

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présentée pour obtenir le Grade de

MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie physique

Par

OTMANI Nacira

Thème

REFORMAGE À SEC DU MÉTHANE SUR DES CATALYSEURS DE TYPE PÉROVSKITE

Soutenu le 26/06/2014, devant le jury composé de

Mr	HOCINE	Smain	Professeur -UMMTO	Président
Mr	TEZKRATT	Said	MCA - UMMTO	Rapporteur
Mr	CHEKNOUN	Sallem	MAA - UAMB	Examinateur
Melle	EL NADJAR	Widad	MCB - UMBB	Examinatrice

Je dédie ce travail à

*Mes chers parents, ma mère qui a été à mes côtés dans toutes les
Circonstances de ma vie, mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir
devenir ce que je suis aujourd'hui et à mon mari qui ma soutenu pendant toute
la période de mon travail que Dieu vous garde pour nous.*

Mes adorables sœurs Lyliya, Cylia et Ouarda que Dieu vous protège

Mon chère frère Rabah, que dieu le protège aussi.

Ma cousine Nassima, Ma tante Nouara et à toute ma famille

Mes amis et à tous mes camarades de Chimie.

Remerciements

Je tiens à présenter mes respectueux remerciements à Monsieur Tezkzatt Said maître de conférences « A » et à Mademoiselle Sellam Djamila, maître de conférence « B » ; au Département de Chimie de l'UMMTO, qui ont bien voulu diriger ce mémoire, pour leurs précieux conseils et l'intérêt constant qu'ils ont porté à ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude et mes respectueux remerciements à Monsieur Hocine Smain, Professeur à l'UMMTO, pour son aide, sa disponibilité, ses encouragements durant ce travail et d'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je souhaite également remercier Monsieur Cheknoun sallem, Maitre assistant classe « A », à l'UAMB, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je témoigne tout particulièrement ma reconnaissance à Monsieur Djaadoun Ammar ; Maître de conférences « A », à l'USTHB, et à Madame Oujdi Fatiha ; cheffe de département au CRD, de l'aide qu'ils m'ont fourni pour les analyses réalisées au sein de leur service.

Je voudrai remercier tous les membres du laboratoire ainsi ceux de la bibliothèque, pour leurs gentilleses, le partage des connaissances scientifiques, leurs soutiens en particulier à S. Dekkar, S. Amerouche, Helouan,

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.1. Gaz naturel..... 3
 1.1.1. Généralité..... 3
 1.1.2. Valorisation du méthane 5
1.2. Reformage à sec de méthane 6
 1.2.1. Catalyseurs utilisés en reformage du méthane..... 7
 1.2.1.1. Nature des catalyseurs usuels..... 7
 1.3.1. Structure pérovskite..... 9
1.4. Modes de synthèse de ces catalyseurs..... 11
 1.4.1 Synthèse par voie sèche..... 11
 1.4.1.1. Méthode céramique 11
 1.4.1.2. Méthode par broyage réactif 11
 1.4.2. Synthèse par voie humide 12
 1.4.2.1. Méthode par co-précipitation 12
 1.4.2.2. Méthode par hydrolyse de flamme 12
 1.4.2.3. Méthode Pechini 12
 1.4.2.4. Méthode d'auto-combustion 12
 Objet du travail 13
Références bibliographiques..... 14

Chapitre 2 : Synthétisation et Caractérisation des Catalyseurs

2.1. Synthèse des catalyseurs étudiés..... 17
 2.1.2. Synthèse d'une pérovskite massique LaNiO_3 17
 2.1.3. Synthèse des pérovskites supportées 17
2.2. Caractérisation textural 17
 2.2.1. Spectroscopie infrarouge (IR) 18

2.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	19
2.2.3. Analyse structural des catalyseurs par DRX	21
2.2.4. Mesure des aires spécifique (BET).....	23
2.3. Conclusion	24
Références bibliographiques	25

**Chapitre 3 : Etude de la réactivité des catalyseurs étudiés dans
la réaction de reformage à sec du méthane**

3.1. Reformage à sec du méthane	26
3.1.1. Conditions opératoires	26
3.1.2. Dispositifs expérimentals	26
3.1.2.1. Système d'introduction et de régulation de gaz	28
3.1.2.2 Réacteur catalytique avec un régulateur de température.....	28
3.1.2.3. Système analytique	28
3.1.3. Formules calculatoires	28
3.2. Résultats et discussions	29
3.2.1. Influence de la réduction sur la réactivité des catalyseurs	29
3.2.1.1. Avec Réduction	29
3.2.1.2. Sans réduction.....	36
3.3. Conclusion.....	41
Références bibliographiques	43
Conclusion générale	44

Résumé

Figure 1.1 : Réserves mondiales de gaz naturel en 2012 (trillion m ³)	3
Figure 1.2 : La production et la consommation de Gaz naturel en 2012 (billion m ³).....	4
Figure 1.3 : Les mouvements commerciaux majeurs en 2012 (billion m ³).....	5
Figure 1.4 : La structure pérovskite ABO ₃ , avec B au centre de la maille(a) et A au centre de la maille (b).....	10
Figure 1.5 : Description schématique de la synthèse par auto-combustion.....	13
Figure 2. 1 : Spectres IR des catalyseurs calciné à 700°C	19
Figure 2.2 : Micrographie MEB avec a),b) LaNiO ₃ massique et c),d) support SiO ₂	21
Figure 2.3 : Micrographie MEB des catalyseurs préparés par auto-combustion, avec e), f) 10LaNiO ₃ /SiO ₂ , g),h) 20LaNiO ₃ /SiO ₂ et i),j) 30LaNiO ₃ /SiO ₂	21
Figure 2.4 : Spectres DRX des catalyseurs de type pérovskite calciné à 700°C pendant 4h, avec a) LaNiO ₃ , b) 10LaNiO ₃ /SiO ₂ , c) 20LaNiO ₃ /SiO ₂ et d) 30LaNiO ₃ /SiO ₂	23
Figure 3.1 : Schéma du montage de la réaction de reformage à sec du méthane	28
Figure 3.2 : Schéma du montage de la réaction de reformage à sec du méthane sans réduction.....	28
Figure 3.3 : Evolution de la réactivité catalytique des catalyseurs LaNiO ₃ , 10LaNiO ₃ /SiO ₂ , 20LaNiO ₃ /SiO ₂ , 30LaNiO ₃ /SiO ₂ réduits avec de l'hydrogène à 700°C	31
Figure 3.4 : Evolution des conversions en CH ₄ et en CO ₂ des catalyseurs LaNiO ₃ massique, 10LaNiO ₃ /SiO ₂ , 20LaNiO ₃ /SiO ₂ et 30LaNiO ₃ /SiO ₂ réduits avec de l'hydrogène à 700°C....	33
Figure 3.5 : Evolution des conversions en CH ₄ et en CO ₂ en fonction du temps, des catalyseurs (a)LaNiO ₃ massique, (b) 10LaNiO ₃ /SiO ₂ , (c) 20LaNiO ₃ /SiO ₂ et (d) 30LaNiO ₃ /SiO ₂ à Tr=700°C, (CH ₄ ;CO ₂)= (50;50), D=100ml/min.....	34
Figure 3.5 : Evolution des rendements en CO et en H ₂ en fonction du temps, des catalyseurs	

(a)LaNiO₃ massique, (b) 10LaNiO₃/SiO₂, (c)20LaNiO₃/SiO₂ et (d) 30LaNiO₃/SiO₂ à Tr=700°C, (CH₄; CO₂) = (50; 50), D=100ml/min..... 35

Figure 3.6 : Evolution de la réactivité catalytique des catalyseurs LaNiO₃, 10LaNiO₃/SiO₂, 20LaNiO₃/SiO₂, 30LaNiO₃/SiO₂, testé à 700°C pendant 3h..... 38

Figure 3.7 : Evolution des conversions en CH₄ et en CO₂ des catalyseurs LaNiO₃ massique, 10LaNiO₃/SiO₂, 20LaNiO₃/SiO₂ et 30LaNiO₃/SiO₂ testés à 700°C pendant 3h..... 39

Figure 3.8 : Evolution des conversions en CH₄ et en CO₂ en fonction du temps, des catalyseurs a)LaNiO₃ massique, b)10LaNiO₃/SiO₂, c)20LaNiO₃/SiO₂ et d)30LaNiO₃/SiO₂, testés à 700°C pendant 3h, (CH₄;CO₂)= (50;50), D=100ml/min..... 40

Figure 3.9 : Evolution des rendements en CO et en H₂ en fonction du temps, des catalyseurs a)LaNiO₃ massique, b)10LaNiO₃/SiO₂, c)20LaNiO₃/SiO₂ et d)30LaNiO₃/SiO₂ testés à 700°C pendant 3h, (CH₄;CO₂)= (50;50), D=100ml/min..... 41

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Différents procédés pour la production de gaz de synthèse.....	6
Tableau 2.1 : Bandes de vibration obtenues par IR des catalyseurs calciné à 700°C	20
Tableau 2.2 : Résultat de la mesure BET de catalyseur LaNiO	24
Tableau 3.1 : Résultat de la réactivité catalytique des solides ; SiO ₂ , LaNiO ₃ , 10LaNiO ₃ /SiO ₂ , 20LaNiO ₃ /SiO ₂ et 30LaNiO ₃ /SiO ₂ réduits avec de l'hydrogène à 700°C	31
Tableau 3.2 : Résultat de la réactivité catalytique des solides ; SiO ₂ , LaNiO ₃ , 10LaNiO ₃ /SiO ₂ , 20LaNiO ₃ /SiO ₂ et 30LaNiO ₃ /SiO ₂ testés à 700°C	37

Introduction

Générale

Compte tenu de l'importance du gaz naturel dans l'industrie chimique, de multiples voies de valorisation de cette source d'énergie ont été développées, parmi celles-ci, on trouve plusieurs procédés de conversion du gaz naturel (le méthane) en gaz de synthèse ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$). Le procédé indirect est le plus utilisé dans l'industrie, tel que le reformage à sec du méthane.

En réaction de reformage à sec du méthane, les catalyseurs les plus utilisés sont à base de métaux nobles, de métaux de transition et des zéolithes. Les plus actifs et les moins coûteux, sont ceux à base de cobalt et de nickel, en revanche ces derniers présentent certains inconvénients comme la désactivation du catalyseur à cause de la formation du coke et le phénomène de frittage. Cependant, plusieurs travaux ont été développés afin de réduire ces phénomènes et de synthétiser des catalyseurs actifs, sélectifs et stables.

Récemment, les catalyseurs de type pérovskite ABO_3 sont largement étudiés dans les trois dernières décennies, vue l'importance de leurs propriétés catalytiques. Ces structures ont trouvé de multiples applications industrielles et surtout dans le domaine de la catalyse hétérogène, notamment, dans les réactions d'oxydations du méthane.

L'inconvénient majeur de ces catalyseurs de type pérovskite est la faible surface spécifique développée, qui excède rarement les $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette faible surface est reliée surtout à la grande température de calcination qui dépasse 600°C et à la méthode de préparation. Pour améliorer les propriétés catalytiques de ces solides de la structure prédite, plusieurs modes de synthèse ont été développés, afin de limiter les tailles de domaine cristallin et l'augmentation de la surface spécifique.

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

Ces travaux sont devisés en trois chapitres :

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

Le second chapitre de ce manuscrit présente les étapes de synthèse de nos catalyseurs. L'ensemble des catalyseurs synthétisés sont ensuite caractérisés, par la diffraction des rayons-X (DRX), la mesure de surface spécifique (méthode BET), des analyses spectroscopiques infrarouge(IR) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Le chapitre trois consiste à l'étude des propriétés catalytiques des systèmes synthétisés, dans la réaction de reformage à sec du méthane. L'effet de la réductibilité à été mis en évidence.

CHAPITRE 1

Etude bibliographique

1.1. Gaz naturel

1.1.1. Généralité

Le gaz naturel est la source d'énergie la plus utilisée après le pétrole [1], il est l'un des meilleurs compromis énergétiques au regard du développement durable par rapport aux autres sources d'énergie non renouvelable, il est plus utilisé : dans l'industrie notamment, pour la fabrication des carburants et la production électrique et dans les utiles domestique pour son pouvoir calorifique.

Les réserves mondiales prouvées de gaz naturel à la fin de l'année 2012 avaient atteint 187,3 trillion m³, suffisantes pour les 55,7 années à venir, Elles restent très concentrées puisque 3 pays en possèdent plus de la moitié, à savoir 17,6% en Russie, 18% en Iran et 13,4% au Qatar. Ainsi l'Algérie possède 2,4% de réserve de gaz naturel dont les principaux gisements sont à Hassi R'Mel, In Amenas et In Salah [2]. En termes de réserves, le gaz naturel est donc une richesse plus concentrée géographiquement que le pétrole.

La figure 1.1 nous donne la répartition des réserves de gaz naturel en 2012.

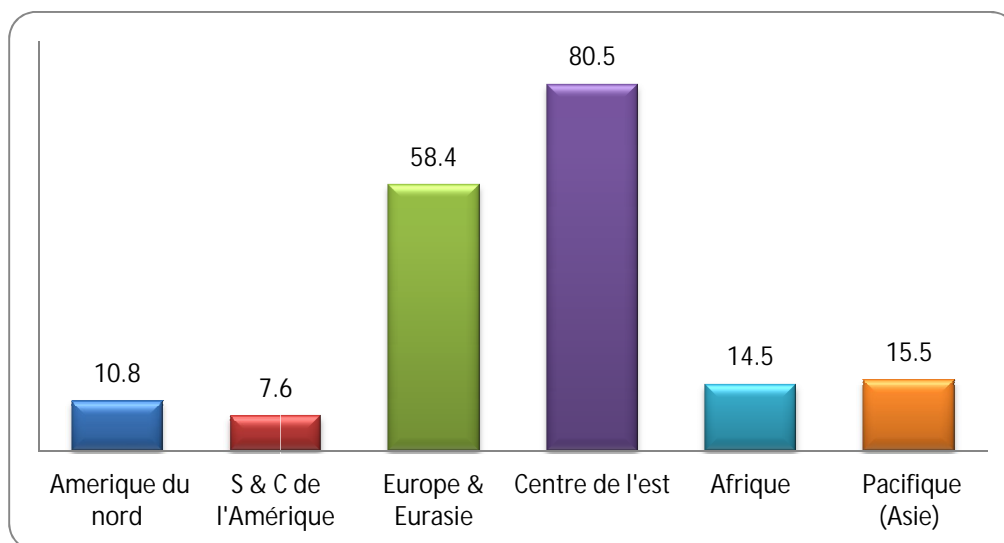


Figure 1.1 : Réserves mondiales de gaz naturel en 2012 (trillion m³).

La production mondiale totale du gaz naturel en 2012 était de 3363,9 billion m³, en croissance de 1,9 % par rapport à l'année précédente. La totalité du Centre de l'est ont enregistré la plus grande augmentation 5,4%. La production a grandi dans chaque région sauf en Europe, elle décroît de 0,7%. Par contre, la consommation du gaz naturel était de 3341,4 billion m³, en augmentation de 2,2% par rapport à l'année précédente. La plus grande augmentation est enregistrée par l'Afrique (7,5%), dont l'Algérie est le principal consommateur (10,8%) [2]. Une croissance dans la production de gaz naturel dans le monde est attendue en raison des projets de recherches [3].

La figure 1.2 représente la production et la consommation mondiales de gaz naturel en 2012.

