



HAL
open science

Valorisation catalytique du CO₂ via l'hydrogénation pour la production de méthane

Manon Gregoire

► **To cite this version:**

Manon Gregoire. Valorisation catalytique du CO₂ via l'hydrogénation pour la production de méthane. Chimie analytique. Université du Littoral Côte d'Opale, 2024. Français. NNT : 2024DUNK0713 . tel-04818761

HAL Id: tel-04818761

<https://theses.hal.science/tel-04818761v1>

Submitted on 4 Dec 2024

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 de Doctorat

*Mention Chimie
Spécialité Chimie théorique, physique, analytique*

présentée à l'*Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)*

de l'Université du Littoral Côte d'Opale

par
Manon GREGOIRE

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université du Littoral Côte d'Opale

Valorisation catalytique du CO₂ via l'hydrogénation pour la production de méthane

Soutenue le 08 Novembre 2024, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

M. Jean François BRILHAC, Professeur, Université de Haute Alsace

M^{me} Hélène PERNOT, Professeure, Université de Sorbonne

M^{me} Carole LAMONIER, Professeure, Université de Lille.

M Bruno CHAUDRET, Directeur de Recherche, INSA Toulouse

M. Christophe POUPIN, Maître de Conférences, ULCO

M. Edmond ABI-AAD, Professeur, ULCO

M. Sébastien ROYER, Professeur, ULCO

M. Tristan RIGOU, Ingénieur, GRDF Toulouse

Président

Rapporteuse

Rapporteuse

Examineur

Co-directeur

Directeur de thèse

Membre invité

Membre invité



Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEiV) (EA. 4492) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), dont je remercie Monsieur **Stéphane Siffert**, son directeur. Je remercie également les financeurs de ce travail : l'Université du Littoral Côte d'Opale, la région Hauts-de-France et GRDF, qui a également suivi ce travail dans son intégralité.

Je remercie tout d'abord mon directeur de thèse, Monsieur **Edmond Abi-Aad** pour avoir dirigé mes recherches et participé au bon déroulement de ce travail. Je remercie également Monsieur **Christophe Poupin** d'avoir encadré cette thèse. Je le remercie pour sa disponibilité, son écoute, sa pédagogie et son accompagnement durant ces trois années de thèse. Merci également pour toutes les discussions, scientifiques ou non, et pour les tickets du GECat.

Je remercie Madame **Carole Lamonier**, professeure à l'université de Lille et Madame **Hélène Pernot**, professeure à Sorbonne-Université, de m'avoir fait l'honneur d'en être rapportrices.

Je remercie également, Monsieur **Jean-François Brillhac**, professeur à l'université de Haute Alsace, et Monsieur **Bruno Chaudret**, directeur de recherche à l'INSA de Toulouse pour leur intérêt et leur suivi de mon travail ainsi que pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie, Monsieur **Sébastien Royer**, professeur à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) de l'université de Lille pour sa collaboration durant toute la durée du projet et pour l'accueil au sein du laboratoire Matériau pour la Catalyse (MATCAT). Je remercie également Monsieur **Jean-Philippe Dacquin**, maître de conférences, et Monsieur **Jérémy Daihnau**, chargé de recherche, d'avoir également collaboré sur ce projet et pour leur aide lors de mes déplacements sur Lille. J'adresse également mes remerciements à Madame **Maya Marinova**, ingénieure de recherche CNRS, pour les analyses de MET et pour son aide pour l'exploitation des résultats, et à Madame **Pardis Simon**, ingénieure de recherche CNRS, pour les manipulations SPX.

Je voudrais adresser mes remerciements aux membres permanents et non permanents l'équipe Traitement Catalytique et Energie Propre (TCEP), en particulier Monsieur **Sharad Gupta**, post-doctorant, pour son aide scientifique lors de l'exploitation des résultats et pour la rédaction d'articles et à Madame **Carmen Ciotonea**, maître de conférences, pour son aide autour des différents matériaux de ce projet. Merci également à **Ines Oueslati** et **Stéphane Kouassi** pour leur aide sur ce projet au travers de leur stage de Master 2.

Bien évidemment je tiens à remercier tous les doctorants, post-doctorants et docteurs qui ont croisé ma route durant ces trois années ; Margaux, Bastien, Rémi, Madan, Aida, Lilian, Pedro, Miriam, Mireille, Mahdi, Suen, Yamina, Colwyn et Perrine. Merci pour tous les moments que l'on a partagés. Je remercie également les doctorants de Lille, et plus particulièrement Bertha, Roger et Elias, pour leur gentillesse et l'aide qu'ils m'ont apportée lors de mes séjours dans leur laboratoire.

Je tiens à remercier mes supers collègues de bureau : **Mariebelle**, **Michel** et **Caroline**. Merci pour tout le soutien et la bonne humeur que vous m'avez apportés. Je vous remercie pour tous les souvenirs qu'on a créés ensemble, que je n'oublierai jamais.

Merci également à **Mumu** pour toutes les discussions diverses et variées sur la vie et toutes les questions philosophiques qui s'en sont suivies. Merci pour les encouragements et la motivation que tu m'as apportés, même de loin, et merci d'avoir été une super tata Mumu tout au long de ces trois années (et une super catsitteuse).

Je remercie sincèrement **Caroline** pour absolument tout. Merci d'avoir rendu les moments compliqués un peu moins compliqués et les moments joyeux, un peu plus joyeux. Merci pour ton humour douteux, ton esprit de compétition qui m'a permis de bien faire connaissance avec Wardy, ton rire communicatif et tes talents de chanteuse hors pair. Merci d'avoir toujours été là, même dans les moments les plus durs, et de m'avoir toujours soutenue et fait confiance.

Je voudrais également remercier mes amis pour tous les moments passés ensemble et qui m'ont permis de m'aérer l'esprit en bonne compagnie. Un merci particulier à **Vincent** pour son écoute, sa bienveillance et ses conseils, à **Lhana** pour tous ces voyages et ces rêves réalisés et à **Alice** d'être toujours aussi présente malgré les années et la distance.

Un grand merci à ma famille pour leurs oreilles attentives et leur soutien indéfectible. Un merci particulier à mon **Papou** et à **Siméon** pour tous ces week-ends vésigondins à refaire le monde autour de beaucoup de pasteis de nata (pcq bon, la 11ème est offerte). Merci également à **Mathilde** pour toutes ces heures de discussions qui m'ont fait un bien fou.

Pour finir, un immense merci à mes parents, **Maman** et **Jacques**, et à ma sœur préférée, **Margot**, qui ont été présents tout au long de cette aventure, qui ne m'ont jamais lâché et toujours encouragé. Je vous remercie du fond du cœur pour tout ce que vous avez fait pour moi durant ces 3 dernières années. PS : merci d'avoir égayé ma vie en me présentant ma petite **Olympe**.

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières.....	5
Liste des Tableaux.....	9
Liste des figures	11
Introduction générale.....	17
Chapitre I : Etude bibliographique	21
I-1 Contexte	24
I-1-1 Le réchauffement climatique	24
I-1-2 Les causes du réchauffement climatique	25
I-1-3 Enjeux politiques	26
I-1-4 Les émissions de dioxyde de carbone	27
I-1-5 Les solutions pour réduire les émissions de CO ₂	29
I-1-6 Transition énergétique et « Power-to-gaz »	31
I-2 Méthanation du CO ₂	34
I-2-1 Généralités	34
I-2-2 Projets actuels de méthanation du CO ₂	35
I-2-3 Etude thermodynamique	36
I-2-4 Mécanisme de réaction	38
I-3 Caractéristiques des catalyseurs pour la réaction de méthanation	38
I-3-1 La phase active.....	39
I-3-2 Le support	40
I-3-3 Influence de la teneur en métal et de la taille des particules.....	43
I-3-4 Interaction métal/support	44
I-3-5 Les sources de désactivation et solutions.....	46
I-4 Conclusion	47
I-5 Références bibliographiques	50
Chapitre II : Partie expérimentale.....	59
II-1 Techniques de caractérisation.....	60

II-1-1 Spectroscopie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES).....	60
II-1-2 Diffraction des rayons X.....	60
II-1-3 Physisorption d'azote.....	61
II-1-4 Réduction en température programmée (H ₂ -RTP)	64
II-1-5 Désorption de l'oxygène en température programmée (O ₂ -DTP).....	65
II-1-6 Microscopie électronique à transmission (MET)	66
II-1-7 Analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrie (ATD-ATG).....	66
II-1-8 Spectroscopie des photoélectrons induits par rayon X.....	67
II-2 Test catalytique.....	68
II-2-1 Description du montage.....	68
II-2-2 Conditions opératoires	70
II-2-3 Formules de calcul.....	71
II-2-4 Test préliminaire.....	71
II-2-5 Etalonnage	72
II-2-6 Répétabilité.....	72
II-2-7 Reproductibilité	73
II-3 Conclusion	74
II-4 Références	75
Chapitre III : Étude de l'influence de la taille des particules des matériaux Ni/SiO₂	79
III-1 Etude bibliographique	80
III-1-1 Influence de la taille des particules	80
III-1-2 Contrôle de la taille des particules	82
III-1-3 Conclusion.....	83
III-2 Préparation des catalyseurs	84
III-3 Résultats et discussions	86
III-3-1 ICP-OES.....	86
III-3-2 N ₂ -Physisorption	87
III-3-3 Diffraction des rayons X	89
III-3-4 Microscopie électronique à transmission	91
III-3-5 Réduction en température programmée	92

III-3-6 Spectrométrie de photoélectrons X	94
III-3-7 Évaluation catalytique pour la réaction de méthanation	95
III-3-8 Caractérisation après test.....	97
III-3-9 Test de stabilité.....	101
III-4 Conclusion.....	103
III-5 Références	105
Chapitre IV : Ni/Phyllosilicates	111
IV-1 Etude bibliographique	112
IV-1-1 Généralités	112
IV-1-2 Méthodes de préparation par dépôt-précipitation	113
IV-1-3 Activation du catalyseur.....	115
IV-1-4 Mécanisme de réaction.....	115
IV-1-5 Conclusion	116
IV-2 Préparation des catalyseurs	116
IV-3 Etude de la teneur en nickel pour la réaction de méthanation	117
IV-3-1 Caractérisations Physico-chimiques.....	117
IV-3-2 Evaluation catalytique pour la réaction de méthanation	121
IV-3-3 Caractérisations après test	123
IV-3-4 Conclusion	125
IV-4 Etude de la température de réduction des matériaux 20%Ni/Phyllo	125
IV-4-1 Caractérisations physico-chimiques.....	126
IV-4-2 Evaluations catalytiques pour la réaction de méthanation	130
IV-4-3 Caractérisations après test	132
IV-4-4 Conclusion	134
IV-5 Optimisation des conditions de réduction des matériaux 20%Ni/Phyllo.....	135
IV-5-1 Etude de la composition gazeuse de la réduction.....	135
IV-5-2 Etude de la durée de réduction	142
IV-5-3 Conclusion	149
IV-6 Conclusion générale.....	149
IV-7 Références	151

Chapitre V : Les pérovskites	157
V-1 Etude bibliographique	158
V-1-1 Généralités	158
V-1-2 Méthodes de synthèse des pérovskites	160
V-1-3 Les défauts de structure au sein de la pérovskite	160
V-1-4 La pérovskite LaNiO pour la réaction de méthanation	161
V-1-5 Substitution des cations A et B.....	163
V-1-6 Conclusion.....	163
V-2 Préparation des catalyseurs	164
V-3 Résultats et discussions	166
V-3-1 Etude de la stœchiométrie du lanthane dans la pérovskite La_xNiO_3	166
V-3-2 Etude de la substitution du lanthane dans la pérovskite $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,1}\text{NiO}_3$	174
V-3-3 Etude du cation A dans la pérovskite ANiO_3	182
V-4 Conclusion.....	187
V-5 Références	188
Conclusion et perspectives.....	191
Résumé	195
Abstract.....	196

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Principales réactions pouvant entrer en jeu lors de la réaction de méthanation des oxydes de carbone	37
Tableau I-2 : Récapitulatif de l'activité catalytique des catalyseurs utilisés en bibliographie pour la réaction de méthanation.....	41
Tableau I-3 : Activité catalytique des catalyseurs en fonction de la taille des particules métalliques ²⁷ 44	
Tableau II-1 : Méthode N ₂ -physisorption en fonction des différents matériaux	62
Tableau II-2 : Conditions des réductions en températures programmées en fonction des familles de matériaux	64
Tableau II-3 : Conditions opératoires du système chromatographique	69
Tableau II-4 : Produits analysés par les TCD de la chromatographie	70
Tableau III-1 : Quantités utilisées lors de la synthèse des matériaux.....	85
Tableau III-2 : Résultats ICP-OES des matériaux calcinés.....	87
Tableau III-3 : Résultats des propriétés texturales des matériaux avant et après réduction à 600°C	88
Tableau III-4 : Résultats des matériaux avant et après réduction obtenus à partir de la DRX	91
Tableau III-5 : Consommations d'H ₂ et pourcentage de Ni ⁰	94
Tableau III-6 : Énergies de liaison et composition atomique de Ni/IWI et Ni/MIA	95
Tableau III-7 : Propriétés physiques des matériaux après tests catalytiques.....	100
Tableau III-8 : Propriétés physico-chimiques de NI/MIA après test de stabilité	103
Tableau IV-1 : Energie libre de formation des phyllosilicates de nickel 1:1 et 2:1 et d'hydroxyde de nickel en solution aqueuse.....	113
Tableau IV-2 : Bilan des x%Ni/Phyllosilicate synthétisés.....	117
Tableau IV-3 : Résultats ICP-OES.....	118
Tableau IV-4 : Résultats de la N ₂ -physisorption pour les x%Ni/phyllo.....	120
Tableau IV-5 : Résultats de la réduction en température programmée des x%Ni/phyllo	121
Tableau IV-6 : Rendement maximum des matériaux et températures associées.....	123
Tableau IV-7 : Tableau regroupant les tailles de cristallites avant et après test.....	124
Tableau IV-8 : Résultats des caractérisations après test de x% Ni/phyllo avant et après test	125
Tableau IV-9 : Résultats des caractérisations après réduction de 20% Ni/phyllo	127

Tableau IV-10 : Énergies de liaison et composition atomique de surface de 20%Ni/Phyllo en fonction de la température de réduction	129
Tableau IV-11 : Rendement maximum des matériaux et températures associées.....	131
Tableau IV-12 : Résultats des caractérisations après tests et après test de stabilité	134
Tableau IV-13 : Résultats des caractérisations de 20%Ni/phylo réduit avec différentes compositions gazeuses.....	138
Tableau IV-14 : Rendement maximum des matériaux et températures associées.....	140
Tableau IV-15 : Résultats des caractérisations après test de 20%Ni/phylo réduit avec différentes compositions gazeuses	142
Tableau IV-16 : Résultats des caractérisations de 20% Ni/phylo réduit pendant différentes durées .	144
Tableau IV-17 : Rendement maximum des matériaux et températures associées.....	146
Tableau IV-18 : Résultats des caractérisations après test de 20% Ni/phylo réduit pendant différentes durées	148
Tableau V-1 : Structures cristallines des pérovskites en fonction du facteur de tolérance	159
Tableau V-2 : Tableau récapitulatif des masses utilisées pour la série La_xNiO_3	165
Tableau V-3 : Tableau récapitulatif des masses utilisées pour la série $\text{La}_{0,9}\text{A}'_{0,1}\text{NiO}_3$	166
Tableau V-4 : Tableau récapitulatif des masses utilisées pour la série ANiO_3	166
Tableau V-5 : Compositions théoriques de chaque élément dans les pérovskites La_xNiO_3	166
Tableau V-6 : Résultats des caractérisations des pérovskites La_xNiO_3	168
Tableau V-7 : Résultats des RTP de la série La_xNiO_3	170
Tableau V-8 : Résultats des O_2 -DTP de la série La_xNiO_3	171
Tableau V-9 : résultats des tests catalytiques des matériaux La_xNiO_3	172
Tableau V-10 : Valeurs massiques théoriques de chaque élément dans les pérovskites $\text{La}_{0,9}\text{B}_{0,1}\text{NiO}_3$	174
Tableau V-11 : Résultats des caractérisations des pérovskites $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,1}\text{NiO}_3$	176
Tableau V-12 : Résultats catalytiques des matériaux $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,1}\text{NiO}_3$	179
Tableau V-13 : Composition théoriques de chaque élément dans les pérovskites ANiO_3	182
Tableau V-14 : Résultats des caractérisations des matériaux ANiO_3	184
Tableau V-15 : Résultats catalytiques des matériaux ANiO_3	185

Liste des figures

Figure I-1 : Répartition des émissions totales de GES en 2021 ¹	25
Figure I-2 : Dates clés pour le climat	26
Figure I-3 : Emissions de CO ₂ provenant de la production d'énergie et des procédés industriels 1900-2023	28
Figure I-4 : Origine des émissions de CO ₂ dues à la combustion d'énergie en 2020.....	28
Figure I-5 : Evolution du plafond d'émissions du SEQUE-UE entre 2013 et 2030	30
Figure I-6 : Evolution du prix d'un quota de CO ₂ entre 2008 et 2024.....	30
Figure I-7 : Réaction de méthanation	32
Figure I-8 : Scénarios du mix gazier à horizon 2050	33
Figure I-9 : Effet de la pression et de la température sur la méthanation du CO ₂ : (a) sélectivité du CH ₄ et (b) conversion du CO ₂	37
Figure I-10 : Schéma réactionnel de la réaction de méthanation	38
Figure I-11 : Extrait du tableau périodique avec les métaux actifs pour la réaction de méthanation ...	39
Figure II-1 : Classification des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux selon IUPAC.....	63
Figure II-2 : Différentes boucles d'hystérésis rencontrées selon IUPAC.....	64
Figure II-3: Conditions des réductions en température programmée	65
Figure II-4 : Schéma du banc de test catalytique.....	69
Figure II-5 : Schéma des paliers de températures lors du test catalytiques.....	70
Figure II-6 : Rendement en CH ₄ et CO du réacteur vide pour la réaction de méthanation	71
Figure II-7 : Courbes d'étalonnage des gaz utilisés dans le processus réactionnel.....	72
Figure II-8 : Courbes de répétabilité pour le catalyseur 10 %Ni/SBA-15.....	73
Figure II-9 : Courbes de répétabilité pour le catalyseur LaNiO ₃	73
Figure III-1 : Voies réactionnelles proposées pour la méthanation du CO ₂ sur des catalyseur Ni/SiO ₂ avec différentes tailles de particules métalliques	82
Figure III-2 : Schéma du matériau Ni/IWI.....	85
Figure III-3 : Schéma du matériau Ni/MIA.....	86
Figure III-4 : Schéma du matériau Ni/SiO ₂	86

Figure III-5 : Isothermes d'adsorption (a) et taille des pores (b).....	87
Figure III-6 : Diffractogrammes bas angles des matériaux SBA-15	89
Figure III-7 : Diffractogrammes des matériaux calcinés (a) et réduits (b)	90
Figure III-8 : Images S/TEM-HAADF de matériaux réduits Ni/MIA (a), Ni/IWI (b) et Ni/SiO ₂ (c) et histogrammes correspondants d'échantillons réduits de Ni/SiO ₂ , Ni/IWI et Ni/MIA.	92
Figure III-9 : Réduction en température programmée des matériaux	93
Figure III-10 : Spectres XPS des matériaux Ni/IWI et Ni/MIA calcinés et réduits à 600 °C	94
Figure III-11 : Rendement en CH ₄ et CO (en pointillés) (a) Sélectivité CH ₄ et CO (en pointillés) (b) Conversion du CO ₂ (c) et énergie d'activation (d) en fonction de la température pour la réaction de méthanation	96
Figure III-13 : DRX bas angles de Ni/IWI et Ni/MIA avant et après test (a) et grands angles des matériaux après test (b)	97
Figure III-12 : Isothermes d'adsorption (a) et taille des pores (b).....	98
Figure III-14 : Images S/TEM-HAADF et histogrammes des matériaux Ni/SiO ₂ (a), Ni/IWI (b) et Ni/MIA (c) après tests	99
Figure III-15 : ATD-ATG des matériaux après test	100
Figure III-16 : Rendement en CH ₄ et en CO en fonction du temps.....	101
Figure III-17 : Image S/TEM-HAADF (a) et histogramme (b) de Ni/MIA après test de stabilité.....	102
Figure III-18 : ATD-ATG de Ni/MIA calciné, après test et après test de stabilité	102
Figure IV-1 : Schéma (a) d'une couche de phyllosilicate de nickel 2:1 et (b) d'une couche de phyllosilicate de nickel 1:1	113
Figure IV-2 : Analyses DRIFTS in situ d'un catalyseur Ni/Phyllosilicate réduit à 550 °C pour la réaction de méthanation du CO ₂ (a) et mécanisme réactionnel (b)	116
Figure IV-3 : Diffractogrammes des matériaux a) calcinés et b) réduits à 800 °C	118
Figure IV-4 : Isothermes d'adsorption obtenues lors de la physisorption d'azote des %Ni/Phyllo (a) et moyenne des tailles des pores (b).....	119
Figure IV-5 : Réduction en température programmée des %Ni/Phyllo	121
Figure IV-6 : Rendement en CH ₄ et CO (a) sélectivité CH ₄ et CO (b) conversion du CO ₂ (c) et énergie d'activation (d) en fonction de la température pour la réaction de méthanation.....	122
Figure IV-7 : Diffractogrammes des matériaux x%Ni/Phyllo après test.....	123

Figure IV-8 : Isothermes d'adsorption obtenues lors de la physisorption d'azote des x%Ni/Phyllo (a) et moyenne des tailles des pores (b) après test.....	124
Figure IV-9 : Diffractogrammes des 20%Ni/Phyllo réduits à différentes températures	126
Figure IV-10: Isothermes d'adsorption obtenues lors de la physisorption d'azote des 20%Ni/Phyllo (a) et moyenne des tailles des pores (b).....	127
Figure IV-11 : Histogrammes représentant la répartition des tailles de particules de Ni pour les matériaux réduits à 500 °C, 600 °C et 800 °C.....	128
Figure IV-12 : Clichés de microscopies des matériaux 20%Ni/Phyllo non réduit et réduit.....	128
Figure IV-13 : Spectres XPS de 20%Ni/Phyllo calciné et réduit à 500 °C, 600 °C et 800 °C.....	129
Figure IV-14 : Rendement en CH ₄ et CO (a) Sélectivité CH ₄ et CO (b) Conversion du CO ₂ (c) et énergie d'activation (d) en fonction de la température pour la réaction de méthanation.....	130
Figure IV-15 : Test de stabilité de 20%Ni/Phyllo réduit à 800 °C.....	132
Figure IV-16 : Clichés de microscopie de 20%Ni/Phyllo réduit à 500 °C et 800 °C avant et après test catalytique	132
Figure IV-17 : Diffractogrammes des 20%Ni/Phyllo après test.....	133
Figure IV-18 : Isothermes d'adsorption obtenues lors de la physisorption d'azote des 20%Ni/Phyllo (a) et moyenne des tailles des pores (b) après test	133
Figure IV-19 : TRP longue durée (a) conditions d'analyse (b).....	136
Figure IV-20 : Diffractogrammes de 20%Ni/Phyllo réduit sous différents mélanges gazeux	136
Figure IV-21 : Isothermes d'adsorption obtenues lors de la physisorption d'azote des matériaux 20%Ni/Phyllo réduits et non réduit (a) et moyenne des tailles des pores (b).....	137
Figure IV-22 : Rendement en CH ₄ et CO (a) sélectivité CH ₄ et CO (b) conversion du CO ₂ (c) et énergie d'activation (d) en fonction de la température pour la réaction de méthanation.....	139
Figure IV-23 : Diffractogrammes (quantitatifs) de 20%Ni/Phyllo après test réduits à 500 °C sous différents mélanges gazeux	140
Figure IV-24 : Isothermes d'adsorption obtenues lors de la physisorption d'azote des matériaux 20%Ni/Phyllo après test (a) et moyenne des tailles des pores (b).....	141
Figure IV-25 : Diffractogrammes de 20%Ni/Phyllo réduit à 500°C pendant différentes durées.....	143
Figure IV-26 : Isothermes d'adsorption obtenues lors de la physisorption d'azote des matériaux 20%Ni/Phyllo réduits et non réduit (a) et moyenne des tailles des pores (b).....	143

Figure IV-27 : Rendement en CH ₄ et CO (a) sélectivité CH ₄ et CO (b) conversion du CO ₂ (c) et énergie d'activation (d) en fonction de la température pour la réaction de méthanation.....	145
Figure IV-28 : Diffractogrammes de 20%Ni/Phyllo réduit pendant différentes durées après test.....	147
Figure IV-29 : Isothermes d'adsorption obtenues lors de la physisorption d'azote des matériaux 20%Ni/Phyllo après test (a) et moyenne des tailles des pores (b).....	147
Figure V-1 : Structure idéale de la pérovskite ABO ₃ : a) maille élémentaire cubique ; b) octaèdre BO ₆ ; c) assemblage des octaèdres et d) structure tridimensionnelle.....	158
Figure V-2 : Schéma des lacunes et des défauts interstitiels.....	161
Figure V-3 : Schéma de LaNiO ₃ (gauche) et La _x NiO ₃ avec des lacunes de site A (droite)	161
Figure V-4 : Mécanisme de réaction proposé pour la méthanation du CO ₂ sur LaNiO ₃ activé ¹⁷	162
Figure V-5 : Schéma de la synthèse de pérovskites	165
Figure V-6 : Diffractogrammes des pérovskites La _x NiO ₃ (a) et agrandissement du pic (024) (b).....	167
Figure V-7 : Isothermes d'adsorption des pérovskites La _x NiO ₃	168
Figure V-8 : Profil RTP des pérovskites La _x NiO ₃	169
Figure V-9 : Profils O ₂ -DTP des matériaux La _x NiO ₃	170
Figure V-10 : Rendement en CH ₄ et en CO en fonction de la température pour la réaction de méthanation pour la série La _x NiO ₃	172
Figure V-11 : Rendement en CH ₄ à 280 °C de la série La _x NiO ₃	173
Figure V-12 : Diffractogrammes des pérovskites La _x NiO ₃ après test.....	173
Figure V-13 : Diffractogrammes des pérovskites La _{0,8} A _{0,1} NiO ₃ (a) zoom sur le pic (110) (b)	175
Figure V-14 : Isothermes d'adsorption des pérovskites La _{0,8} A _{0,1} NiO ₃	177
Figure V-15 : Profil RTP des pérovskites La _{0,8} A _{0,1} NiO ₃	177
Figure V-16 : Rendement en CH ₄ et en CO en fonction de la température pour la réaction de méthanation pour la série La _{0,8} A _{0,1} NiO ₃	179
Figure V-17 : Diffractogrammes des pérovskites La _{0,8} A _{0,1} NiO ₃	180
Figure V-18 : Rendement en CH ₄ et en CO en fonction du temps de La _{0,8} Sr _{0,1} NiO ₃	181
Figure V-19 : Diffractogrammes de la pérovskite La _{0,8} Sr _{0,1} NiO ₃	181
Figure V-20 : Diffractogrammes des pérovskites ABO ₃	183
Figure V-21 : Isothermes d'adsorption des pérovskites ANiO ₃	183

Figure V-22 : Profils RTP des matériaux ANiO ₃	184
Figure V-23 : Rendement en CH ₄ et en CO en fonction de la température pour la réaction de méthanation pour la série ANiO ₃	185
Figure V-24 : Diffractogrammes des pérovskites ABO ₃	186

Introduction générale

Le réchauffement climatique est en constante augmentation depuis les années 1900. Il est principalement dû à l'augmentation des émissions atmosphériques des gaz à effet de serre (GES) qui sont, pour la plupart d'origines anthropiques ¹. En effet, les émissions de CO₂ ont augmenté de 40% au cours des 20 dernières années et proviennent principalement du secteur de l'énergie ². Les énergies renouvelables sont donc devenues indispensables à notre mix énergétique afin de réduire l'utilisation des énergies fossiles. Cependant, la difficulté d'anticiper les pics de consommation et de stocker les excédents représente l'inconvénient majeur de ces énergies. Le « Power-to-gaz » est une idée qui rentre parfaitement dans le plan de la transition énergétique et pourrait permettre de valoriser les émissions de CO₂ ³. La réaction de méthanation du CO₂ a été découverte par les français Paul Sabatier et Jean-Baptiste Senderens en 1897. Cette réaction est une des applications potentielles du « Power-to-gaz ». Elle permet d'utiliser le CO₂ émis par les industries ou les méthaniseurs et de le mélanger avec de l'hydrogène provenant des énergies renouvelables afin de produire du méthane pouvant être injecté directement dans les réseaux de gaz naturel déjà existants ⁴.

