

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMÈRI, TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



Mémoire de Master II

SPECIALITE : Chimie
OPTION : Chimie de l'environnement

Thème :

Synthèse et caractérisation des catalyseurs de type pérovskite supporté sur silice

Présenté par :

AZIZ Radia

Soutenu publiquement, le : 13/09/2017

Devant le jury composé de :

<i>Mme DERMECHE Leila</i>	<i>M C Classe A</i>	<i>U.M.M.T.O.</i>	<i>Présidente.</i>
<i>Mme SELLAM Djamilia</i>	<i>M C Classe B</i>	<i>U.M.M.T.O.</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mme DEKKAR Sadia</i>	<i>M A Classe A</i>	<i>U.M.M.T.O.</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mme MAZARI Tassadit</i>	<i>M C Classe A</i>	<i>U.M.M.T.O.</i>	<i>Examinatrice</i>

DEDICACE

Une grande dédicace à ma mère ZIDDANE FERROUDJA, elle était la première à m'encourager d'aller si loin. Parce que tu m'avais toujours soutenu, tu étais toujours présente, j'ai voulu le mener à terme pour que tu seras fière de moi. Merci maman, merci pour tout.

A mes chers frères et sœurs ainsi qu'à toute ma grande famille.

A mes amis(es) de la faculté des sciences « Dihia, Ratiba, Rosa, Kahina, Zakia, Kamel, Karim, Samy, Boussad, Mouloud, Nacer, Ferhat, Amel, Sabrina.... »

A toute ma section et à ceux que je connais de prêt et de loin.

Remerciements

Ce mémoire de master a été réalisé au laboratoire de chimie Appliquée et de Génie chimique, Faculté des sciences. Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou (UMMTO).

Je voudrais tout d'abord remercier infiniment Mlle SELLAM Djamila Maître de conférences classe B à L'UMMTO pour la qualité de son encadrement, pour sa disponibilité et sa simplicité dans sa présence, ses longues discussions constructives et ses encouragements durant la période de préparation de ce mémoire.

Je tiens également à remercier sincèrement monsieur TEZKRAT Saïd ancien directeur du laboratoire de chimie appliquée et génie chimie, de nous avoir accueilli dans son laboratoire, de la qualité de sa collaboration, sa confiance et pour ses nombreux conseils.

Je remercie madame DERMECHE Leila Maître de conférences Classe A à l'université UMMTO pour l'honneur quelle m'avait fait de présider ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement madame DEKKAR Sadia, Maître assistante classe A à l'université UMMTO, et madame MAZARI Tassadit Maître de conférences classe A pour l'honneur qu'elles m'avaient faite d'examiner ce modeste travail.

Je souhaite remercier également Monsieur HALOUANE Mourad, Maître assistant à l'université de Bouira, pour son aide, ses conseils et ses encouragements.

J'ai l'honneur de remercier infiniment Mr MECHOUET Mourad Maître de conférences classe A à l'université UMMTO pour son aide, et suis-je lui reconnaissante de m'avoir initié dans mon travail.

Un grand merci à Mr MARZOUK Tahar ingénieur au laboratoire d'électrochimie à l'université UMMTO responsable des analyses BET pour son aide et ces conseils.

Je tiens à remercier également Mr BOUDINAR Salem responsable du MEB pour sa disponibilité et sa compréhension.

Je remercie également le personnel du laboratoire de la chimie appliqué ainsi qu'a tous mes amis(e) de la faculté des sciences pour leurs aides spécialement à HAMMANE Ben selama et Djilali Nourdinne.

Sommaire

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

Chapitre I : Etude bibliographique

1. Généralités sur les oxydes mixtes de type pérovskite	3
1.2. La structure de la pérovskite.....	3
1.3. Les modes de synthèses	4
1.3.1. Méthode céramique.....	4
1.3.2. Méthode par broyage réactif	4
1.3.4. Méthode de la microémulsion.....	5
1.3.5. Méthode sol-gel	5
1.3.6. Méthode d'auto-combustion	5
2. Domaines d'applications	6
3. Valorisation du méthane	6
3.1. Reformage à sec du méthane	7
3.1.1. Catalyseurs d'oxyde simple utilisés en reformage à sec du méthane	8
3.1.2. Catalyseurs d'oxyde mixte de type pérovskite massiques et supportées	8

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des catalyseurs

1. Synthèse des catalyseurs étudiés	11
1.2 Synthèse d'une pérovskite massique LaNiO_3	11
1.3. Synthèse d'une pérovskite supportée	11
a. Synthèse du support.....	11
b. Catalyseurs supportée.....	12
2. Caractérisation des catalyseurs synthétisés	12
2.1 Analyse des catalyseurs par DRX	12
a. Principe de la technique.....	12
b. Résultats et discussions de l'analyse DRX des catalyseurs caractérisés.....	12
2.2. Microscopie électronique à Balayage(MEB)	14
2.2.1. Principe de la technique	14
2.2.2. Micrographes des catalyseurs observés	14

Sommaire

2.3. Adsorption-Désorption d'azote BET- BJH	17
2.4. Température programmée de réduction (TPR).....	18
2.4.1. Principe de la technique	18
2.4.2. Résultat de température programmé de réduction	19
Conclusion générale	21

Références bibliographiques

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels est un enjeu économique important. Cette recherche est basée sur la synthèse de catalyseurs performants qui doivent répondre à certains critères comme le faible coût, la stabilité thermique à long terme et une activité catalytique élevée.

Ces dernières années, les résultats de la recherche ont montré que l'utilisation de catalyseurs d'une structure bien définie a un impact positif sur l'industrie. Les catalyseurs de type pérovskite ABO_3 ont des propriétés catalytiques et une stabilité thermique et chimique qui permettent de résoudre les problèmes fréquents dans leurs domaines d'utilisation et de répondre à des exigences très spécifiques. Ces propriétés dépendent de la nature des ions des sites A et B et de leurs états de valence. Les ions du site A sont généralement inactifs contrairement à ceux du site B qui influent sur les propriétés de la structure pérovskite.

Les catalyseurs pérovskite à base de nickel sont considérés les plus actifs pour la réaction d'oxydation du méthane, l'inconvénient majeur de ces oxydes est la faible surface spécifique qui excède rarement 15-20 m^2/g . La synthèse de ces catalyseurs par différentes méthodes nécessite des températures de calcination très élevées ($>600^\circ C$). Ces températures sont importantes pour la cristallisation de la phase mixte cependant, l'inconvénient de calciner à ces températures élevées est la formation de grosses particules d'oxyde avec une faible surface spécifique. Afin d'augmenter cette surface et d'améliorer les propriétés catalytiques de ces oxydes mixtes, de nouvelles méthodes de synthèse ont été développées.

Récemment, des travaux de recherche sur ce sujet ont rapporté que l'utilisation d'un support possédant une grande surface spécifique et une bonne stabilité thermique permet d'obtenir une meilleure dispersion de l'oxyde mixte de type pérovskite à sa surface et d'améliorer les propriétés physico-chimiques et catalytiques de ces solides.

L'objectif de notre travail consiste à synthétiser des catalyseurs d'une structure pérovskite à base de nickel supportés sur la silice thermique et d'étudier leurs propriétés physico-chimiques et l'effet du support sur ces dernières par la méthode d'auto-combustion. Ce support est utilisé pour augmenter la surface spécifique de la pérovskite massive et d'avoir de fines particules d'oxyde.

Le support utilisé dans cette étude (silice thermique) a été synthétisé à partir du sable de kaolin, récupéré de gisement de Tmazert, situé dans la région d'El-Milia (Nord-est algérien) est découvert en 1925. Environ 2,5 millions de tonnes de gisement sont exploitables annuellement, mais la roche brute est très pauvre en kaolinite si bien que certains l'appellent aussi sable de Tama-

zert, précisément à cause de la concentration très élevée en quartz. La roche primaire s'est décomposée en donnant différents minéraux, principalement de la silice libre, du mica, de la kaolinite et des impuretés d'oxydes métalliques, avec une proportion appréciable d'oxydes de fer.

Ce travail est devisé en deux chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique relative à des généralités sur les oxydes de type pérovskite leurs modes de synthèse, leurs domaines d'utilisations ainsi que leurs propriétés catalytiques.

Le deuxième chapitre a comme objet la synthèse du support silice thermique et les catalyseurs supportés de type pérovskite et la caractérisation de ces solides par plusieurs techniques à savoir : la diffraction des rayons-X(DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), adsorption- désorption d'azote liquide (BET, BJH), la température programmée de réduction et discussion des résultats obtenus.

1. Généralités sur les oxydes mixtes de type pérovskite

Les oxydes mixte de type pérovskite sont des matériaux où se combine l'élément métallique et le non métallique, la formule générale des pérovskites est ABO_3 où A est un alcalino- terreux (IA , IIA) et B ($IIIV_B$) est l'ion de transition du métal [1]. Les cations se combinent avec les ions d'oxygène O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. La formule (ABO_3) correspond à la composition de référence $CaTiO_3$ dont la structure est orthorhombique. Ces matériaux ont trouvé de nombreuses applications dans divers domaines vu leurs propriétés électroniques, optiques et catalytiques [1-2]. Ils présentent une bonne stabilité thermique, ce qui leurs confit une utilisation large en catalyse, généralement ces oxydes sont employés dans les réactions d'oxydation, notamment dans les réactions d'oxydation du méthane [3-4].