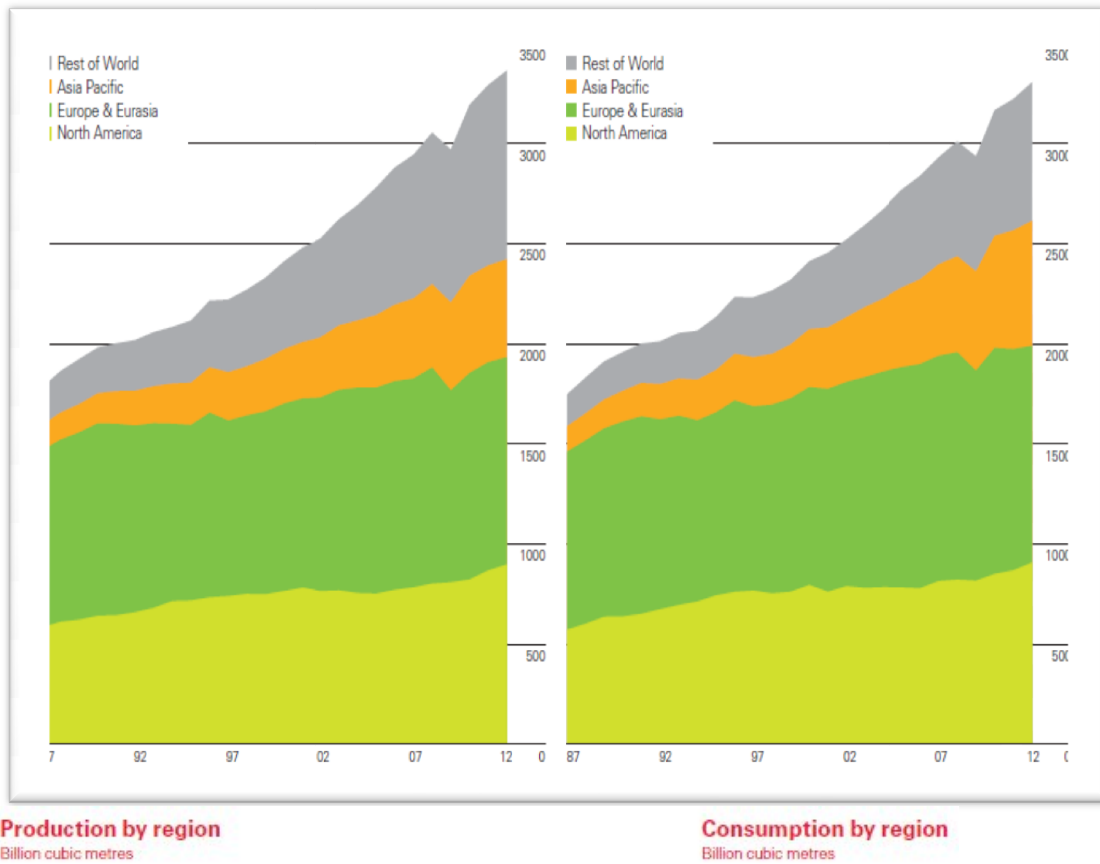


Figure 1.2 : La production et la consommation de Gaz naturel en 2012 (billion m³).

Le transport du gaz naturel est beaucoup plus difficile que celui du pétrole en raison de son état gazeux induisant une forte compressibilité et une faible densité énergétique. Il peut être transporté par gazoducs sous forme de gaz comprimé ou par méthaniers après liquéfaction (GNL) [3]. Le transport par gazoduc représente la solution la plus simple mais requiert la mise en place d'un réseau de conduites reliant sites de production et sites de réception. Le transport par méthaniers nécessite la liquéfaction du gaz naturel qui est transporté en phase liquide à la pression atmosphérique à -160°C.

La figure 1.3 représente les mouvements commerciaux majeurs de gaz naturel en 2012 (billion m³) [2].

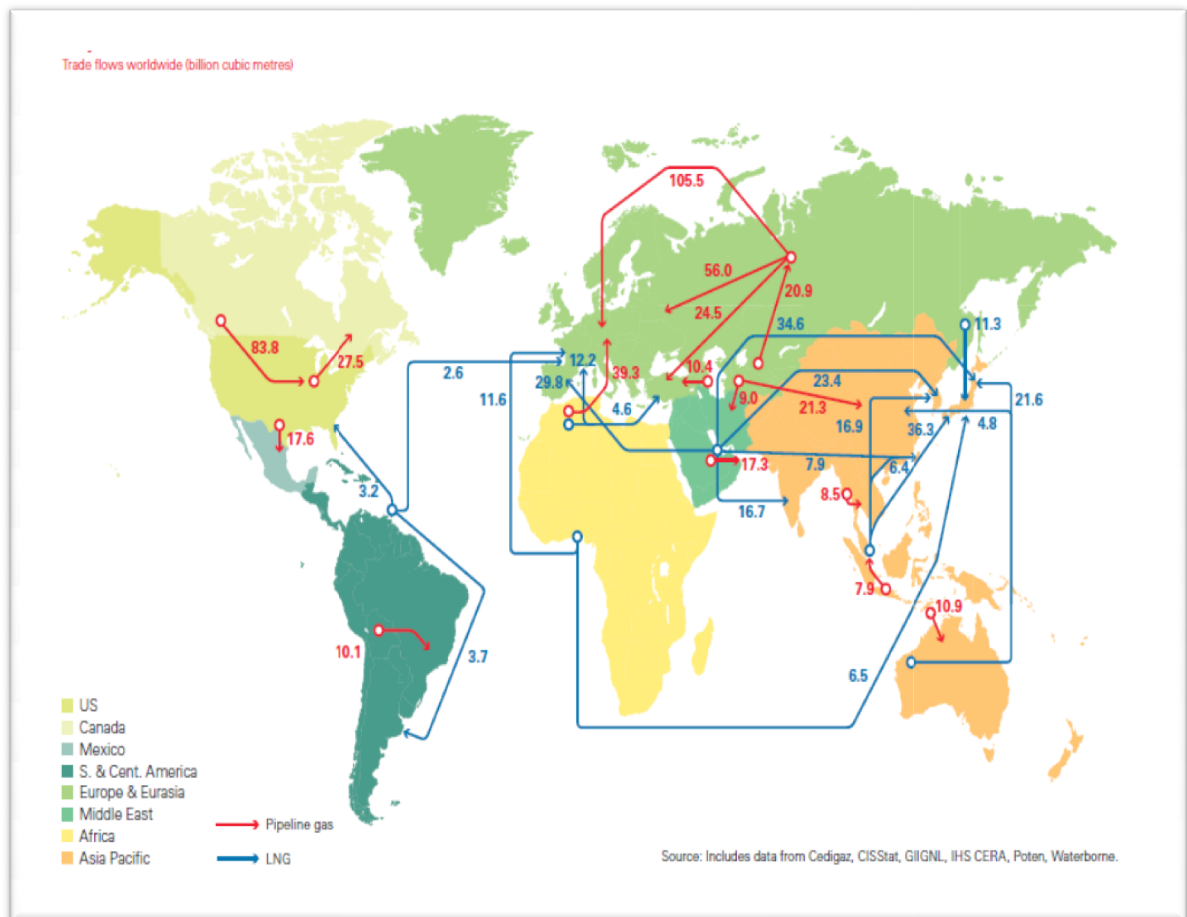


Figure 1.3 : Les mouvements commerciaux majeurs en 2012 (billion m³).

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

Le méthane est un composé incolore et inodore, comme il possède une température de combustion élevée et un intervalle restreint d'inflammabilité, ce qui en fait un combustible fossile [4].

1.1.2. Valorisation du méthane

De nombreuses recherches sont menées pour valoriser le méthane, soit par une transformation directe ou indirecte, bien que la transformation directe du méthane en produits de base pour l'industrie soit restée au stade expérimental. Notamment, la seule voie pour la valorisation du méthane débute par la fabrication de gaz de synthèse (CO + H₂) selon les différents procédés qui se résument dans le tableau 1.1 [5,6].

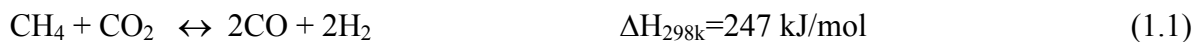
Tableau 1.1 : Différents procédés pour la production de gaz de synthèse.

Procédé	Réactions	ΔH_{298K} (kJ/mol)
CO ₂ _ reformage	CH ₄ + CO ₂ ↔ 2CO + 2H ₂ (1)	247
Vaporeformage	CH ₄ + H ₂ O ↔ CO + 3H ₂ (2)	206
Oxy-reformage	CH ₄ + ½O ₂ ↔ CO + 2H ₂ (3)	-38

CO₂-reformage du méthane, présente un avantage industriel appréciable tel que la consommation de CO₂, comparée à celle de vaporeformage (réaction (2)) et d'oxydation partielle du méthane (réaction (3)), sachant que le gaz de synthèse obtenu donne un rapport H₂/CO proche de l'unité [6].

1.2. Reformage à sec de méthane

La réaction de reformage du méthane par CO₂, traduite par l'équation (1.1) revêt un intérêt écologique, car elle détruit deux gaz contribuant à l'effet de serre : CO₂ et CH₄ [7-8].



Cette réaction est endothermique, elle est favorisée thermodynamiquement dans le domaine de température au-dessous de 640 °C ($\Delta G_{298K} = +173 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta G^\circ_{1173K} = 27 \text{ kJ/mol}$). De point de vue industriel, cette réaction génère un gaz de synthèse avec un rapport H₂/CO égale à 1 utilisable dans la production d'oléfines selon Fisher-Toposh [9].

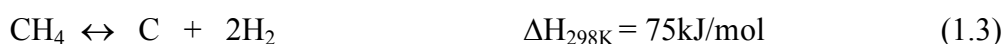
Durant la réaction de reformage à sec de méthane plusieurs réactions secondaires peuvent avoir lieu :

- Réaction inverse du gaz à l'eau est donnée par l'équation (1.2) :

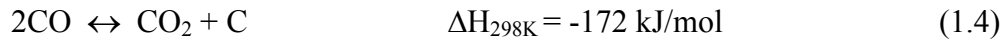


Cette réaction consomme de CO₂ et H₂ pour produire de CO et H₂O, ce qui permet une production de CO supérieure à H₂. Par conséquent, l'obtention d'un rapport H₂/CO inférieure à 1 [10].

- La décomposition du méthane [11,12] est donnée par l'équation (1.3) :



- La réaction de Boudouard [13, 14] est donnée par l'équation (1.4) :



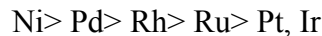
Cette réaction de reformage à sec du méthane peut être réalisée sans catalyseur et à très haute température, mais pour un souci d'économie énergétique, il est préférable d'utiliser un catalyseur, qui permet d'abaisser les températures de travail. Donc le choix du catalyseur est un point crucial.

1.2.1. Catalyseurs utilisés en reformage du méthane

1.2.1.1. Nature des catalyseurs usuels

Dans le reformage du méthane, les catalyseurs utilisés classiquement sont des catalyseurs supportés, généralement ils sont à base de métaux nobles (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir) [15] ou de métaux de transition (Ni, Fe, Co) [16]. Bien que les métaux nobles présentent une meilleure activité et une meilleure résistance à la formation de coke, mais leur utilisation reste limitée à cause de leur coût très élevé, par contre le nickel possède une activité comparable à celle des métaux nobles à des basses températures, moins coûteux. Cependant, le problème majeur rencontré est le dépôt de carbone qui parasite la réaction (1.1) [17].

Une étude sur le dépôt de carbone sur les métaux de transition a été rapportée par Claridge et al [18], le taux de dépôt de carbone était dans l'ordre suivant :

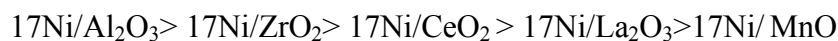


D'autre part, une étude sur l'activité des catalyseurs supportés sur la silice et sur l'alumine dans la réaction de reformage à sec du méthane a été menée par Bachari et al [19, 20], ils ont obtenu un ordre d'activité suivant :

- SiO_2 : Ru > Ni > Rh > Pt > Co
- Al_2O_3 : Rh > Ru > Pt

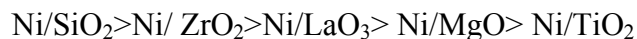
Le choix du métal et le support joue un rôle extrêmement important sur la nature des produits de la réaction et les conversions des réactifs. Le support doit posséder des propriétés acido-basiques, mais de faible acidité pour éviter le frittage et le dépôt de carbone [21].

Une étude sur le nickel (17%) supporté [22] a permis de classer les activités des différents catalyseurs selon l'ordre suivant :



17Ni/Al₂O₃ possède une activité supérieure.

Une autre étude sur le reformage à sec du méthane sur le nickel a été menée par Swaan et al [23], ils ont constaté un ordre d'activité suivant :



D'après ces études, et pour une meilleure activité, il faut avoir un support basique ou faiblement acide et une forte interaction métal - support [24].

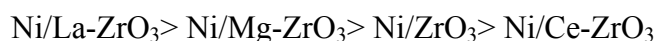
Cependant les problèmes majeurs rencontrés pour les catalyseurs supportés et en particulier à base de nickel sont les phénomènes de cokage et/ou de frittage. Néanmoins, il a été montré que la présence d'un promoteur augmente la dispersion de la phase active à la surface du support. Par conséquent, une augmentation de l'activité et une diminution de dépôt de carbone sont enregistrées.

Wenying et al [25] ont étudié l'influence de l'ajout de LaO_3 , CeO_2 , PrO_{11} et Nd_2O_3 au catalyseur $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ testé dans la réaction CH_4/CO_2 , la réduction de dépôt de coke dépend de promoteur ajouté, ils ont montré que la résistance de ces solides au dépôt de carbone est de l'ordre suivant:



Le catalyseur $\text{Ni-Nd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possède la plus grand activité, par contre $\text{Ni-Pr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ montre le plus grand rendement.

D'autres études ont été faites par X.S. Li et al [26], ils ont montré que l'ajout de certains promoteurs tel que ; La, Mg et Ce augmente les performances catalytiques dans la réaction CH_4/CO_2 à 750°C . Ils ont constaté un ordre d'activité suivant :

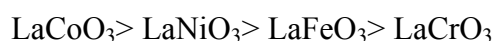


Le catalyseur Ni/La-ZrO_3 possède la plus grande activité.

Récemment, la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone sur des catalyseurs Co/SiO_2 modifiés a été étudiée par Bouarab et al [27] ; ils ont montré que l'ajout de MgO , SrO ou BaO au catalyseur augmente remarquablement la résistance au cokage ce qui permet une grande stabilité de ces catalyseurs en raison de la gazéification du carbone à la surface du catalyseur.

L'utilisation des catalyseurs d'une structure bien défini tel que les catalyseurs de type pérovskite ABO_3 [28,29], spinelle AB_2O_4 [30], pyrochlore $A_2B_2O_7$ [31] et solution solide de type AO-BO [32], permet une bonne dispersion de l'espèce active au sein de catalyseur par l'insertion de la phase active dans cette structure, ceci peut résoudre les problèmes cités précédemment.

Plusieurs études sur des pérovskites ont été réalisées, citant l'étude de Wu et al [33], qui ont testé une série de catalyseur d'une structure pérovskite ($LaCoO_3$, $LaNiO_3$, $LaCrO_3$, $LaFeO_3$) dans la réaction de reformage à sec du méthane à 1073K. Ils ont constaté l'ordre d'activité suivant :



Une autre étude a été réalisée par Yun-Jie Su et al [34] sur la réaction de CO_2 -reformage du méthane sur des catalyseurs $LaNiO_3$ d'une structure pérovskite, ils ont montré que l'ajout de Ce au catalyseur augmente la surface spécifique et la sélectivité de H_2 de 57% à 61% à une température de 600°C.

Par ailleurs, une étude sur une série des oxydes de type pérovskite $LaNiO_3$, $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_3$ et $La_{0,8}Ca_{0,2}Ni_{0,6}Co_{0,4}O_3$ supporté sur un support méso-poreux dans la réaction de reformage à sec du méthane à une température de 700°C, a été réalisée par I. Rivas et al [35], ils ont montré que le catalyseur $LaNiO_3/SBA-15$ présente des bonnes conversions en CH_4 et en CO_2 .

Récemment, une étude sur la réaction de reformage du méthane sur des catalyseurs $LaNiO_3$ supporté sur des mésoporeux de silice (SiO_2 , SBA-15, MCM-41) a été réalisé par N.Wang et al [36], ont montré une bonne dispersion à l'intérieur des supports mésoporeux, ils ont constaté que les catalyseurs supporté ont montré des performances catalytiques plus élevé (activité et stabilité) que la pérovskite massique dans l'ordre suivant :



1.3. Structure pérovskite

La formule chimique générale pour les composés de la pérovskite est ABO_3 , où 'A' et 'B' sont deux cations de dimensions très différentes (Les atomes 'A' sont plus grands que les atomes 'B'). Cette formule est décrite dans le groupe d'espace **Pm-3m**.

L'ion A peut être de métaux rares, alcalinoterreux, alcalin ou de grands ions tel que Pb^{2+} , Bi^{3+} , qui occupe les sites dodécaédriques, il se trouve au centre de polyèdres de 12 oxygènes, relié entre l'atome B et O par des faces carrées (figure 1.4 (b)).

