

N° d'ordre :

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

-----  
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE

## MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

### *THEME*

Étude comparative des systèmes : Hétéropolyanionique et pérovskite  
dans la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone

*Présenté par :* CHEBALLAH Sofiane & DAHMANI Mohamed Said

*Soutenu publiquement, le 08 / 07 / 2018, devant le Jury composé de :*

*MME DOUANI Rachida*

*MC CLASSE B U.M.M.T.O*

*PRESIDENTE*

*MME DERMECHE Leila*

*MC CLASSE A U.M.M.T.O*

*EXAMINATRICE*

*MME BENLOUNES Ouarda*

*MC CLASSE A U.M.M.T.O*

*RAPPORTEUR*

*MME SELLAM Djamila*

*MC CLASSE B U.M.M.T.O*

*CO-RAPPORTEUR*

*« Sans la curiosité de l'esprit, que serions-nous ? Telle est bien la beauté et la noblesse de la science : désir sans fin de repousser les frontières du savoir, traquer les secrets de la matière et de la vie sans idée préconçue des conséquences éventuelles. »*

*Marie Curie, Physicienne (1867-1934)*

*« Quand le dernier arbre sera abattu, la dernière rivière empoisonnée, le dernier poisson pêché, seulement alors, l'Homme réalisera que l'argent ne se mange pas. »*

*Sitting Bull, chef de tribu Apache (1831-1890)*

*« Une personne qui n'a jamais commis d'erreurs, n'a jamais tenté d'innover. »*

*Albert Einstein, Scientifique (1879-1955)*

## *Remerciements*

Ce mémoire de Master a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique de l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou UMMTO, sous la direction de monsieur HOCINE Smain, à qui on exprime le sentiment de notre profonde gratitude et nos sincères reconnaissances pour nous avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques et de nous avoir accueilli au sein de son laboratoire.

On tient en premier lieu à remercier chaleureusement Mme BENLOUNES Ouarda EP Hocine Maître de conférences classe A, ainsi que Mme SELLAM Djamilia Maître de conférence classe B à l'UMMTO pour leur encadrement précieux, leur disponibilité, professionnalisme et leur soutien scientifique et moral.

On adresse nos remerciements à Mme DOUANI Rachida Maître de conférences classe B à l'UMMTO pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury.

Nous sommes également honorés de compter parmi le jury, Mme DERMECHE Leila Maître de conférences classe A à l'UMMTO.

On remercie profondément tous les membres du laboratoire CAGC, chercheurs, étudiants, personnels techniques et administratifs en particulier Madame DEKKAR Sadia, Monsieur CHEKNOUN Salem, TOUATI Zahra et MOUHEB Lynda, pour leur aide, sympathie et leurs précieux conseils.

Un grand merci à nos ami(e)s et camarades de la faculté des sciences.

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| <b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> ..... | 1 |
|------------------------------------|---|

## **CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

|                                                        |    |
|--------------------------------------------------------|----|
| I - Le gaz naturel.....                                | 3  |
| I.1 - Généralités.....                                 | 3  |
| I.2 - Réserves.....                                    | 3  |
| I.3 - Utilisations.....                                | 4  |
| II - Valorisation du méthane.....                      | 4  |
| III - Reformage à sec du méthane.....                  | 6  |
| IV - Catalyseurs de reformage à sec du méthane.....    | 7  |
| IV.1 - Oxydes mixtes de type pérovskite.....           | 7  |
| IV.1.1 - Structure de la pérovskite.....               | 7  |
| IV.1.1.1 - Stabilité de la structure.....              | 8  |
| IV.1.2 - Domaines d'applications des pérovskites... .. | 8  |
| IV.2 - Polyoxométallates .....                         | 9  |
| IV.2.1 - Origine et structure.....                     | 9  |
| IV.2.1 .1 - Structure de Keggin.....                   | 10 |
| IV.2.2 - Propriétés des polyoxométallates .....        | 11 |
| IV.2.2.1 - Propriétés acides.....                      | 11 |
| IV.2.2.2 - Propriétés redox.....                       | 11 |
| IV.2.2.3 - Solubilité.....                             | 12 |
| IV.2.3 - Applications des polyoxométallates .....      | 12 |

## **CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS**

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I - Synthèse des catalyseurs.....                                                                             | 13 |
| I.1 - Synthèse d'une pérovskite massique $\text{LaNiO}_3$ .....                                               | 13 |
| I.2- Synthèse des hétéropolyanions.....                                                                       | 13 |
| I.2.1- Synthèse de l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ , $13\text{H}_2\text{O}$ ..... | 13 |
| I.2.2 - Synthèse des hétéropolysels $\alpha\text{-A}_y\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{39}$ .....                  | 14 |
| I.2.3 - Synthèse du sel mixte $\text{Rb}_2\text{NiSiMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....                              | 15 |
| II - Caractérisation des catalyseurs.....                                                                     | 15 |
| II.1 - Diffraction des rayons X (DRX).....                                                                    | 15 |
| II.2 - Adsorption-Désorption d'azote BET.....                                                                 | 16 |

|                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------|----|
| II.3 - Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier..... | 18 |
| II.4 - Spectroscopie UV-Visible.....                          | 21 |

***CHAPITRE III : RÉACTIVITÉ DES CATALYSEURS***

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| I - Réactivité de la pérovskite LaNiO <sub>3</sub> .....                 | 23 |
| I.1 - Dispositif expérimental.....                                       | 23 |
| I.2 - Conditions opératoires.....                                        | 24 |
| I.3 - Formules de calculs.....                                           | 24 |
| I.4 - Résultats et discussions.....                                      | 25 |
| II - Réactivité des hétéropolyanions.....                                | 28 |
| II.1 - Conditions opératoires.....                                       | 28 |
| II.2 - Effet de la température sur la réactivité des hétéropolysels..... | 28 |
| II.3 - Formation du méthane .....                                        | 31 |

|                                        |           |
|----------------------------------------|-----------|
| <b><i>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</i></b> | <b>32</b> |
|----------------------------------------|-----------|

|                                                |           |
|------------------------------------------------|-----------|
| <b><i>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</i></b> | <b>34</b> |
|------------------------------------------------|-----------|

# *INTRODUCTION GÉNÉRALE*

Le réchauffement climatique constitue l'un des sérieux problèmes auquel notre planète est confrontée aujourd'hui et suscite chaque année de nombreux débats au niveau international.

Ce réchauffement est dû en grande partie aux dégagements de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CH}_4$  qui sont les principaux gaz à effet de serre et qui sont issus essentiellement de l'exploitation pétrolière et gazière. La réduction des émissions de ces gaz apparaît alors comme prioritaire, et de nombreux moyens sont déployés dans le but de remédier à la progression du réchauffement climatique.

Le gaz naturel a fait une percée extraordinaire au cours de la dernière décennie. Il faut dire que la propreté de cette énergie, sa facilité d'utilisation et transport, en fait une énergie idéale à bien des égards. Le gaz naturel, constitué principalement du méthane, répond particulièrement bien aux nouvelles exigences énergétiques : économie d'énergie, sécurité, répartition géopolitique des gisements et respect de l'environnement.

La valorisation de cette matière première passe forcément par la recherche et le développement de procédés efficaces de production, de transport, de transformation et de stockage. Aujourd'hui, les procédés industriels intéressants et économiques pour la valorisation du méthane sont axés autour de la production de gaz de synthèse ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ).

Actuellement, les principales technologies pour la production de gaz de synthèse à partir du méthane sont basées sur trois procédés : vaporeformage, oxydation partielle et reformage à sec du méthane.

Durant ces dernières années, une grande attention est accordée pour la réaction de reformage à sec du méthane pour des raisons environnementales et industrielles. L'intérêt écologique de cette réaction réside dans l'utilisation et la consommation de deux gaz responsables de l'effet de serre ( $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ ) pour en faire un gaz de synthèse. Toutefois, le reformage à sec du méthane est une réaction qui nécessite la présence de catalyseurs, essentiellement à base de nickel qui est le métal le plus actif, abondant et le moins coûteux.

Ainsi, le but poursuivi dans le cadre de ce travail, est de synthétiser des catalyseurs à base de nickel d'une structure pérovskite, et d'autres de structure hétéropolyanionique afin d'étudier leurs propriétés catalytiques dans la réaction de reformage à sec du méthane.

Ce travail de mémoire sera divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le gaz naturel (généralités, réserves, utilisations), la valorisation du méthane et en particulier la réaction de reformage à sec, et les matériaux de type Keggin et pérovskite utilisés dans cette réaction.
  
- Le second chapitre de ce mémoire traitera les étapes de synthèse de nos catalyseurs et leurs caractérisation par différentes techniques, à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), l'adsorption-désorption d'azote BET, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie UV- visible.
  
- Le troisième chapitre consiste à étudier les propriétés catalytiques des matériaux synthétisés, dans la réaction de reformage à sec du méthane pour la production de gaz de synthèse (CO et H<sub>2</sub>).

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

*CHAPITRE I*  
*ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE*

## ***I - Le gaz naturel***

### ***I.1 - Généralités***

Le gaz naturel, présent naturellement sous forme gazeuse dans les roches poreuses du sol, est une des trois formes de combustibles fossiles utilisés dans le monde, avec le charbon et le pétrole [1]. Il est composé d'hydrocarbures : principalement du méthane ( $\text{CH}_4$ ) mais aussi du propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), du butane ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), de l'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) et du pentane ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) [2]. Le gaz naturel est généré à partir de la sédimentation de matière organique vieille de plusieurs millions d'années. Le plus souvent, la matière organique enfouie dans le sol se transforme d'abord en kérogène, sous l'effet de la pression et de la température. Lorsque la température augmente (entre 50 et 120°C), le kérogène se décompose ; cette décomposition thermique appelé pyrolyse expulse deux hydrocarbures : le gaz naturel et le pétrole qui constituent un gisement dans une roche imperméable.

La combustion des combustibles fossiles autre que le gaz naturel génère des quantités énormes d'émissions et de particules qui ont des effets négatifs sur la santé humaine [3]. Cependant, lors de la combustion du gaz naturel, les émissions de dioxyde de soufre sont négligeables et les émissions de protoxyde d'azote et de dioxyde de carbone sont plus faibles, ce qui permet par conséquent de réduire les problèmes associés aux pluies acides, la couche d'ozone et aux gaz à effet de serre [4-5]. C'est pour cela que le gaz naturel est considéré comme le plus propre des combustibles fossiles et comme source d'énergie très sûre lors du transport, du stockage et en utilisation.

### ***I.2 - Réserves***

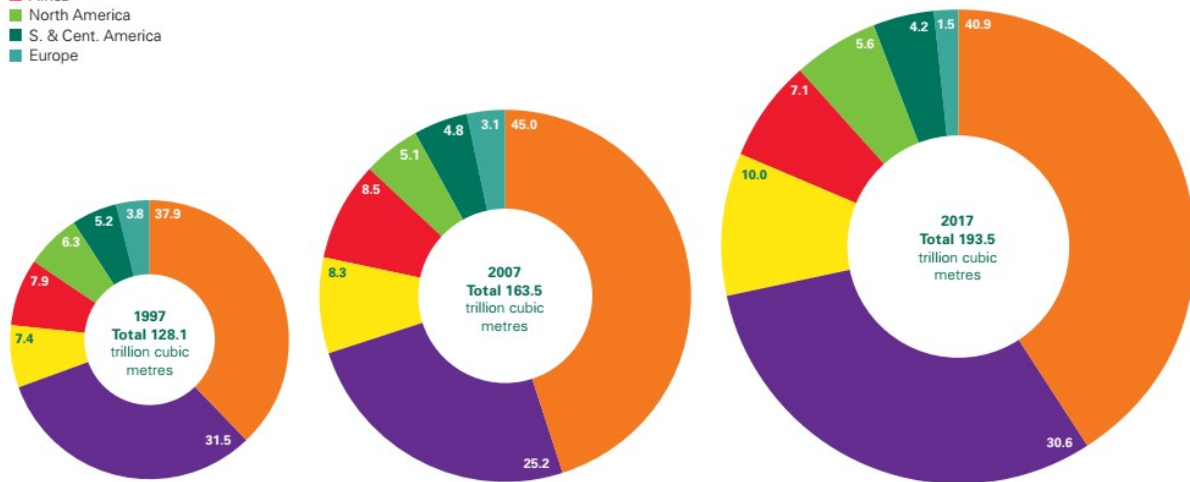
Les réserves de gaz naturel dans le monde sont très considérables et elles pourraient augmenter à l'avenir [6]. A la fin de l'année 2017, les réserves totales prouvées de gaz naturel dans le monde étaient de 193.5 trillions de mètres cubes ( $10^{12} \text{ m}^3$ ) [7], soit une évolution de 18.7 % en dix ans et de 50.7% en 20 ans (***figure I.1***). À l'échelle mondiale, le gaz naturel représente 23.4 % de la consommation d'énergie primaire [7].

Les pays qui possèdent des réserves veulent augmenter leurs approvisionnements en énergie afin de tirer profit des avantages du gaz naturel. D'autre part, les autres pays ont besoin d'importer afin d'accroître leur utilisation de gaz naturel [8]. Selon les données de l'année 2018, les pays ayant le plus de réserves en gaz naturel dans le monde sont l'Iran, la Russie, le Qatar et le Turkménistan [7].

**Distribution of proved reserves in 1997, 2007 and 2017**

Percentage

- Middle East
- CIS
- Asia Pacific
- Africa
- North America
- S. & Cent. America
- Europe



**Figure I.1 : Distribution des réserves prouvées de gaz naturel dans le monde en 1997, 2007 et 2017 (pourcentage) [7]**

### ***I.3 - Utilisations***

Source d'énergie très sûre, le gaz naturel a été utilisé depuis longtemps pour le chauffage résidentiel, commercial et industriel. De plus, il est utilisé pour la production de l'électricité et de la chaleur. Dans l'industrie pétrochimique, il est considéré comme matière première, par exemple dans la production d'éthylène. Dans l'industrie des fertilisants, il est utilisé pour la production d'ammoniac et de l'urée en vue de fabriquer de l'engrais pour l'agriculture.