La réaction de méthanation est très exothermique ce qui permet des conversions à basses températures (entre 250 °C et 400 °C). Cependant, la forte stabilité de la liaison C=O du CO₂ la rend difficile à rompre. Pour cette raison, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur afin de rendre la molécule plus active ⁵. Les catalyseurs au nickel sont utilisés en substituts aux catalyseurs à base de métaux nobles tels que le rhodium et le ruthénium qui sont très actifs en méthanation mais moins disponibles et plus coûteux ⁵. Il est également possible d'ajouter des promoteurs dans le catalyseur au nickel tels que le magnésium, le calcium, le cobalt ou le fer ⁶. Le support des catalyseurs a également un rôle important à jouer. En effet, l'interaction entre le métal et le support est importante, la présence de lacunes en oxygène et de sites basiques peut aider à améliorer l'adsorption du CO₂ ⁷. Différents catalyseurs, tels que les catalyseurs à base de nickel supporté sur SiO₂, ont été étudiés auparavant en raison de leur grande surface spécifique, leur performance catalytique et leur disponibilité élevée. Cependant, un certain nombre de sources de désactivation des catalyseurs existe et doit être pris en compte afin d'optimiser au mieux le catalyseur ⁸. En effet, il est possible que le catalyseur subisse du frittage, en particulier ceux à base de nickel, et la formation de dépôt de carbone est aussi un élément à prendre en compte. Ces différentes sources de désactivation peuvent être palliées grâce à la maîtrise des tailles de particules et à une forte interaction entre le métal et le support ⁹.

Dans ce travail, la première famille de matériaux étudiée sera à base de nickel sur un support SiO_2 et sur une silice mésoporeuse, la SBA-15. En effet, la silice permettrait une meilleure sélectivité en méthane¹⁰ et les oxydes mésoporeux sont d'un grand intérêt pour l'hydrogénation du CO_2 en raison de leurs propriétés texturales, entre autres⁶. Le but de cette étude est de confiner les particules de nickel dans les micropores et les mésopores de la SBA-15 afin d'éviter le frittage des particules et de comparer l'activité catalytique avec le catalyseur Ni/ SiO_2 qui aura ses particules de nickel à la surface et donc non bloquées dans des pores. Le fait de confiner les particules de nickel va également nous permettre d'étudier plus précisément l'influence de la taille des particules du nickel pour la réaction de méthanation car la taille des particules métalliques a un impact important sur le comportement catalytique¹¹.

La seconde famille de matériaux étudiée portera sur des catalyseurs dérivés des Ni-phyllosilicates. La particularité de ces matériaux est qu'ils sont envisagés pour pallier au problème de frittage, en diminuant la taille des particules et en améliorant l'interaction métal/support¹². Les phyllosilicates de nickel seront utilisés pour étudier l'influence de la teneur en nickel sur la réaction de méthanation avec des concentrations allant de 5% à 20%. Après avoir défini le taux idéal, l'étude se poursuivra sur l'influence des conditions de réduction sur le matériau choisi (température, durée, composition gazeuse). Le but étant de définir une température de réduction assez douce (500 °C) pour être utilisée en industrie pour qu'un maximum de particules de nickel métalliques soient accessibles au mélange gazeux.

Pour finir, la dernière famille de matériaux étudiés abordera l'utilisation de pérovskites, principalement à base de nickel. Ce sont des matériaux largement utilisés en catalyse grâce à leur propriétés variées¹³ telles que la conduction, la piézoélectricité et la ferroélectricité, le ferromagnétisme et la magnéto résistivité ainsi que les réactions catalytiques à moyennes et hautes températures¹⁴. Les pérovskites se présentent sous la forme ABO_3 et peuvent être modifiées en substituant les cations A et B avec d'autres cations ayant des degrés d'oxydation différents. De plus, environ 90% des éléments du tableau périodique peuvent être insérés dans la structure pérovskite qui possède une grande stabilité structurelle¹⁵. Ces matériaux ont la particularité de pouvoir présenter un certain nombre de lacunes en oxygène et de défauts de structure et possèdent également une grande stabilité thermique. De plus, ces défauts sont importants pour l'adsorption du CO_2 qui a un impact sur l'activité catalytique¹⁶.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le premier est consacré à l'étude bibliographique portant sur les émissions de dioxyde de carbone, les solutions mises en place pour les réduire mais également sur la réaction de méthanation dans sa globalité et les catalyseurs utilisés pour

cette réaction. Le deuxième chapitre détaille les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées lors de ce projet, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la physisorption d'azote, la réduction en température programmée (RTP-H₂), la microscopie électronique à transmission, et les analyses thermique et gravimétrique (ATD-ATG), la spectroscopie à rayon X (SPX) et la désorption en température programmée (O₂-DTP). Cette partie décrit également les conditions opératoires du test catalytique pour la réaction de méthanation. Le troisième chapitre porte sur l'étude de l'influence de la taille des particules métalliques de nickel, sur des catalyseurs Ni/SiO₂, pour la réaction de méthanation en utilisant différentes méthodes de synthèse afin de contrôler la taille de ces particules. Le quatrième chapitre étudie l'influence de la teneur en nickel et des conditions de l'étape d'activation pour la réaction de méthanation à l'aide de phyllosilicates de nickel. Pour finir, le chapitre cinq porte sur l'optimisation des pérovskites pour la réaction de méthanation. Une conclusion générale récapitulera les principaux résultats de ces travaux ainsi que les perspectives envisagées pour la suite de la thèse.

Chapitre I : Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

Table des matières

I-1- Contexte.....	24
I-1-1 Le réchauffement climatique	24
I-1-2 Les causes du réchauffement climatique	25
I-1-3 Enjeux politiques	26
I-1-4 Les émissions de dioxyde de carbone	27
I-1-5 Les solutions pour réduire les émissions du CO ₂	29
I-1-6 Transition énergétique et « Power to gaz ».....	31
I-2- Méthanation du CO ₂	34
I-2-1 Généralités	34
I-2-2 Projets actuels de méthanation du CO ₂	35
I-2-3 Etude thermodynamique	36
I-2-4 Mécanisme de réaction	38
I-3- Caractéristiques des catalyseurs pour la réaction de méthanation.....	38
I-3-1 La phase active.....	39
I-3-2 Le support	40
I-3-3 Influence de la teneur en métal et de la taille des particules.....	43
I-3-4 Interaction métal/support	44
I-3-5 Les sources de désactivation et solutions.....	46
I-4- Conclusion	47
I-5- Références bibliographiques.....	50

Ce chapitre est dédié à une étude bibliographique divisée en trois grands axes. Le premier est consacré au contexte du projet avec des thèmes comme le réchauffement climatique, les émissions de gaz à effet de serre et plus particulièrement du dioxyde de carbone et les solutions mises en place fin de réduire ces émissions. Le second axe portera sur la réaction de méthanation, son histoire, son étude thermodynamique et son mécanisme de réaction. Le dernier axe décrira les matériaux catalytiques pour la réaction de méthanation du CO₂ ainsi que les différentes sources de désactivation pour le catalyseur.

I-1 Contexte

I-1-1 Le réchauffement climatique

Le réchauffement climatique correspond à l'augmentation de la température moyenne de la surface de la Terre, cause principale de la modification des régimes météorologiques à grande échelle ¹. Bien qu'il y ait eu des périodes précédentes de changement climatique, depuis le milieu du XXe siècle, les activités humaines ont des conséquences sans précédent sur le système climatique de la Terre et provoquent des changements à l'échelle mondiale ¹⁷. En effet, jusqu'en 1980, la température moyenne mondiale était relativement stable. Depuis 1980, chaque décennie est plus chaude que la précédente. En 2022, l'augmentation mondiale de la température moyenne a atteint 1,26 °C par rapport à l'ère préindustrielle. Les années 2015-2022 ont été les huit plus chaudes jamais enregistrées ¹.

L'augmentation des températures a un effet direct sur l'environnement. En effet, les régions polaires perdent de la glace, une perte qui s'est accélérée dans les années 2000. Entre 2002 et 2019, la masse de la calotte glaciaire du Groenland s'est réduite en moyenne de 268 gigatonnes par an causant la hausse du niveau de la mer ¹⁸. En effet, le niveau moyen de la mer s'est élevé d'environ 1,7 mm/an entre 1901 et 2010 et cette augmentation s'est également accélérée durant les dernières décennies ¹⁷. Environ 38% de l'élévation du niveau des mers est due à la dilatation causée par l'augmentation de la température de l'eau ¹. La hausse de la température engendre également des tempêtes plus violentes, l'intensification et la multiplication des cyclones, des ouragans et des typhons, l'augmentation des zones de sécheresse, la disparition d'espèces, etc.

En France, le constat est le même avec des températures moyennes en constante augmentation depuis 1900 et encore plus depuis les années 1980. En 2022, année la plus chaude depuis 1900, la température annuelle moyenne sur le pays a atteint son record avec 14,5 °C, soit 2,7 °C de plus que la normale (entre 1961-1990) ¹. L'année 2022 a également été l'année avec la

pluviométrie la plus faible, tout particulièrement en mai et juillet qui ont enregistré un déficit record de précipitation. Avec un déficit pluviométrique moyen proche de 25 %, l'année 2022 se classe au second rang des années les moins pluvieuses depuis 1959 ¹. Toujours en 2022, près de 300 feux ont été recensés et plus 66 000 hectares de forêts ont été réduits en cendres. L'union européenne enregistre un nouveau record de surface brûlée avec 785 000 hectares. Ces incendies ont entraîné une augmentation des émissions totales de CO₂ passant de 6,75 mégatonnes (en 2003-2021) à 9 mégatonnes ¹.

I-1-2 Les causes du réchauffement climatique

Le réchauffement climatique est dû à l'augmentation de la concentration atmosphérique des gaz à effet de serre (GES). Les principaux GES sont présentés sur la Figure I-1. Ces émissions, pour la plupart anthropiques, vont entraîner un déséquilibre du bilan énergétique de la Terre et provoquer l'élévation de sa température en surface ¹. En effet, la Terre reçoit de l'énergie solaire en permanence. Une partie de cette énergie, qui n'est pas réfléchiée par l'atmosphère, est adsorbée par la surface terrestre en émettant un rayonnement infrarouge. Une partie de ce rayonnement est absorbée par certains gaz et par les nuages, c'est le phénomène de l'effet de serre. La température de la Terre s'ajuste pour trouver un équilibre entre l'énergie du soleil absorbée en permanence et celle réémise sous forme de rayonnement infrarouge. L'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre piège donc une plus grande partie de ces rayonnements, ce qui provoque une hausse de la température jusqu'à trouver un nouvel équilibre ¹⁹.

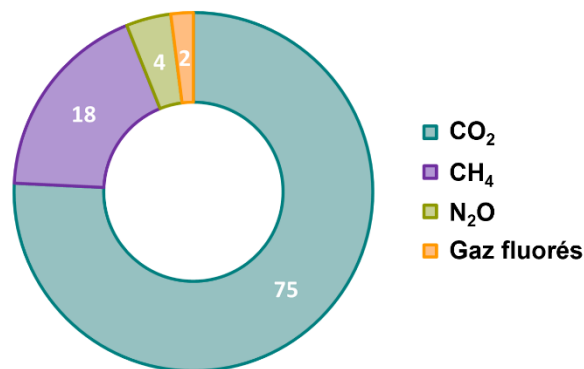


Figure I-1 : Répartition des émissions totales de GES en 2021 ¹

Certains GES comme la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone sont naturellement présents dans l'air. Si l'eau est l'élément qui contribue le plus à l'effet de serre « naturel », l'augmentation de l'effet de serre depuis la révolution industrielle du XIX^{ème} siècle est provoquée par d'autres émissions de GES favorisées par l'activité humaine ¹⁹. En effet, l'accumulation du dioxyde de

carbone dans l’atmosphère contribue pour 2/3 à l’augmentation de l’effet de serre provoqué par les activités humaines (combustion de gaz, de pétrole, déforestation, cimenterie, etc...). Pour cette raison, l’unité de mesure de l’effet des GES est en équivalent CO₂. De plus, afin de quantifier la contribution de chaque GES au réchauffement climatique, il existe un indicateur nommé « potentiel de réchauffement climatique » qui prend le CO₂ comme référence. Le CO₂ a donc un potentiel de réchauffement climatique de 1, le CH₄ de 27,9, le N₂O de 273 et les gaz fluorés de 25200. Les émissions de CO₂ actuelles auront un impact sur les concentrations dans l’atmosphère et sur la température du globe pendant des dizaines d’années, car sa durée de vie dans l’atmosphère est supérieure à la centaine d’années ¹⁹.

I-1-3 Enjeux politiques

Depuis 1988, le Groupe Intergouvernemental sur l’Evolution du Climat (GIEC) évalue l’état des connaissances sur l’évolution du climat mondial, ses impacts et les moyens de les atténuer et de s’y adapter (Figure I-2). Dans son 5ème rapport, en 2014, il montre que le changement climatique est déjà bien engagé et dans son 6ème rapport, en 2023, le GIEC estime que quel que soit les scénarios d’émission, le réchauffement de la planète atteindra 1,5°C, dès le début des années 2030. Le GIEC évalue comment le changement climatique se traduit à court et moyen terme. Il prévoit donc des phénomènes climatiques aggravés, un bouleversement de nombreux écosystèmes, des crises liées aux ressources alimentaires, des dangers sanitaires, l’acidification des eaux et des déplacements de population à cause de l’élévation du niveau de la mer ¹⁹.

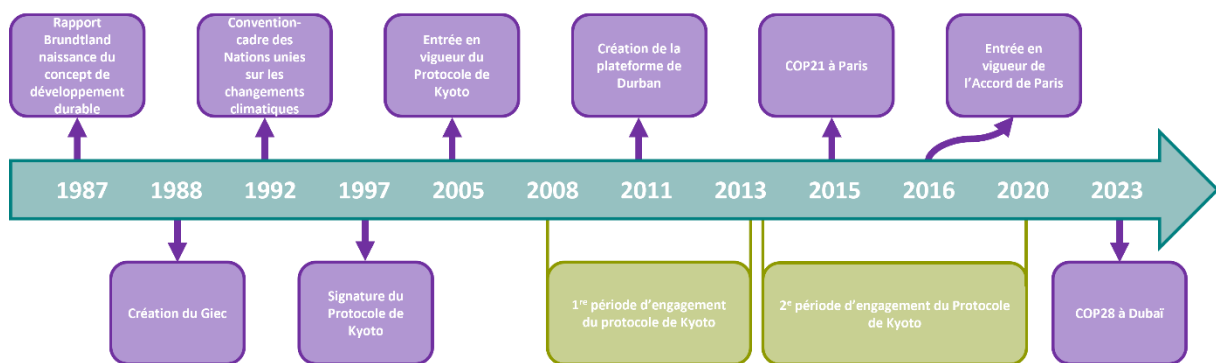


Figure I-2 : Dates clés pour le climat ¹⁹

La Convention-Cadre des Nations Unies sur le Changement Climatique CCNUCC, adopté en 1992 à Rio de Janeiro, est le premier traité international visant à éviter les impacts anthropiques dangereux pour le climat. Cette convention reconnaît trois principes. Le premier est le principe de précaution qui vise à ne pas différer l’action même avec l’incertitude scientifique vis-à-vis des impacts du changement climatique. Le deuxième est un principe de responsabilité, toutes

les émissions ont un impact sur le changement climatique. Le troisième est un principe de droit au développement économique qui dit que les actions de lutte contre le changement climatique ne doivent pas avoir une incidence néfaste sur les besoins prioritaires des pays en développement ¹⁷.

Le premier accord bâti sur la CCNUCC était le Protocole de Kyoto, signé en 1997 et entré en vigueur en 2005 et visait la réduction des émissions de GES. Les pays industrialisés engagés dans la CCNUCC devaient diminuer d'au moins 5 % leurs émissions globales par rapport à 1990 pendant la première période d'engagement (entre 2008 et 2012) puis de 18 % pendant la seconde période d'engagement (entre 2013 et 2020). Ce protocole fut un échec. En effet, il fallait qu'il soit accepté par les trois quarts de l'ensemble des parties et ce ne fut pas le cas ²⁰.

Afin de limiter les effets du changement climatique et d'essayer de maintenir l'élévation de la température de la planète à moins de 2 °C par rapport aux niveaux préindustriels, les pays signataires de la CCNUCC se sont donnés un nouvel objectif dans l'accord de Paris. Pour ce faire, il est important de s'attaquer aux causes du changement climatique en contrôlant les émissions de GES. Cependant, au vu de l'inertie climatique et de la grande durée de vie des GES accumulés dans l'atmosphère, l'augmentation des températures d'ici la fin du siècle est inévitable et toutes les régions du monde sont concernées. L'adaptation au changement climatique est nécessaire afin d'en limiter les conséquences sur les activités socio-économiques et sur la nature ¹⁷.

Les pays membres de la CCNUCC se réunissent chaque année, depuis 1995, pour la Conférence des Parties (COP). Les décisions majeures de la CCNUCC sont, à présent, prises lors de ces conférences. Les COP regroupent tous les états membres qui se sont engagés à respecter la convention des Nations Unies sur les changements climatiques (196 pays dont l'union européenne) et ont pour but de vérifier la bonne application des objectifs internationaux adoptés. C'est durant la COP21, qui a eu lieu en 2015 à Paris, qu'un accord international (l'accord de Paris), applicable à tous les pays participants, est validé fixant comme objectif une limitation du réchauffement mondial entre 1,50 °C et 2 °C d'ici 2100 ²¹.

I-1-4 Les émissions de dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone (CO₂) est donc l'un des principaux gaz à effet de serre et voit ses émissions augmenter depuis l'époque industrielle, provoquant une augmentation d'environ 40 % du CO₂ dans l'atmosphère depuis une vingtaine d'années (Figure I-3). Les émissions

mondiales de CO₂ provenant de la combustion de combustibles fossiles et des procédés industriels ont atteint en 2021 leur plus haut niveau annuel jamais enregistré ².

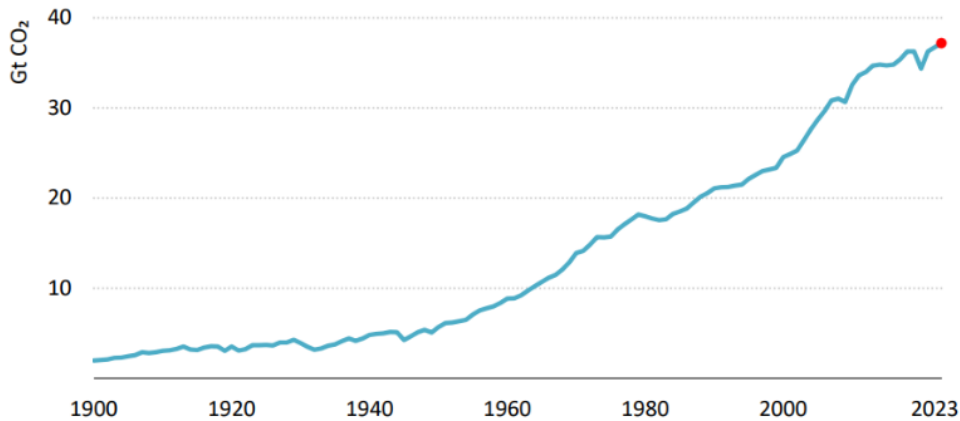


Figure I-3 : Emissions de CO₂ provenant de la production d'énergie et des procédés industriels 1900-2023 ²

Malgré le développement des sources d'énergies renouvelables et nucléaire, l'approvisionnement énergétique mondial reste inchangé au cours des 40 dernières années. En 2020, la production d'électricité reste le premier secteur qui émet du CO₂ dans le monde avec 42 % du total des émissions dû à la combustion d'énergie fossile. Elle est suivie par les transports (22 %) et l'industrie (20 %). En Chine, l'industrie et le secteur de l'énergie représentent, à eux deux, 86 % des émissions de CO₂ dues à la combustion d'énergie fossile, contre 68% en moyenne dans le monde. Les transports ont également une place importante aux Etats-Unis et en Europe (Figure I-4) ¹⁷.

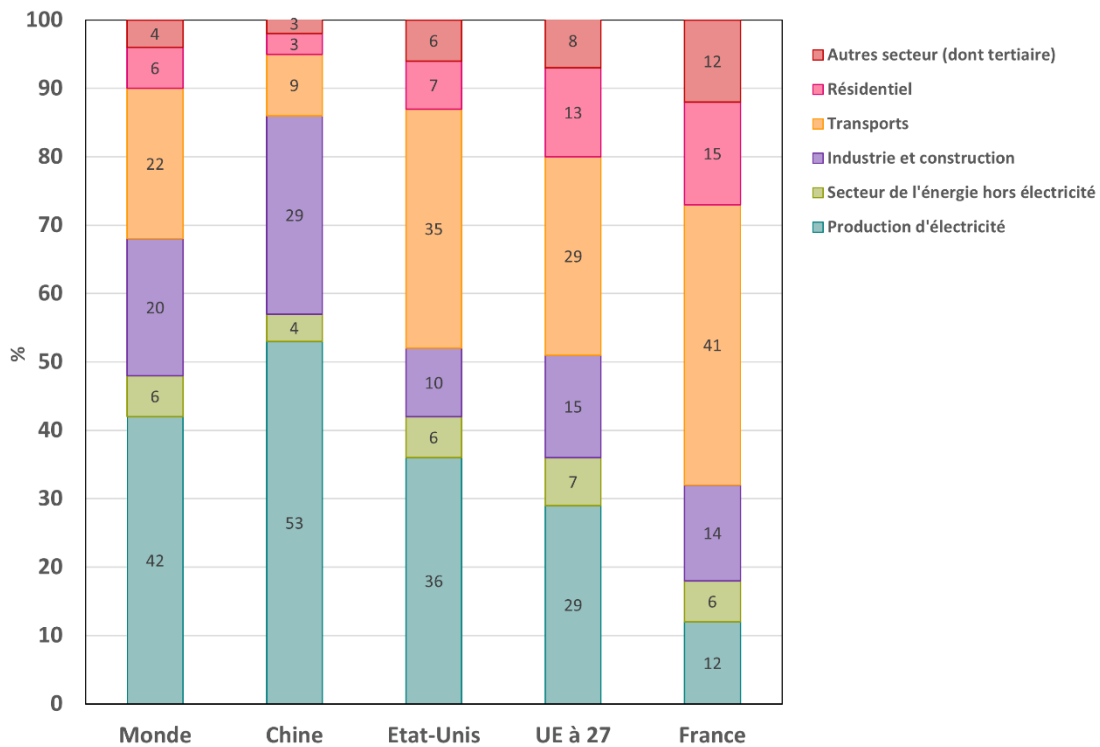


Figure I-4: Origine des émissions de CO₂ dues à la combustion d'énergie en 2020 ¹⁷

L'augmentation de la concentration atmosphérique de CO₂ a plusieurs conséquences importantes à l'échelle mondiale. Elle conduit, en effet, au dérèglement climatique, la fonte des glaciers et à l'élévation du niveau de la mer mais conduira également à de graves répercussions sur la sécurité de la vie humaine telles que l'accroissement des sécheresses et de la gravité des tempêtes, ou encore la hausse des températures ²².

A échelle plus locale, le bassin Dunkerquois est à l'origine de 21 % des émissions de CO₂ d'origine industrielle et de 72 % des émissions de gaz à effet de serre des Hauts de France. Ce qui correspond environ à 16 millions de tonnes d'équivalent CO₂ en 2023, parmi lesquelles 13,7 MT sont rejetées par ArcelorMittal. En 2018, les industries les plus émettrices du dunkerquois ont créé un collectif (collectif CO₂) afin de réfléchir à des moyens destinés à réduire leur émission de CO₂. Elles ont été rejointes par des institutions dont la Communauté Urbaine de Dunkerque, et l'ADEME par exemple et par d'autres industriels tels que Equiom ou Lhoist. Le collectif vise la neutralité carbone pour 2030 en divisant par deux leurs émissions de CO₂, par rapport à 2019 (soit 8 Mteq CO₂). Le projet actuel, au niveau du dunkerquois, est de capter les résidus de CO₂ et de les réutiliser dans un processus industriel comme la production de carburants de synthèse, ou de les stocker dans des lieux tels que des formations géologiques ²³. Pour le moment, il existe principalement ce type de projet aux Pays-Bas ou en Norvège. Le projet serait constitué d'un réseau de canalisation pour le transport du CO₂ et d'un terminal de réception, liquéfaction, puis de stockage avant expédition ou réemploi. De plus, un autre projet dans le bassin dunkerquois, le projet GRHYD, a été mis en place en 2018 pour transformer les surplus d'électricité renouvelable en hydrogène par électrolyse de l'eau afin de permettre leur stockage et leur valorisation. C'est l'une des initiatives les plus importantes de France en matière d'hydrogène et de Power-to-gaz. L'hydrogène restitué sous forme gazeuse peut être injecté dans le réseau de gaz naturel pour constituer un nouveau combustible. Ce gaz va ensuite servir à alimenter le réseau de bus et à chauffer tout un quartier ²⁴.

I-1-5 Les solutions pour réduire les émissions de CO₂

Dans le cadre du pacte vert pour l'Europe, l'Union Européenne s'est fixée l'objectif d'atteindre la neutralité carbone en 2050 et s'est engagée à réduire ses émissions nettes de GES d'au moins 55 % en 2030 par rapport à 1990 ¹⁷. L'une des solutions mise en place est le Système Européen d'échange de Quotas d'Emission (SEQUE) créé en 2005 afin d'imposer un plafond d'émission aux secteurs très émetteurs de l'UE. Il est à présent dans sa quatrième phase de fonctionnement (2021-2030) ¹⁷.

Les entités régulées doivent mesurer et vérifier leurs émissions chaque année puis restituer autant de quotas (1 quota = 1 tonne de CO₂) que leurs émissions vérifiées de l'année précédente. Elles peuvent les acheter aux enchères ou à d'autres participants, et pour certaines recevoir des quotas gratuitement. Ces quotas sont échangeables. En effet, une industrie qui réduit ses émissions peut revendre ses quotas non utilisés. Une installation peut également acheter des quotas pour couvrir ses émissions, plusieurs années à l'avance. Le nombre de quotas mis sur le marché correspond au plafond permettant d'atteindre les objectifs climatiques (Figure I-5). La valeur du plafond en 2030 correspond à une réduction d'émission de -62 % en 2030 par rapport au niveau de 2005 pour les installations fixes, l'aviation et le secteur maritime ²⁵.

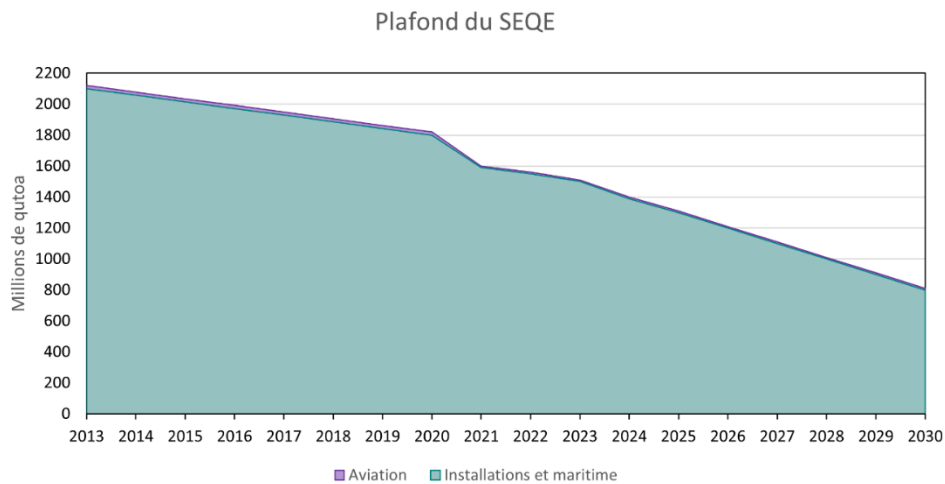


Figure I-5 : Evolution du plafond d'émissions du SEQE-UE entre 2013 et 2030

Cependant, ces quotas sont bon marché, ce qui n'encourage pas les entreprises à investir dans des technologies « vertes » et sont parfois délivrés gratuitement afin d'éviter la délocalisation d'un secteur dans un autre pays (Figure I-6) ²⁶. Pendant une longue période (2013-2017), le prix du quota était faible, autour de 5 €, à cause d'un déséquilibre structurel du marché de l'offre et de la demande. Le prix a ensuite fluctué entre 25 € et 30 € avec une baisse importante mais temporaire à cause de la crise du COVID au printemps 2020. A la fin du mois de janvier 2024, le prix d'un quota était de 69 € ²⁵.

