

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

***Valorisation du CO₂ par Voie Catalytique sur des Matériaux
Pérovskites***

Présenté par : Melle ANNIBA CELIA

Soutenu publiquement le, 01 /10 /2022, devant le Jury composé de :

M^{me} KICHOU Noura	MCA	UMMTO	PRESIDENTE
M^r CHEKNOUN Salem	MCB	UMMTO	EXAMINATEUR
M^{me} BEN LOUNES Ouarda	MCA	UMMTO	ENCADREUR
M^{me} AIDER Nadia/AMEUR	MCA	UMMTO	CO-ENCADREUR

Session 2021/2022

REMERCIEMENTS

Ce mémoire de master a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique (LCAGC) et chimie minérale, de l'université de Tizi Ouzou UMMTO, sous la direction de M^{me} BEN LOUNES Ouarda, co-encadré par M^{me} AMEUR Nadia.

Je tiens à remercier M^{me} BEN LOUNES Ouarda pour le soutien, l'aide qu'elle m'a apporté, ses explications et formations sur les différents appareils et logiciels d'analyse ainsi que sur le montage catalytique et d'avoir toujours pris le temps de m'écouter et de me conseiller.

Je tiens à remercier M^{me} AMEUR Nadia pour sa patience et soutien dans la partie préparation des catalyseurs, ainsi que pour sa gentillesse, sa disponibilité et son aide précieuse.

Je remercie M^{me} KICHOU Noura MCA à l'UMMTO, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie M^r CHEKNOUN Salem MCB à l'UMMTO, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

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

Mes remerciements vont également à Mme BOUABDELLAH Saliha, Ingénieur de laboratoire de chimie minérale ainsi les ingénieurs des autres laboratoires de chimie (organique, minéral, électrochimie, cinétique, thermodynamique et pharmaceutique) pour leur disponibilité et leur aide précieuse.

Enfin, mes remerciements à toutes les personnes chères, ma famille et mes parents pour leur soutien.

Dédicaces

Je dédie ce travail

- *A mes parents.*
- *A mes sœurs et mon frère.*
- *A ceux qui m'ont encouragé et soutenu dans les moments les plus difficiles.*
- *A toute la famille ANNIBA.*

CELIA.

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Le dioxyde de carbone CO ₂	3
I.1.1. Les émissions de dioxyde de carbone.....	3
I.1.2. Réduction des émissions en CO ₂	5
I.2. Méthanation du CO ₂ et reformage à sec du méthane par le CO ₂	10
I.2.1. Méthanation du CO ₂	10
I.2.2. Reformage à sec du méthane par le CO ₂	13
I.2.3. Phénomènes de désactivation des catalyseurs	14
I.3. Les pérovskites	15
I.3.1. Formation.....	15
I.3.2. Types de pérovskite	16
I.3.3. Structure idéale des pérovskites	16
I.3.4. Méthodes de préparation des oxydes mixtes ABO ₃	17
I.3.5. Applications des pérovskites	19

CHAPITRE II: Synthèse et Caractérisation des Pérovskites

II.1. Synthèse des catalyseurs	21
II.1.1. Réactifs utilisés	21
II.1.2. Synthèse de la pérovskite BaNiO ₃	22
a. Synthèse par la méthode de co-précipitation.....	22
b. Synthèse par la méthode sol-gel	23
II.1.3. Imprégnation des pérovskites BaNiO ₃ par le Palladium	24
II.2 Caractérisation physicochimique des pérovskites	24
II.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	24
II.2.2. Analyse par DRX	27
II.2.4. Analyse morphologique par observation MEB	28
II.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) des catalyseurs après tests catalytiques	30
CONCLUSION.....	33

CHAPITRE III: REACTIVITE DES CATALYSEURS TYPE PEROVSKITES

III.1. Description du montage	35
III.2. Procédure du test catalytique	37
III.3. Formules de calcul	37
III.4. Reformage à sec du méthane	38
III.5. Méthanation catalytique du CO ₂ sur BaNiO ₃	41
III.5.1. Effet de la température de calcination du catalyseur	41
III.5.2. Effet de la température de réduction	42
III.5.3. Effet de la température	44
III.5.4. Influence de la teneur en palladium sur l'activité catalytique	46
III.5.6. Effet de la méthode de préparation des catalyseurs :	49
CONCLUSION.....	50
CONCLUSION GENERALE.....	35

Liste des figures

Figure I.1 : Evolution de la concentration en CO ₂ dans l'atmosphère (source : CMDGS sous l'égide de l'OMM, 2018)	4
Figure I.2 : Répartition des émissions anthropologiques de CO ₂ au niveau mondial (Européen Commission, Joint Research Center).....	4
Figure I.3 : Différents composés obtenus par hydrogénation catalytique du CO ₂	9
Figure I.4 : Variation du taux de conversion du CO ₂ en fonction de la température à différentes pressions à l'équilibre thermodynamique (H ₂ /CO ₂ =4).....	11
Figure I.5 : Variation de la sélectivité en méthane en fonction de la température à différentes pressions à l'équilibre thermodynamique (H ₂ /CO ₂ = 4).....	12
Figure I.6 : Schéma des mécanismes proposés pour la réaction de méthanation du CO ₂ .reproduit de la référence.....	12
Figure I.7 : différentes représentations de la structure cristalline idéale d'un oxyde pérovskite ABO ₃ (a): maille élémentaire cubique(b): structure 3D de l'oxyde ABO ₃	15
Figure I.8 : Les éléments chimiques qui peuvent occuper les sites A et B de la structure pérovskites ABO ₃	16
Figure II.1 : Etapes de la procédure de synthèse par coprécipitation.....	23
Figure II.2 : Etapes de la procédure du passage de l'état Gel à l'état solide.....	24
Figure II.3 : Spectre IRTF des pérovskites BaNiO ₃ /Cp, 0,5 Pd/ BaNiO ₃ /Cp et 1 Pd/ BaNiO ₃ /Cp.....	26
Figure II.4 : Spectre IRTF des pérovskites BaNiO ₃ /Sg, 0,5 Pd/ BaNiO ₃ /Sg et 1 Pd/ BaNiO ₃ /Sg.....	27
Figure II.5 : Diffractogramme de BaNiO ₃ /Sg calciné à 750°C pendant 7h.....	28
Figure II.6 : Diffractogrammes des pérovskites BaNiO ₃ /Sg, BaNiO ₃ /Cp et 1 Pd/ BaNiO ₃ /cpcalcinés à 750°C pendant 7h.....	29
Figure II.7 : Cliché MEB de la pérovskite BaNiO ₃ synthétisé par la méthode sol gel.....	30
Figure II.8 : Cliché MEB de la pérovskite BaNiO ₃ /Cp calciné à 900°C.....	30
Figure II.9 : Spectre IRTF des catalyseurs BaNiO ₃ /Cp avant et après test catalytique dans la réaction de methanation à 400°C.....	32
Figure II.10 : Spectre IRTF des catalyseurs BaNiO ₃ /Sg avant et après test catalytique dans la réaction de méthanation à 400°C.....	33

Figure II.11 : Spectre IRTF des catalyseurs 1Pd/BaNiO ₃ /Sg avant et après test catalytique dans la réaction de méthanation à 400°C.....	33
Figure III.1 : Montage du test catalytique.....	36
Figure III.2 : Exemple de chromatogramme.....	37
Figure III.3 : Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction de la température lors de la réaction de reformage à sec du méthane (P = 1 atm, CO ₂ / H ₂ = 1, débit=100 ml/min).....	39
Figure III.4 : Evolution du taux de conversion du méthane en fonction de la température lors de la réaction de reformage à sec du méthane (P = 1 atm, CO ₂ / H ₂ = 1, débit=100ml/min).....	40
Figure III.5 : Effet de la température de calcination de BaNiO ₃ /Cp sur le taux de conversion du dioxyde de carbone lors de la réaction de méthanation à différentes températures de réaction (P = 1 atm, H ₂ /CO ₂ = 4, débit=100 ml/min).....	41
Figure III.6 : Effet de la température de calcination de BaNiO ₃ /Sg sur le taux de conversion du dioxyde de carbone lors de la réaction de méthanation à différentes températures de réaction (P = 1 atm, H ₂ /CO ₂ = 4, débit=100 ml/min).....	42
Figure III.7 : Effet de la réduction du catalyseur BaNiO ₃ /Cp sur le taux de conversion du dioxyde de carbone lors de la réaction de méthanation à différentes températures de réaction (P = 1 atm, H ₂ /CO ₂ = 4, débit=100 ml/min).....	43
Figure III.8 : Effet de la température de réaction sur le taux de conversion du dioxyde de carbone et de la sélectivité en méthane sur BaNiO ₃ /Sg lors de la réaction de méthanation (P = 1 atm, H ₂ /CO ₂ = 4, débit=100 ml/min) ...	45
Figure III.9 : Effet de la température de réaction sur le taux de conversion du dioxyde de carbone et de sélectivité en méthane sur BaNiO ₃ /Cp lors de la réaction de méthanation (P = 1 atm, H ₂ /CO ₂ = 4, débit=100 ml/min).....	45
Figure III.10 : Effet de la teneur en palladium dans le BaNiO ₃ /Sg sur le taux de conversion du dioxyde de carbone lors de la réaction de méthanation à différentes températures de réaction (P = 1 atm, H ₂ /CO ₂ = 4, débit=100 ml/min)	47
Figure III.11 : Effet de la teneur en palladium dans le BaNiO ₃ /Sg sur les sélectivités en méthane lors de la réaction de méthanation à différentes températures de réaction (P = 1 atm, H ₂ /CO ₂ = 4, débit=100 ml/min).....	47

Figure III.12 : Effet de la teneur en palladium dans le BaNiO ₃ /Sg sur le taux de conversion du dioxyde de carbone lors de la réaction de méthanation à différentes températures de réaction (P = 1 atm, H ₂ /CO ₂ = 4, débit=100 ml/min).....	48
Figure III.13 : Effet de la teneur en palladium dans le BaNiO ₃ /Sg sur les sélectivités en méthane de réaction lors de la réaction de méthanation à différentes températures (P = 1atm, H ₂ /CO ₂ = 4, débit = 100ml/min).....	48
Figure III.14 : Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone sur BaNiO ₃ /Cp et BaNiO ₃ /Sg lors de la réaction de méthanation à différentes températures de réaction (P = 1atm, H ₂ /CO ₂ = 4, debit = 100 ml/min).....	49

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés typique des oxydes de pérovskite.....	20
Tableau I.2 : Les réactions catalysés par des oxydes mixte de structure pérovskite.....	20
Tableau II.1 : produits utilisés pour la préparation de BaNiO ₃ et Pd/BaNiO ₃	21
Tableau II.2 : Tableau récapitulatif des masses utilisées pour la synthèse des matériaux bimétalliques X% Pd/BaNiO ₃	24
Tableau II.3 : Tableau récapitulatif des abréviations des matériaux synthétisés.....	25
Tableau III.1 : Conditions opératoires du système chromatographique.....	36
Tableau III.2 : Produits analysées par TCD.....	37

Introduction générale

A l'heure actuelle où les enjeux écologiques sont devenus aussi importants que les enjeux économiques, deux réalités s'entrecroisent. D'une part les effets de la pollution générés par l'homme sont de plus en plus visible et d'autre part les réserves mondiales en pétrole s'amenuisent. La population mondiale et les besoins en énergie ont connu une énorme croissance depuis le début de la révolution industrielle, l'augmentation de la consommation d'énergies fossiles s'est accompagnée d'une augmentation des émissions de CO₂, gaz à effet de serre qui est le premier responsable de réchauffement climatique.

De nombreuses initiatives ont été lancées visant à la réduction de ces émissions de CO₂, elles peuvent être regroupées en deux catégories :

- La première concerne le captage et le stockage de CO₂ dans des réservoirs souterrains.
- La deuxième stratégie est le captage suivi de la valorisation du CO₂, en combustibles.

Divers concepts technologiques ont été développés en fonction des carburants visés, parmi ces procédés on note : la production de méthane par hydrogénation direct de CO₂ et la production des gaz de synthèse par le reformage qui sont des réactions catalytiques.

L'utilisation des oxydes mixtes de structures pérovskites permet d'une part de réduire les coûts de production des catalyseurs généralement élevés ce qui est dû à l'utilisation des métaux précieux comme Ru, Rh, Ni, Ir et Pd, mais d'autre part de pallier un éventuel épuisement des métaux précieux.

L'objectif principal du présent travail consiste à développer des catalyseurs performants pour la réaction de méthanation et de reformage à sec du méthane.

Le manuscrit est organisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique partagée en trois parties (le CO₂, la réaction de méthanation et de reformage à sec du méthane et les pérovskites).
- Le deuxième chapitre comporte la description des méthodes de préparation et les résultats de caractérisation des catalyseurs utilisés dans le cadre de ce travail.

- Le troisième chapitre est consacré à l'examen de l'efficacité des différents matériaux dans les réactions : du reformage à sec du méthane et celle de la méthanation du CO₂.

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

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Le dioxyde de carbone CO₂

I.1.1. Les émissions de dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est le principal gaz à effet de serre, émis par des sources naturelles. La respiration, les incendies de forêts, l'activité volcanique, la fermentation ou la décomposition organique, constituent les diverses activités naturelles qui libèrent du CO₂ dans l'atmosphère, mais ces émissions peuvent être piégées ou transformées sous différentes formes. En effet les végétaux chlorophylliens et certaines bactéries sont capables de capter le CO₂ et de le transformer en matière organique [1], comme par exemple les plantes utilisées pour la production d'éthanol absorbant.

A ces émissions naturelles majoritaires, s'ajoutent les émissions issues de l'activité humaine : secteur agricole et industriel (production des déchets mais surtout combustion d'hydrocarbures).

Le CO₂ représente en volume 73,2 % des émissions mondiales et sa concentration dans l'atmosphère suit une courbe croissante (Figure I.1), devant le méthane 17% ; le protoxyde d'azote 8,8 % et les gaz fluorés 1% selon les données publiées par le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat GIEC en 2014.

Les principaux pays producteurs de CO₂ qui représentent deux tiers des émissions actuelles sont : la Chine, les Etats-Unis, l'Inde, la Russie et l'Union européenne. Selon les données du GIEC publié en 2014 les émissions de CO₂ d'origine anthropique sont de l'ordre 36 Gt en 2013 contre 20 Gt en 1970 et elles proviennent principalement de l'exploitation des ressources fossiles 35% de l'industrie manufacturières 25% et du transport 17% (Figure I.2), cette répartition exclut les émissions de CO₂ liées à l'agriculture et aux modifications des sols d'origine humaine (déforestation, exploitation forestière et feux de forêts, qui représentent 10 à 20% des émissions annuelles).

