggère la ségrégation d'autres phases (ou espèces) réductibles. Dans l'intervalle entre 316-391°C une étape de réduction a été identifiée et attribuée à la réduction de NiO. Ceci est en accord avec la diffraction des rayons X où l'oxyde de nickel a été réduit dans cette gamme de température. En plus, les résultats de TPR-H₂ ont montré que la substitution avec Ba, en général, déplace la température de réduction vers des valeurs plus élevées.

Dans le cas de NiO/ La_2O_3 , l'échantillon montre deux étapes de réduction. L'étape à basse température a été attribuée à la réduction du NiO libre et les espèces de NiO faiblement liées à La_2O_3 . La deuxième étape de réduction de NiO s'est produite à des températures proches de 600°C. Les espèces de NiO ayant de forte interaction avec le support peuvent générer des particules de Ni plus stables et moins susceptibles au frittage [33,35].

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

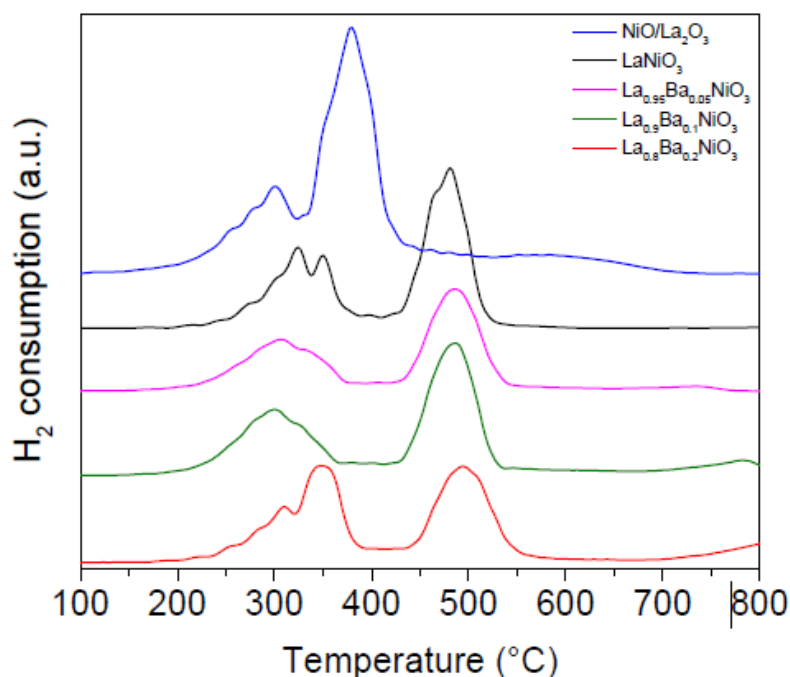


Figure 5. Profils de réduction en température programmée des échantillons $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ et $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$.

III. Tests de stabilité

L'activité catalytique initiale des différents catalyseurs a été mesurée qualitativement par des tests de réaction de surface en température programmée, qui sont des expériences par rampe de température sous flux $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}$; les expériences ont été réalisées après réduction in situ à 800°C des précurseurs. Les résultats sont donnés brièvement ici. Un début de conversion des réactifs a été observé à environ $350\text{--}400^\circ\text{C}$ sur les pérovskites sans le Ba et celles contenant du Ba. Il est intéressant de noter que le début de la réaction est accompagné de la production de H_2O et de CO qui augmente avec la température; ce n'est qu'à une température supérieure à $550\text{--}600^\circ\text{C}$ que de l' H_2 a été progressivement produit et que la concentration de H_2O a diminué conformément à la thermodynamique chimique.

Le catalyseur $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$ présente un comportement similaire bien qu'il est retardé à des températures plus élevées, indiquant ainsi une faible activité du catalyseur obtenu par imprégnation comparé à celle obtenue par co-précipitation du précurseur de la pérovskite.

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

Les expériences préliminaires ont permis de choisir la température 700°C comme une température appropriée pour mesurer la stabilité du catalyseur sous les conditions de la réaction. Les résultats des caractérisations confirment l'hypothèse de la réduction totale de toute forme de Ni à cette température.

L'activité catalytique a été suivie sous un flux gazeux $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar} = 25/25/50$ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($\text{GHSV} = 2 \times 10^5 \text{ NL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$) pendant 24 h à 700°C (après réduction sous un flux H_2/He à 800°C). Les résultats des tests sont présentés dans la figure 6.

Pendant les 4 premières heures de réaction, le catalyseur LaNiO_3 a montré une augmentation continue de l'activité catalytique avec une grande stabilité. Même tendance a été observé pour les sélectivités en H_2 et CO , elles se stabilisent autour de 17 et 35%, respectivement. Verykioset al [26,36] ont observé des tendances similaires et ont suggéré que pendant les premières heures de la réaction (période d'induction), des changements important se produisent sur le catalyseur ; en particulier, les résultats de la FTIR ont suggéré que l'augmentation de l'activité pourrait être associée à l'augmentation de la concentration de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et des espèces de formiate, qui sont considérées comme des espèces intermédiaires du processus de reformage à sec du méthane [8,11,26]. Les tests catalytiques sur le catalyseur $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$ imprégné ont montré une diminution rapide de la conversion et du rendement en gaz de synthèse.