L'ion B peut être un métal de transition 3d, 4d et 5d, qui occupe les sites octaédriques, il est entouré par six atomes de l'oxygène dans la coordination de l'octaèdre (figure 1.4 (a)).

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

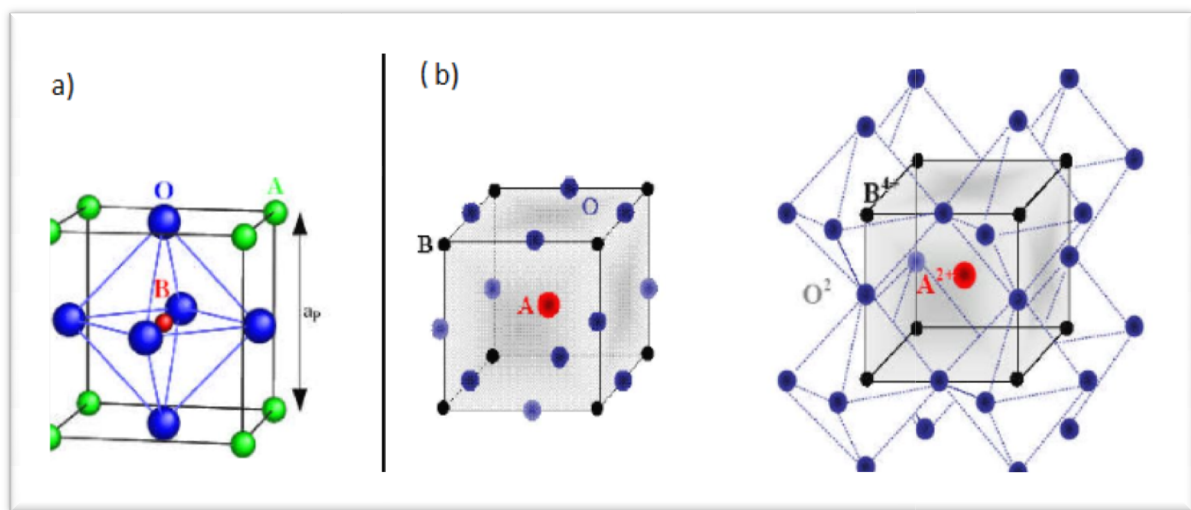


Figure 1.4 : La structure pérovskite ABO_3 , avec B au centre de la maille(a) et A au centre de la maille (b) [37].

On peut distinguer deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B : Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3

- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$.

Les pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la très grande variété de propriétés que présentent ces matériaux selon le choix des éléments A et B : ferroélasticité (SrTiO_3), ferroélectricité (BaTiO_3), antiferroélectricité (PbZrO_3), ferromagnétisme (par exemple YTiO_3), antiferromagnétisme (LaTiO_3), etc [38] . Ils sont appliqués dans divers

domaines, citons le domaine de la catalyse ; dont l'oxydation du méthane et le reformage du méthane par CO_2 ou H_2O ... etc.

1.4. Modes de synthèse de ces catalyseurs

Le choix de la méthode de préparation d'un catalyseur se révèle très importante. Selon la méthode de préparation utilisée, il est possible d'obtenir des catalyseurs de différentes morphologies, des phases de structures variables et par conséquent des performances catalytiques différentes. De nombreuses voies de synthèse existent pour la cristallisation de la structure pérovskite, il est possible de classer les modes de synthèse en deux types: synthèse par voie sèche et synthèse par voie humide.

1.4.1 Synthèse par voie sèche

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste en une réaction à l'état solide d'un mélange de poudre, ce mélange est porté à des températures de calcination très élevées (1100°C à 1400°C pendant des durées relativement longues) pour permettre l'inter-diffusion des ions à l'intérieur du solide et d'obtenir un corps homogène ; les particules formées sont de grande taille et surface spécifique très faible.

1.4.1.1. Méthode céramique

La méthode céramique est plus ancienne, elle reste utile grâce à sa simplicité, car elle permet d'obtenir des matériaux cristallisés après broyage d'un mélange des quantités stœchiométriques de composés solides et une calcination longue à haute température de la poudre obtenu. Pour l'obtention d'une phase pérovskite pur, la calcination se fait à des températures supérieures à 800°C , entraîne de large taille de domaine cristallin et une faible surface spécifique [39].

1.4.1.2. Méthode par broyage réactif

Cette méthode consiste à remplacer l'énergie thermique nécessaire à la cristallisation par l'énergie mécanique via un broyage manuel ou mécanique des poudre, l'objectif de ce mode de synthèse est d'activer mécano-chimiquement les précurseurs afin d'obtenir des poudres les plus réactives possibles et de diminuer les temps nécessaires à la formation des composés. Le broyage augmente la réactivité des précurseurs, définie entre autres par la diminution de la taille moyenne des grains et/ou l'augmentation des micro-contraintes internes. [40]

1.4.2. Synthèse par voie humide

La méthode humide permet un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques des poudres et des précurseurs avec autres avantages : l'homogénéité, l'uniformité de la forme des particules.

1.4.2.1. Méthode par co-précipitation

Cette méthode consiste à dissoudre des précurseurs minéraux, des carbonates ou des nitrates en proportion stœchiométrique dans l'eau. Une fois séché, l'hydroxyde amorphe est calciné à une température d'obtention de la phase pérovskite, le principe de cette méthode est de précipité un complexe et l'obtention d'une homogénéité efficace. Cependant, l'amélioration de surface avec cette méthode n'est pas valable pour tous les types de pérovskite. [41]

1.4.2.2. Méthode par hydrolyse de flamme

L'hydrolyse de flamme consiste à préparer des composés à partir de complexes citrates aqueux qui son vaporisé dans une flamme hydrogène/oxygène, la poudre obtenue est ensuite collectée par précipitation électrostatique. Les catalyseurs obtenus présentent des caractéristiques intéressantes avec une surface spécifique moyenne de $20\text{m}^2/\text{g}$ à $30\text{m}^2/\text{g}$ et des phases cristallines pures. [42]

1.4.2.3. Méthode Pechini

Cette méthode est dérivée de la méthode sol-gel aux citrates, elle permet la création par polymérisation entre les citrates et un agent polymérisant, classiquement l'éthylène glycol, d'une résine polyester. Cet intermédiaire offrant une meilleur dispersion des métaux permet d'obtenir une plus grande homogénéité de la pérovskite après calcination. [43]

1.4.2.4. Méthode d'auto-combustion

L'auto-combustion est une méthode plus récente, elle est basée sur la préparation des catalyseurs de particules très fines, qui possèdent une meilleure dispersion de la phase active obtenue par décomposition ultérieure, ce qui permet une meilleure réactivité de solide dans les réactions d'oxydation. [44,45]

Cette méthode consiste à faire dissoudre une masse de nitrates dans une quantité d'eau distillée sous agitation. Après dissolution, un agent combustible (la glycine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) est ajouté comme agent complexant, en maintenant l'agitation ; la température est augmentée à

100°C pour l'évaporation et l'obtention d'un gel sec ou d'une poudre. Une fois que ces derniers sont obtenus la température est ensuite augmentée à 300°C pour l'auto-combustion de la glycine.

A la fin, la calcination des échantillons obtenus à 700°C a pour but d'éliminer le carbone résiduel issu de la combustion incomplète de la glycine.

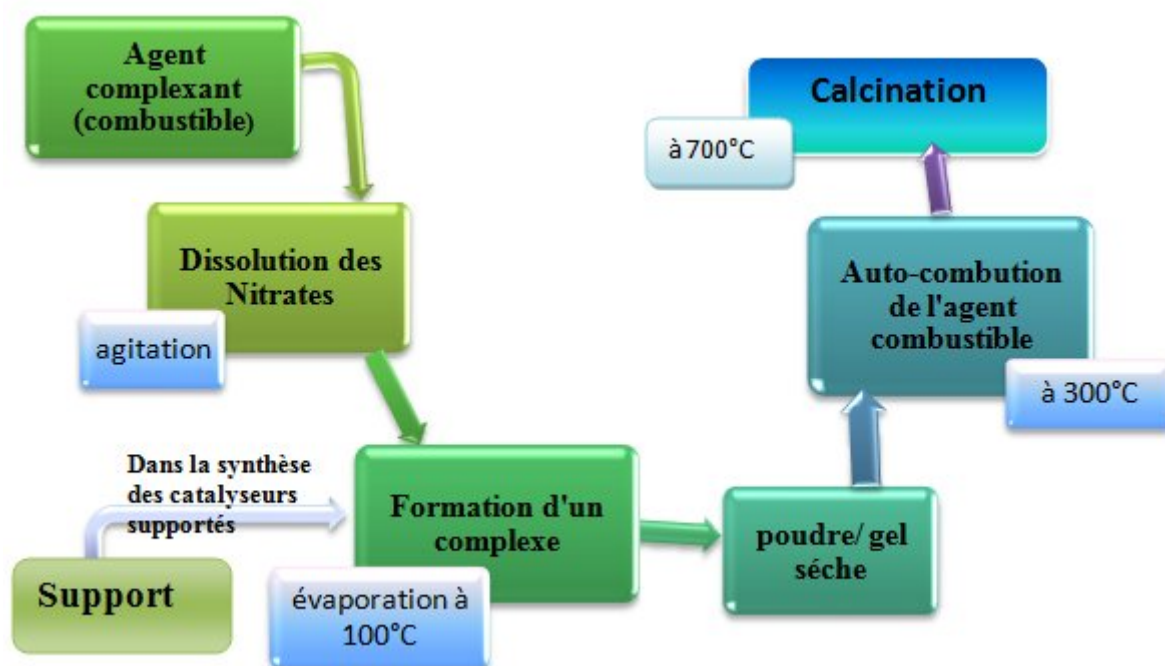


Figure 1.5 : Description schématique de la synthèse par auto-combustion.

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

Références bibliographiques

- [1] J. A. Labinger, K. C. Ott, *J. Phys. Chem.*, 91(1987)2682
- [2] B. Dudley, *BP Statistical Review of World Energy* (2013) 20-29
- [3] G. Kimmerlin, *Genie Energetique BE8555 Ed. TI*, 7(2010)
- [4] A. Rojey, B. Durand, C. Jaffret, S. Jullian, M. Valais, *Gaz Naturel, production traitement transport, Paris (France)* (1994)
- [5] K. Bachar, R. Bouarab et O. Chérifi, *Rev. Ener. Ren.* 4(2001) 101-105
- [6] R. Bouarab, O. Cherifi, *Nature & Technologie, A-Scie. Fon. et Eng.*, 09 (2013) 09
- [7] J. Juan-Juan, M.C. Román-Martinez, M.J. Illán-Gómez, *App. Catal. A: General* 264 (2004) 169–174
- [8] S. Yamanchi, A. Satsuma, S. Kamai, T. Asakawa, T. Hattori, Y. Murakami, *Stud. Surf. Scie. Catal.*, (2012) 84
- [9] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Catal. Rev. Scie. Eng.*, 41, (1999) 1
- [10] Y. Vafaeian, M. Haghighi, S. Aghamohammadi, *Ener. Conv. & Manag.*, 76 (2013) 1094
- [11] J. H. Bitter, W. Hally, K. Sechanm J.G. Van Ommen, J.A. Lercher, *Catal. Today*, 29(1996) 349
- [12] J.F. Mùnera, s. Irusta, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, D.V. Cesar, M. Schmal, *Jour. of Catal.*, 245(2007) 25
- [13] J. Mesplede, *Thermodyn. Mater. PC*, Breal (2004) 101
- [14] M.M. Barroso-Quiroga, A.E. Gastro-Luna, *Inter. Jour. Oh Hydr. Ener.*, 35 (2010) 6052-6056
- [15] Z. Zhang, X. E. Verykios, *App. Catal. A: Gen.*, 138 (1996) 109-133
- [16] P. Djinovi, J. Batista, A. Pintar, *Inter. Jour. of Hydr. Ener.*, Slovenia 37 (2012) 2700.
- [17] Z. Xu, M. Zhen, Y. Bi, K. Zhen, *App. Catal. A: Gen.*, 198 (2000) 267

- [18] J. B. Claridge, M.L.H. Green, S.C. Tsang, A.P.E. York, A.T. Ashcroft, P.D. Battle, *Catal. Lett.*, 22 (1993) 299
- [19] K. Bachari, R. Bouarab et O. Cherifi, *J. Soc. Alger. Chim.*, 11(2001)85
- [20] K. Bachari, R. Bouarab et O. cherifi, *Rev. Energ. Ren.*, 4(2001)101
- [21] S. Kùs, M. Otremba, M. Taniewski, *Fuel*, 82(2003) 211-218
- [22] S. H. Seok, S.H. Choi, E.D. Park, S. H. Han, J. S. Lee, *J. Catal.*, 209(2002)6
- [23] H. M. Swaan, V. C. H. Kroll, G. A. Martin, c. Mirodatos, *Catal. Today*, 21 (1994) 571
- [24] J. barbero, M. A. Pêna, J. M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, P.L. Arias, *Catal. Lett.*, 87(2003) 211-218
- [25] L. Wenyng, F. Jie, X. Kechang, *React. Kinet. Lett.*, 64 (1998) 381
- [26] X.S.Li, J.S. Chang, M. Y. Tian, S.E. Parki, *Appl. Organometal. Chem.*, 15 (2001) 109
- [27] R. Boouarab, O. Cherifi, *Nature & Technologie, A-Sci. Fon. et Eng.*, 09(2013) 9-12
- [28] S. K. Chawla, M. George, F. Patel, S. Patel, *Proc. Engin.* 51 (2013) 462
- [29] G. Valderrama, A. Kiennemann, M. R. Goldwasser, *Jour. of Pow. Sour.* 195 (2010) 1765
- [30] Y.S. Han, J.B. Li, X. Z. Yang et B. Chi, *Mat. Scie. & Eng. A.*, 369(2004) 241
- [31] D. Pakhare, C. Shaw, D. Haynes, D. Shekhawat, J. Spivey, *Jour. of CO2 Utiliz.*, 1(2013) 37–42
- [32] A. Shamsi, *Appl. catal. A.*, 277(2004)23
- [33] Y. Wu, O. Kawaguchi, T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 71(1998) 563
- [34] S. Yun-Jie, P. Kuan-Lun, C. Moo-Been, *inter. Journ. o f hydro. Ener.* 39 (2014) 4918
- [35] Issarly Rivas, Juan Alvarez, Egle Pietri, M. Josefina Perez-Zurita, Mireya R. Goldwasser , *Catal. Today*, 149 (2010) 390–391
- [36] N. Wang, X. Yu, Y. Wang, W. Chu, M. Liu *Catal. Today*, 212 (2013) 98–101
- [37] F. Desheng & I. Mitsuru, *Ferroelect. in Silv. Perov. Oxid.*, *Ferroelect. –Mater.*, Japan, (2011).

- [38] R. H. Mitchell, *Perovskites - Modern and ancient*, Almaz Press, (2002)
- [39] Y. Teraoka, H. M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazo, *Chem. Lett*, (1985) 1743.
- [40] C. Périllat-Merceroz , G. Gauthier et P.Roussel, GFC, France (2007).
- [41] Shuai Li, *Depart. Mater. Scien. & Engin.*, Sweden (2009).
- [42] E. Compagnoli, A. Tavares, L. Fabrini, I. Rossetti, Y. Dubitsky, A. Zaopo, L. Forni, *Appl. Catal., B*, 55 (2005) 133.
- [43] J. Wan, J.H. Zhu, J.B. Goodenough, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1211 –1217
- [44] D. Sellam, *Thèse de doctorat, UMMTO*, (2012) 43
- [45] R. Ghose, H. T. Hwang, A. Varma, *App. Catal. A:Gen.*, 452 (2013) 147–154

CHAPITRE 2

Synthèse et caractérisation de catalyseurs

L'objectif de ce chapitre est de synthétiser des catalyseurs à base du nickel d'une structure pérovskite supportés sur la silice, par la méthode d'auto-combustion et caractériser par les différents techniques d'analyse : la spectroscopie infrarouge (IR), la diffraction des rayons-X (DRX), la mesure de surface spécifique (BET) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

2.1. Synthèse des catalyseurs étudiés

2.1.2. Synthèse d'une pérovskite massique LaNiO_3

Cette pérovskite est préparée par la méthode d'auto-combustion, elle consiste à faire dissoudre des nitrates du nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ d'un pourcentage voulu du solide dans 10 ml d'eau distillée, après dissolution sous l'effet d'agitation, la glycine est ajoutée en tenant compte du rapport $\text{NO}_3^-/\text{glycine} = 1[1]$; après évaporation à une température de 100°C , un gel sec est obtenu. Par la suite la température est augmentée jusqu'à 300°C pour l'auto-combustion de la glycine, la poudre obtenue est enfin calcinée à 700°C (rampe de température = $3^\circ\text{C}/\text{min}$) pendant 4h.