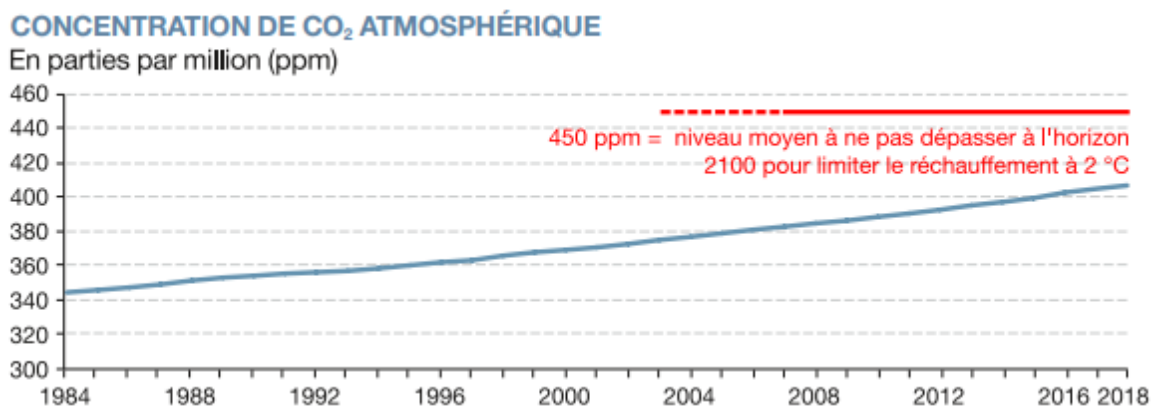


Figure I.1 : Evolution de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère (source : CMDGS sous l'égide de l'OMM, 2018)

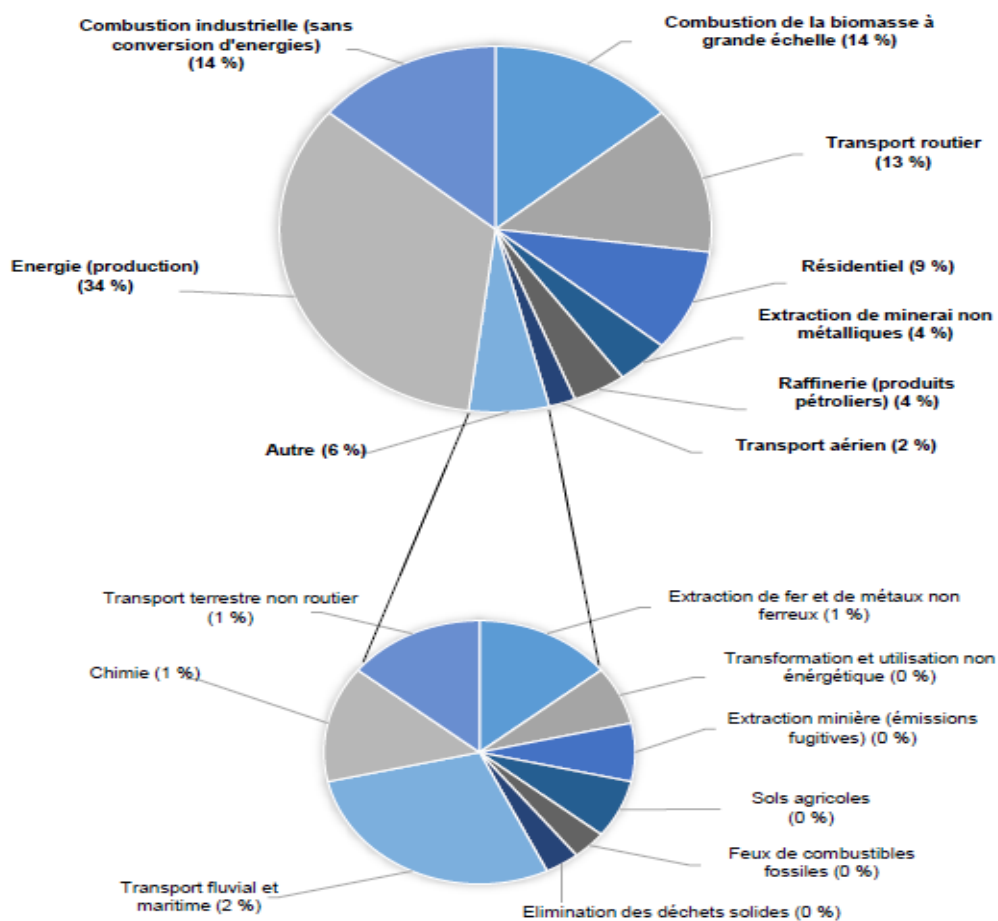


Figure I.2 : Répartition des émissions anthropologiques de CO₂ au niveau mondial (Européen Commission, Joint Research Center)

I.1.2. Réduction des émissions en CO₂

I.1.2.1. Les grands accords pour réduction des émissions de CO₂

Des accords internationaux ont été tenus afin de réduire les émissions de CO₂ ‘‘gaz à effet de serre’’ qui est une cause majeure du dérèglement climatique.

Le premier accord important, est le protocole de Kyôto signé par 83 pays en 1997 et entré en vigueur en 2005, qui a pour objectif de réduire 5% des émissions de gaz à effet de serre pendant la première période d’engagement entre 2008-2012 [2]. La deuxième période d’engagement c’était entre 2013-2020 avait pour but de réduire 18% des émissions de gaz à effet de serre par rapport à celui de 1990 mais il n’a pas été entré en vigueur car au premier mai 2018, seule 112 pays/144 parties (soit les trois quarts de l’ensemble des parties l’avaient ratifié [3].

Après l’échec du protocole de Kyôto, le dernier accord majeur sur le climat est l’accord de Paris signé par 194 pays en 2016 lors de la COP21 « conférence des parties », qui consiste à limiter le réchauffement climatique de 2°C et de désinvestir les énergies fossiles afin d’atteindre « zéro émission nette » [3,4]. Un sommet international de mobilisation contre le réchauffement climatique « One Planet Summit », s’est déroulé en décembre 2017 en France, lors duquel, 12 engagements ont été pris afin de faire entrer l’accord de Paris dans l’économie réelle [5].

I.1.2.2. Les solutions pour réduire les émissions de CO₂

La réduction des émissions de gaz à effet de serre peut être atteinte :

- En réarrangeant au sein d’un secteur des techniques existantes, pour faire jouer un rôle plus important en étant moins polluantes, en réduisant leurs émissions voire la stratégie de la décarbonisation, qui se concentre sur le retrait du CO₂ de l’atmosphère à l’aide des technologies, tel que la capture et le stockage [3] et enfin en orientant la demande finale vers des produits dont la production est moins polluante [6].
- Reboisement ou bien la plantation d’arbres pour augmenter la capture du CO₂ des forêts, la restauration ou la gestion des sols afin d’accroître leur capacité de stockage.

- Solutions technologiques, parmi ces technologies on cite celle du « direct air capture » “DAC” qui consiste en le retrait du CO₂ dans l’air ambiant et de le stocker ou de l’utiliser dans d’autres secteurs. Il y’a aussi la réaction des minéraux naturels pouvant réagir avec le CO₂ pour former de nouveaux minéraux. Une autre méthode qui consiste en l’ajout de matériaux alcalins dans l’océan afin d’optimiser la rétention du CO₂.

De ce fait on peut distinguer deux types de solutions comportant deux méthodes l’une est basée sur la consommation et l’autre sur la production. La première stratégie est l’utilisation des énergies décarbonnées telles que l’éolien le solaire photovoltaïque ou l’hydrolyse, la deuxième est le captage le stockage du CO₂ ou recyclage en l’utilisant en tant que matière première [2].

a. Capture du CO₂

Le dioxyde de carbone peut être issu de la combustion d’énergie fossiles ou de procédés de production (chimie de l’ammoniac production de clinker...), dont les fumées sont captées en sortie d’usines avant d’être traitées pour en extraire le CO₂.

Les trois types de procédés de capture sont les suivants :

La capture avant la combustion ‘précombustion’ [7].

La capture après une combustion classique à l’air : postcombustion [8].

La capture après une combustion à l’oxygène : oxycombustion [2,9].

Une fois le CO₂ est capté il peut être transporté puis stocké comme il peut être réutilisé.

b. Stockage de CO₂

Le principe de base du stockage de CO₂ est de le conserver au meilleur coût et faible impact environnemental, sachant que le CO₂ est un gaz acide toxique pour l’homme au-delà de 5 à 7% [10].

- Le CO₂ peut être stocké dans des formations géologiques profondes comme des réservoirs de gaz et des champs pétroliers épuisés transportés par des pipelines.
- Les aquifères souterrains peuvent aussi être utilisés pour stocker le CO₂ mais ils contiennent des eaux salines qui ne conviennent pas à l’approvisionnement en

eau potable, ils doivent avoir une roche de recouvrement à faible perméabilité pour empêcher les fuites de CO₂.

- Le charbon inexploitable est un autre moyen de stockage.
- Le dernier moyen est le stockage en mer, en effet l'océan est déjà le principal puits de CO₂ anthropique l'idée est d'accélérer ce puits naturel de CO₂ en injectant directement le CO₂ à des profondeurs supérieures à 1000 mètre. [10,11] le CO₂ serait dissous dans des eaux environnantes et dispersé par les courants profonds.

L'inconvénient de cette technique est que le stockage de CO₂ dans les profondeurs océaniques n'est pas aussi permanent que des réservoirs géologiques souterraines, les modèles de circulation générale océanique montrent qu'après 500 ans 50% de CO₂ injecté est revenu dans l'atmosphère [12], il provoque ainsi l'acidification de l'eau de mer [13].

I.1.2.3. Utilisation de CO₂

Un flux de CO₂ de haute pureté a une certaine valeur économique. Actuellement le CO₂ est utilisé dans l'industrie alimentaire et dans l'industrie chimique comme matière première ainsi que dans l'industrie pétrolière pour améliorer la production de pétrole brut [10].

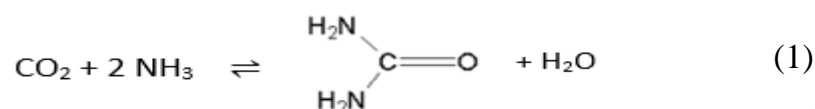
I.1.2.3.1. Utilisation de CO₂ sans transformation

- Utilisé sous ses différentes formes en tant que solvant, réfrigérant, extracteurs (extraction de la caféine par exemple).
- Traitement des eaux : l'injection de CO₂ permet de maîtriser le pH.
- Il est également utilisé dans les systèmes d'extinction d'incendie ou est injecté dans les matériaux afin de réduire leur inflammabilité [12].
- Utiliser dans la production alimentaire pour carbonater les boissons gazeuses et aussi pour réduire la croissance microbienne dans les aliments et limiter leur oxydation [12].
- En pétrochimie, il intervient dans la récupération des hydrocarbures (RAH).

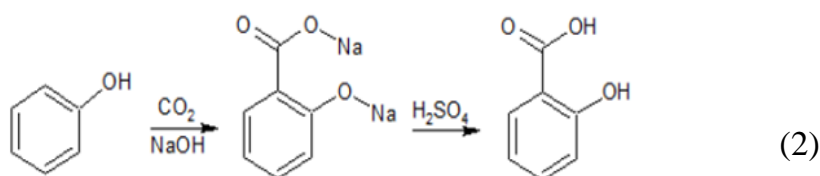
I.1.2.3.2. Utilisation de CO₂ avec transformation

a. Synthèse organique

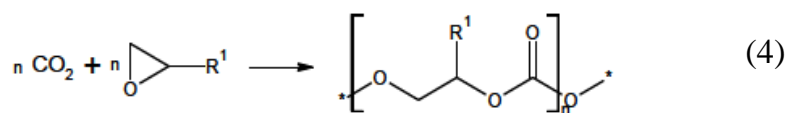
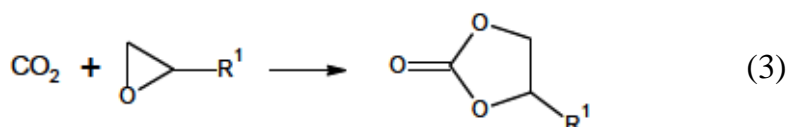
Synthèse de l'Urée (Éq. 1) : utilisée souvent comme engrais azoté produit à partir du CO₂ et de l'ammoniac.



Synthèse de l'acide salicylique (Éq. 2) : est utilisé dans l'industrie pharmaceutique pour la production de l'aspirine à partir de l'acide salicylique [14], dans les conservateurs alimentaires et aussi dans les produits cosmétiques. La quantité de CO₂ utilisée pour la production de l'acide salicylique en 2010 est estimée à 30 mille tonnes [15,16].



Synthèse de polycarbonates (Éq. 3) et (Éq. 4) : De nombreux efforts sont entrepris récemment pour substituer le phosgène utilisé dans la synthèse industrielle actuelle des polycarbonates par du CO₂.



b. Hydrogénation du CO₂

L'hydrogénation catalytique du CO₂ consiste à l'addition d'une molécule d'hydrogène à une molécule de CO₂ en formant de l'eau comme sous-produit. Ce type de réaction permet en principe d'accéder à une large variété de composés (Figure I 3) (l'éthanol et l'acide formique sont en phase de recherche) [17]

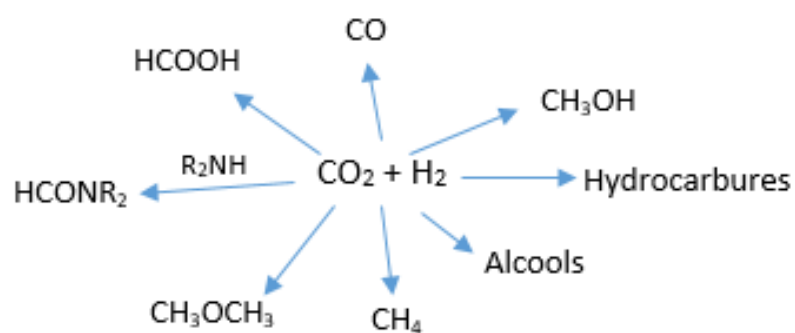


Figure I.3 : Différents composés obtenus par hydrogénation catalytique du CO_2 .

I.2. Méthanation du CO₂ et reformage à sec du méthane par le CO₂

I.2.1. Méthanation du CO₂

I.2.1.1. Historique

Découvertes en 1902 par les chimistes Sabatier et Senderens, cette réaction consiste à produire le méthane en hydrogénant le CO₂ ou le CO (Éq. 5) et (Éq. 6)



La méthanation du monoxyde de carbone est déjà utilisée il y a plus de 50 ans elle sert à éliminer le CO du syngaz lors de la synthèse d'ammoniac [18], elle a été étudiée dans les années 1980 [19], cependant peu de procédés sont passés au niveau commercial en raison des efforts importants requis pour purifier ces gaz [18]. Actuellement cette réaction a connu un regain d'intérêt avec la préoccupation croissante de limiter les émissions de CO₂.

La réaction est effectuée à la pression atmosphérique et dans une plage de température comprise entre 200 et 600 °C.

I.2.1.2. Projets actuels de méthanation

- Projet « Audie-gaz » réalisé à Wertle- Allemagne : 3 électrolyseurs d'une puissance totale 6 MW sont utilisés pour produire de l'hydrogène à partir de l'énergie éolienne, l'hydrogène est ensuite combiné au CO₂ pour produire le méthane [20].
- Projet « HELMETH » (Integrated High Temperature Electrolysis and methanation for effective power to gaz conversion) est un projet européen du FCH-JU fuel cells and hydrogen joint undertaking) qui a démarré en avril 2014 : La chaleur dégagée de la réaction exothermique de méthanation est utilisée pour alimenter l'énergie nécessaire à l'électrolyse [21].
- Le projet « Jupiter 1000 » est le premier projet de « power to gaz » les objectifs sont de transformer le surplus d'électricité d'origine renouvelable par électrolyse en hydrogène, l'hydrogène produit est combiné avec le CO₂ pour transformer en CH₄ par la réaction de méthanation à haute pression, ce projet vise à valoriser

150.000 tonnes de CO₂ en 2030 [22], il est lancé en 2016 est géré par GGTGAZ le principal opérateur français de réseaux de transport de gaz naturel.

I.2.1.3. Etude thermodynamique de la réaction de méthanation

Cette réaction nécessite un apport énergétique important pour activer la molécule de CO₂ qui est stable d'où la nécessité de trouver un catalyseur convenable.

D'après les études réalisées sur cette réaction on constate que thermodynamiquement la conversion du CO₂ et la sélectivité en méthane sont importantes à des basses températures, l'obtention d'une conversion supérieure à 95% à pression atmosphérique nécessite des températures inférieures ou égales à 430°C. De 5 à 20 bars la conversion de CO₂ entraîne seulement un gain de 1,5%.

