



**HAL**  
open science

# Valorisation énergétique de CO via la méthanation par voie catalytique

Nathalie Elia

► **To cite this version:**

Nathalie Elia. Valorisation énergétique de CO via la méthanation par voie catalytique. Catalyse. Université du Littoral Côte d'Opale; Université de Balamand (Tripoli, Liban), 2019. Français. NNT : 2019DUNK0505 . tel-02124308

**HAL Id: tel-02124308**

**<https://theses.hal.science/tel-02124308>**

Submitted on 14 Jan 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE**  
**Délivrée par**  
**L'UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE**  
**et**  
**L'UNIVERSITÉ de BALAMAND**  
**Pour obtenir le grade de**  
**DOCTEUR EN CHIMIE**  
**Présentée par**  
**Nathalie ELIA**

---

**Valorisation énergétique du CO<sub>2</sub> via la méthanation par voie catalytique**

---

Soutenue publiquement le 22 mars 2019 devant le jury composé de :

Madona LABAKI	Professeur, Université Libanaise	Rapporteur
Béchara TAOUK	Professeur, Université de Rouen Normandie	Rapporteur
Maya BOUTROS	Professeur, Université Libanaise	Examineur
Tamara EL ZEIN	Docteur, CNRS Liban	Examineur
Samer AOUAD	Professeur, Université de Balamand	Co-encadrant
Christophe POUPIN	Maître de conférences, ULCO	Co-encadrant
Jane ESTEPHANE	Professeur, Université de Balamand	Co-directeur
Edmond ABI AAD	Professeur, ULCO	Co-directeur



## Remerciements

*Ce travail de thèse a été effectué en cotutelle entre l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) (EA. 4492) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO) et l'Université de Balamand.*

*Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse Pr Edmond ABI AAD et Dr Jane ESTEPHANE, de même mes co-encadrants Dr Samer AOUD et Dr Christophe POUPIN, pour leur soutien et leur aide tout au long du projet. Ils ont fait preuve de disponibilité, d'écoute, de confiance et d'une infinie gentillesse.*

*Je voudrais également exprimer mes profonds remerciements aux Professeurs Madona LABAKI, professeur à l'Université Libanaise et Béchara TAOUK professeur à l'Université de Rouen Normandie d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je suis très honorée de la présence de Pr Maya BOUTROS professeur à l'Université Libanaise et Dr Tamara EL ZEIN coordinatrice et responsable du programme de bourse au Conseil National de la Recherche Scientifique au Liban (CNRS-Liban) en tant qu'examineurs de thèse.*

*Je remercie aussi les deux Universités : en France, Université du Littoral Côte d'Opale et au Liban, Université de Balamand qui m'ont ouvert les portes pour travailler au sein de leurs laboratoires. Je souhaite également remercier l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO) et le Conseil National de Recherche Scientifique de la république Libanaise (CNRS-L) pour le co-financement de ma thèse. Merci aux différents financeurs qui ont permis l'acquisition du montage expérimental en France: Dunkerque LNG, Innocold et la Communauté Urbaine de Dunkerque.*

*Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements au Pr Dominique COURCOT directeur de l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) (EA. 4492) et l'ensemble du personnel de l'UCEIV et plus particulièrement aux personnes que j'ai fréquemment sollicitées dans le cadre de mon travail, Pr Stéphane SIFFERT, Pr Cédric GENNEQUIN, Dr Lucette TIDAHY, Pr Renaud COUSIN, Pr Frédéric LEDOUX et Pr Antoine ABOUKAIS.*

*Je souhaite également remercier Dr Jihad ATTIEH et Dr Georges BAHAR de la Faculté des Sciences à l'Université de Balamand et les membres de département de Chimie spécialement Mr Bilal EL KHOURY et Mme Amal AOUN. J'exprime ma profonde gratitude à Dr Michel NAJJAR*

*et Dr Elie KARAM de la Faculté de Génie à l'Université de Balamand. Mes remerciements s'adressent également à Dr Henri El ZAKHEM et à l'ensemble de département de Génie Chimie spécialement Mme Katia CHEDID et Mme Vanessa EL KHOURY.*

*Je remercie Pr Laurence PIRAULT-ROY, pour m'avoir accueillie au sein de l'IC2MP à l'Université de Poitiers.*

*Un grand merci à mes amis et collègues avec lesquels j'ai partagé des moments inoubliables : Cynthia, Eliane DAHDAH, Carole, Eliane BSAIBES, Pamela, Sara, Jihane, Joudia, Christelle, Sandy, Tarek, Joyce, Eliane SALIBA, Hadi, Elie, Rita, Rebecca, Muriel, ... Je les remercie pour leur amitié, leur bonne humeur de tous les jours, leur soutien moral et leurs encouragements permanents.*

*Je remercie chaleureusement toute ma famille sans laquelle je ne serai pas arrivée jusque-là. Merci papa pour tout ce que tu as fait pour moi. Un grand merci à ma sœur et mes deux frères qui m'ont toujours supportée, encouragée et réconfortée durant les moments difficiles. Je remercie infiniment mon oncle Mounir et ma tante pour avoir toujours cru en moi et m'avoir soutenu tout au long des années d'études. Merci pour le soutien psychologique et émotionnel que vous m'avez apporté.*

*Pour finir, j'ai une pensée particulière à mon ange gardien : à toi maman! J'aurais souhaité ta présence en ce moment pour partager ma joie. Tu m'avais toujours fait preuve d'amour, d'affection et de courage, tu es toujours présente dans mon esprit et dans mon cœur.*

## Résumé

Cette étude concerne la valorisation du dioxyde de carbone par le procédé de méthanation. Elle vise à mettre au point des catalyseurs efficaces pour cette réaction. L'espèce active est le nickel métallique. Différents supports ont été étudiés tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{CeO}_2$ . Ces catalyseurs ont été préparés par la méthode d'imprégnation à sec.

Dans un premier temps, les différents catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques dont la Diffraction des Rayons X (DRX), la Réduction en Température Programmée (RTP- $\text{H}_2$ ), la Désorption en Température Programmée (DTP- $\text{CO}_2$ ), l'Adsorption d'Azote (méthode BET) et la Chimisorption d'Hydrogène.

Dans un deuxième temps, les différents catalyseurs ainsi préparés ont été testés dans la réaction de méthanation du  $\text{CO}_2$ . Le catalyseur  $\text{Ni/CeO}_2$  présente les meilleures performances catalytiques, parmi les systèmes étudiés. L'ajout du ruthénium améliore l'activité catalytique et la stabilité des catalyseurs.

Le catalyseur  $\text{Ru}(0,5\%)\text{-Ni}(5\%)/\text{CeO}_2$  est le plus performant, il présente une bonne activité catalytique et une bonne stabilité même pour une pression de 10 bar. Ceci le rend avantageux pour une application industrielle.

Mots-clés : Méthanation du  $\text{CO}_2$ ; nickel; ruthénium; cérium

## **Abstract**

This study concerns the valorization of carbon dioxide by the methanation process. It aims to develop effective catalysts for this reaction. The active species is metallic nickel. Different supports have been studied such as SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>. These catalysts were prepared by the dry impregnation method.

Initially, the different catalysts were characterized by different physicochemical techniques including X-Ray Diffraction (XRD), Temperature Programmed Reduction (TPR-H<sub>2</sub>), Temperature Programmed Desorption (TPD-CO<sub>2</sub>), nitrogen adsorption (BET method) and hydrogen chemisorption.

In a second step, the various catalysts thus prepared were tested in the CO<sub>2</sub> methanation reaction. The Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst has the best catalytic performance, among the systems studied. The addition of ruthenium improves the catalytic activity and the stability of the catalysts.

The catalyst Ru(0.5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> is the most efficient, it has good catalytic activity and good stability even at a pressure of 10 bar. This makes it advantageous for an industrial application.

Keywords: CO<sub>2</sub> methanation; nickel; ruthenium; cerium

## Tables de matières

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Étude bibliographique.....</b>	<b>4</b>
I.1. Contexte .....	5
I.1.1. Les émissions de dioxyde de carbone .....	5
I.1.1.1. Réduction des émissions du CO <sub>2</sub> - enjeu politique international .....	7
I.1.2. Les solutions pour réduire les émissions du CO <sub>2</sub> .....	8
I.1.2.1. Capture du CO <sub>2</sub> .....	8
I.1.2.2. Stockage du CO <sub>2</sub> .....	9
I.1.2.3. Utilisations du CO <sub>2</sub> .....	10
I.1.3. Transition énergétique et Power to Gas .....	15
I.2. Méthanation du CO <sub>2</sub> .....	17
I.2.1. Historique .....	17
I.2.2. Projets actuels de méthanation du CO <sub>2</sub> à l'échelle pilote ou commerciale .....	18
I.2.3. Etude thermodynamique .....	18
I.2.4. Mécanismes de la réaction de méthanation.....	21
I.2.5. Les catalyseurs utilisés dans la réaction de méthanation .....	24
I.2.5.1. Influence de la nature du métal.....	25
I.2.5.2. Influence de la taille des particules métalliques .....	26
I.2.5.3. Influence de l'ajout d'un dopant.....	26
I.2.5.4. Influence du support .....	28
I.2.5.5. Les phénomènes de désactivation des catalyseurs .....	31
I.3. Conclusion .....	31
<b>Chapitre II : Partie expérimentale .....</b>	<b>33</b>
II.1. Préparation des catalyseurs.....	34
II.1.1. Supports .....	34
II.1.1.1. Supports synthétisés .....	34
a) La cérine.....	34
b) L'alumine .....	34
II.1.1.2. Supports commerciaux .....	35
II.1.2. Imprégnation du nickel sur les supports .....	35
II.1.3. Synthèse des catalyseurs bi-métalliques .....	36

a) Imprégnations successives.....	36
b) Co-imprégnation.....	36
II.2. Techniques de caractérisations .....	36
II.2.1. Diffraction des rayons X.....	36
II.2.2. Analyse élémentaire par spectrométrie d'émission optique à plasma inductif.....	37
II.2.3. Réduction en température programmée (RTP).....	37
II.2.4. Chimisorption d'hydrogène .....	38
II.2.5. Adsorption-désorption d'azote.....	40
II.2.6. Désorption en température programmée (DTP-CO <sub>2</sub> ) .....	41
II.2.7. Microscopie électronique à transmission (MET).....	41
II.2.8. Analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrie (ATD-ATG).....	42
II.2.9. Analyse par oxydation en température programmée (OTP).....	42
II.3. Test catalytique.....	42
II.3.1. Description du montage .....	42
II.3.2. Conditions opératoires .....	48
II.3.3. Formules de calcul .....	50
II.4. Conclusion.....	50
<b>Chapitre III : Résultats et discussion .....</b>	<b>51</b>
III.1. Méthanation du CO <sub>2</sub> en présence des catalyseurs Ni/SiO <sub>2</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/MgO, Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Ni/CeO <sub>2</sub> .....	52
III.1.1. Caractérisations physico-chimiques .....	52
III.1.1.1. Analyse élémentaire.....	52
III.1.1.2. Diffraction des rayons X.....	52
III.1.1.3. Surface spécifique par la technique BET.....	57
III.1.1.4. Réduction en température programmée (RTP).....	58
III.1.1.5. Chimisorption d'hydrogène .....	64
III.1.1.6. Désorption en température programmée (DTP-CO <sub>2</sub> ) .....	65
III.1.2. Méthanation catalytique du CO <sub>2</sub> .....	66
III.1.3. Conclusion.....	70
III.2. Effet de la teneur en nickel.....	71
III.2.1. Caractérisations des catalyseurs .....	71
III.2.1.1. Diffraction des rayons X.....	71
III.2.1.2. Surface spécifique par la technique BET.....	72

III.2.1.3. Réduction en température programmée (RTP) .....	72
III.2.1.4. Désorption en température programmée (DTP-CO <sub>2</sub> ) .....	74
III.2.2. Méthanation catalytique du CO <sub>2</sub> .....	75
III.2.3. Test de stabilité.....	77
III.2.4. Caractérisations des catalyseurs après test de stabilité.....	79
III.2.4.1. Analyse par oxydation en température programmée (OTP).....	79
III.2.4.2. Analyse thermique des catalyseurs .....	80
III.2.4.3. Analyse par diffraction des rayons X.....	82
III.2.5. Conclusion.....	83
III.3. Evaluation de l'effet de l'ajout de ruthénium sur les catalyseurs Ni/CeO <sub>2</sub> .....	84
III.3.1. Influence de la teneur en ruthénium sur l'activité catalytique.....	84
III.3.1.1. Caractérisations physicochimiques .....	84
III.3.1.1.1. Diffraction des rayons X .....	84
III.3.1.1.2. Surface spécifique par la technique BET .....	85
III.3.1.1.3. Réduction en température programmée (RTP) .....	86
III.3.1.1.4. Désorption en température programmée (DTP-CO <sub>2</sub> ).....	87
III.3.1.2. Méthanation catalytique du CO <sub>2</sub> .....	88
III.3.2. Influence de l'ajout de 0,5% de ruthénium sur Ni(10%)/CeO <sub>2</sub> .....	93
III.3.2.1. Caractérisations physicochimiques .....	93
III.3.2.1.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	93
III.3.2.1.2. Surface spécifique par la technique BET .....	94
III.3.2.1.3. Réduction en température programmée (RTP) .....	94
III.3.2.2. Méthanation catalytique du CO <sub>2</sub> .....	95
III.3.3. Test de stabilité.....	97
III.3.4. Caractérisations des catalyseurs bimétalliques après test de stabilité .....	99
III.3.4.1. Analyse par oxydation en température programmée (OTP).....	99
III.3.4.2. Analyse thermique des catalyseurs .....	100
III.3.4.3. Analyse par diffraction des rayons X.....	100
III.3.5. Influence de la méthode de préparation du catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> .....	101
III.3.5.1. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs .....	102
III.3.5.2. Méthanation catalytique du CO <sub>2</sub> .....	104
III.3.6. Conclusion.....	105

III.4. Effet des paramètres réactionnels.....	106
III.4.1. Influence de la pression .....	106
III.4.2. Influence du rapport H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> .....	108
III.4.3. Influence du prétraitement du catalyseur.....	110
III.4.4. Conclusion .....	111
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>112</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>115</b>
<b>Liste des Figures.....</b>	<b>127</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>131</b>

## **Introduction générale**

Le réchauffement climatique, causé par les gaz à effet de serre, est devenu une préoccupation majeure de la population mondiale. Le dioxyde de carbone est le principal représentant des gaz à effet de serre, ces émissions mondiales augmentent depuis l'époque préindustrielle. La majorité de ces émissions anthropiques sont liées à la production d'énergie. En effet, cette dernière est principalement produite à partir de ressources fossiles (charbon, pétrole, gaz). En outre, ces sources d'énergie sont limitées et présentent un risque d'épuisement alors que la demande énergétique mondiale est en augmentation continue. Tout cela a conduit à un fort développement des énergies renouvelables électriques (notamment éolien et photovoltaïque) au cours de cette dernière décennie. Cependant, ces sources d'énergies sont intermittentes. Le développement des moyens de stockage/déstockage efficaces est donc nécessaire afin de pallier les surplus et déficits qui seront engendrés par l'intégration massive de ces sources d'énergies.

Actuellement, de nombreuses recherches sont menées sur le « Power to Gas » qui représente une alternative fondamentale aux problèmes actuels en matière d'énergies. Il consiste à transformer les surplus d'électricité renouvelables en hydrogène par électrolyse de l'eau. Le stockage et le transport de l'hydrogène constituent de véritables défis pour des raisons de sécurité et de compatibilité technique. Dans cette perspective, la réaction de méthanation représente une étape supplémentaire qui consiste à associer l'hydrogène ( $H_2$ ) avec le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) pour produire du méthane synthétique ( $CH_4$ ), qui peut être injecté en totalité dans les réseaux de gaz naturel. Le Power to Gas permet donc de transformer les surplus de production d'électricité en gaz afin d'équilibrer la production et la demande d'électricité ainsi que de valoriser le  $CO_2$  qui peut être issu par exemple d'installations de biogaz et/ou de rejets industriels.

L'objectif principal du présent travail consiste à développer des catalyseurs performants pour la réaction de méthanation du  $CO_2$ . Le catalyseur est composé d'une phase active dispersée sur un support. Nous avons choisi le nickel comme phase active car il est moins coûteux que les métaux nobles et montre une bonne activité catalytique. Néanmoins, les propriétés catalytiques dépendent fortement de la teneur en métal et de la nature du support utilisé. Ainsi, les travaux que nous présenterons ici visent à évaluer les catalyseurs à base de nickel supportés sur différents supports. Ces catalyseurs sont préparés par la méthode d'imprégnation à sec afin d'obtenir des particules de la phase active bien dispersées sur la surface du support. Le système catalytique le plus performant sera ensuite dopé par un faible pourcentage de ruthénium dans le but d'augmenter l'activité et la

stabilité du catalyseur. En effet, le ruthénium est connu comme étant un métal noble actif et sélectif en méthanation. L'effet des paramètres réactionnels comme la pression et le rapport  $H_2/CO_2$  sont aussi étudiés.

Le manuscrit est organisé en trois chapitres.

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique portant sur les émissions du dioxyde de carbone et les solutions pour réduire ces émissions. La deuxième partie de ce chapitre traite l'historique et les projets actuels de méthanation du  $CO_2$ , la thermodynamique de la réaction, son mécanisme et les catalyseurs utilisés pour cette réaction.
- Le deuxième chapitre comporte la description de la méthode de préparation des catalyseurs suivie par une description des différentes techniques de caractérisations physicochimiques telles que l'analyse élémentaire, la diffraction des rayons X (DRX), l'adsorption-désorption d'azote, la réduction en température programmée (RTP- $H_2$ ), la désorption en température programmée (DTP- $CO_2$ ), la chimisorption d'hydrogène, la microscopie électronique à transmission (MET), les analyses thermiques et gravimétriques (ATD/ATG) et l'oxydation en température programmée (OTP). Ce chapitre détaille aussi la mise au point du test catalytique.
- Le troisième chapitre détaille les résultats des différentes techniques physico-chimiques appliquées sur les catalyseurs et traite les résultats des activités catalytiques et la stabilité des catalyseurs préparés vis à vis de la réaction de méthanation du  $CO_2$ .

Une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail ainsi que les perspectives envisagées.

## **Chapitre I : Étude bibliographique**

Dans ce chapitre, nous allons aborder les émissions de dioxyde de carbone et décrire les différentes solutions utilisées pour réduire ces émissions. Par la suite, l'intérêt de la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub> est discuté. L'étude thermodynamique et les mécanismes de cette réaction sont présentés. Un bilan des catalyseurs trouvés en littérature pour la réaction de méthanation est ensuite effectué. Finalement, une description des processus de désactivation des catalyseurs est également effectuée.

## **I.1. Contexte**

### **I.1.1. Les émissions de dioxyde de carbone**

Le dioxyde de carbone est l'un des principaux gaz à effet de serre (GES). Ces émissions mondiales ont augmenté depuis l'époque préindustrielle, atteignant 32,5 Gt en 2017 (Figure 1) [1]. Cela a provoqué une augmentation de la concentration moyenne du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère qui est passée de 280 ppm au milieu des années 1800 à 403 ppm en 2016, soit une augmentation de près de 40% avec une croissance moyenne de 2 ppm/an au cours des dix dernières années [2]. La majorité des émissions anthropiques du CO<sub>2</sub> sont liées à la production d'énergie. En effet, entre 2000 et 2017, la demande mondiale d'énergie a augmenté de 10 035 millions de tonnes d'équivalent pétrole (Mtep) à 14 050 Mtep [1]. Cette augmentation est due à la croissance économique mondiale et à la croissance démographique.

Malgré le développement considérable des sources d'énergie renouvelables et nucléaires (qui sont considérées comme des sources d'énergie permanentes) observé depuis quelques décennies, l'approvisionnement énergétique mondial est demeuré relativement inchangé au cours des 42 dernières années. Les combustibles fossiles représentent encore 81% (en 2017) de l'approvisionnement mondial en énergie primaire [1]. La production d'électricité et de chaleur, par la combustion des énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz), représente 42% des émissions mondiales totales de CO<sub>2</sub>, suivi par le transport (24%) (Figure 2). Ces deux secteurs sont notamment les principaux émetteurs de CO<sub>2</sub>. En effet, les émissions élevées provenant de la production d'électricité et de chaleur sont associées à une consommation élevée de charbon (Figure 3). Ce dernier est un combustible fossile qui contient la plus haute teneur en carbone par rapport aux autres combustibles fossiles. En outre, certains pays comme la Chine et l'Inde, qui disposent d'importantes réserves de charbon, l'ont utilisé pour satisfaire leurs besoins croissants en énergie [2].

Les émissions de CO<sub>2</sub> d'un pays ou d'une région sont liées à la situation énergétique, économique et géopolitique. Les 10 pays les plus émetteurs du CO<sub>2</sub> sont les suivants : Chine, Etats-Unis, Inde, Russie, Japon, Allemagne, Corée, Iran, Canada et Arabie Saoudite [2].

Le Liban dépend à 97% de carburants d'origine fossile pour combler son besoin énergétique [3]. Vu qu'il ne dispose pas pour l'instant de sources d'énergies fossiles, il dépend donc énergétiquement à 100 % de pays producteurs de pétrole. Ceci engendre beaucoup de dégâts environnementaux et économiques. En 2013, le Liban a émis 26,285 Mt CO<sub>2</sub> éq. de GES [4]. Ces émissions augmentent d'environ de 3,4% chaque année. Cette croissance significative des émissions reflète la demande croissante d'électricité, due à l'évolution des conditions socio-économiques et à l'expansion du réseau national [4].

En ce qui concerne la France, selon le bilan publié le 2 janvier 2018 par le ministère de la transition écologique et solidaire, les émissions de GES en 2016 ont atteint 463 Mt CO<sub>2</sub> éq. [5]. Ces émissions ont baissé de 15,3 % sur la période 1990-2016. Elles ont toutefois augmenté par rapport à 2015 et dépasseraient de 3,6% le plafond annuel indicatif de 2016 fixé dans le cadre de la stratégie nationale bas-carbone (SNBC) [5].

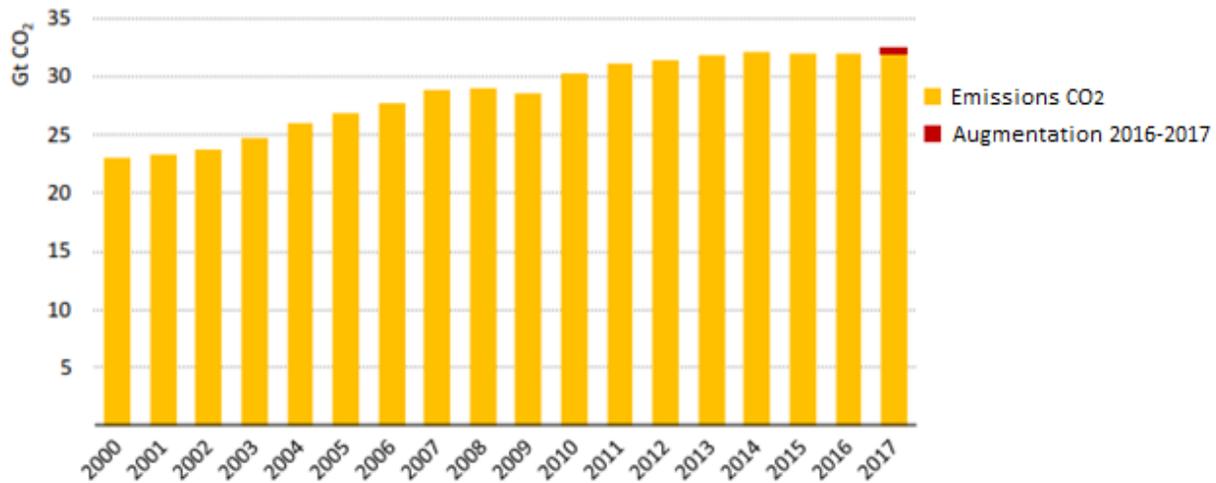


Figure 1: Emissions mondiales de CO<sub>2</sub>, 2000-2017 [1]

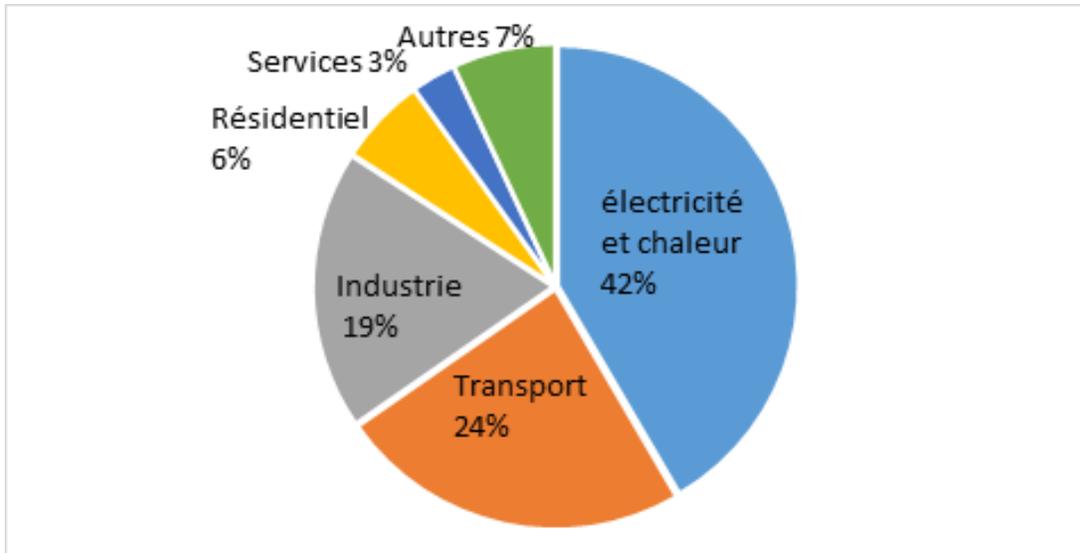


Figure 2: Répartition (%) des émissions mondiales de CO<sub>2</sub> par sources [2]

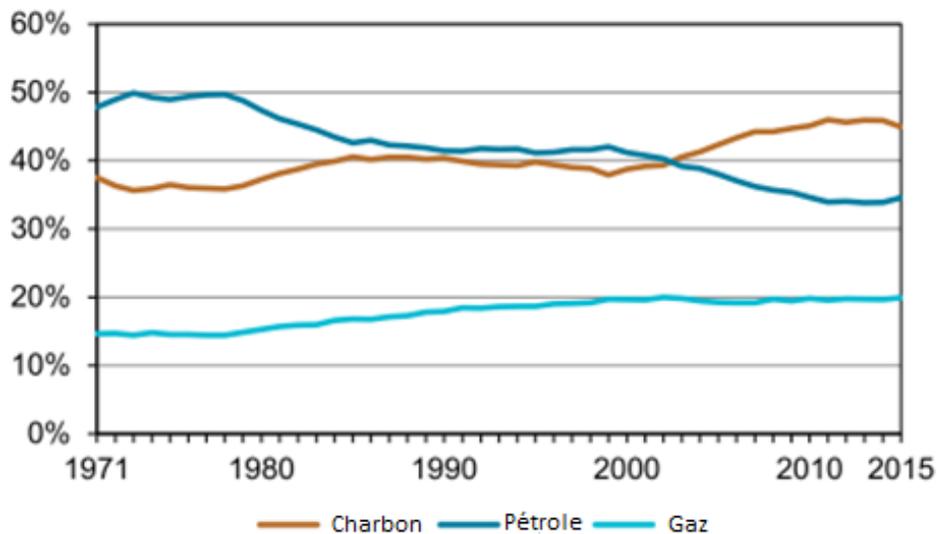


Figure 3: Répartition (%) des émissions mondiales de CO<sub>2</sub> par type d'émetteur [2]

### I.1.1.1. Réduction des émissions du CO<sub>2</sub>- enjeu politique international

Le premier accord international, bâti sur la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques, visant à la réduction des émissions de gaz à effet de serre était le protocole de Kyoto, signé en 1997 et entré en vigueur en 2005. Les pays industrialisés engagés par ce protocole doivent diminuer d'au moins 5% les émissions globales par rapport à 1990 pendant la première période d'engagement (2008-2012) [6]. La deuxième période d'engagement du protocole Kyoto (années 2013-2020) nécessite de réduire les émissions de GES d'au moins 18% par rapport aux niveaux de 1990. Pour entrer en vigueur, elle devait être ratifiée par 144 parties

(soit les trois quarts de l'ensemble des Parties). Cependant, au 1er mai 2018, seules 112 pays l'avaient ratifié [7].

Après l'échec du protocole Kyoto, des négociations ont été tenues afin de rendre possible un accord international, applicable à compter de 2020. L'Accord de Paris a été adopté en 2015 par 197 Parties. Il a réussi à rassembler les pays industrialisés et pays en développement dans un nouveau régime commun et unifié visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre. Les pays ont convenu de poursuivre les efforts pour limiter la hausse des températures moyennes mondiales en dessous de 2°C, ce qui permettrait de réduire les risques liés au changement climatique et de parvenir ensuite à réduire les émissions des gaz à effet de serre [7]. Un sommet international de mobilisation contre le réchauffement climatique « One Planet Summit », s'est déroulé en décembre 2017 en France, lors duquel, 12 engagements ont été pris afin de transformer la finance du climat, et de faire entrer l'Accord de Paris dans l'économie réelle [8].

### **I.1.2. Les solutions pour réduire les émissions du CO<sub>2</sub>**

Différentes stratégies ont été étudiées afin de limiter les émissions du CO<sub>2</sub>. La première stratégie est l'utilisation des énergies décarbonées telles que l'éolien, le solaire photovoltaïque ou l'hydraulique. La deuxième stratégie est le captage, le stockage du CO<sub>2</sub> produit ou son recyclage en l'utilisant en tant que matière première.

#### **I.1.2.1. Capture du CO<sub>2</sub>**

Les procédés de capture et de séquestration du CO<sub>2</sub> (CSC) ont fait l'objet de nombreuses études au cours de ces dernières années. Les trois types de procédés de capture sont les suivants :

- la capture avant la combustion : précombustion ;
- la capture après une combustion classique (à l'air) : postcombustion ;
- la capture après une combustion à l'oxygène pur : oxycombustion.

La capture du CO<sub>2</sub> en précombustion implique la réaction d'un carburant avec de l'oxygène ou de l'air et/ou de la vapeur pour fournir principalement du « gaz de synthèse » constitué principalement de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H<sub>2</sub>). Le monoxyde de carbone est mis ensuite à réagir avec de la vapeur dans un réacteur catalytique pour donner du CO<sub>2</sub> et plus d'hydrogène. Le CO<sub>2</sub> est ensuite séparé, généralement par un processus d'absorption physique ou chimique, alors que l'hydrogène produit peut être utilisé dans de nombreuses applications, comme les chaudières, les fours, les turbines à gaz, les moteurs et les piles à combustible [9].

La capture du CO<sub>2</sub> en postcombustion implique l'extraction du CO<sub>2</sub> des fumées provenant de la combustion dans l'air de combustibles fossiles. Ces fumées de combustion contiennent plusieurs composés tels que du N<sub>2</sub> (provenant de l'air entrant), du CO<sub>2</sub>, de l'eau, de l'O<sub>2</sub>, des NO<sub>x</sub> et des SO<sub>x</sub>. Les solvants utilisés pour ce procédé devraient avoir un taux rapide de réaction d'absorption/désorption du CO<sub>2</sub>, une grande affinité pour la molécule de CO<sub>2</sub>, une faible dégradation, une faible volatilité et une grande chaleur d'absorption du CO<sub>2</sub> (réduit la consommation d'énergie) [10]. La monoéthanolamine (MEA) est le solvant le plus couramment utilisé dans les procédés d'absorption chimique pour la récupération du CO<sub>2</sub> [11]. Le CO<sub>2</sub> gazeux est absorbé dans une solution aqueuse de l'amine via une réaction de carbonatation réversible et exothermique, généralement favorisée à basse température pour former les carbamates. Ces derniers se décomposent vers 120°C pour libérer le CO<sub>2</sub> [10]. Le mélange CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O libéré est alors refroidi de manière à condenser l'eau et à la réinjecter dans le régénérateur.

L'oxycombustion consiste à réaliser une combustion à l'oxygène pur et non pas à l'air pour éviter la dilution du gaz par l'azote (le composé principal de l'air). L'objectif est donc de générer un effluent gazeux principalement constitué de CO<sub>2</sub> et de l'eau sous forme de vapeur. Le CO<sub>2</sub> est ensuite séparé des gaz de combustion par des procédés de déshydratation et de purification à basse température [12].

### **I.1.2.2. Stockage du CO<sub>2</sub>**

Le stockage souterrain du CO<sub>2</sub> dans des formations géologiques est l'option de stockage la moins coûteuse et la plus acceptable d'un point de vue environnemental. La séquestration géologique implique l'injection du CO<sub>2</sub> dans des réservoirs souterrains qui ont la capacité de le contenir en toute sécurité pendant de longues périodes. Le CO<sub>2</sub> remplit les pores des roches poreuses (grès et certaines roches carbonatées) qui constituent le réservoir géologique et reste piégé sous une roche épaisse et imperméable (argile ou sel) qui est présente au-dessus du réservoir. La présence d'une roche couverture est essentielle pour garantir l'étanchéité de stockage et pour stopper toute remontée du CO<sub>2</sub> vers la surface. Les formations géologiques principalement envisagées pour le stockage du CO<sub>2</sub> sont les formations salines profondes, les champs de pétrole et de gaz naturel et les veines de charbon profondes inexploitées [13,14,15,16].

Les formations salines sont des roches sédimentaires fortement poreuses, qui sont saturées avec une solution saline forte. Elles représentent le plus grand potentiel de stockage géologique du CO<sub>2</sub> parmi les différents types de réservoirs [13].

Le stockage géologique du CO<sub>2</sub> dans des gisements de gaz ou de pétrole est basé sur le principe de récupération assistée du pétrole. Le facteur principal qui définit son efficacité est la miscibilité du CO<sub>2</sub> dans la phase pétrolière. À des pressions suffisantes, le CO<sub>2</sub> est miscible avec le pétrole, avec pour résultat un gonflement du pétrole et la réduction de sa viscosité d'où l'augmentation de sa mobilité [14].

Le stockage du CO<sub>2</sub> dans les veines de charbon est une méthode basée sur la récupération assistée de méthane. Ces veines contiennent souvent une grande quantité de méthane piégé dans la structure interne du minerai. Le dioxyde de carbone présente une affinité naturelle pour le charbon. Grâce à un procédé d'adsorption/désorption in situ, le méthane est libéré et le CO<sub>2</sub> adsorbé est stocké en permanence [15].

### **I.1.2.3. Utilisations du CO<sub>2</sub>**

Le dioxyde de carbone est utilisé dans plusieurs applications industrielles qui peuvent être classées en deux catégories : les utilisations sans transformation du CO<sub>2</sub> et les utilisations avec transformation du CO<sub>2</sub> [16].

#### A- Utilisations sans transformation du CO<sub>2</sub>

- Industrie alimentaire

Le CO<sub>2</sub> est utilisé dans la production alimentaire pour carbonater les boissons gazeuses, les bières et le vin. La plus grande partie du CO<sub>2</sub> utilisé dans la carbonatation des boissons est obtenue par fermentation de bactéries dans les cuves ou les futs de préparation. Une autre application dans la production alimentaire est l'emballage sous atmosphère contrôlée, ce qui réduit la croissance microbienne dans les aliments transformés et limite l'oxydation des aliments [17].

- Usage divers

Le CO<sub>2</sub> est utilisé dans le traitement des eaux. L'injection du dioxyde de carbone permet de maîtriser le pH des effluents aqueux (excellente alternative au contrôle du pH par l'acide

sulfurique). Le dioxyde de carbone est également utilisé dans les systèmes d'extinction d'incendie, ou est injecté dans les matériaux afin de réduire leur inflammabilité [17].

Les utilisations industrielles directes du CO<sub>2</sub> restent limitées quantitativement. Le marché mondial a utilisé en 2014 près de 20 millions de tonnes du CO<sub>2</sub>, ce qui représente 0,06% des émissions du CO<sub>2</sub> anthropiques mondiales annuelles [18].

#### B- Utilisations avec transformation du CO<sub>2</sub>

Le dioxyde de carbone peut être aussi utilisé comme matière première ou réactif pour être valorisé par voie chimique. Cependant, le CO<sub>2</sub> est une molécule très stable thermodynamiquement. Sa transformation impose un apport d'énergie important, des conditions de réaction efficaces et souvent l'utilisation de catalyseurs actifs. Diverses valorisations potentielles sont actuellement en phase d'étude et présentent des niveaux de maturité hétérogènes. Les différentes voies de transformations du CO<sub>2</sub> sont résumées ci-dessous :

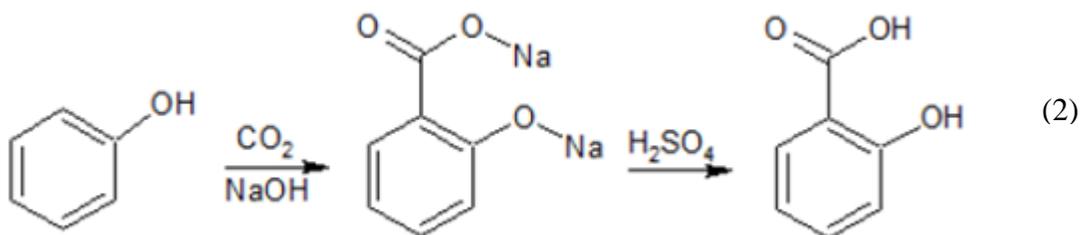
- Synthèse organique :

**Urée :** L'urée, souvent utilisée comme engrais azoté, est produite à partir de dioxyde de carbone et d'ammoniac (Éq. 1).

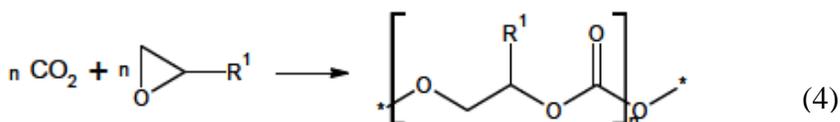
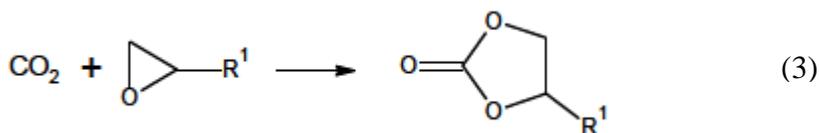


La synthèse de l'urée constitue la plus importante utilisation actuelle du CO<sub>2</sub>. Avec une production mondiale annuelle de 155 millions de tonnes d'urée en 2013, environ 112 millions de tonnes du dioxyde de carbone ont été consommées [19].

**Acide salicylique :** L'acide salicylique est utilisé dans l'industrie pharmaceutique et dans les conservateurs alimentaires. Il est produit en utilisant la réaction de Kolbe-Schmitt (Éq. 2). Le phénolate de sodium réagit avec le CO<sub>2</sub> pour produire du salicylate de sodium. Le salicylate de sodium formé est ensuite converti en acide salicylique par addition d'acide sulfurique. Le sulfate de sodium est obtenu comme sous-produit tandis que l'aspirine est produite à partir de l'acide salicylique [20]. La quantité de CO<sub>2</sub> utilisée pour la production moyenne annuelle de l'acide salicylique (en 2010) est estimée à 30 mille tonnes [21,22].



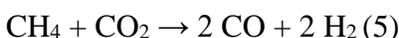
**Polycarbonates :** La synthèse industrielle actuelle des polycarbonates est principalement basée sur l'utilisation du phosgène, gaz hautement toxique. De nombreux efforts sont entrepris récemment pour substituer le phosgène par du CO<sub>2</sub>. En effet, ce dernier constitue une alternative plus économique et moins toxique. La réaction du CO<sub>2</sub> avec les époxydes pour l'obtention de carbonates cycliques (Éq. 3) et de polycarbonates (Éq. 4) est un champ d'investigation original actuellement en plein essor [23]. En 2013, 4 millions de tonnes de polycarbonates ont été produits et environ 0,01 million de tonnes du CO<sub>2</sub> ont été consommées [19].



Les réactions de synthèse organique apparaissent peu intéressantes vu que le volume du CO<sub>2</sub> valorisable par synthèse organique est limité [18].

- Production du gaz de synthèse

La réaction de reformage à sec du méthane permet d'obtenir un « gaz de synthèse » constitué principalement du monoxyde de carbone et d'hydrogène, à partir de la réaction entre le méthane et le CO<sub>2</sub> (Éq. 5)



Le gaz de synthèse peut être utilisé comme réactifs pour d'autres applications telles que la synthèse du méthanol ou des hydrocarbures par réaction de Fischer-Tropsch.

Ce procédé présente l'avantage de consommer deux gaz à effet de serre, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. Cependant, la forte consommation énergétique du reformage à sec est l'inconvénient principal de cette réaction. En effet, cette réaction est fortement endothermique et nécessite un apport énergétique très important. Elle s'opère généralement à des températures supérieures à 700°C. De plus, la désactivation soit par dépôt de carbone ou encore par frittage de la phase active et/ou du support, demeure toujours un problème majeur pour cette réaction [24].

- Hydrogénation du CO<sub>2</sub>

L'hydrogénation catalytique du CO<sub>2</sub> consiste à ajouter du dihydrogène pour réduire le dioxyde de carbone en formant de l'eau comme sous-produit. Ce type de réaction permet d'aboutir à une grande variété de produits chimiques ainsi que des produits énergétiques (Figure 4), sera d'autant plus avantageuse si l'énergie utilisée est produite de manière renouvelable (solaire, éolien,...). Dans ce cas, pas de CO<sub>2</sub> supplémentaire est produit.

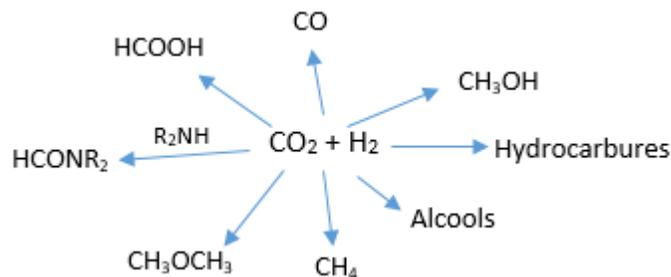


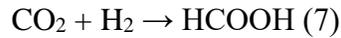
Figure 4: Principales réactions d'hydrogénation du dioxyde de carbone

**Méthanol :** Le méthanol est produit par la réaction entre le dioxyde de carbone et l'hydrogène en présence généralement d'un catalyseur (Cu/ZnO) [25] (Éq. 6)



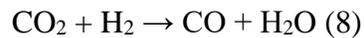
Le méthanol entre dans de nombreuses synthèses chimiques (diméthyl ester, oléfines...). De plus, le méthanol et ses dérivés peuvent être utilisés comme additif dans les carburants et diesel de substitution.

**Acide formique :** La réaction de production d'acide formique par hydrogénation du CO<sub>2</sub> est défavorable thermodynamiquement ( $\Delta G_{273K} = 32,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) (Éq. 7)



La synthèse de l'acide formique se fait en phase liquide homogène en utilisant généralement une base afin de déplacer l'équilibre et favoriser la formation d'ions formiates ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{NH}_4^+$ ). Des complexes organométalliques à base de Rh, Ru et Ir sont utilisés comme catalyseurs pour cette réaction [26]. L'utilisation de l'acide formique dans les piles à combustible en tant que matériau de stockage d'hydrogène est considérée comme l'une des plus importantes futures applications de cet acide.

**Monoxyde de carbone :** La réaction du gaz à l'eau inversée (en anglais reverse water gas shift reaction – RWGS) est une réaction endothermique ( $\Delta H_{298K} = 41,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) (Éq. 8) qui nécessite l'utilisation de températures élevées (600°C) et des catalyseurs généralement à base de cuivre [27].



C'est une réaction industrielle importante, allant fréquemment de pair avec la production de méthanol ou d'hydrocarbures et le procédé Fischer Tropsch.

**Méthane :** La réaction de méthanation, encore appelée réaction de Sabatier (Sabatier 1902) est une réaction de synthèse du méthane (CH<sub>4</sub>) à partir de dioxyde de carbone et de dihydrogène (Éq. 9).



Cette réaction s'effectue en présence d'un catalyseur. La conversion du CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> est négligeable à des températures inférieures à 200 °C. Cependant, l'augmentation de la température au-dessus de 350 °C, favorise la formation de CO par la réaction secondaire RWGS (Éq. 8), entraînant une diminution du rendement en méthane [25].

Le méthane de synthèse est un moyen de stocker et transporter l'hydrogène. Il peut être injecté dans les réseaux gaziers. De plus, il peut être transformé en chaleur, en carburant, voire à nouveau en électricité.