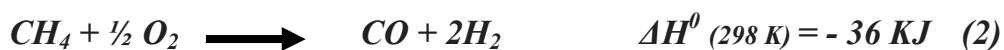
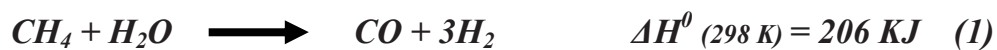
L'hydrogène, le soufre et le noir de carbone, peuvent être produits en utilisant le gaz naturel [9-11]. Aujourd'hui il est aussi utilisé comme carburant pour les véhicules ; il s'agit du même gaz utilisé pour le chauffage, excepté qu'il a été comprimé afin de faciliter son stockage.

### ***II - Valorisation du méthane***

Au cours de la dernière décennie, il y a eu une grande augmentation dans la consommation en énergie, principalement en raison d'une croissance rapide de la population humaine [12]. Cette demande croissante d'énergie a changé les scénarios de consommation d'énergie au fil des années par le biais de l'industrialisation [13]. En outre, la demande devrait continuer à augmenter dans le futur malgré le faible prix du pétrole ; une augmentation de 20% en demande d'énergie fossile est attendue d'ici 2040 [14]. À l'heure actuelle, la dépendance aux combustibles fossiles qui consistent en le pétrole, le gaz naturel et le charbon, a créé des problèmes environnementaux majeurs par la production de gaz à effet de serre d'origine

anthropique [15]. Le méthane et le CO<sub>2</sub> sont les gaz à effet de serre les plus abondants et sont actuellement parmi les causes principales du réchauffement climatique [16].

Afin de réduire les émissions de méthane et de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, des recherches approfondies ont été menées pour trouver des voies intéressantes pour valoriser ces gaz [17]. La plus réponde étant leur conversion en gaz de synthèse (H<sub>2</sub> et CO) avec un faible coût et une technologie relativement maîtrisée [18]. Cette voie de transformation des hydrocarbures est très intéressante dans les industries chimiques [19] et différentes technologies sont mises en œuvre pour produire du syn-gaz à partir du gaz naturel [20]. La conversion indirecte est la plus utilisée dans l'industrie pour produire ce gaz de synthèse par l'intermédiaire de l'un de ces trois procédés : vaporeformage du méthane **(1)**, oxydation partielle du méthane **(2)** et reformage à sec du méthane **(3)** [21].



Le reformage du méthane par la vapeur ou l'oxydation partielle avec l'oxygène sont des technologies bien connues avec des avantages et des inconvénients [22-23].

Le vaporeformage produit un rapport élevé de gaz de synthèse (H<sub>2</sub>/CO=3) [24] comparé à celui requis pour la réaction de Fischer-Tropsch (H<sub>2</sub>/CO= 2) [25-26] ; le processus nécessite toute fois beaucoup d'énergie vu la nature endothermique de la réaction [27]. Un rapport H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> plus élevé est nécessaire pour produire de bons rendements d'hydrogène, ce qui rend le vaporeformage énergétiquement défavorable en conduisant à la désactivation du catalyseur [28]. De plus, le reformage à la vapeur fait face à des problèmes de corrosion et nécessite une unité de désulfuration [22-23].

L'oxydation partielle du méthane convient à la production d'hydrocarbures plus lourds et de naphta [22,29]. Les avantages de ce processus sont un taux de conversion élevé et une sélectivité élevée [30]. La nature exothermique de la réaction présente certains inconvénients, comme l'apparition de points chauds sur le catalyseur à cause du faible taux d'élimination de la chaleur et rend l'opération difficile à contrôler [21,23].

Parmi ces procédés, le reformage à sec est le plus prometteur car il utilise deux gaz à effet de serre abondants (CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>) pour produire du gaz de synthèse pour les industries [31]. Par contre, ce procédé est confronté au problème du dépôt de carbone.

Le tableau ci-dessous nous montre une comparaison entre les trois processus:

**Tableau I.1: Comparaison entre les trois procédés de valorisation du gaz naturel [31]**

| Type de réaction           | Vaporeformage                                    | Oxydation partielle                                                       | Reformage à sec                                                                                                   |
|----------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Avantages                  | Efficacité élevée                                | - Conversion élevée des réactifs<br>- Bonne sélectivité du Syn-gaz        | - Utilisation de deux gaz à effet de serre<br>- Formation d'un carburant propre et respectueux de l'environnement |
| Inconvénients              | - Requièrre une énergie élevée<br>- Très couteux | - Formation de points chauds sur les catalyseurs<br>-Technologie couteuse | Formation de carbone et désactivation du catalyseur                                                               |
| Rapport H <sub>2</sub> /CO | 3 : 1                                            | 2 : 1                                                                     | 1 : 1                                                                                                             |
| Température                | T : 700 – 1000 °C                                | T : 950 – 1100 °C                                                         | T : 650 – 850 °C                                                                                                  |
| Pression                   | P : 3 – 25 Bar                                   | P : 100 Bar                                                               | P : 1 Bar                                                                                                         |
| Rapport                    | CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O = 1:1          | CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> = 2 :1                                    | CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> = 1 :1                                                                           |

### III - Reformage à sec du méthane

Le reformage à sec du méthane a attiré de nombreux chercheurs universitaires et industriels car il consomme deux principaux gaz à effet de serre qui sont le CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> [32-35] et produit un gaz de synthèse avec un faible rapport H<sub>2</sub>/CO, qui est souhaitable pour plusieurs procédés tels que l'hydroformylation, les réactions de carbonylation et de Fischer Tropsch [36-37].

L'utilisation de catalyseurs dans la réaction de reformage à sec du méthane est primordiale pour activer la molécule de CH<sub>4</sub> et maximiser la production de gaz de synthèse. Ils permettent aussi de réduire l'énergie d'activation et d'abaisser la température de réaction de manière significative [38]. Durant la réaction de reformage à sec du méthane, d'autres réactions secondaires peuvent avoir lieu ; elles sont résumées dans le **tableau I.2** ci-dessous :

**Tableau I.2: Réactions ayant lieu lors du reformage à sec du méthane [38]**

| N° de la réaction | Nom de la réaction                     | Equation                                                  | ΔH <sup>0</sup> 298 K<br>KJ/mol |
|-------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 1                 | Réaction principale de reformage à sec | CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> → 2CO + 2H <sub>2</sub> | + 247                           |
| 2                 | Réaction inverse gaz-eau               | CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> → CO + H <sub>2</sub> O  | + 41                            |
| 3                 | Décomposition du méthane               | CH <sub>4</sub> → C + 2H <sub>2</sub>                     | + 74.9                          |
| 4                 | Réaction de Boudouard                  | 2CO → C + CO <sub>2</sub>                                 | - 172.4                         |
| 5                 | Hydrogénation du CO <sub>2</sub>       | CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> → C + 2H <sub>2</sub> O | - 90                            |
| 6                 | Hydrogénation du CO                    | H <sub>2</sub> + CO → H <sub>2</sub> O + C                | - 131.3                         |

La réaction de reformage à sec du méthane (1) est réalisée en utilisant des catalyseurs à base de métaux nobles [39-43] ainsi que de métaux de transition [44-47]. L'ensemble des éléments du groupe VIII (Rh, Pt, Ni, Co, Fe, Ir,...) à l'exception de l'osmium sont connus comme étant plus au moins actifs vis-à-vis de la réaction du reformage à sec du méthane [48].

Parmi eux, des catalyseurs à base de nickel ont été largement utilisés à cause de leur faible coût, disponibilité et leur activité élevée. Cependant, le problème majeur de ces catalyseurs à base de nickel est leur désactivation à cause du dépôt de carbone à la surface du catalyseur [49], et qui résulte de la décomposition du méthane (3) et de la réaction de *Boudouard* (4), ou bien leurs désactivation par frittage des particules métalliques du nickel [17]. C'est pour cette raison que les travaux de recherche se sont focalisés essentiellement sur le développement de catalyseurs actifs mais aussi résistants aux phénomènes de désactivation (dépôt de carbone et frittage) [50].

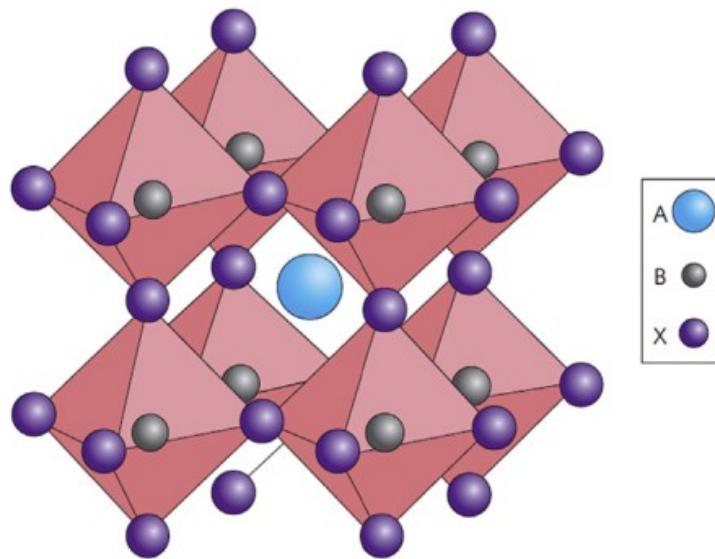
Plusieurs travaux ont rapporté que l'utilisation de support peut améliorer la stabilité du catalyseur [51]. Les catalyseurs à base de métaux nobles comme le rhodium sont stables et ne présentent aucun dépôt de carbone à leurs surfaces [52-53]. Cependant, leur utilisation est limitée à cause de leur coût élevé. Au vu des contraintes économiques, les recherches se sont focalisées sur des systèmes à faible coût comme le Ni, Co et Fe supportés, qui représentent une assez bonne alternative au rhodium pour la réaction de reformage a sec du méthane [54]. A cet effet, *O.Tokunaga et al.* [55] ont classé les catalyseurs à base de Ni, Co et Fe déposé sur l'alumine selon un ordre décroissant de l'activité : Ni > Co >> Fe.

## ***IV - Catalyseurs de reformage à sec du méthane***

### ***IV.1 - Oxydes mixtes de type pérovskite***

#### ***IV.1.1 - Structure de la pérovskite***

Les pérovskites forment l'une des principales familles d'oxydes mixtes. La formule générale des pérovskites est  $ABX_3$ , où A et B sont des cations tel que A est un alcalin ou alcalino-terreux et B est un cation de transition [56]. La plupart des composés de formule  $ABO_3$  cristallisent dans la structure pérovskite, qui correspond à la structure de type  $CaTiO_3$ . Dans le cas idéal, cette structure est cubique et peut être représentée sous la forme d'un empilement d'octaèdres réguliers ayant les ions oxygène au sommet (*figure 1.2*). Le cation A est coordonné avec douze anions d'oxygène et le cation B avec six ; ces anions oxygène sont coordonnés a leurs tour avec deux cations B et quatre cations A [57-58]. Dans ce sens, on a un contacte entre les trois ions A, B et O.



**Figure I.2: Structure pérovskite cubique idéale de type  $ABX_3$  en trois dimensions [59]**

#### *IV.1.1.1 - Stabilité de la structure*

La stabilité de la structure pérovskite pour un groupe particulier de cations et d'anions est liée ce qu'on appelle « le facteur de tolérance ( $t$ ) ». Ce facteur qui permet de relier les rayons des cations A et B et d'anions O, est énoncé par *V.M. Goldschmidt* selon la relation suivante :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Ce paramètre définit la symétrie du système et affecte significativement les propriétés diélectriques. Quand la valeur de  $t$  est proche de 1, la phase pérovskite est formée ; cependant certaines structures pérovskites se forment entre  $t = 0,90$  et  $t = 1,10$  comme le  $BaZrO_3$  ( $t=1,01$ ) et  $CaTiO_3$  ( $t=0,97$ ). La structure pérovskite est idéalement cubique mais peu de composés possèdent cette structure car les conditions requises sont assez restrictives. La structure idéale correspond à  $t=1$  ; si sa valeur est différente de 1 on aura une faible symétrie [60].

#### *IV.1.2 - Domaines d'applications des pérovskites*

Les oxydes mixtes de type pérovskites sont largement étudiés en raison de leur composition flexible et de leurs propriétés intéressantes. Ils présentent une conductivité ionique [61], des propriétés optiques [62], des propriétés magnétiques allant de l'antiferromagnétisme au

ferrimagnétisme et ferromagnétisme [63-64], des propriétés catalytiques telles que l'oxydation [65], la réduction [66], et des réactions photo-catalytiques [67].

Ils possèdent aussi une structure électronique qui leur confère plusieurs propriétés comme l'isolation [68-69], la semi-conductivité et super-conductivité [70].

On les trouve aussi comme catalyseurs très actifs pour des réactions telles que l'hydrogénation et l'hydrolyse des hydrocarbures [71], la réduction de SO<sub>2</sub> par le CO [72], l'oxydation sélective de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> [73], l'élimination de CO et des NO<sub>x</sub> [74-76], la combustion du méthane [77] et son reformage à sec [78-79]. Dans ce contexte, *Moradi et al* [80] ont montré que la pérovskite LaNiO<sub>3</sub> substituée au Cu présente une grande activité catalytique et une bonne sélectivité pour la production de gaz de synthèse. Le même résultat fut également observé pour le LaNiO<sub>3</sub> substitué au Sr [81].