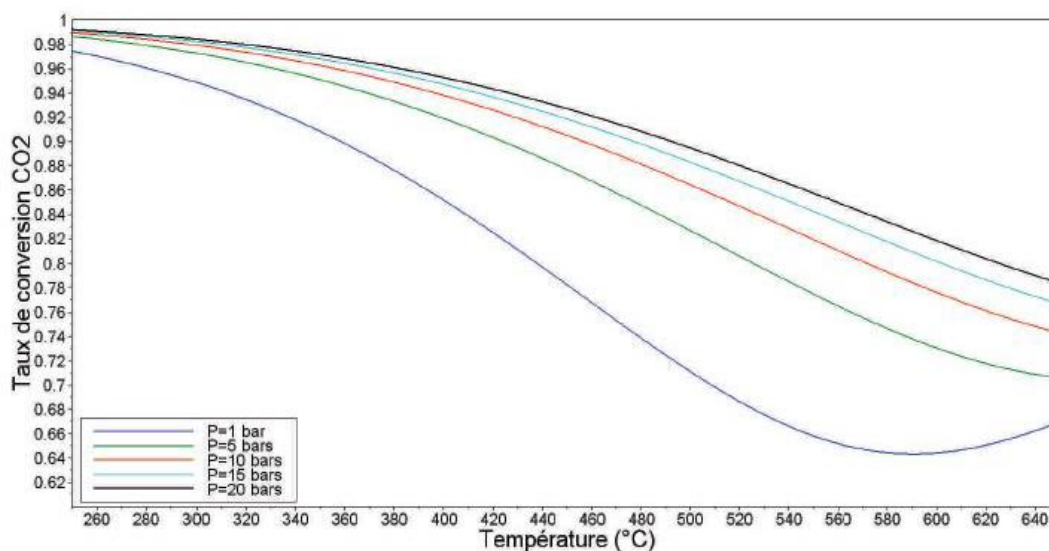


Figure I.4 : Variation du taux de conversion du CO₂ en fonction de la température à différentes pressions à l'équilibre thermodynamique (H₂/CO₂ = 4). [34]

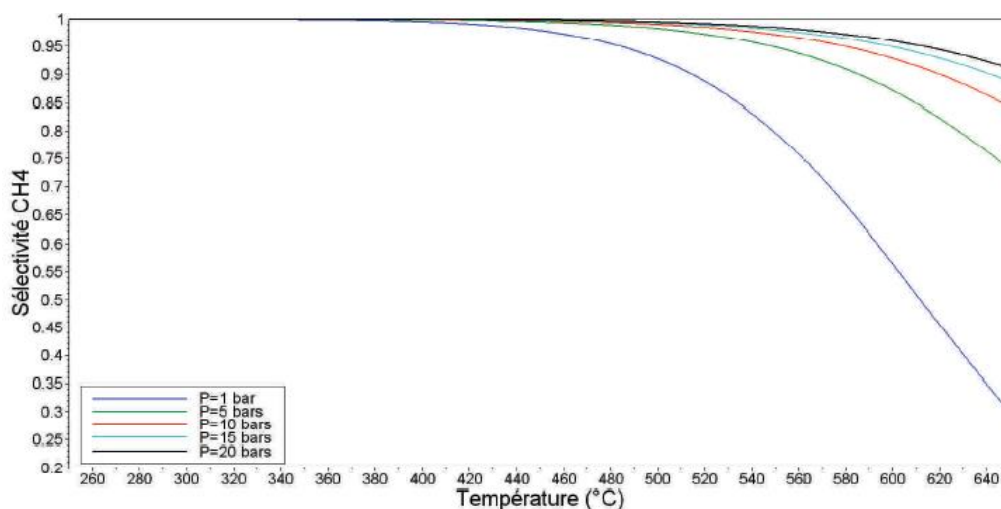


Figure I.5 : Variation de la sélectivité en méthane en fonction de la température à différentes pressions à l'équilibre thermodynamique ($H_2/CO_2 = 4$). [34]

I.2.1.4. Mécanismes de la réaction de méthanation

Le mécanisme catalytique de la réaction de méthanation dépend des catalyseurs utilisés et des conditions de la réaction (température pression ...)

Deux types de mécanismes ont été proposés : le premier mécanisme est le passage par l'intermédiaire CO_{ads} et l'autre par CO_2_{ads} [23].

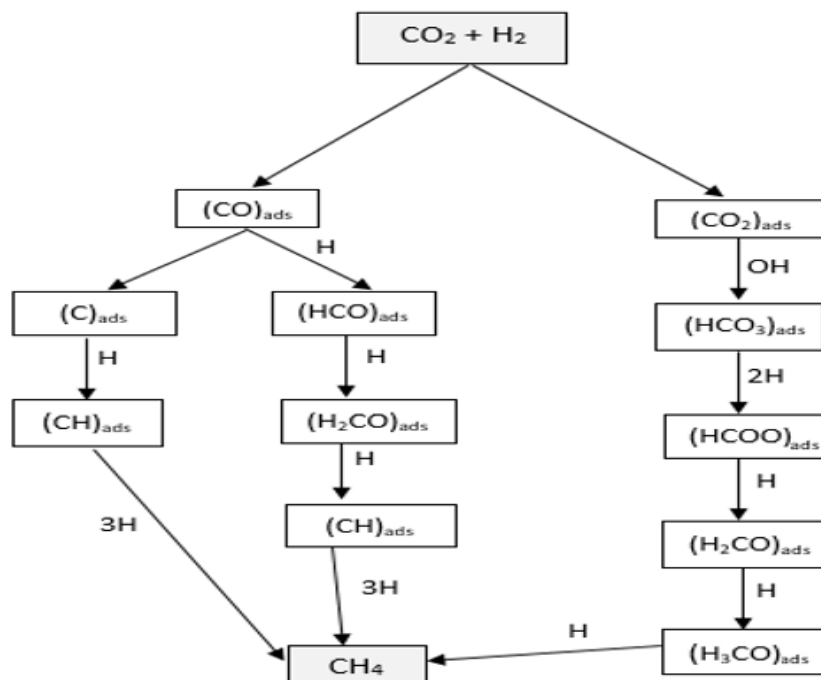


Figure I.6 : Schéma des mécanismes proposés pour la réaction de méthanation du CO_2

[23]

I.2.1.5. Les catalyseurs utilisés dans la méthanation du CO₂

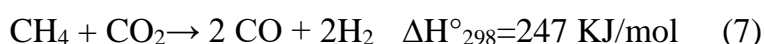
La réaction de méthanation nécessite un catalyseur adaptable à la réaction qui répond aux contraintes industrielles en termes d'activité, de sélectivité, de mise en forme et de résistance à la désactivation [24,25].

Au cours des dernières décennies, la méthanation du CO₂ a été largement étudiée avec de nombreux catalyseurs à base de différents métaux (Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt) [26-27] et de supports (TiO₂, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃, MgAl₂O₄, MgO, ZrO₂, CeO₂, C, MSN, MCM-41, SBA-15, HY, USY) [28-29]. Les métaux du groupe VIII B, tels que le Rh, Ru, Ni, Co se sont avérés très actifs. Les métaux nobles présentent une activité et une stabilité élevées à basse température. Ils sont plus résistants à la désactivation du catalyseur que les autres métaux utilisés. Cependant, leur utilisation industrielle est réduite en raison de leur prix élevé et de leur faible disponibilité.

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

I.2.2. Reformage à sec du méthane par le CO₂

L'intérêt de ce procédé est d'utiliser des gaz (CH₄ et CO₂) à effet de serre pour produire des molécules utiles (CO et H₂) pour les industries chimiques.



La réaction (7) est fortement endothermique et c'est pour cette raison que ce procédé est peu utilisé à l'échelle industrielle, d'autre part ce procédé produit des quantités d'hydrogène et de monoxyde de carbone assez proches qui peuvent être utilisés comme réactifs pour d'autres applications telles que la synthèse du méthanol ou des hydrocarbures par la réaction de Fischer-Tropsch. Le catalyseur le plus actif est le Ru suivi de Rh, Ni, Ir et Pd [30].

La réaction de reformage au CO₂ est favorisée à des températures supérieures à 973°K au-dessus de cette température on peut atteindre une conversion totale de CH₄ et CO₂ si l'on utilise un catalyseur suffisamment actif, néanmoins à ces températures la

réaction de craquage du CH_4 est aussi favorisée ce qui produit du carbone solide susceptible de couvrir les sites actifs et de désactiver le catalyseur.

I.2.3. Phénomènes de désactivation des catalyseurs

Le problème majeur des catalyseurs utilisés dans les réactions de méthanation et de reformage à sec du méthane est leur désactivation, qui est due au frittage des particules et à la formation de dépôt de carbone couvrant les sites actifs ou bloquant les pores à la surface du catalyseur conduisant à une baisse d'activité.

I.2.3.1. Dépôt de carbone

On a trois types de carbone qui peuvent se déposer à la surface du catalyseur [31,32].

Carbone- β formés à des températures inférieures à 350°C .

Carbone graphite C_γ favorisé à des hautes températures supérieures à 650°C .

Un autre type de filaments de carbone formés à des températures intermédiaires 350 - 650°C .

I.2.3.2. Frittage

Le frittage correspond à une migration et agglomération des particules métalliques réduisant le nombre de sites actifs et provoquant la formation de cristaux de tailles plus élevés, ce qui conduit à une perte d'activité catalytique [31]. Ce phénomène produit à des hautes températures supérieures à 500°C selon la structure de catalyseur [33,34].

I.3. Les pérovskites

I.3.1. Formation

Le terme pérovskite fait référence à l'origine au minéral de titanate de calcium de formule chimique CaTiO_3 . Cette espèce minérale a été découverte en Russie par l'allemand G. Rose en 1839 qui l'a nommée d'après le minéralogiste L. A. Perovski. Son nom a ensuite été étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale AMO_3 [35].

La structure pérovskite de formule générale AMX_3 où A et M sont des cations et X un anion. La structure pérovskite, représentée sur la Figure (I.5), est un réseau tridimensionnel (3D) d'octaèdres MX_6 liés entre eux par leurs sommets et formant des cavités cuboctaédriques qui sont occupées par le cation A. Suivant la nature de l'anion X, on distingue plusieurs sortes de pérovskites : oxydes ($\text{X} = \text{O}^{2-}$), chalcogènes ($\text{X} = \text{S}^{2-}$, Se^{2-} , Te^{2-}) et halogénées ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-). De plus, si le cation A est un cation organique, les pérovskites sont qualifiées d'hybrides (organiques-inorganiques). Plusieurs conditions sont nécessaires pour que les composés pérovskites AMX_3 avec une structure 3D se forment en tenant compte de l'équilibre des charges entre les anions et les cations ($\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ et $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$).

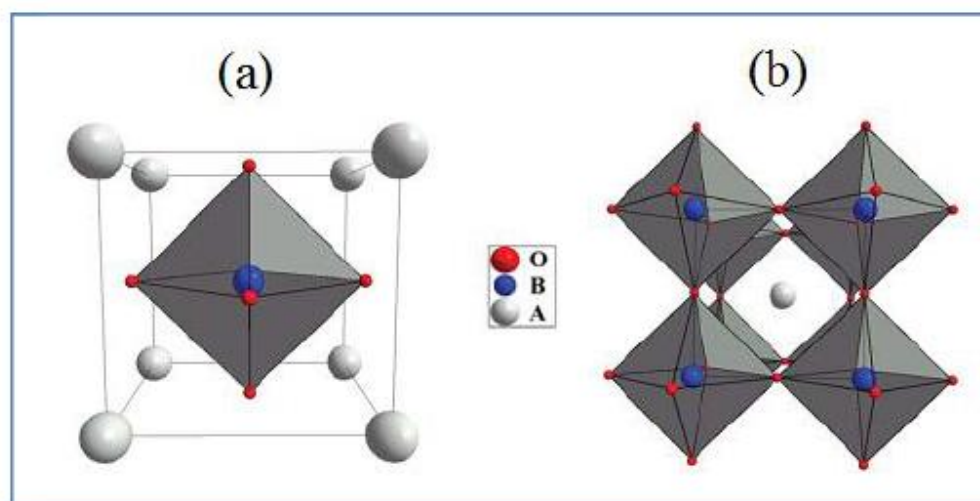


Figure I.7 : Différentes représentations de la structure cristalline idéale d'un oxyde pérovskite ABO_3 (a) : maille élémentaire cubique (b) : structure 3D de l'oxyde ABO_3 .

I.3.4. Méthodes de préparation des oxydes mixtes ABO₃

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électro catalytiques des oxydes mixtes (spinnelle, pérovskite, pyrochlore,...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse.

I.3.4.1. Synthèse par réaction à l'état solide (céramique)

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [37] :

- Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie
- homogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.

I.3.4.2. Synthèse par voie humide (par voie liquide)

a. Synthèse Sol-gel citrate

Les précurseurs nitrates de chaque métal (La, Fe, Mn) sont préalablement dissous dans un minimum d'eau. Ces solutions sont ensuite mélangées avec l'acide citrique. Après homogénéisation du mélange sous agitation, la solution finale est mise à l'évaporateur rotatif dans un bain dont la température est comprise entre 50°C et 70°C et à une vitesse de 30 tr/min. Le gel obtenu après évaporation sous vide du solvant est séché à l'étuve pendant plusieurs heures à une température supérieure à 60°C. Avant d'être calcinée, les nitrates présents dans la poudre obtenue sont décomposés dans un

four à moufle (température inférieure à 250°C), cette réaction étant très exothermique. La poudre est ensuite calcinée sous air au cours d'une montée de température jusqu'à 600°C et 700°C pour les pérovskites.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [38] :

- Il permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de HNO₃.
- Il permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- Il permet la formation de cristallites beaucoup plus petites du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse.

b. Synthèse par co-précipitation

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel....), la co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [25].

Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stœchiométrie déterminée et exemptes d'impuretés, deux étapes sont nécessaires. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu. La deuxième étape est, quant à elle, est constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la co-précipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la co-précipitation d'un solide. Ces étapes sont :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- La naissance de germes par condensation.
- La croissance de germes par condensation également.

- Le vieillissement des particules.

La maîtrise de la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres : pH, concentration et température.

I.3.5. Applications des pérovskites

Les matériaux à structure pérovskites attirent une attention particulière des chercheurs et ont des possibilités d'utilisation quasi-universelles en raison de leurs divers propriétés physico-chimiques (conduction mixte électronique et ionique, magnétique, optique, catalytique etc...) liées à leur composition cationique leur non stœchiométrie et à leur arrangement structural, c'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons.

Ces matériaux, dont les propriétés peuvent être modifiées à volonté, trouvent de nombreuses applications dans le domaine de la chimie et de l'industrie comme électrolytes solides, catalyseurs, capteurs, matériaux pour l'électronique moderne tels que les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide (train à sustentation magnétique) [39,40].

Ainsi des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants les cellules photovoltaïques afin de convertir l'énergie solaire en énergie chimique (production de l'hydrogène à partir des cellules solaires en pérovskite) et dans les piles à combustible [36]. Les pérovskites sont aussi utilisées comme Emetteurs de lumière pour une consommation d'énergie réduite et détecteurs de fuites dans les turbines à gaz.

Dans le domaine de catalyse ces matériaux ont été utilisés comme catalyseurs dans de nombreuses réactions :

- Application au traitement d'effluents provenant d'ateliers de production d'acide nitrique [41].
- Oxydation de composés organique volatiles [42].
- Méthanation et reformage.
- Application à l'élimination catalytique simultanée des suies et des oxydes d'azote issus des moteurs diesel.