Une attention croissante est de nos jours accordée à la réaction de méthanation, suite à la nécessité de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> et à l'accroissement de la demande en stockage d'énergie. Cette réaction sera étudiée plus en détail dans la prochaine section (I.2) de ce chapitre.

En dépit de l'existence de certains cas industriels, l'hydrogénation est un procédé qui reste au stade de développement. La quantité de CO<sub>2</sub> utilisé actuellement par cette voie est négligeable.

Les différentes voies de valorisation ne sont pas au même stade de maturité technologique. Elles dépendent de plusieurs facteurs tels que le savoir-faire technique, l'approvisionnement de ressources et la rentabilité économique.

Le potentiel d'utilisation du CO<sub>2</sub> en 2030 au niveau mondial est établi par les experts compte tenu des ressources disponibles et du progrès technologique. L'hydrogénation est la voie la plus susceptible de se développer. Elle offre un potentiel d'utilisation de plus de 300 Mt du CO<sub>2</sub> à l'horizon 2030 au niveau mondial [18].

### **I.1.3. Transition énergétique et Power to Gas**

La transition énergétique consiste à remplacer les sources d'énergies fossiles par des sources d'énergie renouvelables afin de lutter contre le réchauffement climatique. Après l'accord de Paris, les pays se sont engagés dans la transition énergétique et intègrent les énergies renouvelables dans leur stratégie énergétique. Selon l'Agence internationale pour les énergies renouvelables (Irena) et dans le scénario « REmap », la part des énergies renouvelables dans le secteur électrique pourrait en particulier avoisiner 50% en 2030 (contre 29% en 2015), principalement grâce au développement de nouvelles capacités éoliennes et photovoltaïques [28].

L'intégration massive des énergies renouvelables électriques intermittentes (éolien et photovoltaïque) en France, rend nécessaire le développement de moyens de stockage de ces énergies pendant les périodes où la production est supérieure à la demande (Figure 5), afin de les distribuer en cas de sous production.

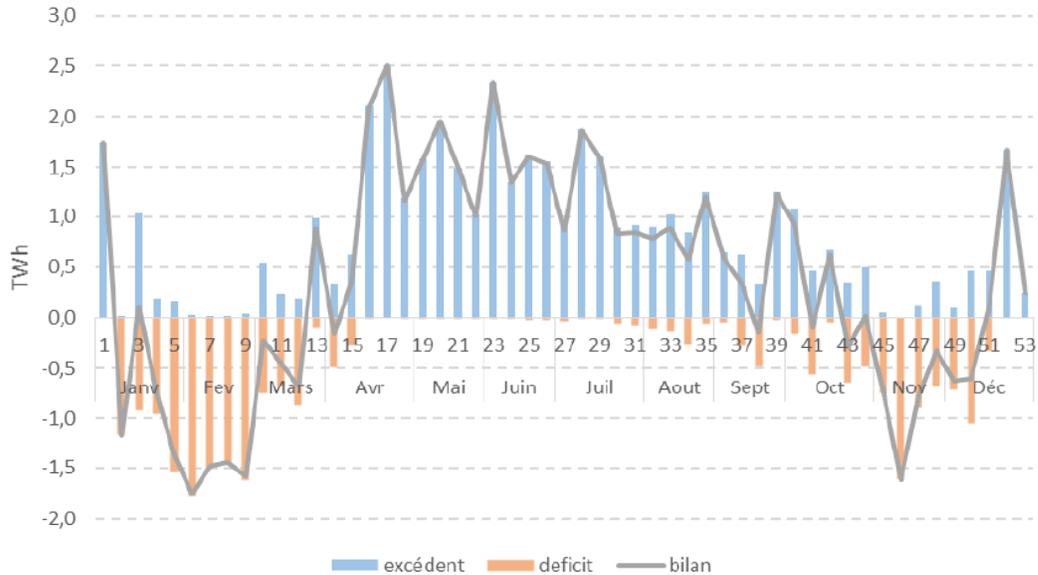


Figure 5: Excédents et déficits de production hebdomadaires – 2050 scénario France [29]

Le « Power to Gas » (P2G) consiste à transformer les surplus d'électricité renouvelables en hydrogène par électrolyse de l'eau (Figure 6). L'hydrogène ainsi produit peut alors être valorisé de différentes manières: alimenter des véhicules à hydrogène, être consommé à des fins industrielles, être converti en électricité au moyen d'une pile à combustible ou être injecté dans le réseau de gaz naturel (distribution et/ou transport). Le stockage et le transport de l'hydrogène constituent de véritables défis pour des raisons de sécurité et de compatibilité technique. Dans cette perspective, la réaction de méthanation représente une étape supplémentaire qui consiste à associer l'hydrogène (H<sub>2</sub>) avec le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) pour produire du méthane synthétique, 100% miscible avec le gaz naturel. Ainsi le méthane produit a plusieurs utilisations : chaleur (chauffage résidentiel/tertiaire ou industriel, procédé, eau chaude sanitaire, cuisson,...), matière première de l'industrie chimique, mobilité via des véhicules à moteurs à explosion classiques (essence ou Diesel) adaptés pour fonctionner au méthane (Gaz Naturel Véhicule, GNV), production d'électricité [29].

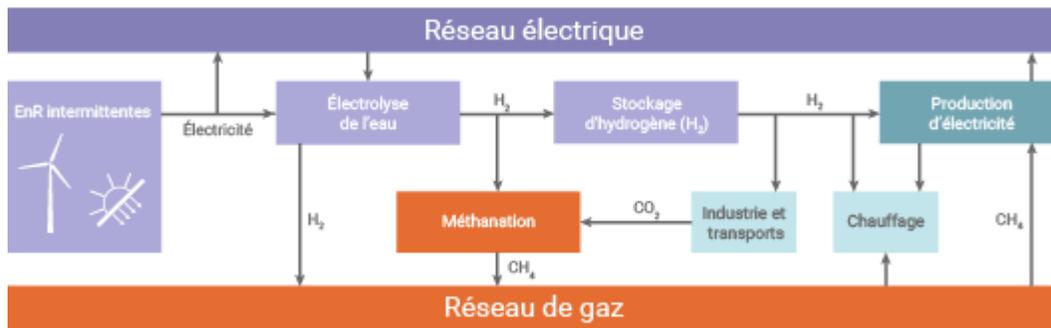


Figure 6: Schématisation du principe Power to Gas [30]

Le Power to Gas permet donc de transformer les surplus de production d'électricité en gaz afin d'équilibrer la production et la demande d'électricité et ainsi de valoriser le CO<sub>2</sub> qui peut être issu par exemple d'installations de biogaz et/ou de rejets industriels.

## I.2. Méthanation du CO<sub>2</sub>

### I.2.1. Historique

Les réactions de méthanation (Éq. 10), consistant à faire réagir du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) ou du monoxyde de carbone (CO) avec du dihydrogène (H<sub>2</sub>) afin de produire du méthane (CH<sub>4</sub>), ont été découvertes en 1902 par les chimistes Sabatier et Senderens :



La méthanation du monoxyde de carbone (CO) est déjà utilisée depuis plus de 50 ans dans l'industrie chimique. Elle sert à éliminer le monoxyde de carbone du « syngas » lors de la synthèse de l'ammoniac [31].

La méthanation du CO<sub>2</sub> provenant de gaz de cokerie ou de haut fourneau, a été étudiée dans les années 1980 [32]. Cependant, peu de procédés sont passés au niveau commercial en raison des efforts importants requis pour purifier ces gaz [31]. Cette réaction a connu récemment un regain d'intérêt avec la préoccupation croissante de limiter les émissions du CO<sub>2</sub> et la nécessité de trouver des solutions pour le stockage de l'énergie.

### **I.2.2. Projets actuels de méthanation du CO<sub>2</sub> à l'échelle pilote ou commerciale**

Plusieurs projets alliant « Power to Gas » et méthanation sont en cours d'études et de réalisation, quelques-uns sont décrits ci-après.

Le projet "Audi e-gas" est un projet réalisé à Wertle-Allemagne. Trois électrolyseurs d'une puissance totale de 6 MW sont utilisés pour produire de l'hydrogène à partir de l'énergie éolienne intermittente. L'hydrogène est ensuite combiné au CO<sub>2</sub> pour produire du méthane qui sert à alimenter les véhicules automobiles. Cette installation a été mise en place depuis 2013; elle fournit 1000 tonnes de gaz par an, ce qui représente environ 2800 tonnes de CO<sub>2</sub> consommé [33].

Le projet HELMETH (Integrated High Temperature ELectrolysis and METHAnation for Effective Power to Gas Conversion) est un projet européen du FCH-JU (Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking) qui a démarré en avril 2014. Il consiste à coupler l'électrolyse à haute température à la méthanation. En effet, la chaleur dégagée de la réaction exothermique de méthanation est utilisée pour alimenter l'énergie nécessaire à l'électrolyse. Cette intégration thermique permet d'atteindre un rendement global de conversion de plus de 85% [34].

Le projet Jupiter 1000 est le premier projet de Power-to-Gas raccordé au réseau de transport de gaz naturel français, les objectifs de ce démonstrateur sont de transformer le surplus d'électricité (d'origine renouvelable) par électrolyse en hydrogène. L'hydrogène ainsi produit, est combiné à du CO<sub>2</sub>, pour être converti par le procédé de méthanation en méthane de synthèse (CH<sub>4</sub>) qui peut être injecté directement dans les réseaux gaziers. Ce projet lancé en 2016, est géré par GRTgaz, le principal opérateur français de réseau de transport de gaz naturel à haute pression, avec de nombreux partenaires français. Il doit être mis en service au cours de 2018 et vise à valoriser 150000 tonnes du CO<sub>2</sub> en 2030 [35].

### **I.2.3. Etude thermodynamique**

La méthanation est une réaction exothermique :  $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta H_{298} = -165 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta G_{298} = -113,2 \text{ kJ/mol}$ ). D'après le principe de Le Chatelier, une faible température et une grande pression favorisent la formation de méthane. Cependant, cette réaction nécessite un apport énergétique important pour activer la molécule de CO<sub>2</sub> très stable, et affiche de sérieuses limitations cinétiques. D'où la nécessité de trouver un catalyseur convenable.

Les principales réactions possibles impliquées dans le processus de méthanation sont présentées dans le tableau 1: les réactions normales de méthanation (R1 et R2), la réaction de méthanation de CO qui peut se produire à un rapport H<sub>2</sub>/CO plus faible (R3), la réaction reverse water gas shift

(RWGS) qui produit du CO (R5), des réactions engendrant de carbone comme la réaction de Boudouard (R4), la réduction du CO (R7) ou du CO<sub>2</sub> (R8). La réaction de craquage de méthane (R6) est également envisageable [36].

*Tableau 1: Les réactions possibles pouvant intervenir lors de la réaction de méthanation [36]*

<b>Réaction</b>	<b>Formule</b>	<b><math>\Delta H_{298K}</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta G_{298K}</math> (kJ/mol)</b>
R1	$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206,1	-141,8
R2	$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-165,0	-113,2
R3	$2 \text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-247,3	-170,4
R4	$2 \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-172,4	-119,7
R5	$\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	+41,2	-28,6
R6	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$	+74,8	-50,7
R7	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131,3	-91,1
R8	$\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-90,1	-62,5

La composition de la phase gazeuse correspondant à l'équilibre thermodynamique a été étudiée par Gao et al. [37] par la méthode de minimisation de l'énergie de Gibbs pour des pressions situées entre 1 et 100 bar et un domaine de températures allant de 200 à 800°C. Il a été montré que la formation du carbone solide est négligeable dans le cas de la méthanation du CO<sub>2</sub> dans des conditions stœchiométriques (rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4). L'équilibre thermodynamique peut être représenté en considérant les réactions R1, R2, R3 et R5. Parmi ces réactions, seules deux sont indépendantes : les réactions R1 et R5 [37]. En utilisant ces résultats, Ducamp et al. [38] ont représenté l'état du système à l'équilibre en fonction de la température et la pression. Les figures 7 et 8 récapitulent les résultats obtenus et expriment la conversion du CO<sub>2</sub> et la sélectivité en CH<sub>4</sub> en fonction de la température et la pression.

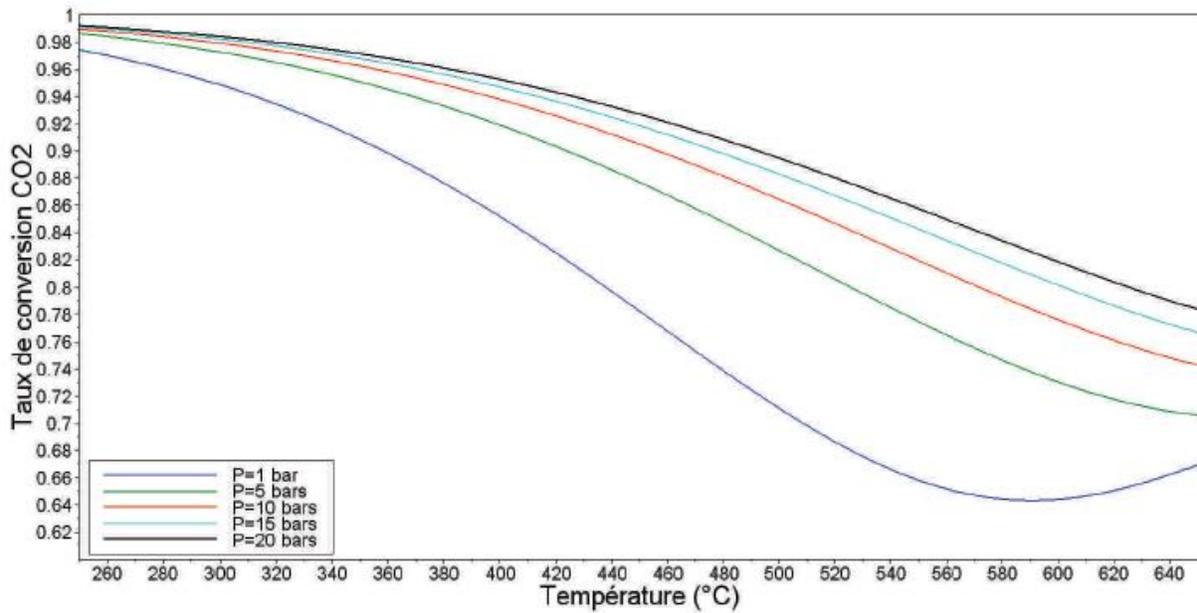


Figure 7: Variation du taux de conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température à différentes pressions à l'équilibre thermodynamique ( $H_2/CO_2 = 4$ ) [38]

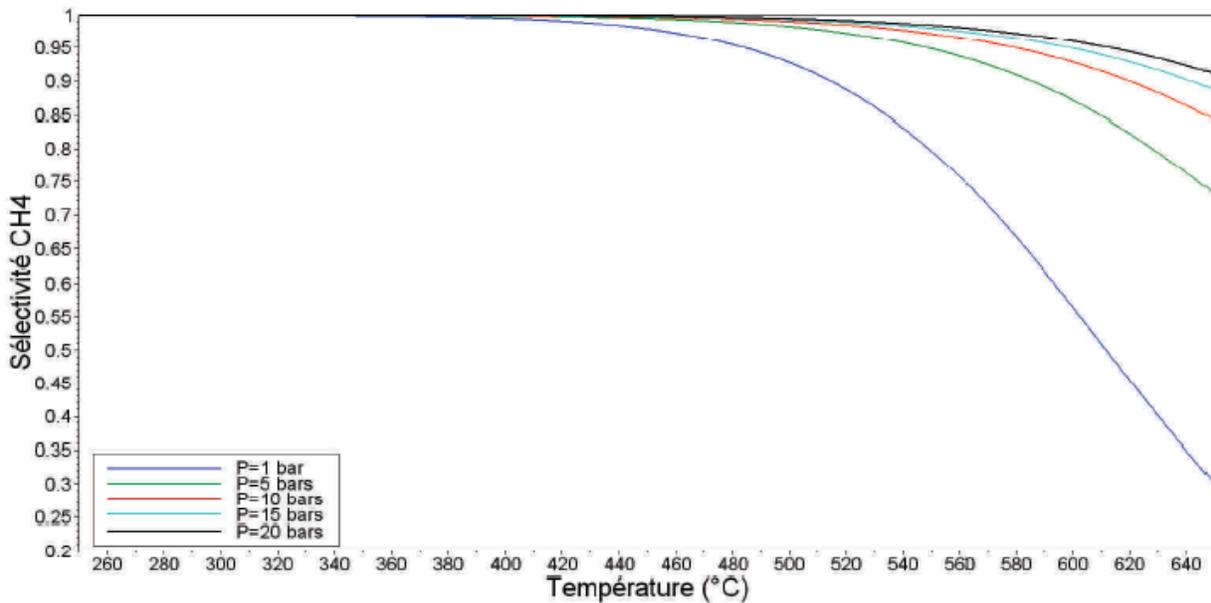


Figure 8: Variation de la sélectivité en méthane en fonction de la température à différentes pressions à l'équilibre thermodynamique ( $H_2/CO_2 = 4$ ) [38]

On constate que thermodynamiquement, la conversion du dioxyde de carbone et la sélectivité en méthane sont importantes à des basses températures. En effet, la réaction de méthanation est

exothermique, elle est donc favorisée à des faibles températures. La sélectivité en méthane est aux alentours de 100% pour des températures inférieures à 450°C. La conversion du CO<sub>2</sub> diminue avec l'augmentation de la température. L'obtention d'une conversion supérieure à 95% à pression atmosphérique nécessite l'utilisation de températures inférieures à 430°C.

L'augmentation de la pression augmente surtout la conversion qui passe de 91% (1 bar) à 97% (5 bar) puis à 98,5% (20 bar) à 350°C. Ce résultat est conforme au principe de Le Chatelier, un système à l'équilibre subissant une perturbation évolue de façon à minimiser son effet. La réaction va donc tendre vers le côté de la formation des produits CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O. Cependant, la conversion du dioxyde de carbone n'évolue pas de manière proportionnelle avec la pression, puisque le passage de 5 à 20 bar entraîne seulement un gain de 1,5%.

#### I.2.4. Mécanismes de la réaction de méthanation

Le mécanisme catalytique de la réaction de méthanation semble difficile à établir. Il dépend des catalyseurs utilisés et des conditions de la réaction. Deux types de mécanismes sont actuellement proposés (Figure 9). Le premier postule que la réaction passe par du CO comme intermédiaire avant la méthanation. Le deuxième propose la conversion directe du CO<sub>2</sub> en méthane sans formation du CO comme intermédiaire. Dans les deux cas, la dissociation de l'hydrogène prend place à la surface de la phase active.

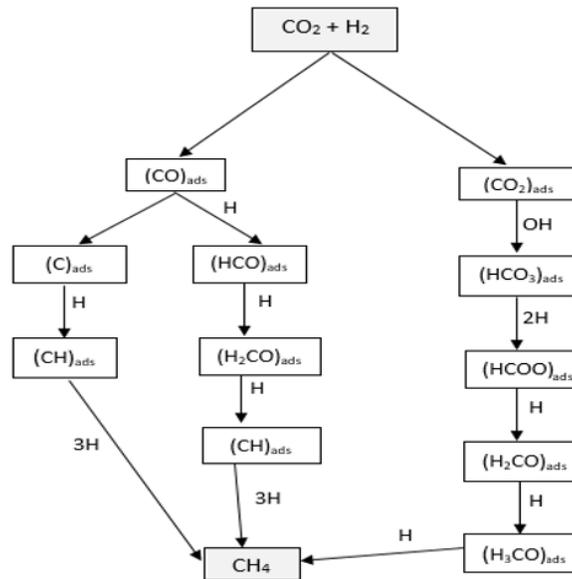


Figure 9: Schéma des mécanismes proposés pour la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub>. Reproduit de la référence [39]

### Mécanisme 1 : via formation du CO

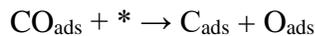
Ce mécanisme propose le CO comme intermédiaire important. Ensuite, la réaction suit le même mécanisme que la méthanation du CO, qui ne fait toutefois pas consensus. Cette voie implique l'adsorption dissociative du CO<sub>2</sub> gazeux, en CO adsorbé qui est ensuite hydrogéné en CH<sub>4</sub> [40,41].

La dissociation du CO<sub>2</sub> en CO et O a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge (DRIFTS) par Jacquemin et al. [42] sur un catalyseur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La formation du CO<sub>ads</sub> a été confirmée à la surface du catalyseur par la présence des bandes Rh-CO, Rh<sup>3+</sup>-CO et Rh-(CO)<sub>2</sub>.

Zhou et al. [43] ont montré dans leur étude sur un catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub>, que le CO est un intermédiaire réactionnel de la méthanation. En effet, les lacunes d'oxygène présentes dans CeO<sub>2</sub> permettent la réduction du CO<sub>2</sub> en CO et facilitent ainsi la méthanation (CeO<sub>2-δ</sub> + CO<sub>2</sub> → CeO<sub>2</sub> + CO).

La présence du CO en tant qu'intermédiaire dans la méthanation du CO<sub>2</sub> a été également démontrée sur un catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> [44]. Le CO<sub>2</sub> gazeux réagit avec le groupe hydroxyle de surface du support pour former des espèces de carbonate de surface qui sont réduites avec de l'hydrogène adsorbé par un métal en une espèce de formiate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> → HCOO<sup>-</sup>). Le formiate se décompose en espèces du CO adsorbées tout en régénérant le groupe hydroxyle de surface [44].

Il existe deux voies possibles pour la méthanation du CO. La première propose une adsorption suivie d'une dissociation, directe ou assistée par hydrogène, du CO en carbone à la surface de la phase active du catalyseur :



Sang et al. ont montré que sur Ni(111), le CO<sub>2</sub> est d'abord converti en CO puis en carbone avant son hydrogénation [45]. Des résultats similaires ont été trouvés par Peebles et al. sur Ni(100) (Figure 10) [46].

Cependant, la deuxième voie ne nécessite pas la formation d'un carbone adsorbé par la dissociation du CO<sub>ads</sub>. D'autres intermédiaires de types CH<sub>x</sub>O (x = 1,2) peuvent se former dans ce cas. Panagiotopoulou et al. [47] ont montré que la méthanation du CO<sub>2</sub> sur un catalyseur Ru(5%)/TiO<sub>2</sub> se produit via la formation intermédiaire d'espèces du CO adsorbées à l'interface métal-support où

l'espèce Ru-CO interagit avec les atomes d'hydrogène adsorbés pour former une espèce carbonyle partiellement oxygénée et, finalement, le méthane dans la phase gazeuse sans que le carbone de surface soit impliqué dans l'hydrogénation.

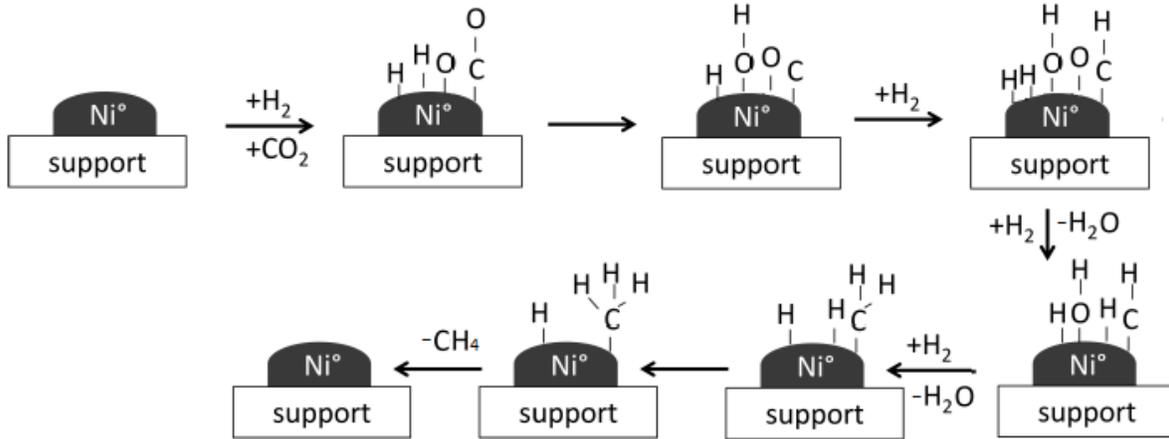


Figure 10: Mécanisme de la réaction de méthanation proposé par Peebles et al. [46]

### Mécanisme 2 : conversion directe (sans formation de CO)

L'hydrogénation directe du CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> sans formation de CO comme intermédiaire est l'autre mécanisme proposé pour la méthanation du CO<sub>2</sub>. A partir des différents résultats obtenus par spectroscopie IR, il apparaît que sur les catalyseurs Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, le principal mécanisme de la méthanation de CO<sub>2</sub> ne nécessite pas de CO comme intermédiaire de réaction. L'adsorption et la dissociation d'hydrogène prend place sur la surface du nickel, tandis que le CO<sub>2</sub> s'adsorbe sur les sites basiques faibles du support CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. L'hydrogénation en méthane est réalisée par la formation des espèces carbonates ou hydrogénocarbonates qui sont transformés en espèces de type formiate puis formaldéhyde et ensuite méthoxy [48] (Figure 11).

Dans leur cadre d'étude sur un catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub>, Konishcheva et al. [49] ont montré aussi que le CO<sub>2</sub> est adsorbé à la surface du support (CeO<sub>2</sub>) pour former du carbonate, successivement hydrogéné en formiate, qui à son tour est hydrogéné successivement en méthane.

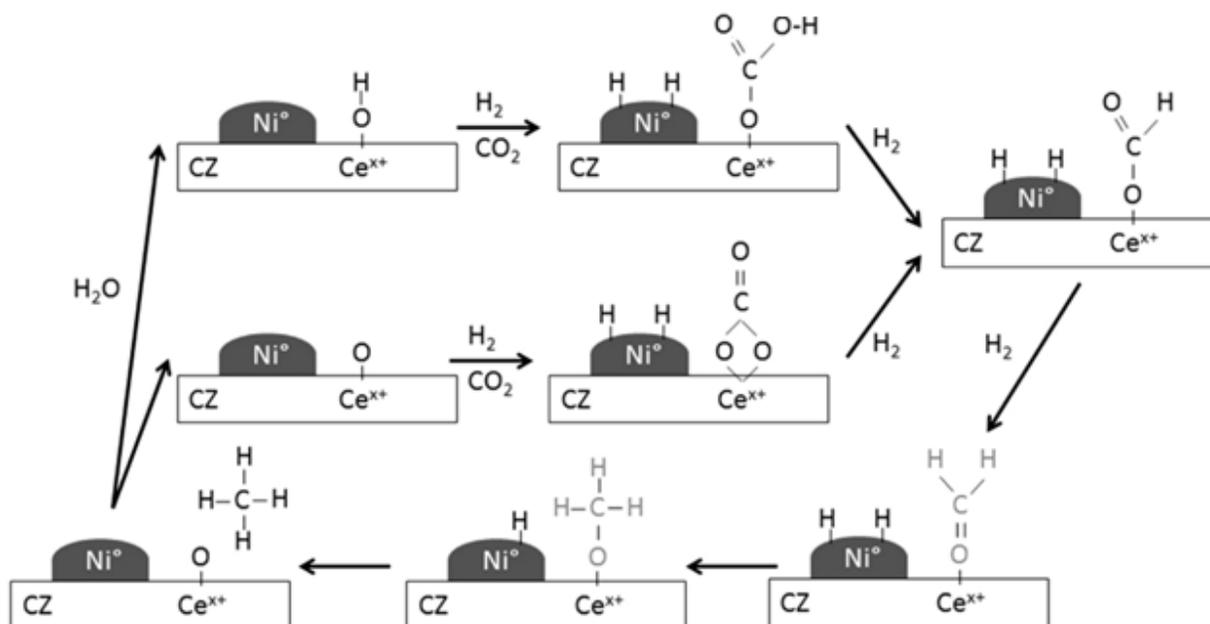


Figure 11: Mécanisme de la réaction de méthanation proposé par Aldana et al. [50]

Sharma et al. [51] ont montré que le catalyseur  $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$  avait une activité pour la méthanation du  $\text{CO}_2$  mais aucune activité pour la méthanation du  $\text{CO}$ . Ceci suggère que le  $\text{CO}$  n'est pas un intermédiaire de la réaction. Wang et al. [52] ont également montré que la méthanation du  $\text{CO}_2$  sur un catalyseur  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$  passe par la voie formiate.

Les mécanismes proposés pour la méthanation du  $\text{CO}_2$  suggèrent qu'il n'y a pas de mécanisme évident. Différents métaux, supports, conditions de réaction, méthodes de préparation, etc. peuvent conduire à différents mécanismes.

### I.2.5. Les catalyseurs utilisés dans la réaction de méthanation

La réaction de méthanation du  $\text{CO}_2$  est thermodynamiquement favorable ( $\Delta G_{298\text{K}} = -113,2 \text{ kJ/mol}$ ). Cependant, la molécule de  $\text{CO}_2$  est une molécule linéaire stable composée d'un atome de carbone qui est relié par double liaison à deux atomes d'oxygène,  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ . L'atome de carbone est dans son état d'oxydation maximale. Par conséquent, la réduction du  $\text{CO}_2$  en méthane nécessite le transfert de huit électrons (Figure 12). En outre, l'hydrogène est une molécule ayant une liaison non polaire (énergie de dissociation de liaison  $104 \text{ kcal/mol}$ ). L'utilisation d'un catalyseur est donc nécessaire pour s'affranchir des limitations cinétiques importantes de cette réaction [53,54]. Le catalyseur est composé d'une phase active dispersée sur un support, les principaux résultats

concernant l'effet de la phase active, l'effet des promoteurs et l'effet du support seront présentés dans la partie suivante.

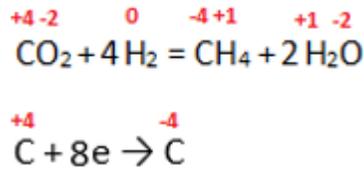


Figure 12: Limitations cinétiques de méthanation du CO<sub>2</sub>

### I.2.5.1. Influence de la nature du métal

La performance catalytique dépend de la nature des métaux en raison de leurs différentes propriétés géométriques et électroniques. Les métaux de transition des groupes 8, 9 et 10 du tableau périodique (métaux groupe VIII dans l'ancienne classification) comme le Ru, Rh, Pd, Pt, Co, Fe, et Ni, sont utilisés comme phase active pour la méthanation du CO<sub>2</sub>. Le choix de la phase active influence l'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur.

Des travaux de Panagiotopoulou [55] ont permis de classer les métaux nobles couramment utilisés dans la littérature selon leur activité en méthanation du CO<sub>2</sub>. Ils trouvent alors par ordre d'activité croissante : Pd < Pt < Ru < Rh.

Le rhodium est largement utilisé dans la réaction de méthanation [41,42,56,57]. Il a été signalé que le rhodium est capable d'adsorber et de dissocier le CO<sub>2</sub> tout en produisant majoritairement du méthane. Une étude menée par Martin et al. [58] a également montré que le rhodium est plus actif et plus sélectif que les métaux Pd et Ni.

Les catalyseurs à base de ruthénium ont également montré une bonne performance en méthanation [59,60]. Plusieurs travaux [51,61] ont comparé l'activité et la sélectivité des différents métaux (Ni, Co, Pd, Ru et Fe) sur différents supports (CeO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>). En effet, les mêmes conclusions générales sont données, le ruthénium est le métal le plus actif et sélectif en méthanation suivi par le nickel. Ceci a été attribué à l'effet électronique du métal qui diminue l'énergie de réaction et par suite l'énergie d'activation favorisant ainsi la méthanation [51]. Le palladium favorise la formation du monoxyde de carbone par la réaction RWGS. Le fer et le cobalt produisent majoritairement du CO et des hydrocarbures.

Bien que les métaux Rh et Ru présentent une meilleure activité pour la réaction de méthanation, ils ne sont pas adaptés à l'application industrielle en raison de leur coût élevé. Le nickel est le plus

largement utilisé à cause de son activité comparable à celle des métaux nobles, de sa disponibilité et de son prix relativement plus bas [62]. C'est dans cette perspective que nous avons choisi ce métal comme phase active dans ce travail. Toutefois, le problème majeur des catalyseurs à base de nickel est une désactivation suite à la formation, à la surface du catalyseur, d'un dépôt de carbone et au frittage des particules de nickel [63]. Ainsi, de nombreux travaux ont été consacrés à la recherche de combinaisons entre la phase active (Ni), le support et un promoteur afin de trouver un système catalytique efficace.

### **I.2.5.2. Influence de la taille des particules métalliques**

La taille des particules métalliques joue un rôle important sur la performance (activité et sélectivité) du catalyseur. Elle dépend généralement de la méthode de préparation utilisée lors de la synthèse [64]. Plus la taille des particules métalliques formées est petite, plus les probabilités d'interactions augmentent et donc l'activité catalytique du catalyseur devient plus élevée (Tableau 2) [65,66,67]. En plus, la réduction du catalyseur, qui est une étape essentielle avant la réaction de méthanation, est facilitée lorsque les particules métalliques sont petites et bien dispersées sur le support [68]. Ainsi, les grosses particules métalliques favorisent la formation de carbone ce qui entraîne une désactivation du catalyseur [69].

*Tableau 2: Activité catalytique des catalyseurs en fonction de la taille des particules métalliques*

Catalyseur	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> [65]					Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [66]		Ni/TiO <sub>2</sub> [67]	
Taille de particules de Ni (nm)	6	6,8	8,2	8,9	9,6	5,3	7,2	2,1	5,8
Conversion du CO <sub>2</sub> (%)	77	74	71	69	64	84	73	96	81,5

### **I.2.5.3. Influence de l'ajout d'un dopant**

L'ajout d'un dopant est également un moyen d'augmenter la stabilité, la sélectivité et/ou l'activité catalytique du catalyseur. En général, les espèces qui sont utilisées comme dopants en méthanation du CO<sub>2</sub> sont des métaux nobles, des espèces alcalines, des terres rares ou encore d'autres métaux de groupe VIII et sont ajoutés en petites quantités au métal actif de base. En effet, le dopant peut jouer deux rôles essentiels : a) améliorer la dispersion du métal actif dans le support en modifiant l'interaction métal-support favorisant ainsi l'adsorption et la dissociation de H<sub>2</sub> et du CO<sub>2</sub>, et b) éliminer/ minimiser le dépôt de carbone ou le frittage des particules métalliques [36].

Les métaux alcalino-terreux (comme Ca et Mg) sont utilisés comme dopants en raison de leurs propriétés basiques qui augmentent la capacité d'adsorption du CO<sub>2</sub>, facilitant ainsi son activation. Ils peuvent aussi augmenter la dispersion du Ni et ainsi limiter le frittage et l'oxydation des particules de Ni [63,70]. L'utilisation, par exemple, de 15% de Ca comme dopant au catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduit à une conversion de 66,6% par comparaison au catalyseur monométallique Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui montre une conversion de 56,6% [70]. L'addition de 1% de Mg au catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> améliore l'activité catalytique (conversion de 67,8% contre 64,7% pour Ni/SiO<sub>2</sub>) et conduit à une meilleure stabilité [63].

D'autre part, les oxydes de terres rares comme CeO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> présentent des propriétés rédox favorisant l'activation de la molécule du CO<sub>2</sub>. Ils peuvent aussi améliorer la stabilité du catalyseur en limitant le dépôt de carbone par oxydation de ce dernier en CO<sub>2</sub> [71,72,73]. L'addition, par exemple, de 3% de ZrO<sub>2</sub> permet d'augmenter la conversion du catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui passe de 24,8% à 69,8% et de donner une meilleure stabilité [73]. L'ajout de 2% de CeO<sub>2</sub> sur le catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduit à une augmentation de l'activité catalytique de 45% à 71% [72].

D'autres métaux peuvent également être ajoutés dans le but d'avoir un catalyseur actif, sélectif et stable par combinaison entre le nickel et un second métal tels que Rh, Ru, Fe. L'effet de synergie entre les deux métaux permet de modifier l'interaction nickel-support, augmentant ainsi la dispersion de Ni et améliorant la performance catalytique [74,75,76]. L'ajout, par exemple, de 7% de Fe sur le catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente la conversion de 69% à 73,74% [77]. L'addition de 0,5% de Rh sur un catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> conduit à une augmentation de la conversion de 71,5% à 77,8% [75]. L'imprégnation de 0,5% de Ru sur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet d'augmenter la conversion du catalyseur qui passe de 42% à 55% [76].

L'effet de l'addition du dopant dépend du support utilisé, du procédé de préparation et de la charge du promoteur. De grandes quantités de promoteurs diminuent généralement l'activité catalytique en raison du blocage des sites actifs [63,72].

Dans ce travail, le ruthénium est choisi pour doper les catalyseurs à base de nickel. En effet, l'étude bibliographique a montré que ce métal est très actif et sélectif dans la réaction de méthanation. De plus, il est moins cher que le rhodium.

#### **I.2.5.4. Influence du support**

Le support doit présenter une stabilité importante et doit assurer une bonne dispersion du métal. L'interaction métal-support joue un rôle important dans l'activité catalytique du catalyseur. Selon ses propriétés, le support peut aussi interagir avec certains réactifs et ainsi influencer le mécanisme réactionnel. La méthode de synthèse du catalyseur influence aussi l'activité et la sélectivité du catalyseur car elle conditionne les interactions entre le support et le métal [64].

A titre d'exemple, le tableau 3 rassemble un certain nombre d'études relatives à la méthanation du CO<sub>2</sub>. Ce tableau illustre bien la grande diversité des catalyseurs utilisés. Différents supports sont employés, la méthode de préparation étant aussi de nature très diverse. De plus, les conditions opératoires sont également assez différentes d'une étude à l'autre. Il est clair que l'ensemble de ces paramètres conditionne la performance catalytique en méthanation.

L'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est souvent utilisée comme support en méthanation à cause de sa stabilité thermique, sa grande surface spécifique et son coût relativement faible [78,79,80]. La performance des catalyseurs est influencée par les propriétés texturales de l'alumine. Le catalyseur Ni supporté sur une alumine mésoporeuse ordonnée a montré une meilleure activité catalytique que le catalyseur Ni supporté sur une alumine non mésoporeuse. Ceci a été attribué aux propriétés particulières de l'alumine mésoporeuse telles que la surface spécifique élevée, la large taille de pores, et la présence d'un grand nombre de sites actifs en forte interaction avec le support empêchant la désactivation du catalyseur [81].

Le support ZrO<sub>2</sub> a été aussi utilisé comme support en méthanation. Il a été démontré que la phase tétragonale du ZrO<sub>2</sub> est plus active que la phase monoclinique en raison de la présence des lacunes d'oxygène favorisant l'activation du CO<sub>2</sub> [82,83].

Les catalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> ont été également étudiés en méthanation. Il a été démontré que les fortes interactions métal-support conduisent à la formation de particules de Ni bien dispersées sur le support aboutissant à une augmentation de l'activité catalytique [67,84].

Tableau 3: Récapitulatif de l'activité catalytique des catalyseurs utilisés en bibliographie pour la réaction de méthanation

Ni (%)	Support	MP <sup>(1)</sup>	Température (°C)	VVH (h <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	Conversion CO <sub>2</sub> (%)	Sélectivité en CH <sub>4</sub> (%)	Réf
20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	I	350	9000	3,5	78	100	[78]
25	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CP-U	350	9000	3,5	74	99	[79]
39	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	I	500	52300	5	81	93	[80]
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	EISA	350	15000	4	65	98	[81]
15	ZrO <sub>2</sub>	C-u	300	50000	4	69,2	100	[82]
30	ZrO <sub>2</sub>	U	350	5400	4	82	100	[83]
10	TiO <sub>2</sub>	DBD-P	350	60000	4	73,2	99	[84]
15	TiO <sub>2</sub>	DP	260	1800	4	96	99	[67]
10	CeO <sub>2</sub>	I	340	22000	4,6	98	100	[43]
10	CeO <sub>2</sub>	I	340	45000	4	91,1	100	[85]
5	CeO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub>	I	350	43000	4	79,7	99,3	[86]
10	CeO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub>	EA	275	20000	4	55	99,8	[48]

<sup>1</sup>)MP: méthode de préparation: I: imprégnation, CP-U : co-précipitation assistée par ultrasons, EISA : auto-assemblage induit par évaporation, C-u : Combustion d'urée, U : synthèse assistée par ultrasons, DBD-P : Plasma de décharge à barrière diélectrique, DP : déposition-précipitation, EA : évaporation de l'ammoniac, VVH : Vitesse volumétrique horaire.

Pandey et al. [87] ont dressé un classement de certains supports comme suit:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ZrO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> > SiO<sub>2</sub>. Il ressort de cette étude que la basicité du support joue un rôle sur l'activité catalytique dans la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub>. L'adsorption du CO<sub>2</sub> est meilleure sur des sites basiques.

L'importance du choix du support a été aussi mise en évidence par Le et al. [88] qui ont constaté l'ordre d'activité suivant: CeO<sub>2</sub> > SiO<sub>2</sub> > ZrO<sub>2</sub> >  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ TiO<sub>2</sub>. Ces résultats ont été attribués à la capacité du support à disperser le nickel ainsi qu'à sa capacité d'adsorption du CO<sub>2</sub>. Les travaux de Tada et al. [89] ont permis aussi de classer la cérine comme le support le plus performant :

$\text{CeO}_2 > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{MgO}$ .

Zhou et al. [43]. ont attribué l'activité élevée de la cérine à ses intéressantes propriétés rédox, dues à la réduction très rapide de  $\text{Ce}^{4+}$  à  $\text{Ce}^{3+}$  associée à la création de lacunes d'oxygène. Les lacunes abondantes en oxygène présentes dans  $\text{CeO}_2$  peuvent considérablement augmenter la vitesse de réaction de méthanation en adsorbant le  $\text{CO}_2$  et en activant la liaison carbone-oxygène. Le  $\text{CO}_2$  adsorbé dans les lacunes d'oxygène peut facilement se dissocier pour former du CO. En effet, l'atome d'oxygène de la molécule  $\text{CO}_2$  va combler la lacune d'oxygène, ceci a pour conséquence un allongement de la liaison C=O et ainsi une diminution de l'énergie d'activation.

Il a été également démontré que la structure du support  $\text{CeO}_2$  influence l'activité catalytique. La cérine ayant la plus grande surface spécifique a permis d'avoir une meilleure dispersion de Ni ce qui a conduit à la meilleure activité catalytique [85].

Muroyama et al. [90] ont comparé l'activité catalytique des différents supports en méthanation. Ils ont constaté l'évolution catalytique suivant :  $\text{Y}_2\text{O}_3 > \text{Sm}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{CeO}_2 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3$ . Par ailleurs, il a été montré que les sites basiques modérés existants à la surface du catalyseur  $\text{Y}_2\text{O}_3$  interagissent avec  $\text{CO}_2$  et génèrent des carbonates et des formiates, qui sont reconnus comme étant les intermédiaires réactionnels principaux dans la réaction de méthanation.

D'autre part, les oxydes mixtes  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  ont aussi été utilisés comme support en méthanation. En effet, ce support présente une grande capacité de stockage d'oxygène. Ainsi, il a été montré que l'activité catalytique des catalyseurs  $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2$  est liée à l'interaction particulière entre les cations  $\text{Ni}^{2+}$  et le support  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  [53,86].

Il est à noter finalement, que malgré la présence de quelques travaux comparant l'effet des supports sur la réaction de méthanation, le classement de l'activité de ces supports diffère d'une étude à une autre. Ceci est probablement dû aux différents paramètres utilisés (méthode de préparation, conditions réactionnelles,...) qui peuvent influencer leurs propriétés et ainsi leurs activités. C'est dans cette perspective que nous avons choisi dans ce travail différents supports tels que  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  et  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pour étudier leurs interactions avec la phase active, Ni, et évaluer leurs performances catalytiques dans les mêmes conditions.

### **I.2.5.5. Les phénomènes de désactivation des catalyseurs**

Le problème majeur des catalyseurs à base de nickel est leur désactivation. Les principales causes de la désactivation sont le frittage (sintering) et la formation des dépôts de carbone (cokéfaction) couvrant les sites actifs ou bloquant les pores à la surface du catalyseur.

#### Dépôt de carbone

Le carbone peut se déposer à la surface du catalyseur conduisant ainsi à une baisse d'activité soit en rendant inaccessible les sites actifs de la réaction soit en bloquant les pores [91]. Les principales formes de dépôt de carbone sont le carbone- $\beta$  formés à des températures inférieures à 300-350°C, les films de carbone graphitique ( $C_\gamma$ ) favorisés à hautes températures (> 650°C) et les filaments de carbone formés pour des températures intermédiaires (350-650°C) [92].

Les principales réactions engendrant le dépôt de carbone dans le processus de méthanation sont dues à la réaction de Boudouard (R4) (formation de filaments carbonés), la réaction de craquage du méthane (R6) et la réaction de réduction du CO (R7) ou du CO<sub>2</sub> (R8) (formation de  $C_\beta$  ou  $C_\gamma$ ) [92] (réactions R4, R6, R7 et R8 du Tableau 1). La formation de carbone est limitée lorsque la méthanation est effectuée dans des conditions stœchiométriques ( $H_2/CO_2 = 4$ ) et à basse température [38].