2.1.3. Synthèse des pérovskites supportées

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

2.2. Caractérisation textural

Les catalyseurs obtenus sont caractérisés par l'infrarouge (IR) et la diffraction des rayons-X (DRX) ; pour connaître leurs structure cristallographique, par adsorption désorption d'azote à -196°C (BET) pour la mesure de la surface spécifique et par microscopie électronique à balayage (MEB) pour connaître leurs morphologies et leurs dispersions a la surface du support.

2.2.1. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les radiations infrarouges de fréquences comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire.

Les analyses par spectroscopie infrarouge (IR) des poudres ont été effectuées pour mettre en évidence la présence de groupements fonctionnels et de la structure des solides caractérisés. Les échantillons sont préparés sous forme de pastilles de KBr (1 mg d'échantillon et 100 mg de KBr) pressées à 60KN .

Pour obtenir des spectres dans le domaine proche IR de nos échantillons, nous nous sommes intéressés à la gamme de fréquence (400cm^{-1} - 1100 cm^{-1}) dans laquelle apparaissent les bandes de vibration des oxydes métalliques.

La figure 2.1 présente les résultats de la spectroscopie IR des différents catalyseurs calcinés à 700°C .

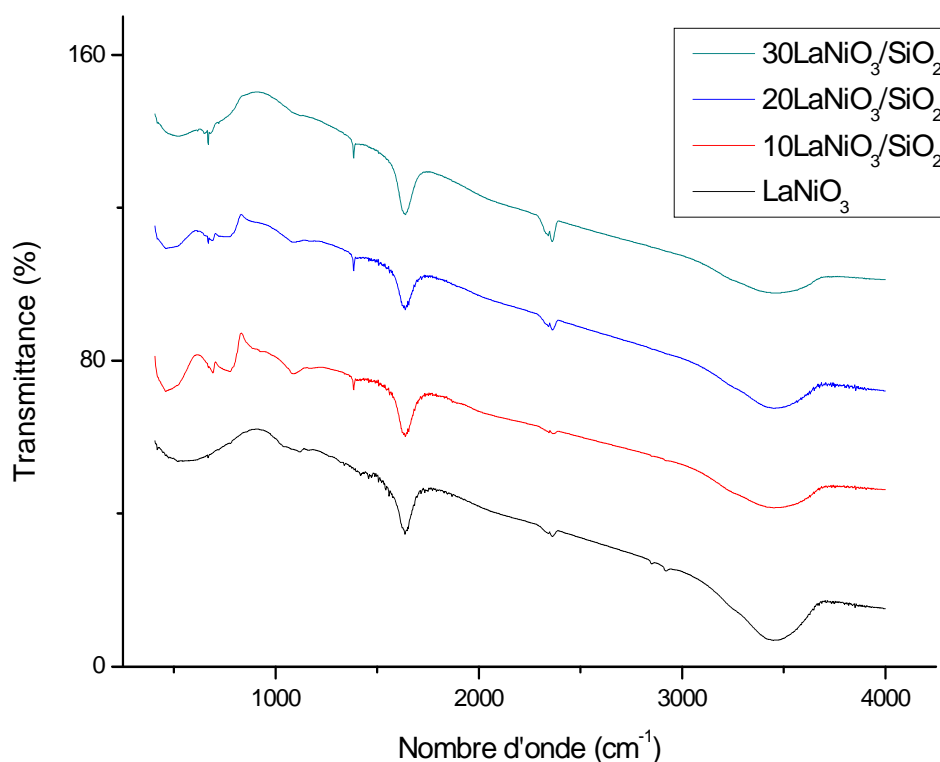


Figure 2.1 : Spectres IR des catalyseurs calciné à 700°C .

Tableau 2.1 : Bandes de vibration obtenues par IR des catalyseurs calciné à 700°C

Bande de vibration (cm ⁻¹)	Structure pérovskite	$\nu_{\text{Si-O}}$	$\delta_{\text{Si-O}}$	$\nu_{\text{O-H}}$	$\delta_{\text{O-H}}$
LaNiO ₃	400-600	/	/	3020-3650	1639
10LaNiO ₃ /SiO ₂	504	1085	466	3020-3650	1639
20LaNiO ₃ /SiO ₂	512	1085	466	3020-3650	1639
30LaNiO ₃ /SiO ₂	534	1085	466	3020-3650	1639

D'après les résultats obtenus nous avons observé pour l'ensemble des catalyseurs calcinés à 700°C la présence d'une bande de vibration de forte intensité située dans la zone spectral [400cm⁻¹ -600cm⁻¹] correspond à la liaison M-O dans la structure pérovskite, qui sont en accord avec M.R. Goldwasser et al [2,3]. Pour cette série de catalyseurs nous avons remarqué que la diminution de la phase actif dans ces catalyseurs, déplace les bandes de vibration vers les longueurs d'ondes les plus faibles (tableau 2.1). Ce résultat montre que la quantité de l'oxyde métallique influe sur les propriétés structurales de la pérovskite. D'autre bandes de vibration on été observées dans la zone spectrale [1580cm⁻¹-1690cm⁻¹] caractéristiques de la déformation de la liaison O-H de l'eau de réseau [4]. La bande observée dans la zone [3300cm⁻¹- 3650cm⁻¹] caractéristique de l'élongation des groupements hydroxydes (OH) de surface [5]. Deux bandes caractéristiques de la liaison Si-O sont observées : l'une de déformation située à 466 cm⁻¹ et l'autre d'élongation située à 1085cm⁻¹ [6].

2.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Elle est essentiellement composé d'un canon à électrons, d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre, l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide [7].

Des analyses en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur des catalyseurs calcinés à 700°C, pour l'obtention d'une morphologie à la surface de ces catalyseurs.

Les figures ci-dessous représentent la morphologie à la surface des catalyseurs calcinés à 700°C.

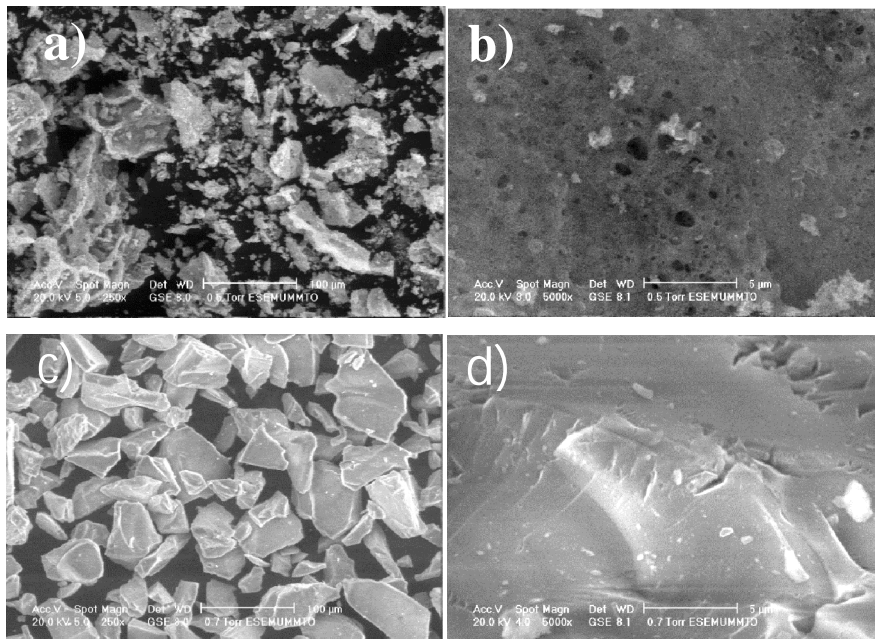


Figure 2.2 : Micrographie MEB avec a),b) LaNiO₃ massique et c),d) support SiO₂.

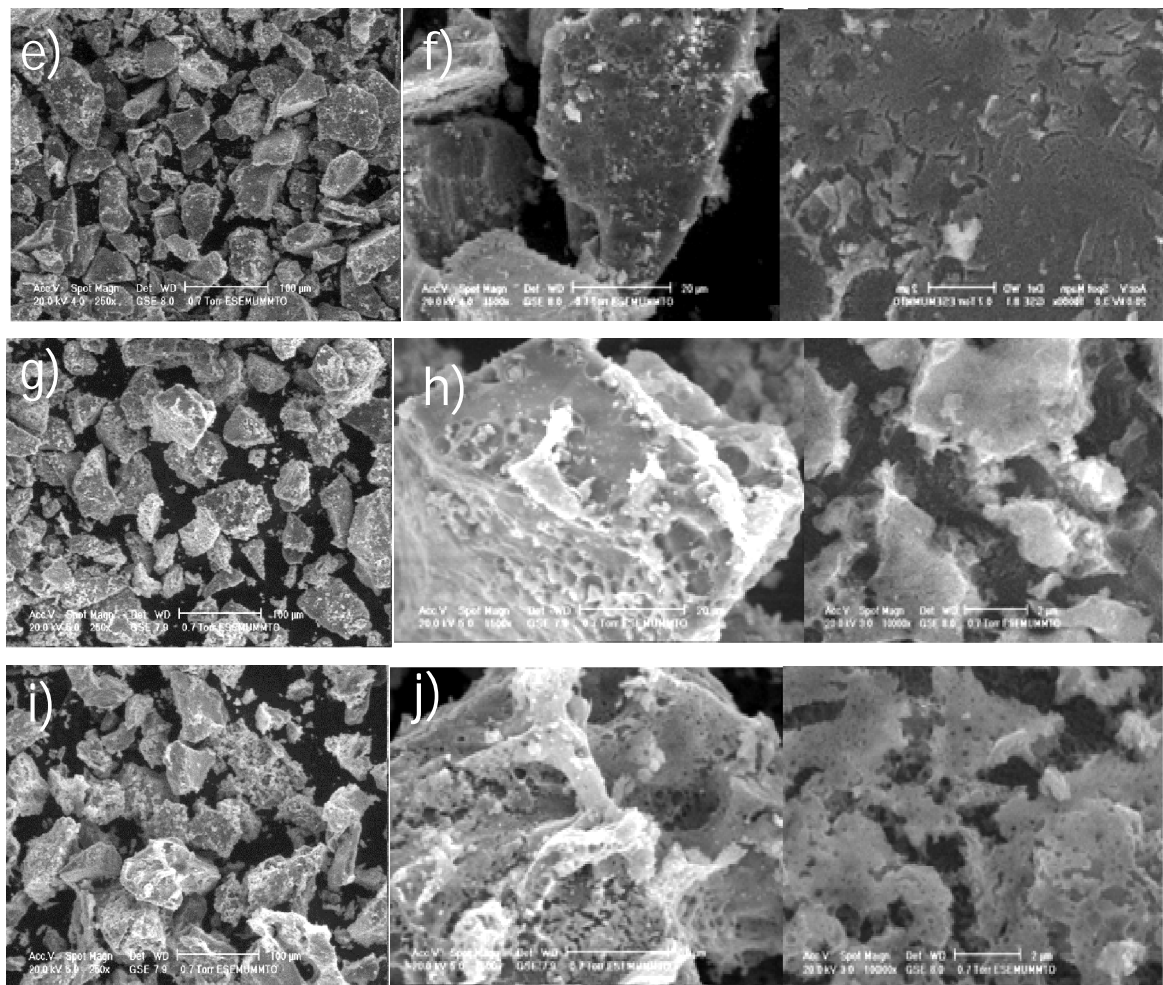


Figure 2.3 : Micrographie MEB des catalyseurs préparés par auto-combustion, avec e), f) 10LaNiO₃/SiO₂, g),h) 20LaNiO₃/SiO₂ et i),j) 30LaNiO₃/SiO₂.

Les catalyseurs préparés par la méthode d'auto-combustion et calcinés à 700°C présentent de petites particules de forme irrégulière réparties d'une manière aléatoire et une porosité bien visible. On observe sur la surface des particules du catalyseur massique à base de lanthane nickel, des gros pores (Figure 2.2.b) contrairement au support SiO₂ qui ne présente pas de porosité visible à la surface, par contre des fissurations sont apparentes (figure 2.2.d).

Le MEB montre une distribution non uniforme des particules de ces solides sur le support dans les trois points étudiés, ce qui explique la non homogénéité de ces catalyseurs. On observe une grande quantité non homogène du solide sur le support pour les catalyseurs 20LaNiO₃/SiO₂ et 30LaNiO₃/SiO₂ par rapport au 10LaNiO₃/SiO₂ comme le montre les figures 2.3.h), 2.3.j) et 2.3.f), respectivement. Notamment, le catalyseur 10LaNiO₃/SiO₂ présente une bonne dispersion sur le support

2.2.3. Analyse structural des catalyseurs par DRX

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier les différentes phases cristallines et de suivre les modifications structurales intervenant au cours des traitements thermiques d'un solide. Cette technique consiste à envoyer un faisceau de rayons X (production des rayons X à l'aide d'une source constituée d'un filament de tungstène et d'une anticathode de cuivre) sur l'échantillon déposé sur un support en pyrex légèrement creusé. Lorsque le faisceau atteint l'échantillon, il est diffracté d'un angle θ puis détecté par un compteur à scintillation. Les diffractogrammes des solides calcinés ont été enregistrés pour 2θ comprise entre 5° et 80°. Le rayon diffracté obéit à la loi de Bragg:

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

Avec :

d_{hkl} : distance interréticulaire (Å).

hkl : indice de Miller

2θ : angle formé par les faisceaux incident et diffracté.

λ : Longueur d'onde K α du cuivre (1,5406 Å).

n : ordre de diffraction de Bragg (nombre entier)

Les diffractogrammes des Rayons X obtenus montrent des réflexions caractéristiques de la structure pérovskite des solides calcinés à 700°C (Figure 2.4). Le résultat de la

caractérisation par la DRX montre que la structure pérovskite LaNiO_3 [8] est observée pour tous les catalyseurs (LaNiO_3 , $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$, $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ et $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$). On observe pour cette structure des réflexions de faible intensité caractéristique de l'oxyde NiO situé à environ $2\theta=37,2^\circ$, $43,1^\circ$ et $62,8^\circ$ [9.10] et des réflexions caractéristique de l'oxyde SiO_2 situé à environ $2\theta= 21,2^\circ$ et $26,4^\circ$.

L'intensité des pics correspondant à la pérovskite LaNiO_3 diminue avec la diminution de la phase catalytique dans le catalyseur, par contre l'intensité des pics correspond à l'oxyde SiO_2 augmente avec la diminution de la phase catalytique.

D'après tous ces résultats, il est bien clair que l'interaction de Nickel avec la surface de la silice du catalyseur $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ est différente de celle des catalyseurs $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ et $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$. Ainsi les pics correspondant à la phase NiO n'apparaissent pas sur $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$, ils n'apparaissent qu'à partir de 20% en masse de LaNiO_3 avec une faible intensité.