Tableau I.1 : Propriétés typique des oxydes de pérovskite [38]

Propriété typique	Composés
Propriété ferromagnétique	BaTiO ₃ , PdTiO ₃
Piézo-électricité	Pb(Zr,Ti)O ₃ , (Bi,Na)TiO ₃
Conductivité électrique	SrFeO ₃ , LaNiO ₃ , LaCoO ₃ , LaCrO ₃
Supraconductivité	La _{0.9} Sr _{0.1} CuO ₃
Conductivité ionique	CaTiO ₃ , BaZrO ₃ , BaCeO ₃ , SrZrO ₃ , La(Sr) Ga(Mg) O ₃
Propriété magnétique	LaMnO ₃ , LaFeO ₃
Propriété catalytique	LaCoO ₃ , LaMnO ₃ , BaCuO ₃
Electrode	La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃ , La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃

Tableau I.2 : Les réactions catalysés par des oxydes mixte de structure pérovskite [38]

Réaction catalytique		Exemples
Oxydation	CO, hydrocarbures légers, méthanol, Combustion catalytique	LaCoO ₃ , LaMnO ₃
De NO_x	Réduction sélective Décomposition de NO Absorption de NO	LaAlO ₃ , SrTiO ₃ BaMnO ₃ , SrFeO ₃ LaAlO ₃ , BaCeO ₃ , BaFeO ₃
Hydrogénation	Hydrogénation de C ₂ H ₄	LaCoO ₃
Couplage CH₄	Couplage oxydante de CH ₄	BaTiO ₃ , Ba _{0.5} Sr _{0.5} Fe _{0.2} Co _{0.8} O ₃
Electrode d'oxygène	Réduction de l'oxygène (solution alcaline) Génération d'oxygène (solution alcaline) Cathode pour pile à combustible à oxyde solide Capteur d'oxygène	LaCoO ₃ , LaMnO ₃ LaCoO ₃ , LaFeO ₃ LaCoO ₃ , LaMnO ₃ LaCoO ₃ , LaMnO ₃
Capteur de gaz	Capteur d'oxygène, Capteur d'humidité, Capteur d'alcool	SrTiO ₃ , BaSnO ₃ LaCr(Ti)O ₃ , GdCoO ₃

CHAPITRE II

Synthèse et Caractérisation des Pérovskites

Nous exposerons dans la première partie de ce chapitre, un catalogue de tous les produits utilisés pour la synthèse de nos solides et nous détaillerons les techniques expérimentales de préparation des pérovskites de type BaNiO_3 et l'étude de l'imprégnation des pérovskites BaNiO_3 par le Palladium. Nous avons développé deux méthodes de préparations : la méthode de sol-gel et la méthode de co-précipitation. Dans la seconde partie, nous présentons les techniques physico-chimiques expérimentales employées pour la caractérisation de nos solides telles que : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IRTF) ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.1. Synthèse des catalyseurs

II.1.1. Réactifs utilisés

Les produits utilisés pour la synthèse des pérovskites sont regroupés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 produits utilisés pour la préparation de BaNiO_3 et Pd/BaNiO_3

Nom	Formule chimique	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Nitrates de nickel hexahydraté	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	290,81	97
Nitrates de baryum	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Merck	261,34	99
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich	40	99
Acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Merck	210,14	98
Chlorure de palladium	PdCl_2	Sigma-Aldrich	177,33	60

II.1.2. Synthèse de la pérovskite BaNiO₃

Etant donné que les propriétés physico-chimiques et les comportements catalytiques du catalyseur varient selon les méthodes de préparation utilisées, plusieurs méthodes ont été employées dans la littérature pour préparer des catalyseurs (déposition-précipitation, imprégnation...) [43,44].

a. Synthèse par la méthode de co-précipitation

La méthode co-précipitation permet d'obtenir des composés homogènes, les précurseurs généralement utilisés sont des hydroxydes, des carbonates ou des nitrates. La pérovskite BaNiO₃ a été préparée suivant le protocole expérimental décrit dans la littérature [45] ; en mélangeant trois solutions (a, b, c). Quelques étapes de la synthèse sont représentées sur la figure II.1.

Solution (a) : une masse de 10,82 g de nitrate de baryum Ba(NO₃)₂ est dissoute dans 150 ml d'eau.

Solution (b) : une masse de 12,28 g de nitrate de nickel est dissoute dans 100 ml d'eau distillée.

Solution (c) : une masse de 8 g de NaOH est dissoute dans 100 ml d'eau distillée.

Les trois solutions sont additionnées à la température ambiante, la solution obtenue et laissée sous agitation magnétique pendant 24h. Le précipité formé est filtré et le solide obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les nitrates de sodium. Le produit ainsi obtenu est porté à l'étuve à une température de 90°C pendant une nuit. Après broyage, la poudre résultante est calcinée à 750°C durant 7h avec une vitesse de chauffe de 1°C /min, le rendement de la synthèse (%R) égal à 65.75%



Figure II.1 : Etapes de synthèse de BaNiO₃ par co-précipitation.

b. Synthèse par la méthode sol-gel

La méthode citrate de synthèse de pérovskite BaNiO_3 [46] consiste à l'utilisation de l'acide citrique comme agent de complexation, il forme un complexe soluble, très stable. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres fines de grandes homogénéités.

Le mode de synthèse consiste à préparer deux solutions (a et b).

Solution (a) : 10,82 g de nitrate de baryum dissoute dans 150 ml d'eau distillée.

Solution (b) : 12,82 g de nitrate de nickel dissoute dans 100 ml.

Les deux solutions sont additionnées sous agitation suivit de l'introduction de 26,16 g d'acide citrique préalablement dissous dans 100 ml d'eau distillée. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique à 80 °C jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (gel) après deux heures de temps. Quelques étapes de synthèse de BaNiO_3 par sol-gel sont représentées sur la figure II.2. Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est placé dans l'étuve pendant une nuit à une température de 90°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé puis calciné à 750 °C pendant 7h avec une vitesse de chauffe de 1°C /min, le rendement de la synthèse égal à 68.625%

$$\%R = \frac{\text{masse récupérée}}{\text{masse attendue}} \times 100$$



Figure II.2 : Etapes de synthèse de BaNiO_3 par sol-gel

II.1.3. Imprégnation des pérovskites BaNiO₃ par le Palladium

La méthode que nous avons utilisée pour la préparation des catalyseurs dopés au Palladium est l'imprégnation à sec. C'est une méthode fréquemment utilisée et largement citée dans la bibliographie [47,48]. Elle est simple et peu onéreuse.

Cette synthèse consiste à préparer deux pâtes en ajoutant un volume minimum d'eau au support (BaNiO₃) et au précurseur de palladium (PdCl₂). En mélangeant les deux pâtes et les laissant pendant 2 h à température ambiante, puis séchées à 100°C pendant 24 h et calcinées à 550°C (1°C/min) pendant 5h.

Le tableau II.2 résume les masses utilisées pour la synthèse des matériaux bimétalliques X% Pd/ BaNiO₃, et leurs abréviations sont données dans le tableau

Tableau II.2 : Tableau récapitulatif des masses utilisées pour la synthèse des matériaux bimétalliques X% Pd/ BaNiO₃

X% Pd/BaNiO ₃		Masse de PdCl ₂ (g)	Masse BaNiO ₃ (g)
Co-précipitation	0,5%	0,010	1,49
	1%	0,022	1,48
Sol-gel	0,5%	0,036	4,96
	1%	0,072	4,93

Tableau II.3 : Tableau récapitulatif des abréviations des matériaux synthétisés

Catalyseur	Méthode de préparation	Notation
BaNiO ₃	co-précipitation	BaNiO ₃ /Cp
0,5% Pd/BaNiO ₃	co-précipitation	0,5 Pd/ BaNiO ₃ /Cp
1% Pd/ BaNiO ₃	co-précipitation	1 Pd/ BaNiO ₃ /Cp
BaNiO ₃	sol-gel	BaNiO ₃ /Sg
0,5% Pd/ BaNiO ₃	sol-gel	0,5 Pd/ BaNiO ₃ /Sg
1% Pd/ BaNiO ₃	sol-gel	1 Pd/ BaNiO ₃ /Sg

II.2 Caractérisation physicochimique des pérovskites

II.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectrophotométrie infrarouge est une technique d'analyse qui consiste à soumettre un échantillon à un rayonnement infrarouge. L'absorption de ces

rayonnements par les molécules engendre une modification de leurs énergies de vibration. Ainsi, suivant les types de liaisons et de fonctions chimiques présentes dans le milieu, un spectre infrarouge caractéristique de l'échantillon analysé est obtenu.

Les spectres IRTF de BaNiO₃/Cp, 0,5 Pd/ BaNiO₃/Cp et 1 Pd/ BaNiO₃/Cp synthétisé par voie de co-précipitation sont représentés sur la figure II.3. Les spectres présentent différentes bandes dans la région spectrale située entre 300 et 1500 cm⁻¹. La bande à 3450cm⁻¹ est attribuée au mode de vibration d'élongation du groupe hydroxyle O-H des molécules d'eau d'hydratation présentes dans l'échantillon [49,50]. Les bandes enregistrées à 1427 cm⁻¹, 1062 cm⁻¹ et 855 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongations du groupe (CO₃)²⁻, indiquant l'existence de carbonate de baryum [51]. De plus, les bandes d'absorption enregistrées à 490 cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹ sont attribuées à des vibrations d'élongation spécifiques de la liaison Ni–O du groupement octaédrique NiO₆ [52,53].

Les spectres IRTF des systèmes pérovskites BaNiO₃/Sg, 0,5 Pd/ BaNiO₃/Sg et 1 Pd/ BaNiO₃/Sg synthétisés par voie sol-gel et ensuite dopé au palladium sont représentés sur la figure II.4. L'allure des spectres des composés obtenus par sol-gel est identique à celles obtenues pour les matériaux préparés par co-précipitation et par conséquent l'attribution des bandes de vibration se fait de la même manière.

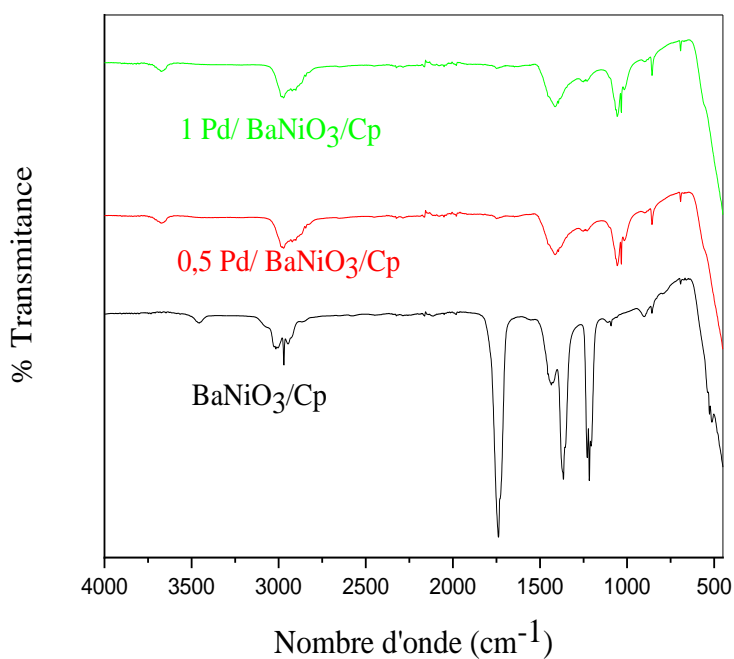


Figure II.3 : Spectre IRTF des pérovskites BaNiO₃/Cp, 0,5 Pd/ BaNiO₃/Cp et 1 Pd/ BaNiO₃/Cp

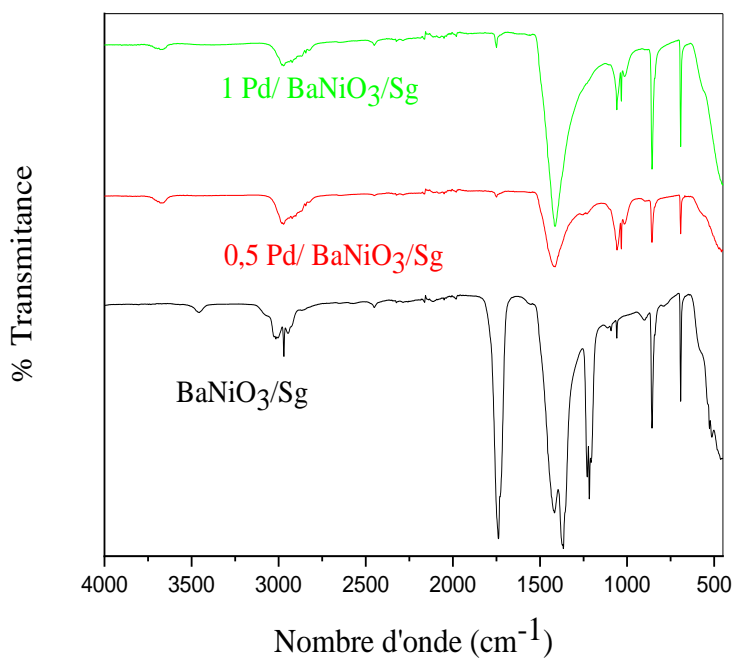


Figure II.4 : Spectre IRTF des pérovskites BaNiO₃/Sg, 0,5 Pd/ BaNiO₃/Sg et 1 Pd/ BaNiO₃/Sg

II.2.2. Analyse par DRX

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive puissante permettant d'identifier les différentes phases cristallines des matériaux. Elle fournit des informations sur la structure et l'orientation cristalline ainsi que sur d'autres paramètres structuraux, tels que la taille moyenne des grains, la cristallinité, la déformation et les défauts cristallins. Elle se base sur la mesure des angles de diffraction par les plans cristallins de l'échantillon à analyser.

La figure II.5 présente le diffractogramme du composé BaNiO₃/Sg.

Les valeurs observées de 2θ sont comparées aux fiches ASTM (american society for testing materials), l'identification montre l'existence des phases BaCO₃, NiO en plus de celle attendue BaNiO₃ avec des pourcentages de 38,3%, 21,3% et 40,4% respectivement. Ceci est peut être due à la température de calcination qui n'est pas assez suffisante.

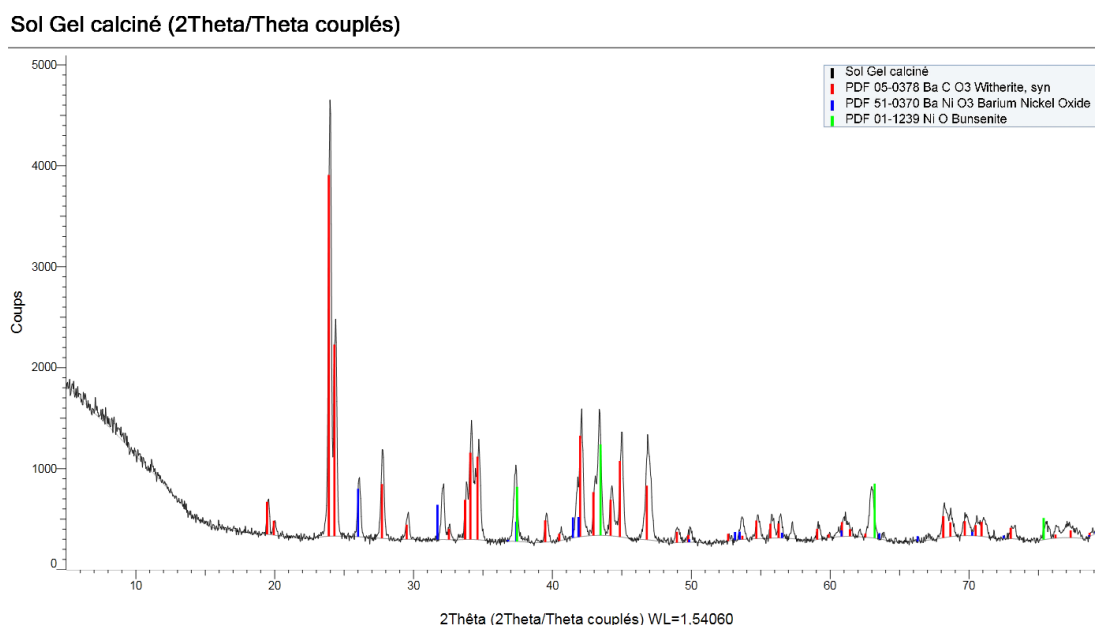


Figure II.5 : Diffractogramme de BaNiO₃/Sg calciné à 750°C pendant 7h

Les diffractogrammes des rayons X des composés BaNiO₃/Cp, et 1 Pd/BaNiO₃/Cp sont présentés sur la figure II.6. Les deux matériaux ont montré des pics de diffraction qui correspondent aux mêmes phases cristallographiques présentent dans le

composé BaNiO_3/Sg calciné à 750°C . A savoir les phases cristallines BaCO_3 , NiO et BaNiO_3 .