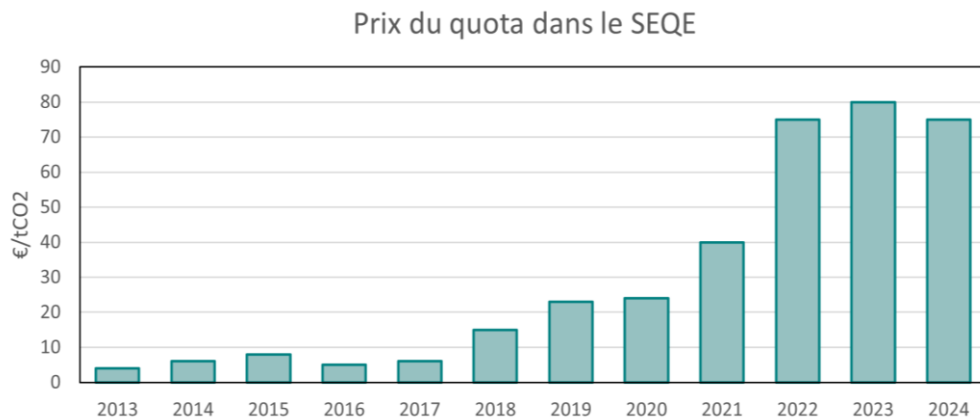


Figure I-6 : Evolution du prix d'un quota de CO₂ entre 2008 et 2024 ²⁶

La réduction des émissions de GES est donc au centre des discussions afin de limiter le réchauffement climatique. Le CO₂ étant le principal GES, il est donc au centre de l'attention. Différentes stratégies ont été étudiées afin de limiter les émissions de CO₂. 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 et le stockage du CO₂ produit ou son recyclage en l'utilisant en tant que matière première ²⁷. Ces deux stratégies rentrent dans le processus de transition énergétique.

I-1-6 Transition énergétique et « Power-to-gaz »

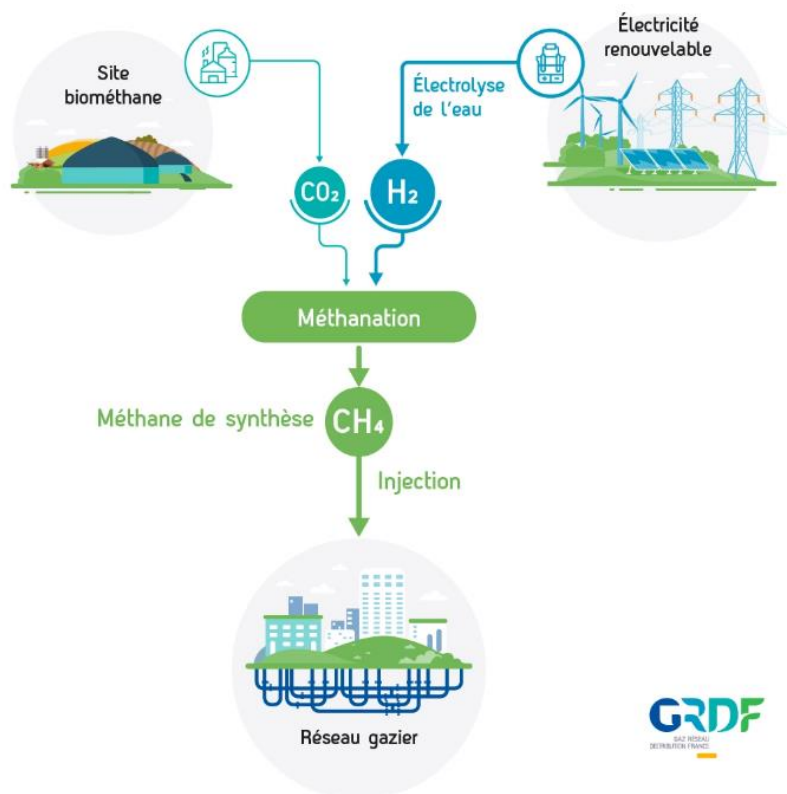
La transition énergétique représente l'ensemble des transformations du système de production, de distribution et de consommation d'énergie effectuées sur un territoire dans le but de le rendre plus écologique. Elle consiste en une série de changements majeurs dans les systèmes de production et de distribution, et possède trois principaux axes :

- Passer d'un système énergétique essentiellement fondé sur des énergies fossiles et polluantes, à un système fondé sur des énergies renouvelables et moins polluantes.
- Améliorer le rendement énergétique des installations.
- Réduire les besoins en énergie grâce à des efforts de sobriété et d'efficacité en changeant les modes de consommations ²⁸.

Le « Power-to-X » est une idée qui rentre parfaitement dans le plan de la transition énergétique. Il consiste en la conversion ou le stockage en utilisant de l'énergie électrique excédentaire, généralement pendant les périodes où la production d'énergie renouvelable dépasse la demande. Il existe un grand nombre de technologies englobées par ce terme. En effet, le X peut faire référence à l'un des éléments suivants: power-to-gaz, power-to-hydrogene, power-to-ammoniac, power-to-produits chimiques, power-to-fuel, power-to-liquide, power-to-méthane, Power-to-food, Power-to-power et Power-to-syngas. Les systèmes Power-to-X utilisant l'énergie excédentaire sont particulièrement utilisés dans les systèmes énergétiques avec des parts élevées de production d'énergie renouvelable et ont de solides objectifs de décarbonation ³.

Au cours de ces dernières années, de nombreux chercheurs ont mené de vastes recherches sur l'utilisation du CO₂ ²⁹. Le CO₂ présente l'avantage d'être abondant et bon marché. Il existe un certain nombre de projet en Europe visant a capter le CO₂ émis par différentes infrastructures. En effet, aux Pays-Bas, le projet Porthos est prévu pour 2026, porte sur le captage et le stockage du dioxyde de carbone (CCS). Il consiste à piéger directement le CO₂ émis sur les sites

industriels afin de le transporter par des conduits vers une réserve souterraine. Dans le cadre du projet Porthos, le CO₂ doit être conduit à l'aide de tuyaux sous-marin depuis le port de Rotterdam vers un ancien gisement de gaz dans le sous-sol de la mer du Nord déjà vidé de son contenu par une extraction antérieure³⁰. Il existe d'autres projets de ce type un peu partout dans le monde comme le projet Greensand au Danemark, le projet Northern lights et Langskip en Norvège ou encore le projet Aramis également aux Pays-Bas. Tous ces projets ont le même objectif : récupérer le CO₂ puis le traiter afin de le stocker dans des anciens gisements de gaz situés sous la mer du Nord³¹. Depuis 2019, un projet similaire a débuté en France, à Dunkerque, le projet 3D. Le pilote industriel « 3D » vise à démontrer un procédé innovant de captage du CO₂ issu d'activité industrielles et à valider des solutions techniques reproductibles de captage et de stockage de CO₂. Il constitue une étape majeure pour permettre de décarboner les industries fortement émettrices de CO₂ comme la production d'acier. Ce projet est développé dans les laboratoires de l'IFPEN depuis plus de 10 ans, il est lancé en mai 2019 et la construction du démonstrateur a débuté en 2020 sous la supervision d'Axens. Les principaux modules du pilote ont été livrés sur le site d'Arcelor Mittal à Dunkerque en décembre 2021. Il est maintenant opérationnel depuis avril 2023³². Ces différents projets de captage et de stockage du CO₂ sont prometteurs. En effet, le captage du CO₂ et sa réaction avec l'H₂ renouvelable font partie des stratégies de réduction et de valorisation des émissions de CO₂³³.

Figure I-7 : Réaction de méthanation⁴

C'est pour cela que le Power-to-gaz, et plus particulièrement le power-to-méthane, est une alternative intéressante. En effet, le CO₂, issu de captage ou d'épuration, va permettre avec l'hydrogène, produit par l'utilisation d'éoliennes et de centrales solaires, de créer du méthane injectable dans les réseaux de distributions (Figure I-7) ⁴.

Cette réaction est également appelée réaction de méthanation du CO₂ ³⁴. De plus, si l'hydrogène est fourni par des énergies renouvelables, le cycle durable du carbone peut être atteint. Ce gaz pourra servir directement pour le chauffage, les industries, l'électricité et le transport. Il ne nécessite pas de reconvertir en énergie électrique ce qui pourra atténuer la dégradation de l'environnement et de la dépendance énergétique ⁵. L'industrialisation de la méthanisation du CO₂ reste, tout de même, un grand défi en raison du manque de catalyseurs efficaces et stables ¹⁰.

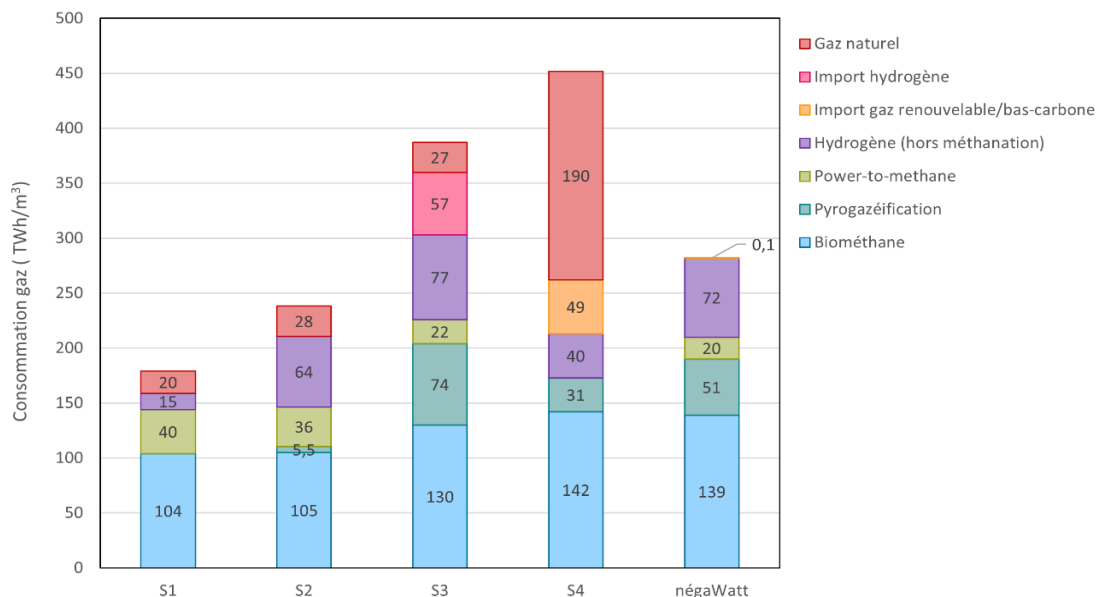


Figure I-8 : Scénarios du mix gazier à horizon 2050

L'étude « Transition 2050 » publiée en novembre 2021 par l'ADEME présente 4 scénarios pour atteindre la neutralité carbone en 2050. Parmi les différents scénarios, le power-to-méthane, a une place significative (Figure I-8). En effet, il représente entre 22 et 40 TWh/m³. Un seul scénario ne présente pas l'utilisation de power-to-méthane, il présente une proportion importante de gaz naturel fossile dans le mix gazier. L'association négaWatt a proposé son scénario de transition énergétique fin 2021, dans lequel la neutralité carbone est atteinte en 2050 et 96 % du mix énergétique est renouvelable. Dans ce scénario, le power-to-méthane joue un rôle important de stockage saisonnier de l'électricité renouvelable produite. L'injection dans les réseaux de gaz est envisagée à hauteur de 26 TWh PCS ^{35, 36}.

I-2 Méthanation du CO₂

I-2-1 Généralités

La méthanation est une réaction qui vise à produire du méthane à partir d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Deux réactions sont possibles, la méthanation du monoxyde de carbone (I.1) celle du dioxyde de carbone (I.2). Les deux réactions sont exothermiques. La méthanation du CO libère 206 kJ de chaleur par mole alors que la méthanation du CO₂ libère 164 kJ par mole ³⁷.



La méthanation du monoxyde de carbone est utilisée dans l'industrie chimique depuis plus de 50 ans. Elle sert à éliminer le monoxyde de carbone des gaz de synthèse, par exemple dans les procédés de production d'ammoniac ^{37,38}. Cette réaction a pris de l'importance lors de la crise pétrolière dès la fin des années 1970 ³⁹. La réaction de méthanation du CO₂ a été découverte en 1897 par les chimistes français Paul Sabatier et Jean-Baptiste Senderens. La méthanation du dioxyde de carbone provenant des gaz de cokerie ou de hauts fourneaux, a été étudiée dans les années 1980. Cependant, peu de procédés sont passés au niveau commercial. Cette réaction a connu récemment un regain d'intérêt avec la préoccupation croissante de limiter les émissions de CO₂, la nécessité de trouver des solutions pour le stockage de l'énergie renouvelable et l'augmentation des prix des quotas ³⁷.

Il existe deux technologies de méthanation : catalytique et biologique. Ces deux types de méthanation peuvent être incluses dans le système Power-to-méthane. La méthanation biologique se produit en milieu anaérobique en présence de microorganismes. Elle a lieu dans des plages de températures entre 35 °C et 65 °C et des pressions inférieures à 10 bar. Cette réaction de méthanation biologique peut s'effectuer grâce à un apport de CO₂ pur ou de biogaz/syngas contenant du CO et/ou du CO₂ et de l'H₂ dissous dans une phase aqueuse. La méthanation catalytique est une réaction continue permettant la formation de CH₄ à partir de H₂ et de CO₂ et/ou de CO grâce à la présence d'un catalyseur physico-chimique. Elle a généralement lieu à des températures comprises entre 200 °C et 600 °C et à des pressions comprises entre 1 et 15 bar ⁴⁰.

I-2-2 Projets actuels de méthanation du CO₂

Plusieurs projets alliant « power-to-gaz » et méthanation ont vu le jour ou sont prévus dans plus d'une vingtaine de pays entre les années 1990 et 2050. Cela montre une grande variété d'application de la recherche jusqu'au niveau développement de pilote et d'installations à l'échelle industrielle dans divers domaines d'applications. Une grande partie de ces projets est basée sur la production, le stockage ou l'utilisation de l'hydrogène. Le reste porte sur la méthanation du CO₂. Parmi ces derniers, la répartition entre la méthanation biologique et chimique est très équitable. La plupart de ces projets sont situés en Europe centrale mais il y en a également un certain nombre en cours de développement ⁴¹.

L'Allemagne a défini des objectifs ambitieux de production de biométhane (8,4 GW) d'ici 2030. C'est le pays le plus avancé sur l'industrialisation du Power-to-méthane avec déjà plusieurs équipementiers matures et de nombreux projets pilotes en fonctionnement. Audi e-gaz est un projet de production d'hydrogène avec trois électrolyseurs d'une puissance totale de 6 MW à partir d'éolienne mis en place en 2013. L'hydrogène est ensuite combiné au CO₂ pour produire du méthane afin d'alimenter les véhicules. Le CO₂ utilisé provient d'une usine de biogaz fonctionnant avec des matières résiduelles et des déchets. Cette installation fournit 1000 tonnes de gaz par an, ce qui représente environ 2800 tonnes de CO₂ consommé ⁴².

Le Danemark a pour objectif d'atteindre 100 % de biométhane dans leur réseau gazier d'ici 2030. Ainsi, les autorités mettent en place des appels à projets annuels pour la production de biométhane et des tarifs d'achat pour l'injection. Plusieurs universités nationales sont en pointe dans la recherche sur ce sujet. Le projet Glansager a été mis en place en 2023. C'est la plus grande installation de Power-to-méthane mise en place au monde. Cette installation utilise de l'électricité renouvelable pour l'électrolyse et le CO₂ est issu d'une unité de méthanisation dont le but est de valoriser des déchets organiques. De cette façon, il est possible d'obtenir une quantité d'énergie plus importante sur la base de la même quantité de déchets organiques. Un avantage particulier de l'usine de Glansager est qu'elle peut être mise en marche et arrêtée selon les besoins. De ce fait, la centrale aide à équilibrer le système énergétique lorsque davantage d'énergie verte est produite que consommée ⁴³.

A ce jour, il existe une dizaine de projets Power-to-méthane en France à des stades de maturités variés, tels que ⁴⁴ :

- Le projet Methycentre porté par Storengy (société d'ENGIE) en Loir-et-Cher dans la commune d'Angé. Ce démonstrateur s'appuie sur le couplage d'une unité de

méthanisation afin d'utiliser le CO₂ émis et l'hydrogène obtenu par électrolyse afin de produire du méthane. Le méthane produit sera injecté sur le réseau local pour répondre aux besoins domestiques, industriels et de transports. Le projet est en service depuis 2023 et permet de produire 50 m³/h de gaz vert et 50 kg/jour d'hydrogène ⁴⁵.

- Le projet Pau'wer-Two-Gas dans l'agglomération Pau Béarn Pyrénées permet de retraiter le CO₂ produit par la méthanisation des boues de la station d'épuration des eaux usées de Lescar. Ce projet permettra également de produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau ainsi que du biochar qui pourra être composté ou épandu directement ou orienté vers un incinérateur de déchets en raison de son pouvoir calorifique. Ces projets participeront à éviter l'émission d'environ 3 000 tonnes de CO₂ par an par l'agglomération, tout en chauffant 1200 foyers ⁴⁶.
- Le projet Jupiter 1000 est basé à Fos-sur-Mer dans les Bouches-du-Rhône. L'installation a pour but de transformer l'électricité renouvelable en gaz pour pouvoir la stocker. Le surplus d'électricité sera converti en hydrogène par deux électrolyseurs puis en méthane de synthèse par le biais d'un réacteur de méthanation et d'une structure de capture de CO₂ à partir de fumées industrielles voisines. Ce projet est mis en service depuis 2020 et permet une production jusqu'à 25 m³/h de méthane ⁴⁷.

I-2-3 Etude thermodynamique

La réaction de méthanation est une réaction exothermique ($\Delta H_{298} = -165 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta G_{298} = 113,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$). D'après le principe de Le Chatelier, une faible température ($T \text{ °C} < 350 \text{ °C}$) et une grande pression favorisent la formation de méthane ^{27,48,49}. Elle est thermodynamiquement possible mais est cinétiquement limitée et nécessite donc un catalyseur actif pour atteindre des conversions acceptables. En effet, la rupture de la liaison C=O du CO₂ nécessite une énergie importante en raison de sa forte stabilité. L'utilisation d'un catalyseur permet de rendre la molécule plus réactive ^{5,6}. Plusieurs réactions peuvent avoir lieu pendant la mise œuvre de la réaction de méthanation et sont présentées dans le Tableau I-1 ^{50,51,52}. On retrouve les réactions de méthanation du CO₂ et du CO (1 et 2), la réaction inverse du gaz à l'eau (3) qui est une réaction indirecte de la méthanation et la réaction inverse du reformage à sec du méthane (4). La réaction de Boudouard (5), la réaction de craquage du méthane (6), la réduction du CO (7) et la réduction du CO₂ (8) sont également envisageables et conduisent toutes à la formation de carbone.

Tableau I-1 : Principales réactions pouvant entrer en jeu lors de la réaction de méthanation des oxydes de carbone

Equation	ΔH_{298K} (kJ.mol ⁻¹)	Réaction
(1) $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-165	Méthanation du CO_2
(2) $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206	Méthanation du CO
(3) $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	+41	Réaction inverse du gaz à l'eau
(4) $2 \text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	-247	Réaction inverse du reformage à sec du méthane
(5) $2 \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-172	Réaction de Boudouard
(6) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$	+75	Craquage du méthane
(7) $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131	Réduction du CO
(8) $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-90	Réduction du CO_2

Dans le cas de la méthanation du CO_2 , en conditions stœchiométriques ($\text{H}_2/\text{CO}_2=4$), il a été montré que la formation de carbone solide était négligeable à l'équilibre thermodynamique. Celui-ci a été étudié par Gao *et al.*⁵¹ et calculé par la méthode de minimisation de l'énergie de Gibbs pour des pressions situées entre 1 et 100 atm et pour des températures situées entre 200 °C et 800 °C. Cet équilibre peut être représenté en considérant les réactions 1, 2, 3 et 4.

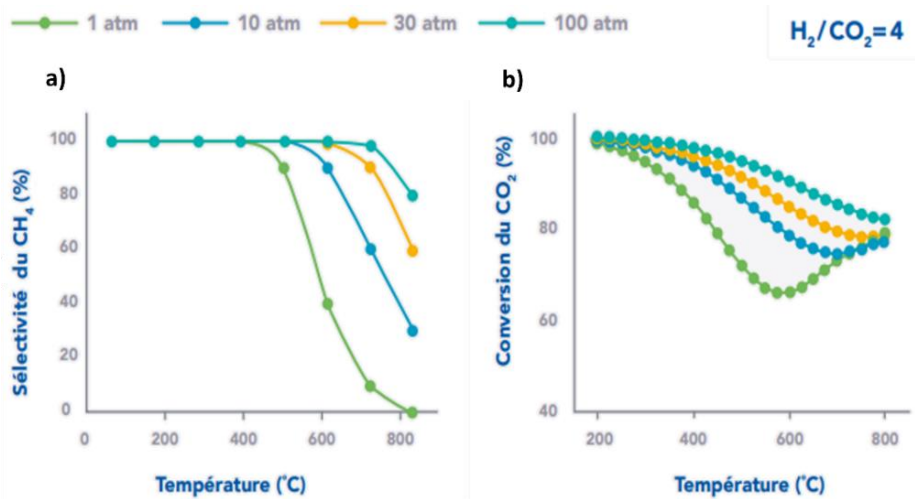


Figure I-9 : Effet de la pression et de la température sur la méthanation du CO_2 : (a) sélectivité du CH_4 et (b) conversion du CO_2 ⁴⁰

La méthanation étant fortement exothermique, la conversion du dioxyde de carbone et la sélectivité en méthane sont importantes à basse température (entre 200 °C et 250 °C) (Figure I-9). La sélectivité en CH_4 diminue avec l'augmentation de la température. En effet, elle est proche de 100 % jusqu'à 400 °C puis diminue plus ou moins rapidement en fonction de la pression. Plus la pression est élevée plus la sélectivité en méthane reste importante et inversement plus la pression est faible plus la sélectivité en méthane diminue rapidement. La conversion du CO_2 diminue avec l'augmentation de la température. Cependant, elle reste élevée lorsque la pression augmente.

I-2-4 Mécanisme de réaction

Il est assez difficile d'établir un mécanisme catalytique pour la réaction de méthanation du CO_2 . Il dépend fortement des catalyseurs utilisés et des conditions de la réaction. Deux types de mécanismes sont actuellement proposés (Figure I-10) ²⁷. Le premier suppose que la réaction passe par la formation de CO comme intermédiaire avant la formation de méthane. Le deuxième propose plutôt la formation de méthane avec la formation de carbonates et de formiates comme intermédiaire. Dans les deux cas, la dissociation de l'hydrogène prend place à la surface de la phase active ⁵³.

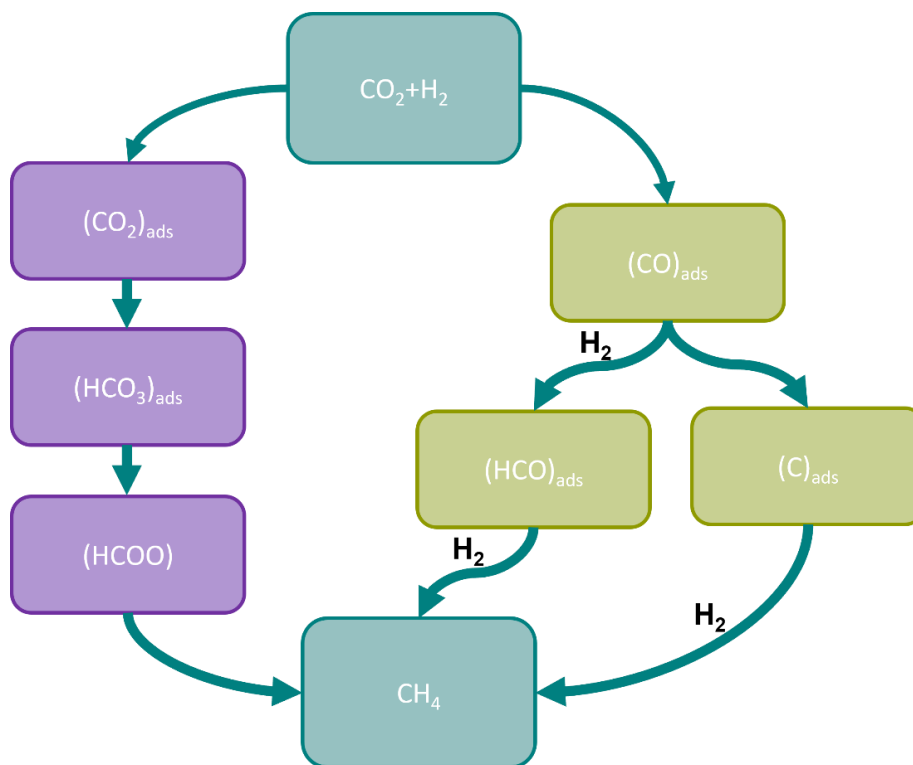


Figure I-10 : Schéma réactionnel de la réaction de méthanation ⁵³

I-3 Caractéristiques des catalyseurs pour la réaction de méthanation

La réaction de méthanation du CO_2 étant thermodynamiquement favorable mais cinétiquement lente à cause de la rupture de la liaison $\text{C}=\text{O}$, il est donc nécessaire de trouver un catalyseur pouvant faire diminuer l'énergie nécessaire à la rupture de cette liaison. D'un point de vue économique et industriel, cette réaction doit être effectuée à des températures inférieures à 400 °C ⁵⁴. Dans un catalyseur, plusieurs paramètres peuvent être étudiés, comme, la phase active, le support, la taille des particules, les interactions entre le métal et le support et la désactivation ⁵. Ces différents paramètres sont présentés dans la partie suivante.

I-3-1 La phase active

La performance catalytique d'un matériau dépend de la nature des métaux en raison de leurs différences de propriétés physico-chimiques. Les métaux des groupes 8 à 10 sont ceux principalement étudiés pour cette réaction. Parmi eux plusieurs se sont révélés actifs comme le Ni, Fe, Co, Ru, Rh, Pt, Pd et d'autres comme le montre la Figure I-11 ⁵⁵.

6	7	8	9	10	11
24 Cr Chromium	25 Mn Manganese	26 Fe Iron	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Copper
42 Mo Molybdenum	43 Tc Technetium	44 Ru Ruthenium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Silver
74 W Tungsten	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platinum	79 Au Gold

Figure I-11 : Extrait du tableau périodique avec métaux actifs pour la réaction de méthanation ⁵⁵

Parmi les métaux actifs énumérés, plusieurs présentent une activité catalytique et une sélectivité en CH₄ particulièrement élevées. Fisher *et al.* ⁵⁵ ont d'abord étudié tous les métaux actifs pour la réaction de méthanation puis Mills et Steffen ⁵⁶ ont établi un ordre d'activité (Ru > Fe > Ni > Co) et de sélectivité (Ni > Co > Fe > Ru) pour les métaux qui sont réellement importants pour cette réaction, à savoir Ru, Ni, Co et Fe.

Suivant l'ordre d'activité défini par Mills et Steffgen, le nickel est le métal le plus sélectif pour la réaction de méthanation. De plus, les catalyseurs au Ni sont une bonne alternative aux métaux nobles car ils sont plus abondants et peu coûteux, avec des performances catalytiques intéressantes, une conversion de CO₂ acceptable et des rendements optimaux en CH₄. Cependant, les catalyseurs à base de nickel ne sont que très peu actifs en dessous de 300 °C ^{5,27,48,49,57,58}

Le ruthénium est le métal avec la meilleure activité catalytique pour la réaction de méthanation cependant ce n'est pas le plus sélectif en CH₄. Il est capable d'adsorber et de dissocier le CO₂ tout en produisant du méthane ²⁷. Cependant, ce métal n'est pas adapté aux applications industrielles car son coût est élevé. Il est tout de même possible de l'utiliser en petite quantité pour doper les matériaux catalytiques à base de métaux moins onéreux et légèrement moins actif que le ruthénium.

Les catalyseurs au cobalt présentent une activité de méthanation similaire à celle du nickel, mais le cobalt est plus cher et plus toxique, donc moins intéressant pour les applications

commerciales ⁵⁹. Cependant le cobalt est plus stable que le nickel dans des conditions de réaction à basses températures, car l'utilisation du nickel peut entraîner la formation de complexe nickel-carbonyle instable en présence de CO, en particulier à basse température ⁶⁰.

Les catalyseurs au fer sont connus pour avoir une réactivité élevée, ils sont peu cher, respectueux de l'environnement et possèdent une longue durée de vie. Par contre, ils ont une très faible sélectivité vis-à-vis du méthane ^{61,62}. Certaines études ont donc essayé d'améliorer la sélectivité de ces catalyseurs en combinant le Fe avec du Ni permettant de former un alliage Fe-Ni qui s'est avéré être très prometteur pour substituer catalyseurs à base de métaux noble comme le Ru, avec une activité supérieure aux catalyseurs à base de fer seul ou de nickel seul pour la réaction de méthanation ⁶³.

Il est possible d'ajouter des métaux au nickel, tels que Ru, Fe et Co afin d'avoir un catalyseur actif, sélectif et stable ⁶. L'ajout de promoteur doit se faire avec modération, en effet en ajouter une trop grande quantité aura tendance à diminuer l'activité catalytique en raison du blocage des sites actifs ¹⁰. La combinaison entre le nickel et ces différents métaux peut amener un effet de synergie ce qui permet de modifier l'interaction nickel-support améliorant ainsi la dispersion et la réductibilité du nickel. Ceci en résulte une meilleure performance catalytique.