1.2. Structure de la pérovskite

La structure de type pérovskite est idéalement cubique où B est placé au centre du cube entouré de huit ions de A qui sont situés au sommet du cube et six ions O^{2-} , formant un octaèdre, occupent les centres des faces, cette structure peut être aussi représentée en faisant une translation de l'arête a de $a/2$ selon les trois axes x, y et z, ce qui permet d'avoir l'atome B au sommet de la maille, comme nous pouvons le voir sur la **figure 1**.

Le cation A peut représenter un élément d'une terre rare de grande taille, un alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba...), un alcalin (K, Na...) ou tout autre cation de grande taille. Le cation B, plus petit, est un métal de transition 3d, 4d ou 5d (Mn, Co, Mo, Ta). Peu de composés pérovskites présentent la structure idéale cubique, la maille est en fait plus ou moins déformée par un effet Jahn-Teller (distorsion orthorhombique ou rhomboédrique, le plus souvent).

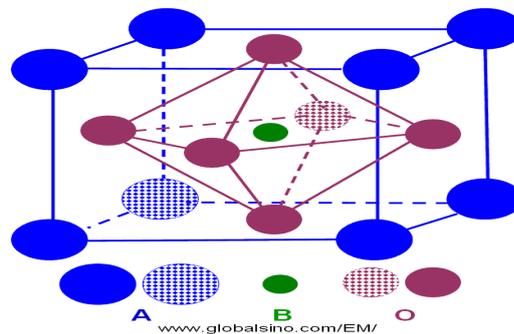


figure 1 : Structure pérovskite ABO_3

Sur la base de critères géométriques, Goldschmidt [5], a défini un facteur de tolérance t , permettant d'apprécier l'existence ou non de la structure. Ce facteur est donné par l'équation suivante :

$$t = \frac{(r_a + r_o)}{\sqrt{2}(r_b + r_o)}$$

Avec :

r_a , r_b et r_o désignent les rayons des ions.

La structure existe si $0,75 < t < 1$, et suivant sa valeur, on observe des structures cubiques plus ou moins distordues. Quand la structure cubique est idéale, t est égale à 1

1.3. Modes de synthèses

Le choix de la méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle crucial dans leurs propriétés physico-chimiques et catalytiques. Selon la méthode de préparation choisie, il est possible d'obtenir des catalyseurs avec différentes morphologies, de composition de phases variables et une bonne dispersion de la phase métallique.

1.3.1. Méthode céramique

La méthode céramique est la méthode la plus ancienne. Elle a été utilisée pour des études cristallographiques [6]. Elle consiste à broyer intimement une quantité stœchiométrique des composés solides, puis calciner la poudre obtenue à la température de cristallisation du composé. Ses inconvénients sont les températures de calcination élevées et l'hétérogénéité des poudres ainsi que les faibles surfaces spécifiques des composés obtenus.

1.3.2. Méthode par broyage réactif

Cette méthode est récente, elle consiste à remplacer l'énergie thermique nécessaire à la cristallisation par l'énergie mécanique via un broyage manuel ou mécanique des poudres. L'objectif de cette méthode est d'activer mécano chimiquement les précurseurs afin d'obtenir des poudres très fines et de diminuer les temps nécessaires à la formation de composé. Le broyage augmente la réactivité des précurseurs, traduite par la diminution de la taille moyenne des grains ou par l'augmentation de la surface spécifique ($>100\text{m}^2/\text{g}$) [7,8].

1.3.4. Méthode de la microémulsion

C'est une technique, qui permet la préparation des nanoparticules métalliques possédants des tailles homogènes ($5 \text{ nm} < \text{diamètre de la particule} < 50 \text{ nm}$) [9]. Une microémulsion est un mélange composé d'eau, d'huile et d'un tensioactif. Le principe de cette méthode est la transformation d'un sel métallique en précipité. La préparation des catalyseurs par cette méthode peut être réalisée par deux voies différentes :

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

La méthode de préparation passe par une étape qui est le séchage et qui sert à éliminer le solvant des pores du solide, par la suite une calcination à haute température dont le degré dépend des phases cristallines.

1.3.5. Méthode citrate

Cette méthode est dérivée du procédé sol-gel (pseudo-sol-gel). Elle consiste à dissoudre des sels métalliques, souvent des nitrates, dans une solution d'acide citrique. L'évaporation de l'eau à une température de 80°C conduit à un solide plus au moins gélatineux, qui est ensuite séché à 100°C et calciné à 700°C [10].

1.3.6. Méthode d'auto-combustion

La méthode d'auto-combustion appelée aussi « explosion », est une méthode récente utilisée pour préparer plusieurs composés inorganiques, notamment les oxydes mixtes de type pérovskite [11]. Elle permet d'obtenir des poudres très fines à l'échelle nanométrique. Son principe consiste à faire dissoudre une masse de précurseur nitrates d'un pourcentage voulu du solide dans une quantité d'eau distillée sous agitation, après dissolution du précurseur nitrates, un agent combustible est ajouté comme agent complexant, en maintenant l'agitation à température ambiante jusqu'à la formation d'un complexe, suivie d'une augmentation de la température à 100°C pour l'évaporation de l'eau et l'obtention d'un gel. Ensuite on augmente la température à 300°C pour l'auto-combustion de l'agent complexant de nitrate. La poudre obtenue est calcinée à 700°C .

Il existe dans la littérature d'autres méthodes de préparation des catalyseurs, on ne peut pas toutes les évoquées dans cette étude. On s'est contenté seulement de citer les techniques les mieux et les plus utilisées pour l'élaboration des systèmes catalytiques avec les caractéristiques

souhaitées. Dans notre travail l'une de ces méthodes a été utilisée pour la préparation de nos catalyseurs qui est la méthode d'auto-combustion.

2. Domaines d'applications

Au cours de ces dernières années les pérovskites ont été largement étudiées, à la vue de leurs propriétés intrinsèques. Ces structures ont trouvé de multiples applications industrielles leurs propriétés catalytiques permettent également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène [12, 13]. Par exemple, les poudres fines de pérovskite à base de nickel et / ou à base de cobalt ont un grand potentiel comme électro-catalyseur dans les piles alcalines [14], ou comme membranes perméables à l'oxygène [15].

Les pérovskites ont déjà montré de grandes aptitudes pour les réactions d'oxydation, notamment les réactions d'oxydation des hydrocarbures comme le méthane [16,17], ou bien le reformage à sec du méthane [18,19], mais aussi pour l'élimination des polluants des gaz d'échappement automobile [20]. Ces structures sont donc d'excellents catalyseurs pour les réactions d'intérêt environnemental comme les éliminations de CO et NO_x [21,22] ainsi que dans l'oxydation des composés organiques volatils (COV) [23]. Du fait de leurs propriétés en dépollution [24,25], certaines formulations ont été proposées comme remplaçant des catalyseurs à base de métaux nobles supportés [26]

L'étude des réactions d'oxydation sur ces solides a permis d'identifier différents mécanismes possibles, dépendamment de la molécule à oxyder. Ainsi, Voorhoeve et al [27] ont défini les termes de réaction supra-faciale et intra-faciale. Pour les réactions supra-faciales, cas par exemple de la réaction d'oxydation du CO à basse température, le mécanisme d'oxydation procéderait entre la molécule à oxyder et de l'oxygène adsorbé en surface, les réactions intra-faciales, comme dans la réaction de combustion du méthane à haute température, l'oxygène réactif serait l'oxygène du réseau de la pérovskite. Ainsi, la mobilité de l'oxygène dans le réseau cristallin devient un paramètre déterminant l'activité catalytique du solide [28].

3. Valorisation du méthane

La transformation directe du méthane est restée au stade expérimental [29] à cause de la forte liaison C-H (104 Kcal/mol à 298 K) qui est difficile à rompre. Cependant, sa transformation indirecte est la voie la plus répondue à l'échelle industrielle. Il s'agit de la transformation du méthane pour la formation du gaz de synthèse CO₂+H₂ qui est un intermédiaire pour la production d'autres produits de haute valeurs, les différents procédés de valorisation sont résumé dans le tableau suivant :

Tableau I : procédés pour la production du gaz de synthèse

Procédé	Réaction	$\Delta_{247H_{298K}}$ (KJ/mol)
Reformage à sec	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	247
Vaporeformage	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2$	206
Oxydation partielle	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2$	-38

3.1. Reformage à sec du méthane

Le reformage du méthane pour produire les gaz de synthèse ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) a reçu une grande attention durant ces dernières années [30,31]. D'une part, cette réaction permet la consommation de deux gaz à effet de serre et d'autre part, le reformage sec est capable de produire le gaz de synthèse avec un faible rapport de H_2/CO proche de l'unité [32]

La réaction est endothermique, thermodynamiquement elle est favorable dans le domaine de température au-dessus de 915 K ($\Delta G^\circ_{25^\circ\text{C}} = +173 \text{ KJ/mol}$ et $\Delta G^\circ_{900^\circ\text{C}} = -27 \text{ KJ/mol}$). Par conséquent, le procédé du reformage sec a une signification importante de point de vue environnemental et industriel. Il est généralement réalisé sur des catalyseurs à base de nickel dû au faible coût et à l'abondance de ces métaux. Cette dernière, est accompagnée de plusieurs réactions secondaires comme la réaction de dissociation du méthane (eq2), de Boudouard (eq3), formation d'eau à partir du gaz du synthèse (eq4) ou bien à partir de H_2 et CO_2 (eq5).