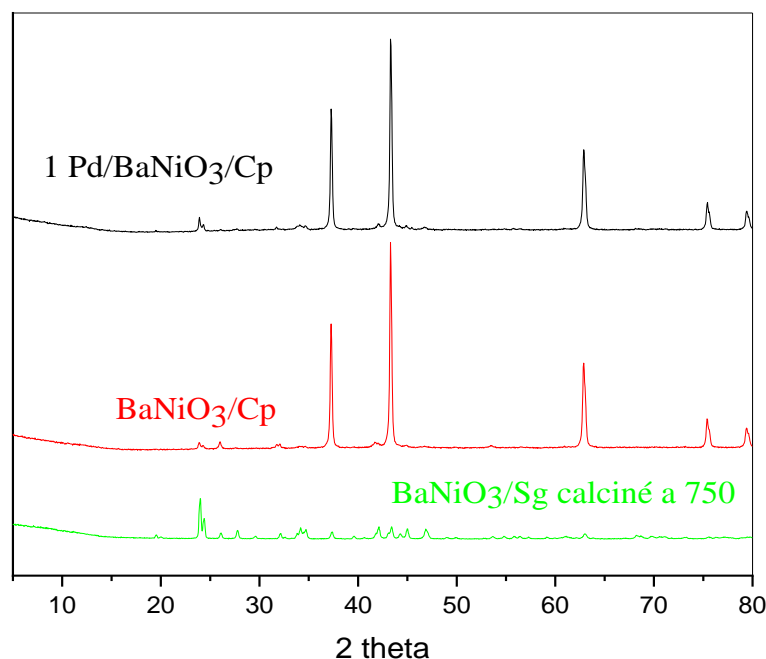


Figure II.6 : Diffractogrammes des pérovskites BaNiO_3/Sg , BaNiO_3/Cp et $1 \text{ Pd}/\text{BaNiO}_3/\text{Cp}$ calcinés à 750°C pendant 7h.

II.2.4. Analyse morphologique par observation MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière.

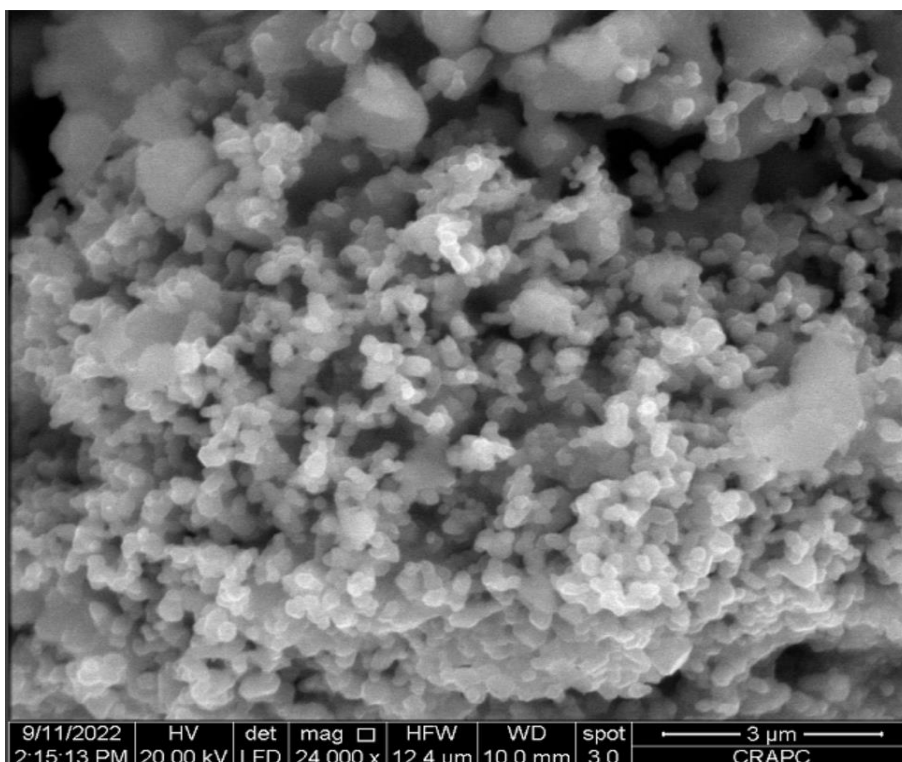


Figure II.7 : Cliché MEB de la pérovskite BaNiO₃ synthétisé par la méthode sol gel

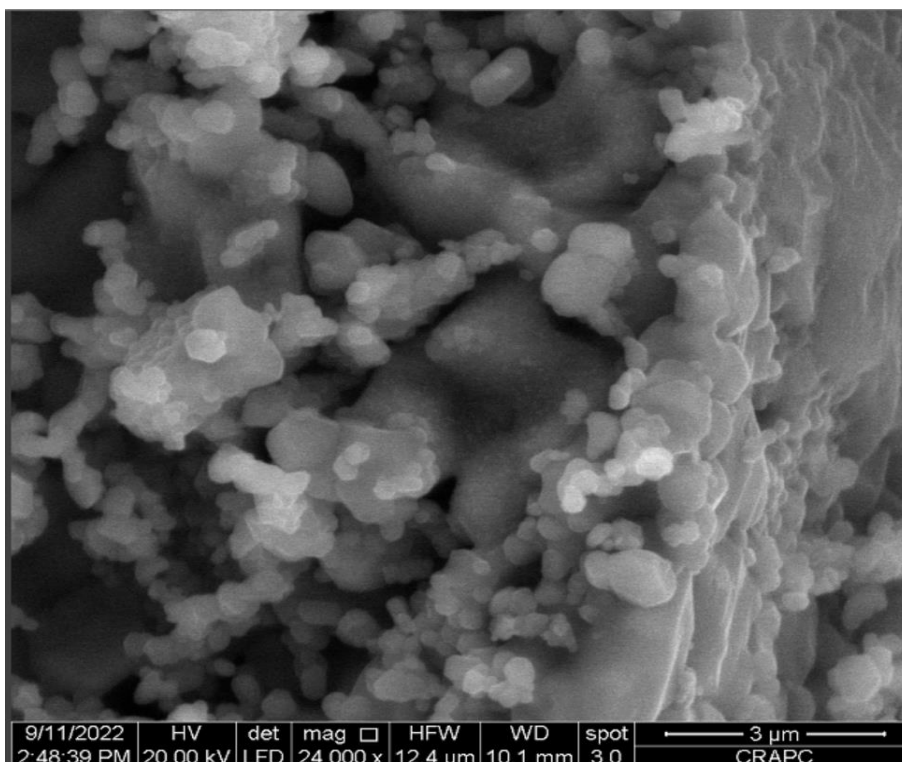


Figure II.8 : Cliché MEB de la pérovskite BaNiO₃/Cp calciné à 900°C

Les résultats des analyses MEB des solides étudiés sont représentés sur les figures II.7 et II.8.

Ces images dans les deux méthodes de préparation ont montré clairement une structure irrégulière, en forme de choux fleur formée par de gros agglomérats de particules de différentes formes et de taille variables.

Par ailleurs, nous pouvons constater les clichés MEB montrent une différence de texture en fonction de la méthode préparation.

Le solide BaNiO_3 synthétisé par la méthode sol gel se présente sous forme d'agglomérats non compacte de particules de taille majoritairement petite.

Le BaNiO_3 obtenu par co-précipitation est sous forme d'agglomérats moins compacte de particules de taille hétérogène.

II.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) des catalyseurs après tests catalytiques

Les catalyseurs BaNiO_3 synthétisés par co-précipitation, sol-gel ainsi que ceux dopés au palladium sont caractérisés par IRTF afin d'étudier leurs modifications physico-chimiques après le test catalytique.

Les Figures II. 9, 10,11 représentent les spectres infra rouges des catalyseurs après tests catalytiques.

Nous pouvons noter sur la figure II.9, l'absence des bandes caractéristiques observés avant test dans le cas du catalyseur BaNiO_3/Cp et testé dans la réaction de méthanation de CO_2

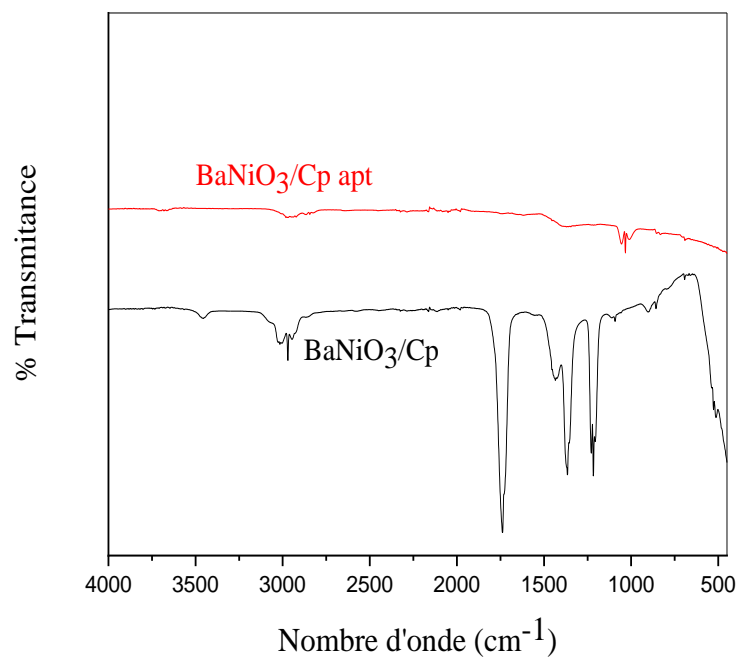


Figure II.9 : Spectre IRTF des catalyseurs BaNiO₃/Cp avant et après test catalytique dans la réaction de méthanation à 400°C.

Après test dans la réaction de reformage à sec du méthane, on constate sur les spectres une conservation partielle des bandes observées avant tests, et par conséquent on peut en déduire la présence d'une phase (BaNiO₃) synthétisés par la méthode sol gel et son homologue dopé au palladium.

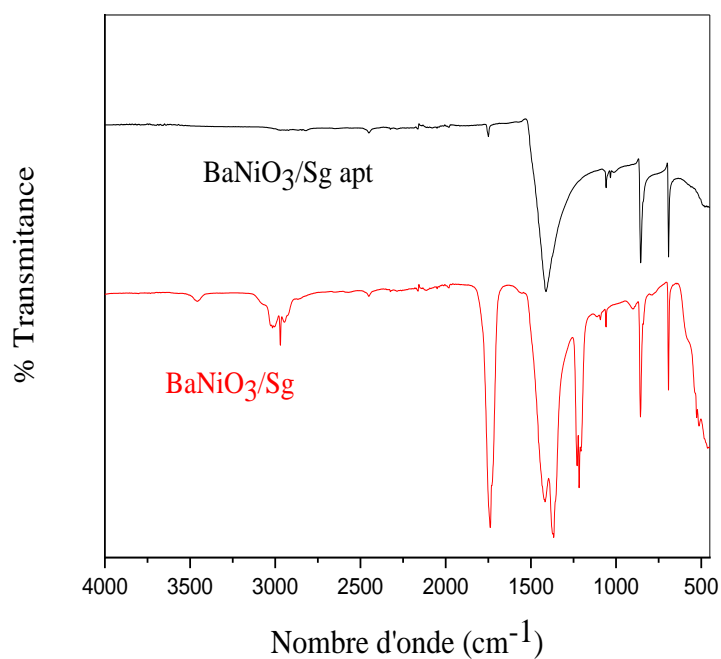


Figure II.10 : Spectre IRTF des catalyseurs BaNiO₃/Sg avant et après test catalytique dans la réaction de méthanation à 400°C.

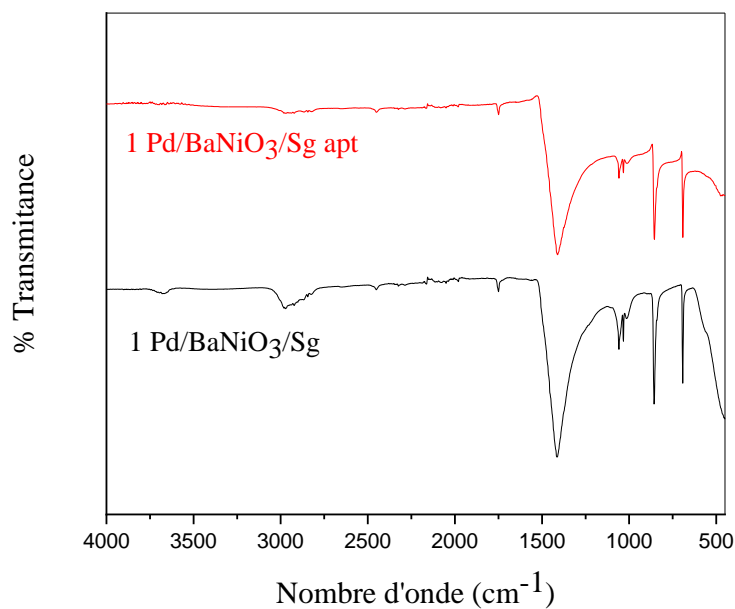


Figure II.11 : Spectre IRTF des catalyseurs 1Pd/BaNiO₃/Sg avant et après test catalytique dans la réaction reformage à 400°C.

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons synthétisé le matériau BaNiO_3 par deux méthodes de préparation co-précipitation et la méthode de sol-gel puis suivi d'une imprégnation de Palladium à deux teneurs 0,5% et 1%.

La caractérisation morphologique et structurale des matériaux, a été effectuée à l'aide de diverses techniques physico-chimiques.

Les principaux résultats concernant ces caractérisations sont résumés dans les points suivants :

- ✓ L'analyse par IRTF nous a montré que les bandes caractéristiques sont similaires à celles décrites dans la littérature et l'existence de la liaison Ni-O.
- ✓ La DRX a mis en évidence la phase pérovskite BaNiO_3 .
- ✓ L'analyse par MEB a montré dans les deux méthodes de synthèse une structure irrégulière et non poreuse, en forme de choux fleur formée par de gros agglomérats de particules de différentes formes et de tailles variables.

CHAPITRE III

REACTIVITE DES CATALYSEURS TYPE PEROVSKITES

Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats de la réactivité en étudiant les paramètres suivants :

- ✓ Effet de la température de calcination du catalyseur.
- ✓ Effet de la température de réduction.
- ✓ Influence de la teneur en palladium sur l'activité catalytique.
- ✓ Effet de la méthode de préparation des catalyseurs.

III.1. Description du montage

Les essais catalytiques de méthanation du CO_2 ou du reformage à sec du méthane par le CO_2 sont réalisés à pression atmosphérique dans le dispositif expérimental illustré sur la figure III.1.

Les débits des réactifs (CO_2 , CH_4) ou (CO_2 , H_2) sont contrôlés par des vannes et des micros vannes, les mélanges de gaz sont introduits à travers un mélangeur dans le réacteur placé dans un four tubulaire muni d'un système de régulation de la température, l'orifice du four est bouché par un isolant afin de limiter la dissipation de la chaleur et assurer un meilleur contrôle de la température.

Le réacteur catalytique utilisé est un tube en quartz de diamètre interne de 6mm, le catalyseur est placé au milieu entre 2 couches de laine de quartz pour maintenir le catalyseur au centre du tube, à la sortie du réacteur un piège à eau a été placé dans un bain de glace condensateur qui permet la condensation de la majeure partie de la vapeur d'eau présente dans le flux du gaz sortant et de la récupérer sous forme liquide La sortie est dirigée vers l'analyse chromatographie en phase gazeuse.