#### Frittage

Le frittage des particules métalliques constituant la phase active est un autre facteur de désactivation du catalyseur. C'est un phénomène irréversible dû à un changement de température. En effet, le frittage correspond à une migration et à une agglomération des particules métalliques avec les conditions opératoires, réduisant ainsi le nombre de sites actifs et provoquant la formation de cristaux de tailles plus élevées conduisant ainsi à une perte d'activité catalytique [91]. Ce phénomène se produit généralement à haute température (>500 °C) et dépend de la structure du catalyseur [38,93]. Il est également favorisé sous atmosphère oxydante, notamment en présence de vapeur d'eau. La nature exothermique de la méthanation et la production de l'eau par cette réaction rend les catalyseurs plus sensibles vis-à-vis de ce mode de désactivation [73,75,86,94].

### **I.3. Conclusion**

Le dioxyde de carbone est l'un des principaux gaz à effet de serre responsables du réchauffement climatique. Ces émissions mondiales ont augmenté depuis l'époque préindustrielle et sont

notamment produites par la consommation des énergies fossiles. La diminution de ces émissions constitue l'un des défis majeurs confrontant le monde d'aujourd'hui. Différentes mesures peuvent être mises en œuvre pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> (l'utilisation d'énergies décarbonées, le captage et le stockage du CO<sub>2</sub> ou sa valorisation en l'utilisant comme matière première).

En outre, l'intégration massive récente d'énergies renouvelables électriques intermittentes nécessite l'utilisation des moyens de stockage de l'énergie. Le «Power to Gas» permet de répondre à ce besoin en transformant les surplus d'électricité renouvelables en hydrogène par électrolyse de l'eau. Le stockage et le transport de l'hydrogène constituent de véritables défis pour des raisons de sécurité et de compatibilité technique. Dans cette perspective, la réaction de méthanation représente une étape supplémentaire qui consiste à associer l'hydrogène (H<sub>2</sub>) avec le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) pour produire du méthane synthétique, 100% miscible avec le gaz naturel. La méthanation est une réaction exothermique :  $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta H_{298} = -165 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta G_{298} = -113,2 \text{ kJ/mol}$ ) favorisée à des faibles températures et hautes pressions. Cependant, cette réaction nécessite un apport énergétique important pour activer la molécule très stable du CO<sub>2</sub>, et affiche de sérieuses limitations cinétiques. D'où la nécessité de trouver un catalyseur convenable. Le nickel est utilisé comme phase active en raison de son faible coût et de sa bonne activité pour cette réaction. Le choix du support influence les performances catalytiques du catalyseur. En effet, l'interaction métal-support joue un rôle important dans l'activité catalytique du catalyseur. Selon ses propriétés, le support peut aussi interagir avec certains réactifs et ainsi influencer le mécanisme réactionnel. Nous avons choisi des supports ayant des propriétés différentes telles que Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CeO<sub>2</sub> afin d'étudier leur performance aux mêmes conditions dans la réaction de méthanation. Afin de contourner les problèmes de désactivation, un promoteur, le ruthénium a été ajouté dans le but d'améliorer l'activité catalytique et la stabilité des catalyseurs à base de nickel vis-à-vis de la réaction de méthanation.

## **Chapitre II : Partie expérimentale**

Le chapitre II décrit la partie expérimentale de cette thèse. Les méthodes utilisées pour la préparation des catalyseurs sont décrites dans la première partie de ce chapitre. La seconde partie détaille les différentes techniques de caractérisation utilisées pour identifier les propriétés physico-chimiques des échantillons. La troisième partie de ce chapitre est consacrée au détail du montage expérimental mis au point, ainsi que les conditions expérimentales utilisées pour évaluer les performances des catalyseurs pour la réaction de méthanation.

## II.1. Préparation des catalyseurs

### II.1.1. Supports

Les différents supports utilisés pour déposer la phase active, synthétisés ou commerciaux, sont listés ci-dessous.

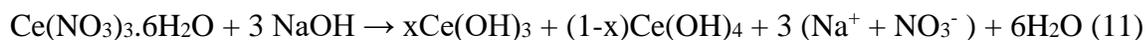
#### II.1.1.1. Supports synthétisés

La cérine ( $\text{CeO}_2$ ) et l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sont fréquemment utilisés comme support de catalyseurs pour différentes réactions chimiques [43,95,96]. Il est important d'avoir un produit pur avec une grande surface spécifique afin de disperser au mieux la phase active [97].

##### a) La cérine

L'hydroxyde de cérium  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  est synthétisé à partir du nitrate de cérium (III) hexahydraté  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et de l'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  [98,99].

Une solution aqueuse de nitrate de cérium a été mélangée à une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium en excès (5 fois plus concentrée). Un précipité d'hydroxyde de cérium (III) se forme alors instantanément, et qui en présence d'air, forme un complexe mauve dû à des intermédiaires réactionnels : les hydroxydes céroso-cériques  $[\text{Ce}(\text{OH})_3\text{-Ce}(\text{OH})_4]$ :



Le précipité obtenu est filtré puis lavé à l'eau distillée chaude ( $60^\circ\text{C}$ ) afin d'éliminer les ions sodium et nitrate, spectateurs à la réaction. Le solide mauve obtenu est séché à l'étuve pendant 24 h à  $100^\circ\text{C}$ . La coloration mauve laisse alors place à une coloration jaune due à l'oxydation de  $\text{Ce}^{3+}$  présent dans  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  en  $\text{Ce}^{4+}$  de  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ . La transformation complète de  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  en  $\text{CeO}_2$  s'effectue après calcination à  $500^\circ\text{C}$  ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) sous un flux d'air sec ( $33 \text{ mL}/\text{min}$ ) pendant 4 h.

##### b) L'alumine

L'alumine est préparée selon la méthode sol gel rapportée par Lee et al. [100] dans le but d'avoir un produit pur ayant une grande surface spécifique. L'aluminium tri-sec-butoxyde et le bromure

de cétyltriméthylammonium (CTABr) ont été utilisés comme source d'aluminium et agent structurant, respectivement. Le 2-butanol a été utilisé comme solvant organique.

10,18 g d'aluminium tri-sec-butoxyde mélangés avec 4,38 g de CTABr ont été dissouts dans 40 g de 2-butanol sous agitation. D'autre part, un mélange de 5 g de 2-butanol avec 1,44 g d'eau distillée est ajouté goutte à goutte à la première solution sous agitation. Cette solution s'est graduellement transformée en un gel qui est vieilli à 100°C pendant 24 h. Le produit obtenu est filtré, lavé avec de l'éthanol puis séché à 100°C pendant 24 h et calciné à 500°C (1°C/min) sous un flux d'air sec (33 mL/min) pendant 4 h.

#### II.1.1.2. Supports commerciaux

Différents supports ont été sélectionnés en fonction de leurs propriétés physico-chimiques et utilisés pour la comparaison avec les supports synthétisés. Les supports sont des oxydes commerciaux à l'état de nanopoudres (Tableau 4).

*Tableau 4: Origine commerciale des supports utilisés*

Support	Origine	Numéro CAS
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich	1314-36-9
MgO	StremChemicals	1309-48-4
SiO <sub>2</sub>	Fisher	7631-86-9

#### II.1.2. Imprégnation du nickel sur les supports

Etant donné que les propriétés physico-chimiques et les comportements catalytiques du catalyseur varient selon les méthodes de préparation utilisées, plusieurs méthodes ont été employées dans la littérature pour préparer des catalyseurs supportés (déposition-précipitation, imprégnation...) [101,102,103,104]. La méthode que nous avons utilisée pour la préparation des catalyseurs à base de nickel est l'imprégnation à sec. C'est une méthode fréquemment utilisée et largement citée dans la bibliographie [105,106]. Elle est simple et peu onéreuse.

Cette synthèse consiste à ajouter un volume de la solution du précurseur de nickel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), égal au volume poreux, au support préalablement calciné. La pâte obtenue est laissée pendant 2 h à température ambiante, puis séchée à 100°C pendant 24 h et calcinée à 500°C (1°C/min) sous un flux d'air (33 mL/min) pendant 4 h. Cette méthode a été appliquée pour tous les supports.

### II.1.3. Synthèse des catalyseurs bi-métalliques

Les catalyseurs monométalliques Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> sont modifiés par ajout d'une faible teneur en ruthénium par deux voies de synthèses.

#### a) Imprégnations successives

C'est une méthode qui consiste à imprégner un second métal sur un catalyseur monométallique préalablement préparé et calciné.

Un volume défini de la solution de Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (déterminé grâce au pourcentage massique de Ru désiré) est ajouté à une masse adéquate du catalyseur (Ni/CeO<sub>2</sub>) préalablement calciné, puis le mélange est agité activement. La pâte obtenue est alors laissée pendant 2 h à température ambiante, puis est placée dans l'étuve à 100°C pendant environ 24 h. Le solide est ensuite calciné à 500°C (1°C/min) sous un flux d'air (33 mL/min) pendant 4 h.

#### b) Co-imprégnation

Des catalyseurs bimétalliques ont été préparés par co-imprégnation, c'est-à-dire imprégnation simultanée des précurseurs de nickel et de ruthénium sur le support.

1 g de support est recouvert par 25 mL d'eau distillée puis les précurseurs Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O et Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sont ajoutés sous agitation. Le mélange est laissé pendant 2 h sous agitation. L'eau est éliminée grâce à l'évaporateur rotatif (60°C). Le produit obtenu est séché pendant 24 h à 100°C puis calciné à 500°C (1°C/min) pendant 4 h.

## II.2. Techniques de caractérisations

### II.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de déterminer les diverses phases cristallines présentes dans un échantillon. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre BRUKER AXS D8 Advance. Les rayons X sont générés à une longueur d'onde  $\lambda$  de 1,5406 Å par la bande K $\alpha$  du cuivre. La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine. Cette poudre est ensuite déposée sur un porte échantillon. Le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical afin que les cristallites soient orientées d'une manière aléatoire et ainsi éviter les orientations préférentielles. L'analyse est effectuée sur une gamme 2 $\theta$  allant de 20° à 80° avec un pas de 0,02° et un temps d'intégration de 2 secondes par pas.

Une recherche dans la base ICDD (International Center of Diffraction Data) permet ensuite d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans l'échantillon analysé. Ceci est réalisé

grâce au logiciel EVA. Cette technique permet également de déterminer la taille des cristallites à partir de la formule de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \quad (12)$$

Avec :

D : taille des cristallites (Å)

K : constante de Scherrer (0,9)

$\lambda$ : longueur d'onde du rayonnement incident (1,5406 Å)

$\beta$ : largeur de la raie de diffraction à mi-hauteur (°)

$\theta$  : l'angle correspondant à la raie de diffraction (°)

### **II.2.2. Analyse élémentaire par spectrométrie d'émission optique à plasma inductif**

Cette technique a été utilisée afin de déterminer les quantités de nickel réellement déposées sur les supports. Les mesures sont réalisées à partir d'un spectromètre d'émission par plasma à couplage induit ICP-OES « Perkin Elmer Optima 2000 DV » à l'Université de Poitiers.

L'échantillon doit être sous forme liquide. Pour cela, le catalyseur subit une minéralisation par attaque acide couplée à un chauffage par micro-onde pour permettre la solubilisation totale de l'échantillon dans le milieu acide. La méthode consiste ensuite à ioniser la solution à analyser en l'injectant dans un plasma. Les électrons des atomes excités émettent en retournant à l'état fondamental, des photons dont l'énergie est caractéristique de l'élément. L'intensité de la lumière émise est comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue et analysé dans les mêmes conditions.

### **II.2.3. Réduction en température programmée (RTP)**

L'analyse par RTP permet de suivre la réduction de l'échantillon en fonction de la température. Elle permet aussi de caractériser la force de l'interaction phase active-support. La réductibilité des métaux oxydés dépend de plusieurs paramètres tels que l'environnement chimique du métal ainsi que la taille des particules métalliques. Ainsi la réduction des catalyseurs est fortement influencée par la méthode de préparation, le support, les précurseurs et les traitements thermiques.

Les mesures ont été réalisées à l'aide de l'appareil Micromeritics Autochem II 2920. Le catalyseur calciné (50 mg) est introduit dans un réacteur en quartz qui est placé dans le four de l'appareil. Il

est tout d'abord traité sous un flux d'argon de 30 mL/min à 150°C pendant 1 h avec une vitesse de chauffage de 5°C/min pour éliminer toute substance physisorbée. L'échantillon a ensuite été refroidi à 30°C avant d'être chauffé à 600°C sous un flux de 5 % H<sub>2</sub>/Ar à un débit de 30 ml/min avec une montée de température de 5°C/min. Le signal correspondant à la consommation de H<sub>2</sub> est obtenu par un détecteur à conductivité thermique (TCD).

#### II.2.4. Chimisorption d'hydrogène

L'accessibilité métallique des catalyseurs est déterminée par chimisorption d'hydrogène. Les analyses ont été effectuées à l'Université de Poitiers. Le catalyseur (environ 200 mg) est introduit dans un réacteur en U qui est placé dans le four de l'appareil. Après dégazage sous Ar (30 mL/min) pendant 10 min, le catalyseur est de nouveau réduit sous un flux d'H<sub>2</sub> (30 mL/min) à 500°C pendant 1 h avec une rampe de 10°C/min. Il est ensuite soumis à un dégazage sous Ar (30 mL/min) à la même température pendant 2 h et enfin refroidi jusqu'à température ambiante (ou à -86 °C dans le cas des catalyseurs supportés sur CeO<sub>2</sub>, cette température est atteinte en plongeant le réacteur dans un vase Dewar contenant un mélange de l'azote liquide avec de l'acétone, pour s'affranchir de la participation des supports à base de cérine à la consommation d'hydrogène (phénomène de « spillover » [107]) (Figure 13). Une première série de pulses est alors envoyée sur le catalyseur jusqu'à saturation, la quantité d'hydrogène adsorbée est notée HC1.

Après 30 minutes de dégazage (à la même température de pulses) sous Ar (30 mL/min), une deuxième série de pulses est effectuée afin de déterminer la quantité d'hydrogène chimisorbée réversiblement, HC2. La quantité d'hydrogène chimisorbée irréversiblement HC est alors déterminée par la différence HC1-HC2.

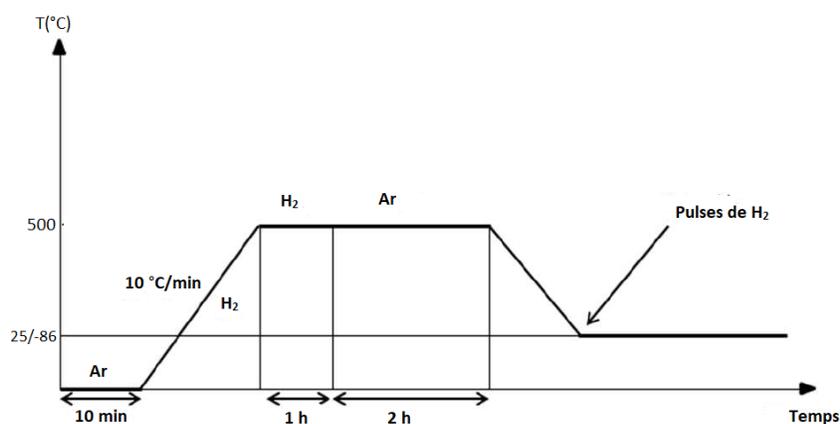
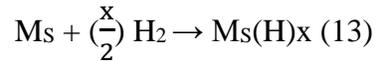


Figure 13: Protocole opératoire de la chimisorption d'hydrogène

La chimisorption d'hydrogène (H<sub>2</sub>) sur les métaux (M<sub>s</sub>) a lieu selon l'équation :



Pour les métaux utilisés (Ni, Ru), on a considéré qu'un atome de métal adsorbe un atome de H (x = 1). A partir de la quantité d'hydrogène chimisorbé, la dispersion (D en %) peut être calculée selon la relation (14). Elle n'est autre que le rapport entre le nombre d'atomes de métal accessibles N<sub>s</sub> et le nombre total d'atomes de métal N<sub>T</sub> contenus dans le catalyseur.

$$D(\%) = \frac{N_s}{N_T} \times 100 \quad (14)$$

A partir de la dispersion, la taille moyenne des particules métalliques (d) peut être calculée en supposant que les particules sont cubiques et qu'une face est en contact avec le support (5 faces exposées) [108], à partir de la relation :

$$d = 5 \times 10^5 \times \frac{M}{D \times S \times \rho} \quad (15)$$

Avec :

d: diamètre moyen des particules métalliques (nm)

M : masse molaire de métal (g/mol)

ρ: masse volumique de métal (g/cm<sup>3</sup>)

S : surface d'une mole de métal (m<sup>2</sup>/mol)

D : dispersion du métal (%).

Les propriétés pour les métaux utilisés sont présentées dans le tableau 5 :

*Tableau 5: Propriétés des métaux Ni et Ru [109]*

Métal	M (g/mol)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	S (m <sup>2</sup> /mol)
Ni	58,69	8,9	39210
Ru	101,07	12,3	38246

### II.2.5. Adsorption-désorption d'azote

La surface spécifique des solides a été mesurée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller), par physisorption d'azote à 77 K sur le solide [110]. L'appareil utilisé est un Micromeritics ASAP 2020. La méthode BET consiste à déterminer la quantité de gaz physisorbée. Dans un premier temps, une masse connue de solide, de l'ordre de 50 mg, est placée dans une cellule spécifique et prétraitée sous vide pendant 4 heures à 250°C. C'est l'étape de dégazage durant laquelle les impuretés et tout composé organique ou vapeur d'eau sont supprimés de la surface du catalyseur par chauffage. La cellule est ensuite placée sur le poste de mesure.

La méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) permet de quantifier le volume adsorbé sous forme de monocouche à partir des premiers points de l'isotherme d'adsorption puis d'en déduire la surface spécifique de l'échantillon.

$$\frac{P/P^0}{V(1-P/P^0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P^0} \quad (16)$$

Avec :

P est la pression partielle de l'azote

P<sup>0</sup> est la pression de saturation à la température expérimentale

V est le volume de N<sub>2</sub> adsorbé (cm<sup>3</sup>/g)

V<sub>m</sub> est le volume de N<sub>2</sub> adsorbé correspondant à une monocouche (cm<sup>3</sup>/g)

C est une constante

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{\alpha \times V_m \times N_A}{V \times \text{masse de l'adsorbant}} \quad (17)$$

Avec :

N<sub>A</sub> = 6,023 × 10<sup>23</sup> molécules/mol

V = 22400 cm<sup>3</sup>/mol

α = 16,2 × 10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup> (surface occupée par une molécule d'N<sub>2</sub> adsorbée)

### **II.2.6. Désorption en température programmée (DTP-CO<sub>2</sub>)**

La technique de désorption du dioxyde de carbone en température programmée (DTP-CO<sub>2</sub>) a été utilisée afin d'étudier la basicité de l'échantillon. Cette méthode consiste à adsorber du CO<sub>2</sub> (qui est une molécule acide) sur les sites basiques de l'échantillon puis de suivre la désorption de cette molécule. La température de désorption permet d'identifier la force des sites présents. En effet, plus les sites sont forts plus il faudra fournir de l'énergie pour désorber la molécule CO<sub>2</sub>.

Les analyses ont été effectuées en utilisant un appareil Micromeritics Autochem II 2920. Le catalyseur calciné (environ 50 mg) est placé dans un réacteur en quartz en forme de U. Tout d'abord un prétraitement à 500°C sous hélium (30 mL/min) est effectué pendant 1 h afin d'éliminer toute substance physisorbée. Ensuite, l'échantillon a été refroidi jusqu'à 50°C et puis balayé par le mélange gazeux constitué de 10% de CO<sub>2</sub> dans l'hélium (10% CO<sub>2</sub>/He : 30 mL/min) pendant 1 h. Après une purge de 30 min sous He (30 mL/min) à la même température, l'échantillon est chauffé à 10°C/min jusqu'à 600°C. Les molécules de CO<sub>2</sub> désorbées sont détectées et quantifiées par un détecteur TCD.

### **II.2.7. Microscopie électronique à transmission (MET)**

La microscopie électronique à transmission est une technique importante pour la caractérisation des matériaux. Un faisceau d'électrons passe à travers une surface ultrafine d'échantillon tout en interagissant avec ce dernier. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image. Le contraste d'image dépend du numéro atomique (*Z*) de chaque élément présent au sein de l'échantillon car la facilité du faisceau à traverser un élément diminue quand le numéro atomique *Z* augmente.

Cette technique permet d'obtenir des informations sur la répartition des particules métalliques à la surface du support, ainsi qu'une estimation de la taille des particules. Cette étude a été réalisée à l'université de Poitiers, sur un microscope électronique à transmission de type TEM/STEM JEOL 2100 UHR de résolution 0.19 nm, équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie EDAX, d'un détecteur champ sombre annulaire grand angle HAADF, et d'une caméra CCD Gatan.

Pour la préparation des échantillons, une petite quantité du catalyseur est dispersée par ultrasons dans l'éthanol. Une goutte de la suspension, ainsi obtenue, est ensuite placée sur la grille en cuivre « porte objet », l'éthanol est évaporé puis le catalyseur est recouvert d'un film de carbone transparent aux électrons.

Les histogrammes de répartition en taille sont établis à partir des clichés de microscopie, après mesure d'un grand nombre de particules. Ceci a été effectué grâce au logiciel imageJ, ainsi le diamètre moyen  $d$  est donc établi à l'aide de la relation suivante:

$$d = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (18)$$

avec  $n_i$  : nombre de particules de diamètre  $d_i$ .

### **II.2.8. Analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrie (ATD-ATG)**

Le module ATG/ATD combine deux techniques d'analyses thermiques :

La première permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette variation de masse peut être une perte ou un gain.

La deuxième sert à mesurer la différence de température due aux changements d'enthalpie de l'échantillon chauffé uniformément en fonction de la température.

Les analyses ATG-ATD ont été effectuées avec l'appareil Setaram Labsys EVO sous un flux d'air à des températures entre l'ambiante et 900°C avec une rampe de 5 °C/min. La masse utilisée pour l'analyse est d'environ de 10 mg. Cette technique permet de mettre en évidence l'oxydation des espèces métalliques ainsi que la formation du coke à la surface du catalyseur et d'éventuellement quantifier ces derniers.

### **II.2.9. Analyse par oxydation en température programmée (OTP)**

Les analyses OTP ont été réalisées sur les catalyseurs après test de stabilité à l'aide de l'appareil Micromeritics Autochem II 2920, en suivant l'évolution de la consommation d'oxygène en fonction de la température. Le catalyseur est tout d'abord traité sous un flux d'hélium de 30 mL/min à 150°C pendant 1 h avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. Puis, les analyses OTP ont été réalisées sous un flux de gaz de 5% d'O<sub>2</sub> dans l'hélium avec une montée en température de 5°C/min de la température ambiante jusqu'à 900°C.

## **II.3. Test catalytique**

### **II.3.1. Description du montage**

Les tests catalytiques ont été réalisés à pression atmosphérique ou à hautes pressions, dans un réacteur à lit fixe. Deux montages sont donc utilisés, un à l'ULCO (figure 14) et un à l'université de Balamand (figure 15).

Le montage à l'université de Balamand « Microactivity-Efficient Catalytic Reactor from PID Eng & Tech company » qui permet d'effectuer des tests à hautes pressions n'était pas encore établi. L'optimisation et la mise au point de ce montage ainsi que la calibration des gaz pour les analyses par chromatographie ont été réalisées au cours de ce travail.

Le montage à l'ULCO permet seulement d'effectuer des tests à pression atmosphérique.

Le principe de ces deux montages est le même, il comprend trois parties principales que nous détaillerons par la suite.

- Zone 1 : Un système d'introduction et de régulation des réactifs
- Zone 2 : Le réacteur catalytique avec un régulateur de température
- Zone 3 : Un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés

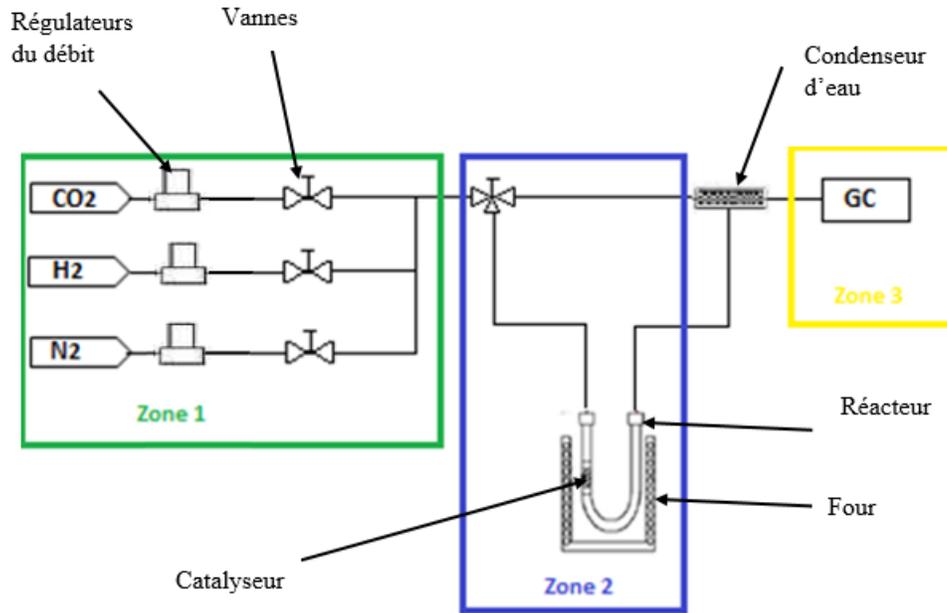


Figure 14: Montage ULCO

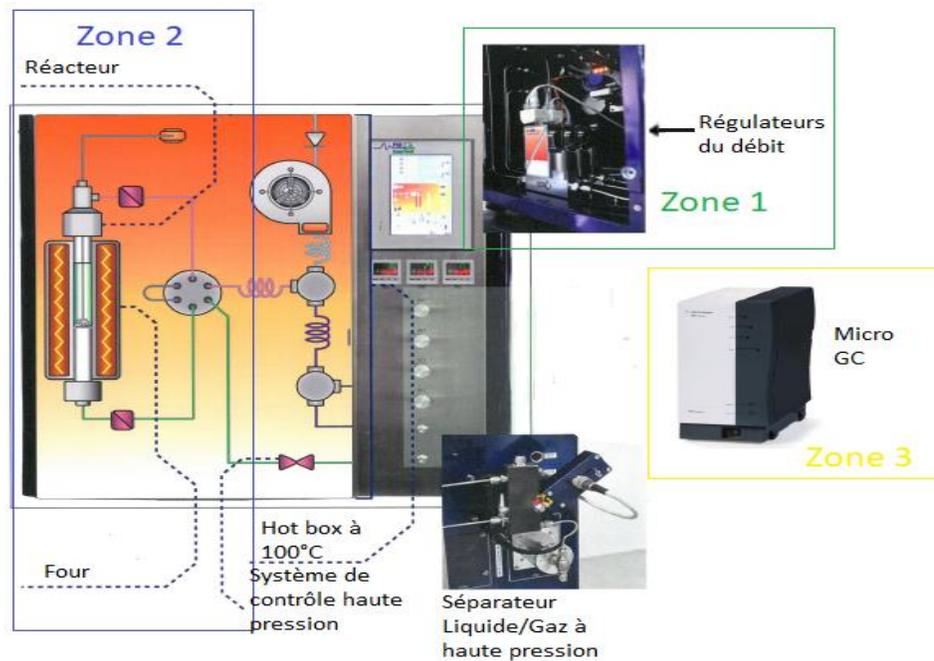


Figure 15: Montage Balamand

Zone 1 : Les flux des gaz introduits ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{N}_2$  ou Ar) sont limités grossièrement par les manomètres fixés sur les bouteilles de gaz sous pression, puis régulés précisément à l'aide de débitmètres massiques.

Zone 2 :

*Réacteur Balamand* : Le réacteur catalytique est un tube vertical en acier inoxydable de 9 mm de diamètre interne. L'intérieur du réacteur est équipé d'une plaque poreuse sur laquelle le catalyseur est déposé entre deux couches de laine de quartz, de sorte qu'il est toujours sur la même position et soumis à la même température. Le thermocouple est inséré à travers l'extrémité supérieure du réacteur et est en contact avec le lit catalytique. L'ensemble du système est placé dans une boîte chaude « hot box » qui permet de maintenir le système à une température de 100 °C grâce à un chauffage électrique à convection forcée, afin d'éviter toute condensation éventuelle dans les lignes.

*Réacteur ULCO* : Le réacteur catalytique est un tube en inconel sous forme de U de 8 mm de diamètre interne. L'intérieur du réacteur est équipé d'un disque en inox fritté (10  $\mu\text{m}$ ) sur lequel le catalyseur est déposé. Le thermocouple est inséré à travers l'extrémité supérieure du réacteur et est en contact avec le lit catalytique.

Avant de lancer les tests catalytiques, la conversion du  $\text{CO}_2$  en fonction de la température a été étudiée sur les deux réacteurs utilisés dans les deux montages de la réaction de méthanation. Il a été démontré qu'ils sont inertes et ne participent pas à la réaction de méthanation (Figure 16).

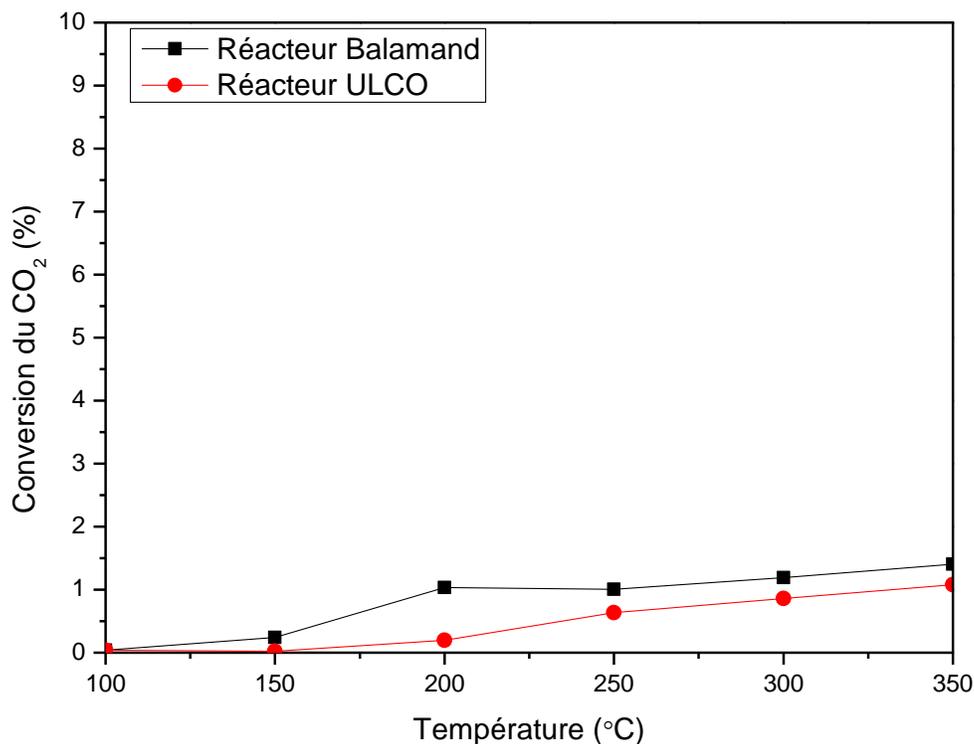


Figure 16: Conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température sur les deux réacteurs utilisés en test

### Zone 3 :

*Balamand:* A la sortie du réacteur, les réactifs restants et les produits de la réaction sortent de la boîte chaude vers le séparateur liquide-gaz qui agit comme un condenseur au moyen d'une cellule Peltier. Cette cellule permet la condensation des liquides à basse température. La partie supérieure du séparateur comporte la sortie pour les gaz, qui sont réintroduits dans la boîte chaude, dirigés vers l'analyse subséquente par chromatographie pour un suivi précis de la réaction.

L'analyse des réactifs (CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>) et des produits de réaction (CH<sub>4</sub> et CO) est réalisée à l'aide d'une micro-chromatographie en phase gazeuse de marque Agilent 490. La séparation des gaz CH<sub>4</sub>, CO et CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> a été effectuée sur une colonne COX en utilisant l'argon comme gaz vecteur. La détection de ces produits est effectuée par un détecteur à conductivité thermique (TCD).

Le tableau 6 présente les conditions opératoires du système chromatographique alors que le tableau 7 affiche le résumé des produits analysés par le TCD.

*Tableau 6: Conditions opératoires du système chromatographique micro-gc*

Détecteur	TCD
Gaz analysés	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>
Température de l'injecteur	110°C
Colonne	COX
Température de la colonne	100°C
Pression de la colonne	200 kPa
Gaz vecteur	Ar

*Tableau 7: Produits analysés par le TCD de la micro-gc*

Gaz à analyser	Temps de rétention (min.)
CO <sub>2</sub>	2,0
H <sub>2</sub>	0,2
CH <sub>4</sub>	1,0
CO	0,5

*ULCO* : Toute la ligne du système est chauffée à 100°C afin d'éliminer la condensation de l'eau. Les composés gazeux sortant du réacteur passent dans un condenseur afin d'éliminer la vapeur d'eau avant de passer par la chromatographie. L'analyse des réactifs (CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>) et des produits de réaction (CH<sub>4</sub> et CO) est réalisée à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse de marque Global Analyser Solutions. Elle contient 2 modules d'analyses. Le module RTQ bond permet la séparation du gaz CO<sub>2</sub> alors que le module Molsieve 4A permet la séparation des gaz H<sub>2</sub>, CO et CH<sub>4</sub>. La détection de ces produits est effectuée par les détecteurs à conductivité thermique (TCD1 et TCD2).

Le tableau 8 présente les conditions opératoires du système chromatographique. Le tableau 9 présente le résumé des produits analysés par les TCD.

Tableau 8: Conditions opératoires du système chromatographique

Détecteurs	TCD1	TCD2
Gaz analysés	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>
Température de l'injecteur	60°C	60°C
Colonne	RTQ bond	Molsieve 4A
Température de la colonne	70°C	50°C
Pression de la colonne	50 kPa	50 kPa
Gaz vecteur	He	He

Tableau 9: Produits analysés par les TCD de la chromatographie

Gaz à analyser	Temps de rétention (min.)	
	TCD1	TCD2
CO <sub>2</sub>	0,5	-
H <sub>2</sub>	-	0,5
CH <sub>4</sub>	-	1
CO	-	2

### II.3.2. Conditions opératoires

Le réacteur est alimenté avec un mélange de gaz composé de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar(ou N<sub>2</sub>) dans les proportions suivantes 10/40/50. Le débit total utilisé est de 100 mL/min. La masse de catalyseur (tailles de particules comprises entre 350 et 500 µm) utilisé est de 150 mg dilué avec du SiC (qui est inerte dans la réaction de méthanation (Figure 17)) pour avoir une vitesse volumique horaire, identique quel que soit le matériau catalytique utilisé, de 6000 h<sup>-1</sup>, pour limiter les transferts de masse et de chaleur et éviter un colmatage du réacteur [111,112]. Les catalyseurs sont réduits sous flux d'hydrogène dilué (50% H<sub>2</sub>/Ar, 50 mL/min) pendant 4 h à 500°C (5 °C/min) avant le test.

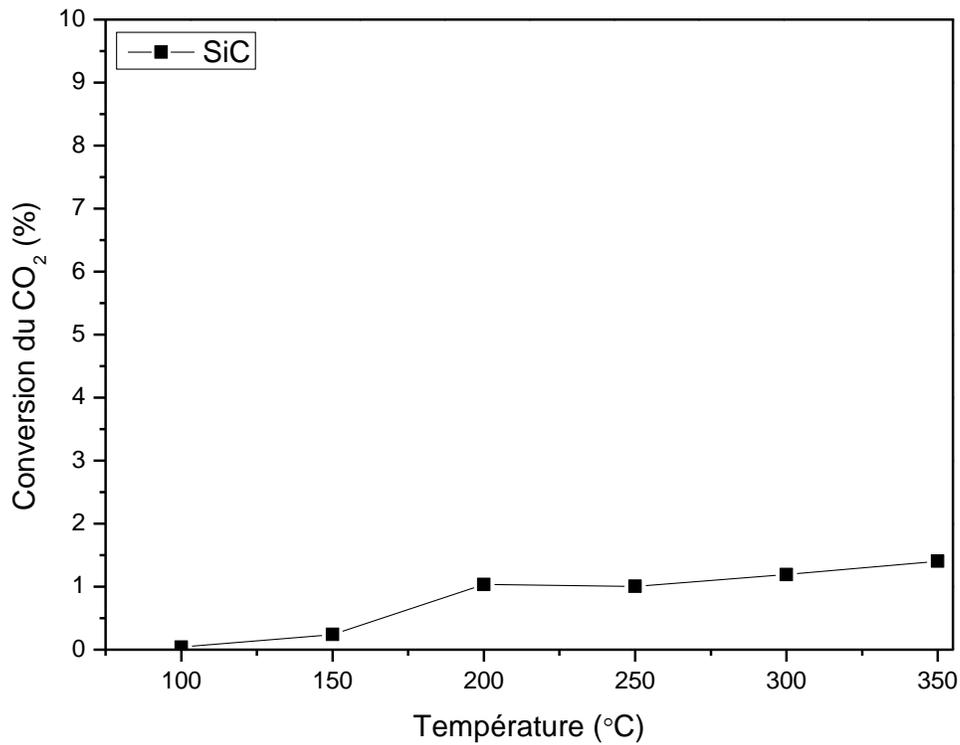


Figure 17: Conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température en présence du SiC

Les tests catalytiques sont réalisés soit à pression atmosphérique soit à hautes pressions à des températures de 100, 150, 200, 250, 300 et 350°C avec une montée de 5°C/min. Chaque palier de température est maintenu pour 30 min (Figure 18).

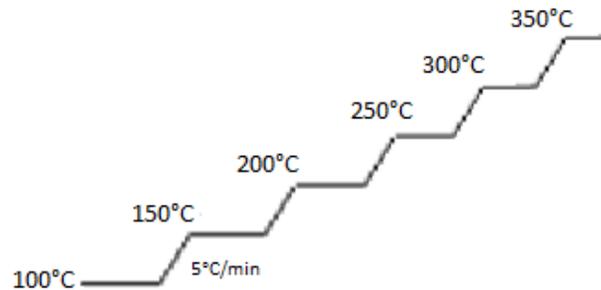


Figure 18: Protocole opératoire du test

### II.3.3. Formules de calcul

Les valeurs obtenues à partir des chromatogrammes et des calibrations effectuées pour chaque gaz (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO et CH<sub>4</sub>) permettent de quantifier les réactifs et les produits présents lors de la réaction. Les formules générales utilisées pour les calculs de conversions et sélectivités sont données ci-dessous.

$$1) \text{ Conversion du CO}_2 : X_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{n_{\text{CO}_2 \text{ entrant}} - n_{\text{CO}_2 \text{ sortant}}}{n_{\text{CO}_2 \text{ entrant}}} \times 100$$

$$2) \text{ Sélectivité en méthane : } S_{\text{CH}_4} (\%) = \frac{n_{\text{CH}_4 \text{ formé}}}{n_{\text{CO}_2 \text{ entrant}} - n_{\text{CO}_2 \text{ sortant}}} \times 100$$

$$3) \text{ Sélectivité en CO : } S_{\text{CO}} (\%) = \frac{n_{\text{CO formé}}}{n_{\text{CO}_2 \text{ entrant}} - n_{\text{CO}_2 \text{ sortant}}} \times 100$$

$$4) \text{ Rendement en méthane : } Y_{\text{CH}_4} (\%) = X_{\text{CO}_2} \times S_{\text{CH}_4}$$

### II.4. Conclusion

Des catalyseurs à base de nickel, supportés sur différents supports, ont été synthétisés par la méthode imprégnation à sec. Des catalyseurs bimétalliques Ru-Ni/CeO<sub>2</sub> ont été aussi synthétisés par deux différentes méthodes : imprégnations successives et co-imprégnation. Les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques ont été décrites. Le montage expérimental de la réaction de méthanation a été mis en place. Dans le chapitre qui suit, les résultats des caractérisations physico-chimiques des différents catalyseurs sont présentés. Leurs performances sont ensuite évaluées pour la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub>.

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

Dans ce chapitre, les catalyseurs sont caractérisés par les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques. Leurs performances catalytiques sont évaluées vis-à-vis de la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub>. L'influence de nombreux paramètres tels que la nature du support, la teneur de la phase active et l'ajout de promoteur est étudiée afin d'optimiser la réaction catalytique. Les effets de la pression, du rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> et de la pré-activation du catalyseur sur la réaction de méthanation sont également étudiés. Des tests de vieillissement sont également effectués pour étudier la stabilité du catalyseur au cours du temps.

### III.1. Méthanation du CO<sub>2</sub> en présence des catalyseurs Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/MgO, Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni/CeO<sub>2</sub>

Dans cette partie, des catalyseurs préparés par imprégnation du nickel sur différents supports (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CeO<sub>2</sub>), sont caractérisés par différentes techniques physico-chimiques. Leur performance catalytique est ensuite évaluée dans la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub>.

#### III.1.1. Caractérisations physico-chimiques

Les catalyseurs préparés par imprégnation à sec de 5% en masse de Ni sont caractérisés par l'analyse élémentaire, la diffraction des rayons X, la physisorption d'azote, la réduction en température programmée, la chimisorption d'hydrogène et la désorption du CO<sub>2</sub>.

##### III.1.1.1. Analyse élémentaire

La teneur massique en nickel est déterminée par analyse élémentaire via la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP). Les teneurs expérimentales sont récapitulées dans le tableau 10.

*Tableau 10: Teneurs en nickel des différents catalyseurs Ni/supports*

Catalyseur	Ni/CeO <sub>2</sub>	Ni/SiO <sub>2</sub>	Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/MgO	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ni (%)	4,07	4,61	4,32	6,46	5,58

Le pourcentage massique en Ni varie entre 4,07 et 6,46% selon la nature du support. Ces valeurs sont proches du pourcentage théorique (5%) et seront utilisées dans la suite de ce manuscrit.

##### III.1.1.2. Diffraction des rayons X

Les différents supports ainsi que les catalyseurs correspondants calcinés à 500°C sont analysés par DRX.

Les diffractogrammes du support  $\text{CeO}_2$  et du catalyseur  $\text{Ni/CeO}_2$  (Figure 19) montrent la présence de la phase cristallographique fluorine de la cérine  $\text{CeO}_2$  (fichier JCPDS 34-0394) cristallisée dans le réseau cubique à faces centrées. Les pics de faible intensité à  $37,2^\circ$ ,  $43,3^\circ$  et  $62,8^\circ$ , observés dans le cas du catalyseur  $\text{Ni/CeO}_2$ , sont attribués à l'oxyde de nickel (JCPDS 44-1159).

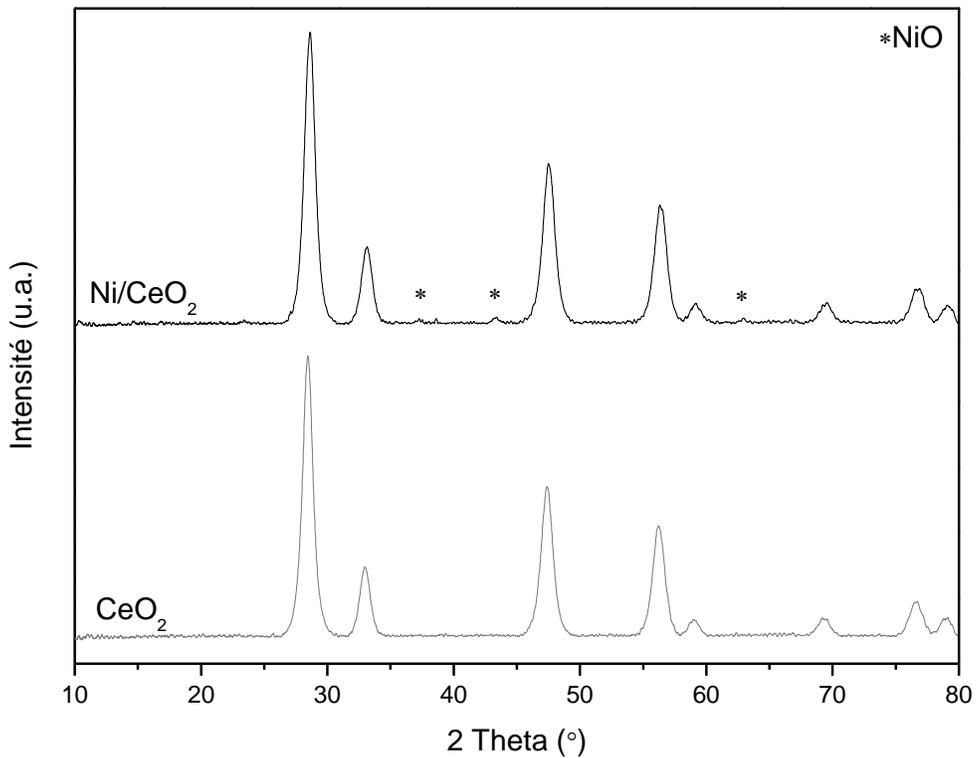


Figure 19: Diffractogrammes des rayons X du support  $\text{CeO}_2$  et du catalyseur  $\text{Ni/CeO}_2$

Les diffractogrammes du support  $\text{SiO}_2$  et du catalyseur  $\text{Ni/SiO}_2$  (Figure 20) montrent un pic large vers  $22^\circ$  attribuée à la phase  $\text{SiO}_2$  (JCPDS 51-1379). Cela indique que la silice étudiée est plutôt amorphe. Néanmoins, ce support est en faible interaction avec l'oxyde de nickel (JCPDS 44-1159) puisque des pics de diffraction intenses de ce dernier apparaissent à  $37,2^\circ$ ,  $43,3^\circ$ ,  $62,8^\circ$ ,  $75,4^\circ$  et  $79,5^\circ$ . Cela est dû au fait que, lors de la calcination à haute température, les espèces  $\text{NiO}$  migrent facilement pour former des agglomérats à la surface du catalyseur [113].