Leur faible coût, grande diversité, propriétés redox, et leur stabilité mécanique et thermique à une température relativement élevée, fait des pérovskites de potentiels catalyseurs dans le domaine des sciences de l'environnement [82].

## ***IV.2 - Polyoxométallates***

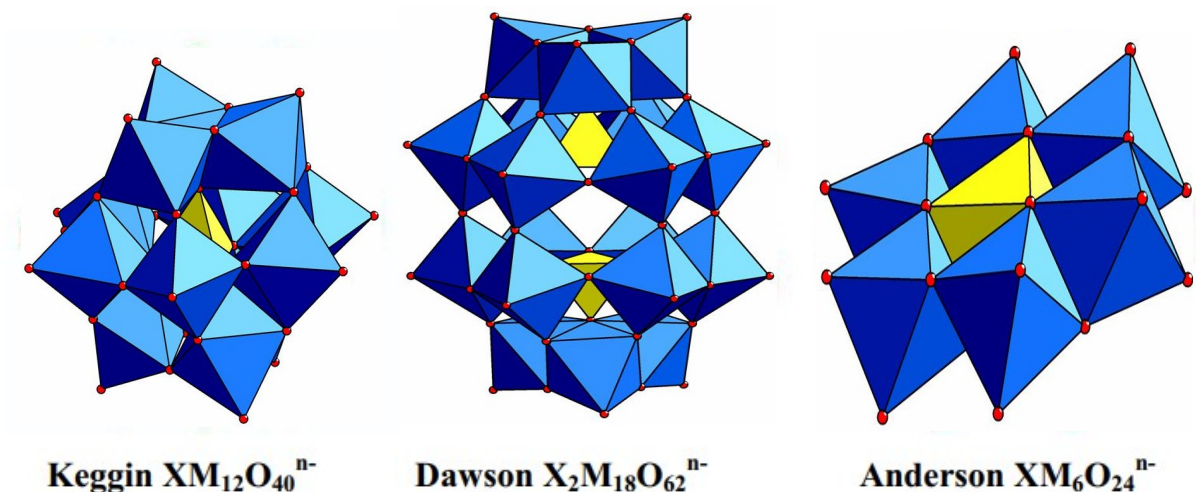
### ***IV.2.1 - Origine et structure***

Le premier polyoxométallate (POM) connu dans l'histoire, date du XIX<sup>e</sup> siècle [83]. En 1826, *Berzelius* découvrit le 12-phosphomolybdate d'ammonium, un précipité jaune de formule (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> obtenu par addition de molybdate d'ammonium à l'acide phosphorique, qui montra déjà des applications très intéressantes en chimie analytique [84]. Leur définition comme hétéropolyanions a été proposée en 1862. Durant la même année *Marignac* [85] a isolé l'acide tungstomolybdique.

En 1929, *Pauling* [86] a montré que Mo<sup>6+</sup> et W<sup>6+</sup> ont un rayon idéal pour une coordination tétraédrique par l'oxygène et propose une structure basée sur l'arrangement de 12 MoO<sub>6</sub> ou WO<sub>6</sub> octaédrique autour d'une structure centrale XO<sub>4</sub> tétraédrique.

*Keggin* en 1934 [87] a résolu la structure de l'acide H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.5H<sub>2</sub>O par diffraction des rayons X, qui porte d'ailleurs son nom jusqu'à présent.

La structure déterminée par *Keggin* a été confirmée par *Bradley et al* [88]. Depuis beaucoup de travaux ont porté sur ces composés, et d'autres structures ont été mises en évidence telle que la structure de *Dawson* (X<sub>2</sub>M<sub>18</sub>O<sub>62</sub>), d'*Anderson* (XM<sub>6</sub>O<sub>24</sub>), de *Silverton* (XM<sub>12</sub>O<sub>42</sub>)...etc.



**Figure I.3 : Représentation polyédrique de certaines structures des POMs**

#### ***IV.2.1 .1 - Structure de Keggin***

C'est la structure la plus connue est la plus stable qui est adoptée par beaucoup de polyoxométalates.

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

La structure de l'anion peut être décrite comme un tétraèdre central ( $XO_4$ ) entouré de 12 octaèdres  $MO_6$  combinés en quatre groupes  $M_3O_{13}$ . Ces groupements sont reliés entre eux par leurs sommets contiennent des liaisons M-O-M (*figure I.4*).

Dans cette structure, les atomes d'oxygène ne sont pas équivalents et on distingue quatre groupes d'atomes différents:

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

Les atomes d'oxygène  $O_b$  et  $O_c$  sont appelés oxygène pontants et les atomes  $O_d$  sont appelés oxygènes terminaux.

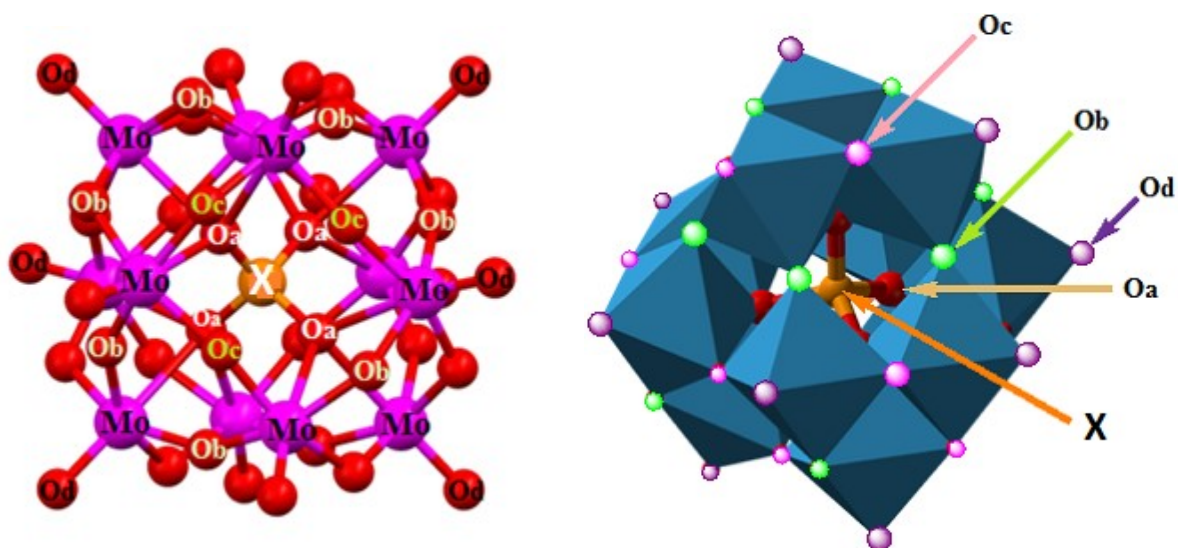


Figure I.4 : Différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin

#### IV.2.2 - Propriétés des polyoxométallates

##### IV.2.2.1 - Propriétés acides

La plupart des polyoxométallates se comportent comme des acides forts en solution aqueuse. Ils sont plus forts que les oxoacides  $[XO_n(OH)_m]$  correspondants à l'hétéroatome. Ils sont aussi plus forts que de nombreux acides minéraux (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>...).

Dans les premières études, il a été montré que les POMs tels que H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ou H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> sont des acides de *Bronsted* purs [89]. Les propriétés acides sont en fonction des éléments constituant le polyanion et sont liées à la charge totale de l'ion [90]. Certains auteurs ont suggéré que la force de l'acide diminue selon l'ordre suivant : W<sup>VI</sup> > Mo<sup>VI</sup> > V<sup>V</sup> et P<sup>V</sup> > Si<sup>IV</sup>.

A cet effet, *Y. Izumi et al.* [91] rapportent que la force acide dans l'acétone diminue selon l'échelle suivante: H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> > H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ~ H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> > H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

##### IV.2.2.2 - Propriétés redox

En solution, de nombreux POMs peuvent participer à des échanges d'électrons en plusieurs étapes réversibles, mono, bi ou polyélectroniques. Les propriétés redox des HPAs dépendent à la fois de la nature des atomes métalliques (Mo, W...) et de l'atome central (P, Si...). Ainsi, le potentiel redox est influencé par la charge de l'hétéropolyanion, qui varie en fonction de l'atome central. Plus l'ion est chargé négativement et moins il est réductible.

D'autre part, le potentiel d'oxydo-réduction décroît dans l'ordre suivant : V > Mo > W [92] ; le vanadium est donc le métal le plus réductible. A l'état réduit, les hétéropolycomposés se

colorent souvent en bleu foncé et ils sont désignés dans la littérature anglo-saxonne par le terme « *heteropoly blue* ».

#### ***IV.2.2.3 - Solubilité***

La solubilité des polyoxométallates dépend en grande partie de l'énergie de solvation du cation.

Les POMs sont solubles dans l'eau et dans les solvants organiques contenant de l'oxygène tels que les alcools, les éthers...etc. Par contre, ils ne le sont pas dans les solvants non polaires tels que le benzène ou l'éther de pétrole. Par exemple, la solubilité de l'acide  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  à 25°C est de 88% dans l'eau, 86% dans de l'acétate d'éthyle et 85% dans l'éther diéthylique [93].

#### ***IV.2.3 - Applications des polyoxométallates***

Les polyoxométallates sont étudiés depuis le siècle dernier et font l'objet d'applications dans différents domaines [94-95]. Les applications des polyoxométallates s'étendent à divers secteurs tels que la photochimie, chimie analytique, traitement de déchets radioactifs, électrochimie/électrodes, dopants en polymères conducteurs et non-conducteurs, échangeurs cationiques, blanchissement de la pulpe de papier, chimie alimentaire [96].

Les POMs sont également rencontrés en électronique où certains peuvent servir de conducteurs photoniques et en chimie analytique où ils servent à séparer, identifier et quantifier de nombreux éléments, ainsi que dans le domaine des matériaux [96]. Cependant le domaine de prédilection des POMs est la catalyse, ou ils ont trouvé de nombreuses applications comme catalyseurs acides et d'oxydation en synthèse organique fine, comprenant plusieurs applications industrielles. D'ailleurs, près de 80-85 % des brevets et des publications abordant l'application des HPAs appartiennent au domaine de la catalyse [94]. Les HPA ont plusieurs avantages, les plus importants étant leur multifonctionnalité et leur mobilité structurale [97]. Pour ces raisons, ils constituent une bonne base pour la conception de catalyseurs et possèdent un potentiel élevé grâce à leurs utilisations pratiques.

*CHAPITRE II*  
*SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION*  
*DES CATALYSEURS*

## ***I-Synthèse des catalyseurs***

### ***I.1 -Synthèse d'une pérovskite massique LaNiO<sub>3</sub>***

La pérovskite massique LaNiO<sub>3</sub> a été préparée par la méthode d'auto-combustion. Cette dernière consiste à faire dissoudre des masses stœchiométriques de nitrates de nickel Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O et de lanthane La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O dans 20 ml d'eau distillée dans un premier temps. Après dissolution sous l'effet d'agitation, la glycine (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>) est ajoutée dans la solution de nitrates [98] en respectant le rapport (NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>/glycine = 1 ; après évaporation à une température de 100°C, un gel est obtenu. Par la suite, la température est augmentée jusqu'à 300°C pour l'auto-combustion de la glycine. Une poudre noire est obtenue puis calcinée à 720°C (avec une vitesse de 1°C/min) pendant 4h.

### ***I.2- Synthèse des hétéropolyanions***

#### ***I.2.1-Synthèse de l'hétéropolyacide H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>,13H<sub>2</sub>O***

Le catalyseur H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>,13H<sub>2</sub>O est obtenu en se basant sur la réaction suivante :



L'acide H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> est préparé à partir d'une solution α-SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup> synthétisée à partir des molybdates de sodium et des silicates de sodium en acidifiant le milieu par l'acide nitrique comme le montre la réaction (I).

#### **Etape 1 : Synthèse de α-SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup>**

L'acide 12-silicomolybdique et son sel correspondant ont été préparés selon la méthode décrite dans la littérature [99-101].

50g des molybdates de sodium bi hydratés (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) sont dissoutes dans 200ml d'eau distillée sous agitation forte et chauffage à 60°C. La solution obtenue est acidifiée par 20ml d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) concentré (68%, d=1,4 Kg/l) versé goutte à goutte jusqu'à pH=2, puis 5g de méta-silicates de sodium penta-hydratés sont dissoutes dans 50ml d'eau distillée ; la solution obtenue est ajoutée goutte à goutte au mélange précédent sous agitation continue, et on acidifie encore une fois par l'ajout de HNO<sub>3</sub> goutte à goutte jusqu'à pH=2. Le mélange est chauffé à 90°C pendant 2h pour obtenir l'isomère α ; après refroidissement à température ambiante une solution jaune est obtenue.

## **Etape 2 : Extraction de l'hétéropolyacide par le mélange éther/acide nitrique**

La solution contenant les ions  $\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  est mise en dans une ampoule à décanter, le mélange d'éther/acide est versé dans l'ampoule et après une simple agitation suivi d'un dégazage on obtient deux phases ; on récupère la phase lourde contenant l'acide sous forme d'étherates. L'étherate obtenu est additionné à la moitié de son volume en eau et mis sous agitation à 40°C pour évaporer l'éther en excès.

La solution est laissée pour se cristalliser à 4° C, des cristaux jaunes apparaissent au bout de quelques jours.

Les cristaux obtenus sont laissés à sécher sous courant d'air à 40°C pour obtenir à la fin une poudre d'acide  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40},x\text{H}_2\text{O}$ .

### ***1.2.2 - Synthèse des hétéropolysels $\alpha\text{-A}_y\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{39}$***

#### **A- Synthèse du lacunaire $\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$**

On dissous 4,25g de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3,5\text{H}_2\text{O}$  dans 275ml d'eau distillée, puis 23,03g de trioxyde de molybdène ( $\text{MoO}_3$ ) sont ajoutés à la solution des silicates et le mélange est mis sous agitation et chauffage à 73°C pendant 3 jours sous reflux, pour obtenir une solution jaune verdâtre.