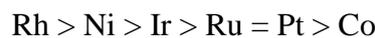
Le principal inconvénient de cette réaction est le risque de la désactivation du catalyseur à cause de la formation importante du carbone pour cela de nombreuses études ont été menées pour développer un catalyseur stable et actif.

3.1.1 Catalyseurs d'oxyde simple utilisés en reformage à sec du méthane

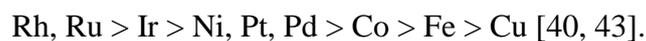
Les catalyseurs utilisés en reformage à sec du méthane sont à base des éléments du groupe VIII_B (Rh, Pt, Ni, Co, Fe, Ir...). Ces métaux sont connus comme étant plus au moins actifs et sélectifs vis-à-vis de la réaction [33,34]. Parmi les catalyseurs à base de ces éléments ceux à base de Rh présentent des performances catalytiques intéressantes avec un faible dépôt de coke [35,36]. Bien que les métaux nobles présentent une meilleure activité pour la réaction et une meilleure résistance à la formation de coke, l'utilisation de ces métaux reste limitée à cause de leur coût très élevés.

Le catalyseur à base du nickel reste le plus répandu pour la réaction de reformage du méthane à cause de son activité comparable à celle des métaux nobles, sa disponibilité et de son faible coût [37]. Toutefois, le problème majeur des catalyseurs à base de nickel est le dépôt de coke et le frittage, qui influence négativement sur les performances catalytiques.

Ferreira et coll. [38] ont mené une étude sur la réaction CH_4/CO_2 à 723 K en présence de métaux de transition, ils ont observé l'ordre d'activité suivant :



D'autres métaux de transition tel que le Mn [39], Cu [40], Re [41], Co et Fe [42] sont utilisés mais présentent une activité inférieure à celle des solides à base de Ni. L'ordre décroissant de l'activité catalytique est comme suit :

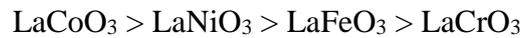


3.1.2. Catalyseurs d'oxyde mixte de type pérovskite massiques et supportées

L'étude menée par Gallegos et col [44] sur l'activité et la stabilité des catalyseurs massiques de type pérovskite à base du nickel a montré qu'après la réduction, les catalyseurs LaNiO_3 et $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ présentent une meilleure activité par rapport au catalyseur $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ pour la réaction de reformage à sec de méthane. L'introduction de Mg a permis la diminution de dépôt de coke.

D'autres travaux de Yun-Jie Su et col [45] sur les catalyseurs de type pérovskite $\text{LaNi}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_3$ ont montré que l'ajout de Ce au catalyseur LaNiO_3 , augmente sa surface spécifique, par conséquent, une augmentation de la sélectivité de H_2 a été enregistrée entre 57% et 61% à 600°C.

Wu et col [46] ont testé une série de catalyseurs de structure pérovskite (LaCoO_3 , LaNiO_3 , LaCrO_3 , LaFeO_3) dans la réaction de reformage à sec du méthane à 1073K. Ils ont établi l'ordre d'activité suivant :



Les travaux menés sur les catalyseurs de type pérovskite massive ont montré que ces derniers ont de bonnes performances catalytiques par rapport aux catalyseurs à base d'oxydes simples, mais leur faible surface spécifique limite leur utilisation. Pour ces raisons que récemment plusieurs études ont été effectuées afin d'augmenter leur surface spécifique par utilisation de support.

Les catalyseurs supportés de type pérovskite sont récemment utilisés dans la réaction de reformage à sec du méthane, généralement constitués d'oxyde mixte de type pérovskite déposé sur un support réfractaire stable dans les conditions opératoires qui sont souvent très sévères avec des températures de réaction trop élevées (entre 650 et 1000°C). Dans ces réactions, la phase active est constituée d'espèces métalliques réduites [47].

Ces catalyseurs pérovskites supportés, avec une dispersion thermiquement stable, ont suscité beaucoup d'attention dans le domaine de catalyse et les applications industrielles depuis des décennies [48], des pérovskites à base de nickel supportées sur des matériaux méso-poreux (p. Ex. SBA, MCM, KIT, etc...) ont été largement utilisées comme catalyseurs pour le reformage [49,50].

La première étude sur les catalyseurs pérovskite supporté a été donnée par Zhao et al [51]. Ces auteurs ont synthétisé le support silicique SBA-15, qui est un support très stable d'une surface spécifique très élevée (>400m²/g) et des pores hexagonaux bien ordonné, de diamètre de pore > 8 nm (méso-poreux).

Rivas et col [52] ont synthétisé une série d'oxydes de type pérovskite LaNiO_3 , $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{CO}_{0.4}\text{O}_3$ supportés sur un support méso-poreux SBA-15. Ils ont montré que le catalyseur $\text{LaNiO}_3/\text{SBA-15}$ présente des bonnes conversions en CH_4 et en CO_2 à une température de 700°C.

Une étude sur des catalyseurs LaNiO_3 supporté sur silice méso-poreuse (SBA-15, MCM-41 et SiO_2) menée par Wang et col [53], a montré que les catalyseurs supportés ont des performances catalytiques plus élevées (activité et stabilité) que la pérovskite massive. L'ordre d'activité et stabilité est donné comme suit :



Une autre étude a été menée par G. Moradi et al sur l'utilisation de l'alumine Al_2O_3 comme support pour la pérovskite LaNiO_3 . Ces auteurs ont testé une série de ces catalyseurs ($\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) dans la réaction de reformage à sec du méthane à différentes températures de réaction. Ils ont enregistré de faibles activités en CH_4 et en CO_2 pour ces deux catalyseurs supportés $10\%\text{LaNiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 700°C et $25\%\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 750°C et à 800°C [4]. Ils ont montré que le catalyseur supporté $20\%\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparé par la méthode d'imprégnation en utilisant l'éthanol comme solvant, présente la meilleure activité et une bonne résistance à la formation de carbone durant 75 heures de réaction. Les performances catalytiques de ce catalyseur supporté sur alumine (Al_2O_3) peuvent être interprétées par la bonne dispersion de l'oxyde mixte de type pérovskite à la surface du support Al_2O_3 .

L'objectif de ce chapitre est de synthétiser des catalyseurs d'une structure pérovskite à base du nickel supportés sur la silice, par la méthode d'auto-combustion et de les caractériser par différentes techniques d'analyse. Les phases cristallines sont détectées à l'aide de la diffraction des rayons-X (DRX). La prise d'images est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les aires spécifiques BET des échantillons sont obtenues par adsorption-désorption de l'azote liquide. Les températures de réductions ainsi que les phases réduites sont données par les analyses de température programmée de réduction (TPR).

1. Synthèse des catalyseurs

1.2 Synthèse de la pérovskite massique LaNiO_3

La pérovskite massique LaNiO_3 est préparée par la méthode d'auto-combustion. Cette dernière consiste à faire dissoudre des masses stœchiométriques des nitrates du nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans 20 ml d'eau distillée. Après dissolution sous l'effet d'agitation, la glycine est ajoutée en tenant compte du rapport $\text{NO}_3/\text{glycine} = 1$ dans la solution nitrates [55] ; après évaporation à une température de 100°C , un gel sec est obtenu. Par la suite la température est augmentée jusqu'à 300°C pour l'auto-combustion de la glycine. La poudre obtenue est enfin calcinée à 700°C (rampe de température de $3^\circ\text{C}/\text{min}$) pendant 4h.

1.3. Synthèse d'une pérovskite supportée

a. Synthèse du support

Pour préparer le support SiO_2 , une masse de 250 g du sable est mélangée sous agitation avec un volume de 500 ml de H_2SO_4 afin d'éliminer les oxyde de fer. L'agitation est maintenue jusqu'à l'obtention d'un mélange hétérogène (liquide et pâte). Ce mélange est lavé avec une quantité abondante d'eau distillée, filtré puis séché à 100°C pendant 24 h.

Le produit obtenu est broyé pour avoir une poudre fine pour laquelle on a rajouté une masse de 52,29 g de carbonate de sodium. On obtient alors un mélange solide qui est par la suite calciné à 1000°C . Après cette étape de calcination, une quantité de composé vitreux obtenu était dissoute dans 500 ml d'eau chaude distillée (50°C) pour préparer des silicates de sodium hydratés. Pour éliminer le sodium, on ajoute ensuite la solution d'acide chlorhydrique 2M jusqu'à pH désiré. Les gels de silice obtenus sont lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée, puis séchés à 100°C pendant 24h.

b. Catalyseurs supportée

Les pérovskites supportées à différent pourcentage (x $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ avec $x=20, 30$ et 40%) sont préparées par la même méthode que la pérovskite massique. Pour ces catalyseurs, la silice thermique est utilisée comme support de l'oxyde mixte de type pérovskite, avant l'étape d'évaporation. Le complexe nitrates – glycine ($\text{La}(\text{NO}_3)_3, \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) est ajouté à une quantité connue du support. Après évaporation à une température de 100°C , un gel est obtenu, par la suite la température est augmentée à 300°C pour l'auto-combustion de la glycine. Les poudres obtenues sont calcinées à 700°C pendant 4h.