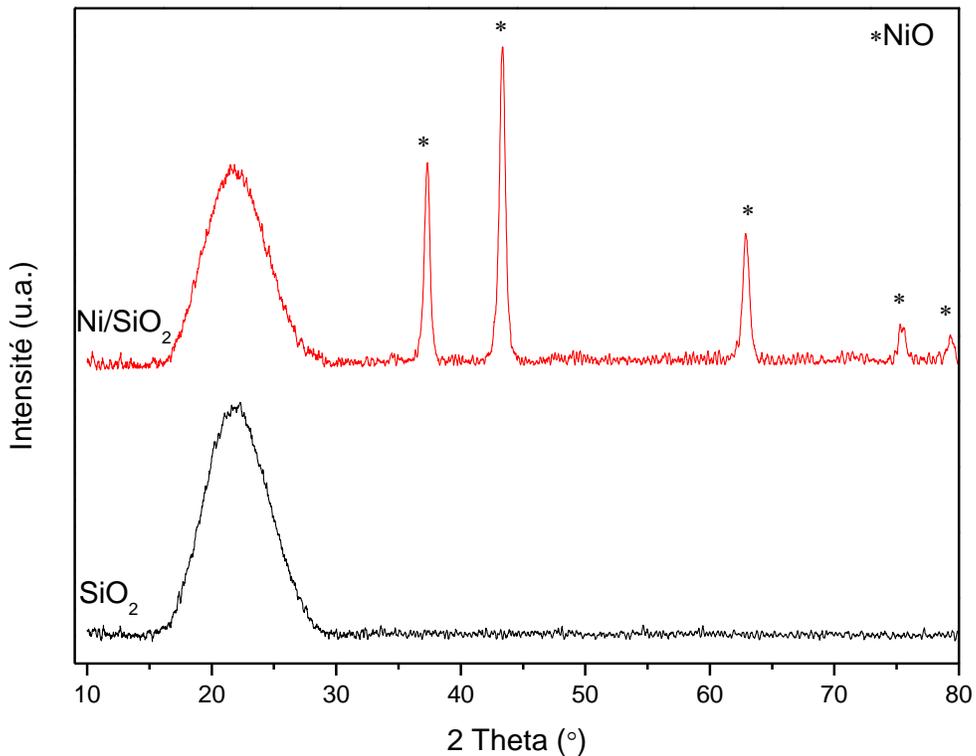


Figure 20: Diffractogrammes des rayons X du support  $\text{SiO}_2$  et du catalyseur  $\text{Ni/SiO}_2$

Les diffractogrammes du support  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et du catalyseur  $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3$  (Figure 21) montrent uniquement les pics de diffraction caractéristiques de l'oxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$  cristallisé dans le réseau cubique à faces centrées (JCPDS 89-591). Les oxydes de nickel n'ont pas formé des agglomérats de cristallites  $\text{NiO}$  suite à la calcination. Ce résultat a été déjà rapporté par plusieurs auteurs [114,115,116] qui ont montré que lorsque la teneur en nickel est inférieure ou égale à 10% sur le  $\text{Y}_2\text{O}_3$  aucun pic de diffraction caractéristique de  $\text{NiO}$  n'est observé. Ceci peut indiquer que l'oxyde de nickel est bien dispersé à la surface du support.

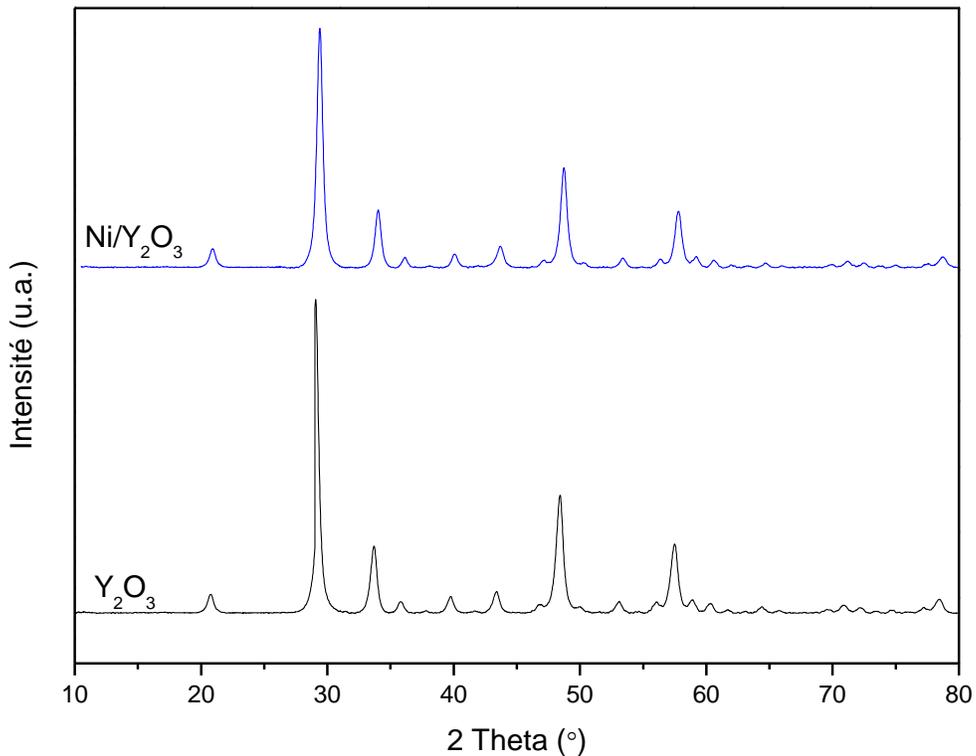


Figure 21: Diffractogrammes des rayons X du support  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et du catalyseur  $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3$

Les pics observés pour le support  $\text{MgO}$  et le catalyseur  $\text{Ni/MgO}$  (Figure 22) correspondent à la phase cubique à faces centrées de l'oxyde de magnésium (JCPDS 45-0946). Toutefois, Li et al. [117] ont montré qu'une solution solide de  $\text{NiO-MgO}$  peut être formée après imprégnation suivie d'une calcination à  $650^\circ\text{C}$ , car  $\text{MgO}$  et  $\text{NiO}$  appartiennent à la structure du réseau cubique à faces centrées et partagent un rayon atomique similaire. Par conséquent, les lignes de diffraction de  $\text{NiO}$  et  $\text{MgO}$  se superposent pour  $2\theta < 100^\circ$ . En outre, les raies deviennent plus intenses dans le cas du catalyseur  $\text{Ni/MgO}$ , ce qui implique la formation de la solution solide  $\text{NiO-MgO}$  même pour une température de calcination de  $500^\circ\text{C}$ .

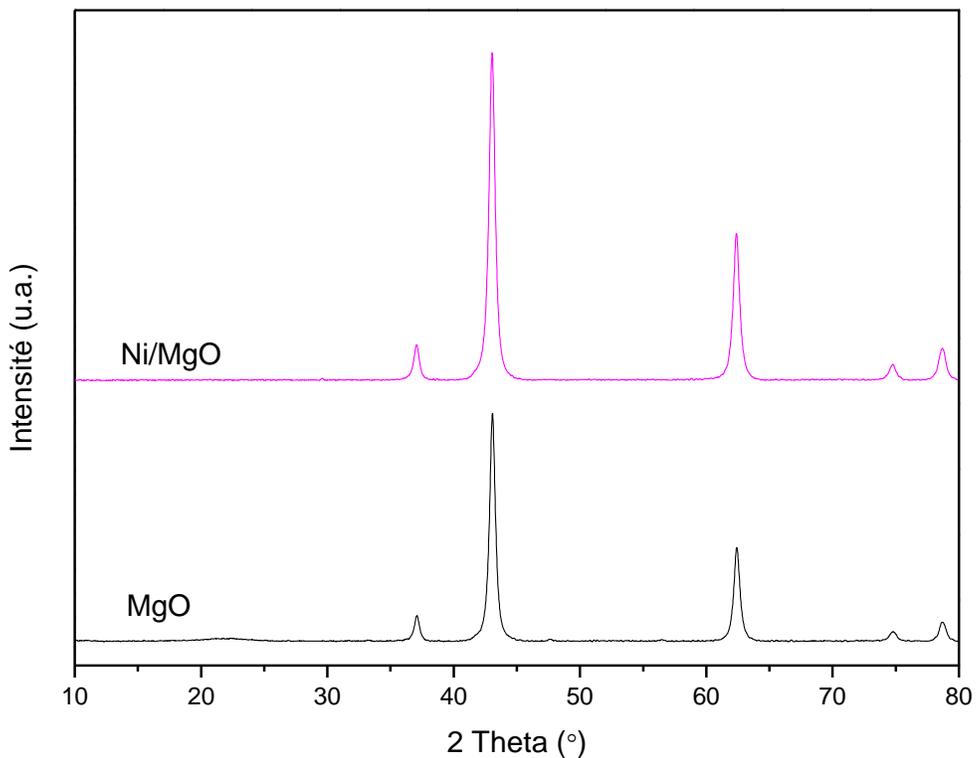


Figure 22: Diffractogrammes des rayons X du support MgO et du catalyseur Ni/MgO

Les diffractogrammes du support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et du catalyseur  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figure 23) montrent des pics de diffraction de faible intensité attribués à la phase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 75-0921) mal cristallisée. Aucun pic de diffraction attribué à NiO n'est observé dans le cas du catalyseur  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cependant, les pics observés peuvent être aussi attribués à la formation des cristallites de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (JCPDS 10-0339) vu que la position des pics de diffraction caractéristiques du spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  est similaire à celle des pics de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En effet, plusieurs études ont montré que même à une température de calcination de  $500^\circ\text{C}$ , l'oxyde de nickel peut réagir avec l'alumine pour former l'aluminate de nickel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) [118,119,120].

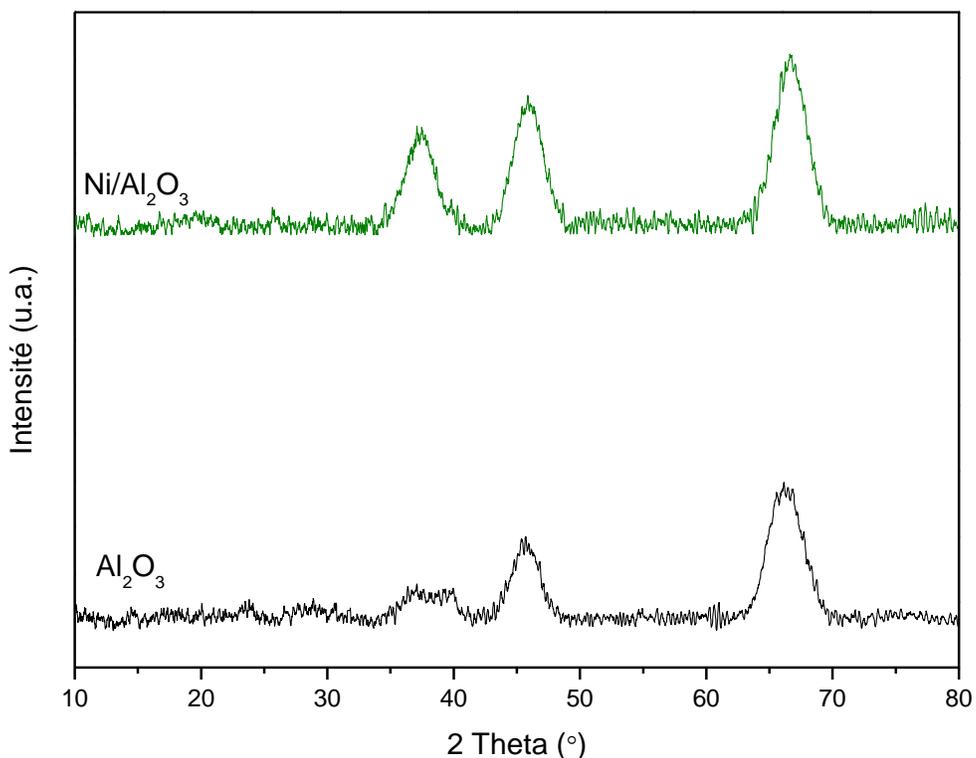


Figure 23: Diffractogrammes des rayons X du support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et du catalyseur  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

### III.1.1.3. Surface spécifique par la technique BET

Les valeurs des surfaces spécifiques (Ssp) des supports calcinés à 500°C ainsi que des catalyseurs correspondants calcinés à 500°C sont reportées dans le tableau 11.

Tableau 11: Surfaces spécifiques des différents supports et catalyseurs

Catalyseur	Ni/CeO <sub>2</sub>	Ni/SiO <sub>2</sub>	Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/MgO	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ssp support (m <sup>2</sup> /g)	81	300	27	36	448
Ssp Ni/support (m <sup>2</sup> /g)	63	241	25	25	359

La surface spécifique de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (448 m<sup>2</sup>/g) est la plus élevée parmi tous les supports utilisés, suivie par  $\text{SiO}_2$  (300 m<sup>2</sup>/g). Les supports  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  possèdent des surfaces

spécifiques moins importantes. En effet, la surface spécifique d'un solide est beaucoup plus importante quand le support est amorphe que lorsqu'il est cristallisé [121]. L'imprégnation du nickel sur les différents supports conduit à une réduction de la surface spécifique, à l'exception du catalyseur Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui présente une surface spécifique similaire à celle du support. Ainsi, le pourcentage de perte de la surface spécifique est plus important pour les supports ayant une large surface spécifique. Ceci peut être dû à un remplissage des pores par du NiO [88,97].

#### **III.1.1.4. Réduction en température programmée (RTP)**

La technique RTP permet de suivre la réduction du catalyseur en fonction de la température, et ainsi, d'accéder à deux informations : d'une part, la quantité d'hydrogène consommée qui est liée à la quantité d'espèces réductibles et d'autre part, la température de réduction de ces espèces qui permet d'étudier l'interaction entre les espèces de nickel et le support.

Les figures 24 à 28 montrent les profils RTP des supports et des catalyseurs correspondants calcinés à 500°C alors que le tableau 12 montre les valeurs de consommations théoriques et expérimentales d'H<sub>2</sub> dues à la réduction des espèces NiO. Des études menées sur la réductibilité des catalyseurs à base de nickel indiquent que les pics à basses températures (250-500°C) sont généralement attribués à la réduction du NiO en faible interaction avec le support, tandis que ceux à plus hautes températures correspondent à la réduction du NiO en forte interaction avec le support [113,122,123]

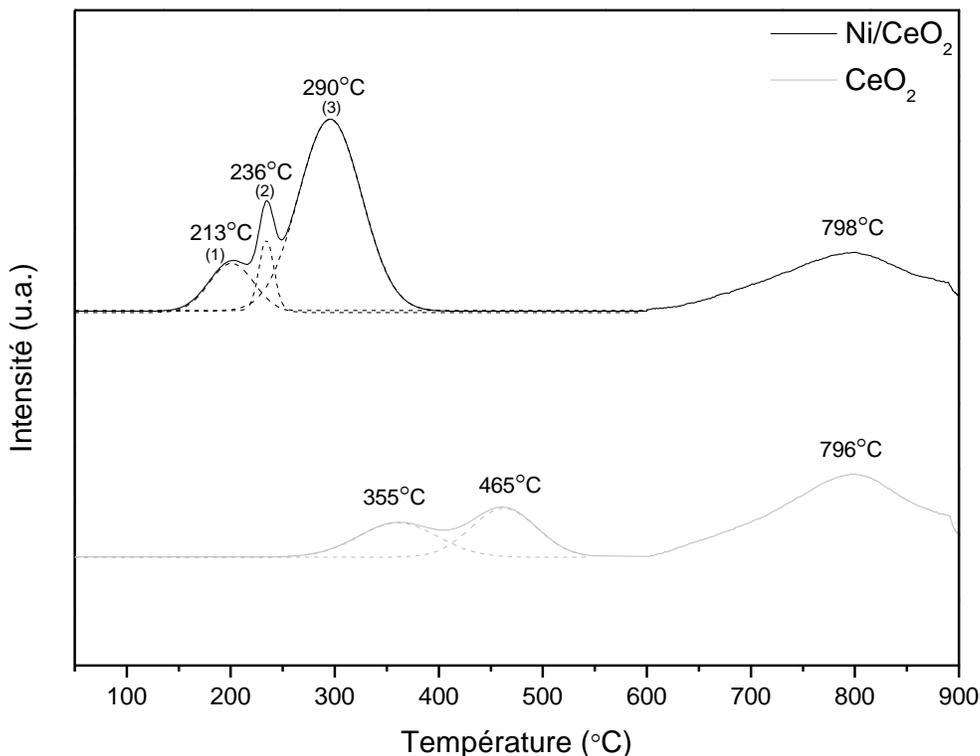


Figure 24: Profils RTP de la cérine et du catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub>

La cérine présente des pics de réduction dans deux régions de température (300-550°C et 600-900°C) (Figure 24). Les pics observés entre 300 et 550°C sont attribués à la réduction de la cérine de surface, ces pics correspondent à une consommation d'hydrogène de 720  $\mu\text{mol/g}$ . Le pic observé vers 796°C est attribué à la réduction de la masse de la cérine [124,125] et correspond à une consommation d'hydrogène de 785  $\mu\text{mol/g}$ . En effet, la consommation théorique d'hydrogène pour la réduction de CeO<sub>2</sub> en Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de 3390  $\mu\text{mol/g}$ , ce qui indique que seulement 44% de la cérine est transformée en ions Ce<sup>3+</sup>. La réduction de Ce<sup>4+</sup> en Ce<sup>3+</sup> conduit à la création de lacunes d'oxygène [124].

Le catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub> présente trois pics de réduction dans la zone de température 130-420°C. Il est généralement admis que les grandes particules de NiO se réduisent à une température plus élevée que les plus petites, en raison des contraintes de diffusion de H<sub>2</sub> [126,127,128]. Le premier pic observé vers 213°C peut être attribué à la réduction de très petites particules de NiO. Le second

pic observé vers 236°C correspond à la réduction des particules de NiO de tailles plus élevées. Le troisième pic centré vers 290°C est attribué à la réduction de NiO de taille plus importante et d'une partie de la cérine de surface [88]. En effet, la consommation expérimentale d'hydrogène de ces pics (1182  $\mu\text{mol/g}$ ) (Tableau 12) est supérieure à celle exigée pour la réduction totale spécifique de l'oxyde du nickel NiO (693  $\mu\text{mol/g}$ ). Ainsi, le nickel facilite la réduction de la cérine de surface. Une partie de la cérine peut être réduite en  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  à une basse température due à la réduction par «spillover» [126,129]. Enfin, le pic situé vers 798°C est attribué à la réduction de la cérine de masse.

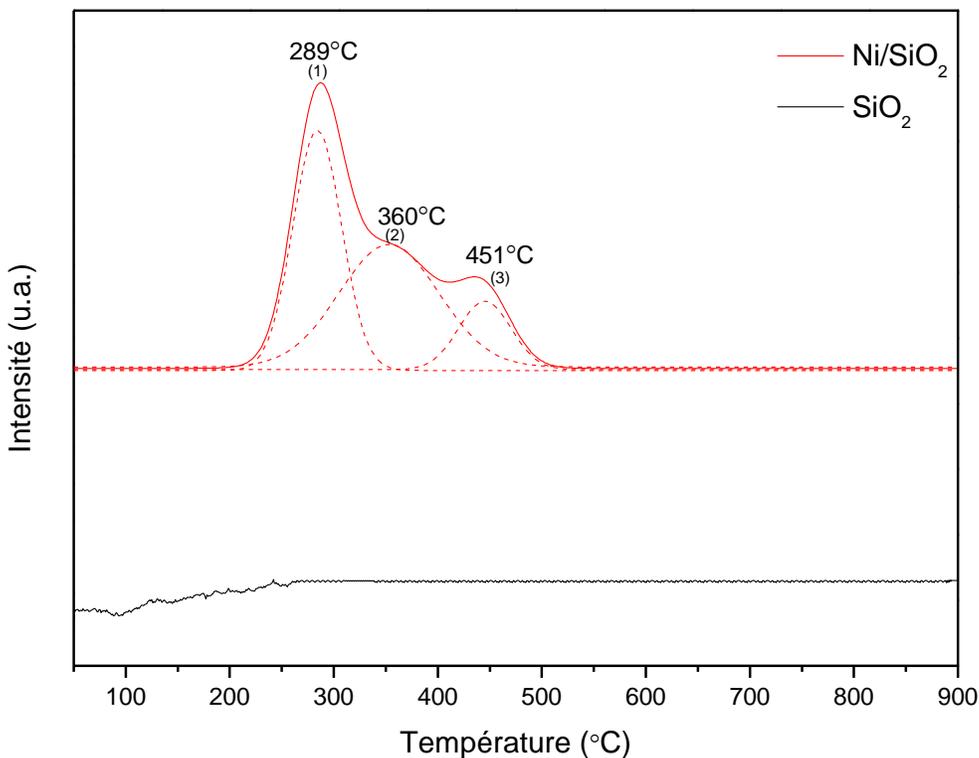


Figure 25: Profils RTP de la silice et du catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub>

Le support SiO<sub>2</sub> ne montre aucun pic de réduction dans la gamme de température étudiée (Figure 25) ce qui est en accord avec la littérature [130]. Le catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> présente plusieurs pics de réduction qui ont été déconvolués en trois pics de réduction. Ces pics correspondent à la réduction des espèces de NiO de différentes tailles. Le premier pic peut être attribué à la réduction de petites

particules de NiO, les deux autres pics peuvent être attribués à la réduction des espèces de NiO de tailles plus importantes [131,132]. L'étude quantitative (Tableau 12) montre que la consommation expérimentale d'hydrogène pour la réduction de l'oxyde de nickel est presque égale à la consommation théorique indiquant la réduction de la totalité de l'oxyde de nickel.

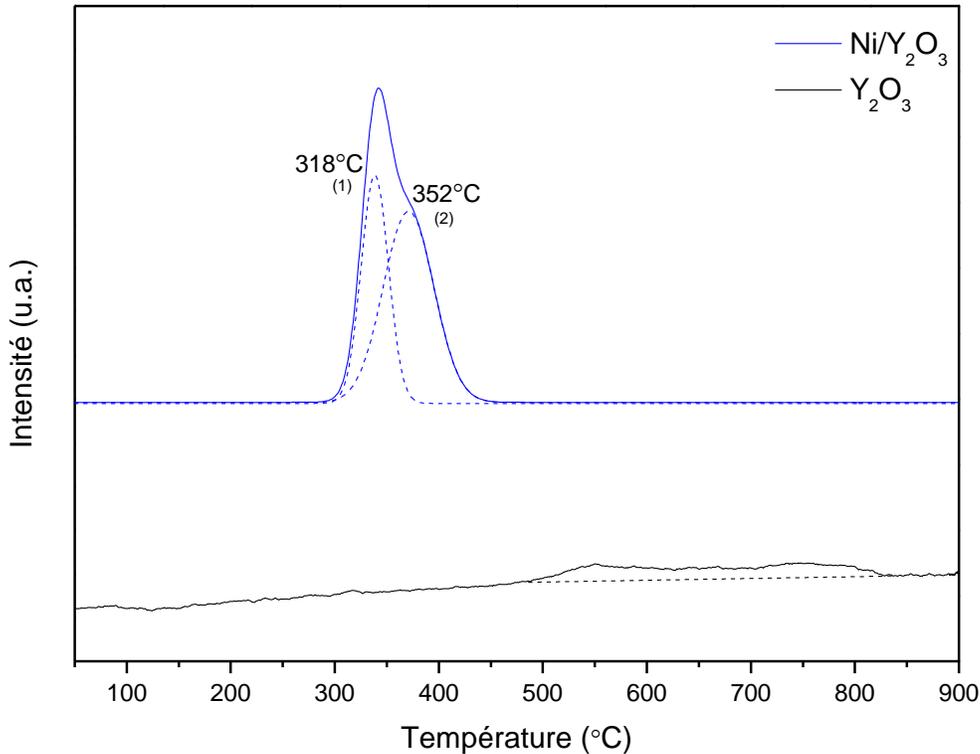


Figure 26: Profils RTP de l'oxyde d'yttrium et du catalyseur Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le support Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'est pas facilement réduit dans l'intervalle de température utilisé (Figure 26) et présente une faible consommation d'hydrogène, entre 500°C et 800°C, attribuée à la réduction de l'oxygène de surface [133]. Le catalyseur Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre un pic de réduction large qui a été déconvolué en deux pics de réduction (318 et 352°C). Ces pics correspondent à la réduction de NiO [114,116]. La consommation expérimentale d'H<sub>2</sub> obtenue pour ces pics (1165 μmol/g) est plus grande que celle exigée pour la réduction spécifique de NiO (776 μmol/g). Cela suggère qu'une partie d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de surface s'est réduite dans l'intervalle de température considérée. La

présence du nickel améliore ainsi la mobilité de l'oxygène de surface et favorise la réduction d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Ce résultat est en bon accord avec la littérature [114,116,134].

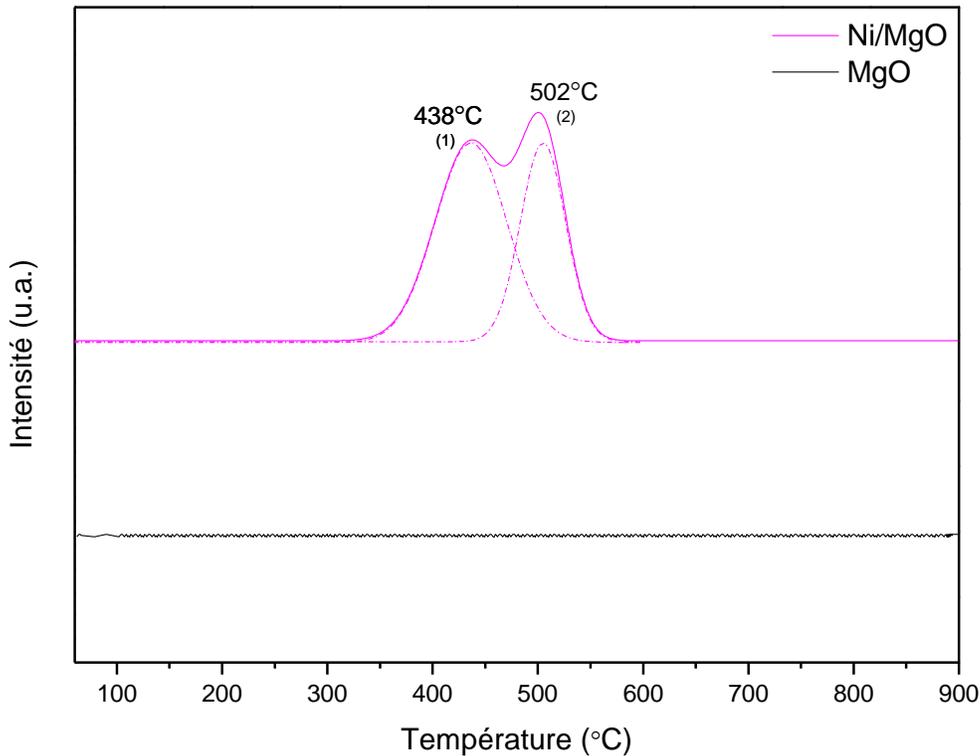


Figure 27: Profils RTP de l'oxyde de magnésium et du catalyseur Ni/MgO

Le support MgO n'est pas réductible dans la gamme de température utilisée (Figure 27), ce qui est en accord avec la littérature [135]. Le catalyseur Ni/MgO présente deux pics de réduction vers 438°C et 502°C. Ceci est attribué à la réduction des particules d'oxyde de nickel [136]. L'étude quantitative (Tableau 12) montre que la consommation expérimentale d'hydrogène pour la réduction de l'oxyde de nickel (217  $\mu\text{mol/g}$ ) est inférieure à la consommation théorique (1101  $\mu\text{mol/g}$ ). En effet, NiO et MgO sont miscibles en raison de leur structure cristalline et leur rayon atomique similaires et forment une solution solide de NiO-MgO [137]. Ainsi, le NiO est difficile à réduire dans une solution solide et nécessite des températures de réduction plus élevées (>950°C) [113,138].

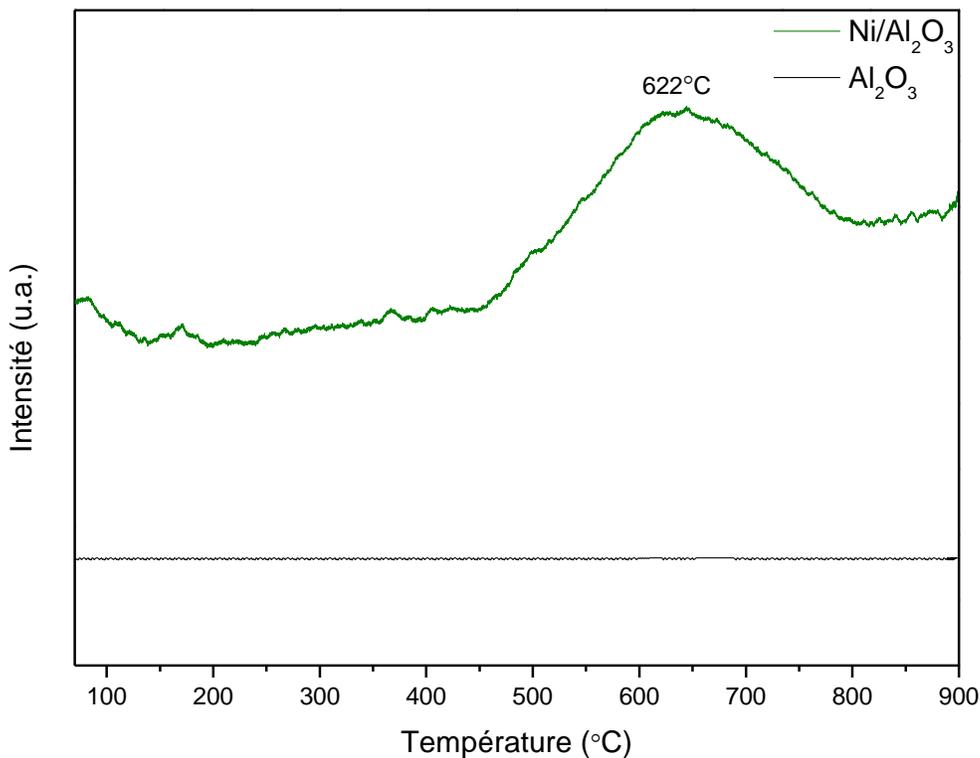


Figure 28: Profils RTP de l'alumine et du catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne montre aucun pic de réduction dans la gamme de température étudiée (Figure 28) ce qui est en accord avec la littérature [139]. Le catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente un pic de réduction vers 622°C attribué à la réduction des espèces de NiO en forte interaction avec l'alumine probablement sous forme de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [73,122,140]. La consommation d'hydrogène obtenue (698 μmol/g) est inférieure à la consommation théorique (951 μmol/g) ce qui indique que les espèces de nickel ne sont pas totalement réduites. Ce résultat est en accord avec les études menées par Manfro et al. [140] et Naeem et al. [141] qui ont montré que dans le cas du catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné à 500°C, la réduction des espèces NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> n'est pas totale pour des températures inférieures à 1000°C. Ceci est dû à la difficulté à réduire l'aluminate de nickel.

Tableau 12: Valeurs de consommations théoriques et expérimentales d'H<sub>2</sub> pour les catalyseurs

*Ni/supports*

Catalyseur	Ni/CeO <sub>2</sub>			Ni/SiO <sub>2</sub>			Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ni/MgO		Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Température (°C)	130-420			200-520			300-450		320-580		450-850
Consommation théorique de H <sub>2</sub> (μmol/g)	693			785			735		1101		951
Consommation expérimentale de H <sub>2</sub> (μmol/g)	<i>Pic 1</i>	<i>Pic 2</i>	<i>Pic 3</i>	<i>Pic 1</i>	<i>Pic 2</i>	<i>Pic 3</i>	<i>Pic 1</i>	<i>Pic 2</i>	<i>Pic 1</i>	<i>Pic 2</i>	698
	429	70	683	207	463	69	695	470	144	73	
	1182			739			1165		217		

L'étude de la réduction des catalyseurs Ni/supports nous a permis de mettre en évidence les différents types d'interactions entre le nickel et les supports, ainsi que la quantité d'espèces de NiO réductibles. La totalité de l'oxyde de nickel a été réduite dans le cas des catalyseurs Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub> et Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alors que dans le cas des catalyseurs Ni/MgO et Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seulement une partie de NiO a été réduite en raison des fortes interactions avec les supports.

### III.1.1.5. Chimisorption d'hydrogène

L'accessibilité métallique des catalyseurs Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub> et Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été mesurée par chimisorption d'hydrogène après une étape de réduction à 500°C. La chimisorption d'hydrogène n'a pas été effectuée sur les catalyseurs Ni/MgO et Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> car d'après les analyses RTP nous n'avons pas obtenu une réduction totale des espèces de NiO même pour des températures de 900°C.

Pour le calcul de la dispersion métallique, nous avons considéré une stœchiométrie d'adsorption égale à 1. La taille des particules métalliques est déterminée à partir de la dispersion métallique (tableau 13).

Tableau 13: Accessibilité métallique des différents catalyseurs Ni/supports

Catalyseur	Ni/CeO <sub>2</sub>	Ni/SiO <sub>2</sub>	Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/MgO	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Dispersion (%)	4,0	1,8	4,1	ND	ND
Taille des particules (nm)	20,9	47,3	20,5	ND	ND

\*ND : non déterminée

La dispersion de Ni obtenue varie selon l'ordre suivant :



Cet ordre n'est pas relié à l'ordre de la surface spécifique indiquant que la dispersion n'est pas affectée par les propriétés physiques du support oxyde.

### III.1.1.6. Désorption en température programmée (DTP-CO<sub>2</sub>)

La molécule de CO<sub>2</sub> est une molécule acide et volatile qui peut s'adsorber sur le catalyseur à une température déterminée. Les molécules adsorbées sont ensuite désorbées en présence d'hélium en chauffant le catalyseur de façon programmée. En se basant sur la quantité de molécules de CO<sub>2</sub> désorbées et la température de désorption, la basicité totale ainsi que la force des sites basiques peuvent être déterminées. Dans un profil DTP, les pics à des températures inférieures à 200°C sont attribués à l'interaction du CO<sub>2</sub> avec les sites basiques faibles liés à OH<sup>-</sup>, les pics entre 200°C et 500°C correspondent à des sites basiques modérés associés aux paires métal-oxygène et les pics au-dessus de 500°C sont attribués aux sites basiques forts (anions O<sup>2-</sup>) [66,142].

La figure 29 montre les profils DTP-CO<sub>2</sub> des supports et des catalyseurs Ni/supports. Les catalyseurs Ni/supports présentent des profils similaires aux supports correspondants. L'ajout de nickel n'a pas modifié la basicité du support. Les catalyseurs Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub> et Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent uniquement des sites basiques faibles (pic entre 91-113°C) [88,89,114]. Le catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente des sites basiques faibles et modérés. En effet, la surface spécifique élevée de ce catalyseur (359 m<sup>2</sup>/g) pourrait en être l'une des raisons de sa basicité [90,97]. Le catalyseur Ni/MgO présente différents types de sites basiques (faibles, modérés et forts). En effet, MgO est connu pour ses propriétés basiques [143].

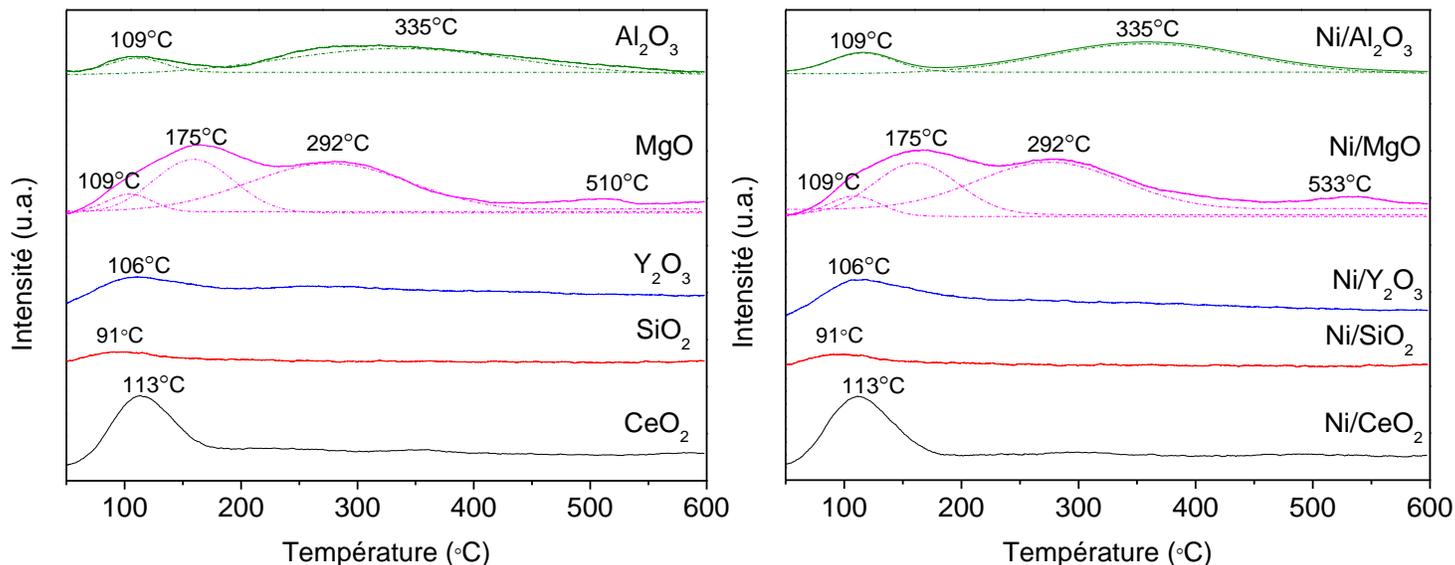


Figure 29: Profils DTP-CO<sub>2</sub> des supports et des catalyseurs Ni/supports

Le tableau 14 présente la quantité totale de molécules du CO<sub>2</sub> désorbées par les différents catalyseurs. Le classement des catalyseurs selon leur basicité totale est le suivant :

Ni/MgO > Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni/CeO<sub>2</sub> > Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni/SiO<sub>2</sub>

Tableau 14: Quantité totale du CO<sub>2</sub> désorbée lors des DTP-CO<sub>2</sub> par les différents catalyseurs Ni/supports

Catalyseur	Ni/CeO <sub>2</sub>	Ni/SiO <sub>2</sub>	Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/MgO	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Quantité totale du CO <sub>2</sub> désorbée (μmol/g)	186	24	99	567	286

### III.1.2. Méthanation catalytique du CO<sub>2</sub>

La réaction de méthanation:  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , est réalisée à pression atmosphérique, dans une gamme de température comprise entre 100 et 350°C, avec un rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> égal à 4 et une VVH de 6000 h<sup>-1</sup>. La figure 30 montre l'évolution de la conversion du dioxyde de carbone en fonction de la température lors de la réaction de méthanation, en présence des différents supports: CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les conversions obtenues sont presque nulles, tous les supports sont complètement inactifs sur toute la gamme de température étudiée. Ceci indique que

l'adsorption et l'activation du  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  ne se font pas sur les supports seuls. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés par Ocampo et al. [144] et Aziz et al. [145]. Ils ont montré que les différents supports exempts de nickel utilisés dans leurs études sont complètement inactifs lors de la méthanation sur toute la gamme de température étudiée.

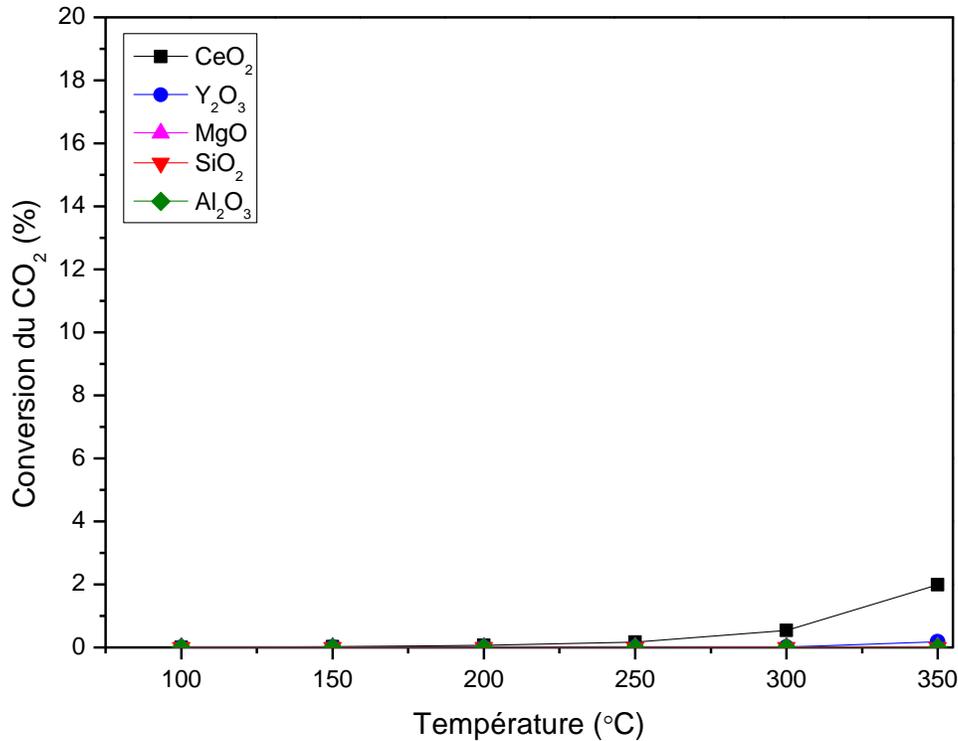


Figure 30: Evolution de la conversion du  $\text{CO}_2$  en fonction de la température de la réaction en présence des différents supports ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$ ,  $\text{VVH} = 6000 \text{ h}^{-1}$ )

La figure 31 montre l'évolution de la conversion du dioxyde de carbone lors de la réaction de méthanation, en fonction de la température en présence des différents catalyseurs: Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/MgO, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni/SiO<sub>2</sub>. Les résultats sont comparés aux valeurs thermodynamiques. La courbe thermodynamique montre la composition optimale qui serait obtenue quand l'équilibre thermodynamique est atteint. Ces valeurs ont été obtenues à partir de la référence [38] (paragraphe I.2.3). Le tableau 15 montre la sélectivité en CH<sub>4</sub> et CO de ces différents catalyseurs à 350°C.