On ajoute goutte à goutte une solution de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  (14,5g dissoute dans 100ml d'eau distillée) au mélange précédent et tout le mélange est mis sous agitation et chauffage à 73°C pendant un autre jour.

Le composé  $\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$  obtenu est mis à refroidir à température ambiante puis filtré pour éliminer l'acide silicique.

#### **B-Synthèse du sel $(\text{NH}_4)_6\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{39}$**

Le sel  $(\text{NH}_4)_6\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{39}$  est obtenu à partir du lacunaire  $\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$  et  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .

On dissous 1,45g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  dans 50ml d'eau distillée sous agitation et chauffage à 90°C ; cette solution est ajoutée goutte à goutte a 92,5ml de la solution  $\alpha\text{-SiMo}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ .

1,15g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sont dissoutes dans un minimum d'eau distillée, ensuite elles sont ajoutées au mélange précédent.

Un précipité se forme immédiatement puis il est filtré sous fritté et on obtient ainsi le sel  $(\text{NH}_4)_6\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{39},x\text{H}_2\text{O}$ .

### C- Synthèse du sel $\text{Rb}_6\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{39}$

Ce sel est obtenu à partir du lacunaire  $\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$  et  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . On dissout 1,45g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  dans 50ml d'eau distillée sous agitation et chauffage à 90°C, ensuite cette solution est ajoutée goutte à goutte à 92,5ml de la solution  $\alpha\text{-SiMo}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ .

1,25g de  $\text{RbCl}$  sont dissoutes dans un minimum d'eau distillée ensuite elles sont ajoutées au mélange précédent, un précipité se forme immédiatement puis il est filtré sous fritté on obtient ainsi le  $\text{Rb}_6\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{39,x}\text{H}_2\text{O}$ .

#### *1.2.3 - Synthèse du sel mixte $\text{Rb}_2\text{NiSiMo}_{12}\text{O}_{40}$*

La méthode de préparation consiste à dissoudre 0,46g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  dans 20ml d'eau distillée. La solution obtenue est ajoutée à la solution d'acide  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2,18g de cet acide dissous dans 20ml d'eau distillée) sous agitation continue à température ambiante.

0,38g de  $\text{RbCl}$  dissoutes dans un minimum d'eau distillée sont ajoutée lentement et à  $T=50^\circ\text{C}$  au mélange précédent.

Le précipité formé est alors séché sous courant d'air à 50°C et on obtient notre catalyseur  $\text{Rb}_2\text{NiSiMo}_{12}\text{O}_{40,x}\text{H}_2\text{O}$

## *II - Caractérisation des catalyseurs*

### *II.1- Diffraction des rayons X (DRX)*

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et qui comporte actuellement les données de 69500 composés (fichier J.C.P.D.S: Joint comité for poudre diffraction standards).

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  connue sur un échantillon. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques pour lesquelles la relation de *BRAGG* est vérifiée :

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

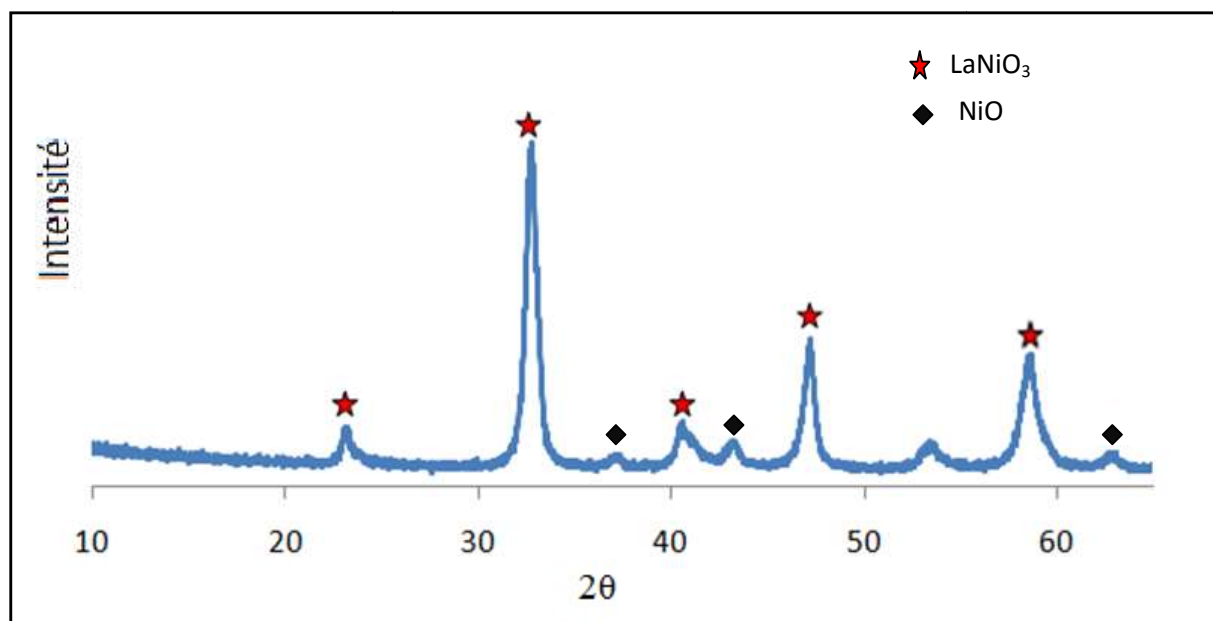
$\lambda$ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

$\theta$ : Angle de diffraction.

$d_{hkl}$ : Distance inter-réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.

n : Nombre entier.

## Résultats et discussions de l'analyse par DRX pour la pérovskite $\text{LaNiO}_3$



**Figure II.1 : Spectre DRX du catalyseur de type pérovskite  $\text{LaNiO}_3$  calciné à  $720^\circ\text{C}$**

L'analyse DRX du catalyseur massique  $\text{LaNiO}_3$  après calcination (*figure II.1*) montre la formation de la structure cristalline de type pérovskite  $\text{LaNiO}_3$  rhomboédrique (JCPDS file n° 00-033-0711). Cette structure est caractérisée par des principaux pics de diffraction intenses qui apparaissent à  $2\theta = 32,75^\circ$  ;  $47,30^\circ$  ; et  $58,75^\circ$  [102].

On observe aussi des pics à  $2\theta = 37,25^\circ$  ;  $43,28^\circ$  ;  $62,88^\circ$  et qui correspondent à l'oxyde simple NiO (phase secondaire) de structure cubique (JCPDS file n° 03-065-5745).

On notera que la taille des particules est de 22 nm, d'après le fichier ASTM de  $\text{LaNiO}_3$ .

### ***II.2 - Adsorption-Désorption d'azote BET***

Cette méthode, développée par *Brunauer, Emmett Et Teller* (BET) permet de mesurer la surface spécifique d'un solide par adsorption-désorption d'azote à  $77^\circ\text{K}$ .

Le principe de la méthode est basé sur l'adsorption physique d'un gaz  $\text{N}_2$  par un solide avec une augmentation progressive de la pression de ce gaz en isotherme jusqu'à la pression de saturation, suivi par une désorption. Le calcul de la surface spécifique se fait par la détermination du volume d'azote adsorbé nécessaire pour former une monocouche.

Notre analyse a été faite sur un appareil de type : *QUANTACHROME NOVA 2000<sup>e</sup>*.

## Résultats et discussions

Les surfaces spécifiques des catalyseurs ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) sont répertoriées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau II.1 : Surfaces spécifiques des catalyseurs étudiés**

| Catalyseur                                       | Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |
|--------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| $\text{LaNiO}_3$                                 | 20                                           |
| $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$        | 29                                           |
| $\text{Rb}_6\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{39}$     | 80                                           |
| $(\text{NH}_4)_6\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{39}$ | 3                                            |
| $\text{Rb}_2\text{NiSiMo}_{12}\text{O}_{40}$     | 23                                           |

D'après les résultats, nous avons enregistré une surface spécifique de  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le catalyseur  $\text{LaNiO}_3$ . Ce résultat est en accord avec plusieurs travaux sur les pérovskites préparées par la méthode d'auto-combustion [102]. Cette faible surface spécifique peut être probablement due à la haute température de calcination ( $720^\circ\text{C}$ ) [103].

Les hétéropolyacides en général sont des composés qui ont une très faible porosité [104-105]. L'acide  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  a une faible surface spécifique ( $29 \text{ m}^2/\text{g}$ ) en raison de la présence d'eau d'hydratation qui est une eau de cristallisation.

Contrairement aux hétéropolyacides, les sels alcalins comme  $\text{Rb}_6\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{39}$  ont une surface spécifique plus élevée ( $80 \text{ m}^2/\text{g}$  dans notre cas) ; ce qui laisse suspecter l'existence d'une microporosité au sein de l'HPA. En effet, Moffat et Col. [106-107] ont mis en évidence par mesure d'adsorption d'azote, dans le cas des sels alcalin de taille importante et d'ammonium, la présence de micropores quand les échantillons sont traités pendant 2h à  $200^\circ\text{C}$  sous vide à  $10^{-5}$  Torr. Par contre, le sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{39}$  a une très faible surface spécifique ( $3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) qui est comparable à celle observée pour les hétéropolyacides [108].

Les résultats BET montrent aussi que la surface spécifique du sel mixte  $\text{Rb}_2\text{NiSiMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $23 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est inférieure à celle des sels alcalins et comparable à celle de l'acide  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  correspondant. Cette diminution a été signalée dans la littérature [109]. Elle serait due à leur mode de préparation et à l'occupation des pores par les ions  $\text{Ni}^{2+}$ , ce qui entraînerait un entassement de la structure [108].

### II.3 -Spectroscopie infrarouge à transformée de FOURIER

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption non destructives les plus utilisées. Cette technique de caractérisation permet d'obtenir des informations sur les modes vibratoires de molécules, et, en particulier sur la chimie des surfaces des catalyseurs hétérogènes.

Nos échantillons ont été analysés sur un spectromètre à transformée de Fourier de type «*PERKINELMER L1600400* » dans le domaine de fréquence qui s'étend de 7800 à 100  $\text{cm}^{-1}$ .

Les échantillons à analyser sont obtenus par mélange de 1mg de catalyseur avec 100mg de KBr. Ce mélange est ensuite comprimé sous forme de pastilles sous une pression de 10 Tonnes par  $\text{cm}^2$  (10 kbars), de façon à obtenir des pastilles translucides.

La transmittance noté  $T$ , de chaque échantillon est définie comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon  $I$  et l'intensité du rayonnement de référence  $I_0$  :

$$T = I / I_0$$

### Résultats et discussions

La plupart des bandes caractéristiques des polyoxométallates se présentent dans la région 700-1100  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres IR de ces polyoxométallates sont représentés dans les *figures II.2, II.3, II.4 et II.5*.

Les bandes caractéristiques attribuées pour chacun de nos catalyseurs sont répertoriées dans *le tableau II.2* ci-dessous, et ce à partir des données de la littérature [110].

**Tableau II.2 : Fréquences des bandes de vibration IR de l'acide  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  et de ces sels**

| Catalyseurs                                      | Fréquences des bandes de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) |                                 |                                          |                                          |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
|                                                  | $\nu_{\text{as}}(\text{Si-Oa})$                         | $\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_t)$ | $\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_b\text{-M})$ | $\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_c\text{-M})$ |
| $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$        | 908                                                     | 958                             | 858                                      | 776                                      |
| $\text{Rb}_2\text{NiSiMo}_{12}\text{O}_{40}$     | 910                                                     | 958                             | 856                                      | 784                                      |
| $\text{Rb}_6\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{39}$     | 906                                                     | 948                             | 810                                      | 760                                      |
| $(\text{NH}_4)_6\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{39}$ | 914                                                     | 948                             | 832                                      | 796                                      |