I-3-2 Le support

Le support joue un rôle important dans la performance catalytique d'un matériau. Il influence la dispersion de la phase active, la surface spécifique et la création d'interaction métal-support en permettant le transfert d'électron et la modification de l'acido-basicité ⁶⁴. Tous ces paramètres peuvent être modulables grâce à la méthode de préparation ⁶⁵. En effet, elle permet d'augmenter l'accessibilité métallique disponible pour la réaction catalytique, la création de petites particules stabilisées sur le support par l'interaction métal/support ⁶⁶. De plus, selon ses propriétés, le support peut aussi interagir avec certains réactifs et ainsi influencer le mécanisme réactionnel ²⁷. Enfin, le support apporte des défauts de structure et des lacunes en oxygène entraînant un certain nombre de propriétés intéressantes pour la réaction de méthanation du CO₂. Chaque support peut donc être bénéfique à la réaction en apportant des propriétés différentes en fonction de l'application souhaitée. Plusieurs types de matériaux sont utilisés comme supports de catalyseurs pour la réaction de méthanation tels que les oxydes Al₂O₃ ⁶⁷, SiO₂ ⁶⁸, ZrO₂ ⁶⁹, TiO₂ ⁷⁰, CeO₂ ⁷¹ etc..., les oxydes composites (comme les pérovskites) et les oxydes métalliques structurés. Certains catalyseurs pour la réaction de méthanation du CO₂ sont présentés dans Tableau I-2. Ce tableau met bien en évidence la diversité des matériaux utilisés.

Différents supports sont employés avec plusieurs méthodes de synthèse. Les conditions opératoires sont propres à chaque étude, et conditionnent les performances catalytiques.

Tableau I-2 : Récapitulatif de l'activité catalytique des catalyseurs utilisés en bibliographie pour la réaction de méthanation

Catalyseurs	T °C	Conversion CO ₂ (%)	Sélectivité CH ₄ (%)	GHSV (h ⁻¹)	H ₂ /CO ₂	Réf
20%Ni/Al ₂ O ₃	350	78	100	9000	3,5	72
25%Ni/Al ₂ O ₃	350	74	99	9000	3.5	73
10%Ni/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	300	77	100	6000	4	74
30%Ni/ZrO ₂	350	82	100	5400	4	75
5%Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ (60/40)	350	80	97.8	43000	4	76
10%Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	350	52	98.9	20000	4	77
15%Ni/Ce _{0.72} Zr _{0.28} O ₂	400	82	99.5	21000	4	78
10%Ni/CeO ₂	275	70	100	10000	4	79
10%Ni/SiO ₂	400	55	97	60000	4	80
15%Ni/SBA-15	400	72	99	10000	4	81
15%Ni/MCM-41	400	70	99	43000	4	82
40%Ni/MgO-Al ₂ O ₃	250	98	97.5	2400	4	83
2%Co/NiO-MgO (35% Ni)	400	90	99	47760	4	84
30%Ni/5%Fe/Al ₂ O ₃	350	70	98.9	9000	3.5	85
50%Ni/C	400	83	99.7	60000	4	86
10%Ni/LaO _x	400	60	95.8	12000	4	87

Parmi tous les supports oxydes, Al₂O₃ est le plus couramment utilisé pour les catalyseurs de méthanation car il possède une bonne stabilité thermique, une grande surface spécifique et un coût assez bas ⁷². Le principal problème du support Al₂O₃ est sa tendance au frittage en présence d'eau (co-produit de la réaction de méthanation) à des températures élevées ⁵⁰. Le support ZrO₂ est souvent utilisé en raison de sa stabilité thermique élevée et de sa capacité à activer le CO₂ ⁸⁸. Il permet également une résistance au dépôt de carbone en raison de ses sites actifs en surface riche en site basique, de ses paires acide-base Zr⁴⁺-O²⁻ et de ses lacunes en oxygène ⁸⁹. Cependant l'activité du Ni/ZrO₂ à basse température doit encore être améliorée ^{90,91}. Le TiO₂, un matériau semi-conducteur riche en défauts, est largement étudié. Les catalyseurs Ni supportés par TiO₂ sont hautement actifs en méthanation. De plus, contrairement aux catalyseurs supportés sur Al₂O₃, le transfert d'électrons à partir de TiO_x pourrait augmenter la densité électronique des atomes de Ni, ce qui favoriserait la dissociation du CO à la surface du catalyseur, conduisant à une performance catalytique élevée aux basses températures (300 °C) ⁹². La cérine ayant la plus grande surface spécifique, CeO₂ a permis d'obtenir une

meilleure dispersion du Ni ce qui a conduit à une activité catalytique élevée ⁹³. Tada *et al.*⁷⁹ ont étudié l'effet de plusieurs supports (CeO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 et MgO), avec Ni comme phase active. Ils ont trouvé que Ni/ CeO_2 a une conversion de CO_2 plus élevée, surtout entre 250 °C et 300 °C, que celle obtenue sur Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Zhou *et al.*⁷⁵ ont attribué l'activité élevée de la cérine à ses propriétés rédox intéressantes. En effet, la réduction très rapide de Ce^{4+} à Ce^{3+} est associée à la création de lacunes d'oxygène qui permettent d'augmenter la vitesse de réaction de méthanation en adsorbant le CO_2 et en activant la liaison carbone-oxygène ⁷. Le 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 CO_2 va combler la lacune d'oxygène. Par conséquent, l'allongement de la liaison C=O entraîne une diminution de l'énergie d'activation ^{94,95,96}.

Le *et al.*⁹⁷ ont mis en évidence l'importance du choix du support et ont établi un classement d'activité : $\text{CeO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \sim \text{TiO}_2$. Ces résultats sont réalisés en prenant en compte la capacité du support à disperser le nickel ainsi que sa capacité d'adsorption du CO_2 . Malgré la présence des quelques travaux comparant l'effet des supports sur la réaction de méthanation, ce classement diffère d'une étude à une autre. Cela est dû aux différents paramètres utilisés tels que la méthode de préparation et les conditions réactionnelles qui peuvent influencer leurs propriétés et donc leur activité. En effet, les catalyseurs supportés classiques sont synthétisés via des méthodes d'imprégnation en plusieurs étapes ce qui peut rendre le catalyseur moins efficace ⁴⁹.

La combinaison de plusieurs oxydes permettrait de combiner plus de propriétés physico-chimiques entraînant une amélioration des performances catalytiques. L'oxyde binaire $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ a été désigné comme l'un des supports de catalyseur les plus prometteurs en raison de ses avantages : propriétés redox, une excellente stabilité ainsi qu'une bonne résistance au frittage des particules de nickel ⁷⁶. Ocampo *et al.*⁷⁶ ont évalué son activité en méthanation avec 5 % en masse de Ni comme site actif. Ils ont montré que la meilleure composition massique était $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2 = 60/40$ avec laquelle un taux de conversion de CO_2 initial de près de 80 % et une sélectivité en méthane supérieure à 97,8 %. Ce résultat met en avant que l'optimisation de la composition du support à améliorer la conversion catalytique mais aussi la stabilité du catalyseur. La basicité du matériau catalytique est également une propriété intéressante à faire varier car elle peut faciliter la chimisorption et la dissociation des molécules de CO_2 . Les oxydes alcalino-terreux, comme le MgO , sont souvent utilisés pour renforcer la basicité de la surface catalytique. La combinaison de MgO et Al_2O_3 , a été défini comme le meilleur support pour la

conversion du CO₂, en raison de sa forte basicité, sa grande surface spécifique et son volume des pores important ⁹⁸.

I-3-3 Influence de la teneur en métal et de la taille des particules

La teneur métallique joue un rôle sur l'activité et la sélectivité du catalyseur ainsi que sur les interactions métal-support. Aziz *et al.*⁹⁹ ont étudié les effets de la teneur en Ni sur les propriétés des nanoparticules de Ni/silice mésoporeuse (MSN). L'ordre d'activité est assez proportionnelle à l'augmentation de la teneur en nickel, à savoir : 1 % Ni/MSN < 3 % Ni/MSN < 5 % Ni/MSN ≈ 10 % Ni/MSN. Liu *et al.*¹⁰⁰ ont observé la même tendance avec des catalyseurs Ni/TiO₂ ayant une teneur métallique allant de 5 % à 20 %. En effet, ils ont observé une augmentation de l'activité jusqu'à 15% puis une stabilisation entre 15 % et 20 %. Ils ont montré que ces catalyseurs avaient une grande quantité de sites actifs disponibles qui facilite la génération d'hydrogène dissocié à la surface expliquant l'excellente activité du catalyseur 15 % Ni/TiO₂. Wu *et al.*¹⁰¹ ont étudié la réaction de méthanation du CO₂ avec les catalyseurs Ni/SiO₂ avec des charges en Ni de 0,5 % à 10 % et visant à étudier la corrélation entre la dispersion de métal actif et les performances catalytiques de ces matériaux. Une charge élevée en nickel peut aider à atteindre des rendements élevés en CH₄ alors qu'une faible charge en Ni montrent une activité catalytique plus élevée pour la conversion du CO₂ avec une sélectivité élevée en CO et une faible sélectivité en CH₄.

La taille des particules métalliques joue également un rôle sur l'activité catalytique et elle dépend généralement de la méthode de préparation utilisée lors de la synthèse ¹⁰². Lorsque la taille des particules est petite, les probabilités d'interactions augmentent et donc l'activité catalytique devient plus élevée (Tableau I-3) ^{100,103,104}. De plus, l'étape de réduction du catalyseur est une étape essentielle avant la réaction de méthanation et peut être facilitée lorsque les particules métalliques sont plus petites et bien dispersées sur le support ¹⁰⁵. De ce fait, les particules métalliques plus grosses favorisent la formation de carbone entraînant une désactivation du catalyseur ¹⁰⁶. Lorsque les particules sont trop grosses, les réactifs peuvent avoir des difficultés à diffuser à l'intérieur de la particule où se produit la réaction catalytique. Cela peut conduire à des vitesses de réaction plus faibles et à une conversion incomplète des réactifs. En réduisant la taille des particules de catalyseur, la longueur du trajet de diffusion est raccourcie, permettant un transport de masse plus efficace des réactifs vers les sites catalytiques au sein de la particule. Les particules de catalyseur plus petites peuvent fournir des vitesses de réaction plus élevées en raison de l'augmentation de la surface spécifique par unité de volume.

Cela conduit à un grand nombre de sites actifs disponibles pour la réaction et à une plus grande probabilité que les molécules réactives entrent en collision avec ces sites ¹⁰⁷.

Wang *et al.*¹⁰⁸ ont étudié les catalyseurs Ni/SiO₂ pour la réaction de méthanation du CO₂ avec comme objectif de montrer quel était l'impact de la taille des particules de nickel. Ils ont montré que la granulométrie du nickel a une forte influence sur les propriétés physico-chimiques et sur les performances catalytiques. Les particules de nickel plus petites ont tendance à montrer une réactivité beaucoup plus élevée. Alors que les particules de nickel plus grosses favorisent la formation de CO en tant que sous-produit. Ils ont établi une relation entre la diminution de la taille des particules de nickel et la présence de sites de défauts qui favorisent l'adsorption et l'activation du CO₂ et améliorent donc la conversion du CO₂ en CH₄. Les résultats de Garbarino *et al.*¹⁰⁹ ont étudié des catalyseurs Ni/Al₂O₃ et ont montré que les catalyseurs contenant de très petites particules de Ni avec une teneur de 20% de Ni étaient très sélectifs en CH₄ sans générer de production de CO. Cependant, ils ont mentionné qu'une teneur élevée en Ni produisait plus de CO, en raison de la plus grande taille des particules de Ni. Kesavan *et al.*¹¹⁰ ont rapporté que de petites tailles de particules de Ni sur un support de YSZ induisait une plus grande sélectivité en méthane et que les bonnes performances catalytiques étaient dues à la dispersion élevée de Ni. La grande problématique est donc d'avoir une teneur en Ni suffisante afin d'obtenir une activité catalytique élevée en ayant des petites tailles de particules pour éviter la formation de CO.

Tableau I-3 : Activité catalytique des catalyseurs en fonction de la taille des particules métalliques ²⁷

Catalyseur	Ni/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ ¹⁰³					Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ ¹⁰⁴		Ni/TiO ₂ ¹⁰⁰	
	6	6,8	8,2	8,9	9,6	5,3	7,2	2,1	5,8
Taille de particules de Ni (nm)									
Conversion du CO ₂ (%)	77	74	71	69	64	84	73	96	81,5

I-3-4 Interaction métal/support

Les propriétés catalytiques des catalyseurs métalliques supportés pour la réaction de méthanation du CO₂ sont fortement déterminées par les effets d'interaction métal-support (IMS) ¹¹¹. Ils permettent d'améliorer le degré de dispersion et donc la capacité d'activation de l'hydrogène et du CO₂ sur le catalyseur ¹¹². Cela pourrait également réguler la propriété basique, en réduisant les sites basiques forts en facilitant la chimisorption du CO₂ ¹¹². Les effets des IMS

peuvent être ajustés par la sélection de la taille et l'état chimique des sites métalliques, ainsi que par les propriétés des supports telles que la basicité et la présence de lacune en oxygène ¹¹¹.

L'optimisation de la structure et des propriétés entre le site métallique et le support en ajustant l'effet des IMS est généralement acceptée comme une stratégie efficace pour améliorer les performances catalytiques des catalyseurs métalliques ¹¹². La modification par adsorbat a été utilisée comme l'une des stratégies innovantes pour ajuster efficacement les IMS. En effet, les espèces HCO_x de surface formées pendant le traitement de réduction du CO_2 s'adsorbent fortement sur les interfaces des métaux et des oxydes réductibles. Ils permettent d'améliorer les propriétés anti-frittages, l'activité catalytique et la stabilité du catalyseur ¹¹¹.

L'effet IMS est généralement lié à la taille, à la composition, à l'état chimique et à la propriété de surface des sites Ni et des sites de support ¹¹³. Par exemple, les sites Ni sur la surface de MgO peuvent catalyser efficacement l'activation du CO_2 et du H_2 par la réaction RWGS en réduisant la force de liaison du CO_2 sur les sites à faibles coordination. Cependant, ils ne peuvent pas permettre une hydrogénation supplémentaire pour produire du CH_4 ¹¹⁴. La taille des nanoparticules de Ni supportées sur SiO_2 est positivement corrélée à la force d'adsorption de l'intermédiaire CO dans la réaction d'hydrogénation du CO_2 ¹¹⁵. Les interfaces Ni- ZrO_2 et Ni- FeO_x avec une énergie de liaison différente des intermédiaires CO préfèrent respectivement la voie de méthanation du CO_2 et la voie RWGS, confirmant à nouveau que le mécanisme d'hydrogénation catalytique peut être affecté de manière significative par les propriétés IMS ⁸⁸.

En plus des IMS métal-oxyde, de rares rapports ont démontré que pour la réaction de méthanation, les effets favorisés par les IMS s'appliquent à travers les interfaces entre les supports métalliques et non oxyde comme les carbures, les nitrures, les hydrures et les carbonates ¹¹⁶⁻¹¹⁹. Les interfaces métal-carbonates peuvent agir comme site actifs dans plusieurs processus catalytiques hétérogènes, notamment l'hydrogénation du CO_2 . L'implication des carbonates aux interfaces révèle un rôle positif multiple en termes de capacité d'activation du CO_2 et du H_2 , de réactivité des intermédiaires formiates, de stabilisation des espèces Ni et de capacité anti empoisonnement au CO, conduisant ainsi à une activité supérieure et à une stabilité à long terme dans la réaction, par rapport à l'interaction métal-oxyde ¹¹¹. De plus, une partie des IMS actives peuvent être construites ou modifiées in situ dans les réactions d'hydrogénation du CO_2 ¹²⁰.

I-3-5 Les sources de désactivation et solutions

Il existe différentes causes de désactivation d'un catalyseur et les catalyseurs au nickel y sont très sensibles ^{5,8}. Les principales sources de désactivation observées pour la réaction de méthanation sont l'empoisonnement au soufre, la formation de carbone et le frittage des particules métalliques.

L'empoisonnement des catalyseurs se produit lorsqu'un composé s'adsorbe fortement à la surface du catalyseur. La désactivation est alors provoquée par l'occupation des sites actifs du catalyseur par ce composé, limitant le nombre de sites actifs disponibles pour la réaction. Dans le cas d'un matériau à base de nickel, les principaux poisons sont le phosphore, l'arsenic et plus couramment le soufre. Il est possible de réduire la sensibilité du catalyseur par l'ajout de molybdène ou de bore car le soufre s'adsorbe préférentiellement sur ces éléments ¹²¹. Cependant la manière la plus sûre d'empêcher l'empoisonnement est l'élimination des traces de poisons potentiels dans le gaz d'alimentation ⁵.

La formation de carbone peut se produire à la surface du matériau lors de la réaction catalytique et peut être issue de différentes causes telles que la réaction de Boudouard (5), de la réduction des oxydes de carbone à la surface du catalyseur ou encore du craquage du méthane (6). La formation de carbone bloque l'accès aux sites actifs du catalyseur et donc diminue l'activité catalytique. Cependant, ce dépôt de carbone peut être limité grâce à un contrôle des conditions opératoires et de la composition du gaz réactif. De plus, l'hétérogénéité de la surface du support affecte fortement les espèces de nickel déposées ¹²². En augmentant les défauts sur la surface du support, les particules de nickel déposées sont plus petites et le dépôt de coke est plus faible ⁵.

Le phénomène de frittage se produit fréquemment et est difficilement évitable à haute température ^{5,81}. Il concerne la phase métallique de la structure du catalyseur. En effet, les petites tailles de particules sont plus souvent concernées par le frittage car elles sont plus mobiles. Il dépend également de la nature de la réaction. En effet, lors de la réaction de méthanation, de l'eau sera également formée. Or cette présence de vapeur d'eau avec l'augmentation de la température va favoriser le phénomène de frittage des particules métalliques de la phase active ⁵. Les conséquences de ce frittage vont être une diminution de la surface accessible de la phase active et parfois la surface spécifique du support également. Il existe des solutions afin de limiter la désactivation. La première est le confinement des particules métalliques dans le support. En effet, si les particules sont « bloquées » dans les supports poreux la formation de carbone devient difficile. Ensuite, l'ajout de métaux alcalino-

terreux (comme Ca et Mg) en raison de leurs propriétés basiques qui augmenteraient la capacité d'adsorption du CO₂, facilitant son activation. Enfin, avoir une dispersion élevée pourrait également empêcher le frittage des particules métalliques⁹. De grands efforts ont été faits dans la synthèse des catalyseurs pour l'amélioration de la dispersion des particules de Ni afin d'augmenter les sites actifs disponibles^{123,124}. La mise au point, d'un nouveau catalyseur sélectif et à haute activité à base de Ni pour la réaction de méthanation à basse température, est indispensable et reste un défi²⁹. En effet, la désactivation du catalyseur à basse température est due à l'interaction des particules de nickel avec l'un des sous-produits, le CO et la formation de carbonyles mobiles de nickel¹²⁵. Une étape importante pour l'amélioration de l'activité catalytique est l'élimination rapide de ces espèces de nickel-carbonyle de surface par l'hydrogène dissocié en surface¹²⁶. De plus, il a été rapporté que les défauts de surface du Ni métallique servent de piège pour la capture d'hydrogène, menant à la diminution de l'énergie d'activation de la dissociation de l'hydrogène¹²⁷. Ces défauts de surface peuvent être obtenus en diminuant la taille des particules métalliques afin d'obtenir une accessibilité métallique élevée¹²⁸.

I-4 Conclusion

Les émissions de CO₂ ont augmenté au cours des 20 dernières années et proviennent principalement du secteur de l'énergie. Plusieurs solutions ont été mises en place et le power-to-gaz est une idée qui rentre parfaitement dans le plan de la transition énergétique. Elle pourrait permettre de transformer les émissions de CO₂ avec l'hydrogène généré par les excédents d'énergie renouvelable en méthane directement injectable dans les réseaux de distribution déjà existants.

Cette réaction fait l'objet d'une attention grandissante et est considérée comme prometteuse pour le recyclage et l'utilisation du CO₂. Elle est très exothermique et cinétiquement limitée par la forte stabilité de la liaison C=O du CO₂. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'utiliser un catalyseur afin de permettre de rendre la molécule plus active.

Généralement, les catalyseurs pour la réaction de méthanation ont une phase active à base de métaux principalement des groupes 8 à 10 du tableau périodique. Les métaux les plus actifs sont le ruthénium et le nickel mais d'autres peuvent être ajoutés comme promoteurs (Mg, Co, Fe, Mo, ...). Le support des catalyseurs a également un rôle important à jouer. En effet, l'interaction entre le métal et le support est important, la présence de lacunes en oxygène et de sites basiques peut aider à une meilleure adsorption du CO₂.

Pour finir, un certain nombre de sources de désactivation des catalyseurs existe et doit être pris en compte afin d'optimiser au mieux le catalyseur. Il est possible que le catalyseur subisse du frittage, en particulier les catalyseurs à base de nickel. Par ailleurs, la formation de dépôt de carbone est aussi un élément à prendre en compte. Ces différentes sources de désactivations peuvent être palliées grâce à la maîtrise des tailles de particules.

Afin de nous concentrer sur un seul élément nous avons décidé de travailler principalement avec le nickel. En effet, le nickel permet d'obtenir des activités catalytiques semblables aux catalyseurs à base de métaux nobles avec des coûts moins élevés et une plus grande disponibilité. Les deux premiers chapitres portent sur l'influence de la taille des particules et de la teneur en nickel métallique dans les matériaux. Pour le dernier chapitre, nous nous sommes concentrés sur une toute autre famille de matériaux, les pérovskites, principalement à base de nickel, afin d'étudier l'influence des défauts de structure et des lacunes en oxygène sur la réaction de méthanation.

La première famille de matériaux utilisée est à base de nickel sur un support SiO_2 et sur une silice mésoporeuse, la SBA-15. Le but de cette étude est de confiner les particules de nickel dans les micropores et les mésopores de la SBA-15 afin d'éviter le frittage des particules et de comparer l'activité catalytique avec le catalyseur Ni/SiO_2 ayant ses particules de nickel à la surface et donc non bloquées dans des pores.

La seconde famille de matériaux étudiés porte sur des catalyseurs Ni/SiO_2 dérivés des Ni-phyllosilicates. La principale différence entre le Ni/SiO_2 à base de Ni-phyllosilicate et le Ni/SiO_2 synthétisé par la méthode conventionnelle est que le premier obtient une forte interaction métal-support permettant d'avoir une propriété « anti frittage » élevée à haute température¹²⁹. Les phyllosilicates de nickel seront utilisés pour étudier l'influence de la teneur en nickel sur la réaction de méthanation avec des teneurs allant de 5 % à 20 %. Après avoir défini la teneur idéale, l'étude se poursuivra sur l'influence de la température de réduction, puis de la composition gazeuse et de la durée de réduction.

Pour finir, la dernière famille de matériaux étudiés aborde l'utilisation de pérovskites, principalement à base de nickel. Ce sont des matériaux largement utilisés en catalyse grâce à leurs propriétés variées¹³. Ces matériaux ont la particularité de présenter un certain nombre de lacunes en oxygène et de défauts de structure. Ils possèdent également une grande stabilité thermique.

Dans ce projet nous avons décidé d'étudier dans un premier temps l'influence de la taille des particules sur les catalyseurs Ni/SiO₂ puis l'influence de la température de réduction sur des catalyseurs Ni/Phyllosilicates. Pour finir nous avons évalué la performance de pérovskites en créant plus ou moins de défauts de structure afin de trouver la meilleure formulation pour la réaction de méthanation du CO₂.

I-5 Références bibliographiques

1. Ministère de la transition énergétique. DATA Chiffres clés du climat. (2023).
2. IEA. Global energy review : CO₂ emissions in 2021. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissions-in-2021-2> (2022).
3. Alfa Laval. Power to X. <https://www.alfalaval.fr/industries/energies-et-des-utilites/sustainable-solutions/solutions-durables/energies-propres/power-to-x/>.
4. GRDF. Power-to-gas : GRDF choisit trois projets de méthanation. <https://www.greenunivers.com/2021/05/power-to-gas-grdf-choisit-trois-projets-de-methanation-259974/>.
5. Ducamp, J. *et al.* Statu quo on CO₂ methanation: A review. *Comptes Rendus Chimie* vol. 21 427–469 (2018).
6. Gupta, S. *et al.*, Engineering pore morphology using silica template route over mesoporous cobalt oxide and its implications in atmospheric pressure carbon dioxide hydrogenation to olefins. *Appl. Mater. Today* 19, 100586 (2020).
7. Li, S. *et al.* Novel photocatalyst incorporating Ni-Co layered double hydroxides with P-doped CdS for enhancing photocatalytic activity towards hydrogen evolution. *Appl. Catal. B Environ.* 254, 145–155 (2019).
8. González-Castaño, M. *et al.* Ni/YMnO₃ perovskite catalyst for CO₂ methanation. *Appl. Mater. Today* 23, 27–30 (2021).
9. Frontera, P. *et al.* Effect of support surface on methane dry-reforming catalyst preparation. *Catal. Today* 218–219, 18–29 (2013).
10. Guo, M. & Lu, G. The effect of impregnation strategy on structural characters and CO₂ methanation properties over MgO modified Ni/SiO₂ catalysts. *Catal. Commun.* 54, 55–60 (2014).
11. Liu, L. & Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* 118, 4981–5079 (2018).
12. Chen, Y. *et al.* Efficient utilization of silanol group in rice husk to promote the synthesis of Ni-phyllsilicate for CO₂ methanation. *Int. J. Hydrogen Energy* 47, 21173–21181 (2022).
13. Richard, M. Application de la technique d'échange isotopique à l'étude de systèmes catalytiques innovants. *Université de Poitiers* (2015).
14. Hoffmann, M *et al.* *Environ. Appl. Semicond. Photo. Chem. Rev.* 95, 69-96. (1995).
15. Royer, S. *et al.* Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: Dream or reality. *Chem. Rev.* 114, 10292–10368 (2014).
16. Su, M., Li, X., Zhao, N., Ullah, N. & Li, Z. A Hybrid Plasma-Catalysis System for CO₂ Hydrogenation over Perovskite-Type Catalysts: Promoting Effect of A-Site Substitution. *Energy Technol.* 11, 1–10 (2023).
17. Ministère de la transition écologique. *DATALAB chiffres clés du climat, édition décembre 2022.* (2022).
18. Ministère de la transition écologique. *DATALAB chiffres clés du climat, édition 2021.* (2021).
19. Ministère de la transition écologique. Changement climatique : causes, effets et enjeux. <https://www.ecologie.gouv.fr/changement-climatique-causes-effets-et-enjeux>.
20. Assemblée nationale. Le protocole de kyoto et la réduction des émissions de GES. https://www.assemblee-nationale.fr/12/controle/delat/dates_cles/protocole_kyoto.asp.
21. Ministère de la transition écologique. Les conférences internationales de lutte contre le dérèglement climatique. <https://www.ecologie.gouv.fr/decryptage-des-cop-conferences-internationales-lutte-contre-dereglement-climatiqu> (2021).
22. Nations unies. L'action pour le climat en bref. <https://www.un.org/fr/climatechange/science/key-findings#health> (2019).
23. Energie-plus. Bassin dunkerquois : la décarbonation collective à l'étude. <https://www.energie-plus.com/bassin-dunkerquois-la-decarbonation-collective-letude#:~:text=Rafael Ponce %3A Dunkerque>