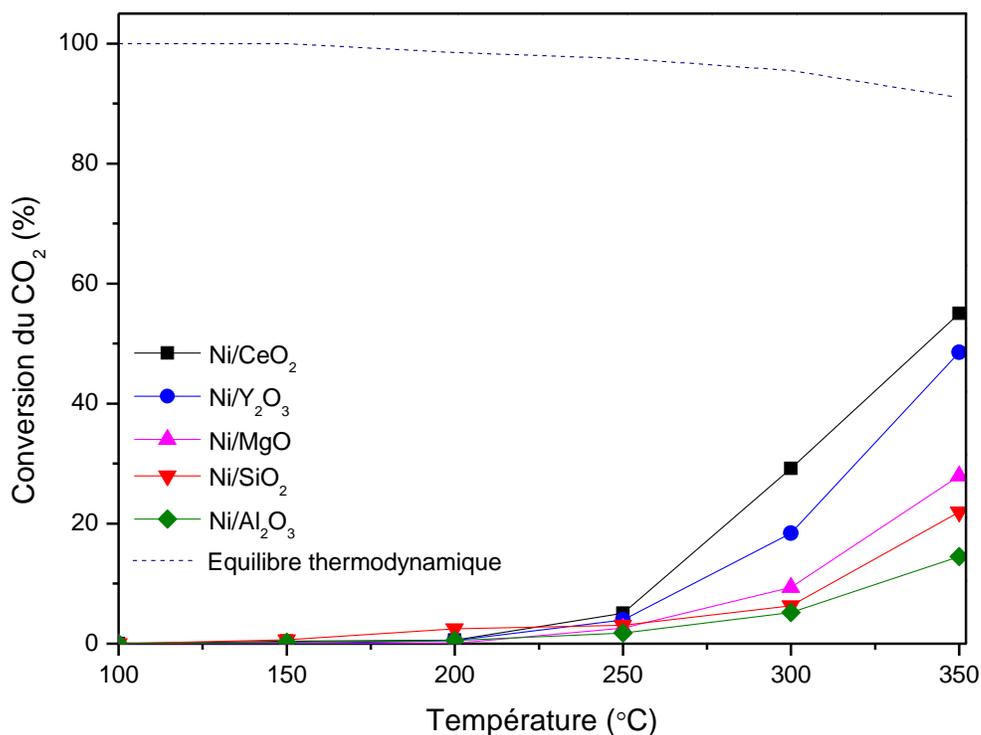


Figure 31: Conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température lors de la réaction de méthanation en présence des différents catalyseurs Ni/supports ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $H_2/CO_2 = 4$ ,  $VVH = 6000 \text{ h}^{-1}$ )

Tableau 15: Sélectivité en CH<sub>4</sub> et CO pour les différents catalyseurs Ni/supports à 350°C

Catalyseur	Ni/CeO <sub>2</sub>	Ni/SiO <sub>2</sub>	Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/MgO	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sélectivité en CH <sub>4</sub> (%)	98,3	30,8	97,1	55,8	88,9
Sélectivité en CO (%)	1,7	69,2	2,9	44,2	11,1

Tous les catalyseurs présentent une conversion du CO<sub>2</sub> négligeable à des températures inférieures à 250°C (figure 31). La conversion du CO<sub>2</sub> augmente avec la température. En effet, bien que la réaction de méthanation soit exothermique, l'activation de la molécule de CO<sub>2</sub>, très stable, nécessite un apport d'énergie important du fait de son inertie chimique. Cette énergie est fournie sous forme thermique. La conversion du CO<sub>2</sub> varie selon l'ordre suivant :

Ni/CeO<sub>2</sub> > Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni/MgO > Ni/SiO<sub>2</sub> > Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Alors que la sélectivité en méthane varie selon l'ordre suivant :

Ni/CeO<sub>2</sub> > Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni/MgO > Ni/SiO<sub>2</sub>

Ainsi, le classement de ces catalyseurs en terme de rendement en méthane  $Y_{CH_4}$  ( $Y_{CH_4}(\%) = X_{CO_2} \times S_{CH_4}$ ) est le suivant :

Ni/CeO<sub>2</sub> > Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni/MgO > Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni/SiO<sub>2</sub>

Ces résultats sont probablement dus à plusieurs facteurs. Les analyses par chimisorption d'hydrogène ont montré que la dispersion des particules de nickel est similaire sur les supports CeO<sub>2</sub> et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, lors de la réduction des catalyseurs fraîchement calcinés, nous avons observé que l'oxyde de nickel se réduit plus facilement dans le catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub> par rapport au catalyseur Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cela peut signifier que les espèces NiO interagissent différemment avec la cérine et l'oxyde d'yttrium et peut expliquer la meilleure conversion du CO<sub>2</sub> sur le catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub>. De même, les résultats DTP-CO<sub>2</sub> ont montré que le catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub> possède une quantité plus importante de sites basiques. Ainsi, il a été démontré que ces sites contribuent à l'activation de la molécule du CO<sub>2</sub> et favorisent ainsi la méthanation [122,146]. Le CO<sub>2</sub> gazeux réagit avec les groupements hydroxyles de surface du support pour former des espèces de carbonate de surface (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) qui sont ensuite hydrogénées en formiate (HCOO<sup>-</sup>) à l'interface métal-support. Ces derniers sont plus réactifs et sont successivement hydrogénés en méthane [44]. Cependant, une voie parallèle a été aussi proposée impliquant la formation de CO grâce aux propriétés rédox de la cérine qui conduisent à la création des lacunes d'oxygène favorisant l'activation du CO<sub>2</sub> ( $CeO_{2-\delta} + CO_2 \rightarrow CeO_2 + CO$ ), ce qui facilite ainsi la méthanation [43,44].

La plus faible performance catalytique en méthanation est obtenue en présence du catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub>. Il présente une dispersion de nickel inférieure aux catalyseurs Ni/CeO<sub>2</sub> et Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme le montrent les résultats de la chimisorption d'hydrogène (paragraphe III.1.1.5). Ceci suggère qu'il possède moins de sites actifs sur la surface. De plus, ce catalyseur possède la plus faible quantité de sites basiques analysés par DTP-CO<sub>2</sub> (paragraphe III.1.1.6). Plusieurs auteurs [49,147] ont attribué la faible activité du catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> à sa faible quantité de sites basiques vu que ces sites favorisent l'adsorption et l'activation du CO<sub>2</sub>. En effet, les molécules de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub> sont co-adsorbées sur la surface des particules de Ni dans le cas du catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> alors

que dans le cas des catalyseurs basiques, l' $H_2$  est dissocié sur la surface des particules de Ni et le  $CO_2$  est préférentiellement adsorbé sur le support [49,147].

Les analyses RTP ont montré que la phase NiO n'est pas totalement réduite dans le cas des catalyseurs Ni/MgO et Ni/ $Al_2O_3$ . Cependant, ces deux catalyseurs ont montré une performance catalytique supérieure au catalyseur Ni/ $SiO_2$ . Ceci peut être attribué à leur basicité plus élevée favorisant ainsi l'activation du  $CO_2$  [122].

La performance catalytique dépend donc de plusieurs facteurs, telles que la taille des particules métalliques, la dispersion, le degré de réduction, l'interaction métal-support et la basicité du catalyseur.

### **III.1.3. Conclusion**

Les catalyseurs Ni/supports sont synthétisés par la méthode d'imprégnation à sec. En se basant sur les caractérisations physico-chimiques des catalyseurs, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Les analyses ICP ont confirmé que le pourcentage massique du nickel est proche du pourcentage calculé (5%).
- Les analyses DRX ont permis la détection de l'oxyde de nickel dans le cas des catalyseurs Ni/ $CeO_2$  et Ni/ $SiO_2$ . L'oxyde de nickel est bien dispersé sur le support ou est incorporé dans la structure cristalline du support (formation d'une solution solide métal-support) dans le cas des catalyseurs Ni/ $Y_2O_3$ , Ni/MgO et Ni/ $Al_2O_3$ .
- L'analyse des surfaces spécifiques des différents supports a montré qu'ils possèdent des surfaces spécifiques différentes. Le pourcentage de perte de la surface spécifique après ajout de nickel peut être dû à un remplissage des pores par du NiO; ce phénomène est plus important pour les supports ayant une large surface spécifique.
- Les analyses RTP ont montré que la phase NiO est totalement réduite dans le cas des catalyseurs Ni/ $CeO_2$ , Ni/ $SiO_2$  et Ni/ $Y_2O_3$ . Les interactions du nickel avec les supports MgO et  $Al_2O_3$  sont très fortes et seulement une partie de NiO est réduite dans la gamme de température étudiée.
- La taille des particules de nickel est similaire sur les supports  $CeO_2$  et  $Y_2O_3$  et inférieure à celle sur le support  $SiO_2$

- L'analyse de la basicité par DTP-CO<sub>2</sub> a montré que le catalyseur Ni/MgO est le plus basique et que le catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> possède une très faible basicité. Les catalyseurs Ni/CeO<sub>2</sub> et Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent des sites basiques faibles alors que le catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente des sites basiques faibles et modérés.
- L'activité catalytique des différents supports et des catalyseurs Ni/supports a été étudiée dans la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub>. Les résultats montrent que les supports seuls présentent une activité négligeable. La meilleure activité est obtenue pour le catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub> qui présente une conversion du CO<sub>2</sub> de 55,1% et une sélectivité en CH<sub>4</sub> de 98,3% à 350°C. Cette activité est attribuée à la présence de Ni, des sites basiques faibles et des lacunes d'oxygène favorisant l'activation du CO<sub>2</sub> et facilitant ainsi la méthanation.

### III.2. Effet de la teneur en nickel

Dans cette partie, des catalyseurs Ni/CeO<sub>2</sub> avec différentes teneurs (5 à 20%) massiques en nickel préparés par la méthode d'imprégnation à sec, sont caractérisés par différentes techniques physico-chimiques. Leur performance catalytique est ensuite évaluée dans la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub>.

#### III.2.1. Caractérisations des catalyseurs

##### III.2.1.1. Diffraction des rayons X

La figure 32 montre les diffractogrammes des échantillons Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> après calcination à 500°C. Tous les échantillons présentent les raies caractéristiques de la structure fluorine de la cérine CeO<sub>2</sub> cristallisée dans le réseau cubique à faces centrées (JCPDS 34-0394). Les raies à 37,2°, 43,3°, 62,8° et 75,4° sont attribuées à l'oxyde de nickel (JCPDS 44-1159). L'intensité de ces raies augmente lorsque la teneur en nickel augmente. Le tableau 16 montre que la taille moyenne des particules de NiO, déduite grâce à la formule de Scherrer en considérant la raie la plus intense, augmente en fonction de la teneur en nickel. Cet effet a été constaté par plusieurs auteurs et a été expliqué par la formation des agglomérats de particules NiO [78,148].

*Tableau 16: Taille moyenne des cristallites de NiO des catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub>*

Catalyseur	Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ni(10%)/CeO <sub>2</sub>	Ni(20%)/CeO <sub>2</sub>
Taille moyenne des cristallites de NiO (nm)	-	24,9	28,5

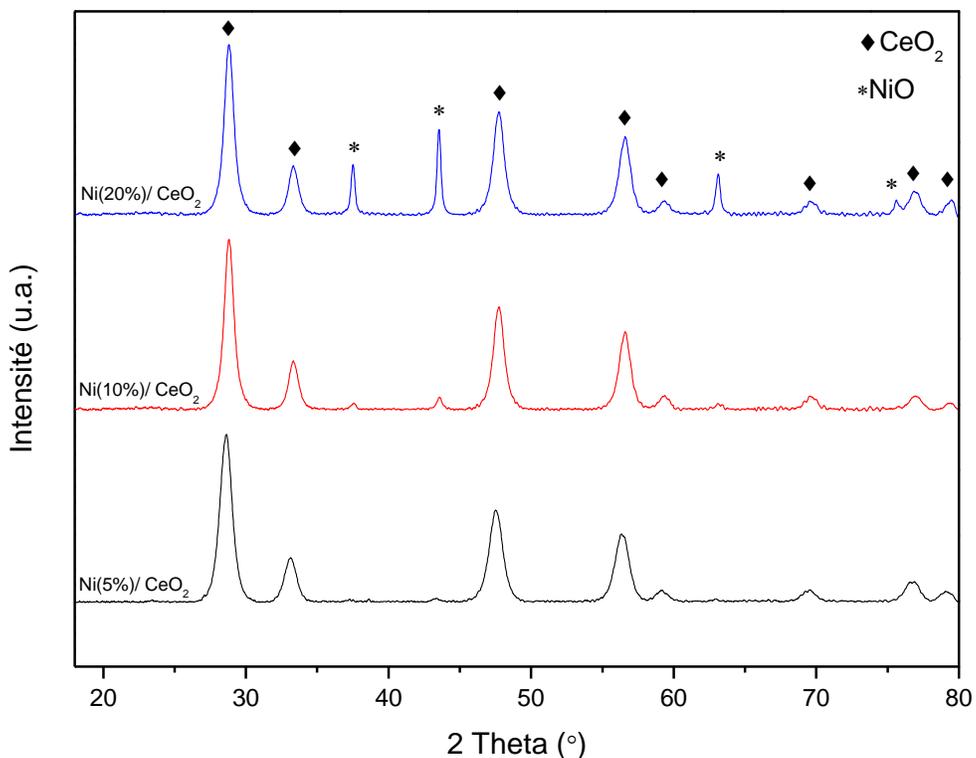


Figure 32: Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub>

### III.2.1.2. Surface spécifique par la technique BET

Le tableau 17 montre les valeurs de surface spécifique S<sub>sp</sub> obtenues pour les trois catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> (x = 5, 10 et 20%). Ces valeurs sont plus faibles avec l'augmentation de la teneur en nickel. En effet, une forte teneur en nickel est plus susceptible de bloquer les pores et conduit donc à une surface spécifique plus réduite [148,149,150].

Tableau 17: Surfaces spécifiques des catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub>

Catalyseur	Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ni(10%)/CeO <sub>2</sub>	Ni(20%)/CeO <sub>2</sub>
S <sub>sp</sub> (m <sup>2</sup> /g)	63	50	44

### III.2.1.3. Réduction en température programmée (RTP)

Les profils RTP des catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> sont présentés dans la figure 33.

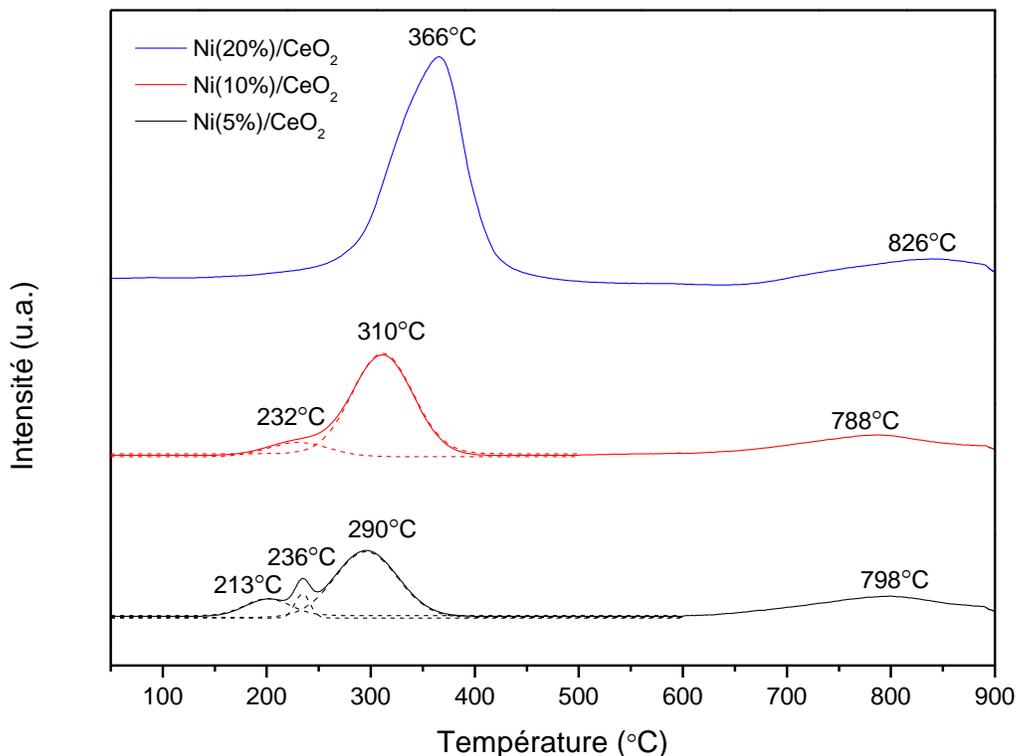


Figure 33: Profils RTP des catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub>

Un déplacement des pics de réduction de NiO vers des températures plus élevées est observé lorsque la teneur en nickel augmente. Ceci peut être attribué à la formation de particules de NiO de tailles de plus en plus grandes, qui conduisent à des contraintes de diffusion de H<sub>2</sub>, ce qui nécessite plus de temps et de température pour réduire les particules. Ceci est en bon accord avec la littérature [126,151,152,153].

Le tableau 18 présente les valeurs de consommations théoriques et expérimentales d'H<sub>2</sub> pour les catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub>. Les résultats mettent en évidence une surconsommation d'hydrogène relative à la réduction de NiO, quelle que soit la teneur en nickel. Ceci confirme l'hypothèse de la réduction de CeO<sub>2</sub> de surface en même temps que celle de l'oxyde de nickel et que le Ni facilite la réduction de la cérine de surface.

Tableau 18: Valeurs de consommations théoriques et expérimentales d'H<sub>2</sub> pour les catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub>

Catalyseur	Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ni(10%)/CeO <sub>2</sub>	Ni(20%)/CeO <sub>2</sub>
Température (°C)	130-420	150-450	200-495
Consommation théorique de H <sub>2</sub> (μmol/g)	693*	1703	3408
Consommation expérimentale de H <sub>2</sub> (μmol/g)	1182	2201	3939

\*calculée en considérant la teneur obtenue par ICP

#### III.2.1.4. Désorption en température programmée (DTP-CO<sub>2</sub>)

La figure 34 présente les profils DTP-CO<sub>2</sub> des catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub>. Le tableau 19 montre la quantité totale de molécules de CO<sub>2</sub> désorbées par ces différents catalyseurs.

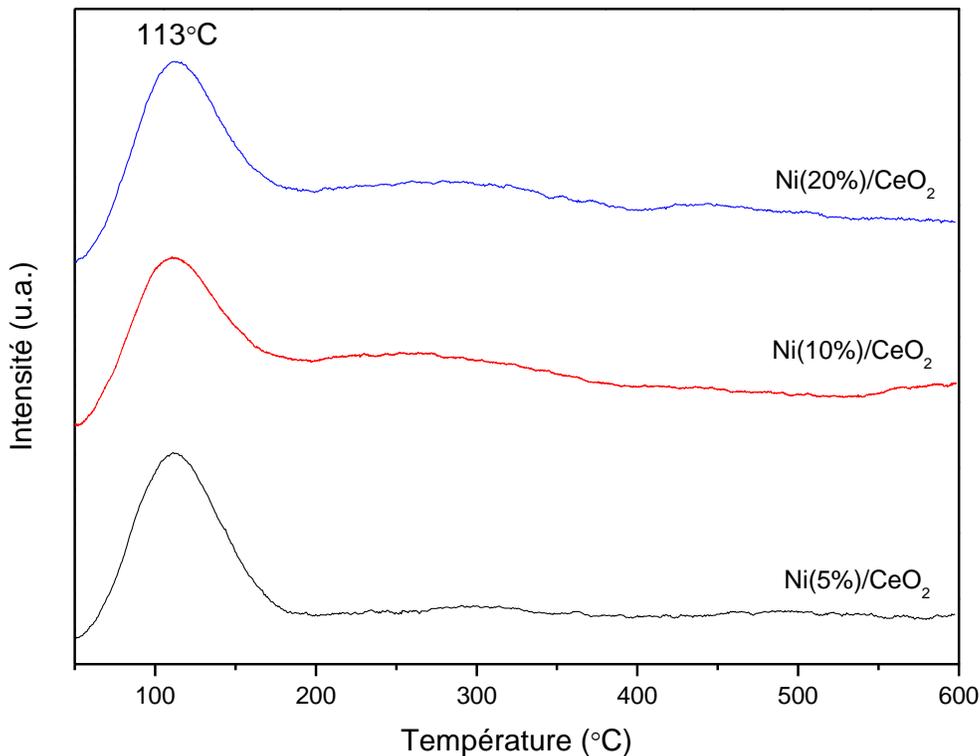


Figure 34: Profils DTP-CO<sub>2</sub> des catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub>

Nous remarquons que l'augmentation de la teneur en nickel ne modifie pas de manière significative la basicité du catalyseur. Tous les catalyseurs présentent un pic vers 113°C attribué aux sites basiques faibles.

*Tableau 19: Quantité totale du CO<sub>2</sub> désorbée lors des DTP-CO<sub>2</sub> par les catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub>*

Catalyseur	Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ni(10%)/CeO <sub>2</sub>	Ni(20%)/CeO <sub>2</sub>
Quantité totale du CO <sub>2</sub> désorbée (μmol/g)	186	163	191

### **III.2.2. Méthanation catalytique du CO<sub>2</sub>**

La figure 35 présente la variation de la conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température pour les catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub>.

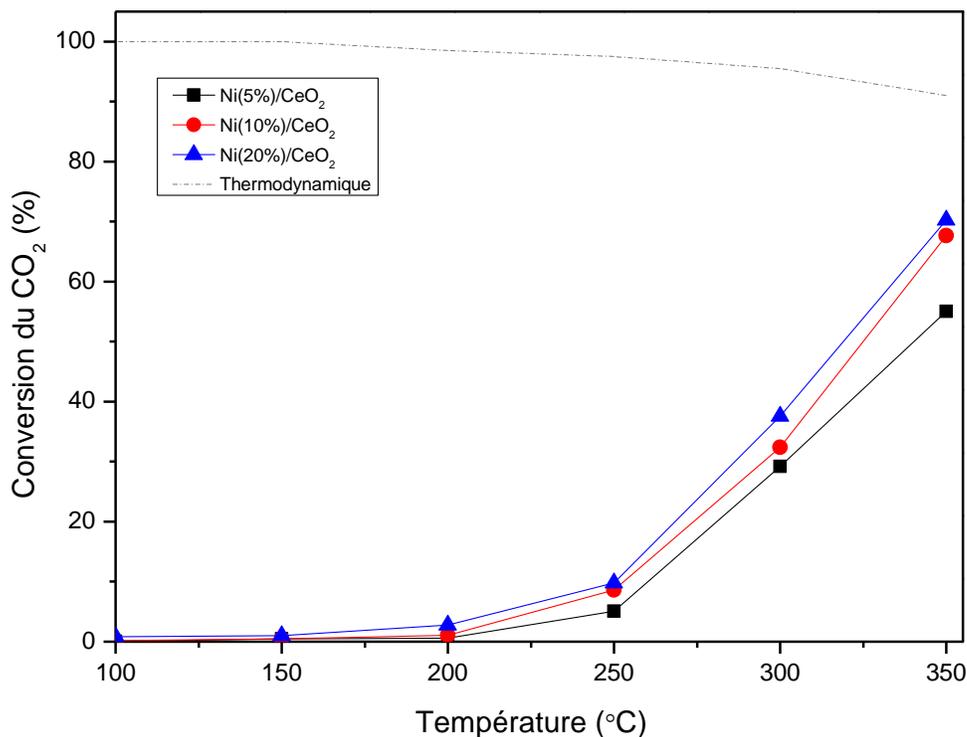


Figure 35: Variation de la conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température lors de la réaction de méthanation pour les catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> (P = 1 atm, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h<sup>-1</sup>)

Les trois catalyseurs sont faiblement actifs à des températures inférieures à 250°C. La conversion du CO<sub>2</sub> pour tous les catalyseurs augmente avec l'augmentation de la température. L'activité catalytique est améliorée avec l'augmentation de la teneur en nickel. Une différence d'activité est observée entre le catalyseur Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et ceux plus fortement chargés en nickel. À 350°C, le Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> ne convertit que 55,1% alors qu'en passant à 10 et 20% de Ni la conversion atteint 67,7% et 70,3% respectivement.

La sélectivité en méthane suit le même ordre que la conversion du CO<sub>2</sub> et augmente avec la teneur en nickel. Les trois catalyseurs sont très sélectifs pour la formation du méthane (> 98%) (tableau 20).

Tableau 20 : Sélectivité en CH<sub>4</sub> et CO pour les catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> à 350°C

Catalyseur	Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ni(10%)/CeO <sub>2</sub>	Ni(20%)/CeO <sub>2</sub>

Sélectivité en CH <sub>4</sub> (%)	98,3	98,7	99,0
Sélectivité en CO (%)	1,7	1,3	1,0

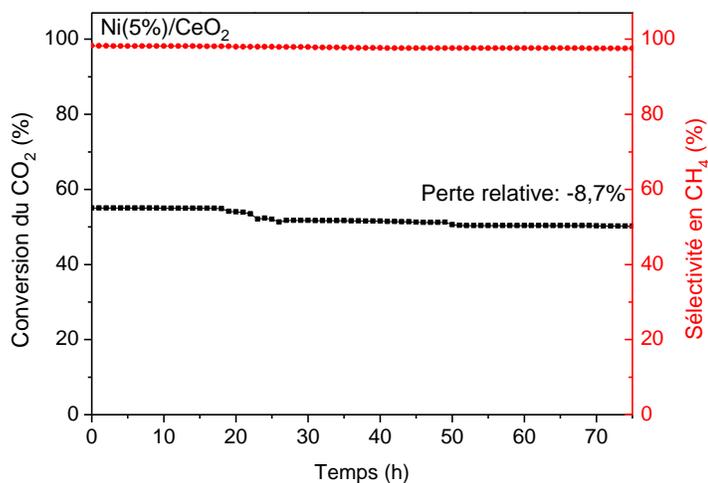
En effet, le nickel métallique est considéré comme étant la phase active dans la réaction de méthanation. Cette amélioration d'activité est donc liée à la quantité de sites actifs disponibles pour la réaction. Plusieurs auteurs ont obtenu un effet similaire de la teneur en métal lors de la réaction de méthanation sur des catalyseurs à base de nickel supportés sur différents supports [78,153,154].

### III.2.3. Test de stabilité

La stabilité des catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> (x = 5, 10 et 20%) est évaluée à 350°C pendant 75 h et les résultats sont présentés dans la figure 36 et dans le tableau 21. La perte relative de conversion est calculée comme suit :

$$\text{Perte relative de conversion de CO}_2 \text{ (\%)} = \frac{X_{t1} - X_{t2}}{X_{t1}} \times 100$$

où t1 et t2 sont des valeurs de temps sous flux (avec t2 = 75 h et t1 = 0) et X la conversion du CO<sub>2</sub> (en %).



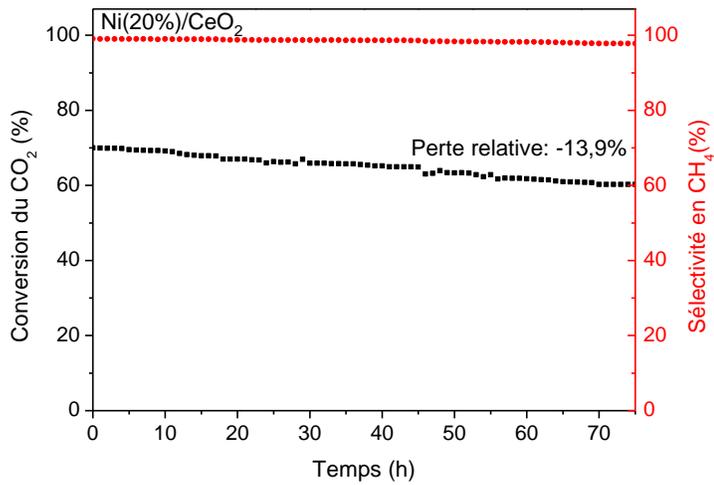
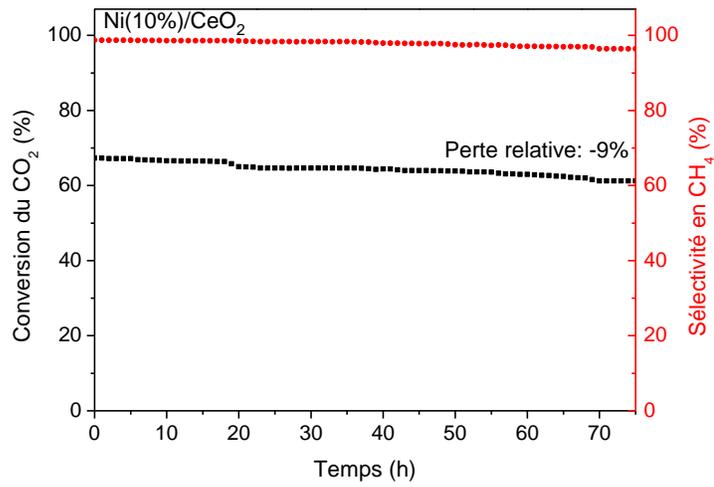


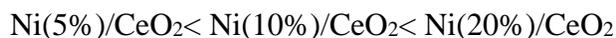
Figure 36 : Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction du temps à 350°C lors de la réaction de méthanation ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $H_2/CO_2 = 4$ ,  $VVH = 6000 \text{ h}^{-1}$ )

Tableau 21: Récapitulatif des résultats obtenus sur les catalyseurs  $Ni(x\%)/CeO_2$

Catalyseur	Temps (h)	XCO <sub>2</sub> (%)	Perte relative de conversion (%)	SCH <sub>4</sub> (%)
Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	0	55,1	8,7	98,3
	75	50,3		97,5
Ni(10%)/CeO <sub>2</sub>	0	67,3	9,0	98,7
	75	61,2		96,4
Ni(20%)/CeO <sub>2</sub>	0	70,0	13,9	99,0

	75	60,3		97,7
--	----	------	--	------

Les catalyseurs chargés avec 5, 10 et 20% en nickel présentent une conversion initiale du CO<sub>2</sub> de 55,1%, 67,3% et 70% respectivement en accord avec les valeurs obtenues précédemment. La perte relative de conversion après 75 h croît selon l'ordre suivant :



La sélectivité en méthane diminue légèrement pour tous les catalyseurs pendant cette période.

### III.2.4. Caractérisations des catalyseurs après test de stabilité

Les catalyseurs vieillis ont été caractérisés par oxydation en température programmée (OTP), par diffraction des rayons X et par analyses thermiques afin de trouver une explication à la tendance de désactivation.

#### III.2.4.1. Analyse par oxydation en température programmée (OTP)

L'oxydation en température programmée est réalisée sur les catalyseurs pour déterminer s'il y a eu formation de carbone.

Les profils OTP des différents catalyseurs sont présentés sur la figure 37. Tous les catalyseurs présentent une consommation d'oxygène comprise entre 150 et 350°C. Cette consommation est due à l'oxydation du nickel métallique en oxyde de nickel ( $\text{Ni}^0 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO}$ ). Seul le Ni(20%)/CeO<sub>2</sub> présente deux pics de consommation d'oxygène indiquant l'existence de différentes formes de Ni (dispersés ou agglomérés sur la surface de la cérine). La largeur et l'intensité des pics augmentent avec l'augmentation de la teneur en nickel. De plus, un déplacement des pics vers des températures plus faibles est observé quand la teneur en nickel diminue. Ceci pourrait être expliqué par la formation de petites particules métalliques qui sont plus facilement oxydées [155]. D'autre part, aucun pic associé à la combustion du carbone n'est détecté pour des températures supérieures à 500°C [156]. En effet, ceci dégage du CO<sub>2</sub> ( $\text{C}_{\text{adsorbé}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) qui conduit à dévier la ligne de base du TCD vers le bas [157]. Ceci permet de déduire que la désactivation progressive des catalyseurs n'est pas due au dépôt de carbone.

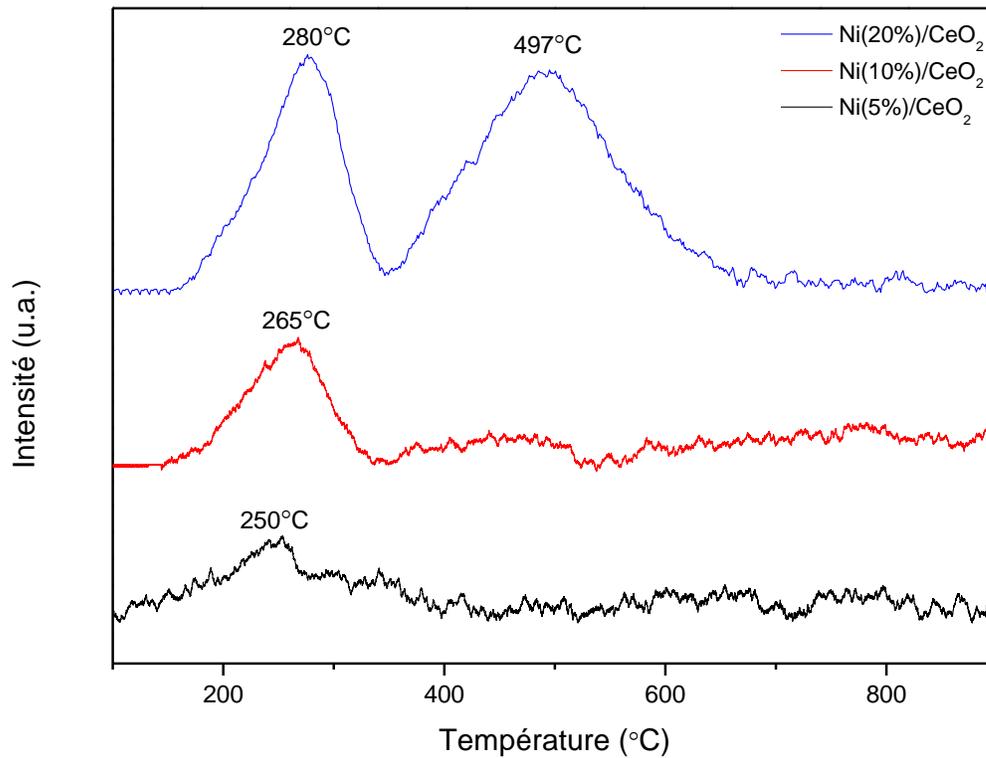


Figure 37: Profils OTP des catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> après test de stabilité

#### III.2.4.2. Analyse thermique des catalyseurs

Les analyses thermiques des échantillons après test de stabilité sont présentées sur la figure 38.

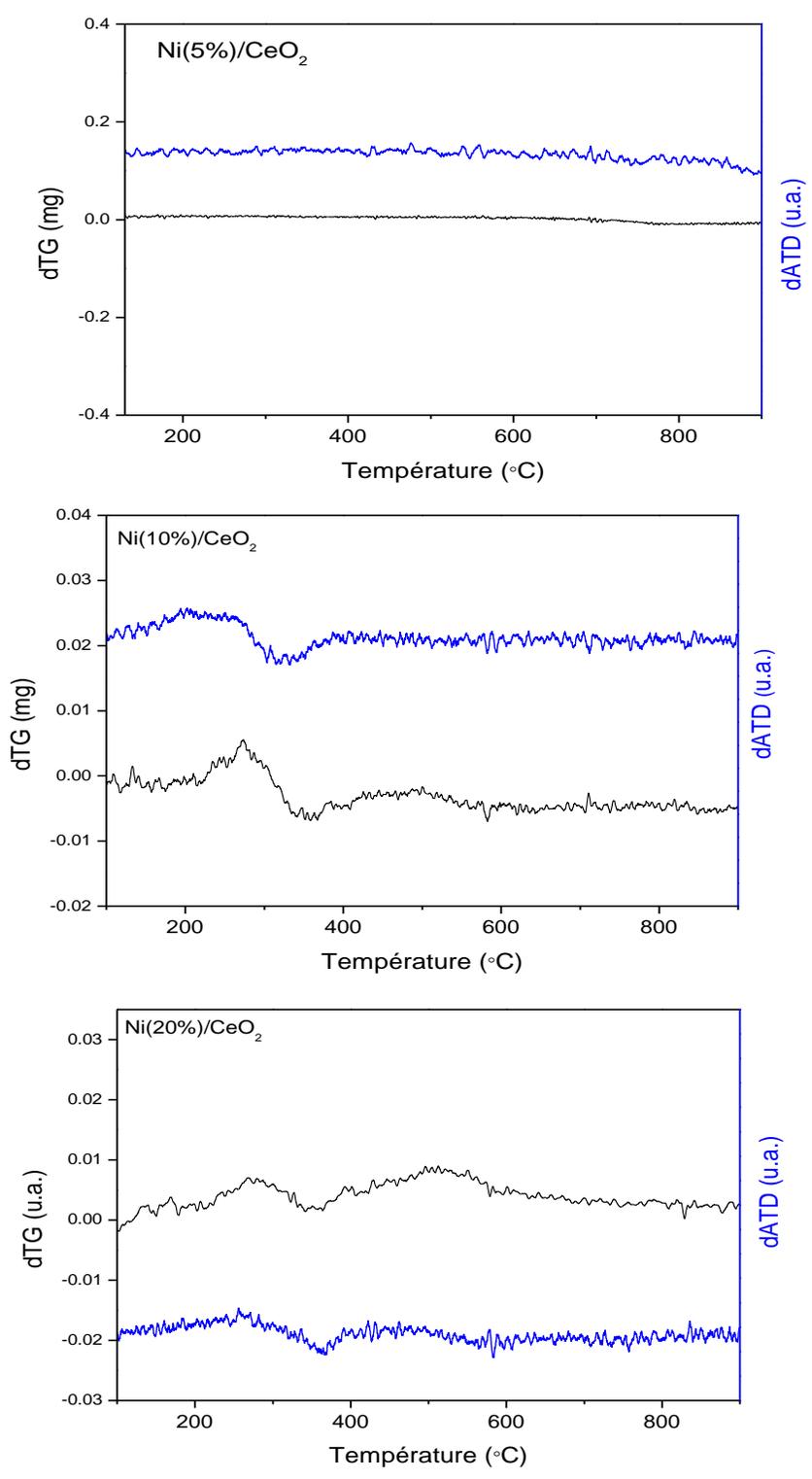


Figure 38 : Courbes de dérivées de la variation de masse et de signal ATD en fonction de la température pour les catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> après test de stabilité

Aucune perte de masse liée à l'oxydation du dépôt de carbone n'est observée pour aucun des catalyseurs étudiés. Cependant, un gain de masse est observé entre 200-350°C dans le cas des catalyseurs Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> et Ni(20%)/CeO<sub>2</sub>. Ce dernier présente aussi un autre gain entre 400-600°C. Ces gains sont dus à l'oxydation du Ni<sup>0</sup> [157]. D'autre part, des pics exothermiques sont observés sur les courbes ATD accompagnent ces gains de masse. Ces résultats sont en corrélation avec les résultats obtenus par analyse OTP.

### III.2.4.3. Analyse par diffraction des rayons X

La figure 39 montre les diffractogrammes des rayons X des catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> après test de stabilité.

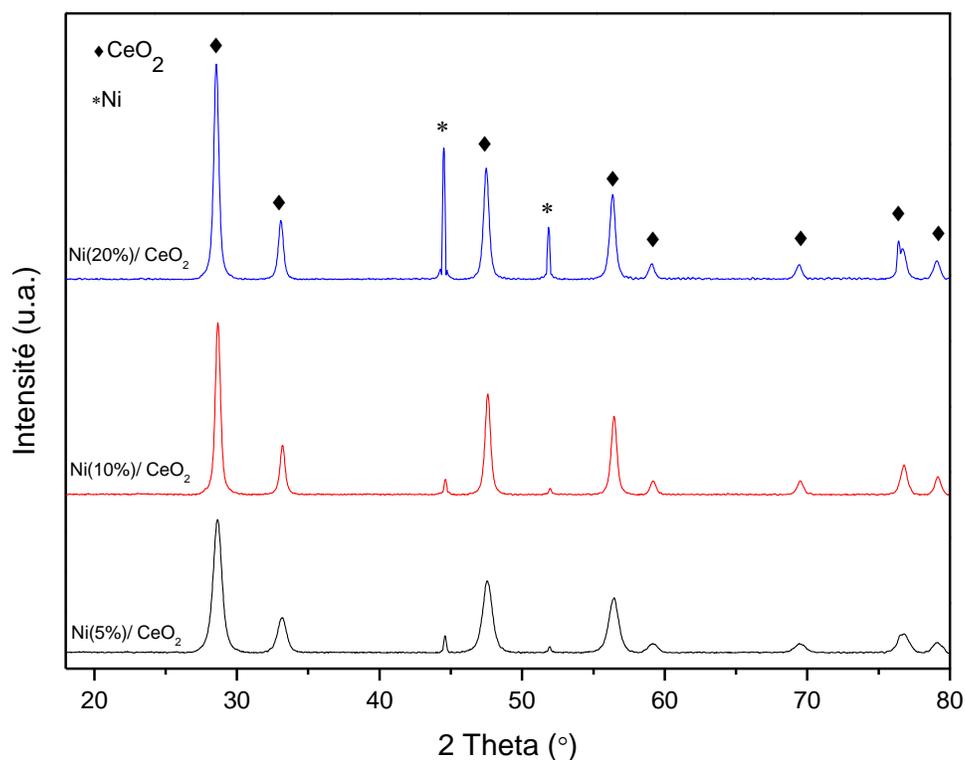


Figure 39: Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> après test de stabilité

Les diffractogrammes des trois catalyseurs présentent les raies caractéristiques de la structure fluorine de la cérine CeO<sub>2</sub> cristallisée dans le réseau cubique à faces centrées (JCPDS 34-0394). Les raies à 2θ = 44 et 51° correspondent au nickel métallique (fiche JCPDS n°65-0380). Aucun

pic attribué à la formation de dépôt de carbone n'est détecté. Ceci est en accord avec les résultats des analyses thermiques et OTP qui ont montré qu'aucun pic associé à la combustion du carbone n'est observé.

La taille moyenne des particules de nickel est calculée pour les catalyseurs après test de stabilité dans le but d'étudier le phénomène de frittage des particules métalliques. Les résultats sont présentés dans le tableau 22. Une augmentation de la taille des particules de nickel est observée pour tous les catalyseurs après test de stabilité. De plus, on détecte par DRX pour les catalyseurs après test, la phase métallique Ni<sup>0</sup>. C'est donc la taille des particules de nickel métallique qui est calculé, et non de l'oxyde de nickel (plus volumineuse par nature) [75,158]. L'effet réel de frittage est donc plus important qu'il soit montré dans le tableau 22. Plusieurs auteurs ont attribué la diminution de l'activité des catalyseurs après test de stabilité dans la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub> au phénomène du frittage des particules de nickel [94,156,159]. Cependant, le taux de frittage ((DNi<sup>0</sup>-DNiO)/DNiO) n'est pas proportionnel à la perte d'activité observée pour les divers catalyseurs. Le catalyseur Ni(20%)/CeO<sub>2</sub> présente la plus faible stabilité mais aussi le taux de frittage le plus bas (53%). Des investigations supplémentaires sont donc nécessaires afin d'identifier les paramètres influençant la désactivation de ces catalyseurs.

*Tableau 22: Taille des particules (D) de NiO et de Ni calculée pour les catalyseurs avant et après test de stabilité*

Catalyseur	Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ni(10%)/CeO <sub>2</sub>	Ni(20%)/CeO <sub>2</sub>
D NiO (nm) avant test	20,9	24,9	28,5
D Ni (nm) après test	41,1	39,9	43,8

### III.2.5. Conclusion

Les catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> sont synthétisés par la méthode imprégnation à sec. En se basant sur les caractérisations physico-chimiques des catalyseurs, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Les analyses DRX ont montré que la taille moyenne des particules de NiO augmente lorsque la teneur en nickel augmente

- Les analyses des surfaces spécifiques ont montré qu'une forte teneur en nickel est plus susceptible de bloquer les pores et conduit donc à une surface spécifique plus réduite
- Les analyses RTP ont montré un déplacement des pics de réduction de NiO vers des températures plus élevées lorsque la teneur en nickel augmente
- Les analyses par DTP-CO<sub>2</sub> ont montré que l'augmentation de la teneur en nickel ne modifie pas la basicité du catalyseur
- Les résultats catalytiques montrent que la réactivité s'améliore avec l'augmentation de la teneur en nickel. La meilleure performance est obtenue pour le catalyseur Ni(20%)/CeO<sub>2</sub> qui présente une conversion du CO<sub>2</sub> de 70% et une sélectivité en CH<sub>4</sub> de 99% à 350°C
- L'étude de stabilité à 350°C des trois catalyseurs testés Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>, Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> et Ni(20%)/CeO<sub>2</sub> a montré une désactivation après 75 h de test. La perte relative de conversion est la plus importante pour le catalyseur Ni(20%)/CeO<sub>2</sub> (13,9% après 75 h). D'après les caractérisations physico-chimiques des catalyseurs vieillis, les catalyseurs n'ont pas montré de formation de coke. La perte d'activité peut être corrélée à l'effet de frittage des particules métalliques.

### **III.3. Evaluation de l'effet de l'ajout de ruthénium sur les catalyseurs Ni/CeO<sub>2</sub>**

Il a été démontré dans la littérature que l'activité et la stabilité des catalyseurs à base de Ni peut être augmentée par l'ajout de faibles teneurs en métaux nobles [75]. Les métaux Rh et Ru sont actifs et sélectifs en méthanation. Nous avons choisi le ruthénium comme deuxième métal vu qu'il est moins cher que le rhodium. Dans la partie qui suit, l'influence de la teneur en Ru, de la teneur en Ni et de la méthode de préparation des catalyseurs Ru-Ni/CeO<sub>2</sub> sera étudiée.

#### **III.3.1. Influence de la teneur en ruthénium sur l'activité catalytique**

L'objectif de cette étude est d'optimiser la teneur en ruthénium dans le catalyseur bimétallique afin d'obtenir des conversions élevées. Trois teneurs en ruthénium imprégné sur le catalyseur Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> sont choisies : 0,1, 0,5 et 1% en masse.