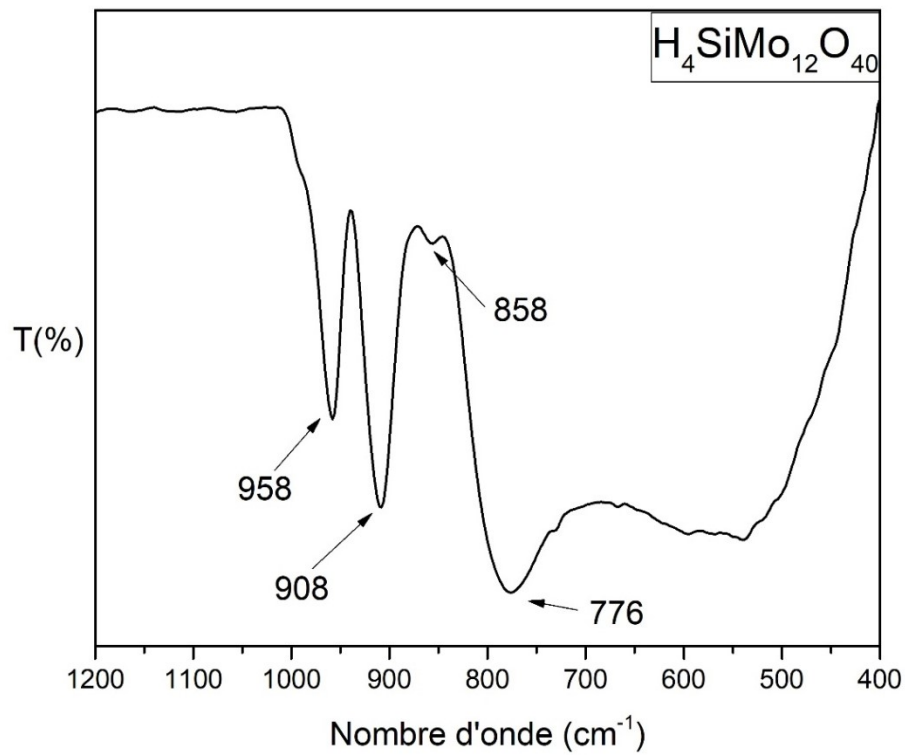


Figure II.2 : Spectre infrarouge de l'acide  $H_4SiMo_{12}O_{40}$

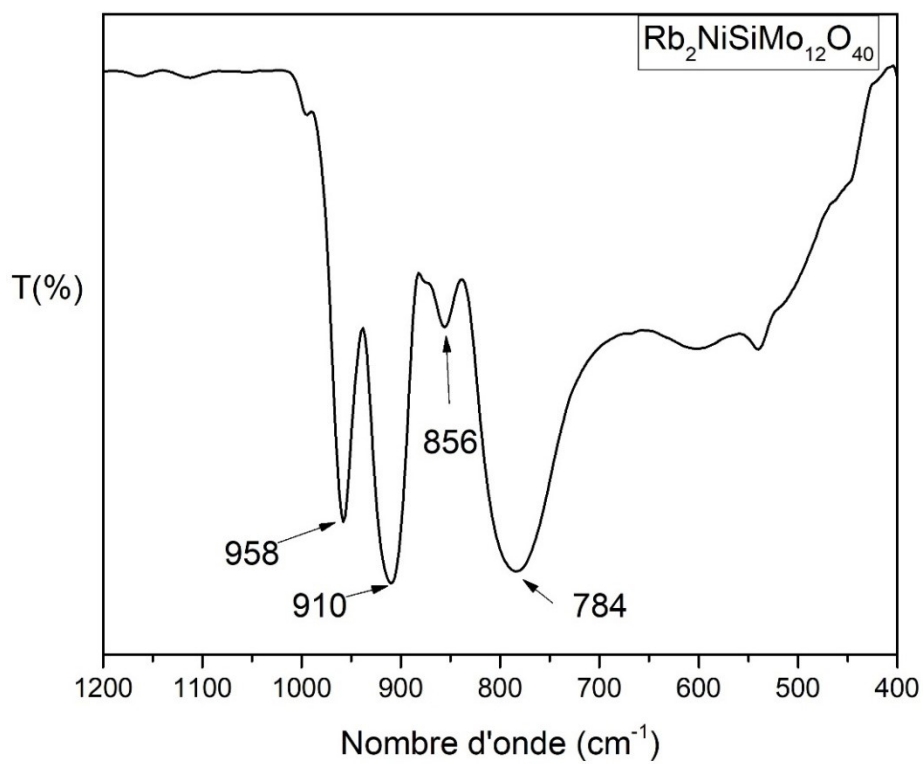


Figure II.3 : Spectre infrarouge du sel  $Rb_2NiSiMo_{12}O_{40}$

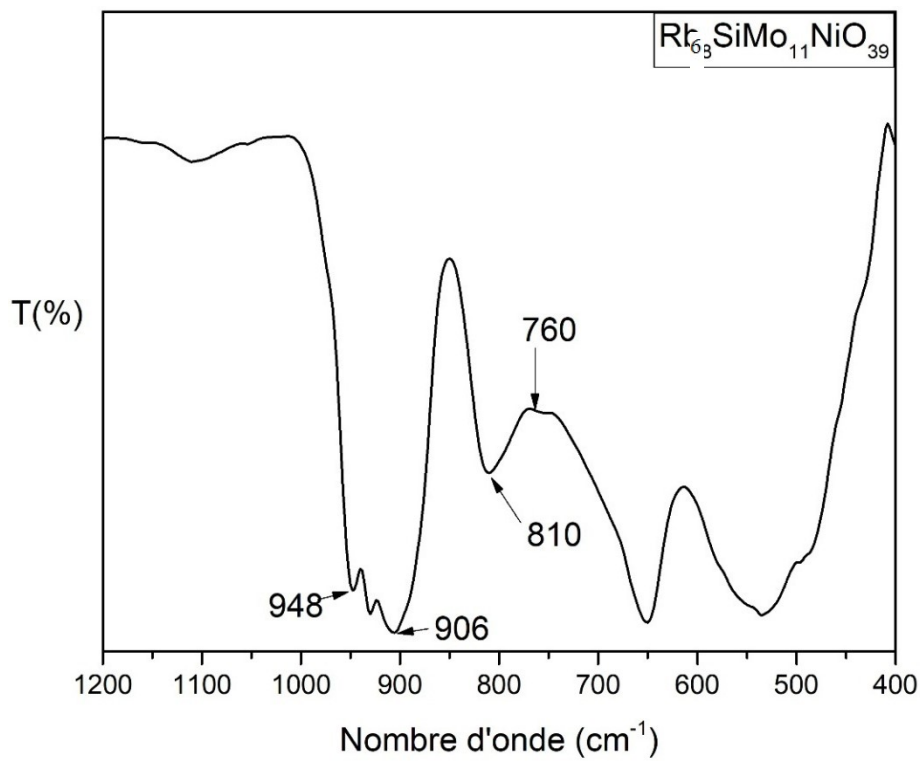


Figure II.4 : Spectre infrarouge du sel  $\text{Rb}_6\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{39}$

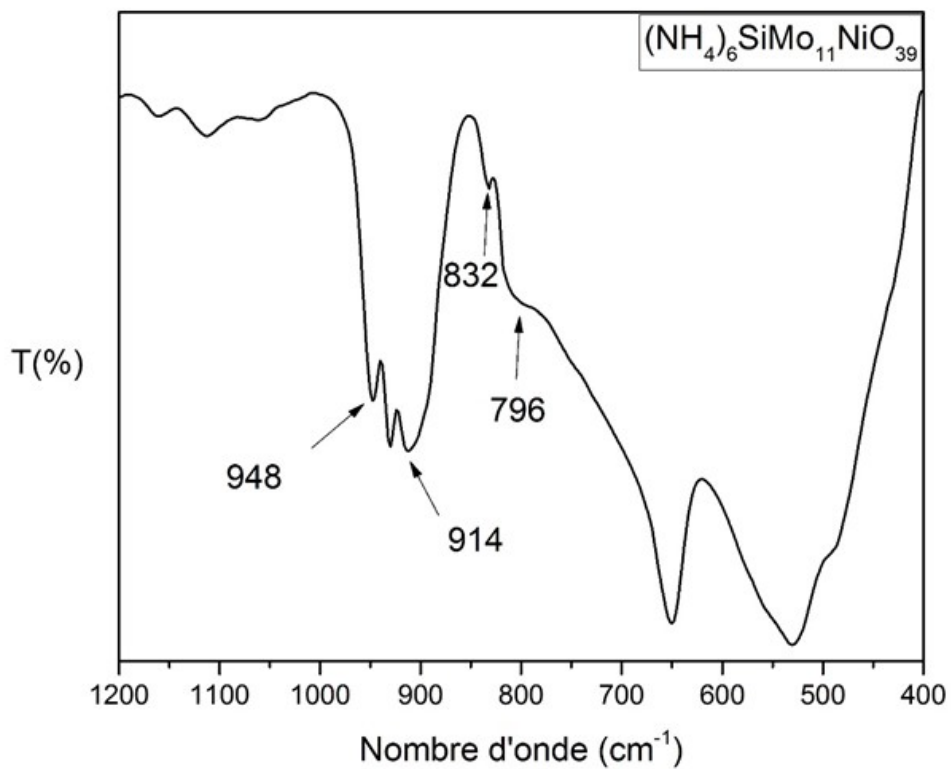


Figure II.5 : Spectre infrarouge du sel  $(\text{NH}_4)_6\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{39}$

- ❖ Le spectre IR de l'acide silicomolybdique  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  représenté dans la **figure II.2**, nous montre des bandes à 958 et 908  $\text{cm}^{-1}$  qui sont attribuées respectivement au mode de vibration d'élongation  $\nu_{as}$  des liaisons Mo-Ot et Si-Oa.  
Les bandes à 858 et 776  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques respectivement des modes de vibrations asymétriques des ponts Mo-Ob-Mo et Mo-Oc-Mo.
- ❖ Le spectre IR du sel  $Rb_2NiSiMo_{12}O_{40}$  représenté dans la **figure II.3** est semblable à celui de l'acide du départ, et la structure de **Keggin** semble donc être conservée lors du remplacement des protons de l'acide par l'ion de Nickel et celui du rubidium. Cependant, les valeurs des fréquences observées dans le cas de ce sel sont presque identiques avec celles de l'acide.
- ❖ Le spectre IR des deux sels  $Rb_6SiMo_{11}NiO_{39}$  et  $(NH_4)_6SiMo_{11}NiO_{39}$  représentés dans les **figures II.4 et II.5**, respectivement montrent la présence des fréquences des quatre bandes de vibration caractéristiques de la structure de **Keggin**, accompagné de deux épaulements qui apparaissent aux environs de 930 et 948  $\text{cm}^{-1}$ . On note aussi une modification des fréquences de vibration remarquable par rapport à l'acide  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ . Ce déplacement de fréquence est dû essentiellement à l'augmentation de la charge négative totale de l'anion qui est répartie sur tous les atomes d'oxygène périphériques [111].

La substitution d'un octaèdre  $MoO_6$  dans l'espèce  $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$  se traduit par une redistribution de l'énergie potentielle et une variation importante de nombreux vibreurs, en particulier les ponts Mo-O, donc un élargissement visuel des raies du spectre de  $SiMo_{11}O_{39}^{8-}$  comparé au spectre de  $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ .

#### **II.4 - Spectroscopie UV-Visible**

L'absorption dans les régions visible (400 - 800 nm) et ultraviolet (200 - 400 nm) est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des catalyseurs. Cette méthode est basée sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique ayant une énergie comprise entre 555-35 Kcal avec nos échantillons en solution. Ce rayonnement est capable de provoquer des électrons les moins liés des atomes.

Le passage d'un rayonnement UV-Visible à travers une substance permet l'obtention d'un spectre d'absorption électronique : intensité résiduelle en fonction de la longueur d'onde.

L'analyse de nos échantillons par spectroscopie UV-Visible a été effectuée sur un spectrophotomètre UV-1601PC-SHIMADZU en utilisant des solutions diluées ( $10^{-5}$  à  $10^{-3}$ M).

L'absorption  $A$  (sans unité), est exprimée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

$\epsilon$  : coefficient d'adsorption molaire en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

$l$  : Parcours optique en cm.

$C$  : concentration en mol/L.

## Résultats et discussions

Les spectres UV-Visible des différents POMs représentés dans la **figure II.6** présentent une bande large et intense dans l'intervalle 250-350 nm, Cette observation a été constatées par plusieurs auteurs [112-115]. Cette composante serait associée aux différents type d'oxygène de l'anion de Keggin, et au transfert de charge molybdène-oxygène. La largeur de cette bande est liée à la nature du contre ion.

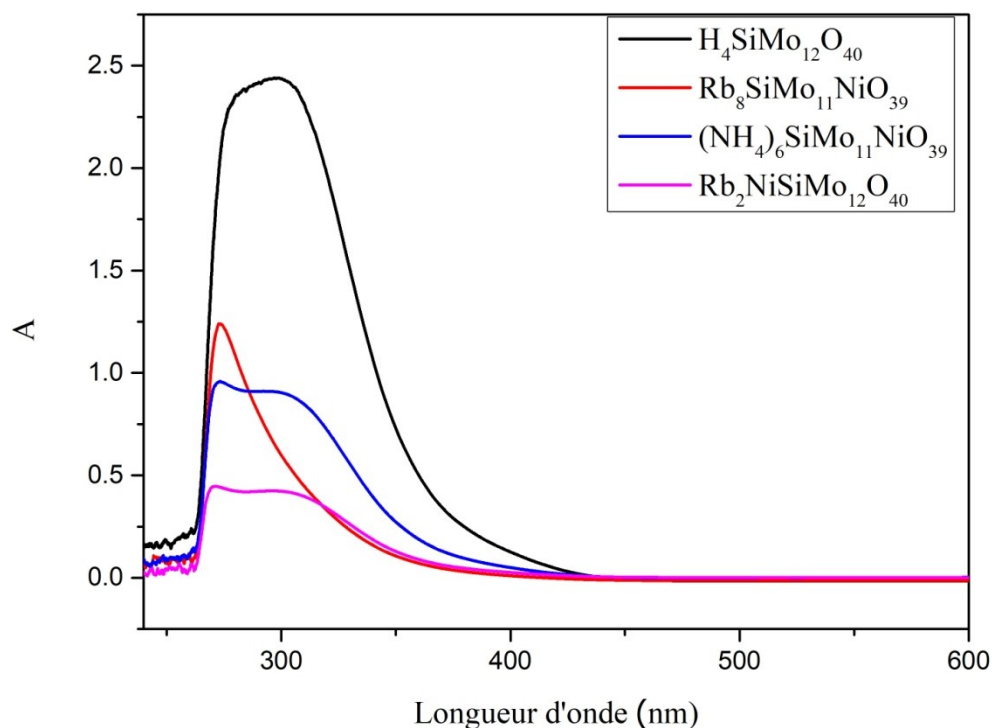


Figure II.6 : Spectres UV-Visible de l'acide silicomolybdique et de ses sels

*CHAPITRE III*  
*RÉACTIVITÉ DES CATALYSEURS*

Dans ce chapitre, la réaction de reformage à sec du méthane ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ) pour produire du gaz de synthèse ( $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$ ) est étudiée en présence des catalyseurs que nous avons préparés au préalable. Nous avons vu en bibliographie que l'utilisation de catalyseurs dans cette réaction est important pour activer la molécule du méthane et la production de gaz de synthèse. Qu'en est-t-il dans la pratique ?