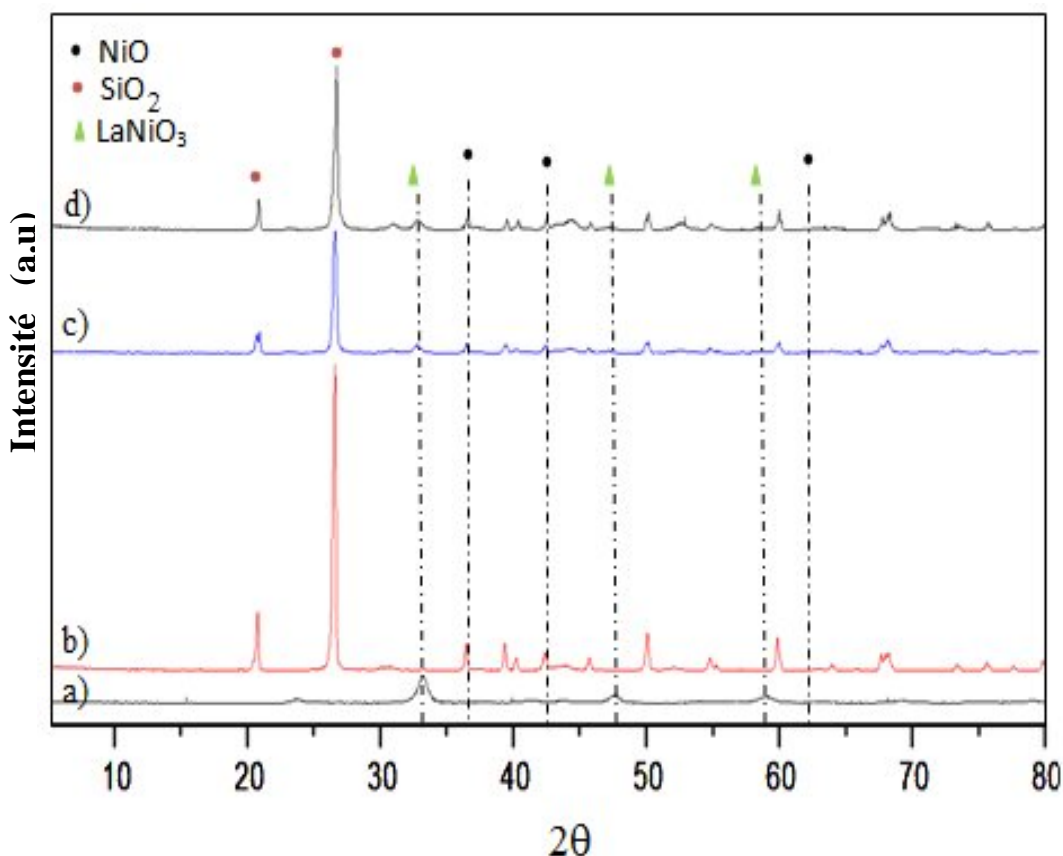


Figure 2.4 : Spectres DRX des catalyseurs de type pérovskite calciné à 700°C pendant 4h, avec a) LaNiO_3 , b) $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$, c) $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ et d) $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$.

2.2.4. Mesure des aires spécifique (BET)

La méthode BET (Brauner Emmett Teller) repose sur l'évaluation de la quantité de gaz inerte physisorbée. Préalablement à chaque mesure, l'échantillon est dégazé à 300°C pendant 12h. Une mesure se déroule en deux étapes : l'adsorption et la désorption au cours desquelles la variation de la conductivité thermique d'un mélange gazeux constitué de 30% d'azote (gaz adsorbé) et de 70% d'hélium (gaz vecteur) est mesurée. L'adsorption se déroule à la température de l'azote liquide (-196°C). Cette température permet à l'azote gazeux d'être physisorbé sur le solide. Lorsque cette étape est terminée, l'échantillon est remis à température ambiante. En faisant l'hypothèse qu'à -196°C, la surface occupée par une molécule d'azote est de 16,2Å², il est possible d'évaluer l'aire spécifique à partir de la formule suivante :

$$\frac{1}{W \cdot \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C-1}{W_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Avec :

W : masse adsorbée

W_m : masse adsorbé d'une monocouche

P : Pression de l'adsorbat.

P₀ : Pression d'équilibre liquide-vapeur de l'adsorbat à la température de l'isotherme

C : constante BET, liée à l'énergie d'adsorption de la première couche

Tableau 2.2 : Résultat de la mesure BET de catalyseur LaNiO₃

Système	S _{BET} (m ² /g)
LaNiO ₃	8,84

Le catalyseur de type pérovskite (LaNiO₃) préparé par la méthode d'auto-combustion présente une surface spécifique relativement faible. Ce résultat en accord avec plusieurs études qui rapportent une surface spécifique faible des structures pérovskites qui varient entre (5 à 20m²/g) selon la méthode de préparation et/ou le métal utilisé.

S. K. Chawla et al [11] ont préparé le catalyseur de type pérovskite (LaNiO₃) par la méthode de co-précipitation. Ils ont constaté une faible surface spécifique de 12.1 m²/g.

2.3. Conclusion

Les oxydes de type pérovskite ont été préparé par la méthode d'auto-combustion, cette méthode permet une formation rapide des oxydes mixtes à basse température.

La structure des pérovskites et la composition des catalyseurs ont été confirmées par l'analyse infrarouge (IR) et par la diffraction des rayons-X (DRX).

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de voir la dispersion et l'homogénéité des solides étudiés. Nous avons constaté que le catalyseur $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ présente la meilleure dispersion par rapport aux autres catalyseurs.

La faible surface spécifique de catalyseur de type pérovskite a été montrée par la mesure de surface spécifique (BET).

Références bibliographiques

- [1] S. Petit, A. Decarreau, D. Righi, C. R. Geoscience, 335 (2003) 739.
- [2] M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, M.L. Lugo, E. Pietri, J.Perez-Zurita, M.L. Cubeiro, A. Griboval-Constant, G. Leclercq, Catal. Today, 107–108 (2005) 108.
- [3] M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, E. Pietri, M.J. Pérez-Zurita, M.L. Cubeiro, L. Gingembre, L. Leclercq, G. Leclercq, Appl. Catal. A: Gen. 255 (2003) 47
- [4] S. Dekkar, mémoire de magistère, Tizi Ouzou (2002).
- [5] L. Ji, S. Tang, H. C. Zeng, J. Lin, K. L. Tan, Appl. Catal. A: General 207 (2011) 247.
- [6] I. Rivas, J. Alvarez, E. Pietri, M. J. Perez-Zurita, M. R. Goldwasser, Catal. Today, Venezuela, 149 (2010) 388
- [7] J. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, C. E. Lyman, D. C. Joy, E. Lifshin, L. C. Sawyer, J. R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis Springer Verlag, (1992) 21-24
- [8] T. Maneerung, K. Hidajat, S. Kawi, Catal. Today, Singapore, 171 (2011) 25-26.
- [9] A. Albarazi, P. Beaunier, P. D. Costa, Inter. Jour. of Hydr. Ener., France, 38 (2013) 130.
- [10] Y. J. Su, K. L. Pan, M. B. Chang, Inter. Jour. of Hydr. Ener., 39 (2014) 4919.
- [11] S. K. Chawla, M. George, F. Patel, S. Patel, Proc. Engin., Inde, 51 (2013) 461 – 466

CHAPITRE 3

Étude de la réactivité des catalyseurs étudié dans la réaction de reformage à sec du méthane

3.1. Reformage à sec du méthane

Dans ce chapitre nous avons étudiés la réactivité des catalyseurs synthétisés dans la réaction de reformage à sec du méthane (CH_4/CO_2) pour produire le gaz de synthèse (H_2 , CO) à pression atmosphérique. L'effet de la réduction sur les propriétés catalytiques des ces catalyseurs a été aussi développé dans ce travail.

3.1.1. Conditions opératoires :

Les testes catalytiques ont été effectués sous ces conditions :

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

3.1.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental a été conçu pour permettre d'étudier la réaction de reformage du méthane en hydrogène et oxyde de carbone. Il est constitué essentiellement de trois parties :

- Un système d'introduction et de régulation de gaz ;
- Un réacteur catalytique avec un régulateur de température ;
- Un système analytique de détection et de quantification des produits.

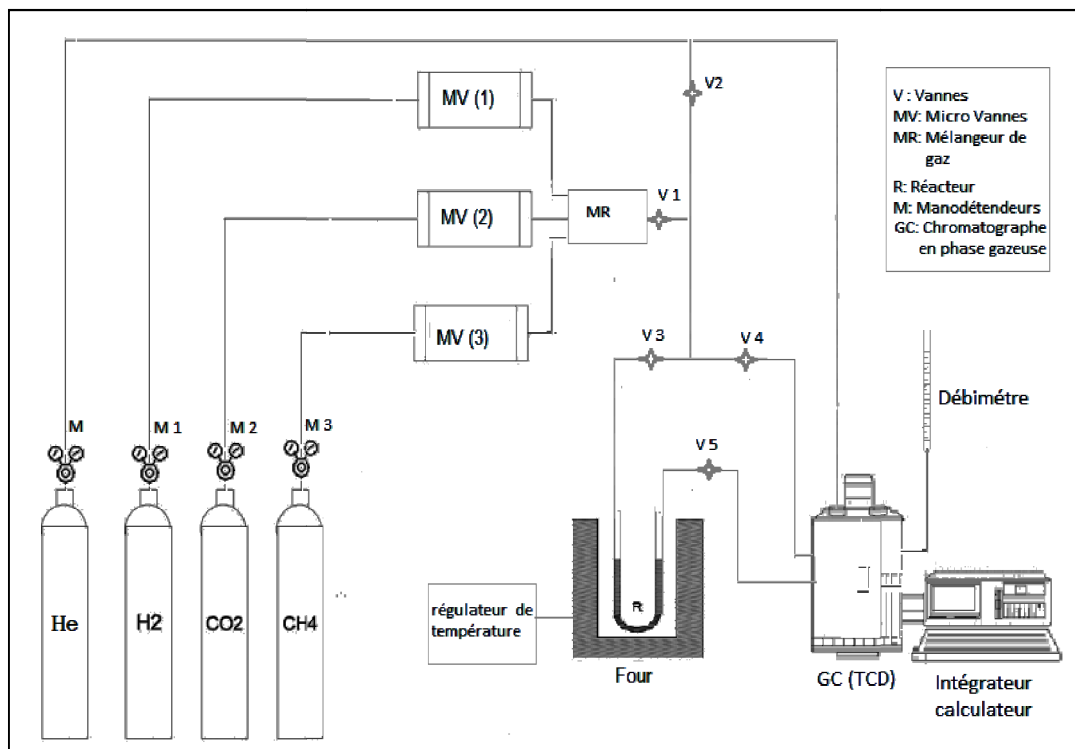


Figure 3.1 : Schéma du montage de la réaction de reformage à sec du méthane sous l'effet d'atmosphère d'hydrogène.

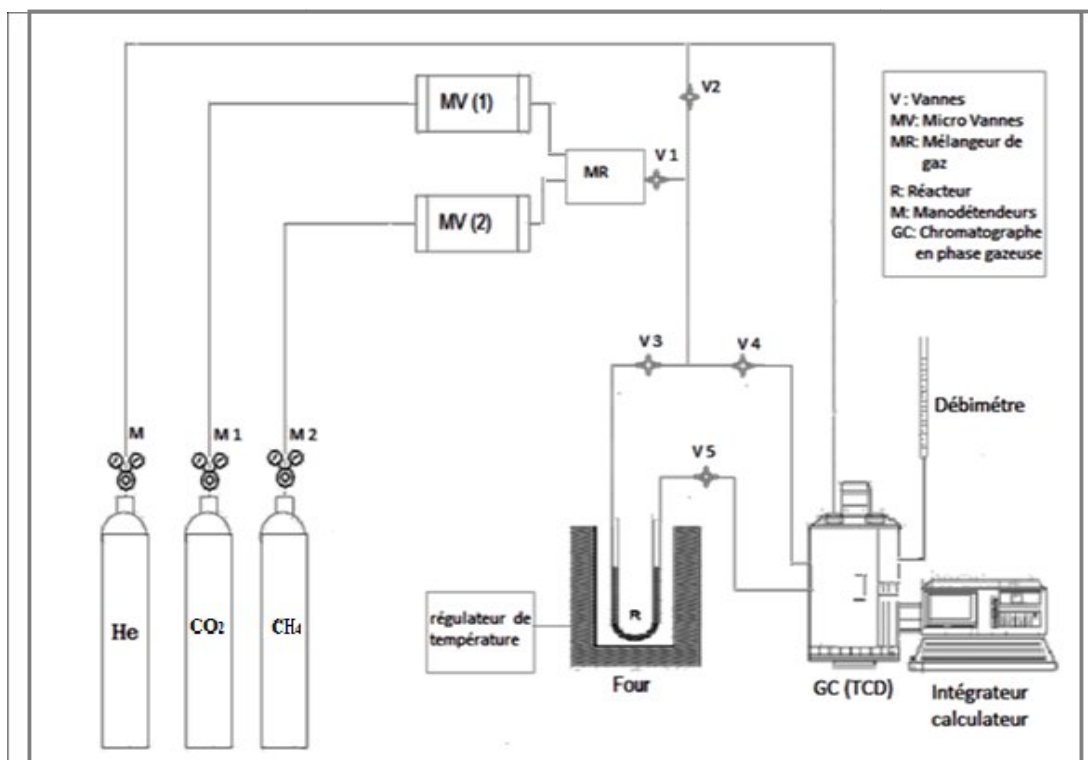


Figure 3.2 : Schéma du montage de la réaction de reformage à sec du méthane sans réduction.

3.1.2.1. Système d'introduction et de régulation de gaz

Le système d'introduction de gaz constitué de méthane, de dioxyde de carbone, d'hydrogène (dans le cas de la réduction) et de l'hélium. Les pressions des différents gaz introduits sont limitées par des manodétendeurs fixés sur les bouteilles. Les flux des gaz sont contrôlés à l'aide des micros vannes.

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

3.1.2.2. Réacteur catalytique avec un régulateur de température

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

3.1.2.3. Système analytique

La séparation et la quantification de tous les composés gazeux issus de la réaction de conversion du méthane ont été effectuées par analyse chromatographique.

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

3.1.3. Formules calculatoires

Les valeurs obtenues à partir des chromatogrammes et des calibrations effectuées pour chaque gaz (CO, CO₂, H₂ et CH₄) permettent de quantifier les réactifs et les produits présents lors de la réaction. Les formules générales utilisées pour les calculs de conversions, de rendements et de bilan carbone [1,2], sont données ci-dessous.

La conversion en méthane et en dioxyde de carbone, notées X_{CH_4} et X_{CO_2} respectivement.

$$= \frac{\cdot () - \cdot ()}{\cdot ()} .100$$

$$= \frac{\cdot () - \cdot ()}{\cdot ()} .100$$

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

$$= \frac{\cdot () - \cdot ()}{\cdot ()} .100$$

$$= \frac{\cdot () - \cdot ()}{\cdot ()} .100$$

Bilan carbone :

$$= \frac{\cdot () () ()}{\cdot () ()} .100$$

Avec :

D_s, D_e : Débit totale sortant (s) et entrant (e), respectivement.

$() , ()$: Surface du pic du composé « i » sortant et entrant, respectivement.

3.2. Résultats et discussions

3.2.1. Influence de la réduction sur la réactivité des catalyseurs

3.2.1.1. Avec Réduction

Nous avons étudié l'effet de la réduction sur les performances catalytiques des solides dans les conditions fixées, les valeurs de la conversion en CH_4 , en CO_2 , le rendement en CO , en H_2 , le bilan de carbone et le rapport H_2/CO ; sont présentées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Résultat de la réactivité catalytique des solides ; SiO_2 , LaNiO_3 , $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$, $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ et $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ réduits avec de l'hydrogène à 700°C .

Catalyseurs	Conversion	(%)	Rendement	(%)	Rapport	Bilan
	CH_4	CO_2	CO	H_2	H_2/CO	carbone
SiO_2	0,06	0,05	/	/	/	100
LaNiO_3	34,01	49,64	48,87	23,84	0,49	82,08
$10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$	56,46	65,43	64,23	36,19	0,57	70,14
$20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$	20,22	13,44	8,5	13,52	1,76	87,67
$30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$	15,24	12,94	7,48	13,14	1,76	100

La figure 3.3 représente l'évolution de la réactivité catalytique et de rapport H_2/CO des catalyseurs étudiés dans la réaction à sec du méthane.