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

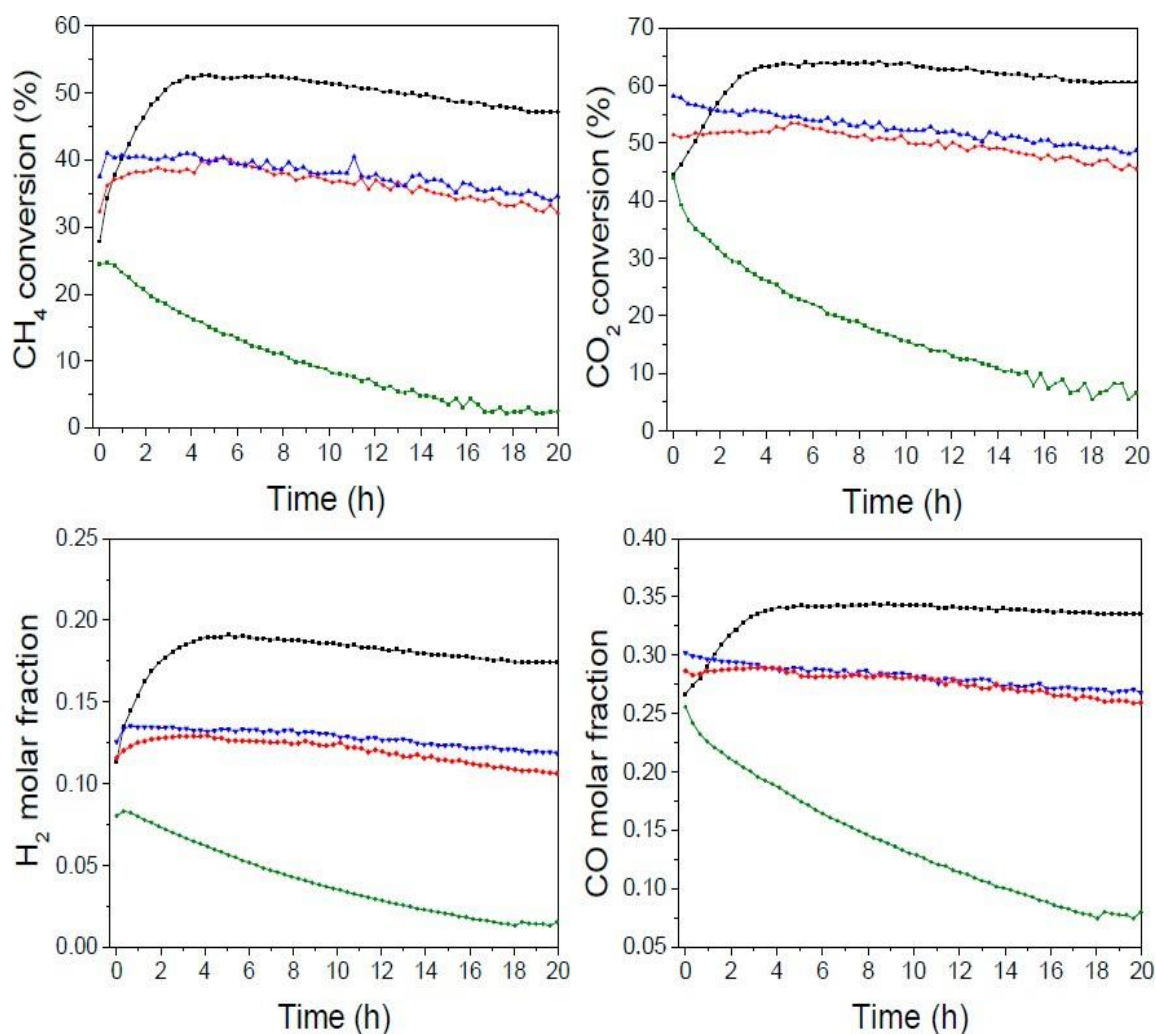


Figure 6. Conversions des réactifs, fraction molaire des produits et rapport H₂/CO.

La_{1-x}Ba_xNiO₃ (x = 0.0, 0.1 et 0.2) et NiO/La₂O₃. Flux: CH₄/CO₂/Ar = 25/25/50 mL.min⁻¹.

T = 700°C, GHSV = 200.000 NL.h⁻¹.kg⁻¹. (Ligne noire) LaNiO₃; (ligne bleue)

La_{0.9}Ba_{0.1}NiO₃; (ligne rouge) La_{0.8}Ba_{0.2}NiO₃; et (ligne verte) NiO/La₂O₃.

L'activité relative des deux systèmes est en relation avec la dispersion du Ni, comme il a été révélé par les mesures DRX. La taille moyenne des cristallites de nickel calculée à partir de la raie de diffraction à $2\theta = 44.4^\circ$ en utilisant l'équation de Scherrer correspond en fait à 19 nm pour le catalyseur LaNiO₃ et à 40 nm pour le catalyseur NiO/La₂O₃, comme mentionné ci-dessus.

La présente étude n'a pas pour objectif l'étude du mécanisme réactionnel; cependant, une analyse générale de la réaction de reformage à sec du méthane sur les catalyseurs à base

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

de NiLa soutient l'idée que le CH₄ est activé sur les sites de Ni (ce qui confirme l'effet attendu par la dispersion du Ni), tandis que les sites de La seraient plutôt impliqués dans l'activation du CO₂. Selon Verykios et al [26,36], le processus de la réaction implique la formation et l'interaction des intermédiaires C-Ni et La₂CO₂O₃.

Les catalyseurs La_{1-x}Ba_xNiO₃ (x = 0.1 et 0.2) contenant du Ba ont montré une activité initiale intermédiaire, une période d'induction plus courte que le catalyseur sans Ba avec une stabilité remarquable ; les conversions en CH₄ et en CO₂ ainsi que les sélectivités en H₂ et CO ont montré une faible diminution avec le temps. La diminution de l'activité a été attribuée à l'insertion du baryum dans la structure, ce qui entraîne des changements de la structure des catalyseurs ainsi qu'à la présence de BaCO₃ qui peut couvrir une partie des sites actifs et inhiber l'interaction avec les réactifs.