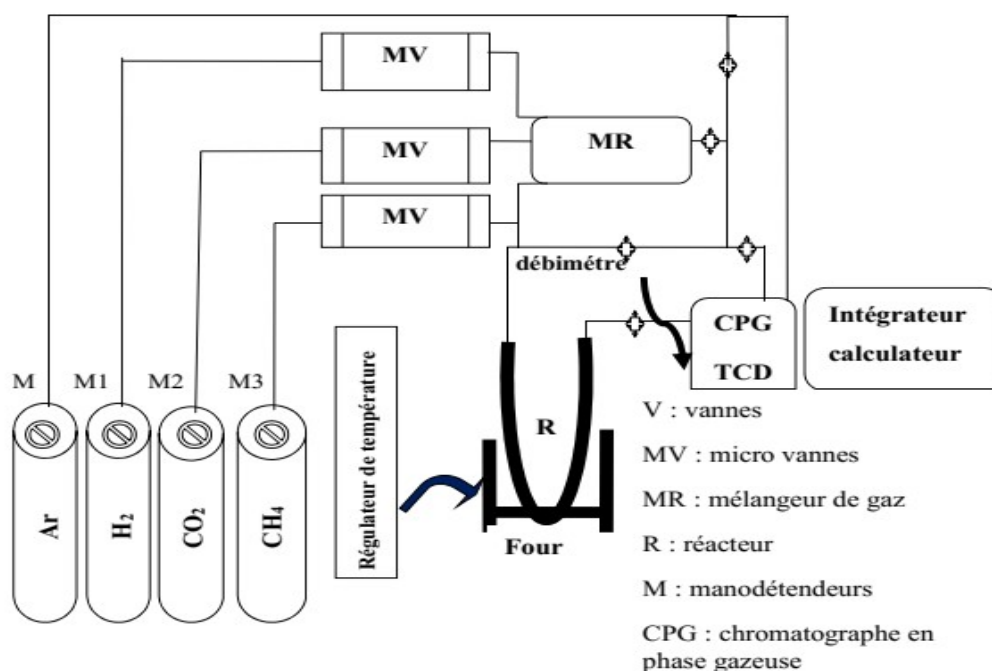
*Vu les différences entre la structure et les propriétés de nos catalyseurs, il a été nécessaire de réaliser nos tests catalytiques sous des conditions opératoires propres à chaque type de catalyseur. Ainsi nos tests seront divisés en deux parties : La première portera sur la réactivité du catalyseur de type pérovskite  $\text{LaNiO}_3$  et la seconde sur la réactivité des catalyseurs de type hétéropolysels.*

## I - Réactivité de la pérovskite $\text{LaNiO}_3$

### I.1 - Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental représenté dans la **Figure III.1a** été conçu pour étudier la réaction de reformage à sec du méthane en gaz de synthèse. Il est constitué de trois parties :

- Un système d'introduction et de régulation des réactifs gazeux.
- Un réacteur catalytique avec un four et un régulateur de température.
- Un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés.



**Figure III.1 : Montage expérimental pour la réaction de reformage à sec du méthane.**

Le système d'introduction des réactifs est constitué de méthane, de dioxyde de carbone, d'hydrogène et d'argon. Les pressions de différents gaz introduits sont régulées par des manodétendeurs fixés sur les bouteilles. Les flux de ces gaz sont contrôlés à l'aide des micros vannes.

Pour nos tests, 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 d'un débit choisi. 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 est placé au milieu du réacteur. Le réacteur est introduit dans un four, 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.

La séparation et la quantification de tous les composés gazeux issus de la réaction de reformage à sec du méthane ont été effectuées par analyse chromatographique en phase gazeuse. La détection des réactifs restants et des produits formés, a été effectuée à l'aide d'un chromatographe de type SHIMADZU GC-2014 équipé d'un détecteur à conductivité thermique (TCD). Une colonne carboseive permet la séparation des gaz (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>) et un intégrateur permet l'enregistrement des pics chromatographiques qui nous renseignent sur les surfaces des composés gazeux.

### ***1.2 - Conditions opératoires***

Les tests catalytiques ont été réalisés à pression atmosphérique, dans un réacteur en quartz sous ces conditions :

- ✓ La masse de catalyseur est de 25 mg.
- ✓ Le catalyseur est préalablement activé sous flux d'hydrogène à 600°C pendant une heure, puis purgés sous argon pendant 15 min pour éliminer le reste de l'hydrogène.
- ✓ Le mélange gazeux contient 50% de méthane et 50% de dioxyde de carbone.
- ✓ Le débit volumique est de 100 ml /min.
- ✓ Température de réaction est de 750°C pendant deux heures.

### ***1.3 - Formules de calculs***

Les valeurs obtenues à partir des chromatogrammes et des calibrations effectuées pour chaque gaz (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>) permettent de quantifier les réactifs et les produits

présents lors de la réaction. Les formules générales utilisées pour le calcul des conversions, des rendements et du bilan carbone ont données ci-dessous :

- ❖ La conversion du méthane et du dioxyde de carbone, notée  $X_{CH_4}$  et  $X_{CO_2}$  respectivement :

$$X_{CH_4} = \frac{n(CH_4)_e - n(CH_4)_s}{n(CH_4)_e} * 100$$

$$X_{CO_2} = \frac{n(CO_2)_e - n(CO_2)_s}{n(CO_2)_e} * 100$$

- ❖ Le rendement en hydrogène et en monoxyde de carbone, notés  $R_{H_2}$  et  $R_{CO}$ , respectivement :

$$R_{H_2} = \frac{n(H_2)_s}{2n(CH_4)_e} * 100$$

$$R_{CO} = \frac{n(CO)_s}{n(CH_4)_e + n(CO_2)_e} * 100$$

- ❖ Le bilan carbone noté  $B_c$  :

$$B_c = \frac{n(CH_4)_s + n(CO_2)_s + n(CO)_s}{n(CH_4)_e + n(CO_2)_e} * 100$$

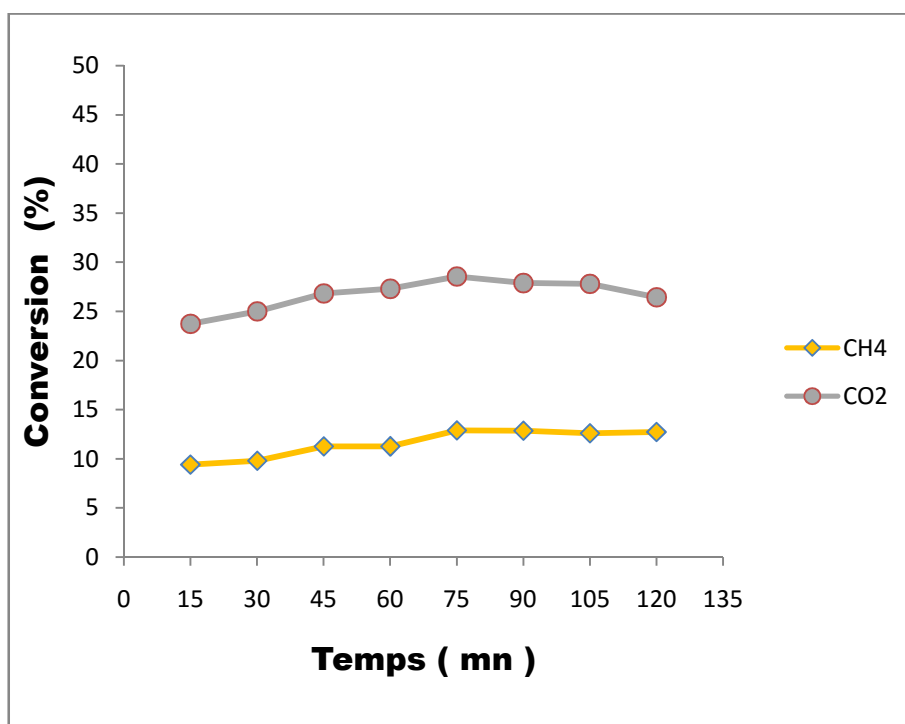
Avec :

$n_{(i)s}$ ,  $n_{(i)e}$  : nombre de moles du composé « i » à la sortie (s) et à l'entrée (e) respectivement.

#### ***1.4- Résultats et discussions***

Après réduction du catalyseur  $LaNiO_3$  sous hydrogène à  $600^\circ C$  pendant une heure, la réaction est réalisée à  $750^\circ C$  pendant 2h avec un rapport  $CH_4/CO_2$  fixé à 1 et un débit de 100 ml/min.

Les résultats de la réactivité catalytique de  $LaNiO_3$  sont donnés dans *les figures III.2 et III.3* et dans le *tableau III.1*.



**Figure III.2: Conversion du CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub> en fonction du temps de la réaction**

A première vue, on remarque sur la *figure III.2* que le catalyseur  $LaNiO_3$  présente de faibles conversions du CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub> tout au long de la réaction. Au bout de 2h de réaction, la conversion du CH<sub>4</sub> est seulement de 12,73% et celle du CO<sub>2</sub> de 26,44% comme le montre le tableau ci-dessous.

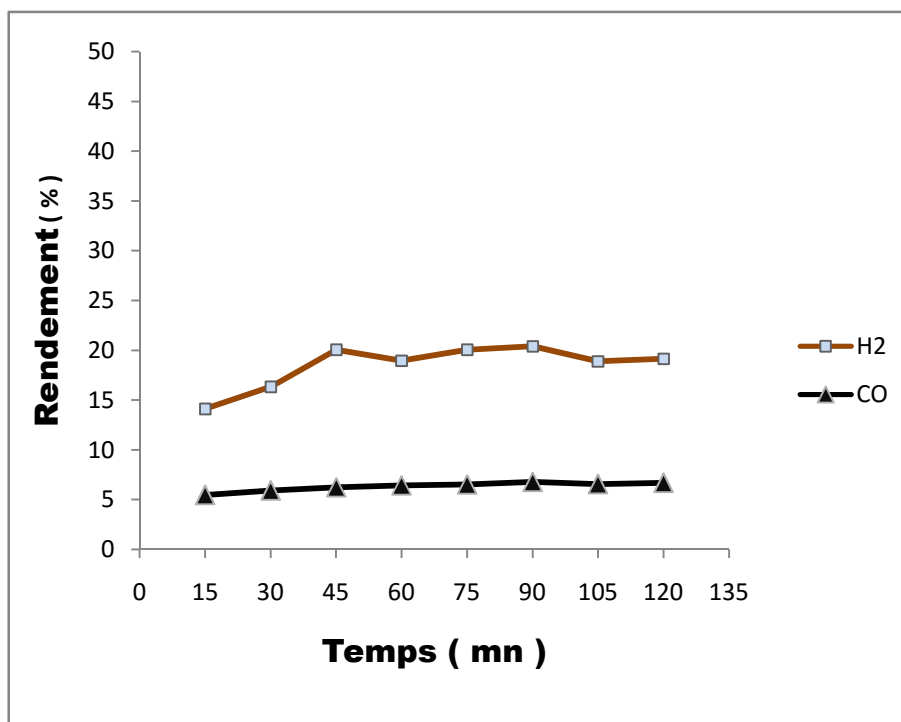
**Tableau III.1 : Performances catalytiques de  $LaNiO_3$  après 2h de réaction à 750°C**

| <i>Conversion du CH<sub>4</sub>(%)</i> | <i>Conversion du CO<sub>2</sub>(%)</i> | <i>Rendement en H<sub>2</sub>(%)</i> | <i>Rendement en CO (%)</i> | <i>Bilan Carbone (%)</i> |
|----------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 12,73                                  | 26,44                                  | 19,17                                | 6,68                       | 92,24                    |

Les valeurs élevées du bilan carbone (*tableau III.1*) nous renseignent sur l'absence de dépôt de carbone ( $100 - 92,24 = 7,76$  % de dépôt de carbone) ou la non formation de coke à la surface du catalyseur, signe que le catalyseur n'est pas très actif, d'où les faibles conversions du CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub>.

On notera aussi que la conversion du CO<sub>2</sub> est supérieure à celle du CH<sub>4</sub> ; ceci peut être dû à la présence de la réaction secondaire inverse de gaz à l'eau ( $H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O$ ).

La **figure III.3** nous montre des courbes de rendement en CO et en H<sub>2</sub> aux valeurs très basses. Ce résultat est en adéquation avec ceux trouvés précédemment et nous confirme la faible quantité de gaz de synthèse produit.



**Figure III.3: Rendement en H<sub>2</sub> et CO en fonction du temps de la réaction**

Toutefois, le catalyseur LaNiO<sub>3</sub> est connu pour être très actif dans la réaction de reformage à sec du méthane, mais tout dépend des conditions opératoires. Dans ce contexte, *Sandeep K. Chawla et al.*[116] ont étudié la réaction de reformage à sec du méthane sur le catalyseur LaNiO<sub>3</sub> préparé par la méthode sol-gel et ont obtenu une conversion du CH<sub>4</sub> de 88% après deux heures de réaction, en utilisant une masse de catalyseur de 0,75g et un mélange gazeux CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub>=1:1:1 à une température de 800°C, après réduction du catalyseur avec un mélange de H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=10:90 à une température de 350°C ( rampe de température 5°C/min) pendant 2h.

**Conclusion :** Le catalyseur LaNiO<sub>3</sub> préparé par la méthode d'auto-combustion ne présente pas de bonnes propriétés catalytiques sous les conditions opératoires utilisées, malgré l'absence de dépôt de carbone. Cette faible activité pourrait s'expliquer par l'utilisation d'une faible masse de catalyseur (25mg).