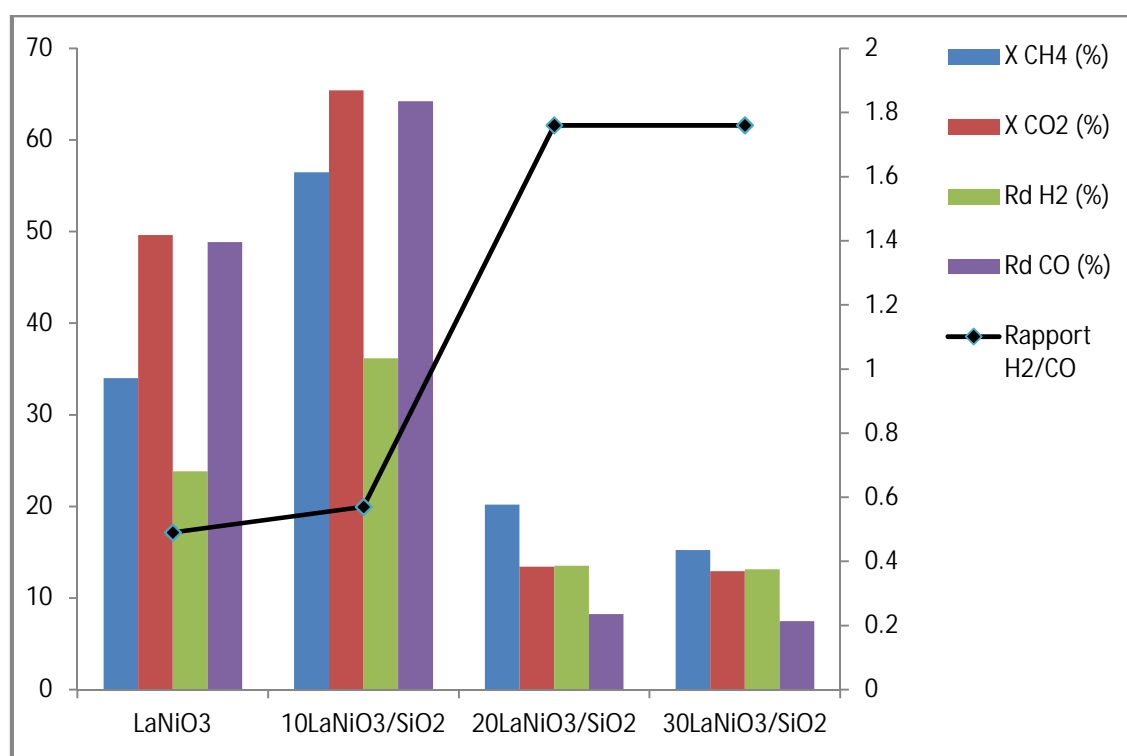


Figure 3.3 : Evolution de la réactivité catalytique des catalyseurs LaNiO_3 , $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$, $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$, $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ réduits avec de l'hydrogène à 700°C .

X_i : La conversion en CH_4 et en CO_2

Rd_i : Le rendement en H_2 et en CO

Les résultats représentés dans le tableau 3.1 et dans la figure 3.3, montrent que le catalyseur $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ présente une meilleure conversion en CH_4 , CO_2 et un meilleur rendement en CO et en H_2 , par rapport aux autres catalyseurs. Les performances catalytiques de ce catalyseur peuvent être expliquées par la présence de particule de la pérovskite très dispersé à la surface du support SiO_2 .

La pérovskite massique (LaNiO_3) présente une activité catalytique supérieure à celle des pérovskites supportées ($20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ et $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$), ces derniers présentent une mauvaise activité catalytique. La faible activité est probablement due à la mauvaise dispersion et au pourcentage de la phase active sur le support. Cette mauvaise dispersion est bien observée précédemment par le MEB (figure 2.3.h) et 2.3.j), chapitre II).

Les conversions de CO_2 sont supérieures à celles de CH_4 pour les deux catalyseurs ; LaNiO_3 massique et $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$, ce résultat est dû à la présence de la réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS : $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$) [3]. Le faible rapport molaire $\text{H}_2/\text{CO} < 1$ confirme la présence de cette réaction [4]. Par contre les deux catalyseurs $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ et $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$, leurs conversions en CH_4 sont supérieures à celles de CO_2 , ce qui explique l'absence de la réaction inverse du gaz à l'eau. Un rapport molaire $\text{H}_2/\text{CO} > 1$ confirme ce résultat. Les conversions élevées de CH_4 peuvent être interprétées par la décomposition thermique rapide du méthane ($\text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$) [5].

La figure 3.4 représente l'évolution de la conversion en CH_4 et en CO_2 et de bilan carbone des catalyseurs étudiés sous l'atmosphère d'hydrogène avant la réaction de reformage à sec du méthane.

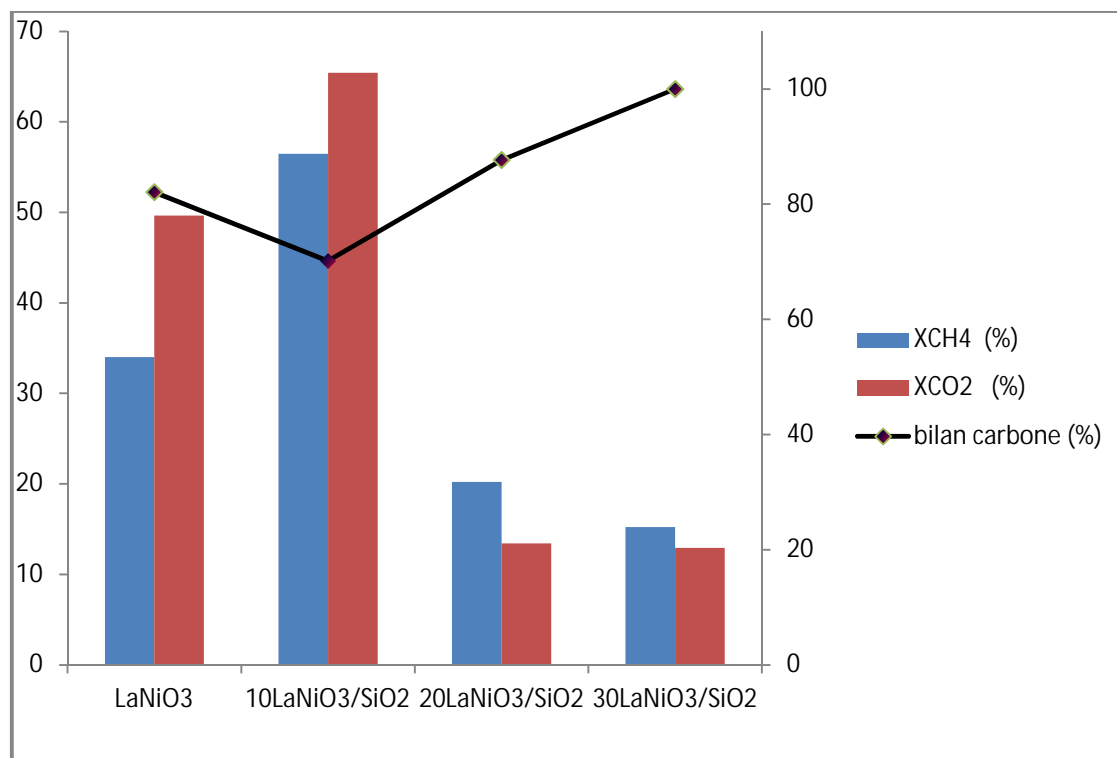


Figure 3.4 : Evolution des conversions en CH₄ et en CO₂ des catalyseurs LaNiO₃ massique, 10LaNiO₃/SiO₂, 20LaNiO₃/SiO₂ et 30LaNiO₃/SiO₂ réduits avec de l'hydrogène à 700°C.

Les conversions de CH₄ et de CO₂ des pérovskites supportées diminuent avec l'augmentation de la phase active sur le support de ces solides, contrairement au bilan carbone qui augmente avec l'augmentation de la phase active sur le support (Figure 3.4). Cela explique que la phase active d'une structure pérovskite ABO₃ est stable et probablement résistante au frittage et au dépôt de carbone. Ce qui est confirmé par N. Wang et al [5] et R. Pereniguez et al [6].

Par ailleurs, D. Jean-philippe et al [7] ont étudié une série de pérovskite supportée sur silice mesoporeuse SBA-15 (xLaNiO₃/SBA-15y, avec x : le pourcentage de la phase active 20 et 40% en reformage à sec du méthane à 700°C). Ils ont montré que le catalyseur réduit 20LaNiO₃/SBA-15 est très actif pour la réaction de reformage du méthane. Il présente de bonnes conversions en CH₄ et en CO₂ (48% et 60%, respectivement) par rapport à celle de catalyseur LaNiO₃ (18% et 31%, respectivement). Ces performances catalytiques sont dues à la bonne dispersion et aux faibles tailles (5nm) des particules métalliques sur le support, ce qui permet une bonne résistance au dépôt de carbone.

La figure 3.5 et la figure 3.6 représentent l'évolution des conversions en CH_4 et en CO_2 et des rendements en CO et en H_2 , respectivement, des catalyseurs étudiés sous l'atmosphère d'hydrogène dans la réaction de reformage à sec du méthane.

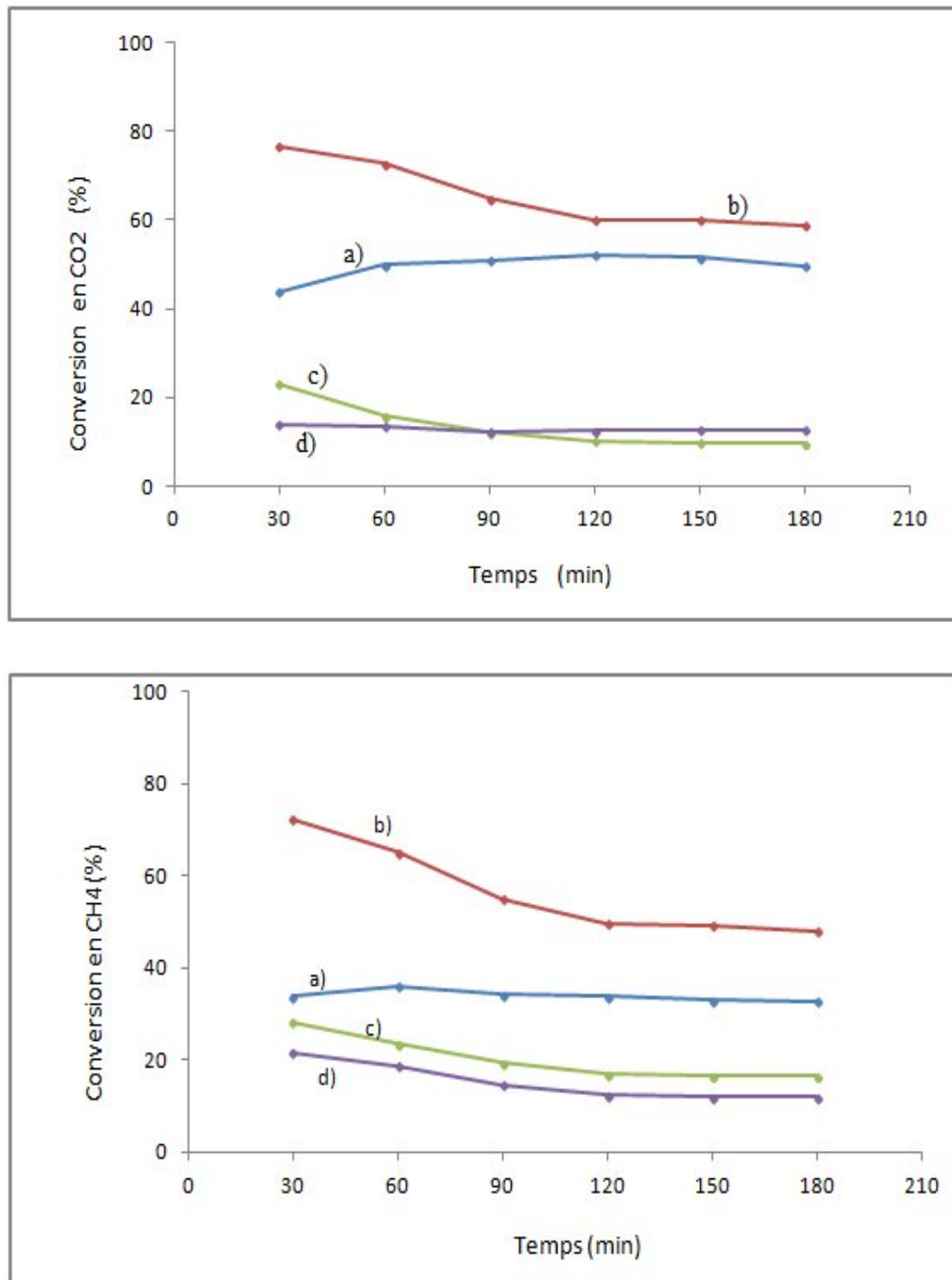


Figure 3.5 : Evolution des conversions en CH_4 et en CO_2 en fonction du temps, des catalyseurs (a) LaNiO_3 massif, (b) $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$, (c) $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ et (d) $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$.

(d) $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ à $T_r=700^\circ\text{C}$, $(\text{CH}_4;\text{CO}_2)=(50;50)$, $D=100\text{ml/min}$.

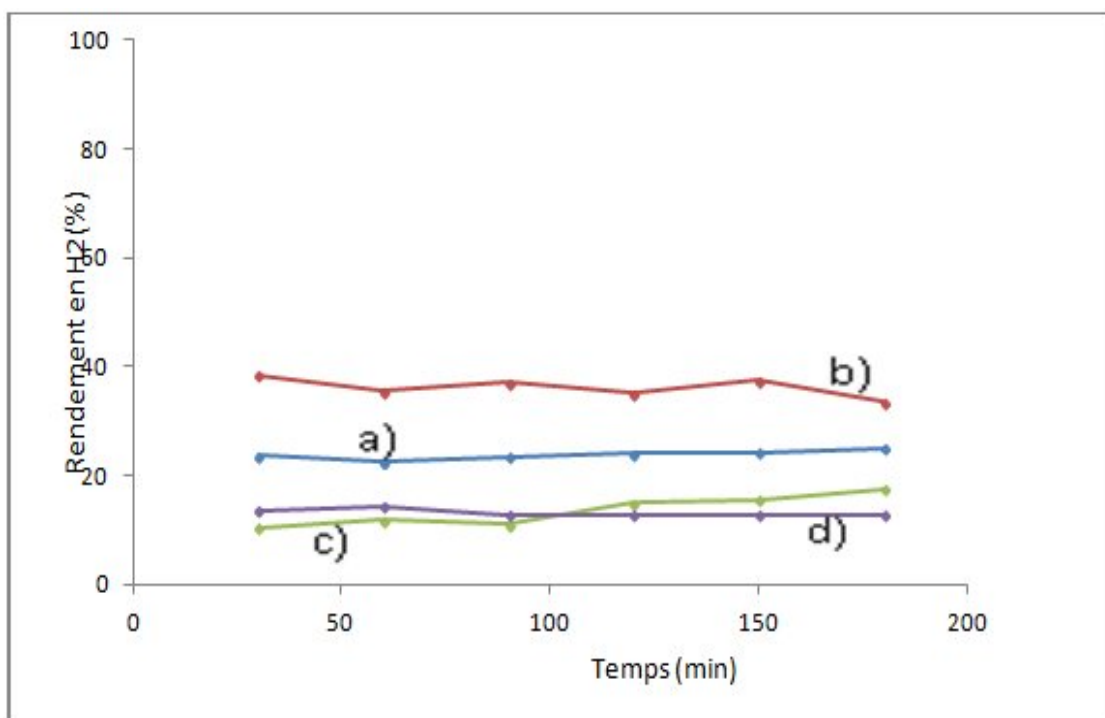
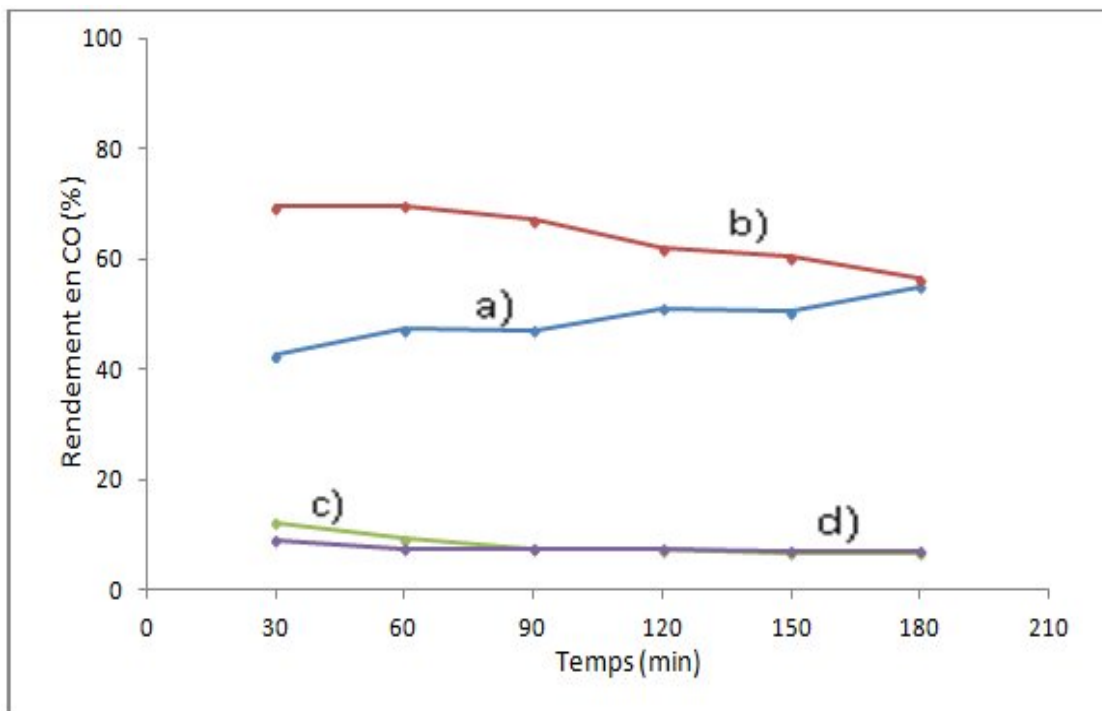


Figure 3.6 : Evolution des rendements en CO et en H₂ en fonction du temps, des catalyseurs (a) LaNiO_3 massique, (b) $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$, (c) $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ et (d) $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ à $T_r=700^\circ\text{C}$, $(\text{CH}_4; \text{CO}_2) = (50; 50)$, $D=100\text{ml/min}$.