- est un,des Hauts-de-France.
24. ENGIE. Le projet de démonstration GRHYD. <https://www.engie.com/activites/gaz/hydrogene/power-to-gas/projet-demonstration-grhyd> (2018).
 25. Ministère de la transition écologique. Marchés du carbone SEQUE UE. <https://www.ecologie.gouv.fr/politiques-publiques/marches-du-carbone-seque-ue> (2023).
 26. Européen, P. Progrès de l'UE vers ses objectifs en matière de changement climatique. <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/s> (2020).
 27. Elia, N. Valorisation énergétique de CO via la méthanation par voie catalytique. (2019).
 28. Ministère de la transition écologique. La transition Energetique en France. <https://www.ecologie.gouv.fr/transition-energetique-en-france>.
 29. Zeng, J. *et al.* Fabrication of surface oxygen vacancies on NiMnAl-LDO catalyst by high-shear mixer-assisted preparation for low-temperature CO₂ methanation. *Fuel* 309, 122099 (2022).
 30. Air Liquide. Projet CCS dans le plus grand port européen. <https://be.airliquide.com/fr/transition-energetique-nos-engagements/lhydrogene-pour-lindustrie-et-la-mobilite/porthos> (2024).
 31. France Gaz. Capture et stockage du CO₂ (CCS). <https://www.francegaz.fr/capture-et-stockage-du-co2/> (2023).
 32. IFPEN. Procédé DMX de captage de CO₂ à Dunkerque : succès pour la démonstration. <https://www.ifpennergiesnouvelles.fr/article/procede-dmxtm-captage-co2-dunkerque-succes-demonstration>.
 33. Wang, Y., *et al.* Integration of MgAl-layered double hydroxides into TiO₂ nanorods as photoanodes for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Catal. Commun.* 164, 106434 (2022).
 34. GRDF. Le Power-to-gaz. <https://www.grdf.fr/institutionnel/role-transition-ecologique/gaz-vert/revolution-gaz/definition-power-to-gas>.
 35. ATEE. CLUB POWER-TO-GAS - Feuille de route 2023 -. 1–8 (2023).
 36. ATEE, B. Power-to-methane Une technologie innovante de production. (2024).
 37. Rönsch, S. *et al.* Review on methanation - From fundamentals to current projects. *Fuel* 166, 276–296 (2016).
 38. Hiller, H., Reimert, R. & Stönnner, H.-M. Gas Production, 1. Introduction. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* (2011) doi:10.1002/14356007.a12_169.pub3.
 39. Kopyscinski, J., Schildhauer, T. J. & Biollaz, S. M. A. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009. *Fuel* 89, 1763–1783 (2010).
 40. GRDF. Recherche & Innovations, Etat des lieu des technologies de gaz verts. (2024).
 41. Thema, M., Bauer, F. & Sterner, M. Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 112, 775–787 (2019).
 42. Audi. Audi e-gas. https://www.audi-technology-portal.de/en/mobility-for-the-future/audi-future-lab-mobility_en/audi-future-energies_en/audi-e-gas_en (2023).
 43. Nature Energy. La centrale Power-to-X a été mise en service. 2023 <https://nature-energy.com/fr-fr/nouvelles/la-centrale-power-to-x-a-ete-mise-en-service>.
 44. Power-to-gas, L. E. C. & Power-to-gas, A.L.H.E.T.A.U. cahier d'acteur du club power-to-gas. (2017).
 45. Methycentre. Le projet Methycentre. <https://methycentre.eu/projet/> (2021).
 46. Actu-environnement. Suez s'engage dans la methantation à Pau. <https://www.actu-environnement.com/ae/news/biomethane-methanation-suez-pau-38978.php4> (2022).
 47. Jupiter1000. Le projet jupiter 1000. <https://www.jupiter1000.eu/projet> (2018).
 48. Hao, C., Wang, W., Zhang, R., Zou, B. & Shi, H. Enhanced photoelectrochemical water splitting with TiO₂@Ag₂O nanowire arrays via p-n heterojunction formation. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 174, 132–139 (2018).
 49. Lim, H. S. *et al.* Ni-exsolved La_{1-x}CaxNiO₃ perovskites for improving CO₂ methanation. *Chem. Eng. J.*

- 412, (2021).
50. Gao, J. *et al.* Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. *RSC Adv.* 5, 22759–22776 (2015).
 51. Gao, J. *et al.* A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Adv.* 2, 2358–2368 (2012).
 52. Ma, J. *et al.* A short review of catalysis for CO₂ conversion. *Catal. Today* 148, 221–231 (2009).
 53. Liu, H. *et al.* Effects of β -cyclodextrin modification on properties of Ni/SBA-15 and its catalytic performance in carbon dioxide reforming of methane. *Catal. Commun.* 28, 168–173 (2012).
 54. Kuznecova, I. & Gusca, J. Property based ranking of CO and CO₂ methanation catalysts. *Energy Procedia* 128, 255–260 (2017).
 55. Fischer F, Tropsch H, D. P. Reduction of carbon monoxide to methane in the presence of various metals. *Brennst-Chem* 6, 265–2771 (1925).
 56. Mills GA, S. F. *Catalytic methanation.* *Catal Rev.* (1947).
 57. Li, Z. *et al.* Drastic enhancement of photoelectrochemical water splitting performance over plasmonic Al@TiO₂ heterostructured nanocavity arrays. *Nano Energy* 51, 400–407 (2018).
 58. Xu, Y., Ahmed, R., Lin, Q. & Zangari, G. (Photo) electrochemical water oxidation at anodic TiO₂ nanotubes modified by electrodeposited NiFe oxy-hydroxides catalysts. *Electrochim. Acta* 308, 91–98 (2019).
 59. Kok E, Scott J, Cant N, T. D. The impact of ruthenium, lanthanum and activation conditions on the methanation activity of alumina-supported cobalt catalysts. *Catal Today* 297–301 (2011).
 60. Nguyen, T. H., Kim, H. B. & Park, E. D. CO and CO₂ Methanation over CeO₂-Supported Cobalt Catalysts. *Catalysts* 12, 1–14 (2022).
 61. van der Laan GP, B. A. Kinetics and selectivity of Fischer–Tropsch synthesis: a literature review. *Catal Rev – Sci Eng* 41, 255–318 (1999).
 62. Iglesias G., M., De Vries, C., Claeys, M. & Schaub, G. Chemical energy storage in gaseous hydrocarbons via iron Fischer-Tropsch synthesis from H₂/CO₂ - Kinetics, selectivity and process considerations. *Catal. Today* 242, 184–192 (2015).
 63. Huynh, H. L., Tucho, W. M., Yu, X. & Yu, Z. Synthetic natural gas production from CO₂ and renewable H₂: Towards large-scale production of Ni–Fe alloy catalysts for commercialization. *J. Clean. Prod.* 264, 121720 (2020).
 64. Aziz, M. A. A. *et al.* Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation. *Appl. Catal. B Environ.* 147, 359–368 (2014).
 65. Younas, M. *et al.* Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO₂. *Energy and Fuels* 30, 8815–8831 (2016).
 66. Iizuka, T., Tanaka, Y. & Tanabe, K. Hydrogenation of CO and CO₂ over rhodium catalysts supported on various metal oxides. *J. Catal.* 76, 1–8 (1982).
 67. Nakada, A. *et al.* Solar Water Oxidation by a Visible-Light-Responsive Tantalum/Nitrogen-Codoped Rutile Titania Anode for Photoelectrochemical Water Splitting and Carbon Dioxide Fixation. *ChemPhotoChem* 3, 37–45 (2019).
 68. Li, X., Xiong, J., Xu, Y., Feng, Z. & Huang, J. Defect-assisted surface modification enhances the visible light photocatalytic performance of g-C₃N₄@C-TiO₂ direct Z-scheme heterojunctions. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 40, 424–433 (2019).
 69. Si, H. Y. *et al.* Hierarchical Graphdiyne@NiFe layered double hydroxide heterostructures as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *J. Alloys Compd.* 794, 261–267 (2019).
 70. Ahmad, A. *et al.* Three dimensional rosette-rod TiO₂/Bi₂S₃ heterojunction for enhanced photoelectrochemical water splitting. *J. Alloys Compd.* 868, 159133 (2021).
 71. Hisatomi, T., Kubota, J. & Domen, K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chem. Soc. Rev.* 43, 7520–7535 (2014).

72. Rahmani, S., Rezaei, M. & Meshkani, F. Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ for CO₂ methanation. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 1346–1352 (2014).
73. Darouhegi, R., Meshkani, F. & Rezaei, M. Enhanced activity of CO₂ methanation over mesoporous nanocrystalline Ni–Al₂O₃ catalysts prepared by ultrasound-assisted co-precipitation method. *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 15115–15125 (2017).
74. Lin, J. *et al.* Enhanced low-temperature performance of CO₂ methanation over mesoporous Ni/Al₂O₃-ZrO₂ catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 243, 262–272 (2019).
75. Perkas, N. *et al.* Methanation of carbon dioxide on ni catalysts on mesoporous ZrO₂ doped with rare earth oxides. *Catal. Letters* 130, 455–462 (2009).
76. Ocampo, F., Louis, B., Kiwi-Minsker, L. & Roger, A. C. Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based CexZr1-xO₂ catalysts for carbon dioxide methanation. *Appl. Catal. A Gen.* 392, 36–44 (2011).
77. Ashok, J., Ang, M. L. & Kawi, S. Enhanced activity of CO₂ methanation over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts: Influence of preparation methods. *Catal. Today* 281, 304–311 (2017).
78. Ocampo, F., Louis, B. & Roger, A. C. Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂ mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method. *Appl. Catal. A Gen.* 369, 90–96 (2009).
79. Tada, S., Shimizu, T., Kameyama, H., Haneda, T. & Kikuchi, R. Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures. *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 5527–5531 (2012).
80. Dias, Y. R. & Perez-Lopez, O. W. Carbon dioxide methanation over Ni-Cu/SiO₂ catalysts. *Energy Convers. Manag.* 203, 112214 (2020).
81. Liu, Q. & Tian, Y. One-pot synthesis of NiO/SBA-15 monolith catalyst with a three-dimensional framework for CO₂ methanation. *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 12295–12300 (2017).
82. Bacariza, M. C., Graça, I., Bebiano, S. S., Lopes, J. M. & Henriques, C. Micro- and mesoporous supports for CO₂ methanation catalysts: A comparison between SBA-15, MCM-41 and USY zeolite. *Chem. Eng. Sci.* 175, 72–83 (2018).
83. Paquin, F., Rivnay, J., Salleo, A., Stingelin, N. & Silva, C. Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors. *J. Mater. Chem. C* 3, 10715–10722 (2015).
84. Varun, Y., Sreedhar, I. & Singh, S. A. Highly stable M/NiO–MgO (M = Co, Cu and Fe) catalysts towards CO₂ methanation. *Int. J. Hydrogen Energy* 45, 28716–28731 (2020).
85. Valinejad Moghaddam, S., Rezaei, M., Meshkani, F. & Darouhegi, R. Carbon dioxide methanation over Ni-M/Al₂O₃ (M: Fe, Co, Zr, La and Cu) catalysts synthesized using the one-pot sol-gel synthesis method. *Int. J. Hydrogen Energy* 43, 16522–16533 (2018).
86. Gonçalves, L. P. L. *et al.* New Opportunity for Carbon-Supported Ni-based Electrocatalysts: Gas-Phase CO₂ Methanation. *ChemCatChem* 13, 4770–4779 (2021).
87. Alcalde-Santiago, V. *et al.* Ni/LnO_x Catalysts (Ln=La, Ce or Pr) for CO₂ Methanation. *ChemCatChem* 11, 810–819 (2019).
88. Yan, B. *et al.* Tuning CO₂ hydrogenation selectivity via metal-oxide interfacial sites. *J. Catal.* 374, 60–71 (2019).
89. Solis-Garcia, A., Louvier-Hernandez, J. F., Almendarez-Camarillo, A. & Fierro-Gonzalez, J. C. Participation of surface bicarbonate, formate and methoxy species in the carbon dioxide methanation catalyzed by ZrO₂-supported Ni. *Appl. Catal. B Environ.* 218, 611–620 (2017).
90. Li, W. *et al.* ZrO₂ support imparts superior activity and stability of Co catalysts for CO₂ methanation. *Appl. Catal. B Environ.* 220, 397–408 (2018).
91. Jia, X., Zhang, X., Rui, N., Hu, X. & Liu, C. jun. Structural effect of Ni/ZrO₂ catalyst on CO₂ methanation with enhanced activity. *Appl. Catal. B Environ.* 244, 159–169 (2019).
92. Zhou, R., Rui, N., Fan, Z. & Liu, C. jun. Effect of the structure of Ni/TiO₂ catalyst on CO₂ methanation. *Int. J. Hydrogen Energy* 41, 22017–22025 (2016).
93. Zhou, G. *et al.* Methanation of carbon dioxide over Ni/CeO₂ catalysts: Effects of support CeO₂ structure.

- Int. J. Hydrogen Energy* 42, 16108–16117 (2017).
94. Li, Z. *et al.* Fast electrosynthesis of Fe-containing layered double hydroxide arrays toward highly efficient electrocatalytic oxidation reactions. *Chem. Sci.* 6, 6624–6631 (2015).
 95. Wang, Z. *et al.* Single Ru atoms with precise coordination on a monolayer layered double hydroxide for efficient electrooxidation catalysis. *Chem. Sci.* 10, 378–384 (2019).
 96. Takemoto, M. *et al.* Synthesis of high-specific-surface-area Li-Al mixed metal oxide: Through nanoseed-assisted growth of layered double hydroxide. *Appl. Clay Sci.* 203, 106006 (2021).
 97. Le, T. A., Kim, M. S., Lee, S. H., Kim, T. W. & Park, E. D. CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts. *Catal. Today* 293–294, 89–96 (2017).
 98. Guo, J., Lou, H., Zhao, H., Chai, D. & Zheng, X. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. *Appl. Catal. A Gen.* 273, 75–82 (2004).
 99. Aziz, M. A. A., Jalil, A. A., Triwahyono, S. & Saad, M. W. A. CO₂ methanation over Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles: Influence of Ni loading and water vapor on activity and response surface methodology studies. *Chem. Eng. J.* 260, 757–764 (2015).
 100. Liu, J. *et al.* Enhanced low-temperature activity of CO₂ methanation over highly-dispersed Ni/TiO₂ catalyst. *Catal. Sci. Technol.* 3, 2627–2633 (2013).
 101. H. C. Wu,^a Y. C. Chang,^b J. H. Wu,^a J. H. Lin, c I. K. L. and C. S. C. Methanation of CO₂ and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO₂ catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway. *Catal. Sci. Technol.* (2015).
 102. Li, G., Hu, L. & Hill, J. M. Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation. *Appl. Catal. A Gen.* 301, 16–24 (2006).
 103. Zhan, Y. *et al.* Ni/Al₂O₃-ZrO₂ catalyst for CO₂ methanation: The role of γ -(Al, Zr)₂O₃ formation. *Appl. Surf. Sci.* 459, 74–79 (2018).
 104. Bian, L., Zhang, L., Xia, R. & Li, Z. Enhanced low-temperature CO₂ methanation activity on plasma-prepared Ni-based catalyst. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 27, 1189–1194 (2015).
 105. Bacariza, M. C. *et al.* CO₂ Hydrogenation over Ni-Based Zeolites: Effect of Catalysts Preparation and Pre-reduction Conditions on Methanation Performance. *Top. Catal.* 59, 314–325 (2016).
 106. Aghayan, M. *et al.* Template-Assisted Wet-Combustion Synthesis of Fibrous Nickel-Based Catalyst for Carbon Dioxide Methanation and Methane Steam Reforming. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 43553–43562 (2017).
 107. Ren, H. *et al.* Phyllosilicate-derived Ni catalysts with small nanoparticle size and strong metal-support interaction for efficient and robust decomposition of ammonia. *Appl. Catal. A Gen.* 664, 119344 (2023).
 108. Wang, K. *et al.* Decoupling the size and support/metal loadings effect of Ni/SiO₂ catalysts for CO₂ methanation. *Fuel* 304, 121388 (2021).
 109. Garbarino, G., Bellotti, D., Riani, P., Magistri, L. & Busca, G. Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability. *Int. J. Hydrogen Energy* 40, 9171–9182 (2015).
 110. Kesavan, J. K. *et al.* Nickel supported on YSZ: The effect of Ni particle size on the catalytic activity for CO₂ methanation. *J. CO₂ Util.* 23, 200–211 (2018).
 111. Dai, Y. *et al.* Enhanced activity and stability of Ni/La₂O₂CO₃ catalyst for CO₂ methanation by metal-carbonate interaction. *Appl. Catal. B Environ.* 277, 119271 (2020).
 112. Shen, X. *et al.* Modified Ni-carbonate interfaces for enhanced CO₂ methanation activity: Tuned reaction pathway and reconstructed surface carbonates. *J. Catal.* 413, 48–58 (2022).
 113. Lee, W. J. *et al.* Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review. *Catal. Today* 368, 2–19 (2021).
 114. Millet, M. M. *et al.* Ni Single Atom Catalysts for CO₂ Activation. *J. Am. Chem. Soc.* 141, 2451–2461 (2019).
 115. Vogt, C. *et al.* Unravelling structure sensitivity in CO₂ hydrogenation over nickel. *Nat. Catal.* 1, 127–134 (2018).

116. Liu, C. *et al.* Gallium nitride catalyzed the direct hydrogenation of carbon dioxide to dimethyl ether as primary product. *Nat. Commun.* 12, (2021).
117. Chen, H., Liu, P., Liu, J., Feng, X. & Zhou, S. Mechanochemical in-situ incorporation of Ni on MgO/MgH₂ surface for the selective O-/C-terminal catalytic hydrogenation of CO₂ to CH₄. *J. Catal.* 394, 397–405 (2021).
118. Wang, Q. *et al.* Tuned selectivity and enhanced activity of CO₂ methanation over Ru catalysts by modified metal-carbonate interfaces. *J. Energy Chem.* 64, 38–46 (2022).
119. Galhardo, T. S. *et al.* Optimizing Active Sites for High CO Selectivity during CO₂ Hydrogenation over Supported Nickel Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 143, 4268–4280 (2021).
120. Matsubu, J. C. *et al.* Adsorbate-mediated strong metal-support interactions in oxide-supported Rh catalysts. *Nat. Chem.* 9, 120–127 (2017).
121. Bartholomew, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl. Catal. A Gen.* 212, 17–60 (2001).
122. Aasberg-Petersen, K. *et al.* Natural gas to synthesis gas - Catalysts and catalytic processes. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 3, 423–459 (2011).
123. Zeng, Q. *et al.* Highly-stable and efficient photocatalytic fuel cell based on an epitaxial TiO₂/WO₃/W nanorod photoanode and enhanced radical reactions for simultaneous electricity production and wastewater treatment. *Appl. Energy* 220, 127–137 (2018).
124. Williams, J. W. Facile synthesis and characterization of functionalized monocrySTALLINE rutile TiO₂ Nanorods. *PESC Rec. - IEEE Annu. Power Electron. Spec. Conf.* 1975-Janua, 16–21 (1975).
125. Sang, J. C. *et al.* Adsorbed carbon formation and carbon hydrogenation for CO₂ methanation on the Ni(111) surface: ASED-MO study. *Bull. Korean Chem. Soc.* 26, 1682–1688 (2005).
126. Chen, M., Cai, Z. Z., Yang, X. B., Zhu, M. & Zhao, Y. J. Theoretical study of hydrogen dissociation and diffusion on Nb and Ni co-doped Mg(0001): A synergistic effect. *Surf. Sci.* 606, L45–L49 (2012).
127. Weng, M. H. *et al.* Kinetics and mechanisms for the adsorption, dissociation, and diffusion of hydrogen in Ni and Ni/YSZ slabs: A DFT study. *Langmuir* 28, 5596–5605 (2012).
128. Lee, W. J. *et al.* Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review. *Catal. Today* 368, 2–19 (2021).
129. Fan, Q., Li, H., Chen, H., Cheng, L. & Liu, Q. Effect of concentration of nickel precursor on the synthesis of Ni phyllosilicate for CO₂ methanation: The promotion of supersaturation. *Fuel* 333, 126440 (2023).

Chapitre II : Partie Expérimentale

Chapitre II : Partie expérimentale

Table des matières

II-1- Techniques de caractérisations	60
II-1-1- Spectroscopie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES).....	60
II-1-2- Diffraction des rayons X	60
II-1-3- Physisorption d'azote	61
II-1-4- Réduction en température programmée (H ₂ -RTP).....	64
II-1-5- Désorption de l'oxygène en température programmée (O ₂ -DTP).....	65
II-1-6- Microscopie électronique à transmission (MET)	66
II-1-7- Analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrie (ATD-ATG)	66
II-1-8- Spectroscopie des photoélectrons induits par rayon X.....	67
II-2- Test catalytique	68
II-2-1- Description du montage	68
II-2-2- Conditions opératoires.....	70
II-2-3- Formules de calcul	71
II-2-4- Test préliminaire.....	71
II-2-5- Etalonnage	72
II-2-6- Répétabilité.....	72
II-2-7- Reproductibilité	73
II-3- Conclusion.....	74
II-4- Références	75

Cette partie détaille les différentes techniques de caractérisation utilisées pour identifier les propriétés physico-chimiques des matériaux. De plus, le montage du test catalytique est décrit ainsi que les conditions expérimentales utilisées pour évaluer les performances des catalyseurs pour la réaction de méthanation.

II-1 Techniques de caractérisation

Afin de déterminer les propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés, plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées. Les propriétés texturales, de surfaces et de réductibilité sont explorées afin de mieux comprendre les performances catalytiques des matériaux pour la réaction de méthanation du CO₂.

II-1-1 Spectroscopie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES)

L'ICP-OES (inductively coupled plasma-optical emission spectrometry) est une technique d'analyse élémentaire basée sur l'analyse par spectrométrie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif. Elle permet d'analyser une large gamme d'échantillons à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ afin de déterminer la teneur de chaque élément ¹. La charge en Ni a été déterminée sur un instrument SPECTRO ARCOS ICP-OES. Avant analyse, les échantillons (50 mg) ont subi une étape de minéralisation grâce à un mélange de 2 mL d'acide nitrique concentré (69,5 %) et de 4 mL d'acide chlorhydrique (37 %) puis d'un chauffage à reflux à 120 °C pendant 24 h. Les solutions sont ensuite vaporisées à travers un plasma d'argon excitant les électrons des éléments chimiques qui composent le matériau. Lorsque l'élément revient à son état fondamental, il émet un photon qui lui est caractéristique, analysé et quantifiable grâce à la quantité de photon émis.

II-1-2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique non destructive qui permet à la fois l'identification du réseau cristallin des matériaux étudiés ainsi que les arrangements atomiques. Lors de l'analyse, un faisceau de rayons X monochromatique est généré par une cathode et est envoyé sur un échantillon. Le faisceau incident est alors diffracté par les plans cristallographiques du matériau, et capté par un détecteur mesurant l'intensité des rayons X ². La longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction étant connus, il est possible de calculer les pics de diffractions par la loi de Bragg selon l'équation (II.1) :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec :

d_{hkl} : Distance interréticulaire

θ : Angle de Bragg (radian)

n : Ordre de diffraction (nombre entier)

λ : Longueur d'onde du faisceau d'électron

Les analyses DRX sont effectuées avec un appareil Bruker AXS D8 Advance ayant un détecteur de type LynxEye selon une géométrie de type Bragg-Bentano ($\theta - \theta$) et une cathode au cuivre $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Les mesures sont prises de 5° et 80° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'intégration de 2 secondes par pas pour les DRX grands angles et de 0° à 5° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'intégration de 20 secondes par pas pour les DRX bas angles. Les différentes phases cristallines sont identifiées par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec ceux des composés de références présents dans la base de données « JCPDS » (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) établie par le « ICDD » (International Center of Diffraction Data) dans laquelle sont répertoriées des caractéristiques cristallographiques d'un certain nombre de composés. Les diffractogrammes sont analysés qualitativement avec le logiciel EVA de chez Bruker.

Cette technique permet de déterminer la taille des cristallites grâce à la formule de Debye-Scherrer (II.2) :

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

D : Taille des cristallites (nm)

K : Constante de Scherrer (généralement fixée à 0,9)

λ : Longueur d'onde du rayonnement incident ($1,5406 \text{ \AA}$)

β : Largeur de la raie de diffraction à mi-hauteur ($^\circ$)

θ : Angle correspondant à la raie de diffraction ($^\circ$)

II-1-3 Physisorption d'azote

La physisorption d'azote est une technique analytique de caractérisation texturale très utilisée en catalyse qui permet, à partir de l'isotherme d'équilibre d'adsorption et de désorption de

molécules d'azote par un matériau, de déterminer sa surface spécifique et sa porosité. Lorsqu'un matériau solide est exposé à une atmosphère d'azote gazeux, les molécules d'azote entrent en contact avec la surface. Lorsque la pression de l'azote augmente, les molécules de gaz commencent à s'adsorber sur la surface. L'isotherme d'adsorption-désorption, qui représente la relation entre la quantité de gaz adsorbée-désorbée et la pression à une température constante, est alors générée³.

Une étape de dégazage est effectuée préalablement afin d'éliminer toutes les molécules adsorbées à la surface du catalyseur. La masse utilisée pour l'analyse est variable en fonction des matériaux utilisés (Tableau II-1). En effet, plus la surface spécifique est faible plus il faudra utiliser une masse de matériau élevée. L'appareil utilisé pour ce prétraitement est le Micromeritics VacPrep 061. La cellule est chauffée sous vide à différentes températures pendant un temps également différent en fonction des matériaux à analyser. En effet, pour les matériaux à base de SBA-15, il faudra chauffer un peu plus afin d'éliminer toute l'eau adsorbée à la surface du matériau alors que pour les pérovskites il n'y a, normalement, rien à éliminer (Tableau II-1). Une fois cette étape de prétraitement réalisée, les cellules sont placées dans le 3 FLEX de Micromeritics et plongées dans l'azote liquide afin d'être refroidies avant l'analyse par volumétrie. Cette technique permet de déterminer le volume d'azote adsorbé par l'intermédiaire d'une mesure de pression dans une enceinte de volume calibré.

Tableau II-1 : Méthode N₂-physisorption en fonction des différents matériaux

	Masse de catalyseur (mg)	Prétraitement	Nombres de points
Ni/SBA-15	50	90 °C, 1 h puis 350 °C, 3h ⁴	80/90
x%Ni/Phyllosilicates	50	90 °C, 1 h puis 300 °C, 3 h ⁵	80/90
Pérovskites	200	200°C, 3h ⁶	40

Plusieurs méthodes sont utilisées dans l'exploitation des résultats : la méthode BET⁷ (Brunauer, Emmett et Teller), basée sur le modèle de Langmuir, pour déterminer la surface spécifique totale et la méthode BJH⁸ (Barett, Joyner et Halenda) pour de connaître la distribution de la taille des pores (rayon des pores entre 0 et 100 nm) en supposant des pores cylindriques. Les données récupérées sont basées sur la désorption des profils de physisorption. Le volume total des pores est obtenu en intégrant la quantité d'azote adsorbé aux pressions relatives correspondant au remplissage des pores. Le volume d'azote gazeux adsorbée à la pression de saturation ($P/P^0=1$) représente le volume total des pores.

En connaissant la surface occupée par une molécule d'azote ($s = 12,2 \cdot 10^{-20} \text{m}^2$), il est possible de déduire la surface spécifique de l'échantillon à l'aide de la formule suivante (3) :

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N_A \times s}{V_M \times m} \quad (\text{II.3})$$

Avec : S_{BET} : Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

V_m : Volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (m^3)

N_A : Nombre d'Avogadro ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

V_M : Volume molaire de l'azote ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

m : Masse de l'échantillon (g)

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont caractérisées par des isothermes d'adsorption. Les isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en six types présentés sur la Figure II-1 ³.

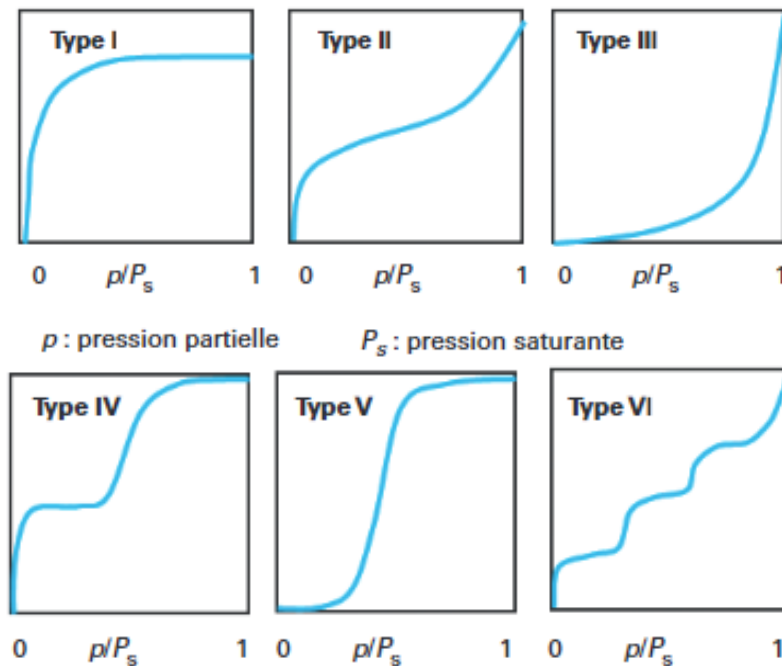


Figure II-1 Classification des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux selon IUPAC

Les isothermes de **type I** représentent des matériaux microporeux. Les isothermes de **type II** et **III** sont associées à des matériaux ayant des distributions larges de taille de pores. Les isothermes de **type IV** suggèrent la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Les isothermes de **type V** traduisent l'existence d'interactions intermoléculaires importantes. Les isothermes de **type VI**

forment différents paliers suite à la formation successive de couches adsorbées l'une sur l'autre sur une surface non poreuse et homogène³.

Les boucles d'hystérésis peuvent avoir une grande variété de formes et sont illustrées sur la Figure II-2.