## II- Réactivité des polyoxométallates

### II.1 - Conditions opératoires : Réactivité du Sel mixte $Rb_2NiSiMo_{12}O_{40}$

Pour optimiser les conditions de la réaction  $CH_4/CO_2$  nous avons réalisé des tests catalytiques sur le sel mixte  $Rb_2NiSiMo_{12}O_{40}$  à pression atmosphérique en utilisant le même dispositif expérimental illustré dans la **Figure III.1**, dans un réacteur en quartz sous ces conditions :

- ✓ La masse du catalyseur est de 100mg.
- ✓ Le catalyseur est préalablement activé sous flux d'hydrogène à 600°C pendant une heure, puis purgés sous argon pendant 15 min pour éliminer le reste d'hydrogène.
- ✓ Le mélange gazeux contient 50% de méthane et 50% de dioxyde de carbone.
- ✓ Le débit volumique est de 100 ml /min.
- ✓ La température de la réaction est de 750°C pendant une heure.

**Remarque :** En utilisant les conditions opératoires ci-dessus nous n'avons obtenu aucune conversion des réactifs.

Pour remédier à ce problème et étant donné que les POMs sont actifs qu'à partir de 300°C, on a opté à tester nos catalyseurs dans une gamme de température allant de 300 à 700°C sans activation préalable sous flux d'hydrogène.

### II.2 - Effet de la température de la réaction sur la réactivité des hétéropolysels

Les résultats de l'activité catalytique (calculés avec les formules en page 25) des catalyseurs dans la réaction  $CH_4/CO_2$  en fonction de la température sont donnés dans la **figure III.4** et les **tableaux III.2, III.3 et III.4**.

#### A) Réactivité de $Rb_2NiSiMo_{12}O_{40}$

Les résultats de l'activité catalytique du sel mixte de formule  $Rb_2NiSiMo_{12}O_{40}$  représentés dans le **tableau III.2** montrent un taux de conversion du  $CO_2$  entre 18% et 25 %, ce qui signifie que la conversion n'est pratiquement pas sensible à la température de réaction ; par ailleurs les rendements en CO sont très faibles et ce quelque que soit la température de réaction. Ceci est dû probablement à la faible quantité de nickel présent dans le catalyseur, sachant que l'activation du méthane est très favorisée sur des catalyseurs à base de nickel, ou bien sa consommation parallèle via la réaction de méthanation :  $CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$

**Tableau III.2 : Conversion du CO<sub>2</sub> et rendement en CO en fonction de la température pour le catalyseur Rb<sub>2</sub>NiSiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.**

| T°(C)                             | 300   | 350   | 400   | 450   | 500   | 550   | 600   | 650   | 700   |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Conversion du CO <sub>2</sub> (%) | 18,14 | 22,38 | 23,91 | 24,90 | 25,01 | 25,17 | 25,7  | 25,90 | 25,34 |
| Rendement en CO (%)               | 0,001 | 0,072 | 0,074 | 0,050 | 0,041 | 0,040 | 0,031 | 0,011 | 0,010 |

### B) Réactivité de Rb<sub>6</sub>SiMo<sub>11</sub>NiO<sub>39</sub>

Les résultats de l'activité catalytique du sel de formule Rb<sub>6</sub>SiMo<sub>11</sub>NiO<sub>39</sub> en fonction de la température sont représentés dans le *tableau III.3*.

Ces résultats montrent des conversions plus faibles par rapport au sel Rb<sub>2</sub>NiSiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, ce qui est probablement dû à la non disponibilité de l'ion métallique Ni<sup>2+</sup> qui est enfouit à l'intérieur de la structure de l'hétéropolyanion et aussi à la taille des contres ions Rb<sup>2+</sup> qui ont masqué les ions Ni<sup>2+</sup> responsables de l'activation de la molécule de CH<sub>4</sub>.

**Tableau III.3 : Conversion du CO<sub>2</sub> et rendement en CO en fonction de la température pour le catalyseur Rb<sub>6</sub>SiMo<sub>11</sub>NiO<sub>39</sub>.**

| T°(C)                             | 300  | 350  | 400  | 450  | 500  | 550  | 600  | 650  | 700  |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Conversion du CO <sub>2</sub> (%) | 2,13 | 2,71 | 3,71 | 3,83 | 3,50 | 3,01 | 2,71 | 2,49 | 1,66 |
| Rendement en CO (%)               | 0,07 | 0,07 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 |

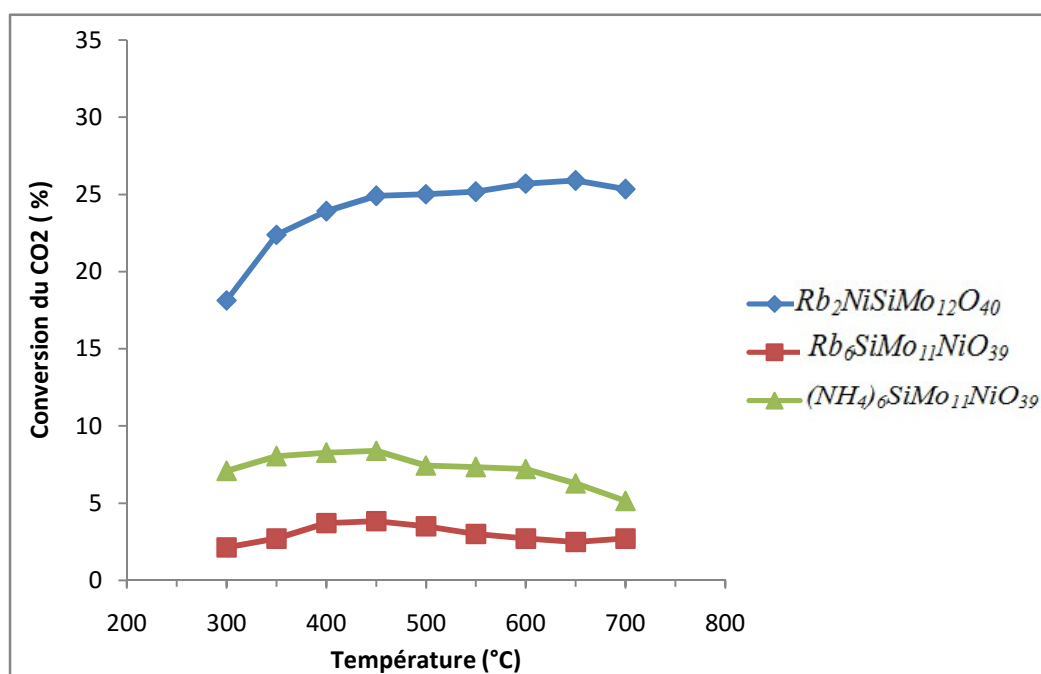
### C) Réactivité de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>SiMo<sub>11</sub>NiO<sub>39</sub>

Les résultats de l'activité catalytique du sel de formule (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>SiMo<sub>11</sub>NiO<sub>39</sub> en fonction de la température sont illustré dans le *tableau III.4*.

On observe des conversions plus faibles par rapport au sel mixte Rb<sub>2</sub>NiSiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et plus élevé que le sel Rb<sub>6</sub>SiMo<sub>11</sub>NiO<sub>39</sub>, ce qui est peut être interprété par le fait qu'à ces températures de réaction, les ions ammonium vont se décomposer en ammoniac [117] libérant ainsi une forme acide de l'hétéropolysel, donc le nickel serait plus accessible aux molécules de réactifs.

**Tableau III.4 : Conversion du CO<sub>2</sub> et rendement en CO en fonction de la température pour le catalyseur (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>SiMo<sub>11</sub>NiO<sub>39</sub>**

| T°(C)                             | 300  | 350  | 400  | 450  | 500  | 550  | 600  | 650  | 700  |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Conversion du CO <sub>2</sub> (%) | 7,08 | 8,03 | 8,26 | 8,39 | 7,44 | 7,33 | 7,22 | 6,28 | 5,13 |
| Rendement en CO (%)               | 0,15 | 0,14 | 0,16 | 0,12 | 0,11 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |

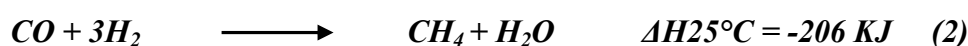
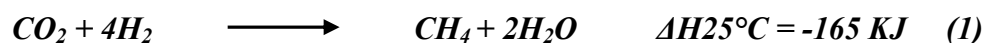


**Figure III.4 : Conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température De la réaction pour les hétéropolysels étudiés**

D'après la **Figure III.4**, les résultats des tests catalytiques pour  $Rb_6SiMo_{11}NiO_{39}$  et  $(NH_4)_6SiMo_{11}NiO_{39}$  montrent une augmentation de la conversion du CO<sub>2</sub> jusqu'à T=450°C, mais au-delà de cette température on a constaté soit une stabilisation de l'activité catalytique dans le cas du sel mixte  $Rb_2NiSiMo_{12}O_{40}$ , soit une diminution de la conversion dans le cas des sels  $Rb_6SiMo_{11}NiO_{39}$  et  $(NH_4)_6SiMo_{11}NiO_{39}$ , sachant que ces polyoxométallates sont généralement stables jusqu'à 450 °C [118] et qu'à partir de cette température ils se décomposent en un mélange d'oxyde, ce qui laisse supposer que la structure de l'hétéropolysels serait responsable de l'activité catalytique de ces hétéropolysels.

### II.3 - Formation du CH<sub>4</sub>

Au cours de nos tests catalytique, on a constaté en analysant les produits de la réaction par CPG, une augmentation de la surface du pic caractéristique du méthane qui a réagi au lieu de sa diminution, ce qui laisse penser à une formation de CH<sub>4</sub> parallèle via la réaction de méthanation directement à partir du CO<sub>2</sub>(1) ou bien à partir du CO formé (2), ce qui explique probablement le faible rendement en CO[119].



**Conclusion :** Les polyoxométallates ne présentent pas de bonnes performances catalytiques sous les conditions opératoires utilisées, ceci peut être expliqué par leur caractère acide qui n'est pas favorable à la réaction de reformage à sec du méthane, qui nécessite des sites basiques.

L'absence de l'hydrogène (H<sub>2</sub>) dans les produits finaux de la réaction et l'augmentation de la quantité de méthane, peuvent être expliquées par la réaction de méthanation qui consomme l'hydrogène produit par la réaction de reformage à sec en vue de former du CH<sub>4</sub> comme le montre la réaction (2).

# *CONCLUSION GÉNÉRALE*

Au cours de ce travail, nous avons préparé et étudié la structure de deux types de catalyseurs : Un oxyde mixte de type pérovskite de formule  $\text{LaNiO}_3$  et des POMs de type *Keggin*  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  modifiés par les ions  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{NH}_4^+$ .

Dans la première partie de ce travail, nous avons synthétisé nos catalyseurs par différentes méthodes :

- La pérovskite  $\text{LaNiO}_3$  a été synthétisée par la méthode d'auto-combustion.
- Dans le cas des POMs, la synthèse a été effectuée à partir d'un mélange des précurseurs molybdates et silicates de sodium acidifié avec  $\text{HNO}_3$ , ou bien à partir du lacunaire  $\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}^{\delta-}$  préparé au préalable.

Les catalyseurs ont été ensuite caractérisés par différentes techniques :

- L'étude structurale par diffraction des rayons X pour le catalyseur  $\text{LaNiO}_3$  a montré la formation de la structure pérovskite rhomboédrique caractérisé par ses pics de référence.
- Du point de vue texturale, nous avons vu que la substitution des protons de l'acide  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  par les contre-ions  $\text{Rb}^+$  et  $\text{Ni}^{2+}$  n'a pas modifié la surface spécifique du solide. L'addition du nickel comme atome de coordination a un effet positif sur la surface spécifique du polyanion lorsque ce dernier est précipité à l'aide d'un cation  $\text{Rb}^+$ . Par contre la surface spécifique baisse lorsque le polyanion est précipité avec des ions ammonium. La porosité des sels dépend fortement du mode de préparation et de la nature du contre-ion.  
Quant à la surface spécifique de la pérovskite  $\text{LaNiO}_3$ , elle est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature.
- D'un point de vue moléculaire, la présence de l'entité de *Keggin* a été confirmée pour les POMs par la spectroscopie infrarouge et UV-Visible.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons testé les catalyseurs dans la réaction de reformage à sec du méthane sous des conditions opératoires propres à chaque type de catalyseur et nous avons obtenu les résultats suivant :

- Une faible activité catalytique pour le catalyseur  $\text{LaNiO}_3$  préparé par la méthode d'auto-combustion sous les conditions opératoires utilisées, et ce malgré l'absence de dépôt de carbone. Cette faible activité a été expliquée par l'utilisation d'une faible masse de catalyseur (25 mg).
- Les polyoxométallates ne présentent pas de bonnes performances catalytiques sous les conditions opératoires utilisées, ceci peut être expliqué par leur caractère acide qui n'est pas favorable à la réaction de reformage à sec du méthane, qui nécessite des sites basiques.

L'absence de l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) dans les produits finaux de la réaction et l'augmentation de la quantité de méthane, peuvent être expliqués par la réaction de méthanation qui consomme l'hydrogène produit par la réaction de reformage à sec en vue de former du  $\text{CH}_4$ .

*RÉFÉRENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES*

- [1] Kakaee, A., Paykani, A. *Renew. Sustain. Energy Rev*, 2013, 26, 805–821
- [2] Victor, D.G., Jaffe, A.M., Hayes, M.H. Cambridge University Press, New York, 2006
- [3] EIA, Energy Information Administration. U.S. Department of Energy, Washington, DC, 1999, 49-71
- [4] BP Technology Outlook. London, United Kingdom, 2015
- [5] Ramanathan, V., Feng, Y. *Atmos. Environ*, 2009, 43, 37-50
- [6] Geng, J., Ji, Q., Fan, Y. *Appl. Energy*, 2014, 132, 23–33
- [7] BP Statistical Review of World Energy June 2018
- [8] Siddiqi, A.T. *Energy Policy*, 2002,30,1145–1149
- [9] Mokhatab, S., Poe, W.A., Speight, J.G. Elsevier Inc, USA, 2006
- [10] Schoell, M. *Geol. Soc. Lond*, 1983, 140, 415-422
- [11] Tabak, J. *Facts on File USA*, 2009
- [12] Li, X.. *Energ. Policy*, 2005, 33 (17), 2237-2243
- [13] Tanksale, A., Beltramini, J.N., Lu, G.M. *Renew. Sust. Energ. Rev*, 2010,14 (1), 166-182
- [14] BP Energy Outlook, 2018 edition
- [15] Oliveira MEDD, Vaughan Jr. *BE. Bioscience*, 2005,55,593–602
- [16] Noor, Z.Z., Yusuf, R.O., Abba, A.H., Abu Hassan, M.A., Mohd Din, M.F. *Renew. Sust. Energ. Rev*, 2013,20, 378-384
- [17] Bradford MCJ, Vannice MA. *Catal Rev*, 1999,41:1–42
- [18] Bahari, M.B., Phuc, N.H.H., Abdullah, B., Alenazey, F., Vo, D.-V.N.J. *Environ. Chem. Eng*, 2016
- [19] Alirezai, I., Hafizi, A., Rahimpour, M.R., Raeissi, S. *J. CO2 Util*, 2016, 14, 112-121
- [20] Li D, Nakagawa Y, Tomishige K. *Appl Catal A Gen*, 2011,408:1–24
- [21] Asencios YJO, Assaf EM.. *Fuel Process Technol*, 2013,106,247–52
- [22] Djinović P, Osojnik Črnivec IG, Erjavec B, Pintar A. *Appl Catal B Environ* 2012,125:259–70.
- [23] Wilhelm DJ, Simbeck DR, Karp AD, Dickenson RL. *Fuel Process Technol*, 2001,71,139–48.
- [24] Gangadharan P, Kanchi KC, Lou HH. *Chem Eng Res Des*, 2012,90,1956–1968
- [25] Oyama ST, Hacırlıoğlu P, Gu Y, Lee D. *Int J Hydrog Energy*, 2012,37,44–50.
- [26] Olah GA, Goepfert A, Czaun M, Prakash GS. *J Am Chem Soc* 2012,135,6,48–50.
- [27] Nieva MA, Villaverde MM, Monzón A, Garetto TF, Marchi AJ. *Chem Eng J* 2014,235,158–66.
- [28] Carvalho LS, Martins AR, Reyes P, Oportus M, Albonoz A, Vicentini V, et al. *Catal Today*, 2009,142,52–60

- [29] Larimi AS, Alavi SM. *Fuel*, 2012,102,366–71
- [30] Ruckenstein E, Hang HuY. *Appl Catal A Gen*, 1999,183,85–92
- [31] Selvarajah, K., Phuc, N.H.H., Abdullah, B., Alenazey, F., Vo, D.-V.N. *Res. Chem.Interm*, 2016, 42 (1), 269-288
- [32] Subramani V, Gangwal S K. *Energy Fules*, 2008, 22, 814
- [33] Xu J K, Zhou W, Wang J H, Li Zh J, Ma J X. *Chin J Catal*, 2009, 30, 1076
- [34] Liu D, Cheo W N E, Lim Y W, Borgna A, Lau R, Yang Y. *Catal Today*, 2010, 154, 229
- [35] Raudaskoski R, Turpeinen E, Lenkkeri K, Pongracz E, Keiski R L. *Catal Today*, 2009, 144, 318
- [36] Ph. Courty et P. Chaumette, *Energy Progress*,1987, 23
- [37] V.M.H. Van Wechem et M.M.G. Senden, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 1994,81, 43
- [38] B. Abdullah et al. / *Journal of Cleaner Production* 162 , 2017, 170-185
- [39] F. Solymosi, G. Kutsan, A. Erdohelyi, *Catal, Lett*,1991, 11, 149.
- [40] A. Erdohelyi, J. Cserenui, F. Solymosi, *J. Catal*, 1993, 141, 287.
- [41] V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, Z.L. Zhang, X.E. Verykios, *Catal. Today*,1994, 21,579.
- [42] A.N.J. Van Keulen, K. Seshan, J.H.B.J. Hoebink, J.R.H. Ross, *J. Catal*, 1997, 166, 306.
- [43] J.H. Bitter, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal*, 1997, 171,279.
- [44] O. Yamazaki, T. Nozaki, K. Omata, K. Fujimoto, *Chem. Lett*, 1992,1953.
- [45] G. Valderrama, M.R. Goldwasser, C. Urbina de Navarro, J.M. Tatibouët, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, F. Martí nez, *Catal. Today*, 2005, 107, 785.
- [46] Y.H. Hu, E. Ruckenstein, *Catal. Lett*, 1996 ,36 ,145.
- [47] A. Slagtern, U. Olsbye, R. Blom, I.M. Dahl, H. Fjellvag, *Appl. Catal. A*, 1996, 145, 375.
- [48] N. R. Udengaard, J.H. B. Hansen, D.C. Hanson , J.A. Stal , *Oil & Gas* ,1992, 90, 62.
- [49] Rostrup-Nielsen, J.R. *Catal. Today*, 1997, 37(3), 225-232
- [50] S. Teuner, *Hydrocarbon processing*, 1985, 64,106.
- [51] Z.X. Cheng, X.G. Zhao, J.L. Li, Q.M. Zhu, *Appl. Catal. A* 205, 2001, 31–36.
- [52] M. Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdelfar, P. Bai, X. Liu, Z.F. Yan. *J. Nat. Gas Chem*, 2006 327–334.
- [53] J.T. Richardson, S.A. Paripatyadar. *Appl. Catal*, 1990, 61,293–309.
- [54 ] A.T. Ashcroft, A. K. Cheetam, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, *Nature*,1991, 352,225
- [55] O.Tokunaga and.S. Ogasawara, *react. kinet. Lett.* 39, 1998
- [56] Z. Cheng, J. Lin. *CrystEngComm*, 2010, 12,2646-2662.
- [57] N.-G. Park, *Crystal Cryst. Eng. Comm*, 2016, 18, 5977-5985
- [58] M.A. Green, A. Ho-Baillie, H.J. Snaith. *Nat. Photonics*,2014,8, 506-514.

- [59] M. Moniruddin et al. / *Materials Today Energ*, 2017 1-14
- [60] Moure C, Peña O, 2015
- [61] Phraewphiphat T, Iqbal M, Suzuki K, Matsuda Y, Yonemura M, Hirayama M, Kanno R. *J Solid State Chem*, 2015, 225,431–437
- [62] Hassen AB, Rhouma FIH, Dhahri J, Abdelmoula N. *J Alloys Compd*,2015,09.087
- [63] Alvarez G, Conde-Gallardo A, Montiel H, Zamorano R *J Magn Magn Mater*, 2016, 401,196–199
- [64] Goodenough JB. *J Phys Chem solids*, 1958, 6,287–297
- [65] Palcheva R, Olsbye U, Palcut M, Rauwel P, Tyuliev G, Velinov N, Fjellvag HH. *Appl Surf Sci*,2015, 357,45–54
- [66] Wang G, Bao Y, Tian Y, Xia J, Cao D . *J Power Sources*, 2010,195,6463–6467
- [67] Fu S, Niu H, Tao Z, Song J, Mao C, Zhang S, Chen C, Wang D. *J Alloys Compd*, 2013, 576,5–12
- [68] Zhou H, Yang Y. *Nano Today*, 2015, 10,355–396
- [69] Khanfekr A, Arzani K, Nemati A, Hosseini M. *Int J Environ Sci Technol*, 2009, 6,105–112
- [70] Sahli B, Bouafia H, Abidri B, Abdellaoui A, Hiadsi S, Akriche A, Benkhetou N, Rached D . *J Alloys Compd*, 2015, 635,163–172
- [71] Ichimura K, Inoue Y, Yasumori I. *Cat Rev*, 2006
- [72] Wang G-J, Qin Y-N, Ma Z, Qi X, Ding T. *React Kinet Cata Lett*, 2006, 89,229–236
- [73] Yang X, Luo L, Zhong H. *React Kinet Catal Lett*, 2004, 81,219–227
- [74] A. E. Giannakas, A. K. Ladavos, P. J. Pomonis, *Appl. Catal. Env B*, 200, 449, 147.
- [75] A.A. Leontiou, A.K. Ladavos, G.S. Armatas, P.N. Trikalitis, P.J. Pomonis, *Appl. Catal. A,Gen*,2004,263,227
- [76] J.P. Dacquain, C. Lancelot, C. Dujardin, P. Da Costa, G. Djega-Mariadassou, P. Beaunier, S. Kaliaguine, S. Vaudreuil, S. Royer, P. Granger, *Appl. Catal. B: Env*, 2005,91,596 101
- [77] Chen C, Li W, Cao Song W . *J Mater Chem*, 2010, 20,6968–6974
- [78] J. Guo, H. Lou, Y. Zhu, X. Zheng, *Mater. Letters*, 2003,57,4450
- [79] H. Provendier, C. Petit, C. Estoumes, A. Kieneman, *Stud. Surf. Sci. Catal*,1998, 119,741
- [80] G. R. MORADI et al. *Chin. J. Catal.*, 2012, 33, 797–801
- [81] G. Valderrama et al. / *Catalysis Today*,2005, 107–108, 785–791
- [82] Tank D, Patel F, Patel S. *Int Conf Curr Trends Technol*, 2011, 382,8–10
- [83] J. Berzelius, *Pogg. Ann.* 1826, 6, 369
- [84] L. Svanberg, H. Struve, *J. Prakt. Chem.* 1848, 44, 257
- [85] C. Marignac, *C. R. acad Sci*, 1862, 55, 888

- [86] L. C. Pauling, *J. Am. Soc.*, 1929, 51, 2868
- [87] J. F. Keggin, *Nature*, 1933, 131, 908 ; *Proc. Roy. Soc., A*, 1934, 134
- [88] A. J. Bradley, J. W. I. Lingroth, *Proc. Roy. Soc. A*, 1936, 157, 113
- [89] M. Furuta et al., *Chem. Lett.*, 1979, 31
- [90] M. Misono, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 1987, 29, 269-321.
- [91] Y. Izumi, K. Matsuo and K. Urabe, *Journal of Molecular Catalysis*, 1983, 18, 299-314
- [92] M. T. Pope, Y. Jeannin and M. Fournier. Springer-Verlag Berlin, 1983
- [93] Tsigdinos, G.A. *Top. Curr. Chem.*, 1978, 76, 1
- [94] D. E. Katsoulis, *Chemical reviews*, 1998, 98, 359-388.
- [95] M. T. Pope and A. Müller, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1991, 30, 34-48.
- [96] Souheyla Boudjem, thèse doctorat, Université de Tlemcen (2015)
- [97] Moffat, J.B. Kluwer: New York, 2001
- [98] C. Batiot-Dupeyrat, G. A. S. Gallego, F. Mondragon, J. Barrault and J. Tatibouet, *Catal. Today*, 2005, 107–108, 474
- [99] G. Telysheva, T. Dizhbite, L. Jashina, A. Andersone and N. Mirononova-ulmane *Latvian J. Phys. Tech. Sci.*, 2006, 213.
- [100] M. Fiowitz, R.K. c. Ho, E.G. Klemperer, W. Shum, *Inorg. Synth. Chem.*, 1979, 18, 93.
- [101] H. Copaux, *Ann. Chim.*, 7, 1906, 118.
- [102] Moradi G.R, Khosravian F, Rahmanzadeh M. *Chin. J. Catal.*, 2012, 33, 5, 797–801
- [103] Khalesi A, Arandiyan H R and Parvari M. *Chin. J. Catal.*, 2008, 29, 960
- [104] Moffat, J.N. Kluwer, New York, 2001
- [105] Kozhevnikov, I. V., *Chem. Rev.*, 1997, 98, 171
- [106] J.B. Moffat, *J. Mol. Catal.*, 1989, 52, 169-191
- [107] J.B. Moffat, *Polyhedron*, 1986, 5 (1/2), 261-269
- [108] Smain Hocine, thèse de doctorat, USTHB, 2003
- [109] Bouzid Chelighèm, Thèse de doctorat, Université de Paris 6, 1997
- [110] Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, R.; Franck; R.; *Spectrochimica Acta*, 1976, Vol32A, 587-597
- [111] R. Touvenot ; Thèse d'état en Sciences Physiques, Paris VI, 1983
- [112] F. Cavani R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifiro, *Chem. Eng. J.* 2001, 82, 33
- [113] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aoussi, M. M. Bettahar, S. Launay and M. Fournier, *J. Catal.*, 1996, 164, 16
- [114] Ch. Srilakshmi, N. Lingaiah, I. Suryanarayana, P.S. Sai Prasad, K. Ramesh, B.G. Anderson, J.W. Niemantsverdri, *Appl Catal A: Gen.*, 2005, 296, 54

- [115] M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, J. Catal, 1989, 119, 400
- [116] Sandeep K. Chawla et. al / Procedia Engineering, 2013, 51, 461 – 466.
- [117] G.B. Mc Garvey, J.B. Moffat, J. Catal, 1991, 130, 483-497
- [118] N.Z. Thiep, P.A. Shiryaev, M.Y. Koutyrev, O.V. Krylov, I.N. Staroverora,  
Kinet. Catal. (Engl. Transl.), 1991, 32, 634
- [119] Natalia M. Martin, Peter Velin, Magnus Skoglundh, Matthias Bauer and Per-Anders  
Carlsson, Catal. Sci. Technol., 2017, 7, 1086–1094