2. Caractérisation des catalyseurs

2.1 Analyse par DRX

a. Principe de la technique

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est la plus connue des méthodes cristallographiques, elle permet la détermination et l'étude des phases cristallines des matériaux. L'utilisation de cette technique, dans notre cas, a pour objectif de déterminer les phases formées ainsi que le degré de cristallinité du matériau. Les analyses par diffraction aux rayons X (DRX) ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000 équipé d'une anticathode de cuivre (raie $K\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes situées avant et après l'échantillon. Ces rayons peuvent être diffractés par les plans réticulaires à un angle 2θ si la loi de Bragg est satisfaite.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X.

d : distance de deux plans réticulaires.

θ : angle d'incidence de rayon X.

n : ordre de la diffraction.

Les diffractogrammes ont été enregistrés pour 2θ compris entre 10° et 70°

b. Résultats et discussions de l'analyse DRX

La figure1 montre les diffractogrammes des rayons X de catalyseur massique LaNiO_3 , du support et des catalyseurs supportés ($x\text{LaNiO}_3$).

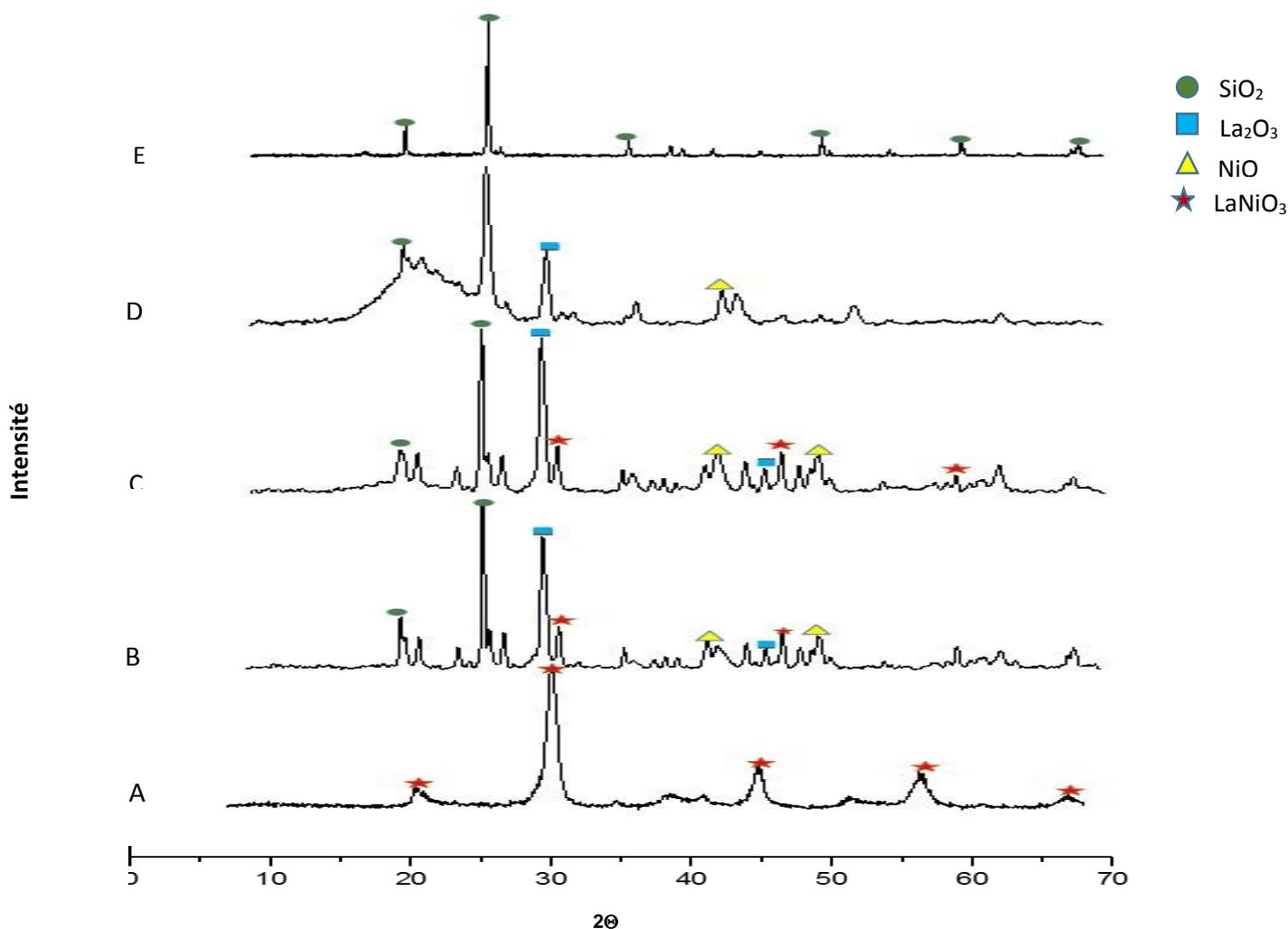


Figure 1 : Spectres DRX des catalyseurs de type pérovskite calcinés à 700°C pendant 4h ; avec A) LaNiO₃, B) 20 LaNiO₃ /SiO₂, C) 30LaNiO₃/SiO₂, D) 40LaNiO₃/SiO₂, E)SiO₂.

Les analyses DRX du catalyseur massif LaNiO₃ non supporté après calcination, montrent la formation de la structure cristalline de type pérovskite LaNiO₃ rhomboédrique. Cette structure est caractérisée par des principaux pics de diffraction intenses qui apparaissent à $2\theta = 31,92^\circ ; 47,71^\circ$ et $59,66^\circ$ [56].

La structure pérovskite est observée aussi pour les catalyseurs supportés (20LaNiO₃ /SiO₂ et 30LaNiO₃/SiO₂) où l'intensité des pics de la pérovskite augmente avec l'augmentation du pourcentage en oxyde LaNiO₃.

Par contre, la diffraction des rayons X de (40LaNiO₃ /SiO₂) montre l'absence de ces pics de cette structure, ceci confirme que la structure pérovskite ne s'est pas formée. Cependant, pour ce catalyseur, nous avons enregistré la formation de la phase de l'oxyde simple NiO caractérisé par des pics situés à $2\theta = 36,95 ; 44,74$ et $62,65$ [57].

Une autre phase attribuée à l'oxyde de lanthane La_2O_3 dont les pics de diffraction sont observés à $2\theta = 30,59^\circ$ et $46,49^\circ$ [56]. Ces deux phases (NiO et La_2O_3) sont aussi observées pour les catalyseurs $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ et $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$.

Pour le support, des réflexions caractéristiques de SiO_2 à $2\theta = 20,33^\circ$; $26,20^\circ$; $50,02^\circ$; $60,09^\circ$ ont été enregistrées. [58]

2.2. Microscopie électronique à Balayage(MEB)

2.2.1. Principe de la technique

La microscopie électronique à balayage(MEB) est une technique de caractérisation texturale et l'une des outils d'analyse puissants capable de produire des images à haute résolution. Elle consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons, l'interaction de ces matériaux avec le faisceau d'électrons focalisé provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons sont utilisés pour former des images qui donnent accès à différentes informations texturales, à savoir, la forme et l'arrangement des grains de solide catalytique, la taille des particules et leur homogénéité, etc....