L'analyse des réactifs restants et des produits formés est réalisée à l'aide d'un chromathographe en phase gazeuse marque GC14B SHIMADZU équipé d'un TCD. La séparation des gaz CH_4 , CO , CO_2 et H_2 a été effectuée sur une colonne carbosieve en utilisant l'argon comme gaz vecteur.

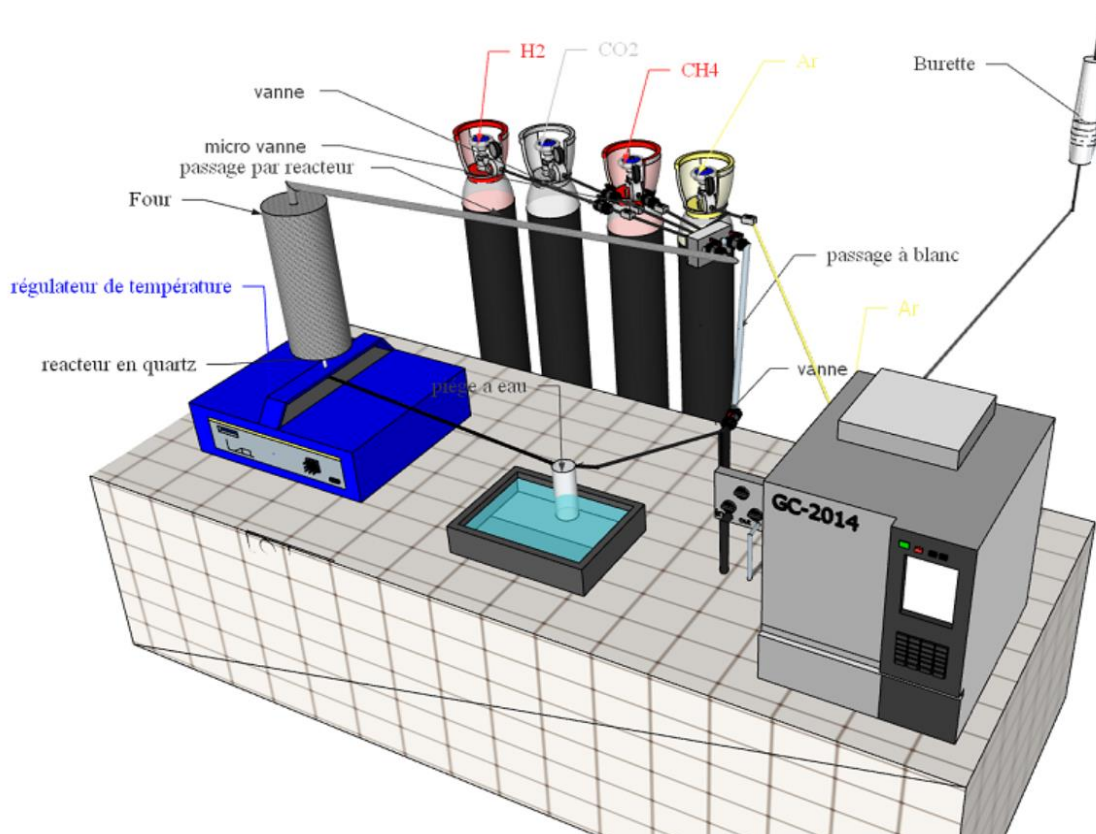


Figure III.1 : Montage du test catalytique.

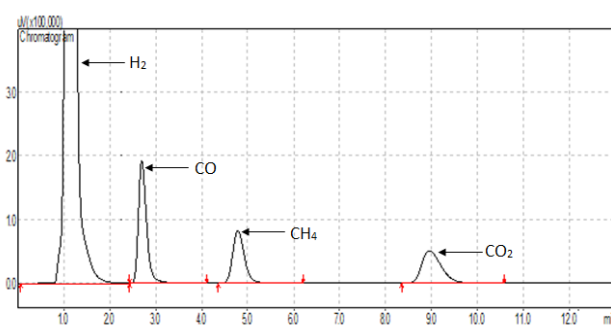
Le tableau III.1 présente les conditions opératoires du système chromatographique alors que le tableau III.2 affiche les temps de rétention des produits analysés par le TCD.

Tableau III.1 : Conditions opératoires du système chromatographique

Détecteur	TCD
Température de détecteur	150°C
Courant	70 mA
Gaz analysés	CO ₂ , H ₂ , CO, CH ₄
Colonne	Carbosieve (longueur 4m, diamètre 2mm)
Température de la colonne	320°C
Pression de la colonne	200 kPa
Température de l'injecteur	150°C
Gaz vecteur	Ar

Tableau III.2 : Produits analysés par TCD

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

**Figure III.2 :** Exemple de chromatogramme

III.2. Procédure du test catalytique

Après la phase de réduction avec de l'hydrogène à 1/h, la composition du mélange gazeux d'entrée est d'abord vérifiée par analyse chromatographique en faisant passer le flux par la bay passe avant d'être introduit dans le réacteur puis envoyé à travers le catalyseur avec une composition molaire (CO₂/CH₄:1) et un débit total du mélange de 50ml/min pour les tests de reformage à sec du méthane ou (CO₂/H₂:1/4) dans le cas des tests de méthanation du CO₂ avec un débit total du mélange de 100ml/min.

Le ratio 1/4 a été choisi en tenant compte des résultats de Goa et al (2012) [54], et de Sahebdehfar et al (2015) [55] qui ont constaté qu'un ratio égal à 1/4 est optimal pour la conversion du CO₂ et la sélectivité en méthane, ils ont rapporté aussi dans leurs études qu'un ratio CO₂/H₂ égal ou inférieur à 1/4 permet d'éviter le dépôt de carbone.

A la fin de chaque teste, le CO₂ est d'abord coupé avant l'hydrogène et cela pour éviter tout dépôt de carbone sur le catalyseur.

III.3. Formules de calcul

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

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

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

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

n_i : fraction molaire du gaz i à l'entrée et sortie.

III.4. Reformage à sec du méthane

La réaction de reformage à sec de méthane est réalisée sous pression atmosphérique à l'aide d'un montage catalytique décrit au part avant, les réactifs et les produits sont analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse. Les conditions de la réaction sont les suivants :

- Masse du catalyseur est de 0.05g
- Réduction à 700°C sous flux d'hydrogène à 25 ml/h pendant 1h.
- Débit total du mélange 50ml/min
- Rapport $CO_2/H_2 = 1$
- La température de réaction est comprise entre (700 et 850) °C

Les formules de calculs utilisées sont les suivantes :

La conversion en méthane et en CO_2 , notées X_{CH_4} , X_{CO_2} respectivement et le rendement ou bien sélectivité en hydrogène et monoxyde de carbone notées R_{H_2} , R_{CO} respectivement.

D_S : Débit total sortant

D_e : Débit total entrant

$S_{(i)(s)}$: surface du pic du composé i sortant

$S_{(i)(e)}$: surface du pic du composé i entrant

$$X_{CH_4} = \frac{D_e S_{(CH_4)_e} - D_s S_{(CH_4)_s}}{D_e S_{(CH_4)_e}} \times 100$$

$$X_{CO_2} = \frac{D_e S_{(CO_2)_e} - D_s S_{(CO_2)_s}}{D_e S_{(CO_2)_e}} \times 100$$

$$R_{H_2} = \frac{D_s S_{(H_2)_s}}{2D_e S_{(CH_4)_e}} \times 100$$

$$R_{CO} = \frac{D_s S_{(CO)_s}}{D_e (S_{(CO_2)_e} + S_{(CH_4)_s})} \times 100$$

Les trois catalyseurs BaNiO₃/Sg, 0,5 Pd/ BaNiO₃/Sg et 1 Pd/ BaNiO₃/Sg testés dans la réaction de reformage à sec du méthane dans la gamme de température 700°C - 850°C présentent des conversions n'excédant pas les 20% (Figures III.3 et III.4) ce qui est probablement due à plusieurs facteurs :

- Soit au frittage de l'espèce active qui est due principalement à la migration et à l'agglomération des particules métalliques en agrégats [56].
- Soit à la formation de carbone entraînant la désactivation du système catalytique [57].

Les faibles activités catalytiques obtenues en CO₂ et CH₄ dans cette section nous ont incités à tester ces catalyseurs dans une autre voie de valorisation de CO₂ à savoir la réaction de méthanation du CO₂. Les résultats obtenus sont représentés dans la partie qui suit.

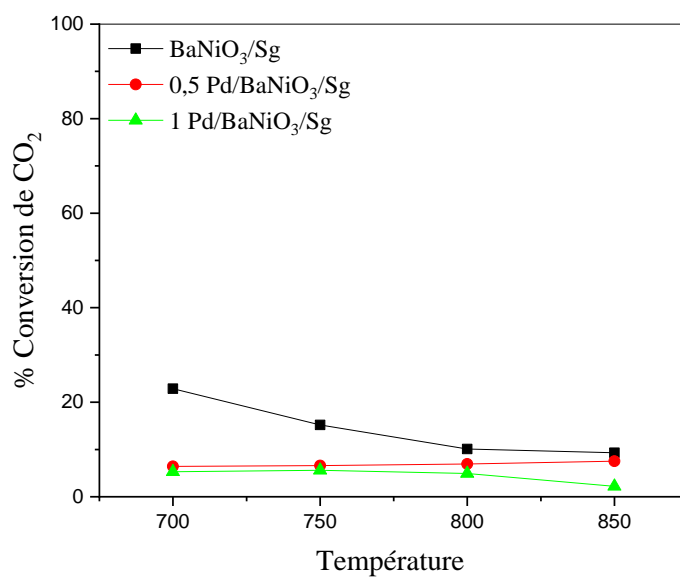


Figure III.3 : Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction de la température lors de la réaction de reformage à sec du méthane ($P = 1 \text{ atm}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1$, débit=50 ml/min)

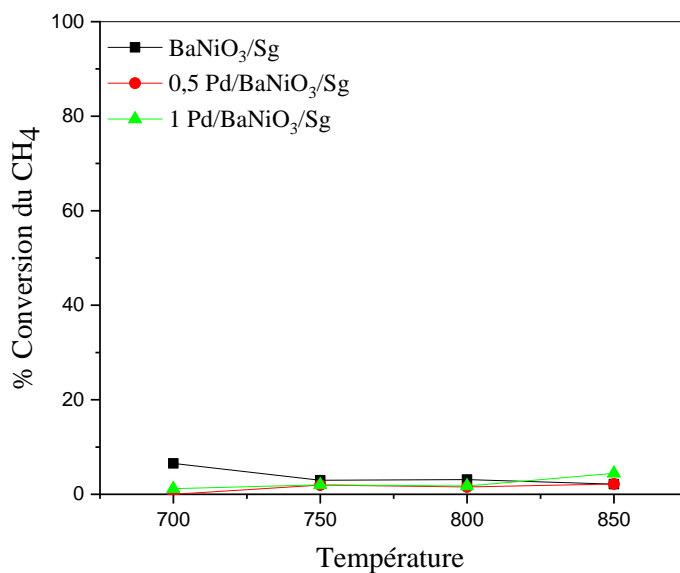


Figure III.4 : Evolution du taux de conversion du méthane en fonction de la température lors de la réaction de reformage à sec du méthane ($P = 1 \text{ atm}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1$, débit=50 ml/min).

III.5. Méthanation catalytique du CO₂ sur BaNiO₃

III.5.1. Effet de la température de calcination du catalyseur

La température de calcination est un paramètre très important dans la préparation du catalyseur, le choix de la température de calcination peut influencer sur l'activité catalytique.

Les catalyseurs BaNiO₃/Sg et BaNiO₃/Cp sont calcinés à 750°C et 900°C avec un pas 1°C/min puis évalués dans la réaction de méthanation de CO₂.

Les figures III.5 et III.6 indiquent que l'activité catalytique est directement liée à la température de calcination et qu'elle est favorisée lorsque le catalyseur est calciné à basse température (750°C). En effet, plus la température de calcination est élevée, plus les particules métalliques à la surface du matériau ont tendance à se fritter ce qui influe négativement sur la surface spécifique et la réductibilité du catalyseur.

De plus, une température de calcination élevée favorise la formation de grosses particules métalliques qui rendent la localisation des espèces de Ni interne.

Les catalyseurs calcinés à 750°C seront utilisés pour la suite des tests catalytiques.

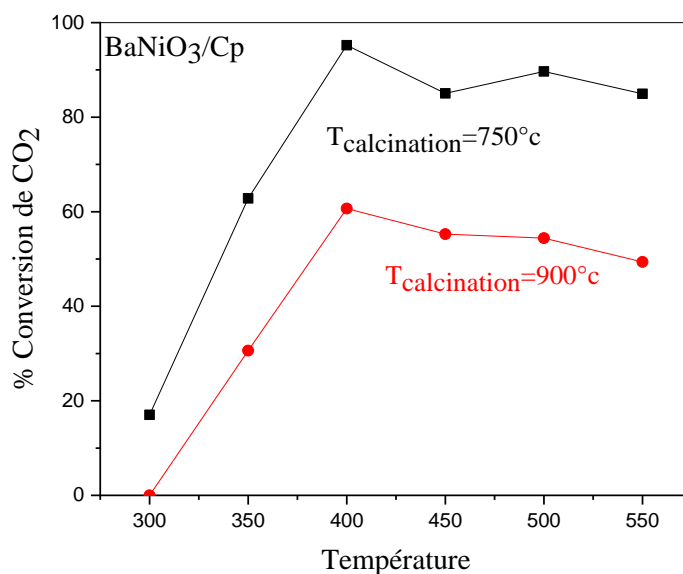


Figure III.5 : Effet de la température de calcination de BaNiO₃/Cp sur le taux de conversion du dioxyde de carbone lors de la réaction de méthanation à différentes températures de réaction (P = 1 atm, H₂/CO₂ = 4, débit=100 ml/min)

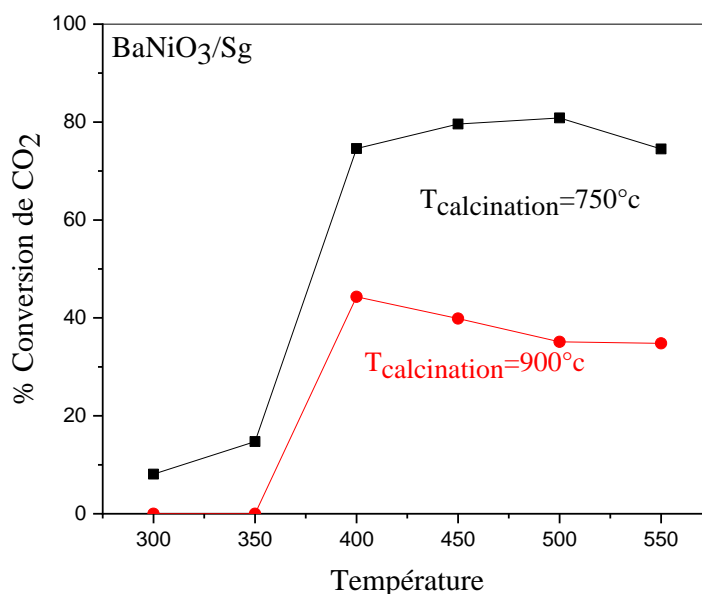


Figure III.6 : Effet de la température de calcination de BaNiO_3/Sg sur le taux de conversion du dioxyde de carbone lors de la réaction de méthanation à différentes températures de réaction ($P = 1 \text{ atm}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$, débit=100 ml/min)

III.5.2. Effet de la température de réduction

La nécessité d'avoir des espèces métallique dans le catalyseur pour effectuer la réaction de méthanation a été préalablement discutée et pris en considération dans la plus part des articles, et les études faites sur cette réaction.

Dans cette partie nous nous sommes proposés dans un premier temps d'évaluer l'activité catalytique de BaNiO_3/Cp sans réduction préalable et ensuite de le tester après réduction à 400°C et 600°C . Les résultats obtenus avec ou sans réduction sont reportés sur la figure III.7.