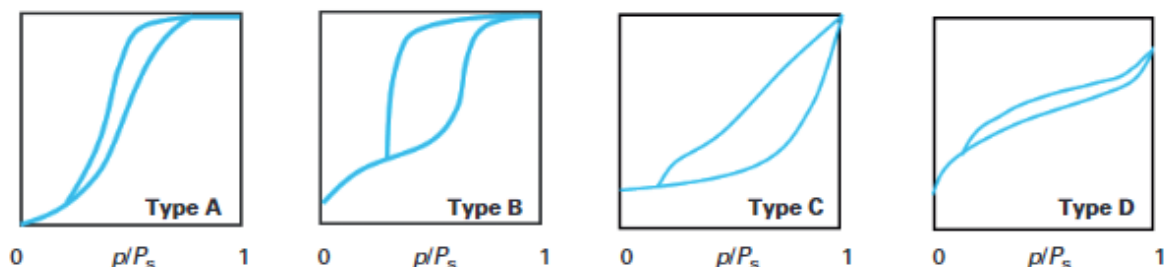


Figure II-2 : Différentes boucles d'hystérésis rencontrées selon IUPAC

Le **type A** aussi appelé H1 est souvent associé aux matériaux ayant une distribution poreuse uniforme. Le **type B** ou H2 concerne les matériaux avec une distribution et des tailles de pores non uniforme. Le **type C** ou H3 représente les matériaux avec des agrégats de particules qui forment des pores en forme de fentes. Le **type D** ou H4 est souvent représentatif des matériaux avec des pores en forme de fentes très étroites³.

II-1-4 Réduction en température programmée (H₂-RTP)

La réduction en température programmée est une méthode de caractérisation utilisée pour mesurer la réductibilité d'un métal et de son support en fonction de la température. Grâce à cette technique, il est possible de déterminer la température à laquelle un catalyseur sera totalement réduit et permettre d'en déduire la nature des phases métalliques ou encore le degré d'oxydation des métaux. Deux appareils sont utilisés afin de réaliser ces analyses. Le premier est un Micromeritics AutoChem II 2920 et il est utilisé pour les analyses des matériaux du chapitre III (Ni/SBA-15 et Ni/SiO₂). Le second est un micromeritics AutoChem III (Tableau II-2).

Tableau II-2 : Conditions des réductions en températures programmées en fonction des familles de matériaux

	Appareil	Gaz de Prétraitement	Température de prétraitement (°C)	Gaz d'analyse	Température de prétraitement (°C)
Ni/SBA-15	AutoChem II 2920	Air	500 °C (10 °C/min)	5 % H ₂ /Ar	900 °C (5 °C/min)
x%Ni/Phyllosilicates	AutoChem III	Argon	500 °C (10 °C/min)	5 % H ₂ /Ar	900 °C (5 °C/min)
Pérovskites	AutoChem III	Argon	500 °C (10 °C/min)	5% H ₂ /Ar	900 °C (5 °C/min)

Le catalyseur calciné (environ 50 mg) est introduit dans un réacteur en quartz qui est ensuite placé dans le four de l'appareil. Le matériau est tout d'abord traité sous un flux d'air, pour celui de Lille, et d'argon, pour celui de Dunkerque, jusqu'à 500 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. La suite de l'analyse est la même quel que soit l'appareil utilisé. L'échantillon est ensuite refroidi à température ambiante avant d'être chauffé à 900 °C sous un flux de 5% H₂ / Ar avec une montée en température de 5 °C/min et un palier de 30 min à 900 °C (Figure II-3). Le signal correspondant à la consommation de H₂ est obtenu par un détecteur à conductivité thermique (TCD).

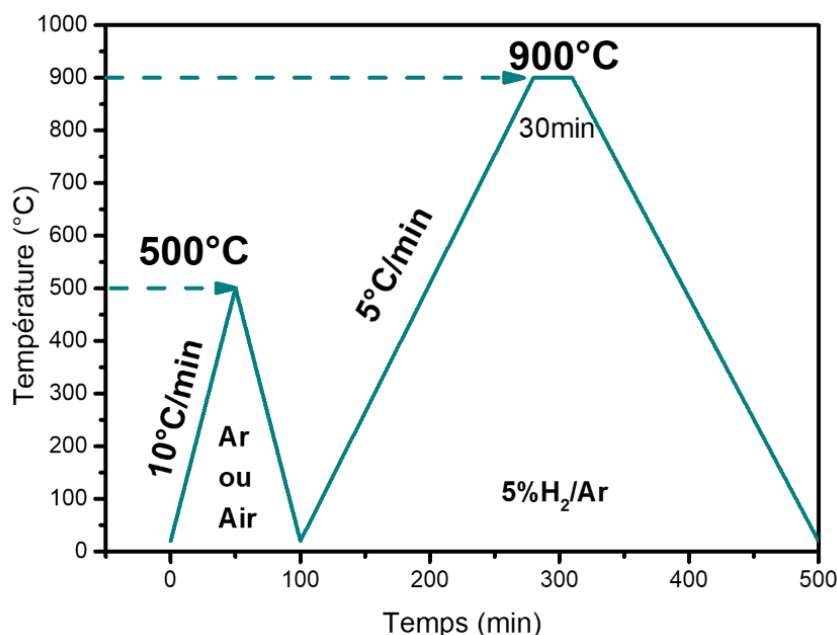


Figure II-3: Conditions des réductions en température programmée

II-1-5 Désorption de l'oxygène en température programmée (O₂-DTP)

La O₂-DTP permet de déterminer la quantité d'oxygène présent au sein de nos matériaux et, plus précisément, la nature de ces oxygènes. L'appareil utilisé afin de réaliser ces analyses est un Micromeritics AutoChem III. Le catalyseur calciné (environ 100 mg) est introduit dans un réacteur en quartz qui est ensuite placé dans le four de l'appareil. Le matériau est tout d'abord traité sous flux d'hélium pendant 30 min à 250 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. L'échantillon est ensuite refroidi à température ambiante avant d'être chauffé à 600 °C sous un flux de 10 % O₂/He avec une montée en température de 10 °C/min. Le signal correspondant à la consommation d'O₂ est obtenu par un détecteur à conductivité thermique (TCD). Les quantités d'oxygène désorbées aux différentes températures sont calculées par déconvolution des différents pics.

II-1-6 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique de microscopie dans laquelle un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon très mince. L'interaction des électrons avec les échantillons donne naissance à une image. Cette technique permet, entre autres, d'observer le comportement des particules métalliques sur le support et de calculer les tailles des particules afin de conclure sur la possibilité de frittage¹³. L'appareil utilisé est un MET FEI TITAN Themis 300 qui a une résolution en mode STEM de 70 pm. Pour la préparation des échantillons, une petite quantité de catalyseur (une dizaine de grains) est dispersée sur une résine puis cette résine est coupée par ultramicrotome avant d'être placée dans l'appareil pour les analyses. Les histogrammes de répartition des tailles de particules sont établis à partir des clichés obtenus, après mesure d'un grand nombre de particules (> 200 particules) grâce au logiciel imageJ.

L'accessibilité métallique est estimée à partir de taille de particules et grâce aux formules suivantes¹⁴ :

$$\text{Nb d'at. de Ni} = \left(\frac{((4 \times \pi \times R)/3) \times d}{M_{\text{Ni}}} \right) \times N \quad (\text{II.4})$$

$$\text{Nb d'at. de Ni sous la surface} = \left(\frac{(((4 \times \pi \times ((R - (2 \times R_{\text{cov}})) \times 10^{-7}))^3)/3) \times d}{M_{\text{Ni}}} \right) \times N \quad (\text{II.5})$$

$$\text{Nb d'at. de Ni à la surface} = \text{Nb d'at. de Ni} - \text{Nb d'at. de Ni sous la surface} \quad (\text{II.6})$$

$$\text{Accessibilité métallique (\%)} = \frac{\text{Nb d'at. de Ni à la surface}}{\text{Nb d'at. de Ni}} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

R : Rayon d'une particule de nickel (cm) (moyenne des tailles de particules obtenues en MET/2)

d : Densité du Ni (8,9 g.cm⁻³)

M_{Ni} : Masse molaire du Ni (58,6934 g.mol⁻¹)

N : Nombre d'Avogadro (6,022. 10²³ mol⁻¹)

R_{cov} : Rayon covalent du Ni (0,124 nm)

II-1-7 Analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrie (ATD-ATG)

L'analyse thermique est une technique utilisée pour étudier la décomposition d'un matériau en fonction de la température. Elle combine deux techniques d'analyses thermiques.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de mesurer les variations de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette variation de masse peut correspondre à une perte ou à un gain. Au cours de l'analyse, l'échantillon est chauffé dans une atmosphère contrôlée (air, azote, etc.) afin d'induire divers changements thermiques tels que la décomposition, la désorption ou les transitions de phase. Au fur et à mesure que ces événements se produisent, l'échantillon perd ou gagne en masse ¹⁵.

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de mesurer la différence de température entre un échantillon et un matériau de référence inerte due aux changements d'enthalpie de l'échantillon chauffé uniformément en fonction de la température ou du temps. L'échantillon et le matériau de référence sont soumis au même programme de température contrôlé. Lorsque l'échantillon subit des changements thermiques, tels que des processus endothermiques (adsorption de chaleur) ou exothermique (libération de chaleur), sa température s'écarte de celle de référence. Cette différence de température est enregistrée en continu tout au long de l'analyse ¹⁵.

Les analyses thermique ATD-ATG sont effectuées avec l'appareil Setaram Labsys EVO sous un flux d'air (75 ml/min) à des températures entre l'ambient et 1000 °C (5 °C/min). La masse utilisée pour l'analyse est d'environ 10 mg. Cette technique met en évidence l'oxydation des espèces métalliques ainsi que la formation de carbone déposé à la surface du catalyseur lors d'un test catalytique et d'éventuellement quantifier ce dernier.

II-1-8 Spectroscopie des photoélectrons induits par rayon X

Des mesures par Spectroscopie Photoélectronique à rayons X (SPX) in situ sont effectuées afin d'étudier la composition et la spéciation de surface des matériaux calcinés et réduits. Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaisons des niveaux électronique des couches profonde et de valence en analysant les énergies des électrons émis d'une substance irradiée par un rayonnement électromagnétique X. L'énergie de liaison d'un niveau de cœur est spécifique de l'atome et renseigne sur l'état chimique des composés. La distribution en énergie des électrons de valence donne des informations sur la nature des liaisons chimiques et sur la structure électronique du système. La méthode est applicable aux gaz et aux solides ¹⁶. Les analyses sont effectuées sur un spectromètre Kratos Analytical Axis Ultra DLD, équipé d'une source de rayons X monochromatique Al K α (1486,6 eV) fonctionnant à 225 W (15 kV, 15 mA). Les échantillons calcinés et réduits à 500 °C, 600 °C et 800 °C, pendant 30 min avec une rampe de 10°C/min sous un flux de H₂ (50 mL/min), sont analysés sous ultra-vide (5,0⁻¹⁰

torr) et irradiés par un faisceau de rayons X, entraînant l'émission de photoélectrons. L'énergie cinétique (eV) de ces électrons, issus de tous les éléments présents à la surface, est mesurée avec une précision de l'ordre de 0,1 eV. La profondeur d'analyse varie de 1 à 10 nm. La forme et la position des pics obtenus dépendent de l'état chimique des éléments. Le système de neutralisation de charge a été utilisé pour toutes les acquisitions avec une énergie de passage de 20 eV et un pas de 0,05 eV. Il permet de compenser la charge des électrons émis par l'échantillon afin qu'il ne bouge pas pendant l'analyse. Les énergies de liaison (BE) sont référencées à la raie C1s du contaminant carboné à 284,8 eV avec une incertitude de $\pm 0,1$ eV. Des spectres haute résolution sont collectés avec un pas de 0,1 eV (Energie de passage, 20 eV). L'analyse détaillée des pics enregistrés avec une haute résolution en énergie permet donc l'étude qualitative et quantitative des fonctions chimiques. Le traitement des données est réalisé avec le programme Casa XPS. Certains spectres sont décomposés grâce au programme avec un modèle de produit de fonction Gaussienne et Laurentzienne après soustraction d'une ligne de base non linéaire. Les fractions molaires sont calculées en utilisant les aires des pics normalisées sur la base des paramètres d'acquisition et des facteurs de sensibilité.

II-2 Test catalytique

L'objectif des tests catalytiques est d'évaluer les performances de nos matériaux telles que l'activité, la sélectivité et la stabilité. Cela permet de suivre la transformation d'un mélange synthétique de gaz au contact d'un catalyseur.

II-2-1 Description du montage

Le banc catalytique (Figure II-4) permet de reproduire des conditions de réaction de méthanation à pression atmosphérique pour évaluer l'activité des catalyseurs.

Le montage est composé de trois grandes parties. Premièrement, la génération d'un mélange gazeux par l'intermédiaire de débitmètres massiques qui permettent d'ajuster les concentrations de chaque gaz : H₂, CO₂ et N₂. Un système de « by-pass » est mis en place afin de contourner le réacteur et ainsi de contrôler la composition du mélange entrant, *via* le système analytique.

Deuxièmement, le four, qui permet de chauffer et de réguler la température du réacteur. Le réacteur est en inconel et mesure 4 mm de diamètre interne. La température est contrôlée grâce à la présence de deux thermocouples, l'un dans le réacteur au niveau du lit catalytique et l'autre dans le four. L'ensemble des lignes du montage est chauffé à l'aide de cordons chauffants à une

température d'environ 100 °C pour éviter les problèmes de condensation de l'eau formée au cours de la réaction de méthanation.

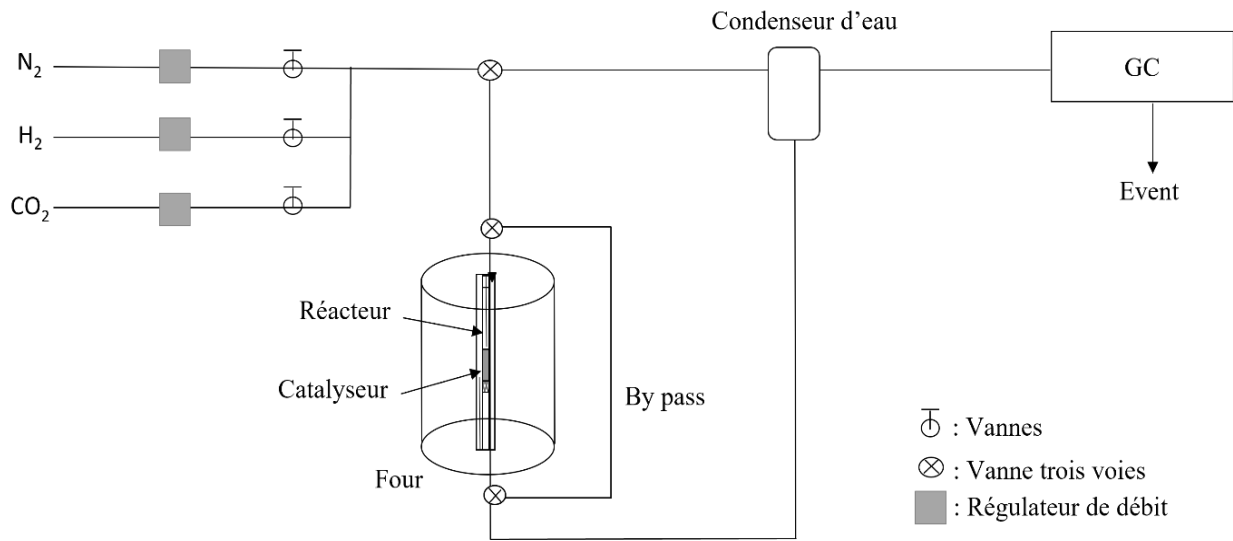


Figure II-4 : Schéma du banc de test catalytique

Troisièmement, l'analyse des concentrations des réactifs (CO_2 et H_2) et des produits (CH_4 et CO) se fait par l'intermédiaire d'une chromatographie gazeuse Global Analyser Solution qui contient deux canaux d'analyse. Le premier est équipé d'une colonne RQT bond qui permet l'identification et la quantification du CO_2 et le deuxième est équipé d'une colonne Molsieve 4A pour l' H_2 , CO , et CH_4 . La détection de ces produits est effectuée par les détecteurs à conductivité thermique (TCD1 et TCD2, Figure II-4).

Tableau II-3 : Conditions opératoires du système chromatographique

	TDC1	TCD2
Gaz analysés	CO_2	H_2 , CO , CH_4
Température de l'injecteur	60 °C	60 °C
Colonne	RQT bond	Molsieve 4A
Température de la colonne	70 °C	50 °C
Pression colonne	120 kPa	50 kPa
Gaz vecteur	He	He

De plus, les composés gazeux sortant du réacteur passent dans un condenseur afin d'éliminer la vapeur d'eau avant de passer par la chromatographie. Chaque composé gazeux possède un temps de rétention différent répertorié dans le Tableau II-4

Tableau II-4 : Produits analysés par les TCD de la chromatographie

Gaz à analyser	TCD	Temps de rétention (min)
CO ₂	1	0.5
H ₂	2	0.5
CH ₄	2	1
CO	2	2

II-2-2 Conditions opératoires

Les tests catalytiques sont effectués avec un débit total de 100 ml/min. La masse de catalyseur utilisée est de 150 mg avec une granulométrie comprise entre 0,35 mm et 0,50 mm. Le réacteur est ensuite positionné dans le four puis raccordé à la ligne de gaz chauffée à 100 °C menant à l'analyseur. Le mélange de gaz est composé de CO₂/H₂/N₂ dans les proportions suivantes 18/72/10.

Pour chaque étude, la vitesse volumique horaire (VVH) est similaire pour chaque famille de matériau. Elle est calculée par l'équation suivante (II.8) :

$$VVH = \frac{\text{Débit volumique de charge (m}^3 \cdot \text{h}^{-1})}{\text{Volume du lit catalytique (m}^3)} = \frac{Q}{m/\rho} \quad (\text{II.8})$$

Avec :

ρ = Masse volumique apparente du lit catalytique

m = Masse du lit catalytique (150 mg)

Q = Débit volumique du mélange réactionnel (100 ml.min⁻¹)

Lors des tests, le réacteur est chauffé jusqu'à 500 °C avec différents paliers à partir de 120 °C afin de pouvoir réaliser 5 injections de 5 minutes chacune.

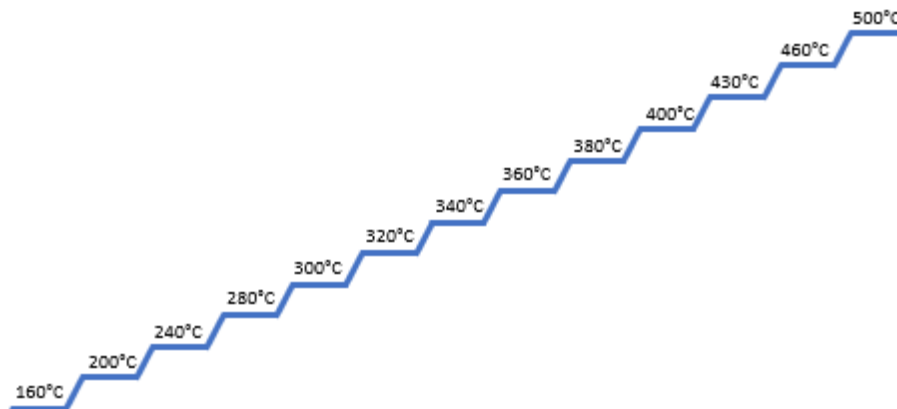


Figure II-5 : Schéma des paliers de températures lors du test catalytiques

II-2-3 Formules de calcul

Une fois le test catalytique terminé, les valeurs obtenues pour chaque gaz (CO_2 , H_2 , CO , et CH_4) vont permettre de déterminer la conversion de chaque réactif ainsi que la sélectivité et les rendements des produits obtenus grâce aux relations suivantes :

$$\text{Conversion du } \text{CO}_2 : X_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{n_{\text{CO}_2 \text{ entrant}} - n_{\text{CO}_2 \text{ sortant}}}{n_{\text{CO}_2 \text{ entrant}}} \times 100 \quad (\text{II.9})$$

$$\text{Sélectivité en méthane} : S_{\text{CH}_4} (\%) = \frac{n_{\text{CH}_4 \text{ formé}}}{n_{\text{CO}_2 \text{ entrant}} - n_{\text{CO}_2 \text{ sortant}}} \times 100 \quad (\text{II.10})$$

$$\text{Sélectivité en CO} : S_{\text{CO}} (\%) = \frac{n_{\text{CO formé}}}{n_{\text{CO}_2 \text{ entrant}} - n_{\text{CO}_2 \text{ sortant}}} \times 100 \quad (\text{II.11})$$

$$\text{Rendement en méthane} : Y_{\text{CH}_4} (\%) = X_{\text{CO}_2} \times S_{\text{CH}_4} \quad (\text{II.12})$$

$$\text{Rendement en CO} : Y_{\text{CO}} (\%) = X_{\text{CO}_2} \times S_{\text{CO}} \quad (13)$$

II-2-4 Test préliminaire

Avant de lancer les tests catalytiques, le rendement en CH_4 et le rendement en CO en fonction de la température sont étudiés sur le réacteur vide utilisé pour les tests sur les matériaux de ce manuscrit. Il a été démontré qu'il est inerte et qu'il ne participe donc pas à la réaction de méthanation (Figure II-5). On observe tout de même la formation de CH_4 à haute température ce qui est dû à l'exothermicité de la réaction.

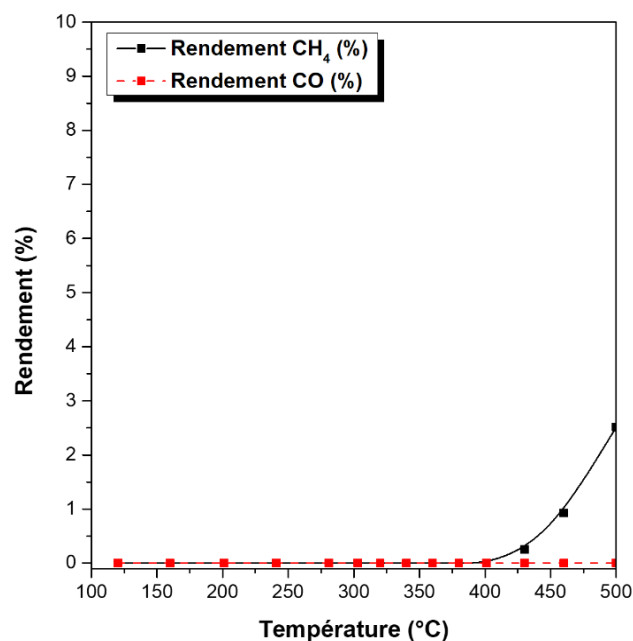


Figure II-5 : Rendement en CH_4 et CO du réacteur vide pour la réaction de méthanation

II-2-5 Etalonnage

L'étalonnage des réactifs et produits analysés dans chaque partie est nécessaire avant de réaliser les différents tests catalytiques afin de réaliser les calculs de conversions, rendements et sélectivités des matériaux.

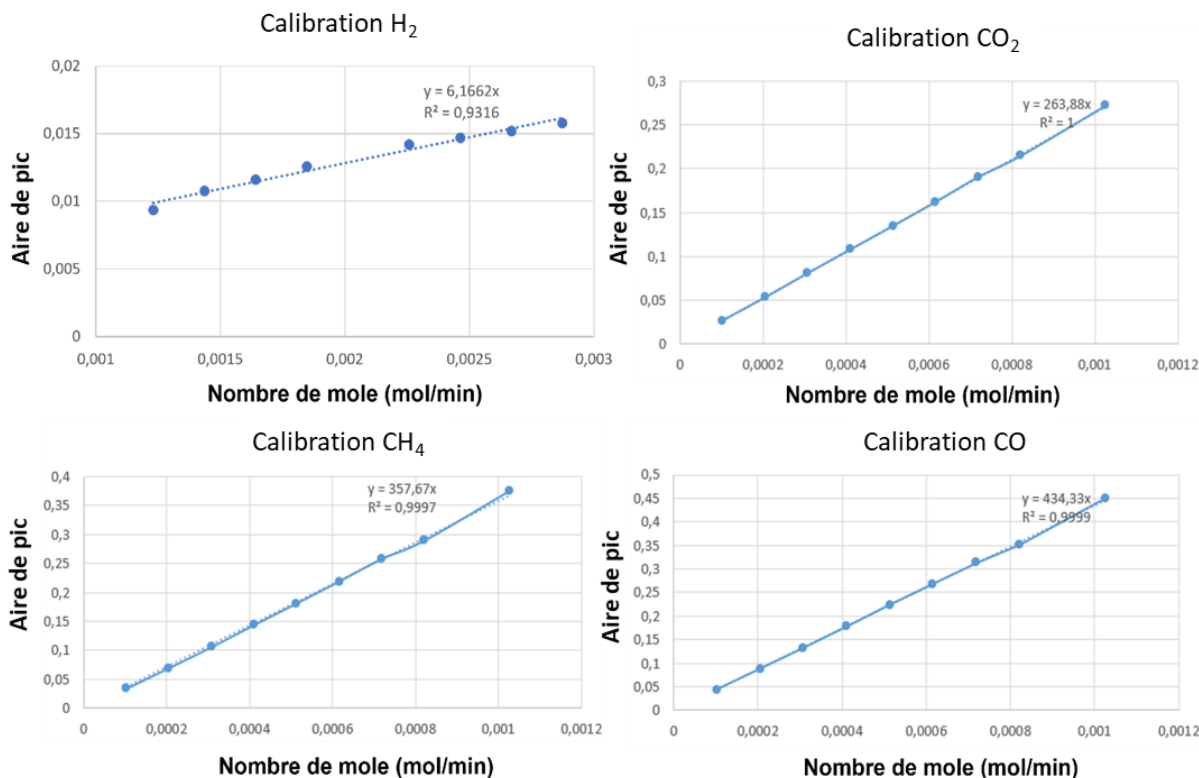


Figure II-6 : Courbes d'étalonnage des gaz utilisés dans le processus réactionnel

L'étalonnage correspond à la capacité d'une méthode à donner des résultats proportionnels à la quantité de matière ou à la concentration des éléments. Il faut donc s'assurer que la méthode d'analyse présente une réponse la plus linéaire possible dans la gamme de concentration des gaz à analyser. Pour cela, afin de respecter le critère de la limite de linéarité, le coefficient de corrélation doit être proche de 1¹⁷. La relation linéaire entre la quantité de matière et l'aire de pic réalisé par l'analyse en chromatographie phase gaz, nous permet donc de conclure que la linéarité est vérifiée pour l'ensemble des gaz étudiés (CO₂, H₂, CH₄, CO).

II-2-6 Répétabilité

La répétabilité correspond à la cohérence des résultats sur un même échantillon, sur le même appareillage, dans les mêmes conditions opératoires et d'analyses et par la même personne. Des tests de répétabilité sont donc réalisés sur un des premiers matériaux qui a été préparé au laboratoire pour la réaction de méthanation. Un catalyseur avec 10 % de Nickel sur SBA-15.

La Figure II-7 montre que les trois tests réalisés avec le catalyseur sont similaires pour la réaction de méthanation. Nous pouvons donc conclure que le montage catalytique est stable.

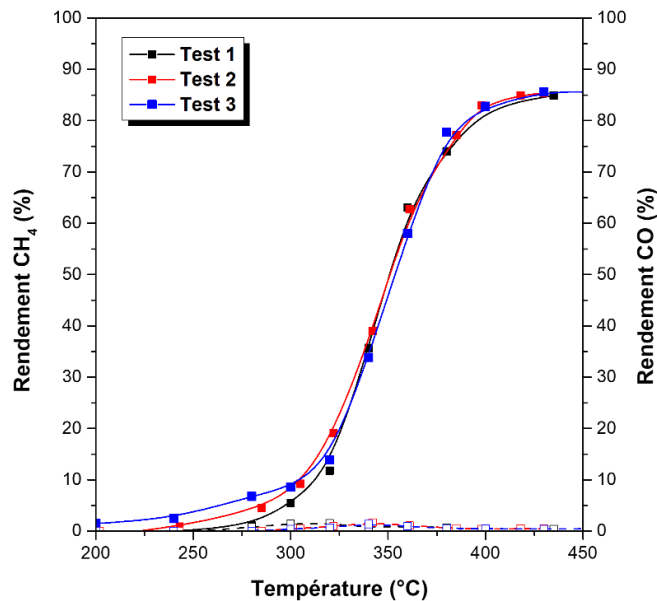


Figure II-7 : Courbes de répétabilité pour le catalyseur 10 %Ni/SBA-15

II-2-7 Reproductibilité

La reproductibilité, à la différence de la répétabilité, consiste en la cohérence des résultats réalisés sur le même échantillon mais par un opérateur différent. Le test de reproductibilité est réalisé sur le matériau LaNiO₃ et est présenté sur la Figure II-8. Les résultats obtenus par les différents opérateurs sont quasi équivalents pour la réaction de méthanation du CO₂. Nous pouvons conclure que le dispositif expérimental et le mode opératoire sont reproductibles dans les conditions expérimentales choisies.