IV. Tests de vieillissement

Afin de vérifier davantage la stabilité des catalyseurs, vis à vis des conditions sévères de traitement, des cycles séquentiels dans la réaction à 700°C ont été réalisés pendant 10 heures sous flux réactionnel, puis le réacteur a été refroidi jusqu'à la température ambiante et ensuite réchauffé jusqu'à 700°C et soumis à nouveau au mélange réactionnel. Ensuite, un traitement oxydant à 800°C suivit d'un traitement réducteur à 700°C ont été effectués; enfin, un troisième test à 700°C a été réalisé pendant 10 heures de réaction et les paramètres ont été contrôlés pendant tout ce temps. Les résultats sont présentés par les figures 7 et 8.

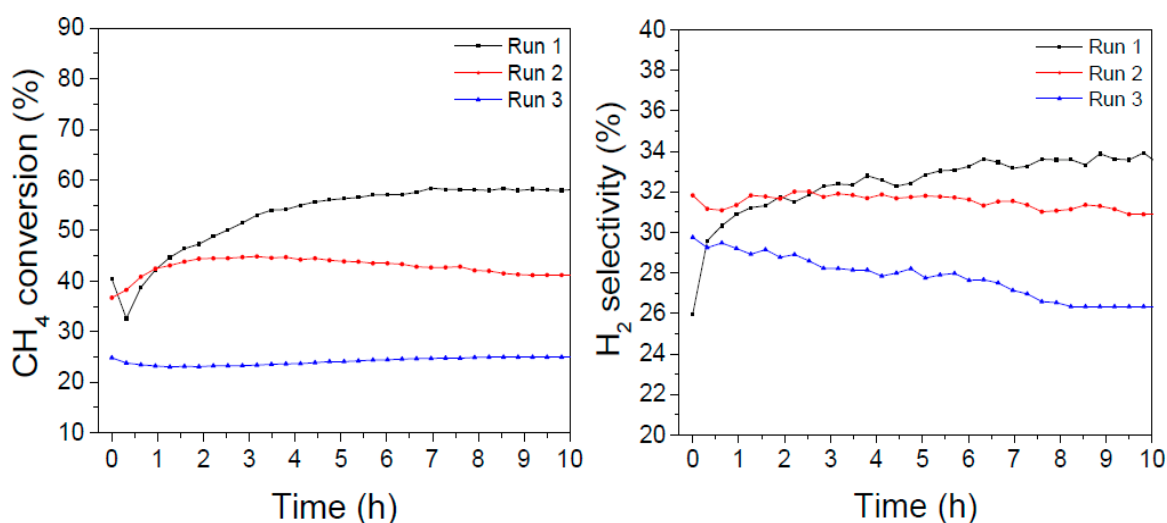


Figure 7. Conversion du CH₄ et sélectivité de H₂ en fonction du temps de catalyseur LaNiO₃ lors des tests successifs.

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

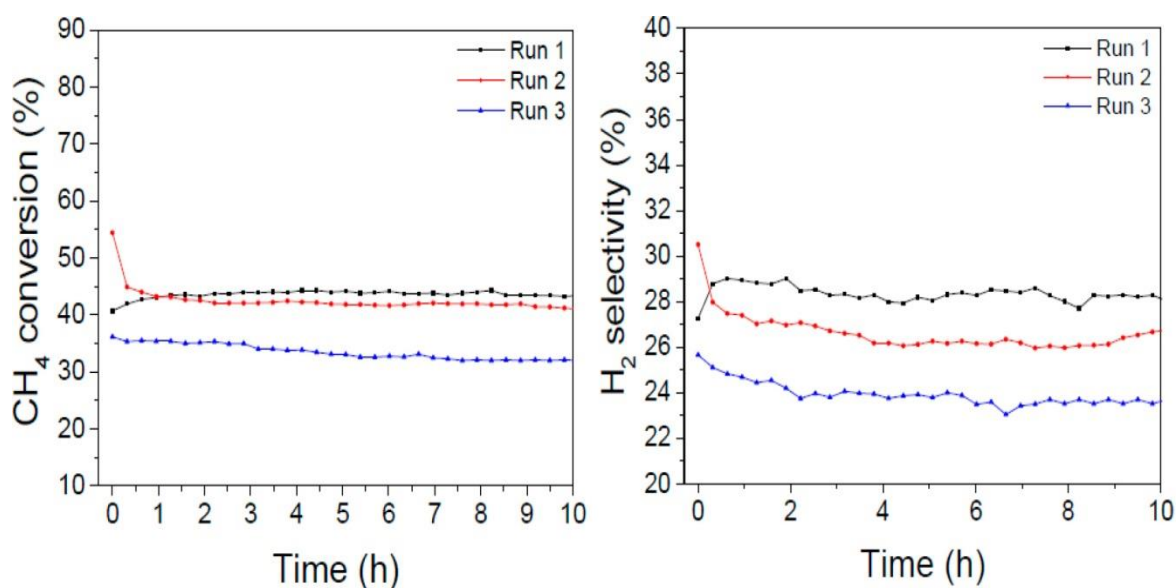


Figure 8. Conversion du CH₄ et sélectivité de H₂ en fonction du temps de catalyseur La_{0.8}Ba_{0.2}NiO₃ lors des tests successifs.

Le catalyseur LaNiO₃ présente une activité initiale la plus élevée (avec un maximum de conversion d'environ 57% après quelques heures de réaction, cohérente avec les tests à long terme rapportées sur la figure (6)); au cours du deuxième cycle, l'activité s'est stabilisée à environ 40%, mais après les traitements oxydants/réducteurs, la conversion a chuté d'environ 25% avec une sélectivité finale de 27% en H₂.