La pérovskite massive présente une bonne stabilité pendant le test catalytique. Cependant, ce catalyseur présente de faible conversion en CH_4 et en CO_2 qui sont de 34,49% et de 50%, respectivement. Par contre le catalyseur $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ présente de bonnes conversions initiales en CH_4 et en CO_2 qui sont de 72,11% et de 76,45%, respectivement. Ces conversions subissent une diminution remarquable avant de se stabiliser à ces valeurs de 56,46% (CH_4) et 65,25% (CO_2). Ce catalyseur présente un rendement élevé en CO (64,23%), un meilleur rendement en H_2 (36,19%) et un faible rapport $\text{H}_2/\text{CO} < 1$.

Par ailleurs, une diminution des conversions en CH_4 et en CO_2 est observée durant le reformage du méthane pour le catalyseur $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$; ces conversions initiales sont de 28,27% (CH_4) et 22,96% (CO_2), diminuées pour se stabiliser à 16,73% (CH_4) et 9,96% (CO_2). Contrairement au $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$, ce catalyseur ($20\text{LaNiO}_2/\text{SiO}_2$) présente de faible rendement en CO (8,25%) et en H_2 (13,52%).

Tandis que le catalyseur $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ présente une bonne stabilité durant la réaction, mais, il montre de mauvaise conversion en CH_4 (15,24%) et en CO (12,94%) et un mauvais rendement en CO (7,48%) et en H_2 (13,14%).

La différence entre les propriétés catalytiques de ces solides, serait probablement due à la formation de nanoparticules métalliques du nickel par une bonne réduction des pérovskites avant réaction. Ce qui permet une diminution de dépôt de carbone à la surface active et engendre des catalyseurs actifs et stables.

Plusieurs études ont confirmé cette hypothèse, citant l'étude de X. Zheng et al [8], qui ont comparé le catalyseur d'une structure cœur-coquille $\text{LaNiO}_3@\text{SiO}_2$ avec Ni/SiO_2 , $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ et LaNiO_3 . Ils ont constaté que la stabilité et l'activité catalytique de $\text{LaNiO}_3@\text{SiO}_2$ a bien été améliorée pour le reformage à sec du méthane, dans le plasma DBD par rapport aux autres catalyseurs, dû à la présence de coquille SiO_2 protectrice et sélective. Ils ont montré que les propriétés texturales de la pérovskite LaNiO_3 et la forte interaction des particules métallique Ni avec SiO_2 , empêchent la déposition du carbone et la sensibilité des particules métalliques de nickel.

Par ailleurs, M. R. Goldwasser et al [9] ont étudié les performances catalytiques d'une série de catalyseurs de types pérovskite ($\text{Ln}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Ru}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$ et

Nd) en reformage du méthane par CO₂, réduites avec de l'hydrogène à 700°C avant réaction. Ils ont montré que la réduction permet l'obtention de petites particules métalliques Ru-Ni, qui empêchent la formation de coke.

3.2.1.2. Sans réduction

Les valeurs des conversions en CH₄, et en CO₂, les rendements en CO et en H₂, le bilan carbone et le rapport H₂/CO des catalyseurs non réduits sont présentées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Résultat de la réactivité catalytique des solides ; SiO₂, LaNiO₃, 10LaNiO₃/SiO₂, 20LaNiO₃/SiO₂ et 30LaNiO₃/SiO₂, testés à 700°C pendant 3h.

Catalyseurs	Conversion (%)		Rendement (%)		Rapport		Bilan carbone	Rapport CO ₂ /CH ₄
	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ /CO			
SiO ₂	0,04	0,05	/	/	/		100	0,83
LaNiO ₃	35,72	49,47	43,98	20,65	0,48		77,77	1,38
10LaNiO ₃ /SiO ₂	62,83	52,03	44,77	21,03	0,51		70,11	0,80
20LaNiO ₃ /SiO ₂	42,13	57,67	42,48	18,15	0,43		70,49	1,37
30LaNiO ₃ /SiO ₂	28,36	44,29	41,58	16,67	0,40		85,15	1,56

La figure 3.7 représente l'évolution de l'activité catalytique et de rapport H₂/CO des catalyseurs étudiés et non réduits avant la réaction de reformage à sec du méthane.

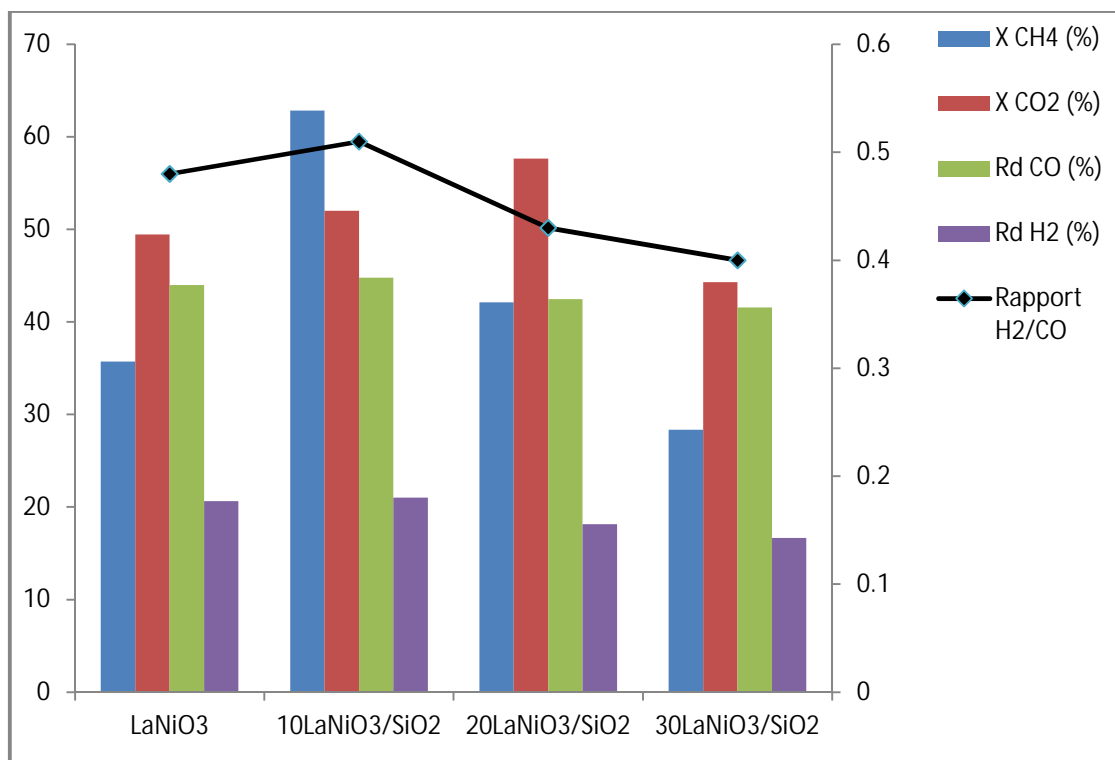


Figure 3.7 : Evolution de la réactivité catalytique des catalyseurs $LaNiO_3$, $10LaNiO_3/SiO_2$, $20LaNiO_3/SiO_2$, $30LaNiO_3/SiO_2$, testé à $700^\circ C$ pendant 3h.

X_i : La conversion en CH_4 et en CO_2

Rd_i : Le rendement en H_2 et en CO

Les résultats représentés dans le tableau 3.2 et dans la figure 3.7, montrent que le catalyseur $10LaNiO_3/SiO_2$ présente une meilleure activité catalytique par rapport aux autres catalyseurs. Cependant sa conversion en CO_2 est faible par rapport à celle enregistrée pour le catalyseur $20LaNiO_3/SiO_2$ qui présente la plus grande valeur de conversion en CO_2 (57,67%). Les performances catalytiques de $10LaNiO_3/SiO_2$ peuvent être expliquées par la présence de particule de la pérovskite très dispersé à la surface du support SiO_2 .

Le catalyseur $20LaNiO_3/SiO_2$ présente une conversion en CH_4 et en CO_2 supérieure à celle de la pérovskite massique et de catalyseur $30LaNiO_3/SiO_2$, ce dernier présente une faible activité catalytique, qui est probablement due à la mauvaise dispersion de la phase active sur le support confirmée par les micrographes MEB.

Les conversions en CO_2 sont supérieures à celle de CH_4 enregistrées pour tous les catalyseurs sauf pour le catalyseur $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$; cela peut être expliqué par la présence de réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS : $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$) [3], le faible rapport molaire $\text{H}_2/\text{CO} < 1$ confirme la présence de cette réaction [4].

La figure 3.8 représente l'évolution des conversions en CH_4 et en CO_2 et de bilan carbone des catalyseurs étudiés et non réduits avant la réaction de reformage à sec du méthane.

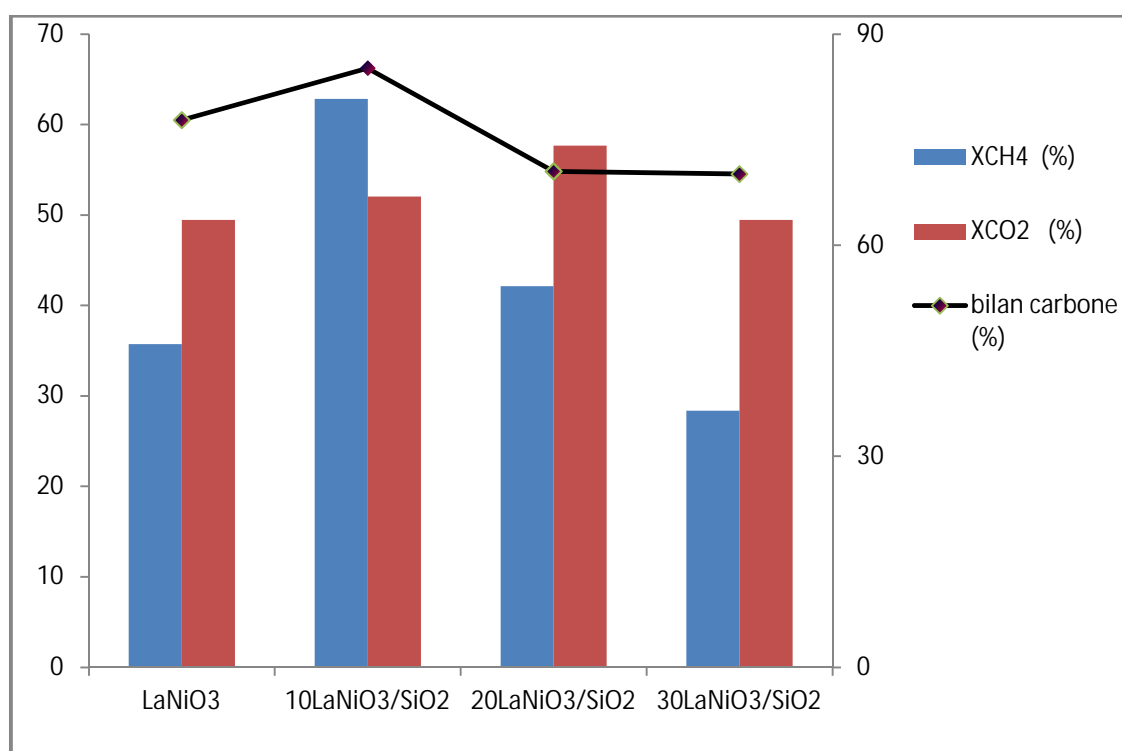


Figure 3.8 : Evolution des conversions en CH_4 et en CO_2 des catalyseurs LaNiO_3 massique, $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$, $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ et $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ testés à 700°C pendant 3h.

Les conversions en CH_4 des pérovskites supportées et le bilan carbone, diminuent avec l'augmentation de la phase active dans ces solides. Par contre le catalyseur $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ présente une meilleure conversion en CO_2 par rapport aux autres catalyseurs (Figure3.8).

La figure3.9 et la figure3.10 représentent l'évolution des conversions en CH_4 et en CO_2 et les rendements en CO et en H_2 , respectivement, des catalyseurs non réduits avant réaction.

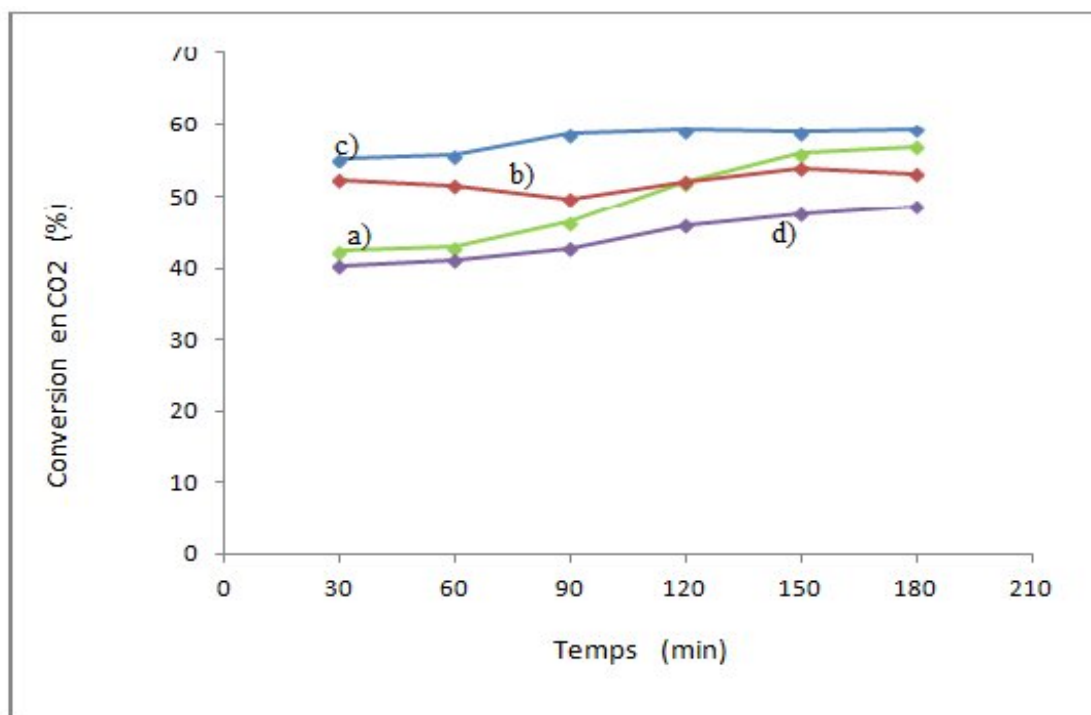
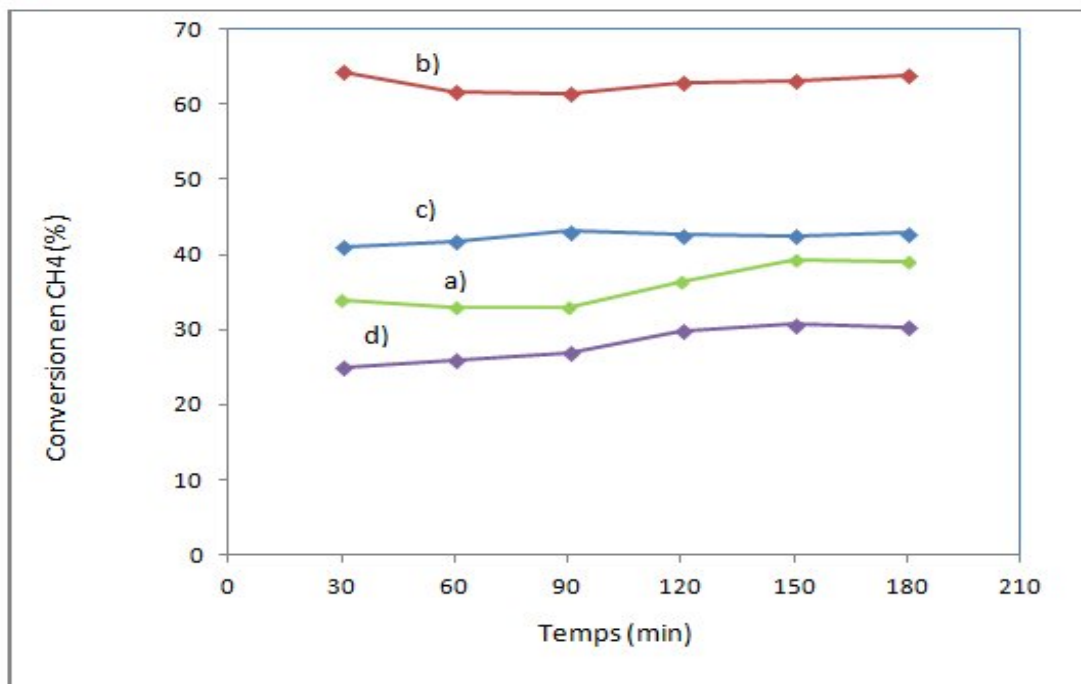


Figure 3.9 : Evolution des conversions en CH₄ et en CO₂ en fonction du temps, des catalyseurs a) LaNiO₃ massique, b) 10LaNiO₃/SiO₂, c) 20LaNiO₃/SiO₂ et d) 30LaNiO₃/SiO₂, testés à 700°C pendant 3h, (CH₄;CO₂)= (50;50), D=100ml/min.