2.2.2. Résultats de MEB

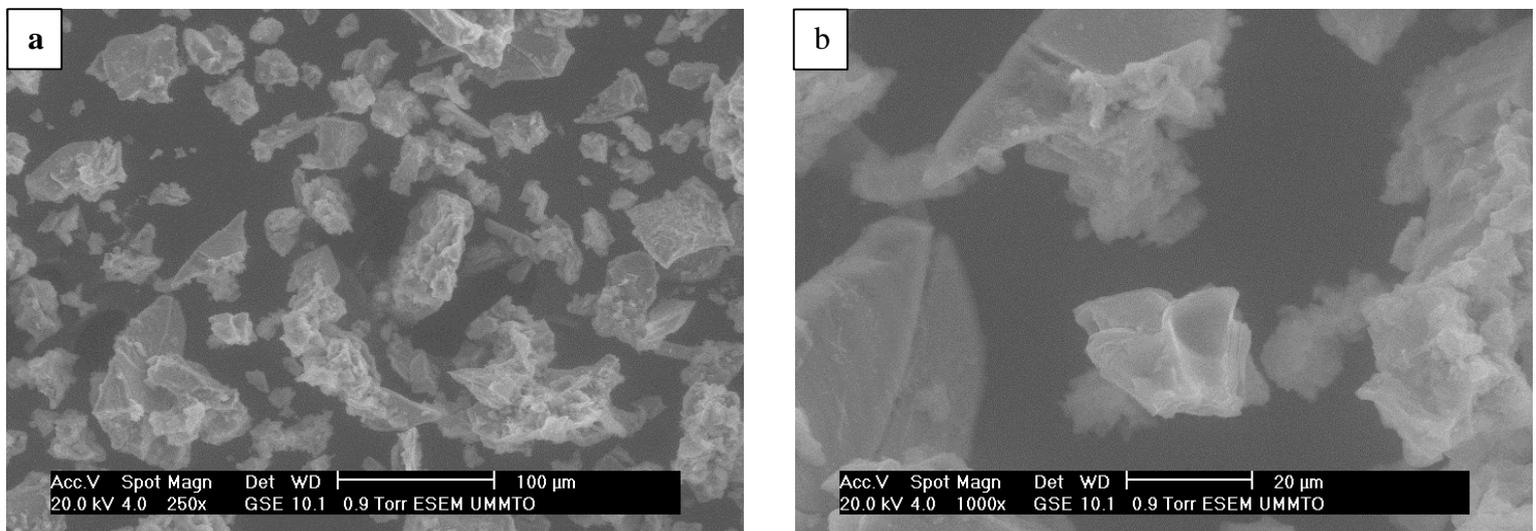


Figure2 : Micrographie MEB : a et b support SiO_2 , c et d LaNiO_3

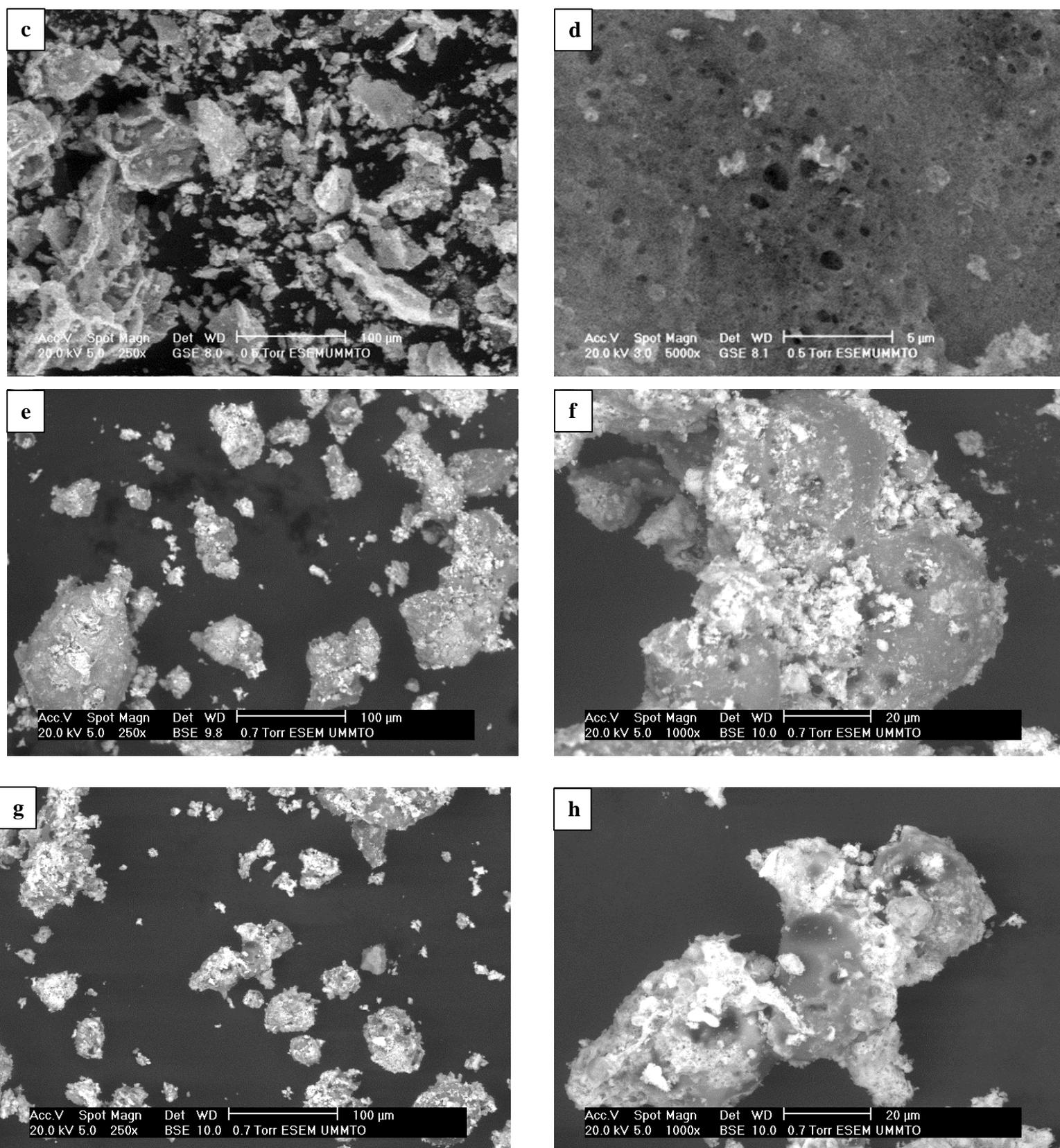


Figure 3 : Micrographie MEB : c et d LaNiO_3 , e et f $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$, g et h $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_3$

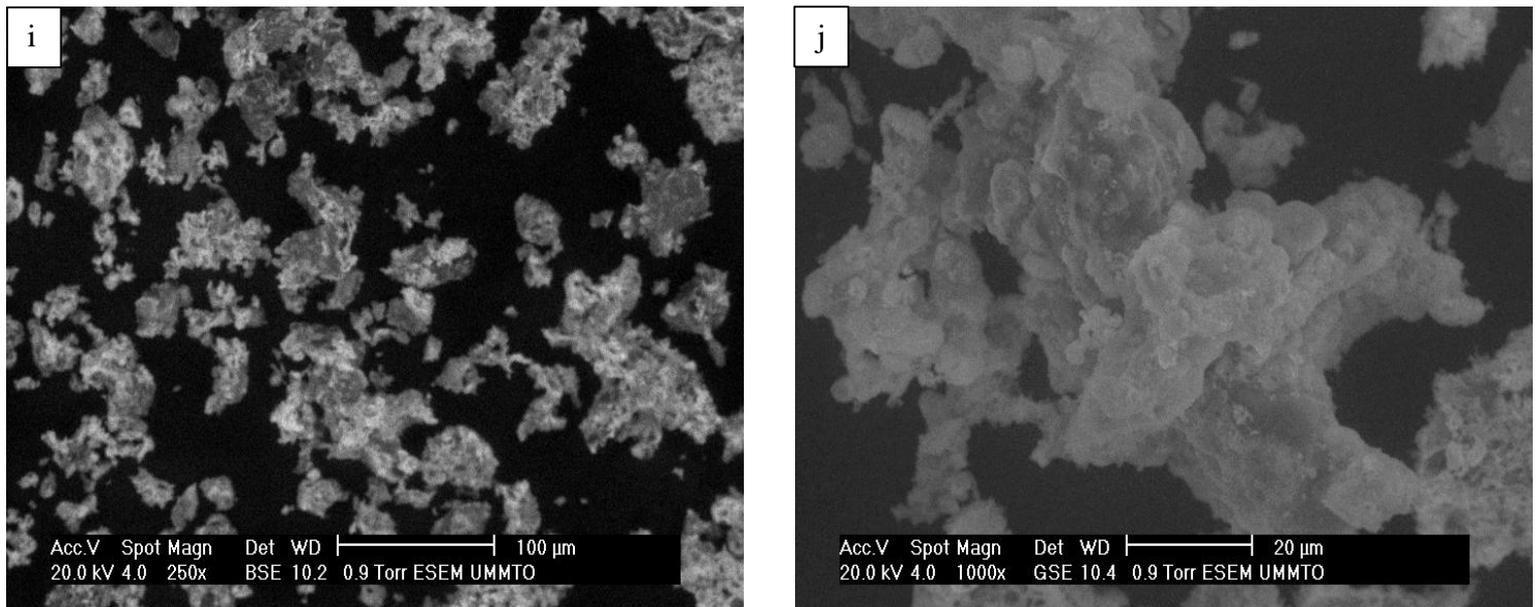


Figure 4 : Micrographie MEB : i et j 40LaNiO₃/SiO₂.

Les images de la surface des catalyseurs pérovskites supportés et celles du catalyseur massif (non supporté) observés par le MEB à différents grossissements optiques sont données dans la figure ci-dessus.

On remarque des micropores visibles à la surface du catalyseur massif LaNiO₃, la poudre est sous forme de particules très finement agrégées avec l'apparition de pores donnant l'impression d'une éponge.

La poudre de silice est sous forme de petites particules de forme irrégulière, ces dernières sont collées l'une à l'autre pour former des petits agrégats, au sein de laquelle nous observons un grand nombre de pores. [58]

Les oxydes supportés apparaissent sous forme de particules fines à l'échelle nanométrique dispersées d'une manière irrégulière à la surface de la silice SiO₂ qui présente une certaine porosité (micropores). Pour le 20LaNiO₃ une bonne dispersion des particules d'oxyde sur la surface est remarquable, par rapport au 30LaNiO₃/SiO₂ où les particules sont moins dispersées cela est dû probablement à la forte charge en oxyde LaNiO₃.

Pour le 40LaNiO₃/SiO₂, on remarque sur la zone observée que la surface du support est bien couverte de l'oxyde simple ceci peut s'expliquer par la charge élevée de ce dernier.