Dans le cas du catalyseur La_{0.8}Ba_{0.2}NiO₃, la conversion initiale est plus faible mais plus stable (entre 40 et 45 % après 20 heures de réaction) et après les traitements oxydants/réducteurs, elle est moins importante, puisqu'elle a diminué d'environ 35% mais elle est presque constante au cours de 10 heures de réaction. La sélectivité de H₂ s'élève à environ 28% dans les 20 premières heures puis diminue à 24% dans le troisième test.

Ces résultats suggèrent que l'ajout de baryum favorise la résistance à l'empoisonnement et au frittage du catalyseur considéré comme des effets secondaires de multiples traitements thermiques et la présence de carbone.

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

V. Oxydation à température programmée (TPO)

Les expériences de TPO ont été réalisées sur les catalyseurs usés après 20 h de réaction. Comme le montre la figure 9, le catalyseur LaNiO_3 vieilli a montré une formation intense de CO_2 , avec un maximum proche de 600°C , qui est attribué à l'oxydation du carbone graphitique.

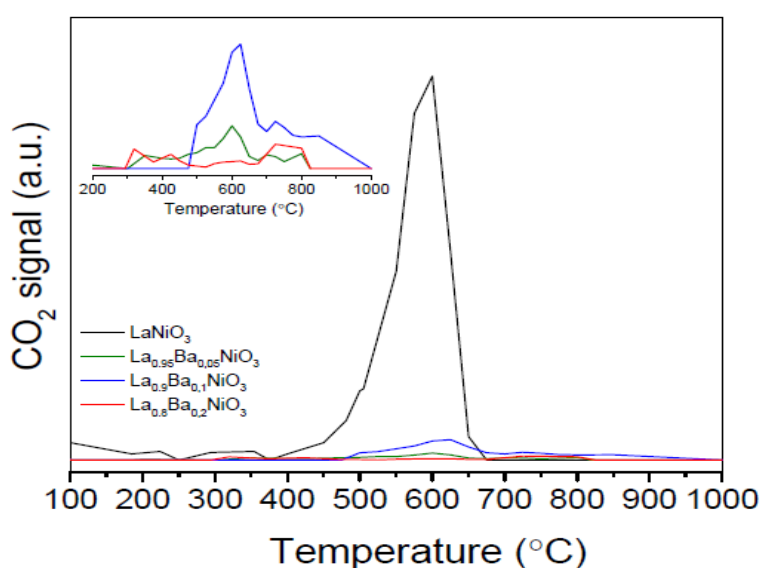


Figure 9. Oxydation à température programmée sous air des catalyseurs usés.

La quantité de carbone déposée sur les catalyseurs pendant la réaction, déduite de la formation de CO_2 pendant la TPO, est indiquée dans le **tableau 1**.

Tableau 1. Dépôt de carbone sur les catalyseurs après 20 h sous le flux de réaction.

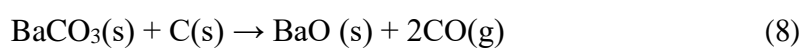
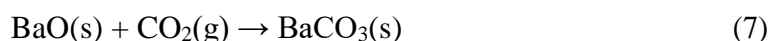
Catalyseur	$\text{mg}_{\text{carbon}}/\text{g}_{\text{catalyseur}}$
LaNiO_3	1.64
$\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_3$	0.08
$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{NiO}_3$	0.16
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{NiO}_3$	0.03

Le catalyseur LaNiO_3 a enregistré la plus grande quantité de carbone, ce qui justifie son activité catalytique la plus élevée. Les catalyseurs contenant du baryum ont montré un pic

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

de CO₂ moins intense et une diminution considérable de la concentration de carbone déposé (environ 55 fois moins que le LaNiO₃), ce qui pourrait être dû à la plus faible activité. De plus, bien que les catalyseurs La_{0.9}Ba_{0.1}NiO₃ et La_{0.8}Ba_{0.2}NiO₃ ont présenté des performances similaires, la teneur la plus élevée en baryum a favorisé la formation de la plus faible quantité de carbone déposé. Il a été rapporté que les catalyseurs obtenus par réduction de la pérovskite sont régénérés par La₂O₂CO₃, les espèces de formiate et l'oxydation du carbone via l'eau adsorbée [8,26]. Néanmoins, afin d'expliquer la diminution considérable du carbone déposé pour les catalyseurs contenant du baryum, une voie supplémentaire d'oxydation du carbone est suggérée.

D'après la littérature, BaCO₃ joue un rôle clé dans l'oxydation catalytique du carbone. Les carbonates de baryum et les espèces de carbone peuvent interagir pour former un complexe carbonate-carbone qui se décompose rapidement en monoxyde de carbone [37,38]. Les étapes sont présentées par les équations (7) et (8):



Si ce processus est envisagé, il serait possible d'expliquer la plus grande résistance des catalyseurs contenant du baryum aux dépôts de carbone. Il est à noter que le CO₂ présent dans le flux réactionnel peut favoriser la régénération du BaCO₃, du moment que cette phase est présente dans toutes les gammes de température auxquelles le catalyseur a été exposé au mélange CH₄/CO₂.