##### **III.3.1.1. Caractérisations physicochimiques**

###### **III.3.1.1.1. Diffraction des rayons X**

Les diffractogrammes des rayons X des catalyseurs bimétalliques Ru(x%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> sont présentés sur la figure 40. Tous les catalyseurs ont montré des pics de diffraction qui correspondent à la phase cristallographique fluorine CeO<sub>2</sub> (JCPDS 34-0394). Les pics de faible intensité à 37,2 et 43,3° sont attribués à l'oxyde de nickel (JCPDS 44-1159). Aucun pic de diffraction attribué à la

phase RuO<sub>2</sub> n'est observé, puisque la teneur maximale de 1% en masse de Ru reste inférieure à la limite de détection de la technique DRX [160].

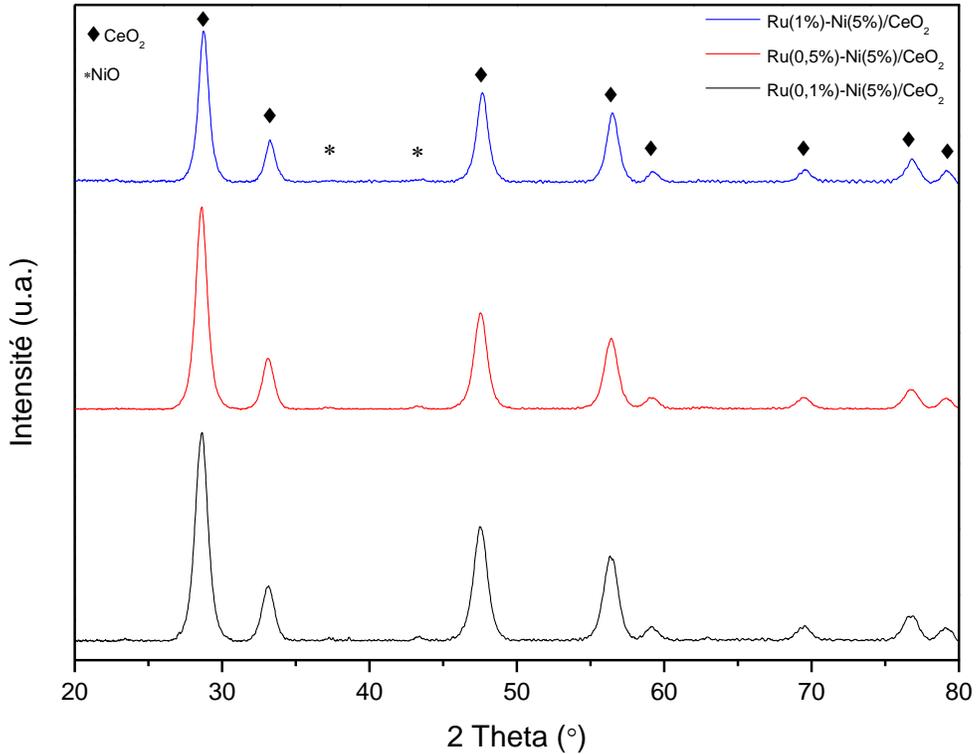


Figure 40: Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs bimétalliques Ru(x%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>

### III.3.1.1.2. Surface spécifique par la technique BET

Les valeurs des surfaces spécifiques (Ssp) des catalyseurs bimétalliques Ru(x%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> (avec x = 0,1, 0,5 et 1% ) calcinés à 500°C sont reportées dans le tableau 23 et sont comparées à la surface spécifique du catalyseur Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>.

Tableau 23: Surfaces spécifiques des catalyseurs bimétalliques Ru(x%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>

Catalyseur	Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ru(0,1%)- Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ru(0,5%)- Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ru(1%)- Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>
Ssp (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	63	60	57	58

Les surfaces spécifiques sont assez similaires, ainsi l'addition de Ru ne semble pas modifier ce paramètre. Ceci peut être dû à la teneur en ruthénium ( $\leq 1\%$ ) qui est relativement faible [161].

### III.3.1.1.3. Réduction en température programmée (RTP)

La figure 41 présente les profils RTP des catalyseurs Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(x%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>. Le tableau 24 montre les valeurs de consommations théoriques et expérimentales d'H<sub>2</sub> dues à la réduction du NiO et du RuO<sub>2</sub>.

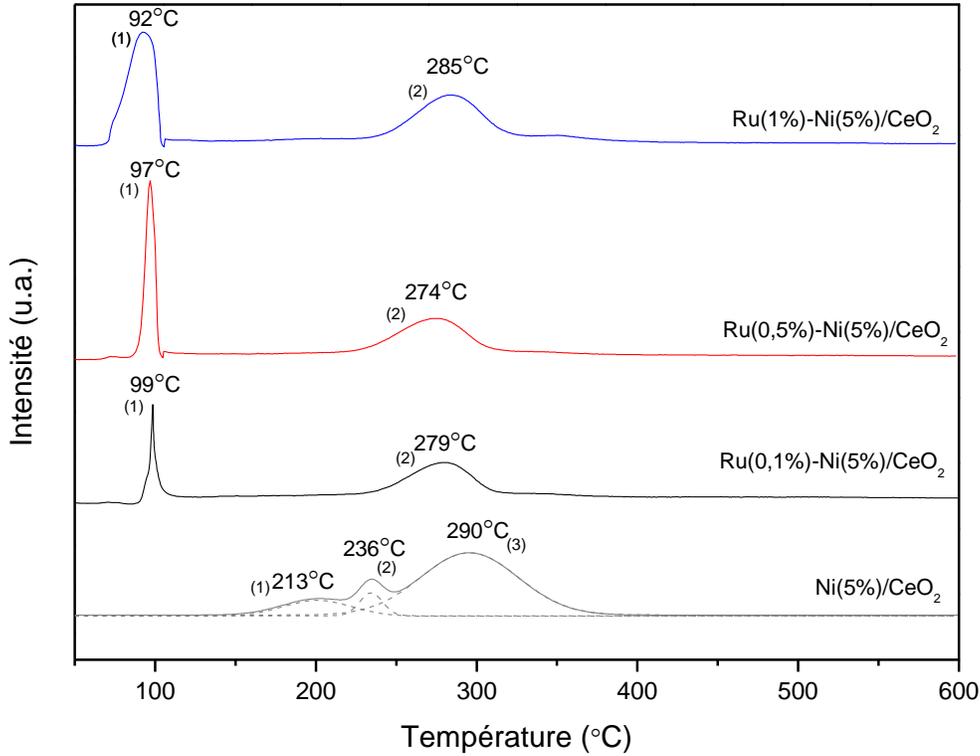


Figure 41: Profils RTP des catalyseurs bimétalliques Ru(x%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>

Tableau 24: Valeurs de consommations théoriques et expérimentales d'H<sub>2</sub> pour les catalyseurs Ru(x%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>

Catalyseur	Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ru(0,1%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ru(1%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>
Consommation théorique de H <sub>2</sub> (μmol/g)	NiO : 693*	RuO <sub>2</sub> : 20 NiO : 852	RuO <sub>2</sub> : 98 NiO : 852	RuO <sub>2</sub> : 198 NiO : 852
Consommation expérimentale de H <sub>2</sub> (μmol/g)	Pic 1 : 429 Pic 2 : 70 Pic 3 : 683	Pic 1 : 359 Pic 2 : 537	Pic 1 : 380 Pic 2 : 672	Pic 1 : 430 Pic 2 : 715

\*calculée en considérant la teneur obtenue par ICP

Les catalyseurs bimétalliques Ru(x%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> présentent le même profil général, avec deux pics distincts. Le premier pic, avec un maximum compris entre 92 et 99°C, correspond à la réduction de l'oxyde de ruthénium et de la cérine de surface, vu que la consommation d'H<sub>2</sub> de ce pic (pic 1, tableau 24) est supérieure à la consommation théorique d'H<sub>2</sub> correspondant à la réduction de RuO<sub>2</sub>, quelle que soit la teneur en ruthénium utilisée. La réduction de la cérine de surface est facilitée par la présence de ruthénium métallique. Ainsi, il a été démontré que lors de la calcination, des liaisons oxygénées (Ru-O-Ce) sont créées entre le ruthénium et le cérium de surface. Cet oxygène, est très labile, et se réduit à basses températures [125]. Le deuxième pic, avec un maximum compris entre 274 et 285°C, est attribué à la réduction de l'oxyde de nickel. Il est situé à une température plus basse que pour le catalyseur Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> (290°C). Ceci indique que le ruthénium facilite également la réduction de l'oxyde de nickel. Les molécules d'hydrogène sont probablement dissociées sur les particules métalliques de ruthénium déjà réduites, puis les espèces d'hydrogène migrent et réagissent facilement avec les espèces d'oxyde de nickel environnantes. En outre, la consommation expérimentale d'H<sub>2</sub> obtenue dans le cas du deuxième pic (pic 2, tableau 24) pour tous les catalyseurs est inférieure à celle exigée pour la réduction spécifique de NiO (852 μmol.g<sup>-1</sup>) ce qui suggère qu'une partie de ces oxydes a également été réduite avec les oxydes de ruthénium à basse température. Des résultats similaires ont été obtenus par Moraes et al. [162] sur un catalyseur Pt-Ni/CeO<sub>2</sub>. Ainsi, il est généralement admis que les petites particules de NiO peuvent être réduites plus facilement que les plus grosses, en raison d'une probabilité plus élevée de contact avec l'H<sub>2</sub> pendant la réduction [132,151,152]. Nous pouvons donc supposer que la taille des particules de NiO est plus petite dans le cas des catalyseurs bimétalliques et que l'ajout de ruthénium améliore la dispersion des particules de nickel [163]. Cet effet est surtout constaté dans le cas du catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> (température de réduction la plus faible).

#### **III.3.1.1.4. Désorption en température programmée (DTP-CO<sub>2</sub>)**

La figure 42 montre les profils DTP-CO<sub>2</sub> des catalyseurs Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(x%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>. Le tableau 25 présente la quantité totale de molécules du CO<sub>2</sub> désorbées par ces catalyseurs. Tous les catalyseurs présentent un profil similaire avec un pic vers 113°C attribué aux sites basiques faibles. L'ajout de ruthénium, quelle que soit la teneur utilisée (tableau 25), ne semble pas modifier de manière significative la basicité du catalyseur Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>.

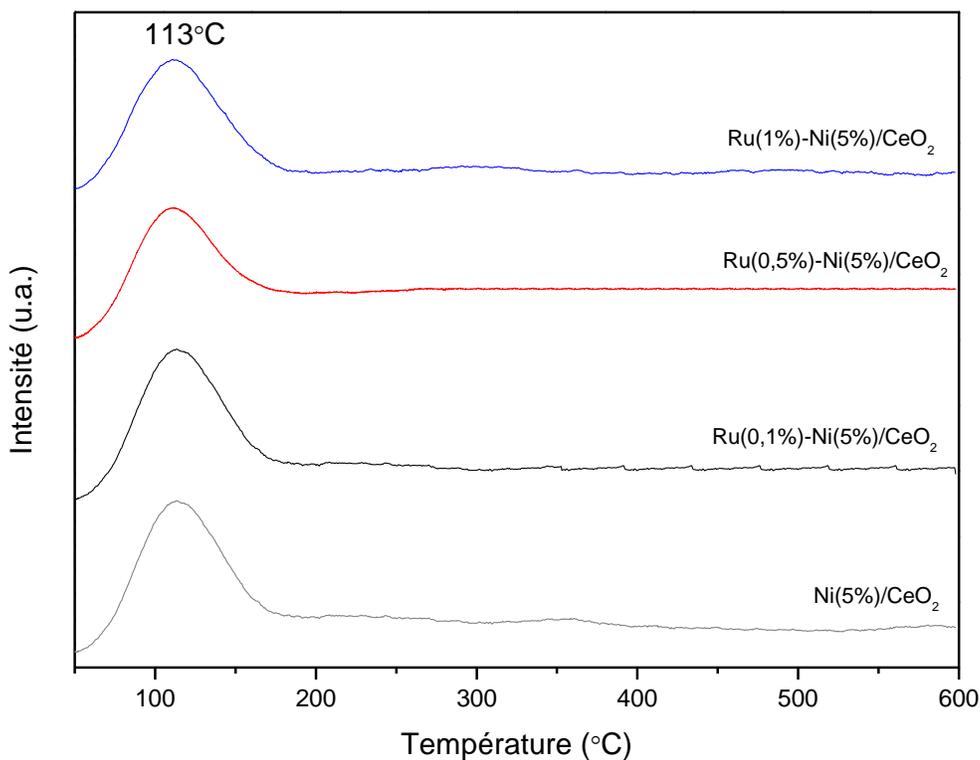


Figure 42: Profils DTP-CO<sub>2</sub> des catalyseurs bimétalliques Ru(x%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>

Tableau 25: Quantité totale du CO<sub>2</sub> désorbée lors des DTP-CO<sub>2</sub> par les catalyseurs bimétalliques Ru(x%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>

Catalyseur	Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ru(0,1%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ru(1%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>
Quantité totale du CO <sub>2</sub> désorbée (μmol/g)	176	182	189	178

### III.3.1.2. Méthanation catalytique du CO<sub>2</sub>

La figure 43 présente l'évolution de la conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température en présence du catalyseur monométallique Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et des catalyseurs bimétalliques Ru(x%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>. Le tableau 26 montre la sélectivité en CH<sub>4</sub> et en CO de ces différents catalyseurs à 350°C.

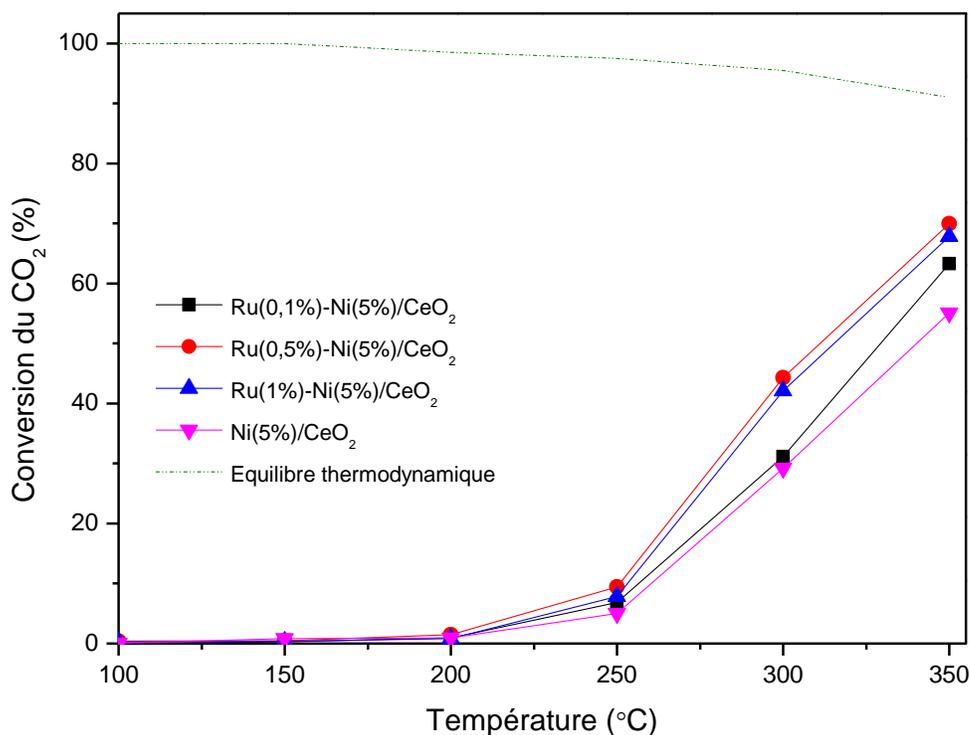


Figure 43: Evolution de la conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température de la réaction en présence des catalyseurs Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(x%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> (P = 1 atm, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h<sup>-1</sup>)

Tableau 26: Sélectivité en CH<sub>4</sub> et CO pour les catalyseurs Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(x%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> à 350°C

Catalyseur	Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ru(0,1%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ru(1%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>
Sélectivité en CH <sub>4</sub> (%)	98,3	98,5	99,7	98,9
Sélectivité en CO (%)	1,7	1,5	0,3	1,1

L'allure générale des courbes est similaire pour tous les catalyseurs, avec une conversion négligeable en dessous de 250°C et une augmentation de celle-ci avec la température. Il apparaît clairement que l'activité catalytique pour la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub> est améliorée suite à l'ajout de ruthénium, même en faibles quantités. Le catalyseur Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> ne convertit que

29,2% du dioxyde de carbone à 300°C alors que les catalyseurs bimétalliques Ru(0,1%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>, Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(1%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> convertissent 31,1%, 44,3% et 42,2% respectivement. À 350 °C, la conversion du CO<sub>2</sub> des catalyseurs bimétalliques atteint respectivement 63,2%, 70% et 67,8% alors que le catalyseur Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> convertit seulement 55,1%. Tous les catalyseurs montrent des sélectivités élevées en CH<sub>4</sub> (>98%) alors que celles en CO sont faibles. La meilleure performance catalytique correspond au catalyseur contenant une teneur massique en ruthénium de 0,5%.

L'amélioration de l'activité catalytique dans le cas des catalyseurs bimétalliques peut être corrélée à l'amélioration de la dispersion des particules de nickel. En effet, l'étude RTP a montré que la réduction de NiO est facilitée suite à l'ajout de ruthénium. Afin de confirmer cette hypothèse, des analyses par chimisorption d'hydrogène ont été effectuées sur le catalyseur bimétallique le plus performant Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et les catalyseurs monométalliques correspondants Ru(0,5%)/CeO<sub>2</sub> et Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>. Les résultats sont présentés dans le tableau 27. Dans le cas du catalyseur bimétallique, l'atome d'hydrogène peut être chimisorbé soit par un atome de Ru de surface soit par un atome de Ni de surface, ainsi ces deux atomes sont considérés comme métaux de surface ( $M_{sur}$ ). La dispersion métallique,  $M_{sur}/M_{bulk}$ , est estimée à partir du rapport  $H_{ad}/M_{bulk}$  en supposant une stoechiométrie de chimisorption  $H/M = 1$  pour tous les catalyseurs [164]. La quantité d'H<sub>2</sub> chimisorbée pour le catalyseur bimétallique Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> (8,4 μmol/g) est plus élevée que la somme des quantités d'H<sub>2</sub> adsorbées (3,745 μmol/g) obtenues pour les catalyseurs monométalliques individuels. La dispersion des particules métalliques est deux fois plus élevée dans le cas du catalyseur bimétallique. Un résultat similaire a également été rapporté par Crisafulli et al. [165] sur des catalyseurs Ru-Ni supportés sur de la silice. Par conséquent, le ruthénium a considérablement favorisé la dispersion du nickel sur le support.

Tableau 27: Accessibilités métalliques et tailles des particules des catalyseurs Ru(0,5%)/CeO<sub>2</sub>, Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>

Catalyseur	Ru(0,5%)/CeO <sub>2</sub>	Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>
Quantité de H <sub>2</sub> adsorbée (μmol/g)	0,015	3,73	8,4
Dispersion métallique (%)	0,3	4,0	9,7
Taille des particules de Ni estimée par chimisorption d'H <sub>2</sub> (nm)	-	20,9	8,6
Taille des particules de Ni estimée par MET (nm)	-	8,3	3,8

Des analyses MET ont été également effectuées sur ces catalyseurs afin de vérifier la dispersion et de déterminer la taille moyenne des particules métalliques. Des exemples de cliché MET et des histogrammes de distribution en taille des particules des trois catalyseurs Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>, Ru(0,5%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> sont présentés sur la figure 44.

Les histogrammes montrent que la répartition des particules métalliques est hétérogène. De plus, la taille moyenne des particules de Ni estimée à partir des histogrammes (8,3 et 3,8 nm pour Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> respectivement) est inférieure à celle déduite de la chimisorption d'hydrogène (20,9 et 8,6 nm pour Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> respectivement). Cette différence peut s'expliquer par la présence de quelques particules de nickel de taille beaucoup plus importante qui ne seraient pas observées par MET. En effet, l'insuffisance de contraste, dû au support CeO<sub>2</sub>, a rendu l'observation des particules métalliques difficiles.

Les analyses de RTP, chimisorption d'hydrogène et MET montrent que les catalyseurs bimétalliques possèdent une meilleure dispersion de nickel métallique « sites actifs » sur la surface par rapport au catalyseur Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>. Ces derniers peuvent favoriser l'adsorption dissociative du CO<sub>2</sub> alors que les sites actifs de ruthénium peuvent favoriser l'effet de « spillover » d'hydrogène fournissant ainsi les espèces H nécessaires pour la réaction de méthanation [75,76,132,166].

Vu que le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> était le plus performant, une teneur massique de 0,5% en Ru sera utilisée dans la suite de ce travail.

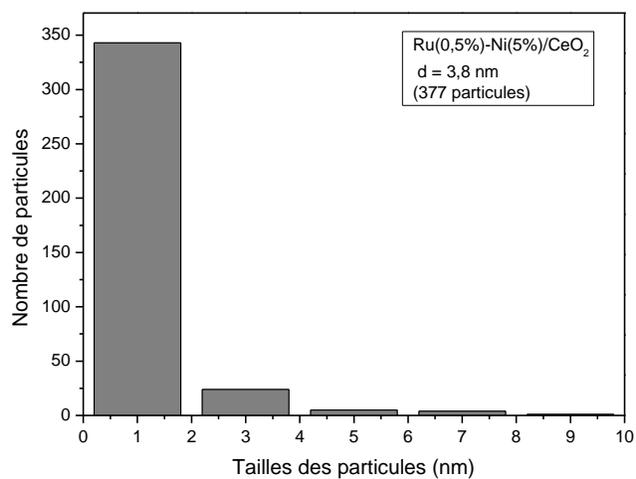
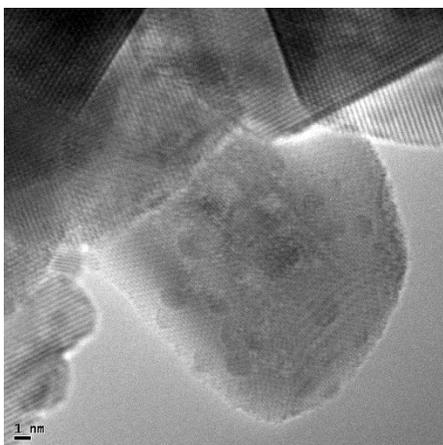
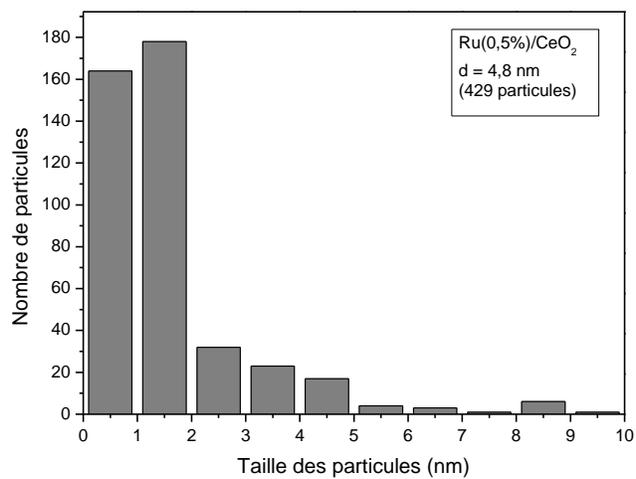
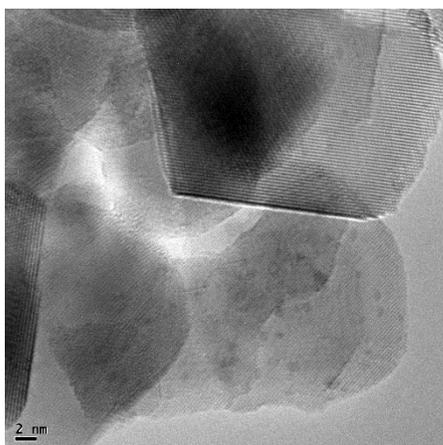
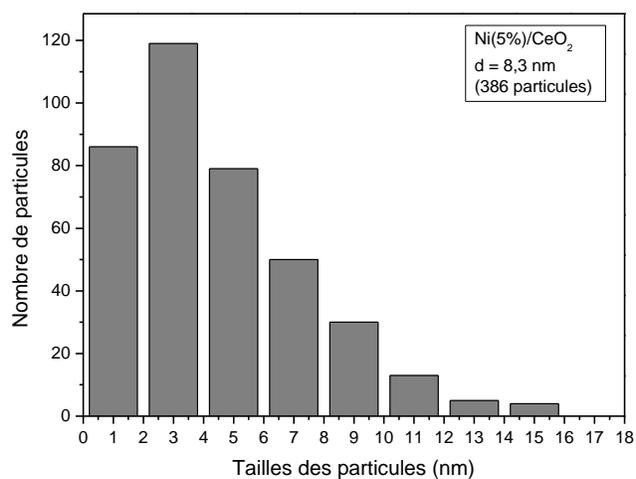


Figure 44: Clichés MET et répartition en tailles de particules de Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>, Ru(0,5%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>

### III.3.2. Influence de l'ajout de 0,5% de ruthénium sur Ni(10%)/CeO<sub>2</sub>

L'objectif de cette partie est d'étudier l'effet de l'ajout de 0,5% de Ru sur une teneur plus élevée en nickel (Ni(10%)/CeO<sub>2</sub>). Le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> sera caractérisé et sa performance catalytique sera ainsi évaluée et comparée à celle du Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>.

#### III.3.2.1. Caractérisations physicochimiques

##### III.3.2.1.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X des catalyseurs Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> sont présentés sur la figure 45.

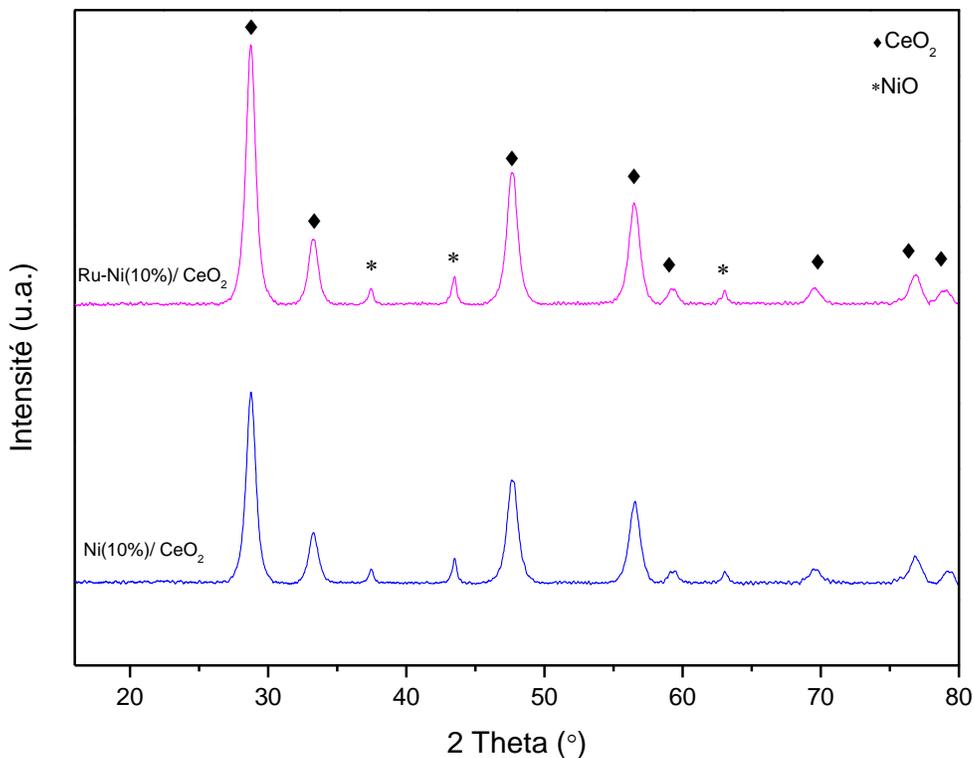


Figure 45: Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> calcinés à 500°C

Les deux catalyseurs ont montré des pics de diffraction qui correspondent à la phase cristallographique fluorine CeO<sub>2</sub> (JCPDS 34-0394) et à la phase NiO (JCPDS 44-1159). Pour les mêmes raisons citées précédemment, aucun pic de diffraction attribué à la phase RuO<sub>2</sub> n'est observé dans le cas du catalyseur Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub>. La taille moyenne des cristallites de NiO est calculée par l'équation de Debye-Scherrer et les résultats sont présentés dans le tableau

28. Une légère diminution de la taille de NiO est observée lorsque le catalyseur est dopé par du ruthénium.

*Tableau 28: Taille moyenne de cristallites de NiO calculée pour les catalyseurs Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub>*

Catalyseur	Ni(10%)/CeO <sub>2</sub>	Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO <sub>2</sub>
Taille moyenne de cristallites de NiO (nm)	23,9	21,1

### **III.3.2.1.2. Surface spécifique par la technique BET**

La surface spécifique (S<sub>sp</sub>) du catalyseur Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> (45 m<sup>2</sup>/g) est proche de celle du Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> (51 m<sup>2</sup>/g). Ainsi, l'ajout de ruthénium ne semble pas modifier ce paramètre.

### **III.3.2.1.3. Réduction en température programmée (RTP)**

La figure 46 présente les profils RTP des catalyseurs monométalliques Ru(0,5%)/CeO<sub>2</sub>, Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> et bimétalliques Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub>. Le tableau 29 montre les valeurs de consommations théoriques et expérimentales d'hydrogène dues à la réduction du NiO et du RuO<sub>2</sub>. Le catalyseur Ru(0,5%)/CeO<sub>2</sub> présente un pic de réduction vers 76°C correspondant à la réduction de l'oxyde de ruthénium [98]. Cependant, la consommation d'hydrogène de ce pic (314 μmol/g) (tableau 29) est supérieure à la consommation théorique d'hydrogène correspondant à la réduction de l'espèce RuO<sub>2</sub> (78 μmol/g). Ceci indique que ce pic de réduction correspond non seulement à la réduction de RuO<sub>2</sub> mais aussi à la réduction de la cérine de surface, facilitée par la présence de ruthénium métallique [125]. Le catalyseur bimétallique Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> présente deux pics distincts. Le premier pic, avec un maximum observé vers 94°C correspond à la réduction de l'oxyde de ruthénium et de la cérine de surface, vu que la consommation d'H<sub>2</sub> de ce pic (375 μmol/g) (pic 1, tableau 29) est supérieure à la consommation théorique d'H<sub>2</sub> correspondant à la réduction de RuO<sub>2</sub> (78 μmol/g). Le deuxième pic (observé à 303°C) est attribué à la réduction de l'oxyde de nickel. Il est situé à une température plus basse que pour le catalyseur Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> (310°C). Ceci indique que le ruthénium facilite la réduction de l'oxyde de nickel. En outre, la consommation expérimentale d'H<sub>2</sub> obtenue dans le cas du deuxième pic (1549 μmol/g) est inférieure à celle exigée pour la réduction spécifique de NiO (1703 μmol.g<sup>-1</sup>), ce qui suggère qu'une partie de ces oxydes a également été réduite avec les oxydes de ruthénium à basse température. L'ajout de Ru a donc amélioré la dispersion des particules de nickel.

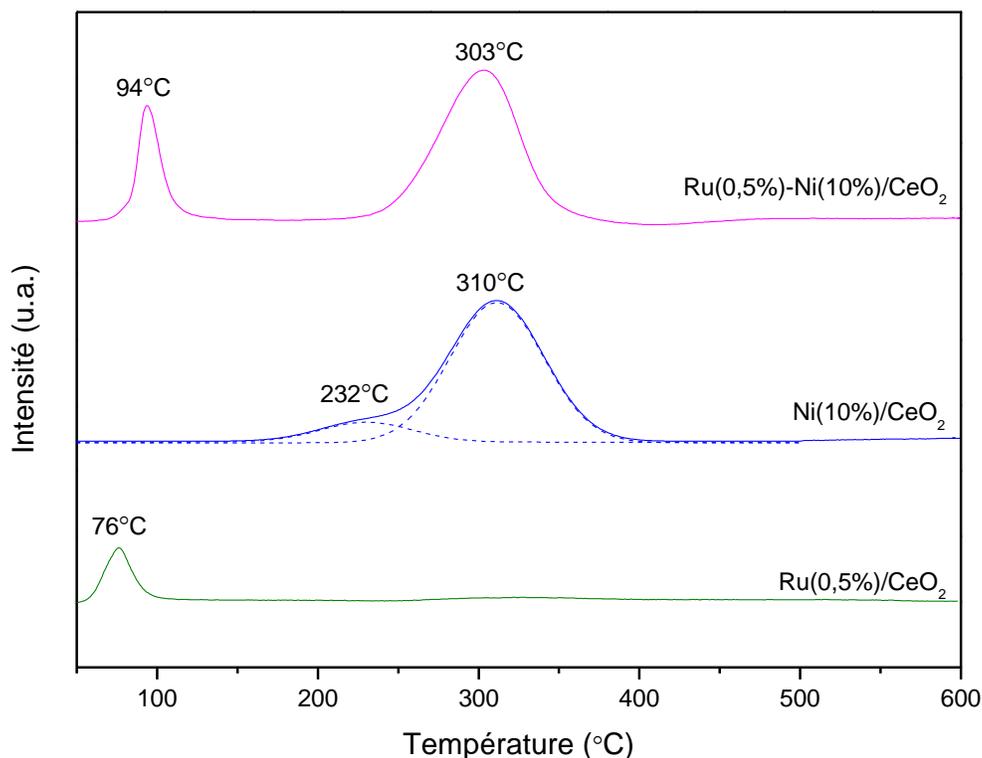


Figure 46: Profils RTP des catalyseurs Ru(0,5%)/CeO<sub>2</sub>, Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub>

Tableau 29: Valeurs de consommations théoriques et expérimentales d'H<sub>2</sub> pour les catalyseurs Ru(0,5%)/CeO<sub>2</sub>, Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub>

Catalyseur	Ru(0,5%)/CeO <sub>2</sub>	Ni(10%)/CeO <sub>2</sub>	Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO <sub>2</sub>
Consommation théorique de H <sub>2</sub> (μmol/g)	RuO <sub>2</sub> : 78	NiO : 1703	RuO <sub>2</sub> : 78 NiO : 1703
Consommation expérimentale de H <sub>2</sub> (μmol/g)	314	2201	Pic 1 : 375 Pic 2 : 1549

### III.3.2.2. Méthanation catalytique du CO<sub>2</sub>

La figure 47 montre la variation de la conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température pour les catalyseurs Ru(0,5%)/CeO<sub>2</sub>, Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> avec x = 5 et 10%. Le tableau 30 montre la sélectivité en CH<sub>4</sub> et en CO de ces différents catalyseurs à 350°C.

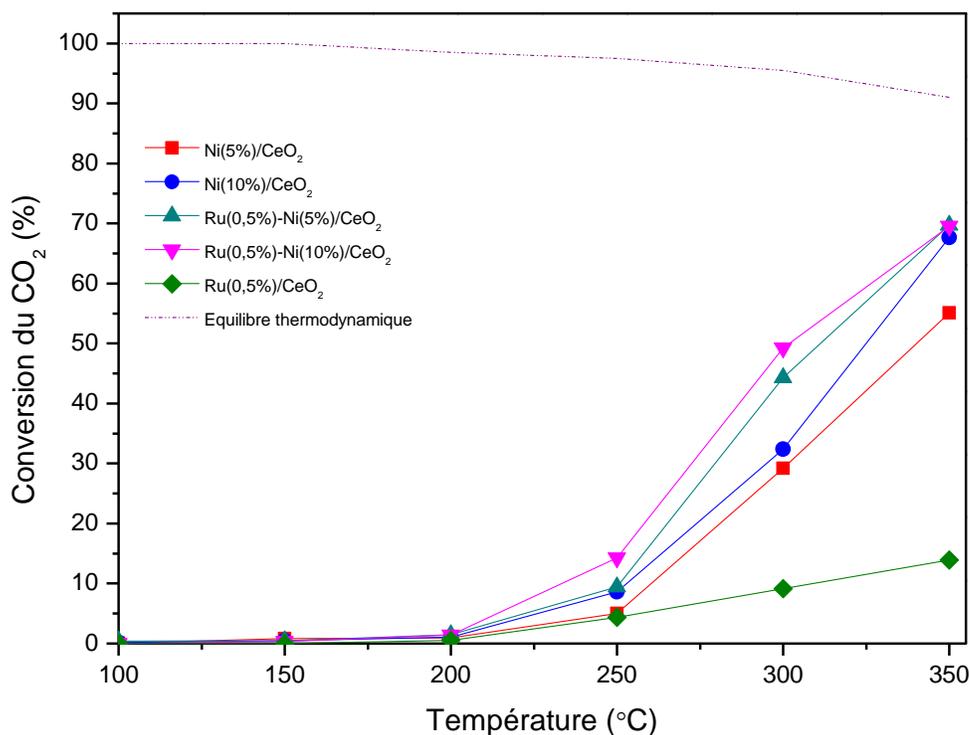


Figure 47: Evolution de la conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température de la réaction en présence des catalyseurs Ru(0,5%)/CeO<sub>2</sub>, Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> (P = 1 atm, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h<sup>-1</sup>)

Tableau 30: Sélectivité en CH<sub>4</sub> et CO pour les catalyseurs Ru(0,5%)/CeO<sub>2</sub>, Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> à 350°C

Catalyseur	Ru(0,5%)/CeO <sub>2</sub>	Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	Ni(10%)/CeO <sub>2</sub>	Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO <sub>2</sub>
Sélectivité en CH <sub>4</sub> (%)	37,0	98,3	99,2	98,7	99,0
Sélectivité en CO (%)	63,0	1,7	0,8	1,3	1,0

La conversion du CO<sub>2</sub> augmente avec la température pour tous les catalyseurs. Le catalyseur Ru(0,5%)/CeO<sub>2</sub> présente l'activité catalytique la plus faible (14% à 350°C). Ceci est probablement dû à la faible teneur en Ru. Le dopage du Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et du Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> par du ruthénium conduit à une amélioration de l'activité catalytique qui passe à 300°C de 29% à 44% pour

Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et de 32% à 49% pour Ni(10%)/CeO<sub>2</sub>. Cependant, à 350°C, l'amélioration de l'activité catalytique est moins prononcée pour le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> (69,6%) qui présente une conversion du CO<sub>2</sub> proche de celle obtenue dans le cas des catalyseurs Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> (67,3%) et Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> (70%). Les catalyseurs bimétalliques sont très sélectifs pour la formation du méthane (≥99%) (tableau 30).

L'amélioration issue de l'ajout de ruthénium peut être attribuée à sa capacité de disperser les particules de nickel sur la surface du support comme il a été observé par RTP.

### III.3.3. Test de stabilité

La stabilité des catalyseurs bimétalliques Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> est comparée à celle des catalyseurs monométalliques Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> (x = 5 et 10%) pendant 75 heures à 350 °C. La figure 48 et le tableau 31 montrent les résultats obtenus.

*Tableau 31: Récapitulatif des résultats obtenus sur les catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO<sub>2</sub>*

Catalyseur	Temps (h)	XCO <sub>2</sub> (%)	Perte relative de conversion (%)	SCH <sub>4</sub> (%)
Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	0	55,1	8,7	98,3
	75	50,3		97,5
Ni(10%)/CeO <sub>2</sub>	0	67,3	9,0	98,7
	75	61,2		96,4
Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub>	0	69,9	0,1	99,2
	75	69,8		99,1
Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO <sub>2</sub>	0	70,0	7,1	98,9
	75	65,0		97,6

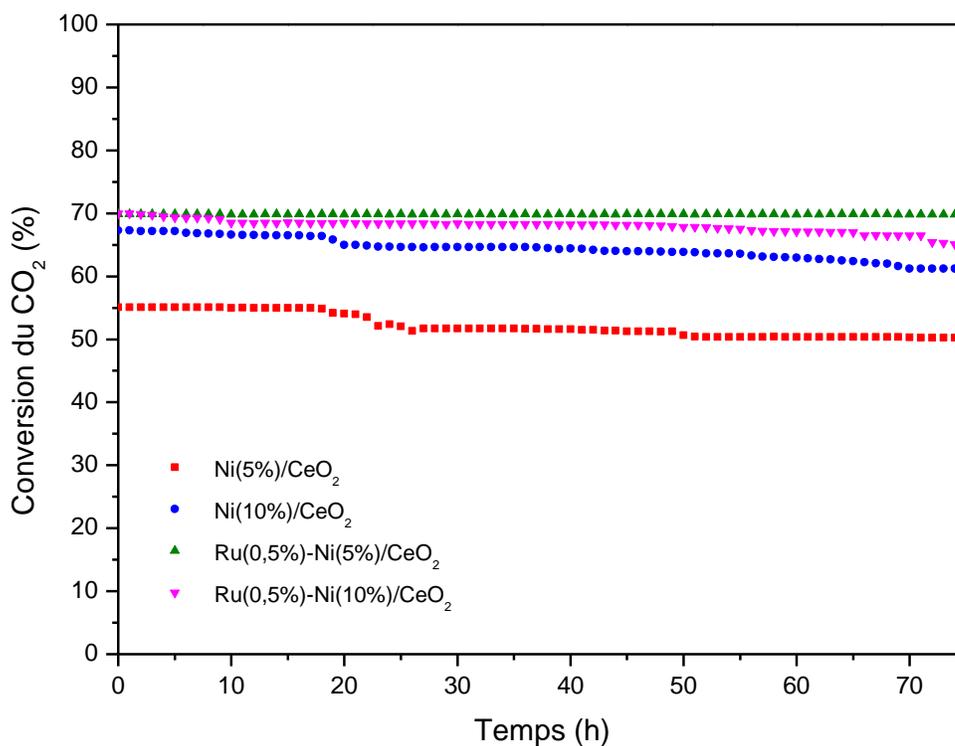


Figure 48: Evolution du taux de conversion du CO<sub>2</sub> en fonction du temps à 350°C en présence des catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> (P = 1 atm, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h<sup>-1</sup>)

L'addition de Ru aux catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> a permis d'améliorer la stabilité des catalyseurs. En effet, le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> montre une conversion du dioxyde de carbone de 70% ainsi qu'une sélectivité en méthane presque constante. La stabilité est maintenue durant 75 heures de test catalytique sans désactivation. Alors que le catalyseur Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> présente une perte relative de conversion de 8,7%.

Pour le Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub>, la conversion du CO<sub>2</sub> baisse après 75 h de test et affiche une valeur de 65% représentant une perte relative de 7,1%. Cependant, cette perte est plus faible que celle obtenue dans le cas du catalyseur Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> (9%).

Le dopage des catalyseurs Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> par du ruthénium a donc permis d'atteindre les objectifs fixés (augmentation de l'activité et de la stabilité).

Ocampo et al. [75] ont étudié la performance des catalyseurs Ru-Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> dans la réaction de méthanation du dioxyde de carbone. En comparaison avec les systèmes monométalliques, les bi-métalliques ont montré une meilleure conversion du CO<sub>2</sub> et une meilleure stabilité catalytique. En effet, le ruthénium est connu pour limiter l'effet de frittage. L'effet de synergie entre les deux métaux Ru et Ni a permis d'améliorer la dispersion des particules de nickel et de limiter ainsi le frittage. Des résultats similaires ont été obtenus par Liu et al. [132] sur un catalyseur Ru-Ni/SiO<sub>2</sub> dans la réaction de méthanation du CO.

### III.3.4. Caractérisations des catalyseurs bimétalliques après test de stabilité

Les catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> sont caractérisés par OTP, ATG/ATD et DRX et afin d'étudier leurs modifications physico-chimiques après le test de stabilité.

#### III.3.4.1. Analyse par oxydation en température programmée (OTP)

Les profils OTP des catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> après le test de stabilité sont présentés sur la figure 49.