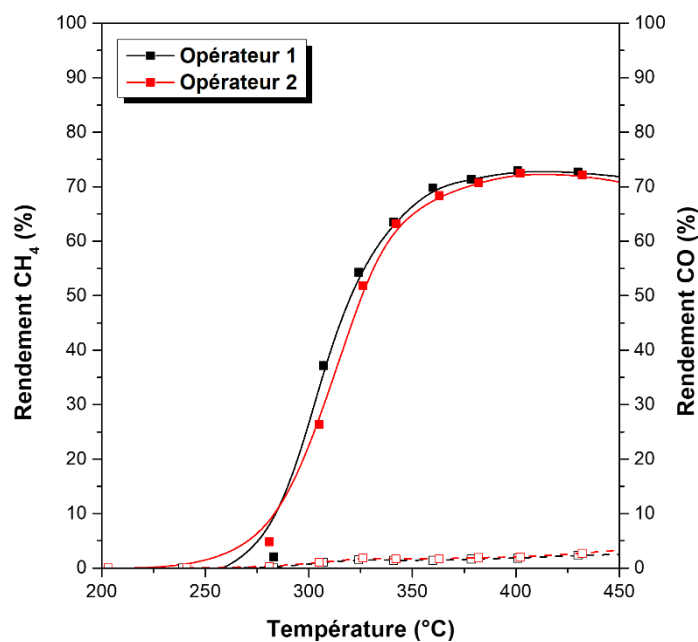


Figure II-8 : Courbes de répétabilité pour le catalyseur LaNiO₃

II-3 Conclusion

Les catalyseurs sont caractérisés grâce à plusieurs techniques de caractérisations décrites ci-dessus. Ces techniques permettent de décrire morphologiquement, chimiquement et structurellement les matériaux. Le montage expérimental de la réaction de méthanation a été mis en place. La suite de ce projet se découpera en plusieurs axes qui correspondent aux différents chapitres résultats de ce manuscrit. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'influence de la taille des particules métalliques, sur des matériaux à base de silice mésoporeuse, sur l'activité catalytique pour la réaction de méthanation. Puis, nous allons nous intéresser à une autre famille de nickel sur silice en étudiant cette fois-ci l'influence de la teneur en nickel métallique, l'effet de la température de réduction ainsi que la composition gazeuse et de la durée de réduction pour la réaction de méthanation. Pour finir, une dernière famille de matériaux va être étudiée ; les pérovskites. Dans cette partie des pérovskites vont être synthétisées avec différentes compositions, substitutions et stœchiométries afin d'obtenir la meilleure activité catalytique pour la réaction de méthanation.

II-4 Références

1. Frayret, J., Mermet, J.-M. & Paucot, H. ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique. *Tech. d'analyse* 33, (2012).
2. Jouffrey, B. & Portier, R. Diffraction des métaux et alliages - Interactions particules-matière. *Étude Propriétés Des Métaux* 33, 0–17 (2007).
3. Sun, L., Meunier, F., Brodu, N. & Manero, M. Adsorption - Aspects théoriques Aspects théoriques. 33, (2020).
4. Chen, S. *et al.* Preparation of nickel (oxide) nanoparticles confined in the secondary pore network of mesoporous scaffolds using melt infiltration. *Catal. Today* 334, 48–58 (2019).
5. Ciotonea, C. *et al.* Ni(0) Ex-Phyllosilicates as Efficient and Stable Low Temperature CH₄ Dry Reforming Catalyst. *ChemCatChem* 15, (2023).
6. Royer, S., Bérubé, F. & Kaliaguine, S. Effect of the synthesis conditions on the redox and catalytic properties in oxidation reactions of LaCo_{1-x}Fe_xO₃. *Appl. Catal. A Gen.* 282, 273–284 (2005).
7. Galarneau, A., Villemot, F., Rodriguez, J., Fajula, F. & Coasne, B. Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials. *Langmuir* 30, 13266–13274 (2014).
8. Elliott P. Barrett, L. G. J. and P. P. H. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. (1951).
9. Micromeritics. AutoChem 2920 Automated Catalyst Characterization System Operator's Manual. (2009).
10. Instrument, A. Autochem iii2930.
11. Richardson, J. T. & Cale, T. S. Interpretation of hydrogen chemisorption on nickel catalysts. *J. Catal.* 102, 419–432 (1986).
12. Gil, A. Classical and new insights into the methodology for characterizing adsorbents and metal catalysts by chemical adsorption. *Catal. Today* 423, 114016 (2023).
13. Karlik, M. & Jouffrey, B. Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction. *Étude Propriétés Des Métaux* 33, 0–18 (2008).
14. Bruce Mattson and Samantha Jarman. Estimating the amazing surface areas of the incredibly tiny. <https://uwaterloo.ca/chem13-news-magazine/february-2018/feature/part-2-estimating-amazing-surface-areas-incredibly-tiny> (2018).
15. Wirth, E., Guitteny, F., Wirth, E., Setaram, K.E.P.T. & Setaram, K.E.P.T. Thermogravimétrie. 33, (2020)
16. Hollinger, G. Spectroscopies de photoélectrons : XPS ou ESCA et UPS. *Tech. d'analyse* 33, (1986).
17. Akil, J. Purification catalytique du CO₂ issu de l'oxycombustion. *Rev. Teledetect.* 194 (2017).

Chapitre III : Étude de l'influence
de la taille des particules des
matériaux Ni/SiO₂

Chapitre III : Étude de l'influence de la taille des particules des matériaux Ni/SiO₂

Table des matières

III-1 Etude bibliographique	80
III-1-1 Influence de la taille des particules	80
III-1-2 Contrôle de la taille des particules	82
III-1-3 Conclusion.....	83
III-2 Préparation des catalyseurs	84
III-3 Résultats et discussions	86
III-3-1 ICP-OES.....	86
III-3-2 N ₂ -Physisorption	87
III-3-3 Diffraction des rayons X	89
III-3-4 Microscopie électronique à transmission	91
III-3-5 Réduction en température programmée	92
III-3-6 Spectrométrie de photoélectrons X	94
III-3-7 Évaluation catalytique pour la réaction de méthanation	95
III-3-8 Caractérisation après test.....	97
III-3-9 Test de stabilité.....	101
III-4 Conclusion.....	103
III-5 Références	105

Cette partie présente les résultats de l'étude sur l'influence de la taille des particules de Ni dans les catalyseurs pour la réaction de méthanation. Dans un premier temps, elle portera sur une étude bibliographique des matériaux Ni sur silice et sur l'influence de la taille des particules pour la réaction de méthanation. Les différentes méthodes de préparation des matériaux pour obtenir différentes tailles de particules seront ensuite présentées. Pour finir, la partie résultats et discussions présentera les différentes caractérisations et les tests catalytiques pour la réaction de méthanation.

III-1 Etude bibliographique

Dans la littérature, les catalyseurs supportés à base de métaux nobles (Ru, Rh) et de métaux de transition (Ni, Co) sont fréquemment rapportés pour les réactions de méthanation¹⁻³. L'utilisation du Ni dans la formulation catalytique est de loin préférée, car le nickel est un élément bon marché, provenant de sources abondantes et qui a longtemps été la meilleure option pour les applications industrielles^{4,5}. Les nanoparticules métalliques de Ni (NPs) peuvent être finement dispersées sur différents supports d'oxyde (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, ZrO₂) pour former des catalyseurs actifs⁵⁻⁹. Le Ni dispersé sur les catalyseurs commerciaux de SiO₂ a été étudié de manière intensive, mais présente une activité relativement faible en raison de leur faible interaction métal/support et de la formation de grandes NPs de nickel disposées à la surface externe de la silice¹⁰⁻¹³.

III-1-1 Influence de la taille des particules

Dans la réaction de méthanation, la disponibilité des sites actifs, qui dépend de la taille des NPs, a une forte influence sur l'activité et la sélectivité vis-à-vis de la production de CH₄^{14,16,17}. Par conséquent, les effets de la taille des particules de nickel sont identifiés comme un facteur clé dans le contrôle de la sélectivité CO/CH₄ pendant la réaction de méthanation du CO₂. En effet, Wang *et al.*¹⁶ ont étudié les catalyseurs Ni/SiO₂ pour la réaction de méthanation du CO₂. Ils ont montré que la diminution de la taille des particules de nickel augmente la présence de sites de défauts qui favorisent l'adsorption et l'activation du CO₂ et améliore donc la conversion du CO₂ vers le CH₄, tout en inhibant la formation de CO en tant que sous-produit. Hao *et al.*¹⁷ ont utilisé le Ni/CeO₂ comme catalyseur et ont montré que des conversions améliorées et une résistance élevée au carbone étaient obtenues pour des nanoparticules de Ni de plus petite taille par rapport à des catalyseurs de plus grande taille. Kesavan *et al.*¹⁵ ont également signalé que de petites particules de Ni sur un support YSZ induisaient une plus grande sélectivité en

méthane et qu'une activité catalytique plus élevée était également due à la forte dispersion du Ni.

Lorsque les particules sont trop grosses, les réactifs peuvent avoir des difficultés à diffuser à l'intérieur de la particule où se produit la réaction catalytique. Cela peut conduire à des vitesses de réaction plus faibles et à une conversion incomplète des réactifs. En réduisant la taille des particules de catalyseur, la longueur du trajet de diffusion est raccourcie, permettant un transport de masse plus efficace des réactifs vers les sites catalytiques au sein de la particule. Les particules de catalyseur plus petites peuvent fournir des vitesses de réaction plus élevées en raison de l'augmentation de la surface spécifique par unité de volume. Cela conduit à un grand nombre de sites actifs disponibles pour la réaction et à une plus grande probabilité que les molécules réactives entrent en collision avec ces sites¹⁸.

Les premières études de Yan *et al.*¹⁹ et Guo *et al.*²⁰ montrent que plusieurs espèces formiates et carbonates ont été observées sur les catalyseurs à base de Ni pendant la réaction de méthanation du CO₂^{21,22}. En présence de H₂, les carbonates peuvent être hydrogénés en espèces de formiates et participer à la production de méthane^{22,23} (voie 1 Figure III-1). Ainsi les espèces carbonates peuvent servir de précurseur pour les espèces formiates pendant la réaction de méthanation du CO₂. En tant qu'intermédiaires clés pour la méthanation du CO₂, la réactivité des différentes espèces formiates a été étudiée par plusieurs groupes. Pan *et al.*²², ont découvert que les espèces monodentées réagissaient plus rapidement avec H₂ que les espèces bidentées et contribuaient davantage à l'activité de méthanation du CO₂¹⁹. La présence de petites particules favorise la formation de formiates monodentés alors que les grosses particules favorisent plutôt la formation de formiates bidentés. La décomposition directe des carbonates a également été proposée dans ce processus, entraînant la formation possible de CO en plus du CO₂ qui a ensuite suivi la voie de réaction de méthanation du CO pour produire du méthane²⁴ (voie 2 Figure III-1). De plus, des mesures DRIFTS¹⁶ *in situ* montrent que la méthanation du CO₂ sur les plus grosses particules de Ni est inhibée par une couche de carbonates bidentés dans une conformation de pont stable, tandis que les plus petites particules de Ni se lient faiblement aux carbonates monodentés, facilitant la réaction.

Les catalyseurs avec de petites tailles de particules métalliques de Ni permettent donc une plus grande quantité de carbonates/formiates monodentés et de CO adsorbé linéairement, montrant une activité plus élevée. Ce constat concorde avec les résultats récents selon lesquels la grande quantité de CO adsorbé linéairement stimule l'activité de méthanation du CO₂²⁵. Par conséquent, la réactivité et la stabilité des espèces intermédiaires de carbonates, de formiates et

de CO adsorbées en surface jouent un rôle important dans les effets observés sur la taille des particules de Ni. Cela souligne que la voie de réaction du carbonate monodentate (voie 1 sur Figure III-1) est la voie la plus active dans la réaction de méthanation du CO₂ avec un catalyseur à base de Ni sur un support de silice ¹⁶.

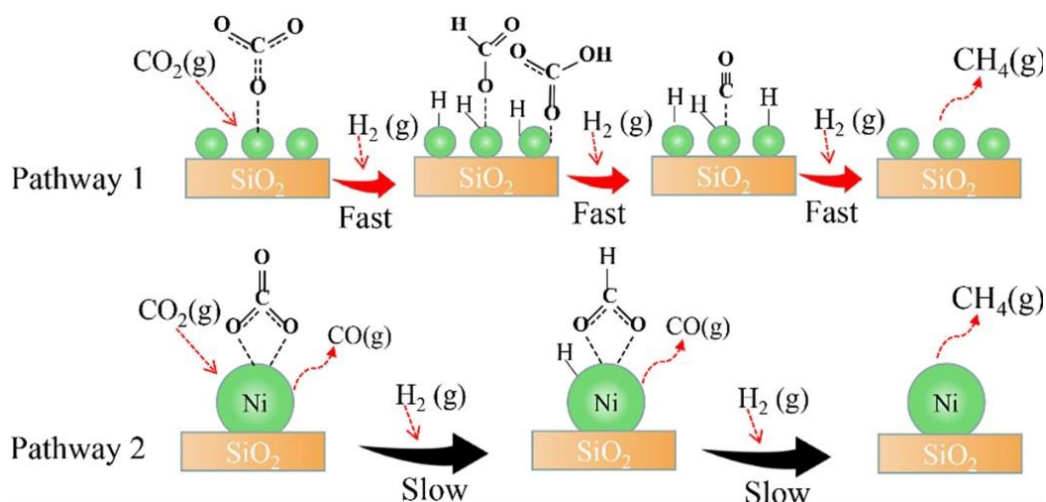


Figure III-1 : Voies réactionnelles proposées pour la méthanation du CO₂ sur des catalyseurs Ni/SiO₂ avec différentes tailles de particules métalliques ¹⁶

III-1-2 Contrôle de la taille des particules

La présence de petites particules de nickel permet donc d'améliorer les performances catalytiques grâce à la formation de formiates et de carbonates monodentés. De plus, il est très souvent rapporté que les catalyseurs à base de Ni souffrent d'une faible stabilité en raison du dépôt de carbone, de l'empoisonnement chimique et du frittage lorsqu'ils sont utilisés dans la réaction de méthanation ²⁶. La clé de la préparation d'un catalyseur hautement stable avec une meilleure résistance au carbone est de confiner les NPs de nickel dans la microporosité, afin de limiter le frittage pendant la réaction. Il existe de nombreuses stratégies à adopter afin de développer des catalyseurs à base de Ni très stables. Premièrement, le dopage des catalyseurs Ni avec un deuxième métal (ex : Fe, Co, Cu) pour former un alliage conduisant à un changement de morphologie de surface avec des particules plus petites et bien définies ²⁷. Deuxièmement, la modification des supports vise à améliorer la stabilité en améliorant les interactions Ni-support ²⁸. Troisièmement, il est suggéré de concevoir des catalyseurs à base de Ni avec des structures spéciales telles que les hydrotalcites et les pérovskites qui possèdent une grande stabilité thermique contre le frittage ²⁹. Quatrièmement, changer les méthodes de préparation est une autre solution au problème de désactivation ³⁰. La méthode d'imprégnation est pratique pour synthétiser des catalyseurs à grande échelle, mais les catalyseurs présentent souvent de

faibles interactions métal/support et une faible dispersion du métal lorsque le support SiO₂ est utilisé, en particulier lors d'une charge métallique élevée. Par conséquent, le développement de méthodes faciles, peu coûteuses et efficaces pour préparer des catalyseurs avec une forte dispersion de Ni tout en maintenant une petite taille de particules est nécessaire pour l'utilisation commerciale de la méthanation du CO₂ ³¹.

L'une des stratégies consiste simplement à broyer en phase solide les précurseurs, méthode que l'on retrouve dans la littérature comme l'infiltration à l'état fondu (IM) ou le broyage solide. Lorsque l'IM est utilisée, les NPs peuvent être stabilisées à différentes tailles par confinement dans des mésopores (NPs de 10 nm) ou des micropores (NPs <3 nm). L'infiltration à l'état fondu peut aider à simplifier la procédure de préparation, en évitant la redistribution des précurseurs lors de l'élimination du solvant, et permettre des charges métalliques plus élevées. Elle peut également fournir une certaine distribution spatiale de la phase métallique active sur le support, ce qui influence largement l'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur ³².

Les silices mésoporeuses ordonnées telles que la SBA-15 sont des supports intéressants en raison de leurs surfaces spécifiques élevées, de la taille étroite de leurs pores et de leurs grands volumes de pores³³. Des mésopores ordonnés en forme de canal avec des pores plus larges et des parois de pores plus épaisses permettent d'héberger des réactifs plus gros et de contrôler la taille des particules du catalyseur ³⁴. De plus, le confinement des particules métalliques dans les mésopores ou micropores du SBA-15 peut contribuer à la stabilisation des particules métalliques en évitant le frittage. Yang *et al.* ³⁵ ont étudié des catalyseurs Ni/SBA-15 (5 % en poids) avec différentes dispersions et tailles de particules. Ils ont montré que les catalyseurs avec les plus grandes dispersions et les plus petites tailles de particules (environ 5 nm) conduisent à des conversions de CO₂ assez similaires à celles avec des particules de plus grande taille (environ 20 nm) pour le reformage à sec du méthane. De plus ces matériaux ont montré une plus grande stabilité.

III-1-3 Conclusion

Les catalyseurs Ni/SiO₂ ont été souvent étudiés pour la réaction de méthanation. Cependant, ils sont connus pour avoir des problèmes de stabilité et de désactivation principalement à cause du frittage des particules. Il faudra donc porter une attention particulière au contrôle de la taille des particules de Ni lors de la synthèse à l'aide d'une nouvelle méthode et de s'assurer qu'elles sont résistantes au frittage. Afin de pouvoir comparer l'influence de la taille des NPs Ni de nos matériaux sur la réaction de méthanation, nous avons étudié deux supports, la silice

conventionnelle et la SBA-15 dans lesquels le nickel a été déposé soit par infiltration fondue d'un sel de nickel, soit par imprégnation sèche. L'objectif est d'obtenir trois matériaux ayant la même teneur en nickel (10%) mais avec des granulométries et un confinement des NPs de Ni différents. Les matériaux sont ensuite caractérisés via plusieurs techniques et évalués pour la réaction de méthanation afin d'étudier l'influence de la taille des particules sur l'activité catalytique.

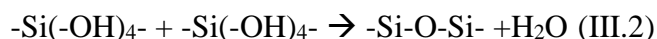
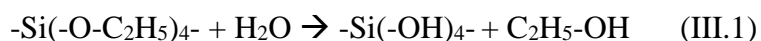
III-2 Préparation des catalyseurs

Une série de matériaux contenant 10 % massique de Ni métallique sont préparés, en utilisant des méthodes de synthèses adaptées : imprégnation à sec IWI sur SBA-15 (Ni/IWI) et infiltration à l'état fondu sur P123-SBA-15 (Ni/MIA), et comme référence imprégnation à sec sur SiO₂ commerciale (Ni/SiO₂).

III-2-3-a SBA-15

La SBA-15 utilisée, est préparée selon le protocole de Ciotonea *et al.*^{36,37,38} la quantité souhaitée d'HCl (1,6M) est placée dans un autoclave en téflon puis le pluronic P123 y est ajouté. Le mélange est agité pendant 12 h à 40 °C. Le TEOS (orthosilicate de tétraéthyle) est ajouté goutte à goutte puis la solution est agitée pendant 24 h à 40 °C. L'autoclave est placé dans une étuve à 100 °C pendant 48 h. La solution est filtrée puis le matériau est séché à l'étuve pendant 24 h à 100 °C. Le solide récupéré est broyé puis calciné sous air dans un four à moufle à 550 °C pendant 6 h (1,5°C/min).

La réaction se déroule en deux étapes ; l'hydrolyse (III.1) puis la condensation (III.2)³⁹ :



De plus, la synthèse de SBA-15 se fait en milieu acide avec la présence d'un agent structurant qui va permettre la formation de micelles de différentes géométries. En effet, selon l'agent structurant utilisé et le temps de réaction associé il est possible d'obtenir des micelles hexagonales, sphériques ou encore en forme de bâtonnet⁴⁰. L'utilisation de P123-tétraméthyle à des températures autour de 35-40 °C induit la formation de micelles sphériques et la formation d'une structure hexagonale⁴¹. La calcination va permettre d'éliminer cet agent structurant. Lorsque le matériau n'est pas calciné l'agent structurant est toujours présent ce qui permet à la SBA-15 de posséder de très petits pores.

Le Tableau III-1 représente les quantités d'HCl, de P123 et de TEOS utilisées en fonction de la quantité de SBA souhaitée.

Tableau III-1 : Quantités utilisées lors de la synthèse des matériaux

Masse de SBA-15	HCL (mL)	P123 (g)	TEOS (mL)
1 g	150	4	9,6
5 g	750	20	48
10 g	1500	40	96

III-2-3-b Ni/IWI

Ce matériau est synthétisé suivant le mode d'imprégnation à sec en utilisant comme support une SBA-15 calcinée afin d'enlever l'agent structurant. La solution aqueuse de précurseur (Ni(NO₃)₂) est déposée dans un bécher avec de l'eau déminéralisée puis agitée jusqu'à dissolution. La quantité de support (SBA-15) est ensuite ajoutée et le mélange est ensuite rendu homogène, le mélange à un aspect légèrement humidifié. Le solide est séché à température ambiante pendant 5 jours afin d'éliminer le solvant. La poudre obtenue est ensuite calcinée dans un four à moufle pendant 6 h à 500 °C (1,5 °C.min⁻¹). Afin de réaliser 2 g de matériau, 1,8 g de SBA-15 et 1,0216 g de nitrate de nickel sont nécessaires. La Figure III-2 illustre la position des NPs de nickel à l'intérieur des mésopores de la SBA-15.

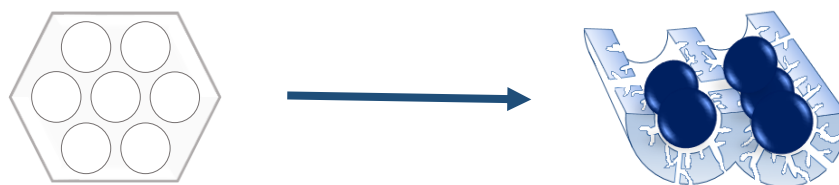


Figure III-2 : Schéma du matériau Ni/IWI

III-2-3-c Ni/MIA

Ce matériau est synthétisé par infiltration à l'état fondu à partir d'une SBA-15-P123 non calcinée. Cette voie de synthèse permet d'éviter l'utilisation d'un solvant. Elle est rapportée pour la première fois en 2004 par Wang *et al.*⁴². Dans un mortier, le précurseur de nickel et la SBA-15-P123 sont broyés manuellement à température ambiante afin d'obtenir un mélange homogène, puis le solide est transféré dans un autoclave en téflon pour l'étape de diffusion qui est réalisée à la température de fusion du nitrate utilisé (57 °C pour le nickel pendant 6 jours). Le solide est calciné à 500 °C pendant 6 h (1,5 °C.min⁻¹). Afin de réaliser 2 g de matériau, 3,6 g de SBA-15-P123 et 1,0216 g de nitrate de nickel sont nécessaires. La Figure III-3 illustre la position des NPs de nickel à l'intérieur des micropores de la SBA-15.

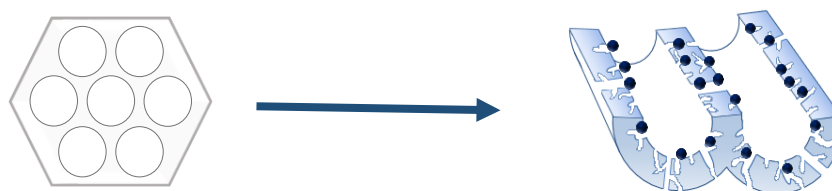


Figure III-3 : Schéma du matériau Ni/MIA

III-2-3-d Ni/SiO₂

Ce matériau est utilisé comme catalyseur de référence. Il s'agit d'une silice commerciale (Degussa silica aerosil A200) sur laquelle est imprégné 10% de nickel via la méthode de l'imprégnation à sec. La solution aqueuse de précurseur de nickel (Ni(NO₃)₂) est déposée dans un bécher avec de l'eau déminéralisée puis agitée jusqu'à dissolution. La quantité de support (SiO₂) est ensuite ajoutée et le mélange est rendu homogène, le mélange a un aspect légèrement humidifié. Le solide est séché à la température ambiante pendant 5 jours, afin d'éliminer le solvant. L'évaporation se fait à température ambiante afin d'éliminer l'eau de manière à laisser les nanoparticules de nickel à l'intérieur de la porosité. La poudre obtenue est ensuite calcinée dans un four à moufle pendant 6 h à 500 °C (1,5 °C.min⁻¹). Afin de réaliser 2g de matériau, 1,8 g de SiO₂ et 1,0216 g de nitrate de nickel sont nécessaires. La Figure III-4 illustre la position des NPs de nickel à la surface du support SiO₂.

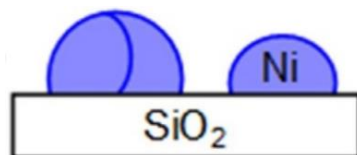


Figure III-4 : Schéma du matériau Ni/SiO₂

III-3 Résultats et discussions

III-3-1 ICP-OES

Après synthèse et calcination, les matériaux sont caractérisés par ICP afin de vérifier leur teneur en nickel (Tableau III-2). Les résultats de l'ICP valident la présence d'environ 10 % en poids de nickel ($\pm 0,6$ %) dans chaque catalyseur. La différence de teneur peut être due à une erreur de manipulation lors de la synthèse ou lors de la minéralisation des matériaux avant l'analyse. En effet, pour le matériau Ni/MIA, il est possible qu'une partie du précurseur de nickel reste dans la solution de synthèse sous forme ionique, conduisant à une charge plus faible que prévue³³.

Tableau III-2 : Résultats ICP-OES des matériaux calcinés

	Teneur en Ni théorique (% en poids)	Teneur en Ni expérimentale (% en poids)
Ni/MIA	10	9,4
Ni/IWI	10	10,2
Ni/SiO ₂	10	9,6

III-3-2 N₂-Physisorption

Les propriétés texturales des matériaux calcinés sont évaluées par physisorption d'azote. La Figure III-5a représente les isothermes d'adsorption/désorption des différents matériaux et les informations quantitatives extraites sont présentées dans le Tableau III-3. Le SiO₂ commercial présente une isotherme d'adsorption est du type IVa et une boucle d'hystérésis de type H3, selon la classification IUPAC. Ceci indique la présence de mésopores avec une large distribution de taille des pores³³ ce qui est confirmé par les résultats de la Figure III-5b. En effet, la taille des pores est comprise entre 5 nm et 25 nm. Le support seul présente une surface BET (S_{BET}) de 238 m².g⁻¹ et une taille moyenne de pores de 13nm. Lorsque le Ni est imprégné sur la silice, la S_{BET} chute à 199 m².g⁻¹ et la taille des pores reste inchangée mais on observe sur la Figure III-5b une diminution de la densité des pores. Ce changement est associé à la présence des NPs de Ni sur la silice¹⁶.

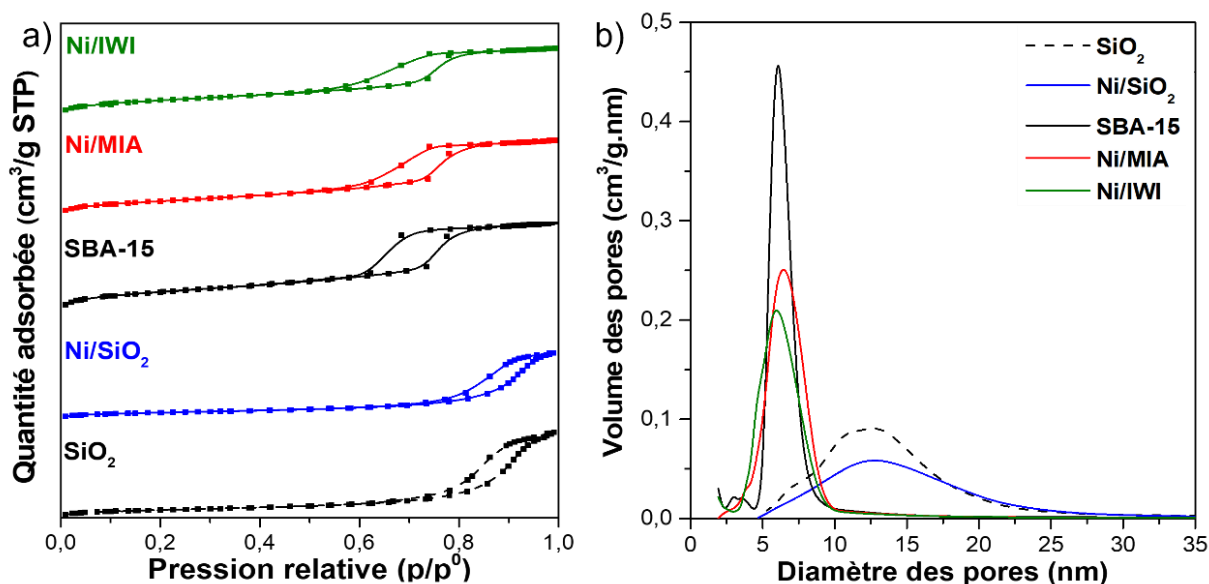


Figure III-5 : Isothermes d'adsorption (a) et taille des pores (b)

Pour les matériaux supportés sur SBA-15, les isothermes d'adsorption sont de type IVa ce qui correspond à des matériaux mésoporeux. De plus, les boucles d'hystérésis de type H1 montrent que les pores sont de formes cylindriques, positionnés dans le domaine des mésopores⁴³. La taille des pores est d'environ 6 nm pour tous les matériaux sur SBA-15 (Tableau III-3). Sur la

Figure III-5b, on observe une taille de pores comprise entre 2 nm et 10 nm et une diminution de la densité des pores pour Ni/MIA et Ni/IWI due à la présence de NPs de nickel dans les pores des matériaux. De plus, on observe qu'entre la SBA-15, Ni/IWI et Ni/MIA le domaine des tailles est plus large ce qui signifie que l'insertion des particules de Ni modifie légèrement la structure de la SBA-15. On observe également que les deux supports ont des volumes poreux plus élevés qu'après imprégnation du nickel. Cela signifie que le nickel a bien été imprégné et que les NPs de nickel sont situées dans les pores des supports.