VI. Matériels et méthodes

VI.1. Synthèse des précurseurs

Les précurseurs de la pérovskite La_{1-x}Ba_xNiO₃ (x = 0.0, 0.05, 0.1 et 0.2) ont été préparés par la méthode citrate [8]. Une quantité stœchiométrique de solution de Ni(NO₃)₃.6H₂O (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) a été ajoutée à une solution d'acide citrique à 40°C sous agitation continue pendant 1h. Un rapport molaire acide citrique /métal est de 1.5:1 a été utilisé. Le système a été ensuite chauffé à 90°C et les solutions de La(NO₃)₃.6H₂O (Sigma-Aldrich) et de Ba(NO₃)₃.6H₂O (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) ont été ajoutées. Après la complexation, la solution a été évaporée, et le matériau obtenu a été prétraité à 300°C pendant 2h pour obtenir une poudre qui est enfin calciné à

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

800°C sous un flux d'air (50 ml min⁻¹) pendant 4h. Le précurseur de référence NiO/La₂O₃ (La₂O₃ Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) a été préparé par imprégnation humide. Une solution aqueuse de nitrate de nickel, avec 23 % en poids de Ni, avec la même teneur en nickel que les précurseurs de la pérovskite, a été ajoutée à une suspension de La₂O₃ et agitée pendant 24h. Ensuite, la suspension a été séchée à 100°C pendant 12h, et le solide obtenu a été calciné à 500°C.

VI.2. Surface spécifique BET

Les surfaces spécifiques des échantillons calcinés ont été mesurées à l'aide de la méthode BET. L'analyse a été effectuée à -196°C en utilisant un système d'adsorption volumétrique NOVA-2000 (Quanta Chrome Corporation, Boynton Beach, FL, USA). Tous les échantillons ont été prétraités à 350°C sous vide pendant 2h avant la mesure.

VI.3. Diffraction des rayons X (XRD)

Les analyses de diffraction des rayons X des précurseurs calcinés et des catalyseurs réduits ont été effectuées sur un diffractomètre Shimadzu XRD-6000 utilisant du Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été recueillis dans la gamme 2θ (20 - 60°) par palier de 0.25° min⁻¹. Pour établir les diagrammes de diffraction des catalyseurs réduits, les échantillons ont été pré- réduits à 800°C (10°C min⁻¹) sous un flux de 10.0 vol% H₂/He_(balance) à un débit de 30 mL min⁻¹. Le système a été refroidi à température ambiante sous flux de He et les diffractogrammes ont été enregistrés. Ces procédures de caractérisation et de réduction ont été effectuées dans une chambre de réaction Anton-Paar HTK 1200 couplée à un contrôleur de température Shimaden SR52 (Shimaden, Nerima Ku, Japon).

VI.4. Diffraction des rayons X in situ

Les expériences DRX in situ ont été réalisées pour étudier l'évolution des phases sous atmosphères réductrices et réactionnelles lors de l'augmentation de la température. Les mesures ont été effectuées au Synchrotron Light Source-Campinas dans une ligne de faisceaux XPD (Huber, Rimsting Allemagne). Les diffractogrammes ont été collectés dans la gamme 2θ (20-60°) par palier de 2° min⁻¹ en utilisant $\lambda = 1.5498 \text{ \AA}$, qui est souhaitable pour identifier l'évolution des phases ainsi que d'obtenir une bonne résolution des lignes de diffraction pour l'identification des phases. Dans le cas de l'étude de la réduction, les précurseurs ont été exposés à un flux de 5.0 vol% H₂/He_(balance) avec un débit de 30 mL min⁻¹ de la température ambiante à 800°C. Pour l'étude du catalyseur sous atmosphère réactionnel,

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

les précurseurs ont été réduits à 800°C pendant 30 min et refroidis à la température ambiante sous flux d'He. Ensuite, les échantillons ont été soumis à un mélange réactionnel de 25% de CH₄ et 25% de CO₂/Ar_(balance) de la température ambiante jusqu'à 800°C (10°C min⁻¹) et les diffractogrammes ont été enregistrés.

La taille moyenne des cristallites de nickel a été calculée à partir du pic de diffraction du Ni à 2θ = 44.4° à 100°C en utilisant l'équation de Scherrer.

VI.5. Réduction à température programmée (TPR)

Les profils TPR ont été obtenus en chauffant 100 mg du précurseur sous 5.0% vol de H₂/He_(balance) (30 ml min⁻¹) de la température ambiante jusqu'à 800°C à une rampe de 10°C min⁻¹. Les expériences ont été réalisées dans un réacteur en quartz à lit fixe, et la consommation d'hydrogène a été contrôlée à l'aide d'une unité polyvalente couplée à un analyseur de gaz Pfeiffer Vacuum Quadrupole Mass Spectrometer Balzers QMS 220 (Pfeiffer Vacuum, Annecy, France). Le fragment de masse pour surveiller le signal de l'hydrogène était (m/z) = 2.

VI.6. Conditions de réaction

Réactions à long terme et tests de vieillissement

La réaction de reformage à sec du méthane a été effectuée à la pression atmosphérique dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable. Initialement, une masse de 30 mg de précurseur a été diluée dans 90 mg de poudre de quartz et réduite à 800°C (10°C min⁻¹) pendant 1 h sous un flux d'hydrogène ultra-pur à 30 mL min⁻¹. Après la pré-réduction 800°C, les catalyseurs ont été refroidis à 700°C et purgés avec un flux de N₂. La réaction a été réalisée à 700°C pendant 20 h avec un débit de 100 mL min⁻¹ de mélange de 25% CH₄/25% CO₂/Ar_(balance). Les produits et les réactifs gazeux ont été analysés et quantifiés à l'aide d'un chromatographe Shimadzu 2014 (Shimadzu, Kyoto, Japon) équipé d'un détecteur TCD et d'une colonne Carboxen 1000 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA). Les conversions des réactifs (X_j) et les fractions molaires des produits (n_i) ont été calculées selon les équations (9) et (10):

$$X_j(\%) = \frac{\text{mol}_{j(\text{in})} + \text{mol}_{j(\text{out})}}{\text{mol}_{j(\text{in})}} \times 100, \quad j = \text{CH}_4, \text{CO}_2 \quad (9)$$

$$n_i(\%) = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}, \quad i = \text{CO}, \text{H}_2 \quad (10)$$