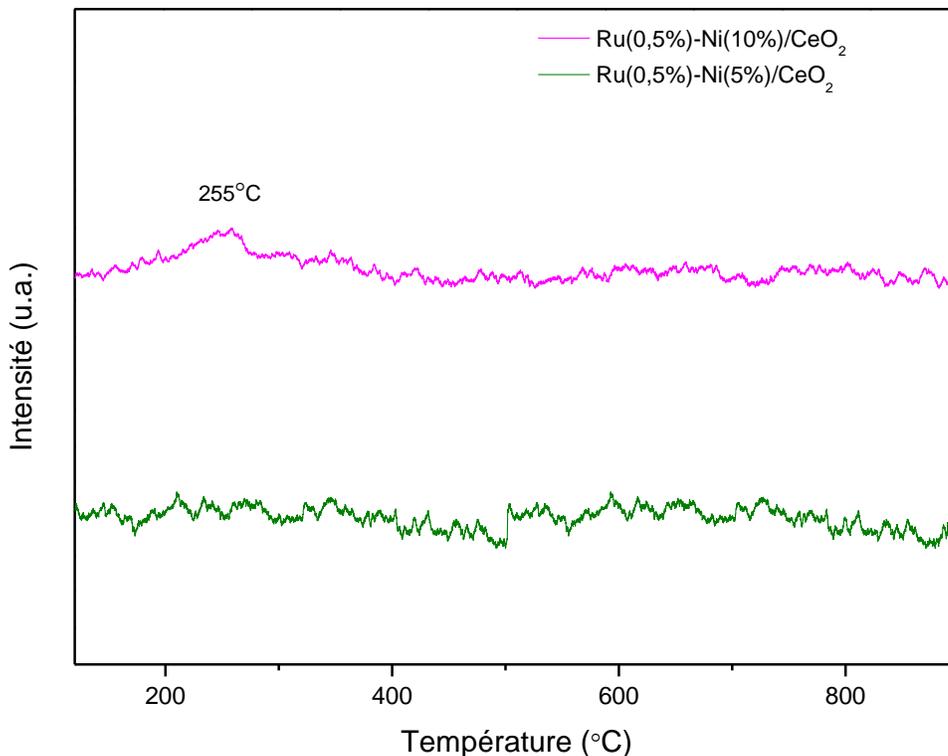


Figure 49: Profils OTP des catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> après test de stabilité

Nous pouvons noter l'absence de consommation d'oxygène associée à une combustion du carbone. Ce résultat indique qu'aucune formation de coke n'est détectée après le test de stabilité dans le cas des catalyseurs bimétalliques Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub>. Une faible consommation d'oxygène est observée dans le cas du catalyseur Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> vers 255°C. Ceci est dû à l'absorption d'oxygène par les espèces de nickel métallique.

### III.3.4.2. Analyse thermique des catalyseurs

Après les tests de stabilité, les catalyseurs bimétalliques Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> ont été étudiés par analyse thermique différentielle et gravimétrie (Figure 50).

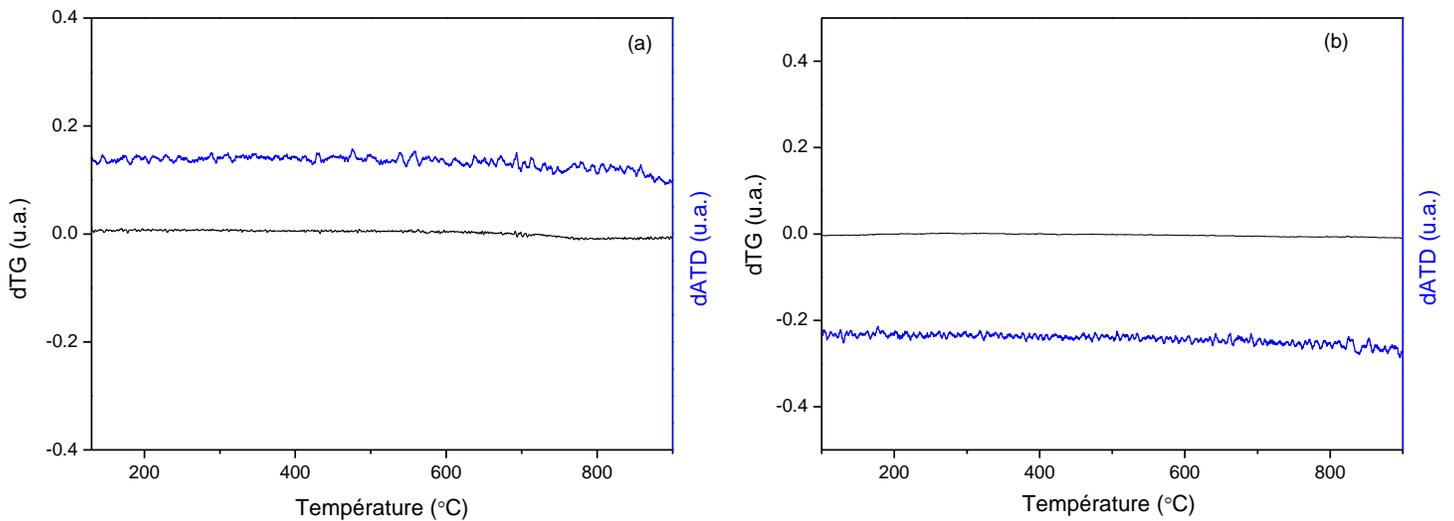


Figure 50: Courbes de dérivées de la variation de masse et de signal ATD en fonction de la température pour les catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> (a) et Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> (b) après test de stabilité

Aucune perte de masse liée à l'oxydation du dépôt de carbone n'est observée pour aucun des catalyseurs testés.

### III.3.4.3. Analyse par diffraction des rayons X

La figure 51 montre les diffractogrammes de rayons X des catalyseurs bimétalliques Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> après le test de stabilité. Les diffractogrammes sont similaires avec des raies caractéristiques de la phase cristallographique fluorine CeO<sub>2</sub> (JCPDS 34-0394) et du Ni métallique (fiche JCPDS n°65-0380). Aucune raie correspondante au dépôt de carbone n'est détectée pour les catalyseurs étudiés. Les résultats obtenus confirment ceux que nous avons trouvés par les analyses OTP et ATG/ATD.

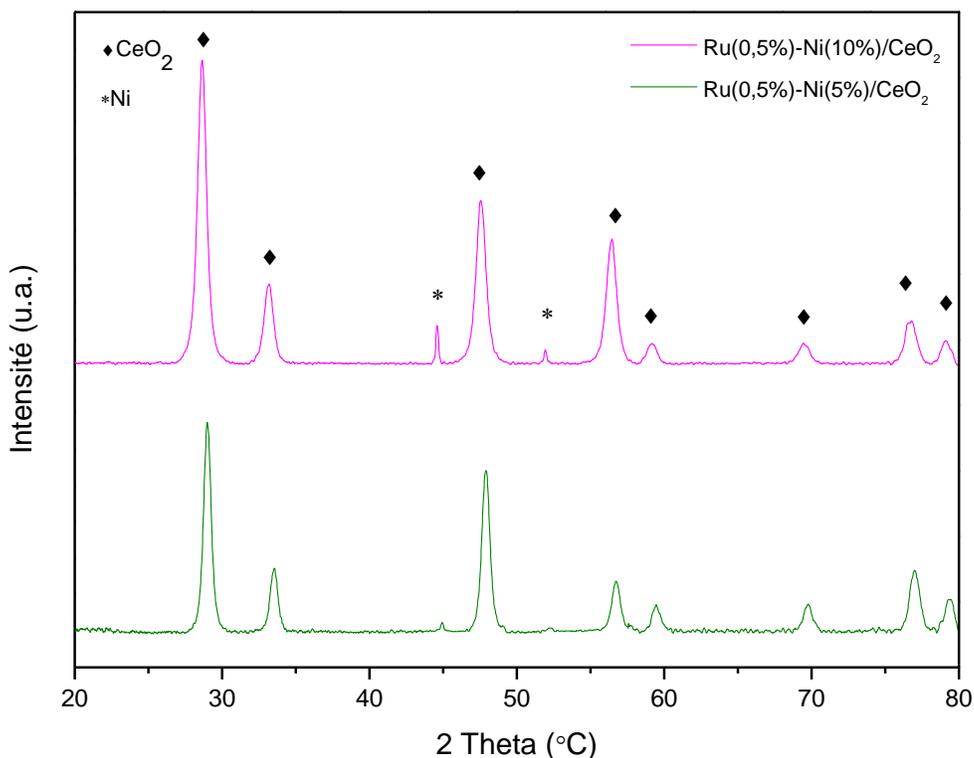


Figure 51: Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs bimétalliques Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> après test de stabilité

Dans cette partie, l'activité catalytique des catalyseurs bimétalliques Ru-Ni/CeO<sub>2</sub> a été étudiée. Les résultats montrent que le dopage des catalyseurs Ni/CeO<sub>2</sub> par de Ru permet une meilleure dispersion des particules de nickel, engendrant ainsi une amélioration de l'activité catalytique et de la stabilité du catalyseur. Les catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub> présentent une conversion similaire du CO<sub>2</sub> à 350°C. Cependant, le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> est plus stable, aucune désactivation n'a été observée au cours de 75 heures de test. D'après les caractérisations physico-chimiques des catalyseurs vieillis, les catalyseurs n'ont pas montré de formation de coke.

### III.3.5. Influence de la méthode de préparation du catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>

Jusqu'à présent, les catalyseurs bimétalliques Ru-Ni/CeO<sub>2</sub> ont été préparés par la méthode d'imprégnations successives en utilisant le précurseur nitrosyl nitrate de ruthénium Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (noté par la suite N). Dans cette partie, nous allons préparer ce catalyseur en utilisant un autre

précurseur de ruthénium: l'acétylacétonate de ruthénium  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  (noté par la suite A) ainsi qu'une autre méthode de préparation: la co-imprégnation, afin d'étudier leurs effets sur la performance catalytique.

### III.3.5.1. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

La figure 52 montre les diffractogrammes des rayons X des catalyseurs  $\text{Ru}(0,5\%)\text{-Ni}(5\%)/\text{CeO}_2$  préparés par les différentes méthodes.

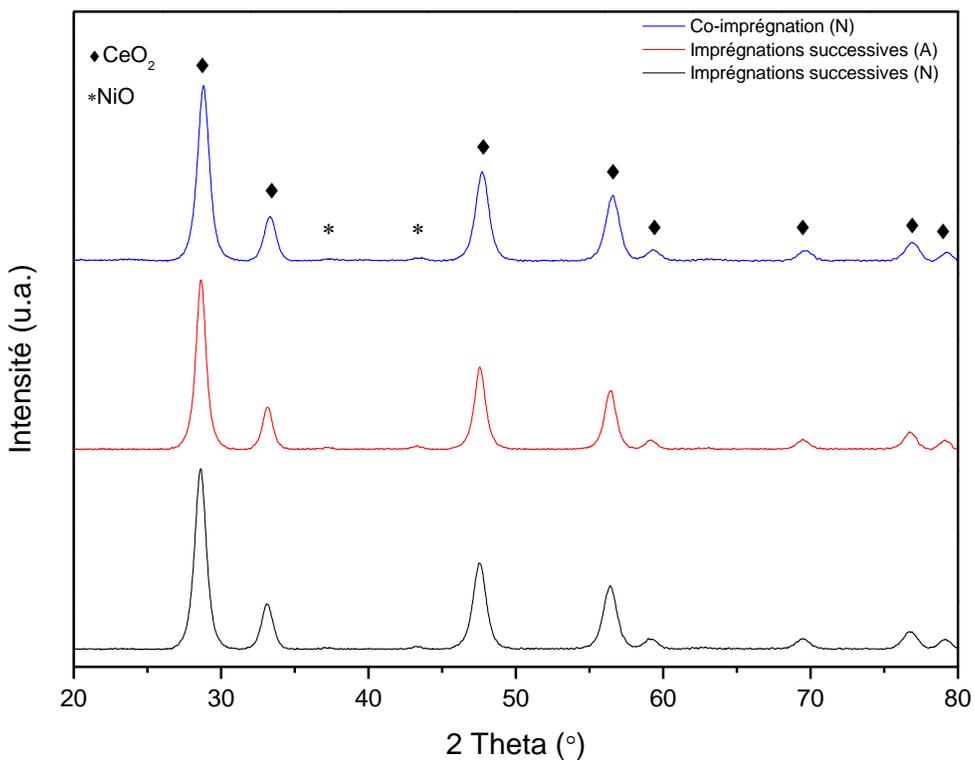


Figure 52: Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs  $\text{Ru}(0,5\%)\text{-Ni}(5\%)/\text{CeO}_2$  préparés par les différentes méthodes

Tous les catalyseurs présentent des pics de diffraction qui correspondent à la phase cristallographique fluorine  $\text{CeO}_2$  (JCPDS 34-0394). Les pics de faible intensité à 37,2° et 43,3° sont attribués à la phase  $\text{NiO}$  (JCPDS 44-1159). Aucun pic de diffraction attribué à la phase  $\text{RuO}_2$  n'est observé.

Les surfaces spécifiques de ces catalyseurs sont reportées dans le tableau 32. Elles sont assez similaires. La méthode de préparation n'a pas donc un effet sur ce paramètre.

Tableau 32: Surfaces spécifiques des catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO<sub>2</sub> préparés par les différentes méthodes

Catalyseur	Imprégnations successives (N)	Imprégnations successives (A)	Co-imprégnation
Ssp (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	57	55	60

La figure 53 présente les profils RTP de ces catalyseurs. Le tableau 33 montre les valeurs de consommations théoriques et expérimentales d'H<sub>2</sub> dues à la réduction du NiO et du RuO<sub>2</sub>.

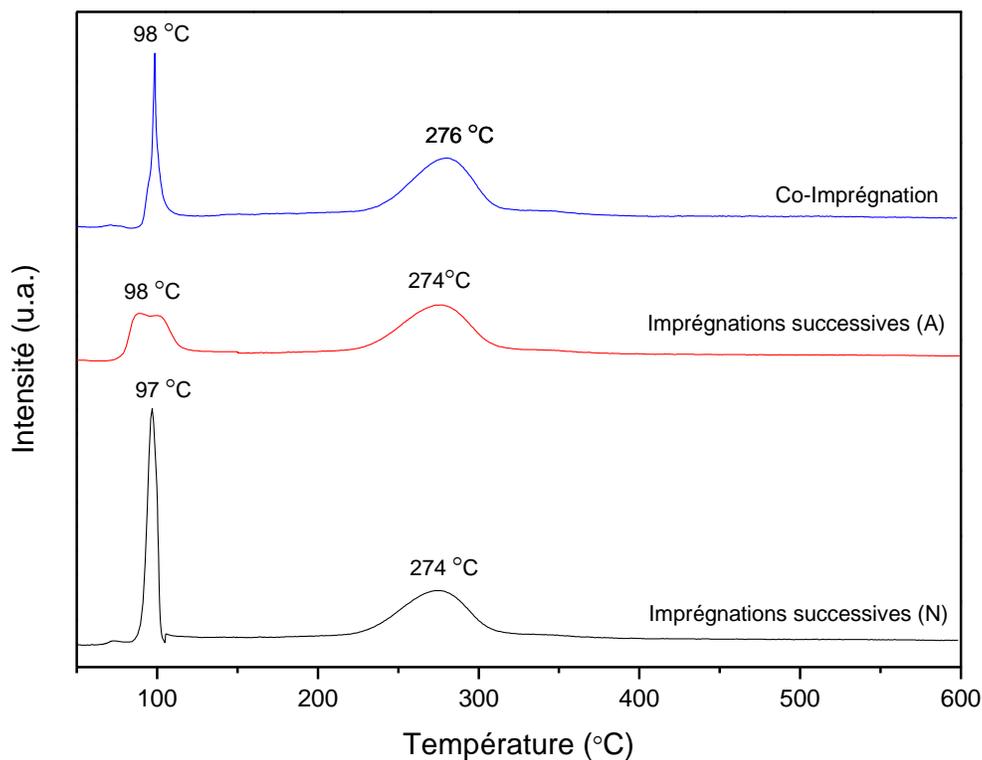


Figure 53: Profils RTP des catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> préparés par les différentes méthodes

Les trois catalyseurs présentent un pic principal vers 98°C caractéristique de la réduction de RuO<sub>2</sub> et de la cérine de surface, vu que la consommation d'hydrogène de ce pic (pic 1, tableau 33) est

supérieure à celle exigée pour la réduction de RuO<sub>2</sub> (78 μmol/g). Le second pic observé vers 274-276°C est caractéristique de la réduction de NiO. La consommation d'hydrogène de ce pic (pic 2, tableau 33) pour ces trois catalyseurs est inférieure à celle exigée pour la réduction spécifique de NiO (852 μmol/g) ce qui suggère qu'une partie de ces oxydes a également été réduite avec les oxydes de ruthénium à basse température.

*Tableau 33: Valeurs de consommations théoriques et expérimentales d'H<sub>2</sub> des catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> préparés par les différentes méthodes*

Catalyseur	Imprégnations successives (N)	Imprégnations successives (A)	Co-imprégnation (N)
Consommation théorique de H <sub>2</sub> (μmol/g)	RuO <sub>2</sub> : 78 NiO : 852	RuO <sub>2</sub> : 78 NiO : 852	RuO <sub>2</sub> : 78 NiO : 852
Consommation expérimentale de H <sub>2</sub> (μmol/g)	Pic 1 : 380 Pic 2 : 672	Pic 1 : 390 Pic 2 : 671	Pic 1 : 362 Pic 2 : 569

D'après ces informations, nous pouvons supposer que l'interaction entre les particules de ruthénium et les particules de nickel est similaire pour tous les catalyseurs. La méthode de préparation et la nature du précurseur de Ru n'ont pas modifié significativement les propriétés du catalyseur.

### **III.3.5.2. Méthanation catalytique du CO<sub>2</sub>**

La figure 54 montre la variation de la conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température pour les catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> préparés par les différentes méthodes. Le tableau 34 présente la sélectivité en CH<sub>4</sub> et CO à 350°C. Tous les catalyseurs présentent une activité catalytique similaire dans toute la gamme de température étudiée. L'influence donc de la méthode de préparation sur le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> est négligeable. Ce résultat est en corrélation avec les résultats de caractérisations qui montrent que les trois catalyseurs possèdent des propriétés physico-chimiques similaires.

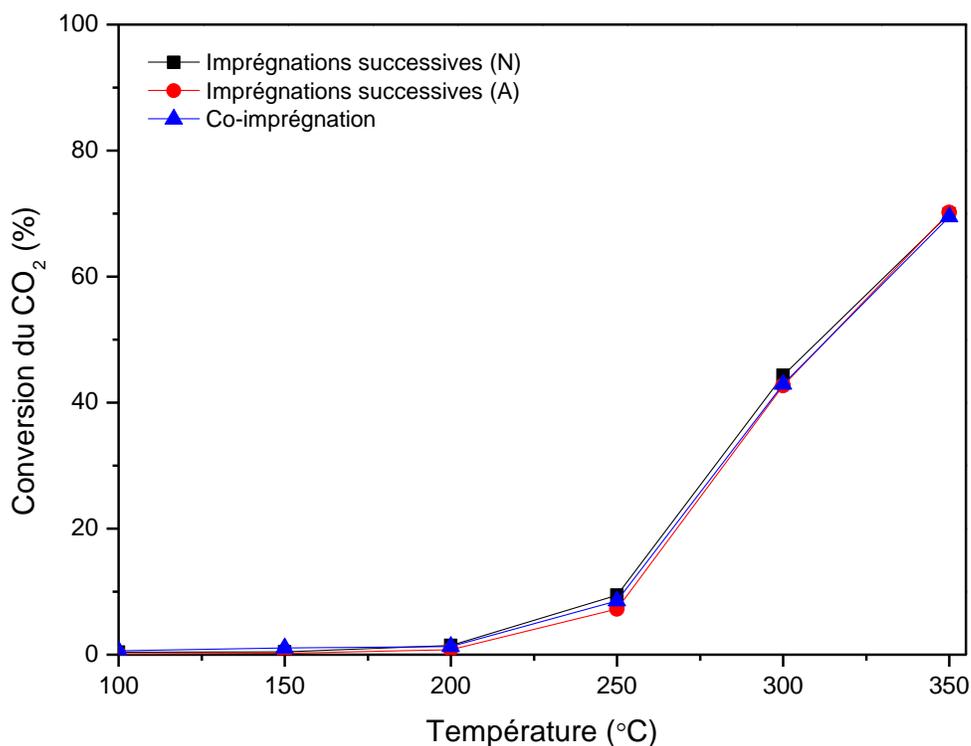


Figure 54: Evolution de la conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température de la réaction en présence des catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> préparés par les différentes méthodes (P = 1 atm, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h<sup>-1</sup>)

Tableau 34: Sélectivité en CH<sub>4</sub> et CO pour les catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> préparés par les différentes méthodes à 350°C

Catalyseur	Imprégnations successives (N)	Imprégnations successives (A)	Co-imprégnation (N)
Sélectivité en CH <sub>4</sub> (%)	99,2	99,5	99,1
Sélectivité en CO (%)	0,8	0,5	0,9

### III.3.6. Conclusion

Dans cette partie, l'activité catalytique des catalyseurs bimétalliques Ru-Ni/CeO<sub>2</sub> a été étudiée dans la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub>.

Les résultats montrent que la réactivité s'améliore suite à l'ajout de ruthénium. Une teneur en ruthénium de 0,5% en masse est la plus adéquate pour le système bimétallique.

Les caractérisations physico-chimiques des catalyseurs utilisés montrent que l'ajout de ruthénium facilite la réduction de NiO et améliore la dispersion des particules de nickel.

L'étude de stabilité à 350°C des catalyseurs bimétalliques a montré une amélioration de la résistance à la désactivation, le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> a montré une conversion constante de 70% pendant 75 h de test à 350°C, alors qu'une perte de 7,1% est observée dans le cas du catalyseur Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO<sub>2</sub>.

Les caractérisations après test de stabilité n'ont pas montré la formation de dépôt de carbone.

La nature du précurseur de ruthénium et la méthode de préparation utilisées pour le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> n'ont pas d'influence sur l'activité catalytique.

### **III.4. Effet des paramètres réactionnels**

#### **III.4.1. Influence de la pression**

Selon le principe de Le Chatelier, l'augmentation de la pression favorise la réaction de méthanation. La performance catalytique du catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> est testée sous différentes pressions, allant de 1 à 10 bar. Les résultats sont présentés dans la figure 55 et sont comparés aux valeurs données par les calculs thermodynamiques. À 350 °C, la conversion du CO<sub>2</sub> augmente de 70% à 1 bar à 87% à 5 bar et à 91% à 10 bar. La sélectivité en CH<sub>4</sub> est de 99,1% à 1 bar et atteint 100% à 5 et 10 bar. Nous constatons que l'écart entre les conversions expérimentales et les valeurs d'équilibre thermodynamique s'est réduit avec l'augmentation de la pression. Peu d'études ont examiné la méthanation du dioxyde de carbone à haute pression. Cependant, Ocampo et al. [86] ont étudié l'effet de la pression sur le catalyseur Ni (5%)/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Ils ont constaté que l'augmentation de la pression conduit à une amélioration du rendement en méthane à 350°C. Dans leur étude [86] à 3 et 5 bar, le rendement en CH<sub>4</sub> atteint respectivement 77% et 82%. Une augmentation supplémentaire de la pression à 7 bar ne permet aucune amélioration supplémentaire du rendement en CH<sub>4</sub>. Ainsi, l'activité catalytique du catalyseur bimétallique Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> préparé dans cette étude est supérieure au catalyseur utilisé dans [86] pour la méthanation du CO<sub>2</sub>.

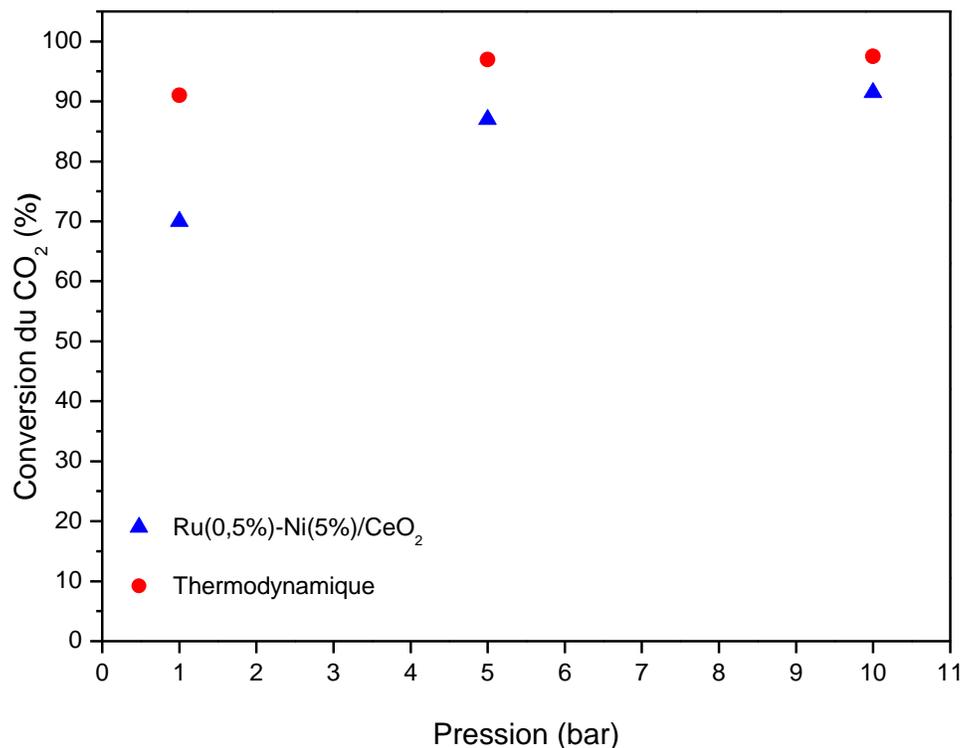


Figure 55: Evolution de la conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression à 350°C sur le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h<sup>-1</sup>)

La stabilité du catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> à 5 et 10 bar est évaluée sous flux à 350°C dans les mêmes conditions que celles réalisées à pression atmosphérique. Les résultats sont présentés sur la figure 56.

Le catalyseur étudié présente une bonne stabilité avec le temps pour la réaction à hautes pressions et aucune désactivation n'est apparue après 75 heures de test. Ceci rend notre catalyseur avantageux pour l'application industrielle vu que les procédés et démonstrateurs industriels de méthanation fonctionnent souvent à des pressions élevées (10-30 bars) [34]

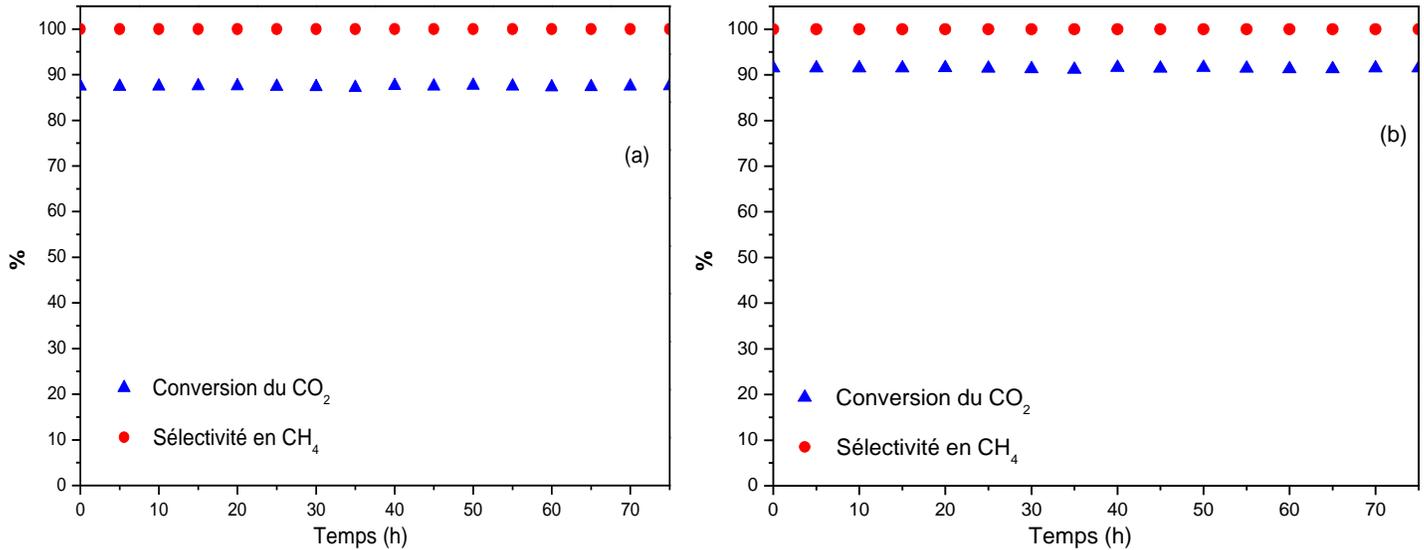


Figure 56: Evolution de la conversion du CO<sub>2</sub> en fonction du temps à 350°C sur le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> à (a) 5 bar et (b) 10 bar (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h<sup>-1</sup>)

### III.4.2. Influence du rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

La performance catalytique du catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> est testée sous différents rapports H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (R= 3, 4, 5 et 6). Au cours de ces tests, la VVH est maintenue à 6000 h<sup>-1</sup> et le flux total des gaz introduit est de 100 mL/min. Les flux de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub> ont été modulés pour que leur rapport varie de 3 à 6.

La figure 57 montre l'évolution de la conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température à différentes valeurs du rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> pour le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub>. Le tableau 35 montre la sélectivité en CH<sub>4</sub> et en CO de ces différents catalyseurs à 350°C.

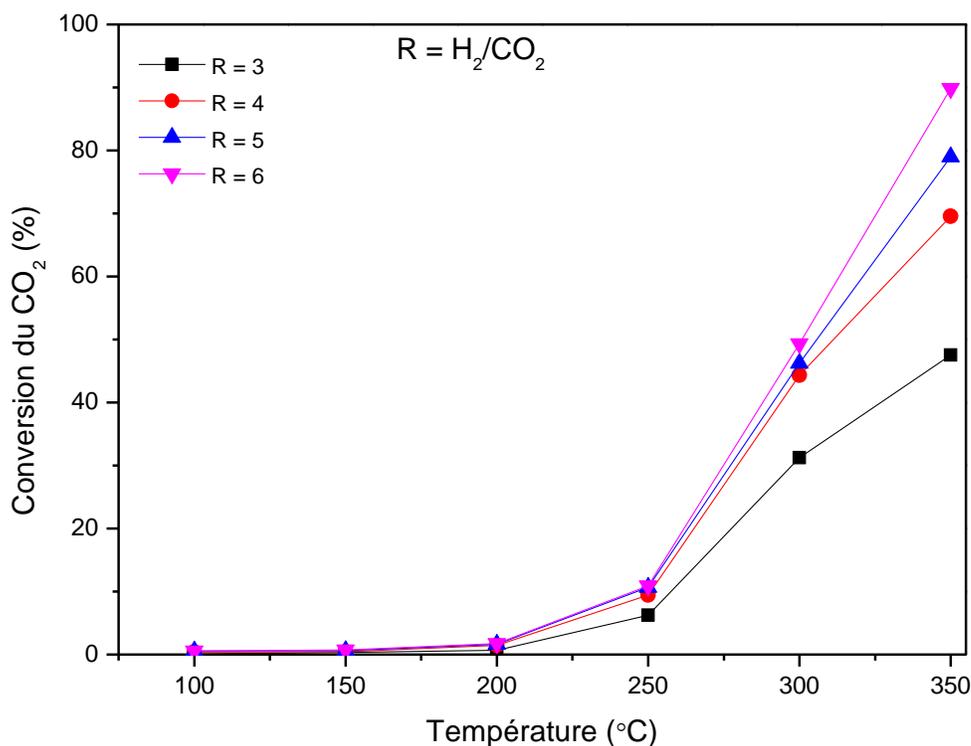


Figure 57: Evolution de la conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température et du rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sur le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> (P = 1 atm, VVH = 6000 h<sup>-1</sup>)

Tableau 35: Sélectivité en CH<sub>4</sub> et CO à 350°C pour le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> à différents rapports H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

Rapport H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	R=3	R=4	R=5	R=6
Sélectivité en CH <sub>4</sub> (%)	98,0	99,2	99,5	100
Sélectivité en CO (%)	2,0	0,8	0,5	0,0

Nous remarquons que la conversion du CO<sub>2</sub> augmente avec l'augmentation du rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> pour des températures supérieures à 250°C. Cet effet est constaté surtout à 350°C, où la conversion passe de 47,5% pour un rapport 3 à 70, 79 et 89,8% pour des rapports 4, 5 et 6 respectivement. La sélectivité en méthane est aussi améliorée avec l'augmentation du rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (tableau 40). Il apparaît alors que l'utilisation d'un rapport stœchiométrique H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4 est nécessaire pour avoir

une bonne conversion du CO<sub>2</sub> et que l'utilisation d'un excès d'hydrogène améliore significativement les performances catalytiques.

Rahmani et al. [78] ont obtenu le même effet du rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> lors de la réaction de méthanation sur des catalyseurs Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### III.4.3. Influence du prétraitement du catalyseur

Les études précédentes ont été réalisées sur le catalyseur bimétallique Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> après une étape de réduction à 500°C pendant 4 heures. À ce stade des tests où l'influence de certains paramètres réactionnels a été évaluée, il nous a semblé opportun d'étudier l'effet du prétraitement sur l'activité catalytique du catalyseur. Les résultats sont présentés sur la figure 58.

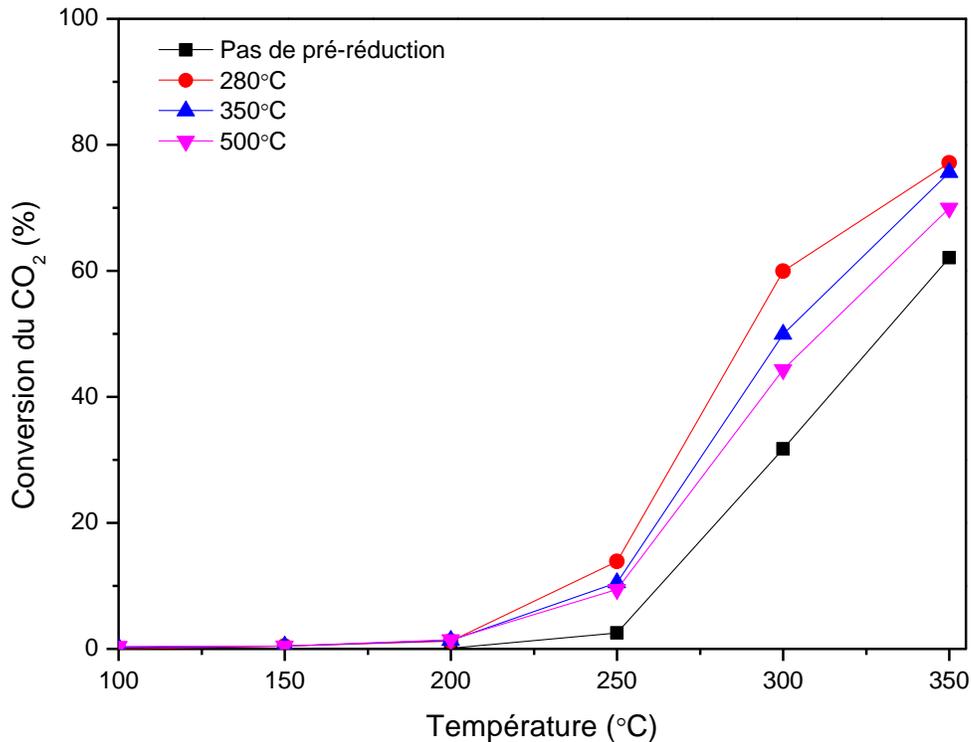


Figure 58: Evolution de la conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température sur le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> pré-réduit à différentes températures ( $P=1\text{ atm}$ ,  $H_2/CO_2 = 4$ ,  $VVH = 6000\text{ h}^{-1}$ )

Nous remarquons que la pré-réduction est bénéfique à l'activité catalytique mais que la température à laquelle elle est opérée joue un rôle important. La différence d'activité entre le catalyseur non-réduit et ceux pré-activés est plus importante pour des températures inférieures à 350°C. Le catalyseur non-réduit ne convertit que 2,5% du dioxyde de carbone à 250°C et 31,7% à 300°C, alors que les conversions pour ceux pré-activés à 280, 350 et 500°C sont de 13,8, 10,5 et 9,4% à 250°C et de 59,9, 49,9 et 44,3% à 300°C respectivement.

À 350°C, les conversions du CO<sub>2</sub> pour les catalyseurs à 280, 350 et 500°C atteignent 77,1%, 75,5 et 70% respectivement alors que celle du catalyseur non-réduit est de 62,1%.

L'analyse RTP a montré que la température au maximum du pic de réduction de NiO est située vers 274°C. Il apparaît donc que dans le cas du catalyseur non-prétraité, le flux de réactifs (contenant majoritairement de l'hydrogène) tend à générer les sites de nickel métallique par une réduction (in situ) du catalyseur.

De plus, nous remarquons que l'augmentation de la température de réduction conduit à une diminution de l'activité catalytique. Ceci peut être attribué au frittage des particules métalliques [68].

En effet, une analyse de pré-réduction à 280°C pendant 4 heures suivie de la RTP a été effectuée pour voir si la réduction de NiO est totale dans ces conditions. Aucun pic n'est observé, ce qui indique que NiO est complètement réduit après cette étape d'activation. Une pré-activation à 280°C semble être optimale.

#### **III.4.4. Conclusion**

L'augmentation de la pression engendre une amélioration de la performance catalytique. Le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> montre une conversion de 91% sous 10 bar et une stabilité pendant 75 h de test sans aucune désactivation.

L'augmentation du rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> conduit à une amélioration de l'activité catalytique.

La pré-réduction du catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> est bénéfique pour la méthanation. Le catalyseur pré-réduit à 280°C est le plus actif convertissant 77% du CO<sub>2</sub> à 350°C et 1 bar.

## **Conclusion générale**

Ce travail a été dédié à l'étude de la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub> en présence des catalyseurs à base de nickel.

Dans un premier temps, une série des catalyseurs Ni supportés sur différents supports : CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été synthétisée par imprégnation à sec. Ainsi, les catalyseurs obtenus ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques. Les analyses DRX ont montré la présence de l'oxyde de nickel uniquement dans le cas des catalyseurs Ni/CeO<sub>2</sub> et Ni/SiO<sub>2</sub>. L'oxyde de nickel est bien dispersé sur le support ou est incorporé dans la structure cristalline du support dans le cas de Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/MgO et Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les analyses RTP ont montré que la phase NiO est totalement réduite dans le cas des catalyseurs Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub> et Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alors que seulement une partie de NiO est réduite dans le cas de Ni/MgO et Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La dispersion des particules de nickel du catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub> est similaire à celle de Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais supérieure à la dispersion obtenue dans le cas de Ni/SiO<sub>2</sub>. Les analyses DTP-CO<sub>2</sub> ont montré que le catalyseur Ni/MgO est le plus basique et que le catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> possède la plus faible quantité des sites basiques. Les performances catalytiques de ces catalyseurs ont été étudiées dans la réaction de méthanation. Les résultats ont montré que les supports exempts de nickel sont complètement inactifs et que le catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub> est le plus actif convertissant 55,1% de CO<sub>2</sub> à 350°C. Cette activité peut être attribuée à la présence de Ni<sup>0</sup>, des sites basiques faibles et des lacunes d'oxygène favorisant l'activation du CO<sub>2</sub> et facilitant ainsi la méthanation.

L'activité catalytique du catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub> augmente avec l'augmentation de la teneur en nickel. Les tests de stabilité montrent une désactivation des catalyseurs après 75 h de test. La perte d'activité est plus importante pour le catalyseur le plus chargé en nickel. Les caractérisations physico-chimiques après test de stabilité, ont montré la présence de nickel métallique sans formation d'un dépôt de carbone.

L'ajout de ruthénium au catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub> augmente l'activité catalytique. Le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> est le catalyseur le plus performant (conversion du CO<sub>2</sub> de 70% à 350°C). L'étude RTP a mis en évidence l'effet synergétique entre le ruthénium et le nickel. En effet, la réduction de NiO est facilitée suite à l'ajout de Ru. La chimisorption d'hydrogène et la MET ont montré que la dispersion des particules de nickel est plus importante sur le catalyseur bimétallique.

Le dopage des catalyseurs Ni/CeO<sub>2</sub> par de ruthénium a également amélioré la stabilité du catalyseur. La stabilité du catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> est maintenue durant 75 h de test catalytique sans désactivation.

La nature du précurseur du ruthénium utilisée et la méthode de préparation du catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> n'a pas d'influence sur l'activité catalytique.

L'augmentation du rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> est bénéfique pour la réaction de méthanation.

L'augmentation de la pression conduit à une amélioration de l'activité catalytique. Le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO<sub>2</sub> montre une conversion de 91% sous 10 bar et une stabilité pendant 75 h de test sans aucune désactivation. Ceci rend notre catalyseur avantageux pour l'application industrielle vu que les procédés et démonstrateurs industriels de méthanation fonctionnent souvent à des pressions élevées (10-30 bars).

La pré-réduction du catalyseur à 280°C est bénéfique pour la réaction de méthanation.

En perspective, il serait intéressant d'effectuer une étude mécanistique par spectroscopie infrarouge in situ pour mieux discuter le mécanisme de la réaction de méthanation sur notre catalyseur. De plus, en vue d'une application catalytique industrielle, le catalyseur doit être stable pour de longues périodes. Dans ce but, une étude de désactivation plus approfondie devrait également être menée.