2.3. Adsorption-Désorption d'azote BET- BJH

2.3.1. Principe de la technique

Afin d'approfondir et de connaître mieux la texture de nos catalyseurs, l'analyse par adsorption – désorption d'azote liquide a été effectuée. Cette dernière nous permet d'obtenir le volume poreux et le diamètre des pores par la méthode BJH. Les aires spécifiques ont été mesurées par la méthode BET. Pour ces mesures un porosimètre Coulter SA 3100 a été utilisé, il nous permet d'obtenir d'une manière automatisée les isothermes d'adsorption - désorption à 77 K. Avant l'analyse l'échantillon subit un dégazage de deux heures à une température de 200°C.

2.3.2. Les résultats d'adsorption-désorption d'azote liquide

Tableau : Les surfaces spécifiques des catalyseurs.

	Le support SiO ₂	LaNiO ₃ Non supporté	20LaNiO ₃ /SiO ₂	30LaNiO ₃ /SiO ₂	40LaNiO ₃ /SiO ₂
La surface spécifique (m ² /g)	28	8	7	6	16
Le diamètre des pores (nm)	16	-	10,31	8,86	6,08

D'après les résultats, nous avons enregistré une surface spécifique de 8 m²/g pour le catalyseur massif (non supporté) LaNiO₃. Ce résultat est en accord avec plusieurs travaux sur les pérovskites préparées par la méthode d'auto-combustion [56]

Pour le support SiO₂, on note une surface spécifique de (28 m²/g), cette surface est relativement faible pour un support, cela est due à la température élevée de calcination (1000°C). La surface spécifique du support a diminué après imprégnation avec l'oxyde mixte de (28 à 6 m²/g). Cette diminution n'est pas proportionnelle au pourcentage de l'oxyde mixte. De faibles surfaces spécifiques ont été enregistrées pour le 20LaNiO₃ et le 30LaNiO₃ supportés.

Ce résultat inattendu est surprenant, le but de l'étude est d'avoir des surfaces spécifiques supérieures à celle de la pérovskite massive LaNiO₃ alors que ce n'est pas le cas pour ces deux catalyseurs. Ce résultat peut être interprété par la bonne cristallisation de la phase pérovskite et les fortes interactions entre les différents atomes notamment pour le catalyseur 30LaNiO₃/SiO₂.

Contrairement au catalyseur 40LaNiO₃/SiO₂, une surface spécifique relativement élevée par rapport à la pérovskite massive. Ceci peut être dû à la non cristallisation de la phase

pérovskite (voir DRX) ce qui engendre l'augmentation de la surface spécifique pour ce catalyseur. Par contre, le diamètre des pores diminue avec l'augmentation du pourcentage de l'oxyde mixte LaNiO_3 , ce qui est interprété par le remplissage des pores du support par l'oxyde mixte LaNiO_3 [59].

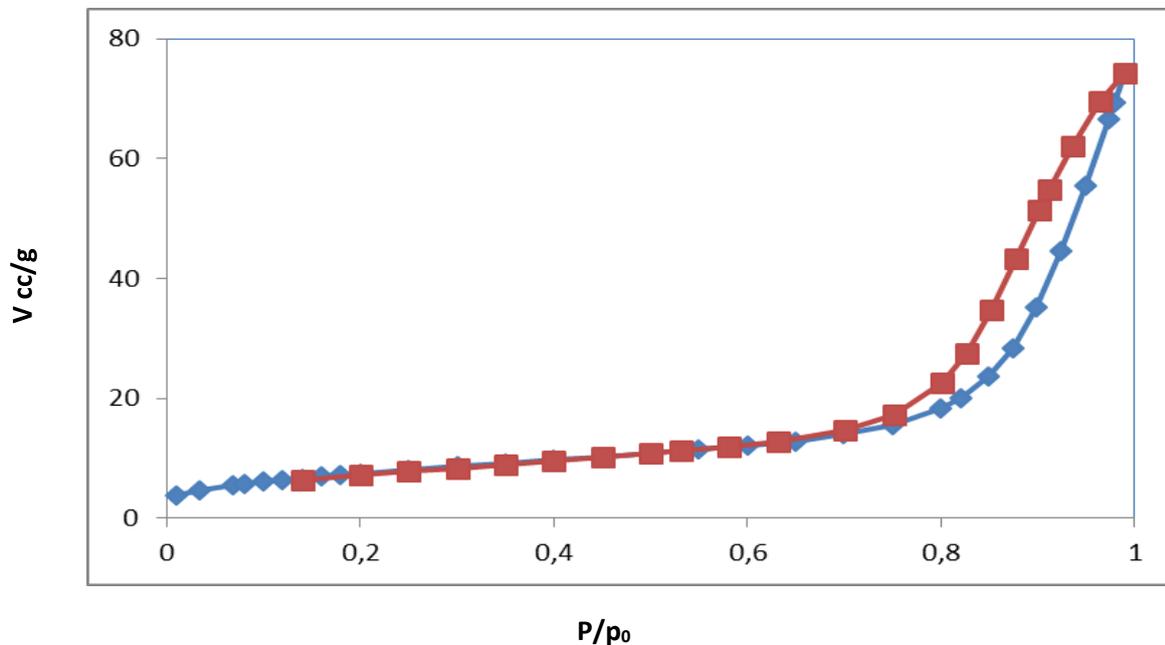


Figure 3 : Isotherme BET de type IV du support SiO_2

Une isotherme de type IV est obtenue pour le support et les catalyseurs supportés (figure3), elle est caractérisée par une boucle d'hystérésis qui indique l'existence des pores [60], il est bien connu que les isothermes de ce type sont caractéristiques des matériaux mésoporeux ceci confirme les résultats précédents.

2.4. Température programmée de réduction (TPR)

2.4.1. Principe de la technique

La technique de température programmée de réduction par hydrogène (TPR) permet de suivre la réduction du catalyseur en fonction de la température, donc accéder à deux informations : d'une part, la quantité d'hydrogène consommé qui est liée à la quantité d'espèces réductibles (oxydes) et d'autre part, la température de réduction de ces espèces.

L'analyse TPR est réalisée à l'aide de l'appareil automatisé Micromeritics AutochemII 2920 équipé, d'un TCD pour analyser l'hydrogène consommé. Une masse de catalyseur (50 mg) est introduite dans un réacteur en quartz en forme de U. Avant la réduction, le catalyseur

est prétraité pendant une heure à sa température de calcination (700°C) sous oxygène (30 ml/min), avec une rampe de température de 10°C/min.

Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, l'analyse TPR est effectuée de la température ambiante jusqu'à 800°C (rampe = 5°C/min), sous un flux contenant 1% d'hydrogène dans l'argon, soit un débit de 30 ml/min. Un piège à eau est placé juste avant le TCD afin de piéger l'eau formée pendant l'analyse.

2.4.2. Résultat de température programmé de réduction

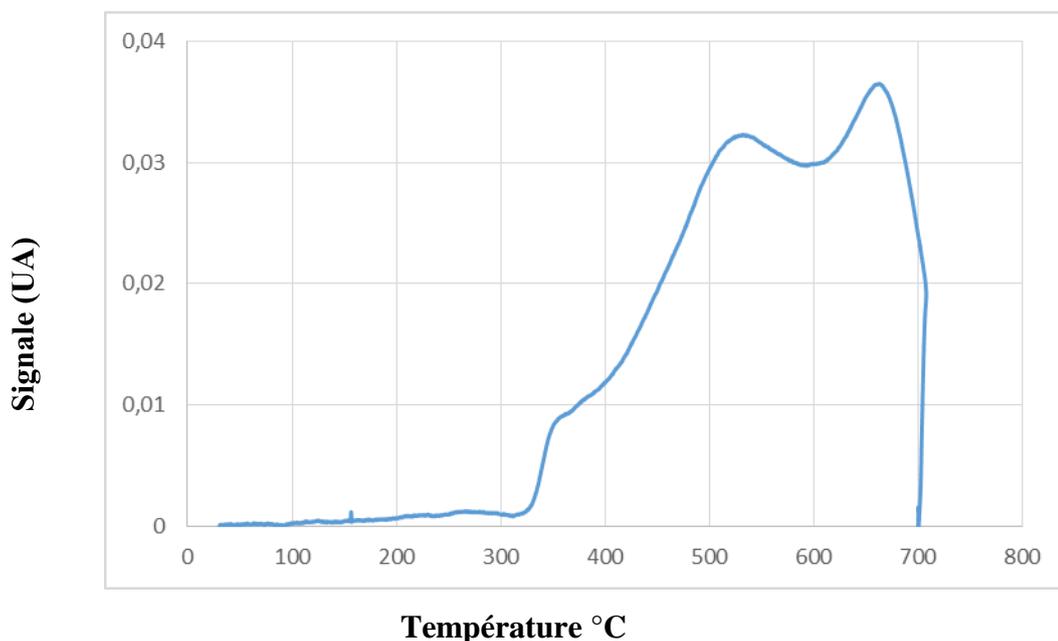


Figure 5 : Profil TPR pour les catalyseurs supportés (20 et 30) LaNiO₃/SiO₂

Les analyses TPR (figure 4) des deux catalyseurs supportés 20LaNiO₃ et 30 LaNiO₃ présentent essentiellement trois profils qui caractérisent trois étapes de réduction. Le premier pic est enregistré à une faible température d'environ 350°C. Cette étape correspond à la réduction de Ni²⁺ de l'oxyde simple NiO en Ni⁰. Le deuxième pic est observé à une température de 530°C, il correspond à la réduction de Ni³⁺ de la structure pérovskite en Ni²⁺ qui engendre la formation de la phase La₂Ni₂O₅. Cette dernière est réduite à 680°C comme il indique le troisième pic. Cette étape de réduction permet la destruction complète de la structure pérovskite en Ni⁰ et La₂O₃. Ces résultats sont en accord avec ceux donnés dans la référence [61]. Ces étapes de réduction se réalisent selon les réactions suivantes :