CHAPITRE VI : Application des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de reformage à sec du méthane (Analyse d'un article)

Afin d'évaluer la résistance du catalyseur lors des essais successifs, des tests de vieillissement ont été effectués dans la même unité que celle utilisée pour les expériences à long terme. Après 20 h de réaction à 700°C, les catalyseurs ont été régénérés selon les étapes suivantes: oxydation à 800°C pendant 1 h sous flux d'air synthétique à un débit de 30 mL min⁻¹, réduction à 700°C pendant 1 h sous un flux de 30 mL min⁻¹ d'hydrogène ultra-pur et purgé sous un flux de N₂ à 700°C. Ensuite, les catalyseurs ont été soumis aux conditions de la réaction.

VI.7. Oxydation à température programmée (TPO)

La quantité de carbone déposée sur les catalyseurs usés a été analysée par oxydation à température programmée. Après les essais à long terme, les catalyseurs ont été refroidis à la température ambiante sous un flux d'Ar, puis exposés à un flux d'air synthétique (30 ml.min⁻¹) de la température ambiante jusqu'à 1000°C avec une rampe de 10°C. min⁻¹. La formation de CO₂ a été suivie à l'aide d'un chromatographe Shimadzu GC-17A (Shimadzu, Kyoto, Japon) équipé de détecteurs FID et TCD et d'une colonne Carboxen 1006 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA).

VII. Conclusion

La plupart des résultats obtenus par cette étude, confirment que l'incorporation de Ba dans une structure de type perovskite NiLa conduit à des catalyseurs actifs pour le reformage à sec du méthane avec une grande résistance à l'accumulation de C. L'introduction de Ba affecte légèrement la dispersion et l'accessibilité du Ni, puisqu'une légère augmentation de la taille des particules de Ni a été enregistrée par les analyses de rayons X. Cela peut expliquer la perte partielle d'activité avec l'augmentation de la teneur en Ba ; cependant, les catalyseurs sans Ba ont montré une stabilité à plus long terme et une grande résistance aux traitements thermiques.

Références Bibliographiques

- [1] Eni, Sustainability Report-Eni for 2017; Springer: Rome, Italy, 2017. [CrossRef]
- [2] BP Statistical Review of World Energy 2018; BP: London, UK, 2018. Available online: <http://bp.com/energyoutlook> (accessed on 29 March 2019).
- [3] Van Atten, C.; Saha, A.; Slawsky, L.; Russel, C.; Hellgren, L. Benchmarking Air Emissions of the Largest Electric Power Producers in the United States; Bradley, M.J. Associates: Concord, MA, USA; Washington, DC, USA, 2016; Available online: <https://www.nrdc.org/resources/benchmarking-air-emissions-100-largest-electricpower-producers-united-states-june-2018> (accessed on 29 March 2019).
- [4] Arandia, A.; Remiro, A.; García, V.; Castaño, P.; Bilbao, J.; Gayubo, A. Oxidative steam reforming of raw bio-oil over supported and bulk ni catalysts for hydrogen production. *Catalysts* 2018, 8, 322. [CrossRef]
- [5] Hirano, T.; Xu, Y. Catalytic properties of a pure Ni coil catalyst for methane steam reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* 2017, 42, 30621–30629. [CrossRef]
- [6] Bhavani, A.G.; Kim, W.Y.; Lee, J.W.; Lee, J.S. Influence of metal particle size on oxidative CO₂ reforming of methane over supported nickel catalysts: Effects of second-metal addition. *ChemCatChem* 2015, 7, 1445–1452. [CrossRef]
- [7] Cao, C.; Wang, Y.; Rozmiarek, R.T. Heterogeneous reactor model for steam reforming of methane in a microchannel reactor with microstructured catalysts. *Catal. Today* 2005, 110, 92–97. [CrossRef]
- [8] De Santana Santos, M.; Neto, R.C.R.; Noronha, F.B.; Bargiela, P.; da Rocha, M.G.C.; Resini, C.; Carbó-Argibay, E.; Fréty, R.; Brandão, S.T. Perovskite as catalyst precursors in the partial oxidation of methane: The effect of cobalt, nickel and pretreatment. *Catal. Today* 2018, 299, 229–241. [CrossRef]
- [9] Goscianska, J.; Pietrzak, R.; Matos, J. Catalytic performance of ordered mesoporous carbons modified with lanthanides in dry methane reforming. *Catal. Today* 2018, 301, 204–216. [CrossRef]