On constate que sans réduction le catalyseur BaNiO_3/Cp donne de meilleures activités catalytiques par rapport au même catalyseur réduit à 600°C ou 400°C .

Ces différents comportements sont liés au fait que la réduction progressive des ions métalliques favorise l'activation de la molécule de CO_2 puisque le catalyseur est continuellement traversé par l'hydrogène, ainsi le catalyseur se réduit au cours du test sous le flux des réactifs (constitué majoritairement l'hydrogène).

Les résultats obtenus dans cette section sont en accord avec ceux de la littérature [58-59] qui montrent que la réduction de Nickel est effectuée à des températures inférieures à 500°C lorsqu'il est en faible interaction et cela passe par trois étapes de réductions. Il est généralement admis que les grandes particules de NiO se réduisent à une température plus élevée que les plus petites, en raison des contraintes de diffusion de H₂. La première étape peut être attribuée à la réduction de très petites particules de NiO. La seconde correspond à la réduction des particules de NiO de tailles plus élevées. La troisième est attribuée à la réduction de NiO de taille plus importante.

De ce fait pour la suite de ce travail on optera pour des tests sans réduction préalable des catalyseurs.

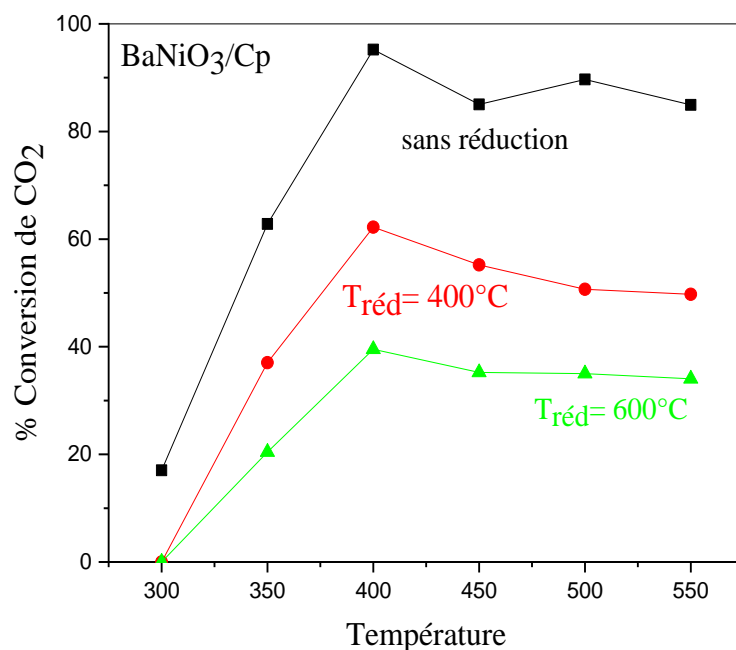


Figure III.7 : Effet de la réduction du catalyseur BaNiO₃/Cp sur le taux de conversion du dioxyde de carbone lors de la réaction de méthanation à différentes températures de réaction (P = 1 atm, H₂/CO₂ = 4, débit=100 ml/min)

III.5.3. Effet de la température

La réaction de méthanation $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ est réalisée à pression atmosphérique dans une gamme de température comprise entre 300°C et 550°C avec un rapport H_2/CO_2 égal à 4. Les figures 8 et 9 montrent l'évolution de la conversion de dioxyde de carbone et de la sélectivité en méthane lors de la réaction de méthanation en fonction de la température en présence des catalyseurs BaNiO_3/Sg et BaNiO_3/Cp .

Les deux catalyseurs présentent à 300°C une conversion en CO_2 inférieure à 20% (Figures III.8 et III.9). La conversion du CO_2 augmente avec la température pour atteindre un maximum à 400°C. En effet, bien que la réaction de méthanation soit exothermique, l'activation de la molécule de CO_2 , très stable, nécessite un apport d'énergie important du fait de son inertie chimique. Cette énergie est fournie sous forme thermique.

La différence de performance catalytique en méthanation en présence des catalyseurs BaNiO_3/Sg et BaNiO_3/Cp est peut être liée à la dispersion du nickel. Ceci suggère que le catalyseur le moins actif possède moins de sites actifs sur la surface. De plus, ce catalyseur possède la plus faible quantité de sites basiques. Plusieurs auteurs [60,61] ont attribué la faible activité des catalyseurs à base de Ni à la faible quantité de sites basiques vu que ces sites favorisent l'adsorption et l'activation du CO_2 . En effet, les molécules de CO_2 et de H_2 sont co-adsorbées sur la surface des particules de Ni.

La performance catalytique peut dépendre aussi de plusieurs facteurs, telles que la taille des particules métalliques, le degré de réduction, l'interaction métal-support...

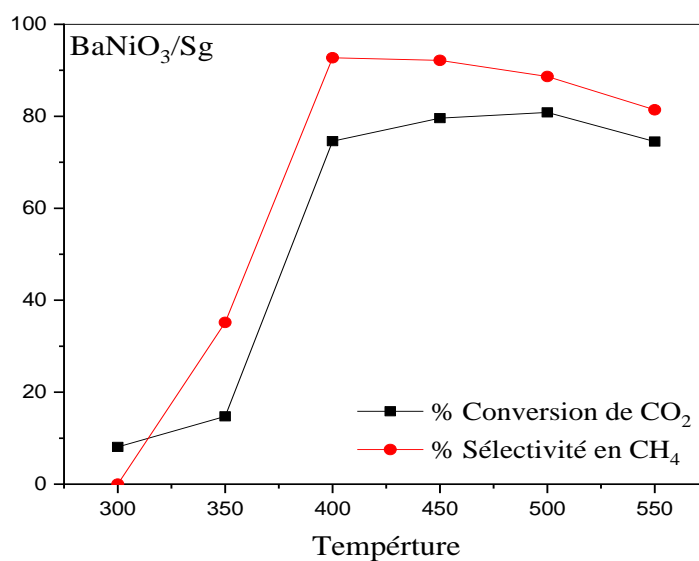


Figure III.8 : Effet de la température de réaction sur le taux de conversion du dioxyde de carbone et de la sélectivité en méthane sur BaNiO₃/Sg lors de la réaction de méthanation (P = 1 atm, H₂/CO₂ = 4, débit=100 ml/min)

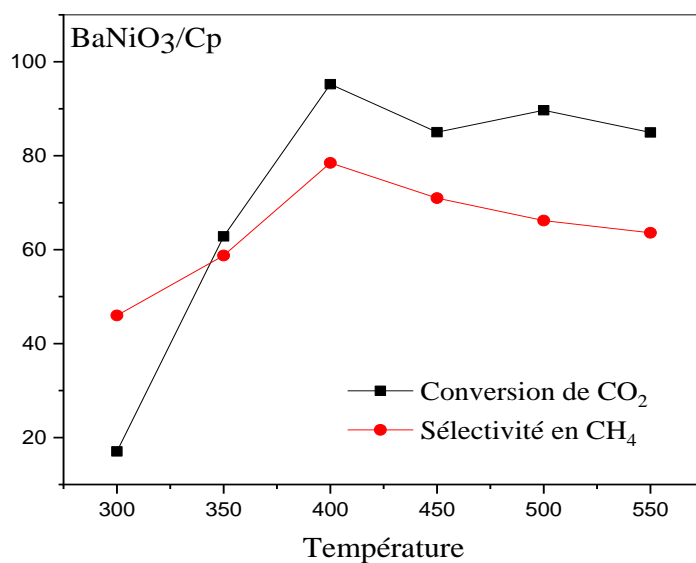


Figure III.9 : Effet de la température de réaction sur le taux de conversion du dioxyde de carbone et de sélectivité en méthane sur BaNiO₃/Cp lors de la réaction de méthanation (P = 1 atm, H₂/CO₂ = 4, débit=100 ml/min)

III.5.4. Influence de la teneur en palladium sur l'activité catalytique

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence de la teneur en palladium dans le catalyseur bimétallique sur l'activité catalytique, dans le but d'obtenir des conversions plus élevées. Deux teneurs en palladium imprégnés sur les pérovskites BaNiO₃ sont choisies : 1 et 0,5 en masse.

Les figures III.10 et III.12 résument les résultats de la conversion du CO₂ en fonction de la température en présence des catalyseurs monométalliques et des catalyseurs bimétalliques (X%)/Pd/BaNiO₃. Les figures III.11 et III.13 représentent les sélectivités en CH₄ et CO de ces différents catalyseurs à différentes températures de réaction.

L'allure générale des courbes est similaire à partir de 350°C pour tous les catalyseurs, avec un maximum de conversion atteint à 400°C.

A 300°C les catalyseurs bimétallique avec une teneur de 1% en palladium affiche une conversion de 30% qui nettement supérieur à d'autres catalyseurs testés à la même température. Il apparaît clairement que l'activité catalytique pour la réaction de méthanation du CO₂ n'est pas améliorée suite à l'ajout de palladium.

Tous les catalyseurs montrent des meilleures sélectivités en CH₄ (90%) à 400°C ; alors que celles en CO sont faibles (10%).

Les résultats obtenus dans cette partie sont en désaccord avec ceux obtenus par Crisafulli et al. [62] sur des catalyseurs Ru-Ni supportés sur de la silice qui ont observé une amélioration de l'activité catalytique dans le cas des catalyseurs bimétalliques et qui l'ont corrélée à l'amélioration de la dispersion des particules de nickel.

Le manque d'amélioration de l'activité catalytique dans le cas des catalyseurs bimétalliques peut être corrélée à de la dispersion des particules de nickel.

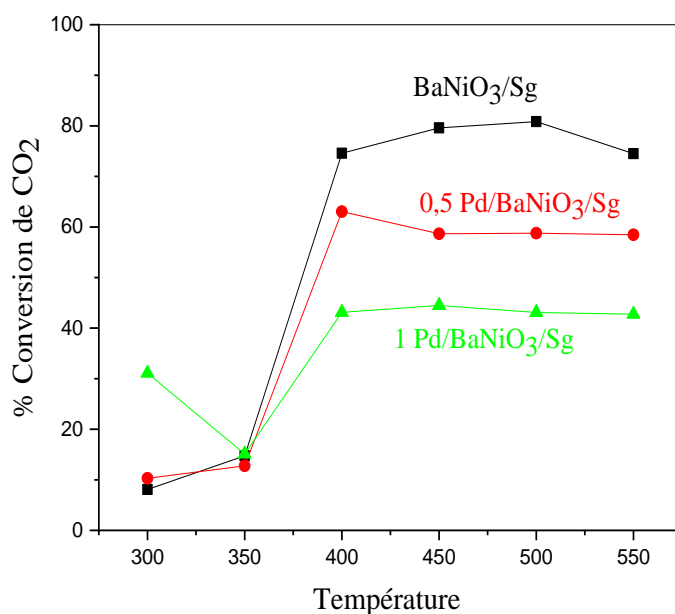


Figure III.10 : Effet de la teneur en palladium dans le BaNiO₃/Sg sur le taux de conversion du dioxyde de carbone lors de la réaction de méthanation à différentes températures de réaction (P = 1 atm, H₂/CO₂ = 4, débit=100 ml/min)

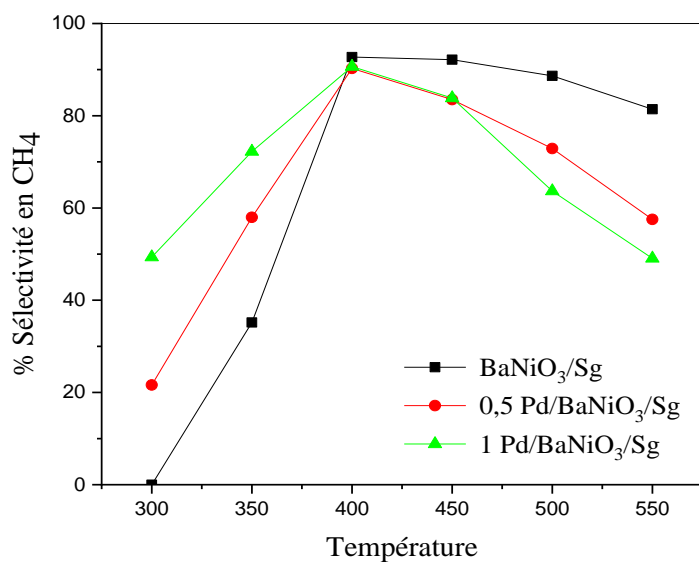


Figure III.11 : Effet de la teneur en palladium dans le BaNiO₃/Sg sur les sélectivités en méthane lors de la réaction de méthanation à différentes températures de réaction (P = 1 atm, H₂/CO₂ = 4, débit=100 ml/min)

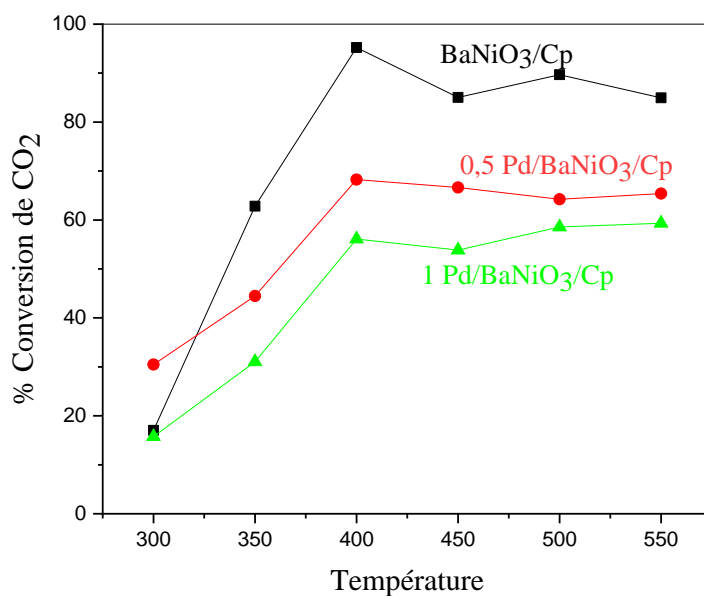


Figure III.12 : Effet de la teneur en palladium dans le BaNiO₃/Cp sur le taux de conversion du dioxyde de carbone lors de la réaction de méthanation à différentes températures de réaction (P = 1 atm, H₂/CO₂ = 4, débit=100 ml/min)

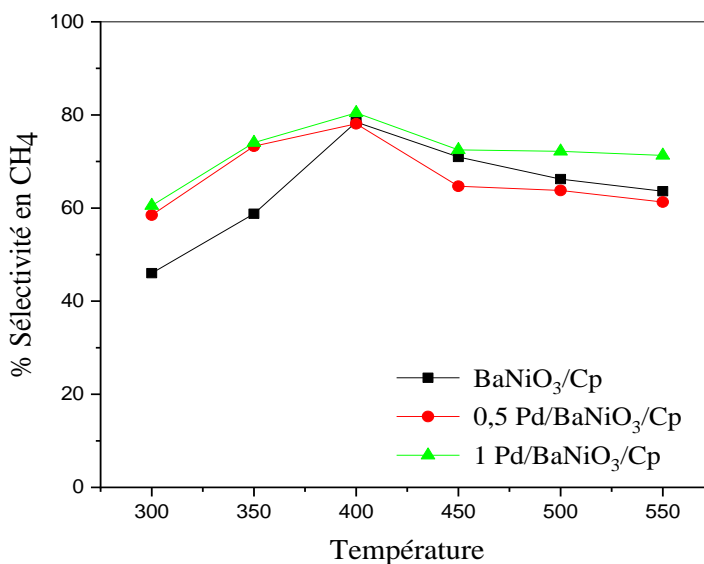


Figure III.13 : Effet de la teneur en palladium dans le BaNiO₃/Cp sur les sélectivités en méthane lors de la réaction de méthanation à différentes températures (P = 1 atm, H₂/CO₂ = 4, débit=100 ml/min)

III.5.6. Effet de la méthode de préparation des catalyseurs :

Il est bien connu que la procédure de synthèse des catalyseurs est un paramètre qui influe fortement leurs propriétés physico-chimique et leur comportement en réactivité.