## Références bibliographiques

- [1] International Energy Agency, “Global energy and CO<sub>2</sub> status report 2017,” 2017.
- [2] International Energy Agency, “CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion: Overview,” *IEA Stat.*, 2017.
- [3] Brussels invest & export, “Le secteur de l’énergie au Liban, Poste de Beyrouth-Brussels Invest,” 2013.
- [4] MoE/UNDP/GEF, “Lebanon’s second biennial update report to the UNFCCC,” 2017.
- [5] Ministère de la Transition écologique et solidaire, “Suivi de la stratégie nationale bas-carbone,” 2018. [Online]. Disponible: <https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/suivi-strategie-nationale-bas-carbone>. [Accédé: 25-Oct-2018].
- [6] Nations Unies, “Protocole de Kyoto à la convention-cadre des nations unies sur les changements climatiques,” 1998.
- [7] CiTEPA, “La France face à ses objectifs.” [Online]. Disponible: <https://www.citepa.org/fr/air-et-climat/la-france-face-a-ses-objectifs>. [Accédé: 25-Oct-2018].
- [8] One planet summit, “Les 12 engagements internationaux.” [Online]. Disponible: <https://www.oneplanetsummit.fr/sites/default/files/2018-09/OnePlanetSummit-DP-Engagements-FR.pdf>. [Accédé: 25-Oct-2018].
- [9] D. Jansen, M. Gazzani, G. Manzolini, E. van Dijk, M. Carbo, “Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 40, pp. 167–187, 2015.
- [10] S. Zhou, X. Chen, T. Nguyen, A. K. Voice, G. T. Rochelle, “Aqueous ethylenediamine for CO<sub>2</sub> capture,” *ChemSusChem*, vol. 3, no. 8, pp. 913–918, 2010.
- [11] A. Lawal, M. Wang, P. Stephenson, H. Yeung, “Dynamic modelling of CO<sub>2</sub> absorption for post combustion capture in coal-fired power plants,” *Fuel*, vol. 88, no. 12, pp. 2455–2462, 2009.
- [12] R. Stanger, T. Wall, R. Sporl, M. Paneru, S. Grathwohl, M. Weidmann, G. Scheffknecht, D. McDonald, K. Myöhänen, J. Ritvanen, S. Rahiala, T. Hyppänen, J. Mletzko, A. Kather, S. Santos “Oxyfuel combustion for CO<sub>2</sub> capture in power plants,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 40, pp. 55–125, 2015.
- [13] B. G. Miller, “Carbon dioxide emissions reduction and storage,” *Clean Coal Engineering Technology*, Elsevier, pp. 609–668, 2017.
- [14] A. R. Kovscek, M. D. Cakici, “Geologic storage of carbon dioxide and enhanced oil recovery. II. Cooptimization of storage and recovery,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 46, no. 11–12, pp. 1941–1956, 2005.
- [15] M. Mazzotti, R. Pini, G. Storti, “Enhanced coalbed methane recovery,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, no. 3, pp. 619–627, 2009.
- [16] G. Centi, S. Perathoner, “Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon

- dioxide to fuels,” *Catal. Today*, vol. 148, no. 3–4, pp. 191–205, 2009.
- [17] C. Song, “Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing,” *Catal. Today*, vol. 115, no. 1–4, pp. 2–32, 2006.
- [18] RECORD, “Les filières de valorisation du CO<sub>2</sub> - Etat de l’art et avis d’experts,” 2014.
- [19] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, “The changing paradigm in CO<sub>2</sub> utilization,” *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 3–4, pp. 65–73, 2013.
- [20] I. Omae, “Recent developments in carbon dioxide utilization for the production of organic chemicals,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 256, no. 13–14, pp. 1384–1405, 2012.
- [21] M. Aresta, “Carbon dioxide as a chemical feedstock”, 2010.
- [22] E. Alper, O. Yuksel Orhan, “CO<sub>2</sub> utilization: Developments in conversion processes,” *Petroleum*, vol. 3, no. 1, pp. 109–126, 2017.
- [23] M. Taherimehr, P. P. Pescarmona, “Green polycarbonates prepared by the copolymerization of CO<sub>2</sub> with epoxides,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 21, pp. 1–17, 2014.
- [24] H. Er-rbib, C. Bouallou, F. Werkoff, “Production of synthetic gasoline and diesel fuel from dry reforming of methane,” *Energy Procedia*, vol. 29, pp. 156–165, 2012.
- [25] J. Toyir, R. Miloua, N.E. Elkadri, M. Nawdali, H. Toufik, F. Miloua, M. Saito, “Sustainable process for the production of methanol from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> using Cu/ZnO-based multicomponent catalyst,” *Phys. Procedia*, vol. 2, no. 3, pp. 1075–1079, 2009.
- [26] E. Fujita, J. T. Muckerman, Y. Himeda, “Interconversion of CO<sub>2</sub> and formic acid by bio-inspired Ir complexes with pendent bases,” *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.*, vol. 1827, no. 8–9, pp. 1031–1038, 2013.
- [27] Y. A. Daza, J. N. Kuhn, “CO<sub>2</sub> conversion by reverse water gas shift catalysis: comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO<sub>2</sub> conversion to liquid fuels,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 55, pp. 49675–49691, 2016.
- [28] IRENA, “Perspectives d’avenir pour les énergies renouvelables en Union européenne,” 2018.
- [29] E&E consultant, HESPUL and Solagro, “Etude portant sur l’hydrogène et la méthanation comme procédé de valorisation de l’électricité excédentaire,” 2014.
- [30] European Power to Gas, “Power to Gas.” [Online]. Disponible: <http://europeanpowertogas.com/power-to-gas/>. [Accédé: 20-Oct-2018].
- [31] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, “Review on methanation - From fundamentals to current projects,” *Fuel*, vol. 166, pp. 276–296, 2016.
- [32] G. Weatherbee, “Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals I. Specific activity of Ni/SiO<sub>2</sub>,” *J. Catal.*, vol. 68, pp. 67–76, 1981.
- [33] Audi, “Power-to-gas plant.” [Online]. Disponible:

- <http://www.audi.com.sg/sg/web/en/models/layer/technology/g-tron/power-to-gas-plant.html>. [Accédé: 09-Sep-2018].
- [34] HELMETH, “Methanation process.” [Online]. Disponible: <http://www.helmeth.eu/index.php/project>. [Accédé: 09-Sep-2018].
- [35] Jupiter, “Le projet JUPITER 1000,” 2018. [Online]. Disponible: <https://www.jupiter1000.eu/projet>. [Accédé: 09-Sep-2018].
- [36] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, F. Su, “Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 29, pp. 22759–22776, 2015.
- [37] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, F. Su, “A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas,” *RSC Adv.*, vol. 2, no. 6, p. 2358, 2012.
- [38] J. Ducamp, A. Bengaouer, P. Baurens, I. Fechete, P. Turek, F. Garin, “Statu quo on CO<sub>2</sub> methanation: A review,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 21, no. 3–4, pp. 427–469, 2018.
- [39] I. Fechete, J. C. Vedrine, “Nanoporous materials as new engineered catalysts for the synthesis of green fuels,” *Molecules*, vol. 20, no. 4, pp. 5638–5666, 2015.
- [40] S. Eckle, H. G. Anfang, R. J. Behm, “Reaction intermediates and side products in the methanation of CO and CO<sub>2</sub> over supported Ru catalysts in H<sub>2</sub> -rich reformat Gases,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 4, pp. 1361–1367, 2011.
- [41] A. Beuls, C. Swalus, M. Jacquemin, G. Heyen, A. Karelavic, P. Ruiz, “Methanation of CO<sub>2</sub>: Further insight into the mechanism over Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 113–114, pp. 2–10, 2012.
- [42] M. Jacquemin, A. Beuls, P. Ruiz, “Catalytic production of methane from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> at low temperature: Insight on the reaction mechanism,” *Catal. Today*, vol. 157, no. 1–4, pp. 462–466, 2010.
- [43] G. Zhou, H. Liu, K. Cui, A. Jia, G. Hu, Z. Jiao, Y. Liu, X. Zhang, “Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst in CO<sub>2</sub> methanation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 383, pp. 248–252, 2016.
- [44] M. Marwood, R. Doepper, A. Renken, “In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions - The catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub>,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 151, no. 1, pp. 223–246, 1997.
- [45] J. C. Sang, J. K. Hae, S. J. Kim, S. B. Park, H. P. Dong, S. H. Do, “Adsorbed carbon formation and carbon hydrogenation for CO<sub>2</sub> methanation on the Ni(111) surface: ASED-MO study,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 26, no. 11, pp. 1682–1688, 2005.
- [46] D. E. Peebles, D. W. Goodman, J. M. White, “Methanation of carbon dioxide on nickel (100) and the effects of surface modifiers,” *J. Phys. Chem.*, vol. 87, no. 22, pp. 4378–4387, 1983.
- [47] P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, “Mechanistic aspects of the selective

- methanation of CO over Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst,” *Catal. Today*, vol. 181, no. 1, pp. 138–147, 2012.
- [48] J. Ashok, M. L. Ang, S. Kawi, “Enhanced activity of CO<sub>2</sub> methanation over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts: Influence of preparation methods,” *Catal. Today*, vol. 281, pp. 304–311, 2017.
- [49] M. V. Konishcheva, D. I. Potemkin, S. D. Badmaev, P. V Snytnikov, “On the mechanism of CO and CO<sub>2</sub> methanation over Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts,” *Top. Catal.*, vol. 59, pp. 1424–1430, 2016.
- [50] P. A. U. Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas, A. C. Roger, “Catalytic CO<sub>2</sub> valorization into CH<sub>4</sub> on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy,” *Catal. Today*, vol. 215, pp. 201–207, 2013.
- [51] S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E. W. McFarland, H. Metiu, “CO<sub>2</sub> methanation on Ru-doped ceria,” *J. Catal.*, vol. 278, no. 2, pp. 297–309, 2011.
- [52] F. Wang, S. He, H. Chen, B. Wang, L. Zheng, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, “Active site dependent reaction mechanism over Ru/CeO<sub>2</sub> catalyst toward CO<sub>2</sub> methanation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 19, pp. 6298–6305, 2016.
- [53] I. Kuznecova, J. Gusca, “Property based ranking of CO and CO<sub>2</sub> methanation catalysts,” *Energy Procedia*, vol. 128, pp. 255–260, 2017.
- [54] X. Su, J. Xu, B. Liang, H. Duan, B. Hou, Y. Huang, “Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies,” *J. Energy Chem.*, vol. 25, no. 4, pp. 553–565, 2016.
- [55] P. Panagiotopoulou, “Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over supported noble metal catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 542, pp. 63–70, 2017.
- [56] A. Karelovic, P. Ruiz, “CO<sub>2</sub> hydrogenation at low temperature over Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 113–114, pp. 237–249, 2012.
- [57] N. M. Martin, F. Hemmingsson, X. Wang, L. R. Merte, U. Hejral, J. Gustafson, M. Skoglundh, D. M. Meira, A. Dippel, O. Gutowski, M. Bauer, P. Carlsson, “Structure–function relationship during CO<sub>2</sub> methanation over Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh/SiO<sub>2</sub> catalysts under atmospheric pressure conditions,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, pp. 2686–2696, 2018.
- [58] N. M. Martin, P. Velin, M. Skoglundh, M. Bauer, P.-A. Carlsson, “Catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methane over supported Pd, Rh and Ni catalysts,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 5, pp. 1086–1094, 2017.
- [59] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, “CO<sub>2</sub> methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO<sub>2</sub> prepared by a polygonal barrel-sputtering method,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, no. 3, p. 315, 2009.
- [60] G. Garbarino, D. Bellotti, E. Finocchio, L. Magistri, G. Busca, “Methanation of carbon dioxide on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Catalytic activity and infrared study,” *Catal. Today*, vol. 277, pp. 21–28, 2016.

- [61] G. D. Weatherbee, C. H. Bartholomew, "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals: IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru," *J. Catal.*, vol. 87, no. 2, pp. 352–362, 1984.
- [62] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, "CO<sub>2</sub> methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects," *Green Chem.*, vol. 17, no. 5, pp. 2647–2663, 2015.
- [63] M. Guo, G. Lu, "The effect of impregnation strategy on structural characters and CO<sub>2</sub> methanation properties over MgO modified Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts," *Catal. Commun.*, vol. 54, pp. 55–60, 2014.
- [64] G. Li, L. Hu, J. M. Hill, "Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 301, no. 1, pp. 16–24, 2006.
- [65] Y. Zhan, Y. Wang, D. Gu, C. Chen, L. Jiang, K. Takehira, "Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> methanation: The role of  $\gamma$ -(Al, Zr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Formation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 459, pp. 74–79, 2018.
- [66] L. Bian, L. Zhang, R. Xia, Z. Li, "Enhanced low-temperature CO<sub>2</sub> methanation activity on plasma-prepared Ni-based catalyst," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 27, pp. 1189–1194, 2015.
- [67] J. Liu, C. Li, F. Wang, S. He, H. Chen, Y. Zhao, M. Wei, D. Evans, X. Duan, "Enhanced low-temperature activity of CO<sub>2</sub> methanation over highly-dispersed Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, pp. 2627–2633, 2013.
- [68] M. C. Bacariza, I. Graça, A. Westermann, M. F. Ribeiro, J. M. Lopes, C. Henriques, "CO<sub>2</sub> hydrogenation over Ni-based zeolites: Effect of catalysts preparation and pre-reduction conditions on methanation performance," *Top. Catal.*, vol. 59, no. 2–4, pp. 314–325, 2016.
- [69] M. Aghayan, D. I. Potemkin, F. Rubio-Marcos, S. I. Uskov, P. V. Snytnikov, I. Hussainova, "Template-assisted wet-combustion synthesis of fibrous nickel-based catalyst for carbon dioxide methanation and methane steam reforming," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 50, pp. 43553–43562, 2017.
- [70] W. Yang, W. Feng, Y. Chu, "Promotion effect of CaO modification on mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Ni catalysts for CO<sub>2</sub> methanation," *Int. J. Chem. Eng.*, vol. 2016, pp. 1–7, 2016.
- [71] X. Wang, L. Zhu, Y. Liu, S. Wang, "CO<sub>2</sub> methanation on the catalyst of Ni/MCM-41 promoted with CeO<sub>2</sub>," *Sci. Total Environ.*, vol. 625, pp. 686–695, 2018.
- [72] H. Liu, X. Zou, X. Wang, X. Lu, W. Ding, "Effect of CeO<sub>2</sub> addition on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen," *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 21, no. 6, pp. 703–707, 2012.
- [73] M. Cai, J. Wen, W. Chu, X. Cheng, Z. Li, "Methanation of carbon dioxide on Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effects of ZrO<sub>2</sub> promoter and preparation method of novel ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier," *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 20, no. 3, pp. 318–324, 2011.
- [74] J. Ren, X. Qin, J. Z. Yang, Z. F. Qin, H. L. Guo, J. Y. Lin, Z. Li, "Methanation of carbon dioxide over Ni-M/ZrO<sub>2</sub> (M = Fe, Co, Cu) catalysts: Effect of addition of a second metal,"

*Fuel Process. Technol.*, vol. 137, pp. 204–211, 2015.

- [75] F. Ocampo, B. Louis, L. Kiwi-Minsker, A. C. Roger, “Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  catalysts for carbon dioxide methanation,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 392, pp. 36–44, 2011.
- [76] K. Stangeland, D. Kalai, H. Li, Z. Yu, “The effect of temperature and initial methane concentration on carbon dioxide methanation on Ni based catalysts,” *Energy Procedia*, vol. 105, no. 1876, pp. 2016–2021, 2017.
- [77] S. V. Moghaddam, M. Rezaei, F. Meshkani, R. Daroughegi, “Carbon dioxide methanation over Ni-M/ $Al_2O_3$  (M: Fe, Co, Zr, La and Cu) catalysts synthesized using the one-pot sol-gel synthesis method,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 16522–16533, 2018.
- [78] S. Rahmani, M. Rezaei, F. Meshkani, “Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline  $\gamma-Al_2O_3$  for  $CO_2$  methanation,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 1346–1352, 2014.
- [79] R. Daroughegi, F. Meshkani, M. Rezaei, “Enhanced activity of  $CO_2$  methanation over mesoporous nanocrystalline Ni- $Al_2O_3$  catalysts prepared by ultrasound-assisted coprecipitation method,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 22, pp. 15115–15125, 2017.
- [80] G. Garbarino, P. Riani, L. Magistri, G. Busca, “A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/ $Al_2O_3$  catalysts at atmospheric pressure,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 22, pp. 11557–11565, 2014.
- [81] L. Xu, F. Wang, M. Chen, J. Zhang, K. Yuan, L. Wang, K. Wu, G. Xu, W. Chen, “ $CO_2$  methanation over a Ni based ordered mesoporous catalyst for the production of synthetic natural gas,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 43, pp. 28489–28499, 2016.
- [82] K. Zhao, W. Wang, Z. Li, “Highly efficient Ni/ $ZrO_2$  catalysts prepared via combustion method for  $CO_2$  methanation,” *J.  $CO_2$  Util.*, vol. 16, pp. 236–244, 2016.
- [83] N. Perkas, G. Amirian, Z. Zhong, J. Teo, Y. Gofer, A. Gedanken, “Methanation of carbon dioxide on Ni catalysts on mesoporous  $ZrO_2$  doped with rare earth oxides,” *Catal. Letters*, vol. 130, no. 3–4, pp. 455–462, 2009.
- [84] R. Zhou, N. Rui, Z. Fan, C. Liu, “Effect of the structure of Ni/ $TiO_2$  catalyst on  $CO_2$  methanation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 47, pp. 22017–22025, 2016.
- [85] G. Zhou, H. Liu, K. Cui, X. Zheng, “Methanation of carbon dioxide over Ni/ $CeO_2$  catalysts: Effects of support  $CeO_2$  structure,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 25, pp. 16108–16117, 2017.
- [86] F. Ocampo, B. Louis, A. Kiennemann, A. C. Roger, “ $CO_2$  methanation over Ni-Ceria-Zirconia catalysts: Effect of preparation and operating conditions,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 19, no. 1, 2011.
- [87] D. Pandey, G. Deo, “Effect of support on the catalytic activity of supported Ni-Fe catalysts for the  $CO_2$  methanation reaction,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 33, pp. 99–107, 2016.
- [88] T. A. Le, M. S. Kim, S. H. Lee, T. W. Kim, E. D. Park, “CO and  $CO_2$  methanation over

- supported Ni catalysts,” *Catal. Today*, vol. 293–294, pp. 89–96, 2017.
- [89] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, R. Kikuchi, “Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts with high CO<sub>2</sub> methanation activity and high CH<sub>4</sub> selectivity at low temperatures,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 7, pp. 5527–5531, 2012.
- [90] H. Muroyama, Y. Tsuda, T. Asakochi, H. Masitah, T. Okanishi, T. Matsui, K. Eguchi, “Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides,” *J. Catal.*, vol. 343, pp. 178–184, 2016.
- [91] J. Barrientos, M. Lualdi, M. Boutonnet, S. Järås, “Deactivation of supported nickel catalysts during CO methanation,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 486, pp. 143–149, 2014.
- [92] M. Argyle, C. Bartholomew, “Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A Review,” *Catalysts*, vol. 5, no. 1, pp. 145–269, 2015.
- [93] J. Sehested, J. A. P. Gelten, S. Helveg, “Sintering of nickel catalysts: Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 309, no. 2, pp. 237–246, 2006.
- [94] P. Riani, G. Garbarino, M. A. Lucchini, F. Canepa, G. Busca, “Unsupported versus alumina-supported Ni nanoparticles as catalysts for steam/ethanol conversion and CO<sub>2</sub> methanation,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 383–384, pp. 10–16, 2014.
- [95] H. Ay, D. Üner, “Dry reforming of methane over CeO<sub>2</sub> supported Ni, Co and Ni–Co catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 179, pp. 128–138, 2015.
- [96] J. Gao, C. Jia, J. Li, M. Zhang, F. Gu, G. Xu, Z. Zhong, F. Su, “Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO methanation: Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports calcined at different temperatures,” *J. Energy Chem.*, vol. 22, pp. 919–927, 2013.
- [97] A. Alihosseinzadeh, B. Nematollahi, M. Rezaei, E. N. Lay, “CO methanation over Ni catalysts supported on high surface area mesoporous nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO removal in H<sub>2</sub>-rich stream,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 1809–1819, 2015.
- [98] S. Aouad, E. Saab, E. Abi Aad, A. Aboukaïs, “Reactivity of Ru-based catalysts in the oxidation of propene and carbon black,” *Catal. Today*, vol. 119, no. 1–4, pp. 273–277, 2007.
- [99] M. Skaf, “Comparaison physico-chimique et des activités catalytiques dans les réactions d’oxydation entre deux séries de catalyseurs Ag/CeO préparés par imprégnation et dépôt-précipitation,” Université du Littoral Cote d’Opale, 2014.
- [100] G. Lee, C. Chen, S. T. Yang, W. S. Ahn, “Enhanced adsorptive removal of fluoride using mesoporous alumina,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 127, no. 1–2, pp. 152–156, 2010.
- [101] C. Perego, P. Villa, “Catalyst preparation methods,” *Catal. Today*, vol. 34, no. 3–4, pp. 281–305, 1997.
- [102] H. Schaper, E. B. M. Doesburg, J. M. C. Quartel, L. L. Van Reijen, “Synthesis of methanation catalysts by deposition-precipitation,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 16, pp. 301–309, 1983.

- [103] S. Qiu, X. Zhang, Q. Liu, T. Wang, Q. Zhang, L. Ma, “A simple method to prepare highly active and dispersed Ni/MCM-41 catalysts by co-impregnation,” *Catal. Commun.*, vol. 42, pp. 73–78, 2013.
- [104] Y. J. Huang, J. A. Schwarz, “The effect of catalyst preparation on catalytic activity: I. The catalytic activity of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by wet impregnation,” *Appl. Catal.*, vol. 30, no. 2, pp. 239–253, 1987.
- [105] M. Guo, G. Lu, “The effect of impregnation strategy on structural characters and CO<sub>2</sub> methanation properties over MgO modified Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts,” *Catal. Commun.*, vol. 54, pp. 55–60, 2014.
- [106] T. Zhu, M. Flytzani-Stephanopoulos, “Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni–CeO<sub>2</sub>,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 208, no. 1–2, pp. 403–417, 2001.
- [107] S. Rijo Gomes, “Production d’hydrogène par reformage dans la boucle EGR,” Université de Poitiers, 2010.
- [108] B. Tapin, F. Epron, C. Especel, B. K. Ly, C. Pinel, M. Besson, “Study of monometallic Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts for the hydrogenation of succinic acid in aqueous phase,” *ACS Catal.*, vol. 3, no. 10, pp. 2327–2335, 2013.
- [109] G. Bergeret, P. Gallezot, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, In G. Ertl., vol. 2, no. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (eds.). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1997.
- [110] L. M. Anovitz, D. R. Cole, “Characterization and analysis of porosity and pore structures,” *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 80, no. 1, pp. 61–164, 2015.
- [111] J. Barrientos, N. González, M. Lualdi, M. Boutonnet, S. Järås, “The effect of catalyst pellet size on nickel carbonyl-induced particle sintering under low temperature CO methanation,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 514, pp. 91–102, 2016.
- [112] J. Estephane, S. Aouad, S. Hany, B. El Khoury, C. Gennequin, H. El Zakhem, J. El Nakat, A. Aboukaïs, E. Abi Aad, “CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni-Co/ZSM5 catalysts. Aging and carbon deposition study,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 9201–9208, 2015.
- [113] R. Zhang, G. Xia, M. Li, Y. Wu, H. Nie, D. Li, “Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming,” *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 43, pp. 1359–1365, 2015.
- [114] Y. Yan, Y. Dai, Y. Yang, A. A. Lapkin, “Improved stability of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni catalysts for CO<sub>2</sub> methanation by precursor-determined metal-support interaction,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 237, pp. 504–512, 2018.
- [115] K. Okura, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, “Ammonia decomposition over nickel catalysts supported on rare-earth oxides for the on-site generation of hydrogen,” *ChemCatChem*, vol. 8, no. 18, pp. 2988–2995, 2016.
- [116] G. B. Sun, K. Hidajat, X. S. Wu, S. Kawi, “A crucial role of surface oxygen mobility on nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support for oxidative steam reforming of ethanol to hydrogen over Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 81, no. 3–4, pp. 303–312, 2008.

- [117] L. Li, L. Zhang, Y. Zhang, J. Li, "Effect of Ni loadings on the catalytic properties of Ni/MgO(111) catalyst for the reforming of methane with carbon dioxide," *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 43, no. 3, pp. 315–322, 2015.
- [118] Z. Gao, L. Cui, H. Ma, "Selective methanation of CO over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Effects of preparation method and Ru addition," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 12, pp. 5484–5493, 2016.
- [119] E. Kiš, R. Marinković-Nedučín, G. Lomić, G. Bošković, D. Z. Obadović, J. Kiurski, P. Putanov, "Structural and textural properties of the NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst," *Polyhedron*, vol. 17, no. 1, pp. 27–34, 1998.
- [120] S. Sengupta, K. Ray, G. Deo, "Effects of modifying Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with cobalt on the reforming of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> and cracking of CH<sub>4</sub> reactions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 22, pp. 11462–11472, 2014..
- [121] M. K. Younes, A. Ghorbel, A. Rives, R. Hubaut, "Comparative study of the acidity of sulphated zirconia supported on alumina prepared by sol-gel and impregnation methods," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 26, no. 1–3, pp. 677–680, 2003.
- [122] X. Guo, A. Traitangwong, M. Hu, C. Zuo, V. Meeyoo, Z. Peng, C. Li, "Carbon dioxide methanation over nickel-based catalysts supported on various mesoporous material," *Energy & Fuels*, vol. 32, pp. 3681–3689, 2018.
- [123] H. D. Setiabudi, K. H. Lim, N. Ainirazali, S. Y. Chin, "CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni/SBA-15: Influence of Ni loading on the metal-support interaction and catalytic activity," *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 8, no. 2, pp. 573–581, 2017.
- [124] M. Skaf, S. Aouad, S. Hany, R. Cousin, E. Abi-Aad, A. Aboukaïs, "Physicochemical characterization and catalytic performance of 10% Ag/CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by impregnation and deposition-precipitation," *J. Catal.*, vol. 320, no. 1, pp. 137–146, 2014.
- [125] S Aouad, E. Abi-Aad, A. Aboukaïs, "Simultaneous oxidation of carbon black and volatile organic compounds over Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 88, no. 3–4, pp. 249–256, 2009.
- [126] R. K. Singha, A. Shukla, A. Yadav, L. N. Sivakumar Konathala, R. Bal, "Effect of metal-support interaction on activity and stability of Ni-CeO<sub>2</sub> catalyst for partial oxidation of methane," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 202, pp. 473–488, 2017.
- [127] W. Kang, A. Varma, "Hydrogen generation from hydrous hydrazine over Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by solution combustion synthesis," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 220, pp. 409–416, 2018.
- [128] X. Liao, Y. Zhang, M. Hill, X. Xia, Y. Zhao, Z. Jiang, "Highly efficient Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst for the liquid phase hydrogenation of maleic anhydride," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 488, pp. 256–264, 2014.
- [129] P. V. R. Rao, V. P. Kumar, G. S. Rao, K. V. R. Chary, "Vapor phase selective hydrogenation of acetone to methyl isobutyl ketone (MIBK) over Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, pp. 1665–1673, 2012.

- [130] G. Pei, X. Liu, M. Chai, A. Wang, T. Zhang, "Isolation of Pd atoms by Cu for semi-hydrogenation of acetylene: Effects of Cu loading," *Chinese J. Catal.*, vol. 38, no. 9, pp. 1540–1548, 2017.
- [131] E. C. Lovell, J. Scott, R. Amal, "Ni-SiO<sub>2</sub> catalysts for the carbon dioxide reforming of methane: varying support properties by flame spray pyrolysis," *Molecules*, vol. 20, pp. 4594–4609, 2015.
- [132] Y. Liu, W. Sheng, Y. Zhang, "Homogeneous and highly dispersed Ni–Ru on a silica support as an effective CO methanation," *RSC Adv.*, vol. 8, pp. 2123–2131, 2018.
- [133] H. Liu, D. He, "Properties of Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its catalytic performance in methane conversion to syngas," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 22, pp. 14447–14454, 2011.
- [134] L. Bednarczuk, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, "H<sub>2</sub>-production from CO<sub>2</sub>-assisted ethanol steam reforming: The regeneration of Ni-based catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 5256–5263, 2015.
- [135] S. A. C. Carabineiro, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, P. B. Tavares, L. S. G. Fernandes, "Gold nanoparticles supported on magnesium oxide for CO oxidation," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, p. 435, 2011.
- [136] M. Khajenoori, M. Rezaei, F. Meshkani, "Dry reforming over CeO<sub>2</sub>-promoted Ni/MgO nano-catalyst: Effect of Ni loading and CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> molar ratio," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 717–722, 2015.
- [137] W. Dong, H. Roh, Z. Liu, K. Jun, S. Park, "Hydrogen production from methane reforming reactions over Ni/MgO Catalyst," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 22, no. 12, pp. 1323–1327, 2001.
- [138] A. A. Awadallah, M. S. Abdel-Mottaleb, A. A. Aboul-Enein, M. M. Yonis, A. K. Aboul-Ghei, "Catalytic decomposition of natural gas to CO/CO<sub>2</sub>-free hydrogen production catalytic decomposition of natural gas to CO/CO<sub>2</sub> -free hydrogen production and carbon nanomaterials using MgO-supported monometallic iron family catalysts," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 202, no. 2, pp. 163–174, 2015.
- [139] M. Zangouei, A. Z. Moghaddam, M. Arasteh, "The influence of nickel loading on reducibility of NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts synthesized by sol-gel method," *Chem. Eng. Res. Bull.*, vol. 14, no. 2, pp. 97–102, 2010.
- [140] R. L. Manfro, N. F. P. Ribeiro, M. M. V. M. Souza, "Production of hydrogen from steam reforming of glycerol using nickel catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>," *Catal. Sustain. Energy*, vol. 1, pp. 60–70, 2013.
- [141] M. A. Naeem, A. S. Al-Fatesh, A. E. Abasaed, A. H. Fakeeha, "Activities of Ni-based nano catalysts for CO<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub> reforming prepared by polyol process," *Fuel Process. Technol.*, vol. 122, pp. 141–152, 2014.
- [142] K. Zhao, Z. Li, L. Bian, "CO<sub>2</sub> methanation and co-methanation of CO and CO<sub>2</sub> over Mn-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 10, no. 2, pp. 273–280, 2016.
- [143] G. T. Wurzler, T. Gleicielle, R. C. Rableto-Ney, L. V. Mattos, M. A. Fraga, F. B. Noronha,

- “Steam reforming of ethanol for hydrogen production over MgO—supported Ni-based catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 518, pp. 115–128, 2016.
- [144] F. Ocampo, B. Louis, A. C. Roger, “Methanation of carbon dioxide over nickel-based  $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.28}\text{O}_2$  mixed oxide catalysts prepared by sol–gel method,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 369, no. 1–2, pp. 90–96, 2009.
- [145] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, R. R. Mukti, Y. H. Taufiq-Yap, M. R. Sazegar, “Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for  $\text{CO}_2$  methanation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 147, pp. 359–368, 2014.
- [146] M. Nizio, A. Albarazi, S. Cavadias, J. Amouroux, M. E. Galvez, P. Da Costa, “Hybrid plasma-catalytic methanation of  $\text{CO}_2$  at low temperature over ceria zirconia supported Ni catalysts,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 27, pp. 11584–11592, 2016.
- [147] D. C.D da Silva, S. Letichevsky, L. E. P. Borges, L. G. Appel, “The Ni/ $\text{ZrO}_2$  catalyst and the methanation of CO and  $\text{CO}_2$ ,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 8923–8928, 2012.
- [148] B. Nematollahi, M. Rezaei, E. N. Lay, “Selective methanation of carbon monoxide in hydrogen rich stream over Ni/ $\text{CeO}_2$  nanocatalysts,” *J. Rare Earths*, vol. 33, no. 6, pp. 619–628, 2015.
- [149] L. Bobrova, D. V. Andreev, E. A. Ivanov, N. V. Mezentseva, M. Simonov, L. Makarshin, L. G. Gribovskiy, V. A. Sadykov, “Water–Gas Shift Reaction over Ni/ $\text{CeO}_2$  Catalysts,” *Catalysts*, vol. 7, no. 10, p. 310, 2017.
- [150] M. M. Zyryanova, P. V. Snytnikov, R. V. Gulyaev, Y. I. Amosov, A. I. Boronin, V. A. Sobyenin, “Performance of Ni/ $\text{CeO}_2$  catalysts for selective CO methanation in hydrogen-rich gas,” *Chem. Eng. J.*, vol. 238, pp. 189–197, 2014.
- [151] H. R. Gurav, S. Dama, V. Samuel, S. Chilukuri, “Influence of preparation method on activity and stability of Ni catalysts supported on Gd doped ceria in dry reforming of methane,” *J. CO2 Util.*, vol. 20, pp. 357–367, 2017.
- [152] W. Shan, M. Luo, P. Ying, W. Shen, C. Li, “Reduction property and catalytic activity of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  mixed oxide catalysts for  $\text{CH}_4$  oxidation,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 246, no. 1, pp. 1–9, 2003.
- [153] A. Vita, C. Italiano, L. Pino, P. Frontera, M. Ferraro, V. Antonucci, “Activity and stability of powder and monolith-coated Ni/GDC catalysts for  $\text{CO}_2$  methanation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 226, pp. 384–395, 2018.
- [154] I. Graça, L. V. González, C. Bacariza, A. Fernandes, C. Henriques, J. M. Lopez, M. F. Ribeiro, “ $\text{CO}_2$  hydrogenation into  $\text{CH}_4$  on NiHNaUSY zeolites,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 147, pp. 101–110, 2014.
- [155] F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, D. Gazzoli, I. Pettiti, V. Rosetti, A. Vaccari, “Ni-catalysts obtained from silicate intercalated HTlcs active in the catalytic partial oxidation of methane: Influence of the silicate content,” *Catal. Today*, vol. 142, no. 1–2, pp. 78–84, 2009.
- [156] M. Li, H. Amari, A. C. Van Veen, “Metal-oxide interaction enhanced  $\text{CO}_2$  activation in methanation over ceria supported nickel nanocrystallites,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 239,

pp. 27–35, 2018.

- [157] A. R. González, Y. J. O. Asencios, E. M. Assaf, J. M. Assaf, “Dry reforming of methane on Ni–Mg–Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol–gel method from hydrotalcite-like precursors,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, pp. 876–887, 2013.
- [158] F. Ocampo, “Développement de catalyseurs pour la réaction de méthanation du dioxyde de carbone,” Université de Strasbourg, 2011.
- [159] C. Fukuhara, K. Hayakawa, Y. Suzuki, W. Kawasaki, R. Watanabe, “A novel nickel-based structured catalyst for CO<sub>2</sub> methanation: A honeycomb-type Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst to transform greenhouse gas into useful resources,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 532, pp. 12–18, 2017.
- [160] S. Tada, R. Kikucji, K. Wada, K. Osada, K. Akiyama, S. Satokawa, Y. Kawashima “Long-term durability of Ni/TiO<sub>2</sub> and Ru-Ni/TiO<sub>2</sub> catalysts for selective CO methanation,” *J. Power Sources*, vol. 264, pp. 59–66, 2014.
- [161] M. B. I. Choudhury, S. Ahmed, M. A. Shalabi, T. Inui, “Preferential methanation of CO in a syngas involving CO<sub>2</sub> at lower temperature range,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 314, no. 1, pp. 47–53, 2006.
- [162] T. S. Moraes, R. C. R. Neto, M. C. Ribiero, L. V. Mattos, M. Kourtelesis, S. Ladas, X. Verkiyos, F. B. Noronha, “Ethanol conversion at low temperature over CeO<sub>2</sub> supported Ni-based catalysts. Effect of Pt addition to Ni catalyst,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 181, pp. 754–768, 2016.
- [163] L. J. Li, W. J. Yi, T. W. Liu, C. Huang, Z. S. Chao, “Hydrogenation of 3-hydroxypropanal into 1,3-propanediol over bimetallic Ru-Ni catalyst,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 51, pp. 32027–32037, 2017.
- [164] J. C. S. Wu, H. C. Chou, “Bimetallic Rh-Ni/BN catalyst for methane reforming with CO<sub>2</sub>,” *Chem. Eng. J.*, vol. 148, no. 2-3, pp. 539–545, 2009.
- [165] C. Crisafulli, S. G. Scir, S. R. Maggiore, S. Minico, “CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni – Ru and Ni – Pd bimetallic catalysts,” *Catal. Letters*, vol. 59, pp. 21–26, 2000.
- [166] W. Zhen, B. Li, G. Lu, J. Ma, “Enhancing catalytic activity and stability for CO<sub>2</sub> methanation on Ni–Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via modulating impregnation sequence and controlling surface active species,” *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 16472–16479, 2014.

## Liste des Figures

Figure 1 : Emissions mondiales de CO <sub>2</sub> , 2000-2017.....	6
Figure 2 : Répartition (%) des émissions mondiales de CO <sub>2</sub> par sources.....	7
Figure 3 : Répartition (%) des émissions mondiales de CO <sub>2</sub> par type d'émetteur.....	7
Figure 4 : Principales réactions d'hydrogénation du dioxyde de carbone.....	13
Figure 5 : Excédents et déficits de production hebdomadaires – 2050 scénario France.....	16
Figure 6 : Schématisation du principe Power to Gas.....	17
Figure 7 : Variation du taux de conversion du CO <sub>2</sub> en fonction de la température à différentes pressions à l'équilibre thermodynamique (H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4).....	20
Figure 8 : Variation de la sélectivité en méthane en fonction de la température à différentes pressions à l'équilibre thermodynamique (H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4).....	20
Figure 9 : Schéma des mécanismes proposés pour la réaction de méthanation du CO <sub>2</sub> .....	21
Figure 10 : Mécanisme de la réaction de méthanation proposé par Peebles et al.....	23
Figure 11 : Mécanisme de la réaction de méthanation proposé par Aldana et al.....	24
Figure 12 : Limitations cinétiques de méthanation du CO <sub>2</sub> .....	25
Figure 13 : Protocole opératoire de la chimisorption d'hydrogène.....	38
Figure 14 : Montage ULCO.....	44
Figure 15 : Montage Balamand.....	44
Figure 16 : Conversion du CO <sub>2</sub> en fonction de la température sur les deux réacteurs utilisés en test.....	46
Figure 17 : Conversion du CO <sub>2</sub> en fonction de la température en présence du SiC.....	49
Figure 18 : Protocole opératoire du test.....	49
Figure 19 : Diffractogrammes des rayons X du support CeO <sub>2</sub> et du catalyseur Ni/CeO <sub>2</sub> .....	53
Figure 20 : Diffractogrammes des rayons X du support SiO <sub>2</sub> et du catalyseur Ni/SiO <sub>2</sub> .....	54

Figure 21 : Diffractogrammes des rayons X du support $Y_2O_3$ et du catalyseur Ni/ $Y_2O_3$ .....	55
Figure 22 : Diffractogrammes des rayons X du support MgO et du catalyseur Ni/MgO.....	56
Figure 23 : Diffractogrammes des rayons X du support $Al_2O_3$ et du catalyseur Ni/ $Al_2O_3$ .....	57
Figure 24 : Profils RTP de la cérine et du catalyseur Ni/ $CeO_2$ .....	59
Figure 25 : Profils RTP de la silice et du catalyseur Ni/ $SiO_2$ .....	60
Figure 26 : Profils RTP de l'oxyde d'yttrium et du catalyseur Ni/ $Y_2O_3$ .....	61
Figure 27 : Profils RTP de l'oxyde de magnésium et du catalyseur Ni/MgO.....	62
Figure 28 : Profils RTP de l'alumine et du catalyseur Ni/ $Al_2O_3$ .....	63
Figure 29 : Profils DTP- $CO_2$ des supports et des catalyseurs Ni/supports.....	66
Figure 30 : Evolution de la conversion du $CO_2$ en fonction de la température de la réaction en présence des différents supports ( $P = 1 \text{ atm}$ , $H_2/CO_2 = 4$ , $VVH = 6000 \text{ h}^{-1}$ ).....	67
Figure 31 : Conversion du $CO_2$ en fonction de la température lors de la réaction de méthanation en présence des différents catalyseurs Ni/supports ( $P = 1 \text{ atm}$ , $H_2/CO_2 = 4$ , $VVH = 6000 \text{ h}^{-1}$ )....	68
Figure 32 : Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs Ni(x%)/ $CeO_2$ .....	72
Figure 33 : Profils RTP des catalyseurs Ni(x%)/ $CeO_2$ .....	73
Figure 34 : Profils DTP- $CO_2$ des catalyseurs Ni(x%)/ $CeO_2$ .....	74
Figure 35 : Variation de la conversion du $CO_2$ en fonction de la température lors de la réaction de méthanation pour les catalyseurs Ni(x%)/ $CeO_2$ ( $P = 1 \text{ atm}$ , $H_2/CO_2 = 4$ , $VVH = 6000 \text{ h}^{-1}$ ).....	75
Figure 36 : Evolution du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction du temps à 350�C lors de la réaction de méthanation ( $P = 1 \text{ atm}$ , $H_2/CO_2 = 4$ , $VVH = 6000 \text{ h}^{-1}$ ).....	77
Figure 37 : Profils OTP des catalyseurs Ni(x%)/ $CeO_2$ après test de stabilité.....	79
Figure 38 : Courbes de dérivées de la variation de masse et de signal ATD en fonction de la température pour les catalyseurs Ni(x%)/ $CeO_2$ après test de stabilité.....	80
Figure 39 : Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs Ni(x%)/ $CeO_2$ après test de stabilité.	81

Figure 40 : Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs bimétalliques Ru(x%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> .....	84
Figure 41 : Profils RTP des catalyseurs bimétalliques Ru(x%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> .....	85
Figure 42 : Profils DTP-CO <sub>2</sub> des catalyseurs bimétalliques Ru(x%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> .....	87
Figure 43 : Evolution de la conversion du CO <sub>2</sub> en fonction de la température de la réaction en présence des catalyseurs Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> et Ru(x%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> (P = 1 atm, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h <sup>-1</sup> ).....	88
Figure 44 : Clichés MET et répartition en tailles de particules de Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> , Ru(0,5%)/CeO <sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> .....	92
Figure 45 : Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs Ni(10%)/CeO <sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO <sub>2</sub> calcinés à 500°C.....	93
Figure 46 : Profils RTP des catalyseurs Ru(0,5%)/CeO <sub>2</sub> , Ni(10%)/CeO <sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO <sub>2</sub> .....	94
Figure 47 : Evolution de la conversion du CO <sub>2</sub> en fonction de la température de la réaction en présence des catalyseurs Ru(0,5%)/CeO <sub>2</sub> , Ni(x%)/CeO <sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO <sub>2</sub> (P = 1 atm, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h <sup>-1</sup> ).....	95
Figure 48 : Evolution du taux de conversion du CO <sub>2</sub> en fonction du temps à 350°C en présence des catalyseurs Ni(x%)/CeO <sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO <sub>2</sub> (P = 1 atm, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h <sup>-1</sup> ).....	97
Figure 49 : Profils OTP des catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO <sub>2</sub> après test de stabilité.....	98
Figure 50 : Courbes de dérivées de la variation de masse et de signal ATD en fonction de la température pour les catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> (a) et Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO <sub>2</sub> (b) après test de stabilité.....	99
Figure 51 : Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs bimétalliques Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO <sub>2</sub> après test de stabilité.....	100
Figure 52 : Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> préparés par les différentes méthodes.....	101

Figure 53 : Profils RTP des catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> préparés par les différentes méthodes.....	102
Figure 54 : Evolution de la conversion du CO <sub>2</sub> en fonction de la température de la réaction en présence des catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> préparés par les différentes méthodes (P = 1 atm, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h <sup>-1</sup> ).....	104
Figure 55 : Evolution de la conversion du CO <sub>2</sub> en fonction de la pression à 350°C sur le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h <sup>-1</sup> ).....	106
Figure 56 : Evolution de la conversion du CO <sub>2</sub> en fonction du temps à 350°C sur le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> à (a) 5 bar et (b) 10 bar (H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h <sup>-1</sup> ).....	107
Figure 57 : Evolution de la conversion du CO <sub>2</sub> en fonction de la température et du rapport H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> sur le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> (P = 1 atm, VVH = 6000 h <sup>-1</sup> ).....	108
Figure 58 : Evolution de la conversion du CO <sub>2</sub> en fonction de la température sur le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> pré-réduit à différentes températures (P = 1 atm, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h <sup>-1</sup> ).....	109

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Les réactions possibles pouvant intervenir lors de la réaction de méthanation.....	19
Tableau 2 : Activité catalytique des catalyseurs en fonction de la taille des particules métalliques.....	26
Tableau 3 : Récapitulatif de l'activité catalytique des catalyseurs utilisés en bibliographie pour la réaction de méthanation.....	29
Tableau 4 : Origine commerciale des supports utilisés.....	35
Tableau 5 : Propriétés des métaux Ni et Ru.....	39
Tableau 6 : Conditions opératoires du système chromatographique micro-gc.....	47
Tableau 7 : Produits analysés par le TCD de la micro-gc.....	47
Tableau 8 : Conditions opératoires du système chromatographique.....	48
Tableau 9 : Produits analysés par les TCD de la chromatographie.....	48
Tableau 10 : Teneurs en nickel des différents catalyseurs Ni/supports.....	52
Tableau 11 : Surfaces spécifiques des différents supports et catalyseurs.....	57
Tableau 12 : Valeurs de consommations théoriques et expérimentales d'H <sub>2</sub> pour les catalyseurs Ni/supports.....	64
Tableau 13 : Accessibilité métallique des différents catalyseurs Ni/supports.....	65
Tableau 14 : Quantité totale du CO <sub>2</sub> désorbée lors des DTP-CO <sub>2</sub> par les différents catalyseurs Ni/supports.....	66
Tableau 15 : Sélectivité en CH <sub>4</sub> et CO pour les différents catalyseurs Ni/supports à 350°C.....	68
Tableau 16 : Taille moyenne des cristallites de NiO des catalyseurs Ni(x%)/CeO <sub>2</sub> .....	71
Tableau 17 : Surfaces spécifiques des catalyseurs Ni(x%)/CeO <sub>2</sub> .....	72
Tableau 18 : Valeurs de consommations théoriques et expérimentales d'H <sub>2</sub> pour les catalyseurs Ni(x%)/CeO <sub>2</sub> .....	74
Tableau 19 : Quantité totale du CO <sub>2</sub> désorbée lors des DTP-CO <sub>2</sub> par les catalyseurs Ni(x%)/CeO <sub>2</sub> .....	75
Tableau 20 : Sélectivité en CH <sub>4</sub> et CO pour les catalyseurs Ni(x%)/CeO <sub>2</sub> à 350°C.....	76

Tableau 21 : Récapitulatif des résultats obtenus sur les catalyseurs Ni(x%)/CeO <sub>2</sub> .....	78
Tableau 22 : Taille des particules (D) de NiO et de Ni calculée pour les catalyseurs avant et après test de stabilité.....	82
Tableau 23 : Surfaces spécifiques des catalyseurs bimétalliques Ru(x%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> .....	84
Tableau 24 : Valeurs de consommations théoriques et expérimentales d'H <sub>2</sub> pour les catalyseurs Ru(x%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> .....	85
Tableau 25 : Quantité totale du CO <sub>2</sub> désorbée lors des DTP-CO <sub>2</sub> par les catalyseurs bimétalliques Ru(x%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> .....	87
Tableau 26 : Sélectivité en CH <sub>4</sub> et CO pour les catalyseurs Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> et Ru(x%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> à 350°C.....	88
Tableau 27 : Accessibilités métalliques et tailles des particules des catalyseurs Ru(0,5%)/CeO <sub>2</sub> , Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> .....	90
Tableau 28 : Taille moyenne de cristallites de NiO calculée pour les catalyseurs Ni(10%)/CeO <sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO <sub>2</sub> .....	93
Tableau 29 : Valeurs de consommations théoriques et expérimentales d'H <sub>2</sub> pour les catalyseurs Ru(0,5%)/CeO <sub>2</sub> , Ni(10%)/CeO <sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(10%)/CeO <sub>2</sub> .....	94
Tableau 30 : Sélectivité en CH <sub>4</sub> et CO pour les catalyseurs Ru(0,5%)/CeO <sub>2</sub> , Ni(x%)/CeO <sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO <sub>2</sub> à 350°C.....	95
Tableau 31 : Récapitulatif des résultats obtenus sur les catalyseurs Ni(x%)/CeO <sub>2</sub> et Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO <sub>2</sub> .....	96
Tableau 32 : Surface spécifique des catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO <sub>2</sub> préparés par les différentes méthodes.....	102
Tableau 33 : Valeurs de consommations théoriques et expérimentales d'H <sub>2</sub> des catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> préparés par les différentes méthodes.....	103
Tableau 34 : Sélectivité en CH <sub>4</sub> et CO pour les catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> préparés par les différentes méthodes à 350°C.....	104
Tableau 35 : Sélectivité en CH <sub>4</sub> et CO à 350°C pour le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO <sub>2</sub> à différents rapports H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> .....	108