Références Bibliographiques

- [10] Akri, M.; Pronier, S.; Chafik, T.; Achak, O.; Granger, P.; Simon, P.; Trentesaux, M.; Batiot-Dupeyrat, C. Development of nickel supported La and Ce-natural illite clay for autothermal dry reforming of methane: Toward a better resistance to deactivation. *Appl. Catal. B Environ.* 2017, 205, 519–531. [CrossRef]
- [11] Rodrigues, L.M.T.S.; Silva, R.B.; Rocha, M.G.C.; Bargiela, P.; Noronha, F.B.; Brandão, S.T. Partial oxidation of methane on Ni and Pd catalysts: Influence of active phase and CeO₂ modification. *Catal. Today* 2012, 197, 137–143. [CrossRef]
- [12] Sudhakaran, M.S.P.; Hossain, M.; Gnanasekaran, G.; Mok, Y. Dry reforming of propane over γ -Al₂O₃ and nickel foam supported novel SrNiO₃ perovskite catalyst. *Catalysts* 2019, 9, 68. [CrossRef]
- [13] Barelli, L.; Bidini, G.; Cinti, G. Steam vs. dry reformer: Experimental study on a solid oxide fuel cell short stack. *Catalysts* 2018, 8, 599. [CrossRef]
- [14] Pakhare, D.; Spivey, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 7813–7837. [CrossRef] [PubMed]
- [15] Usman, M.; Daud, W.M.A.W.; Abbas, H.F. Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015, 45, 710–744. [CrossRef]
- [16] Chein, R.Y.; Chen, Y.C.; Yu, C.T.; Chung, J.N. Thermodynamic analysis of dry reforming of CH₄ with CO₂ at high pressures. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2015, 26, 617–629. [CrossRef]
- [17] Nikoo, M.K.; Amin, N.A.S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. *Fuel Process. Technol.* 2011, 92, 678–691. [CrossRef]
- [18] Wolfbeisser, A.; Sophiphun, O.; Bernardi, J.; Wittayakun, J.; Föttinger, K.; Rupprechter, G. Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts. *Catal. Today.* 2016, 277, 234–245. [CrossRef]
- [19] Arora, S.; Prasad, R. An overview on dry reforming of methane: Strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts. *RSC Adv.* 2016, 6, 108668–108688. [CrossRef]

Références Bibliographiques

- [20] Rabelo-Neto, R.C.; Sales, H.B.E.; Inocêncio, C.V.M.; Varga, E.; Oszko, A.; Erdohelyi, A.; Noronha, F.B.; Mattos, L.V. CO₂ reforming of methane over supported LaNiO₃ perovskite-type oxides. *Appl. Catal. B Environ.* 2018, 221, 349–361. [CrossRef]
- [21] Peña, M.A.; Fierro, J.L.G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chem. Rev.* 2001, 101, 1981–2017. [CrossRef] [PubMed]
- [22] Royer, S.; Duprez, D.; Can, F.; Courtois, X.; Batiot-Dupeyrat, C.; Laassiri, S.; Alamdari, H. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: Dream or reality. *Chem. Rev.* 2014, 114, 10292–10368. [CrossRef]
- [23] Lin, Y.-C.; Hohn, K. Perovskite catalysts—A special issue on versatile oxide catalysts. *Catalysts* 2014, 4, 305–306. [CrossRef]
- [24] Dama, S.; Ghodke, S.R.; Bobade, R.; Gurav, H.R.; Chilukuri, S. Active and durable alkaline earth metal substituted perovskite catalysts for dry reforming of methane. *Appl. Catal. B Environ.* 2018, 224, 146–158. [CrossRef]
- [25] Gallego, S.; Batiot-dupeyrat, C.; Mondrago, F. Dual active-site mechanism for dry methane reforming over Ni/La₂O₃ Produced from LaNiO₃ Perovskite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 9272–9278. [CrossRef]
- [26] Zhang, Z.; Verykios, X.E.; Macdonald, S.M.; Affrossman, S. Comparative study of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ and conventional nickel-based catalysts. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 744–754. [CrossRef]
- [27] Alipour, Z.; Rezaei, M.; Meshkani, F. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014, 20, 2858–2863. [CrossRef]
- [28] Lima, S.M.; Assaf, J.M.; Pena, M.A.; Fierro, J.L.G. Structural features of La_{1-x}Ce_xNiO₃ mixed oxides and performance for the dry reforming of methane. *Appl. Catal. A Gen.* 2006, 311, 94–104. [CrossRef]

Références Bibliographiques

- [29] Pecchi, G.; Reyes, P.; Zamora, R.; Campos, C.; Cadús, L.E.; Barbero, B.P. Effect of the preparation method on the catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxides. *Catal. Today* 2008, 133–135, 420–427. [CrossRef]
- [30] Weinbruch, S.; Büttner, H.; Rosenhauer, M. The orthorhombic-hexagonal phase transformation in the system $\text{BaCO}_3\text{-SrCO}_3$ to pressures of 7000 bar. *Phys. Chem. Miner.* 1992, 19, 289–297. [CrossRef]
- [31] Broqvist, P.; Panas, I.; Grönbeck, H. Toward a realistic description of NO_x storage in BaO : The aspect of BaCO_3 . *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 9613–9621. [CrossRef] [PubMed]
- [32] Borges, R.P.; Ferreira, R.A.R.; Rabelo-Neto, R.C.; Noronha, F.B.; Hori, C.E. Hydrogen production by steam reforming of acetic acid using hydrotalcite type precursors. *Int. J. Hydrogen Energy* 2018, 43, 7881–7892. [CrossRef]
- [33] Qin, H.; Guo, C.; Wu, Y.; Zhang, J. Effect of La_2O_3 promoter on $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in CO methanation. *Korean J. Chem. Eng.* 2014, 31, 1168–1173. [CrossRef]
- [34] Zangouei, M.; Moghaddam, A.Z.; Arasteh, M. The influence of nickel loading on reducibility of $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts synthesized by sol-gel method. *Chem. Eng. Res. Bull.* 2010, 14, 97–102. [CrossRef]
- [35] Gao, J.; Hou, Z.; Guo, J.; Zhu, Y.; Zheng, X. Catalytic conversion of methane and CO_2 to synthesis gas over a La_2O_3 -modified SiO_2 supported Ni catalyst in fluidized-bed reactor. *Catal. Today* 2008, 131, 278–284. [CrossRef]
- [36] Zhang, Z.; Verykios, X.E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 1996, 138, 109–133. [CrossRef]
- [37] Pérez-Florindo, A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. CO_2 -carbon gasification catalyzed by alkaline-earth: Comparative study of the metal-carbon interaction and of the specific activity. *Carbon* 1993, 31, 493–500. [CrossRef]
- [38] Ersolmaz, C.; Falconer, J.L. Catalysed carbon gasification with Ba_3CO_3 . *Fuel* 1986, 65, 400–406. [CrossRef]

Conclusion générale

Ce travail a fait l'objet d'un travail théorique, dont une synthèse bibliographique exhaustive sur la production de gaz de synthèse à partir de reformage à sec du méthane sur des catalyseurs à base de pérovskite a été développée.