D'après ces résultats, on note bien que l'utilisation du support a fait augmenter les températures de réduction de la pérovskite supportée. Alors que pour la pérovskite massique, les températures de réduction ne dépassent pas 600°C. [62]. Même conclusion a été faite par J. P. Dacquin et col [6] sur l'effet de la SBA sur les températures de réduction de LaNiO₂/SBA

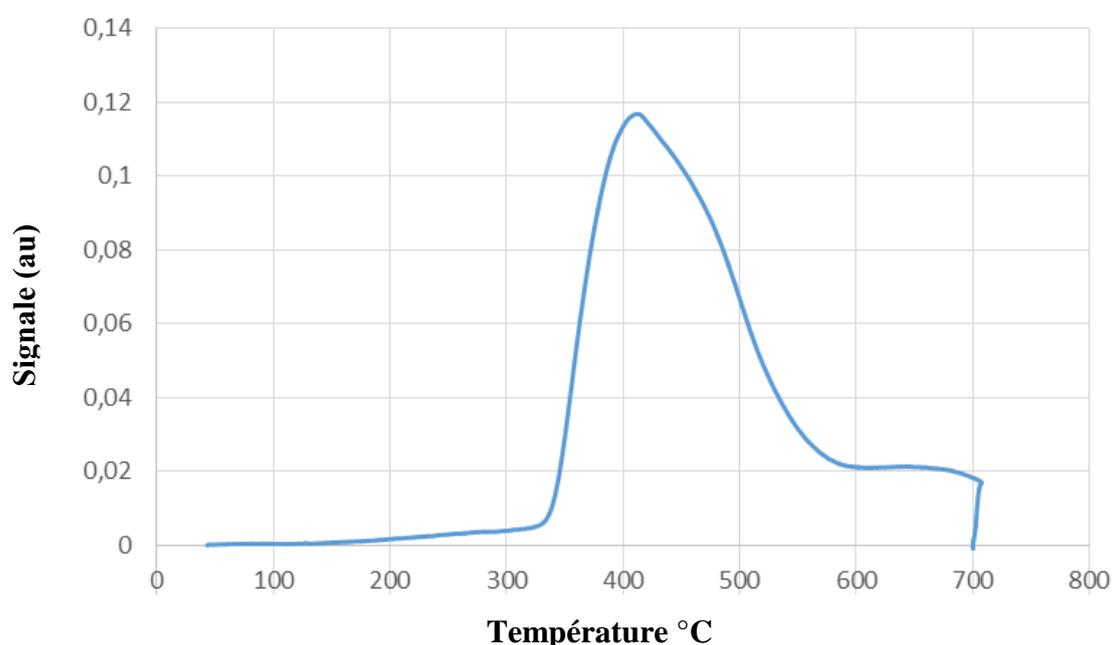


Figure 6 : Profil TPR pour le catalyseur 40LaNiO₃/SiO₂

Par contre pour le catalyseur 40LaNiO₃/SiO₂, l'analyse TPR a mis en évidence un seul pic de réduction enregistré à une température d'environ 410°C. Ce profil correspond à la réduction de l'oxyde simple NiO en Ni⁰ dispersé à la surface du support [52]. Généralement, cette phase NiO se réduit à des températures inférieures à 400°C.

On a obtenu des températures de réduction relativement élevées pour tous les catalyseurs supportés, ceci est probablement dû aux fortes interactions avec le support [62].

Les résultats de la TPR de ces catalyseurs confirment la présence des différentes phases données par les rayons X.

Dans ce présent travail des catalyseurs à différents pourcentage de l'oxyde mixte LaNiO_3 (20, 30, 40 $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$) de type pérovskite supportés sur la silice thermique ont été synthétisés. Avant la synthèse de cette série de catalyseurs, nous avons synthétisé la silice thermique SiO_2 (silice naturel et abondante) qui est utilisée comme support et la pérovskite massique (non supportée) LaNiO_3 qui est prise comme référence. Ces oxydes mixtes supportés et non supporté ont été préparés par la méthode d'auto-combustion. Cette dernière est simple à mettre en œuvre et elle nous permet d'obtenir des oxydes mixtes bien cristallisés à des températures relativement faibles (700°C). Afin de savoir l'effet de support silicique SiO_2 sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs supportés, ces derniers ont été caractérisés par plusieurs techniques :

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X (DRX) du catalyseur massique (non supporté) ont montré la formation de la structure pérovskite LaNiO_3 par la présence de pics caractéristiques, cette structure est observée pour les deux catalyseurs supportés le $20\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ et le $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$. Cependant, dans le cas de catalyseur $40\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ aucun pic de cette structure n'a été enregistré ceci confirme la non formation de celle-ci. Pour ce catalyseur deux phases principales ont été notées ; l'oxyde simple de NiO et La_2O_3 . La diffraction des rayons X a mis en évidence aussi les pics caractéristiques de la silice SiO_2 du support. D'après ces résultats on note bien que la silice influe sur la formation de la structure pérovskite, à partir d'un certain pourcentage en oxyde mixte de LaNiO_3 , cette structure ne peut pas se former.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) à différents grossissements montrent la présence des micropores pour le catalyseur massique LaNiO_3 et de larges pores pour le support SiO_2 . Pour les catalyseurs supportés $20 \text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ et $30\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ l'oxyde est bien dispersé à la surface du support contrairement au $40\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$ où la surface de support est complètement recouverte par l'oxyde.

D'après les mesures BET et BHJ de faibles surfaces spécifiques ont été enregistrées pour le 20LaNiO_3 et le 30LaNiO_3 , elles sont inversement proportionnelles au pourcentage de l'oxyde mixte. L'effet du support SiO_2 sur les surfaces spécifiques des catalyseurs supportés est remarquable dans le cas de $40\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2$, nous avons obtenu une surface spécifique qui est le double de la surface spécifique ($16\text{m}^2/\text{g}$) de catalyseur massique ($8\text{m}^2/\text{g}$) cette augmentation de la surface spécifique peut être dû à la mauvaise cristallisation de la phase pérovskite. Une isotherme de type 4 a été obtenue pour le support SiO_2 caractérisée par une boucle d'hystérésis qui indique l'existence des pores, ce type d'isotherme caractérise les matériaux méso-poreux.

L'analyse par la température programmée de réduction (TPR) des deux catalyseurs supportés 20 LaNiO₃/ SiO₂ et 30 LaNiO₃/ SiO₂ a mis en évidence trois profils de réduction, le premier pic correspond à la réduction de NiO et les deux autres pics correspondent à la réduction de la structure pérovskite de l'oxyde mixte LaNiO₃. Pour le catalyseur 40LaNiO₃/SiO₂, un seul pic de réduction a été enregistré, ce pic correspond à la réduction de l'oxyde simple NiO. Des températures de réduction relativement élevées de ces catalyseurs ont été enregistrées, ceci peut être interprété par les fortes interactions entre l'oxyde et le support SiO₂.

Références bibliographique

- [1] Kalvan D, Vaillancourt J, Kirchnerova, J, Chaouki J .1994. Appl.Catal ,109 ,181.
- [2]Femandes J D G, Melo D H A, Zinner LB, Salustiano C M, Silva Z R, Martinelli A E. 2002. Mater. Lett, 53,122.
- [3] Teymouri M. 1994. « Etude des propriétés catalytiques de pérovskites ABO (A=Ba, Sr, Ca ; B=Ti, Zr, Sn) en couplage oxydant du méthane. », Thèse de l'U.L.P. de Strasbourg (France).
- [4] Najjar H, Lamonier J F, Mentré O, Giraudon J. M, Batis H. 2013. Catal. Sci. Technol, 3.1002.
- [5] Mirzabekova S.R, Mamedov A K, Aliev V S, Krylov O V. 1999. Kinet. Catal, 33, 467.
- [6] Dudley B. 2013. BP Statistical Review of World Energy 20-29
- [7] Valderrama G, Kiennemann A, Goldwasser M R. 2010. Jour. Of Pow. Sour. 195
- [8] Périllat-Merceroz C, Gauthier G, Roussel P. 2007. GFC , France
- [9] Courty P Ph.1987. Chaumette, Energy Progress7, 23-30
- [10] Femina P, Sanja P. 2012. Research Journal of Recent Sciences, 1, 152-159.
- [11] Civera A, Pvese M, Saracco G, Specchia V. 2003. Catal. Today, 83, 199-211.
- [12] Tejuca L G, Fierro J L G. 1989. Adv. Catal, 36, 237.
- [13] Voorhoeve R.J.H, Perovskite Oxidation–Reduction Catalysts, in: J.J. Burton, R.L.
- [14] Muller S, Striebel K, Haas O. 1994. Electrochim. Acta, 39, 1661.
- [15] Balachandran U, Dusek J T, Sweeney S M, Poeppele R B, Mieville R L, Miaya P S, Kleefisch M S, Pei S, Kobylinski T P, Udovich C A, Bose A C. 1995. Am. Ceram. Soc. Bull, 74, 71.
- [16] Ferri D, Forni L. 1998. Appl. Catal, B: Env 16, 119.
- [17] Slagtern A, Olsbye U. 1994. Appl. Catal. A: Gen, 110, 99.
- [18] Guo J, Lou H, Zhu Y, Zheng X. 2003. Mater. Letters, 57, 4450.
- [19] Provendier H, Petit C, Estoumes C, Kiennemann A. 1998. Stud. Surf. Sci. Catal. 119,741.