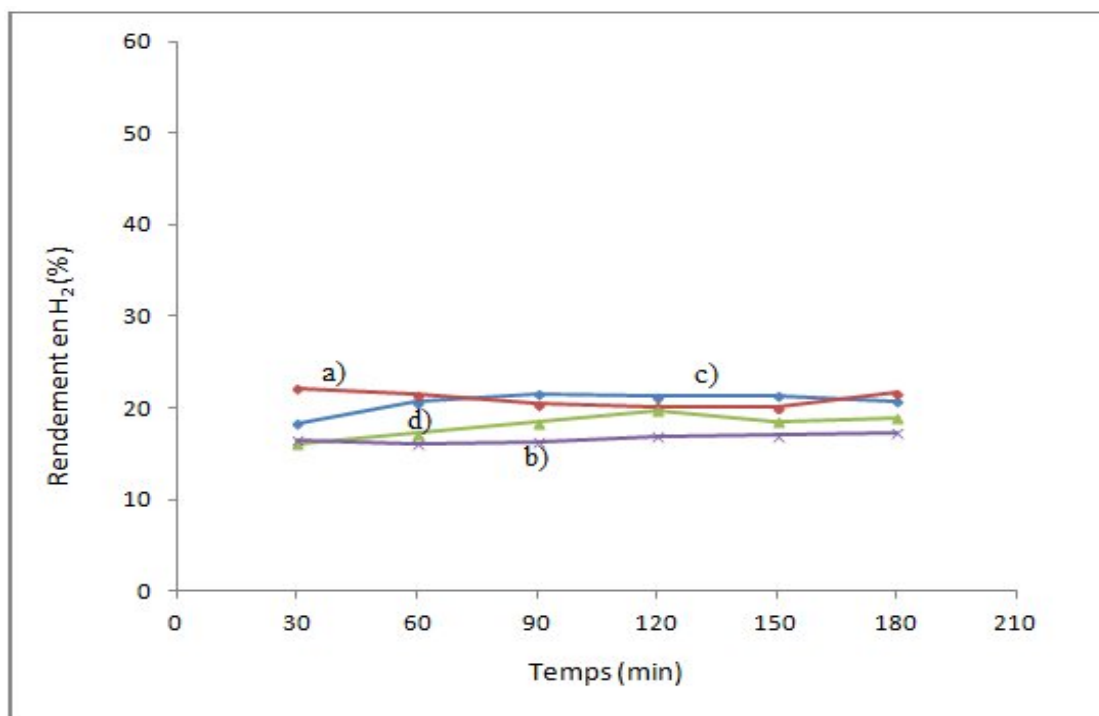
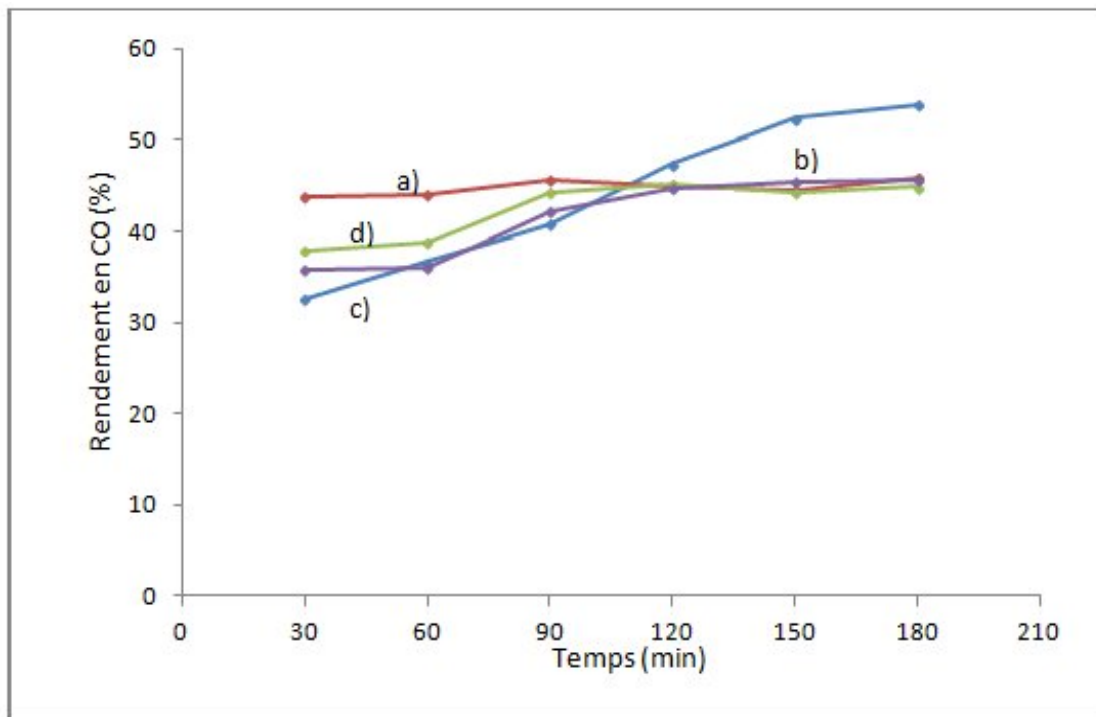


Figure 3.10 : Evolution des Rendements en CO et en H₂ en fonction du temps, des catalyseurs a)LaNiO₃ massique, b) 10LaNiO₃/SiO₂, c)20LaNiO₃/SiO₂ et d) 30LaNiO₃/SiO₂ testés à 700°C pendant 3h, (CH₄;CO₂)= (50;50), D=100ml/min.

D'après la figure 3.9, La pérovskite massique présente une faible conversion initiale en CH_4 et en CO_2 qui sont de 33,8% et de 42,41%, respectivement, Ces conversions subissent une augmentation importante avant qu'elle se stabilise au voisinage de 39,07% pour CH_4 et 56,9% pour CO_2 , soit un rapport de conversion (CO_2/CH_4) est égale à 1,38 > 1, le rendement en CO subit une augmentation importante, il passe de 42,51 à 54,90. Cependant, le catalyseur $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ présente une meilleure conversion en CH_4 (62,83%), des meilleurs rendements en CO et en H_2 sont 44,77% et 21,03%, respectivement et une bonne stabilité tout au long du test catalytique.

Les deux catalyseurs $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ et $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ présentent une mauvaise activité catalytique.

Cette différence, entre les propriétés catalytiques du catalyseur $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ qui présente une meilleure activité catalytique par rapport aux autres catalyseurs, serait due probablement à la réduction partielle de ces solides par H_2 , lequel a été formé par dissociation du méthane à une température de 700° pendant 1h, avant réaction de reformage à sec du méthane, et la faible activité des catalyseurs les moins actifs (LaNiO_3 , $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$, $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$) est due à la charge en phase active.

S. Yun-Jie et al [3] ont étudié une série de pérovskite (LaNiO_3 et $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$) préparée par la méthode pechini, ces catalyseurs ont été réduits partiellement par l'hydrogène formé par la dissociation du méthane ($\text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$) avant la réaction de reformage à sec du méthane. L'activité est due à la présence de la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ formé lors de l'adsorption de CO_2 sur le La_2O_3 . Ils ont constaté que la présence de l'espèce carbonate $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ stabilise les particules métalliques de Ni, ce qui engendre des meilleures propriétés catalytiques.

3.3. Conclusion

Nous avons testé une série de catalyseur de type pérovskite supportée préparée par la méthode d'auto-combustion pour le reformage à sec du méthane et nous avons constaté que :

L'étude comparative des catalyseurs de type pérovskite d'après les résultats obtenus lors du reformage à sec du méthane a permis de constater, que les performances catalytiques change avec la nature du réducteur utilisé.

Les catalyseurs LaNiO_3 et $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ réduites avec de l'hydrogène ont montré des meilleures performances catalytiques, par rapport au cas réduite avec de l'hydrogène dissocié du méthane. Par contre $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ et $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ montrent des performances catalytiques plus élevées dans le cas de la réduction par l'hydrogène dissocié du méthane. Cette différence entre les propriétés catalytiques de ces solides est reliée au pourcentage de Ni et/ou de La réduit. L'activité catalytique augmente avec l'augmentation des espèces réduites.

Dans le cas de la réduction des catalyseurs par l'hydrogène, les valeurs de bilan carbone est supérieur à celle observé dans la réduction par l'hydrogène dissocié du méthane. Cette supériorité est due à la réaction de dissociation de méthane ($\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$), produisant de carbone qui se déposé sur le catalyseur ce qui implique une diminution du bilan carbone.

Références bibliographiques

- [1] Q. Linping, M. Zhen , R. Yu, S. Huancong, Y. Bin, F. Sujiao, S. Jianzhong, X. Songhai, *Fuel*, 122 (2014) 48.
- [2] D. Sellam, thèse doctorat, UMMTO (2012) 63-64.
- [3] Y. J. Su, K. L. Pan, M. B. Chang, *Inter. Jour. of Hydr. Ener.*, 39 (2014) 4924
- [4] S. K. Chawla, M. George, F. Patel, S. Patel, *Proc. Engin., India*, 51(2013) 465
- [5] N. Wang, X. Yu, Y. Wang, W. Chu, M. Liu, *Catal. Today*, 212 (2013) 98– 107
- [6] R. Pereniguez, V. M. Gonzalez, D. Cruz, J. P. Holgado, A. Caballero, *App. Catal. B: Environmental* 93 (2010) 346–353
- [7] J. P. Dacquín, D. Sellam, C. Batiot-Dupeyrat, A. Tougeriti, D. Duprez, & S Royer, *Chem Sus Chem* (2014), 7, 631 – 637
- [8] X. Zheng, S. Tan, L. Dong, S. Li, H. Chen, *Inter. Jour. of Hydr. Ener.* (2014) 1-7.
- [9] M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, E. Pietri, M.J. Pérez-Zurita, M.L. Cubeiro, L. Gingembre, L. Leclercq, G. Leclercq, *App. Catalysis A: General* 255 (2003) 45–57.

Conclusion

Générale

Ce présent travail porte sur la synthèse des catalyseurs de type pérovskite massive LaNiO_3 et supportés $x\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ ($x=10, 20$ et 30) et l'étude de leurs réactivités dans la réaction de reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse CO et H_2 .

Les catalyseurs ont été préparés par la méthode d'auto-combustion.

Cette méthode nous a permis d'obtenir des oxydes mixtes bien cristallisés à basse température (700°C). Les solides obtenus ont été caractérisés avant réaction par différentes techniques physico-chimiques:

- Les analyses par infrarouge (IR) et par diffraction des rayons-X (DRX) ont montré la formation de la structure pérovskite pour tous les catalyseurs synthétisés.
- Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont montré que les poudres ne sont pas homogènes. La meilleure dispersion est obtenue pour le catalyseur $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$.
- La mesure de la surface spécifique (BET) a montré une faible surface spécifique de $8.84\text{m}^2/\text{g}$ de la pérovskite massive LaNiO_3 .

Tous les catalyseurs synthétisés ont été testés dans la réaction de reformage à sec du méthane à 700°C . L'effet de la réduction avant réaction sur les propriétés catalytiques de ces solides a été étudié.

Le catalyseur $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ préparé par la méthode d'auto-combustion est relativement stable pendant la durée de test, il a présenté des meilleures conversions en CH_4 et en CO_2 et des meilleurs rendements en CO et en H_2 dans les deux cas (réduit et non réduit) par rapport aux autres catalyseurs. Ce qui explique la bonne dispersion des particules de faible taille de la pérovskite LaNiO_3 sur le support.

Les catalyseurs LaNiO_3 et $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ réduits sous l'effet d'hydrogène ont montré des performances catalytiques un peu plus élevées, par rapport au cas non réduits. Par contre les catalyseurs $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ et $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ réduits sous l'effet d'hydrogène montrent des propriétés catalytiques plus basses, par rapport au cas non réduits.

Nous avons constaté par cette étude que la réactivité des catalyseurs dépend de son pouvoir réductible. Cette différence entre les propriétés catalytiques de ces solides est liée à la quantité de nickel réduite. L'activité catalytique augmente avec l'augmentation de la quantité de nickel réduite.

Dans le cas des pérovskites réduites, les valeurs de bilan carbone sont supérieures à celles observées pour les pérovskites non réduites. Ce qui explique que la réduction sous l'atmosphère d'hydrogène réduit le dépôt de carbone à la surface des différents catalyseurs utilisés.

Résumé :

L'objectif de ce travail de mémoire est la synthèse des catalyseurs d'une structure pérovskite supportés sur la silice pour une utilisation en catalyse hétérogène. La première partie a porté sur la synthèse et caractérisations avant réaction des catalyseurs à base des pérovskites supportés $x\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ ($x=10, 20$ et 30) et une pérovskite massique LaNiO_3 , préparés par la méthode d'auto-combustion, calciné à 700°C . Les analyses DRX et IR ont montré la présence de la structure pérovskite LaNiO_3 , la présence d'une phase secondaire d'un oxyde simple NiO et la phase cristalline SiO_2 . Les observations MEB ont montré une dispersion non homogène de ces solides. Le catalyseur $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ présente de meilleures performances catalytiques par rapport aux autres catalyseurs en reformage à sec du méthane ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$). La réduction avant réaction avec l'hydrogène réduit le dépôt de carbone à la surface des différents catalyseurs utilisés.

Mots clefs : *Catalyseurs, pérovskite, auto-combustion, réduction, performance catalytique.*

Abstract:

The objective of this memory work is the synthesis of perovskite structure catalysts for use in heterogeneous catalysis. The first study has focused on the synthesis and characterization before reaction of the supported perovskite catalysts: $x\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ ($x=10, 20$ and 30) and the bulk perovskite LaNiO_3 catalyst, prepared by auto-combustion method. The DRX analyses and IR show the presence of the perovskite structure LaNiO_3 , the secondary phase of the NiO oxide and the crystalline phase of the support SiO_2 . The micrographs observed by MEB show that the powders are not homogeneous. The $10\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ catalyst presents the best performance catalytic in dry reforming of methane reaction ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$). The reduction before reaction with hydrogen reduces the formation of carbon on the surface of the used catalysts.

Keywords : *Catalysts, perovskite, auto-combustion, reduction, performance catalytic.*