La réaction de reformage à sec du méthane est l'une des voies de valorisation indirecte de gaz naturel en gaz de synthèse. Elle suscite un grand intérêt d'un point de vue industriel et environnemental. Elle converti deux molécules à effet de serre (CH_4 et CO_2) en gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) et mène à un rapport H_2/CO égale à 1, qui est souhaitable pour la synthèse des hydrocarbures supérieurs dans des procédés tels que la synthèse Fischer-Tropsch. Cette réaction est endothermique, elle est thermodynamiquement favorisée à des températures élevées au-dessus de 640°C ($\Delta G^\circ_{25^\circ\text{C}} = +173\text{kJ/mol}$ et $\Delta G^\circ_{800^\circ\text{C}} = -44\text{kJ/mol}$). Afin de réduire ces températures et d'abaisser l'énergie d'activation, l'utilisation d'un catalyseur est nécessaire. Parmi les catalyseurs utilisés dans cette réaction les catalyseurs de type pérovskite ABO_3 ont été proposées comme remplaçants des catalyseurs métalliques.

Les catalyseurs de type pérovskite à base de nickel sont les plus répondus, vue la disponibilité, le faible coût et l'activité de nickel. Cependant, le problème majeur de ces catalyseurs est leur désactivation à cause de frittage des particules métalliques ou dépôt de carbone. Ces phénomènes de désactivation peuvent être réduits par l'insertion de nickel dans la structure perovskite, qui permet une bonne dispersion de nickel.

Les catalyseurs de type pérovskite présentent des propriétés catalytiques intéressantes pour le reformage à sec du méthane. Ils présentent une bonne stabilité thermique, ils sont non seulement stables, mais les propriétés réductibles du cation B, permettent d'obtenir après réduction des particules métalliques bien dispersées et stables thermiquement. Les oxydes mixtes de type perovskite présentent certaines limitations à cause de leur faible surface spécifique. Afin de surmonter ces limitations deux stratégies ont été proposées :

- ❖ (1) La substitution partielle des cations, stabilise les états d'oxydation inhabituels des composants métalliques et crée des lacunes anioniques ou cationiques dans le réseau de la pérovskite. Ceci est intéressant pour cette réaction, car les lacunes peuvent augmenter la mobilité de l'oxygène de réseau à la surface, en augmentant l'activité catalytique ou améliorant la sélectivité en produits désirés. Si la pérovskite est un précurseur, la substitution partielle de cations peut augmenter la réductibilité et la dispersion métallique du catalyseur.

Conclusion générale

- ❖ La stratégie (2) comprend l'utilisation de matériaux mesoporeux ou poreux ayant une surface spécifique élevée comme support (la silice, l'alumine, le monolithe...) pour ces perovskites afin d'augmenter le nombre de sites actifs à la surface de catalyseur. Ce qui augmente l'activité catalytique de ce type de catalyseurs.

Résumé

Le gaz naturel présente un des meilleurs compromis énergétiques au regard du développement durable, par rapport aux autres sources d'énergie non renouvelables. Il est constitué principalement du méthane. Sa valorisation pour produire de l'hydrogène et de gaz de synthèse ($H_2 + CO$) a suscité beaucoup d'intérêt. Le gaz de synthèse trouve de nombreuses applications dans les industries chimiques. Il est produit par plusieurs procédés, notamment la réaction de reformage à sec du méthane. Cette dernière est endothermique, favorisée à des températures élevées. Afin de réduire ces températures, la réaction nécessite l'utilisation de catalyseur performant. Parmi les catalyseurs utilisés, ceux à base de nickel sont les plus répondus à cause de son activité, sa disponibilité et son faible coût. Cependant, le problème majeur de nickel est sa désactivation à cause de frittage des particules métalliques ou dépôt de coke. Il a été rapporté que l'insertion de l'espèce active (Ni) dans une structure bien définie telle que la structure pérovskite ABO_3 peut réduire ce phénomène de désactivation. Les catalyseurs d'oxydes mixtes de type perovskite massique ABO_3 , partiellement substitués $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'O_3$ et les supportés ABO_3 /support ont trouvé leur application en reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse, vu leurs propriétés intrinsèques et catalytiques.

Abstract

Natural gas presents one of the best energy compromises with regard to sustainable development, compared to other non-renewable energy sources. It consists mainly of methane. Its valorization to produce hydrogen and syngas ($H_2 + CO$) has attracted much interest. The synthesis gas has many applications in the chemical industries. It is produced by several processes, including methane dry reforming reaction. This latter is endothermic, favored at high temperatures. In order to reduce these temperatures, the reaction requires the use of high performance catalyst. Among of used catalysts, those based on nickel are the most popular because of its activity, availability and low cost. However, the major problem of nickel based catalysts is its deactivation due to the sintering of metal particles or deposition of coke. It has been reported that the insertion of the active species (Ni) into a well-defined structure such as the perovskite ABO_3 can reduce this phenomenon of deactivation. The mixed oxide catalysts of ABO_3 bulk, partially substituted $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'O_3$ and the supported ABO_3 / support have found their application in dry reforming of methane to produce synthesis gas, because of their intrinsic and catalytic properties.