Références bibliographique

- [20] Royer S, Ayrault C, Carnevillier C, Epron F, Marecot P, Duprez D. 2006. *Catal. Today*, 117, 543.
- [21] Giannakas A.E, Ladavos A.K, Pomonis P.J. 2004. *Appl. Catal. Env B*, 49, 147.
- [22] Dacquain J.P, Lancelot C, Dujardin C, Costa P.Da, Djega-Mariadassou G, Beaunier P, Kaliaguine S, Vaudreuil S, Royer S, Granger P. 2009. *Appl. Catal. B: Env*, 91, 596
- [23] Lintz H.G, Wittstock K. 1996. *Catal. Today*, 29, 457.
- [24] Royer S, Levasseur B, Alamdari H, Barbier Jr.J, Duprez D, Kaliaguine S. 2008. *Appl. Catal. B: Env*, 80, 5.
- [25] Faye J, Guelou E, Barrault J, Tatibouet J.M. 2009. *Top Catal*, 52, 1211.
- [26] Libby W.F. 1971. *Science*, 171, 499
- [27] Voorhoeve R.J.H, Remeika J.P.Jr. Trimble L E. 1976. *Ann. N. Y. Acad. Sei.*, 272, 3
- [28] Nitadori T, Kurihara S, Misono M, Catal J. 1986. 98, 221.
- [29] Aasberg-Petersen K, Dybkjær I, Ovesere9n C.V, Schjødt N.C, Sehested J., Thomsen
- [30] Bernstein L.A, Reo C.M, Lund C R F. 1996. A batch membrane reactor for laboratory studies, *J. Memb. Sci.*, **118**, 93-100.
- [31] Kokugan T, Trianto A, Takeda H. 1998. "Dehydrogenation of pure cyclohexane in the membrane reactor", *J. Chem. Eng. Japan*, **31**, 596-603.
- [32] Salhi N, Boulahouache A, Petit C, Kiennemann A, Rabia C. 2010. *J.Soc.Alger.Chim*, 20, 121-1.
- [33] Udengaard N.R, Hansen J.H.B, Hanson D.C, Stal J.A. 1992. *Oil & Gas*, 90, 62.
- [34] Aschroft A.T, Green M.L.H, Vernon P.D.F, Ceetham A.K. 1991. *Nature*, 352, 225.
- [35] Erdöhely A, Cserényi J, Papp E, Solymosi F. 1994. *Appl. Catal. A Gen.*, 108, 205.
- [36] Tsang C, Claridge J.B, Green M.L. H. 1995. *Catal. Today*, 23, 3.
- [37] Vernon P.D.F, Green M.L.H, Cheetham A.K, Aschroft A.T. 1992. *catal.Lett* 13, 417.
- [38] Ferreira-Aparicio P, Guerrero-Ruiz A, Rodriguez-Ramos I. 1990. *Appl. Catal.* 452, 225.
- [39] Mirzabekova S.R, Mamedov A.K. 1999. *Kinet. Catal* 33, 467.

Références bibliographique

- [40] Bradford M.C.J, Vanice M.A.1999. Catal.Rev-Sci.Eng 41, 1.
- [41] Claridge J.B, Green M.L.H, Tsang S.C. 1994. Catal. Today 21, 455.
- [42] Asami K, Li.X, Fujimoto K, Koyama Y, Sakurama A, Kometani N, Yonezawa Y. 2003.Catal. Today 84, 27.
- [43] Valderrama G, Goldwasser M R, Navarro C.U.D, Tatibouet J.M, Barrault J, Batit-Dupeyart C, Martinez F. 2005. Catal. Today, 785,107-108.
- [44] Gallego G.S, Batiot-Dupeyrat C, Barrault J , Florez E, Mondragon F. Appl.
- [45] Yun-Jie S, Kuan-Lun C. 2014. Moo-Been, inter. Journ. O f hydro. Ener. 39, 918
- [46] Wu Y, Kawaguchi O, Matsuda T. 1998. Bull. Chem. Soc. Jpn, 71, 563
- [47] Choudhary V.R, Rane V.H, Rajput A.M. 1993. Catal. Lett., 22.
- [48] Gates B.C. 1995. Chem. Rev. 95, 511–522.
- [49] Liu D, Quek X Y, Wah H H A, Zeng G, Li Y, Yang Y. 2009.Catal. Today 148, 243 – 250.
- [50] Lindo M, Vizcaíno A.J, Calles J.A, Carrero A. Int. J.2003. Hydrogen Energy 35
- [51] Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson G.H, Chmelka B.F, Stucky G.D. 1998. Science 279, 548–552.
- [52] Rivas H, Alvarez J, Pietri E, Pérez-Zurita J, Goldwasser M.R. 2010.Catal. Today, 149- 388.
- [53] Wang N, Yu X, Wang Y, Chu W, Liu M. 2013. Catal. Today, 212, 98.
- [54] Moradi G, Hemmati H. 2013.Chem Energ Tech. 36, 575-580
- [55] Batiot-Dupeyrat,C. G. A. S. Gallego, F. Mondragon, J. Barrault and J. Tatibouet, Catal. Today, 2005, 107–108, 474.
- [56] Moradi G.R, Khosravian F, Rahmanzadeh M. 2012. Chin. J. Catal, 33, 5, 797–801.
- [57] Hua-Ping Ren A, Qing-Qing Hao A, Wei Wang. 2014. Journal homepage.
- [58] Brahmia D, Merabeta D, Belkacemia H, Mostefaouib T A, Ait Ouaklia N. 2014.Ceramics International, 40, 10499–10503.

Références bibliographique

- [59] Dacquin J. P., D. Sellam, C. Batiot-Dupeyrat, A. Tougerti, D. Duprez, & S. Royer, (2014)
Chem Sus .Chem7.631-637
- [60] Mohcin Akri A.B, Tarik Chafik B, Pascal Granger C, Philippe Ayrault A, Catherine Batiot-Dupeyrat (2016).178.139–147
- [61] Batiot-Dupeyrat C.A.G, Valderrama A, Meneses B.F, Martinez A.J. Barrault A, J.M. Tatibouët (2003) Applied Catalysis A.General 248 143–151
- [62] Ning Wanga, Xiaopeng Yua, Ying Wanga, Wei Chua, Ming Liub, (2013).212 98– 107

Résumé

L'objectif de ce travail de mémoire est la synthèse des catalyseurs d'une structure pérovskite massive LaNiO_3 et supportés sur la silice thermique $\text{XLaNiO}_3/\text{SiO}_2$ ($x = 20, 30$ et 40) et l'étude de l'effet de ce support sur leurs propriétés physico-chimiques. La partie expérimentale a porté sur leur synthèse et leurs caractérisations. Les catalyseurs ont été préparés par la méthode d'auto-combustion, calcinés à 700°C . Les analyses DRX ont montré la présence de la structure pérovskite LaNiO_3 pour deux catalyseurs synthétisés, deux phases secondaires, l'une est attribuée à l'oxyde simple NiO et l'autre à l'oxyde La_2O_3 et une phase cristalline caractéristique du support SiO_2 . Les observations MEB ont montré une dispersion irrégulière des poudres à la surface du support. Des surfaces spécifiques relativement faibles ont été mesurées par (BET) et une isotherme de type IV a été obtenue ce qui indique la présence des pores. Les profils de réduction en température programmée (TPR) ont mis en évidence trois pics de réduction des catalyseurs supportés à des températures relativement élevées et la décomposition de la pérovskite en Ni° et La_2O_3 .

Mots clés : Catalyseurs, pérovskite, auto-combustion, support.

Abstract

The objective of this work of memory is the synthesis of LaNiO_3 based catalyst of perovskite structure and supported catalysts on the thermal silica $\text{XLaNiO}_3/\text{SiO}_2$ ($x = 20, 30$ and 40) then study of effect of this support on their physicochemical properties. The experimental concerned their synthesis and characterizations. Catalysts were prepared by the method of auto-combustion, calcined at 700°C . Analyses DRX showed the presence of the perovskite structure LaNiO_3 for two synthesized supported catalysts and the bulk catalyst, and two secondary phases, one corresponds to the simple oxide NiO and the other corresponds to La_2O_3 , we note also peaks attributed to the phase of the support SiO_2 . The observations MEB showed an irregular dispersion of powders at the surface of the support. Relatively weak specific area was measured by (BET) and an isotherm of type IV confirmed the presence of pores. Three profiles of reduction (TPR) of the supported catalysts were observed at relatively high temperatures and the decomposition of the perovskite to NiO and La_2O_3 .

Key words: Catalysts, perovskite, auto-combustion, support