Afin de conclure sur l'influence de la méthode de préparation sur les propriétés catalytiques des deux catalyseurs les plus performants, nous avons représenté sur la figure III.14 les conversions obtenues en CO₂ dans une gamme de température comprise entre 300-550 sans réduction et un rapport de CO₂ /H₂ = 1/4.

Le catalyseur préparé par la méthode sol-gel affiche des conversions de CO₂ inférieures à celui préparé par la méthode co-précipitation. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage qui montre une compacité plus importante dans le cas du catalyseur préparé par la méthode sol gel.

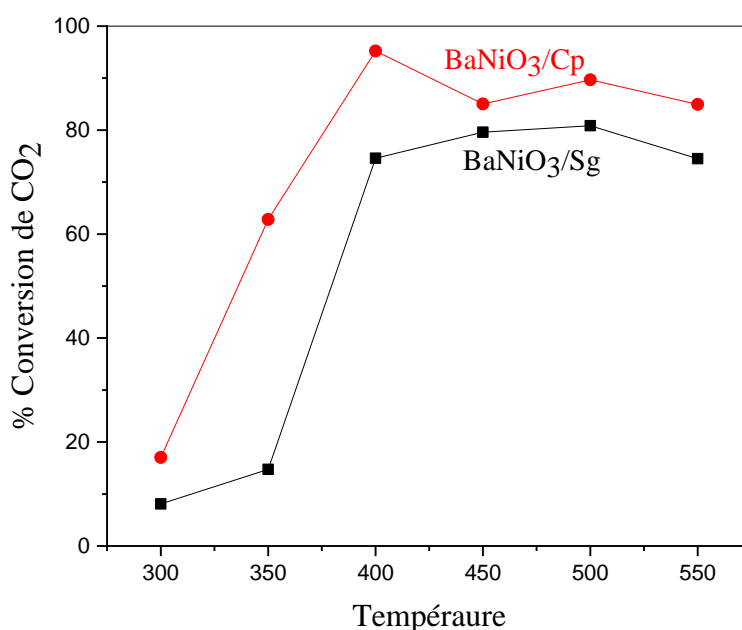


Figure III.14 : Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone sur BaNiO₃/Cp et BaNiO₃/Sg lors de la réaction de méthanation à différentes températures de réaction (P = 1 atm, H₂/CO₂ = 4, débit=100 ml/min)

CONCLUSION

Les principales conclusions que l'on peut établir de ce chapitre sont les suivantes :

- Les catalyseurs BaNiO₃/Sg, 0,5 Pd/ BaNiO₃/Sg et 1 Pd/ BaNiO₃/Sg testés dans la réaction de reformage à sec du méthane dans la gamme de température 700°C et 850°C présentent de faibles conversions.
- Dans la réaction de méthanation le catalyseur BaNiO₃/Cp sans réduction donne de meilleures activités catalytiques par rapport au même catalyseur réduit à 600°C ou 400°C.
- L'activité catalytique pour la réaction de méthanation du CO₂ est faible suite à l'ajout de palladium.
- Le catalyseur préparé par la méthode sol-gel donne des conversions de CO₂ inférieures à celui préparé par la méthode co-précipitation.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce projet consiste à développer un catalyseur compétitif en terme de performance et cout de production pour transformer le CO_2 via deux procédés distincts : méthanation et reformage à sec du méthane et pour cela un support de type pérovskite BaNiO_3 a été synthétisé par deux méthodes : sol-gel et co-précipitation puis imprégné à sec par le Palladium.

Les solides obtenus ont été caractérisés par différentes technique physico-chimiques :

Les analyses DRX ont montré la présence dans nos solides des phases correspondant à la pérovskite BaNiO_3 , au carbonate de baryum BaCO_3 et à l'oxyde de nickel NiO .

Les analyses infrarouges ont mis en évidence les bandes de vibration de liaison Ni-O.

Les analyses MEB ont montré que la morphologie des solides dépend de la méthode de préparation ainsi la méthode de co-précipitation donne lieu à une structure plus compacte.

Les performances catalytiques de ces catalyseurs ont été étudiées d'abord dans la réaction de reformage à sec du méthane et sont avérés inactif en termes des conversions en CO_2 et CH_4 .

Les pérovskites BaNiO_3 calcinées à 750°C pendant 7h et sans réduction préalable ont donné des résultats plutôt prometteurs dans la réaction de méthanation à 400°C avec des sélectivités assez satisfaisantes en CH_4 . Cette initiative semble être une bonne voie pour une production du méthane à partir du CO_2 .

Comme perspective à cette étude, nous incitons d'effectuer une étude plus poussée par d'autres méthodes de caractérisation telle que la spectroscopie de masse, pour mieux discuter le mécanisme de la réaction de méthanation sur nos catalyseurs, ainsi d'autres analyses physico-chimiques afin de compléter l'étude.

En vue d'une application catalytique industrielle, le catalyseur doit être stable pour de longues périodes, pour cela une étude de désactivation plus approfondie devrait être menée.

REFERENCES

- [1] Fabien Ocampo, thèse doctorat, France, (2011).
- [2] Nations Unies, “Protocole de Kyoto à la convention-cadre des nations unies sur les changements climatiques,” 1998.
- [3] CiTEPA, [Online]. Disponible: <https://www.citepa.org/fr/air-et-climat/la-france-face-a-ses-objectifs>. [Accédé: 25-Oct-2018].
- [4] 6 Accord de Paris : un cap de bonne espérance http://www.liberation.fr/planete/2015/12/13/accord-de-paris-un-cap-debonne-esperance_1420485 (accessed Oct 20, 2017).
- [5] One planet summit, [Online]. Disponible: <https://www.oneplanetsummit.fr/sites/default/files/2018-09/OnePlanetSummit-DP-Engagements-FR.pdf>. [Accédé: 25-Oct-2018].
- [6] Conseil général de l’environnement et du développement durable, Le facteur 4 en France : la division par 4 des émissions de gaz à effet de serre à l’horizon 2050, ministère de l’Écologie, du développement durable et de l’Énergie, rapport final, février (2013).
- [7] D. Jansen, M. Gazzani, G. Manzolini, E. van Dijk, M. Carbo, *Int. J. Greenh. Gas Control* 40 (2015) 167–187.
- [8] S. Zhou, X. Chen, T. Nguyen, A. K. Voice, G. T. Rochelle, *ChemSusChem* 3 (2010) 913–918.
- [9] R. Stanger, T. Wall, R. Sporl, M. Paneru, S. Grathwohl, M. Weidmann, G. Scheffknecht, D. McDonald, K. Myöhänen, J. Ritvanen, S. Rahiala, T. Hyppänen, J. Mletzko, A. Kather, S. Santos, *Int. J. Greenh. Gas. Control* 40 (2015) 55–125.
- [10] P. Jean-Baptiste, R. Ducroux, *C. R. Geoscience* 335 (2003) 611–625.
- [11] PM Haugen, *H*, 357 (1992) 318 – 320
- [12] C. Song, *Catal. Today* 115 (2006) 2–32.
- [13] B.A. Seibel, P.J. Walsh, *Science* 294 (2001) 319–320.
- [14] I. Omae, *Coord. Chem. Rev* 256 (2012) 1384–1405.
- [15] M. Aresta, “Carbon dioxide as a chemical feedstock”, (2010).
- [16] E. Alper, O. Yuksel Orhan, *3* (2017) 109–126.
- [17] Laura Turri, thèse de doctorat, lorraine, (2017).
- [18] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, *Fuel* 166 (2016) 276–296.

- [19] G. Weatherbee, *J. Catal* 68 (1981) 67–76.
- [20] Audi, “Power-to-gas plant.” [Online]. Disponible : 117 <http://www.audi.com.sg/sg/web/en/models/layer/technology/g-tron/power-to-gas-plant.html>. [Accédé : 09-Sep-2018].
- [21] HELMETH, “Methanation process.” [Online]. Disponible: <http://www.helmeth.eu/index.php/project>. [Accédé : 09-Sep-2018].
- [22] Jupiter, “Le projet JUPITER 1000,” 2018. [Online]. Disponible: <https://www.jupiter1000.eu/projet>. [Accédé: 09-Sep-2018].
- [23] I. Fechete, J. C. Vedrine, *Molecules* 20 (2015) 5638–5666.
- [24] P. Panagiotopoulou, *Appl. Catal. A Gen* 542 (2017) 63–70.
- [25] A. Karelavic, P. Ruiz, *Appl. Catal. B Environ* 113–114 (2012) 237–249.
- [26] N. M. Martin, F. Hemmingsson, X. Wang, L. R. Merte, U. Hejral, J. Gustafson, M. Skoglundh, D. M. Meira, A. Dippel, O. Gutowski, M. Bauer, P. Carlsson, *Catal. Sci. Technol* 8 (2018) 2686–2696.
- [27] L. Xu, F. Wang, M. Chen, J. Zhang, K. Yuan, L. Wang, K. Wu, G. Xu, W. Chen. *RSC Adv* 6 (2016) 28489–28499.
- [28] K. Zhao, W. Wang, Z. Li, *CO₂ Util* 16 (2016) 236–244.
- [29] C. Marignac, C. R. acad. Sci, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 55 (1862) 888, 1862.
- [30] J.R. Rostrup-Nielsen and J.H.B. Hansen, *Journal of Catalysis*, 144(1): 38–49, November 1993.
- [31] M. Argyle, C. Bartholomew, *Catalysts* 5 (2015) 145–269.
- [32] J. Barrientos, M. Lualdi, M. Boutonnet, S. Järås, *Appl. Catal. A Gen* 486 (2014) 143–149.
- [33] J. Sehested, J. A. P. Gelten, S. Helveg, *Appl. Catal. A Gen* 309 (2006) 237–246.
- [34] J. Ducamp, A. Bengaouer, P. Baurens, I. Fechete, P. Turek, F. Garin, *Comptes Rendus Chim* 21 (2018) 427–469.
- [35] C. Moure, O. Pena, *Progress in Solid State Chemistry* 43 (2015) 123–148.
- [36] T. Ishihara, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Springer (2013).
- [37] L. Smart, E. Moore, Masson Paris (1997)
- [38] B.V. Tilak, R.S.Y. Srinivasan, Ed Plenum press New York (1982).

- [39] A.Nouara, these mouloud mammeri Tizi-ouzou (2011).
- [40] T.Broux, thèse rennes (2015)
- [41] Yihao Wu, thèse lille (2012)
- [42] Rebecca El-Khawaja, thèse littoral (2021)
- [43] C. Perego, P. Villa, *Catal. Today* 34 (1997) 281–305.
- [44] S. Qiu, X. Zhang, Q. Liu, T. Wang, Q. Zhang, L. Ma, *Catal. Commun* 42 (2013) 73–78.
- [45] Y. J. Huang, J. A. Schwarz, *Appl. Catal* 30 (1987) 239–253.
- [46]Krischner. H, Torkar. K, Kolbesen. K, O. *J. Solid State Chem* (1971),3, 349.
- [47] F. Touahraa, b, A. Rabahia, R. Chebouta, A. Boudjemaaa, D. Leraria, M. Sehailliaa,*, D. Hallichea, K. Bacharia international journal of hydrogen energy 41 (2016) 2477 e 2486
- [48] M. Guo, G. Lu, *Catal. Commun* 54 (2014) 55–60.
- [49] Tangwiwat, S.; Milne, S.J. *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 976–980.
- [50] Nikoofar, K.; Haghghi, M.; Khademi, Z.. *Arab. J. Chem* 12 (2019) 3776–3784.
- [51] Miller, F.A.; Wilkins, C.H.. *Anal. Chem* 24 (1952) 1253–1294.
- [52]. Adekunle, A.S.; Oyekunle, J.A.O.; Oluwafemi, O.S. *Int. J. Electrochem. Sci* 9 (2014) 3008–3021.
- [53]. Gottschall. R, Schöllhorn. R, Muhler. M, Jansen. N, Walcher. D, Gütlich. P. *Inorg. Chem* 37 (1998) 1513–1518.
- [54] Gao. J, Wang. Y, Ping. Y, Hu. D, Xu. G, Gu. F, Su. F 2 (2012). *RSC Adv* 2358–2368.
- [55] Sahebdehfar. S, Ravanchi, M.T. *J. P, Sci Eng* 134 (2015) 14–22.
- [56] Dekkar. Sadia, these UMMTO, (2021).
- [57] C. Papadopoulou, H. Matralis, X. Verykios, *Cataysis for alternative energy generation* (2012) 57-127.
- [58] R. K. Singha, A. Shukla, A. Yadav, L. N. Sivakumar Konathala, R. Bal, *Appl. Catal. B Environ* 202 (2017) 473–488.
- [59] X. Liao, Y. Zhang, M. Hill, X. Xia, Y. Zhao, Z. Jiang, *Appl. Catal. A Gen* 488 (2014) 256–264.

- [60] M. V. Konishcheva, D. I. Potemkin, S. D. Badmaev, P. V Snytnikov, *Top. Catal* 59 (2016) 1424–1430.
- [61] D. C.D da Silva, S. Letichevsky, L. E. P. Borges, L. G. Appel, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 8923–8928.
- [62] C. Crisafulli, S. G. Scir, S, R. Maggiore, S. Minico, *Catal. Letters* 59 (2000) 21–26.

Résumé

Dans le cadre de ce travail de master, l'objectif recherché consiste à tester un oxyde de structure pérovskite dans la valorisation de CO₂ par deux procédés catalytiques à savoir ; la méthanation et le reformage à sec du méthane.

Pour ce faire, nous nous sommes proposés de synthétiser, un oxyde à base de nickel et de baryum BaNiO₃ par deux méthodes de préparation sol-gel et co-précipitation, qui sont ensuite imprégnés à sec avec deux teneurs en palladium 0,5% et 1%. Les six catalyseurs obtenus ont été caractérisés par différentes techniques d'analyses à savoir : IRTF, DRX et MEB. Les résultats montrent l'existence de la phase pérovskites BaNiO₃.

Les trois catalyseurs BaNiO₃/Sg, 0,5 Pd/BaNiO₃/Sg et 1 Pd/BaNiO₃/Sg testés dans la réaction du reformage à sec du méthane ont montré des faibles activités catalytiques. L'effet de la température de calcination, de réduction, de la méthode de préparation et de l'ajout de palladium ont été examinées dans la réaction de méthanation.

Il a été constaté que la présence de palladium a un effet négatif sur l'activité catalytique de BaNiO₃/Cp et BaNiO₃/Sg. Le catalyseur BaNiO₃/Cp calciné à faible température et non réduit présente une activité catalytique élevée.

Mots-clés : *Méthanation, reformage à sec du méthane, sol-gel, Co-précipitation, baryum, palladium.*

Abstract

As part of this master's work, the objective sought was to test an oxide of perovskite structure in the valorization of CO₂ by two catalytic processes namely; methanation and dry reforming of methane.

To do this, we proposed to synthesize an oxide based on nickel and barium BaNiO₃ by two sol-gel and co-precipitation preparation methods, which are then dry impregnated with two palladium contents 0.5% and 1%. The six catalysts obtained were characterized by different analysis techniques, namely: IFTR, DRX and SEM. The results show the existence of the BaNiO₃ perovskite phase.

The three BaNiO₃/Sg, 0.5 Pd/BaNiO₃/Sg and 1 Pd/BaNiO₃/Sg catalysts tested in the dry methane reforming reaction showed low catalytic activities. The effect of calcination temperature, reduction, preparation method and addition of palladium were examined in the methanation reaction.

It was found that the presence of palladium has a negative effect on the catalytic activity of BaNiO₃/Cp and BaNiO₃/Sg. The BaNiO₃/Cp catalyst calcined at low temperature and not reduced shows a high catalytic activity.

Keywords: *methanation; dry reforming of methane; sol-gel; co-precipitation; barium; palladium.*