L'augmentation de l'adsorption à p/p^0 entre 0,6 et 0,8 pour Ni/IWI et Ni/MIA montre que les structures mésoporeuses hexagonales hautement ordonnées de SBA-15 sont maintenues après imprégnation. Cependant, on observe un affaissement de la boucle d'hystérésis de Ni/IWI ce qui signifie que les mésopores sont moins accessibles dû à la présence des NPs de nickel. Lors de l'ajout de Ni, on observe une diminution de la S_{BET} de $715 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $552 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $516 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour respectivement Ni/IWI et Ni/MIA, et de la zone microporeuse (S_{μ}) de $96,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $56,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $35,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cela est dû à la présence des NPs dans les pores de la SBA-15⁴⁴. En effet, pour Ni/IWI, les particules de nickel sont situées dans les mésopores de la SBA-15 ce qui bloque l'accès aux micropores, c'est donc pour cette raison que la S_{μ} diminue. De plus, pour Ni/MIA, Chen *et al.*³⁷ ont supposé que cela provenait de la localisation spécifique de petites nanoparticules de Ni situées à l'intérieur de la microporosité secondaire (micropores dans la paroi) développée par le support SBA-15 lors de sa synthèse à une température d'environ 100 °C.

Tableau III-3 : Résultats des propriétés texturales des matériaux avant et après réduction à 600°C

	S_{BET} (m ² /g)	S_{μ} (m ² /g)	Tailles moy. pores (nm)
Ni/MIA	516	36	6
Ni/MIA après réduction	520	9	6
Ni/IWI	552	57	6
Ni/IWI après réduction	578	29	6
SBA-15	715	97	6
Ni/SiO ₂	199	6	13
Ni/SiO ₂ après réduction	212	4	13
SiO ₂	238	20	13

Après réduction, les isothermes d'adsorption et les boucles d'hystérésis sont les mêmes et les propriétés texturales n'ont presque pas changé (Tableau III-3). En effet, la S_{BET} est assez similaire entre les matériaux calcinés et réduits. Cependant, la S_{μ} diminue avec la réduction. Ce

qui peut être dû au frittage des particules à haute température. En effet, les particules confinées peuvent subir un phénomène léger de frittage et donc bloquer encore plus largement les pores^{44,45}. La taille moyenne des pores ne varie pas non plus avec la réduction. Pour Ni/SiO₂, aucun paramètre ne varie avec la réduction.

III-3-3 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de DRX à bas angles des matériaux SBA-15 sont présentés sur la Figure III-6 et révèlent trois pics de diffraction à 1,02°, 1,73° et 2,01° qui sont respectivement indexés sur les plans du réseau (100), (110) et (200). Ceci indique l'existence d'une mésostructure hexagonale de SBA-15 (P6mm)^{35,44} avec des pores mésoporeux uniformes pour tous les matériaux⁴⁶.

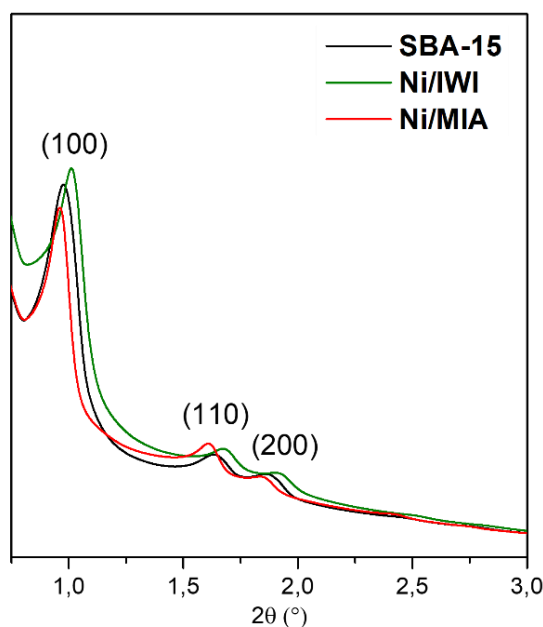


Figure III-6 : Diffractogrammes bas angles des matériaux SBA-15

Les analyses DRX bas angles sont réalisées de manière quantitative, il est donc possible de comparer l'intensité des pics. Après l'ajout de nickel, on observe sur la Figure III-6 et le

Tableau III-4 un décalage de pic et un changement d'intensité de pic (100) démontrant la modification de la structure initiale de SBA-15 avec l'ajout de nickel. Lorsque les pics se déplacent vers des angles faibles, tels que Ni/MIA, cela signifie que les particules sont situées à l'intérieur des pores, tandis que lorsqu'ils se déplacent vers de grands angles, tels que Ni/IWI, cela signifie qu'il y a présence de NPs à l'extérieur des pores et une contraction de la mésostructure impliquant une diminution de a_0 ^{47,48,49}. Ces résultats démontrent que les NPs de Ni pourraient s'agréger à l'intérieur des canaux du SBA-15, entraînant un gonflement de la structure des pores^{26,48}.

Les diffractogrammes grands angles des différents matériaux calcinés et des supports seuls sont représentés sur la Figure III-7a. Pour les supports, seul un pic de diffraction large est observé à $2\theta \approx 22,5^\circ$ attribué au SiO₂ amorphe⁵⁰. Ce pic est observé pour tous les échantillons. Les pics de diffraction positionnés principalement à 37° , 43° et 63° appartiennent à la phase cristalline de NiO. Ces résultats sont en accord avec la base de données de l'ICDD (JCPDS 047-1049). Ces pics sont indexés sur les plans (111), (200) et (220) respectivement³⁵.

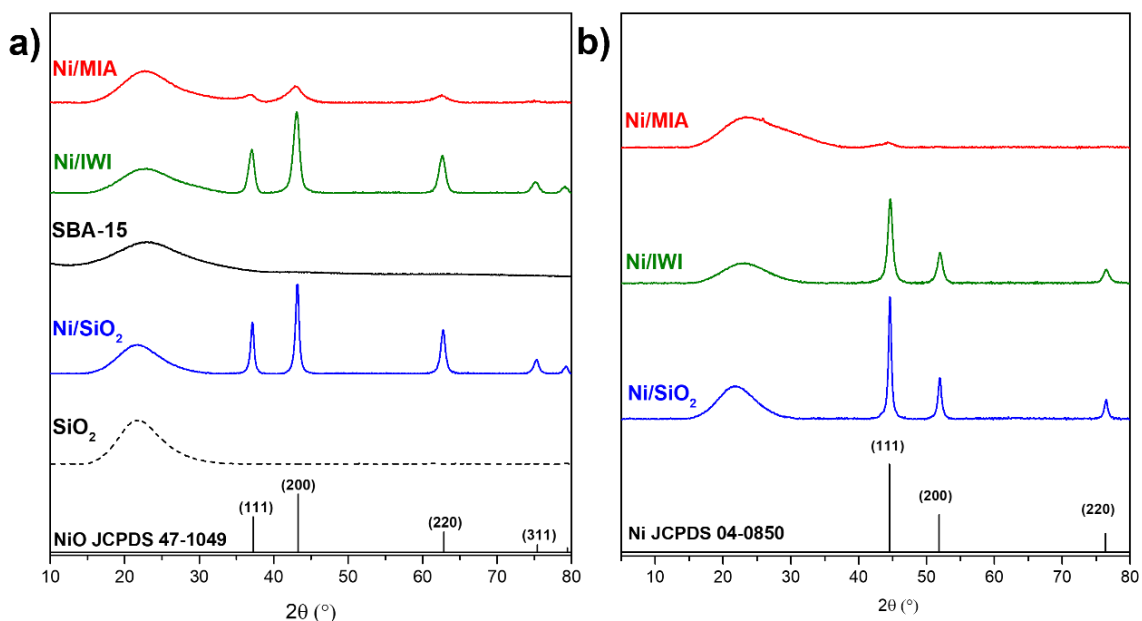


Figure III-7 : Diffractogrammes des matériaux calcinés (a) et réduits (b)

La largeur des pics varie entre les différents catalyseurs, ce qui indique que différentes tailles moyennes de cristallites de NiO sont obtenues en modifiant la voie de synthèse. La faible largeur des raies de diffraction dans les matériaux Ni/IWI et Ni/SiO₂ montre la formation de plus grandes cristallites de NiO, tandis que pour Ni/MIA, la faible intensité reflète la formation de cristallites beaucoup plus petites³³.

Les tailles moyennes des cristallites (Tableau III-4) sont calculées à partir de l'équation de Debye Scherrer et ont conduit à des valeurs de 15 nm pour Ni/SiO₂, 9 nm pour Ni/IWI et 4 nm pour Ni/MIA. Il est proposé que la majorité des NPs de NiO et de Ni/SiO₂ sont situées à la surface extérieure de la silice en raison de leurs grandes tailles de cristallites (15 nm). D'autre part, la petite taille de cristallites de NiO de Ni/MIA (3 nm) suggère une dispersion uniforme des NPs à l'intérieur des canaux poreux de la SBA-15⁴⁴. De plus, un NiO mieux dispersé formerait des particules de Ni plus petites après réduction³⁵.

Tableau III-4 : Résultats des matériaux avant et après réduction obtenus à partir de la DRX

	2θ (°)	d ₍₁₀₀₎ (nm)	a ₀ (nm)	d _{NiO} (nm)	d _{Ni} (nm)
SBA-15	0,98	9,0	10,4	/	/
Ni/MIA	1,10	8,7	10,1	4	<3
Ni/IWI	0,96	9,2	10,6	9	11
Ni/SiO ₂	/	/	/	15	17

Après réduction à 600 °C, on observe bien sur la Figure III-7b seulement la présence de la phase Ni métallique pour Ni/SiO₂ et Ni/IWI (JCPDS 04-0850) suggérant la réduction complète des cristallites de NiO. Les pics de diffraction du Ni sont principalement positionnés à 44°, 52°, 76° et sont respectivement indexés sur les plans du réseau (111), (200) et (220)³⁵. Cependant, les tailles de cristallites de Ni sont de 17 nm pour Ni/SiO₂ et de 11 nm pour Ni/IWI. Les cristallites ont donc sûrement subi du frittage comme cela a déjà été observé par Bukhari *et al.*⁴⁴ ou encore Liu *et al.*⁴⁵. Concernant Ni/MIA, les pics de diffraction de Ni sont très larges et très peu intenses ce qui signifie que le nickel est très bien dispersé et possédant des petites tailles de cristallites de Ni.

III-3-4 Microscopie électronique à transmission

L'architecture des pores du support SBA-15 ainsi que la dispersion et la taille des matériaux à base de Ni sont évaluées par analyse TEM. Pour Ni/IWI et Ni/MIA (Figure III-8a' et Figure III-8b'), un ensemble de pores très ordonnés avec une architecture hexagonale typique de SBA-15 peut être observé. Ceci confirme les résultats obtenus par N₂-Physiosorption et XRD à faible angle. Les NPs de nickel dans Ni/MIA sont principalement situées dans la microporosité et la mésoporosité de la SBA-15, et plus particulièrement dans les parois des mésopores (Figure III-8a). On observe cependant des particules de Ni à la surface de la SBA-15. Les NPs de nickel pour le Ni/IWI sont situées dans les mésopores de la SBA-15, avec de nombreuses NPs plus grosses observées à la surface de la SBA-15 (Figure III-8b). La distribution de la taille des NPs montre une majorité de pores avec une tailles comprise entre 7 et 9 nm, et quelques NPs supérieures à 10 nm. Pour Ni/SiO₂, on observe sur la Figure III-8c et Figure III-8c' la présence de grandes NPs de nickel réparties de manière hétérogène à la surface de la silice commerciale avec une distribution des NPs très hétérogène et des tailles entre 5 et 30 nm.

La Figure III-8 présente donc la distribution granulométrique de chaque matériau après réduction. Pour le Ni/MIA, la taille moyenne des particules est de 3 nm, ce qui correspond à une dispersion du Ni de 43 %. Pour le Ni/IWI, les NPs de Ni sont situés dans les pores de la

SBA-15 et la taille moyenne des particules est de 9 nm, ce qui correspond à la taille des pores de la SBA-15. La dispersion est d'environ 16 %. Pour Ni/SiO₂, les grandes NPs de Ni, environ 12 nm correspondant à une dispersion de 12 %. Les tailles des particules sont réparties de manière assez homogène pour Ni/IWI et Ni/MIA et très hétérogènes pour Ni/SiO₂. Ces résultats sont en accord avec ce qui était attendu selon les différentes méthodes de préparation des matériaux et correspondent à ce qui a été observé dans la N₂-physiosorption et la DRX.

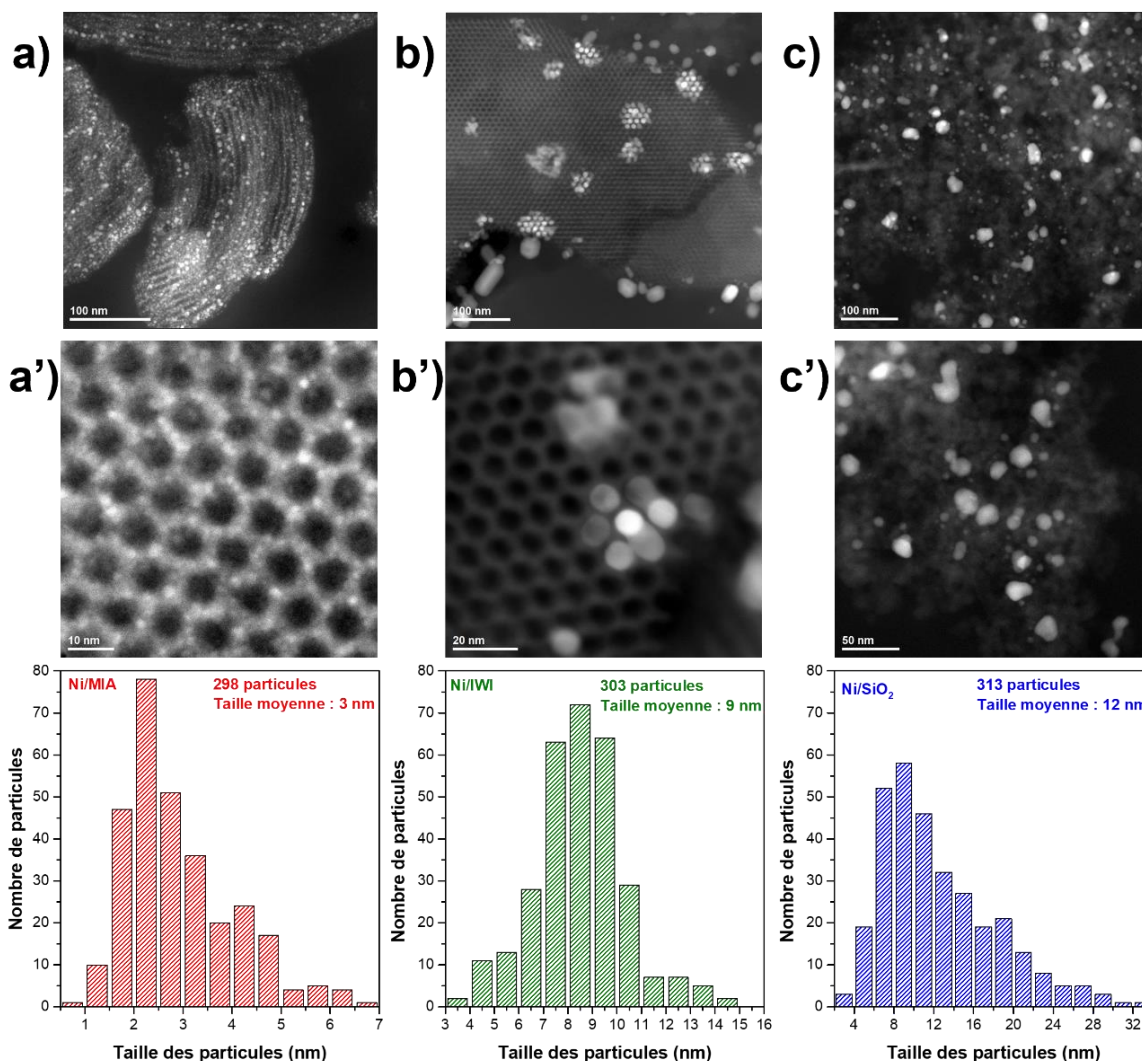


Figure III-8 : Images S/TEM-HAADF de matériaux réduits Ni/MIA (a), Ni/IWI (b) et Ni/SiO₂ (c) et histogrammes correspondants d'échantillons réduits de Ni/SiO₂, Ni/IWI et Ni/MIA.

III-3-5 Réduction en température programmée

Le comportement de réduction des échantillons de Ni/SiO₂, Ni/IWI et Ni/MIA est étudié à l'aide de mesures H₂-TPR, représenté sur la Figure III-9. La silice n'est pas réductible dans cette gamme de température⁵¹. L'échantillon de Ni/SiO₂ montre deux pics de réduction, le premier à 356 °C et le second à 449 °C. Ces pics sont attribués respectivement à une grande quantité de NiO en faible interaction avec la silice et à la présence de particules de NiO en plus forte

interaction avec le support de silice. Pour Ni/IWI, deux pics de réduction sont présents, le premier à 404 °C qui est attribué à la présence de particules de NiO à la surface du support et le second à 505 °C qui est attribué à la réduction des NPs confinées dans les mésopores⁵². Pour le Ni/MIA, il y a aussi un premier pic faible de réduction à 357 °C qui correspond à la présence de grosses particules de NiO situées à l'extérieur de la SBA-15 et en faible interaction avec celle-ci. Le second pic plus intense à 523 °C est attribué à la réduction des NPs NiO confinées dans les pores du SBA-15.

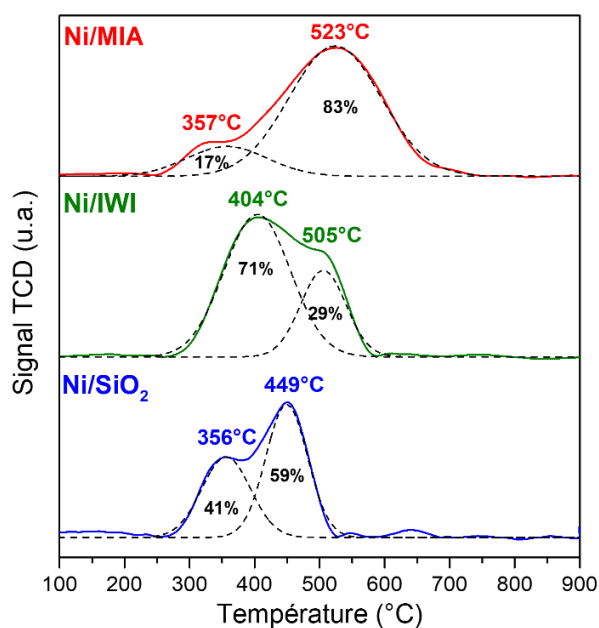


Figure III-9 : Réduction en température programmée des matériaux

Le Tableau III-5 présente les consommations d'hydrogène théorique et expérimentale ainsi que la quantité de nickel réduit. Pour le matériau Ni/MIA, 90 % du nickel est réductible. Parmi ces 90 %, 17 % correspondent au NiO présent à la surface de la SBA-15 et 83 % correspondent au NiO présent dans les micropores de la SBA-15. Ces résultats montrent que la majorité des NPs de nickel sont situées dans les pores de la SBA-15. La forme large de ce dernier pic indique la présence de NPs difficiles d'accès pour la réduction, ce qui est cohérent avec l'emplacement spécifique de ces particules, dans la microporosité intra-muros de SBA-15³³. Pour le matériau Ni/IWI, 84 % du nickel est réductible. Parmi ces 84 %, 71% correspondent au NiO présent à la surface de la SBA-15 et 29 % correspondent au NiO présent dans les mesopores de la SBA-15. Pour le matériau Ni/SiO₂, 79 % du nickel est réductible. Parmi ces 79 %, 41 % correspondent au NiO en faible interaction avec le support et 59% correspondent au NiO en forte interaction avec la silice. À partir de H₂-TPR, il a été décidé que tous les matériaux seront réduits à 600 °C.

Tableau III-5 : Consommations d'H₂ et pourcentage de Ni⁰

Catalyseurs	Conso théo (mmol.g ⁻¹)	Conso exp (mmol.g ⁻¹)	%Ni réduit
Ni/MIA	1,60	1,44	90
Ni/IWI	1,73	1,45	84
Ni/SiO ₂	1,63	1,29	79

III-3-6 Spectrométrie de photoélectrons X

La spéciation du nickel sur les surfaces du catalyseur avant et après activation à 600 °C sous flux H₂ pur est déterminée par analyse SPX. Tous les spectres sont positionnés à l'aide du signal Si 2p situé à 103,5 eV. La Figure III-10a affiche les spectres de niveau cœur de Ni 2p_{3/2} après l'activation de Ni/IWI à 600 °C et la Figure III-10b affiche les spectres pour Ni/MIA.

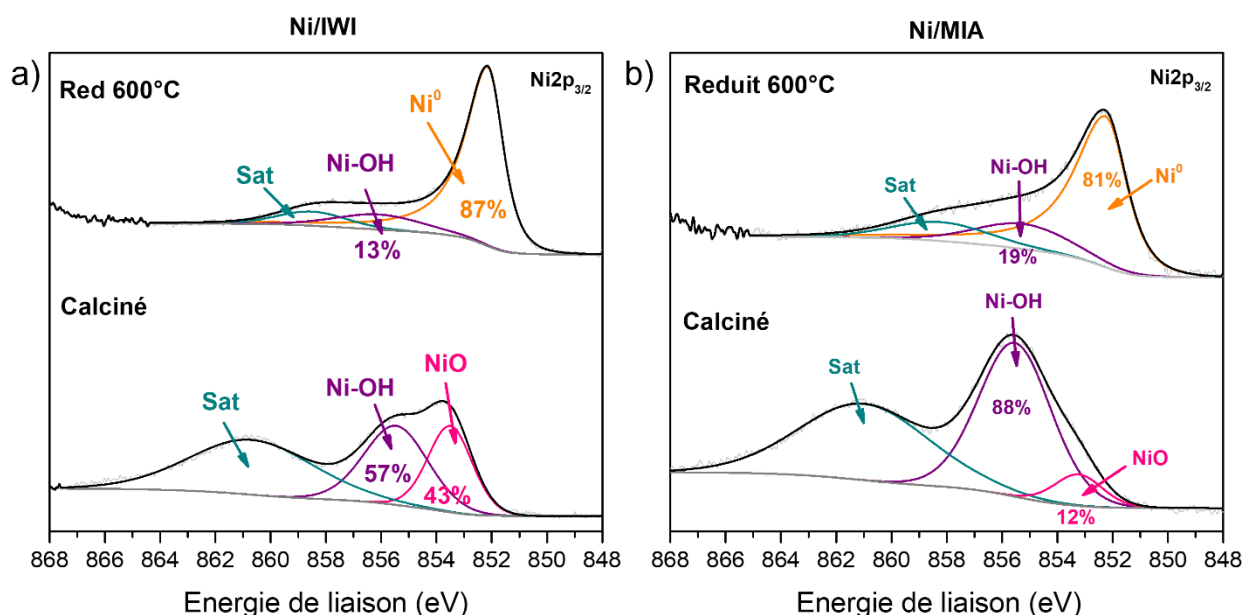


Figure III-10 : Spectres XPS des matériaux Ni/IWI et Ni/MIA calcinés et réduits à 600 °C

Pour les échantillons calcinés de Ni/IWI et de Ni/MIA, trois signaux sont observés. Le premier pic à 853,5 eV correspond au NiO, le second à 855,5 eV est lié à un NiO hautement dispersé en forte interaction avec la silice (Ni-SiO₂)^{53,54}, et le pic à 861,0 eV est attribué au pic satellite. Les compositions atomiques des différentes espèces de Ni sont résumées dans le Tableau III-6. Le Ni/MIA contient 98 % de Ni-SiO₂ contre 57 % pour le Ni/IWI. Ces valeurs suggèrent que pour le matériau Ni/MIA, une grande partie des particules de NiO est confinée avec une forte interaction dans la matrice de silice SBA-15. Cependant, pour Ni/IWI une partie significative de nanoparticules de NiO (43 %) est située à la surface du SBA-15. Lorsque le Ni/IWI est réduit in situ à 600 °C, il y a une diminution des signaux NiO et Ni-SiO₂ et l'apparition d'un nouveau signal à 852,2 eV qui correspond à l'espèce Ni(0).

La composition atomique obtenue à partir de spectres déconvolués montre qu'il y a 87 % d'espèces Ni(0) et 13 % d'espèces Ni-SiO₂. Un phénomène similaire est observé pour l'échantillon Ni/MIA réduit à 600 °C, c'est-à-dire la diminution du signal Ni-SiO₂ et l'apparition d'un signal à 852,2 eV correspondant à une espèce Ni(0). Au cours de la réduction, on observe également que les espèces Ni-SiO₂ se transforment en Ni(0), ce qui entraîne une augmentation de la concentration atomique de Ni(0) à 81 % et une diminution de Ni-SiO₂ à 19 %.

Tableau III-6 : Énergies de liaison et composition atomique de Ni/IWI et Ni/MIA

	Énergie de liaison (eV)			Composition atomique (%)		
	Ni(0)	NiO	Ni-SiO ₂	Ni(0)	NiO	Ni-SiO ₂
Ni/IWI	/	853,5	855,5	/	43	57
Ni/IWI red 600 °C	852,2	/	856,0	87	/	13
Ni/MIA	/	853,5	855,5	/	12	88
Ni/MIA red 600 °C	852,2	/	855,4	81	/	19

Les résultats des matériaux calcinés sont en accord avec les résultats de la TPR et de la TEM. En effet, le Ni/MIA contient plus de particules qui interagissent fortement avec la silice que le Ni/IWI. De plus, les résultats sur les matériaux réduits confirment la présence de nickel métallique à la surface du matériau. Cependant, des signaux caractéristiques de NiO et de Ni-SiO₂ sont toujours observés pour les catalyseurs réduits, indiquant que les espèces de nickel ne sont pas complètement réduites dans les conditions expérimentales utilisées pour l'analyse XPS.

III-3-7 Évaluation catalytique pour la réaction de méthanation

La réaction de méthanation du CO₂ est réalisée sur les différents matériaux réduits à 600 °C et pour une température de réaction allant de 120 °C à 500 °C. La Figure III-11a représente le rendement en CH₄ et en CO en fonction de la température (VVH ≈ 10000 h⁻¹). Tous les catalyseurs ont un rendement de produit négligeable à des températures inférieures à 200 °C. Le rendement (rdt) en CH₄ augmente avec la température. En effet, bien que la réaction de méthanation soit exothermique, l'activation de la molécule de CO₂, qui est très stable, nécessite un apport énergétique important en raison de son inertie chimique⁵⁵. Cette énergie est fournie sous forme thermique. L'activité catalytique du Ni/SiO₂ est inférieure à celle des deux autres matériaux. En effet, elle démarre aux alentours de 250 °C et atteint un rendement maximum d'environ 58 % en CH₄ à 460 °C. C'est aussi le catalyseur avec la plus faible sélectivité en CH₄

(Figure III-11b), qui atteint 92 % à 460 °C avec une augmentation significative de la sélectivité du CO entre 250 °C et 400 °C. Le matériau Ni/SiO₂ est le catalyseur avec la plus grande taille de particules et celui qui produit le plus de CO. Cela peut être dû à la plus faible accessibilité du nickel réduit, comme nous l'avons observé dans l'analyse TEM. L'activité catalytique de Ni/IWI démarre également autour de 250 °C et le rendement en CH₄ atteint 80 % à 460 °C. La sélectivité du méthane est proche de 100 % à 460 °C. L'activité catalytique du Ni/MIA commence à 225 °C et le rendement en CH₄ atteint 86 % à 430 °C. Le rendement en CH₄ est beaucoup plus élevé pour le Ni/MIA par rapport aux deux autres catalyseurs à des températures inférieures à 430°C. La sélectivité en CH₄ est proche de 100 % à 430 °C. Le rendement en CO atteint un maximum de 6,2 % pour le Ni/SiO₂, 1,8 % pour le Ni/IWI et 1,4 % pour le Ni/MIA, tous les matériaux sont globalement très sélectifs en méthane.

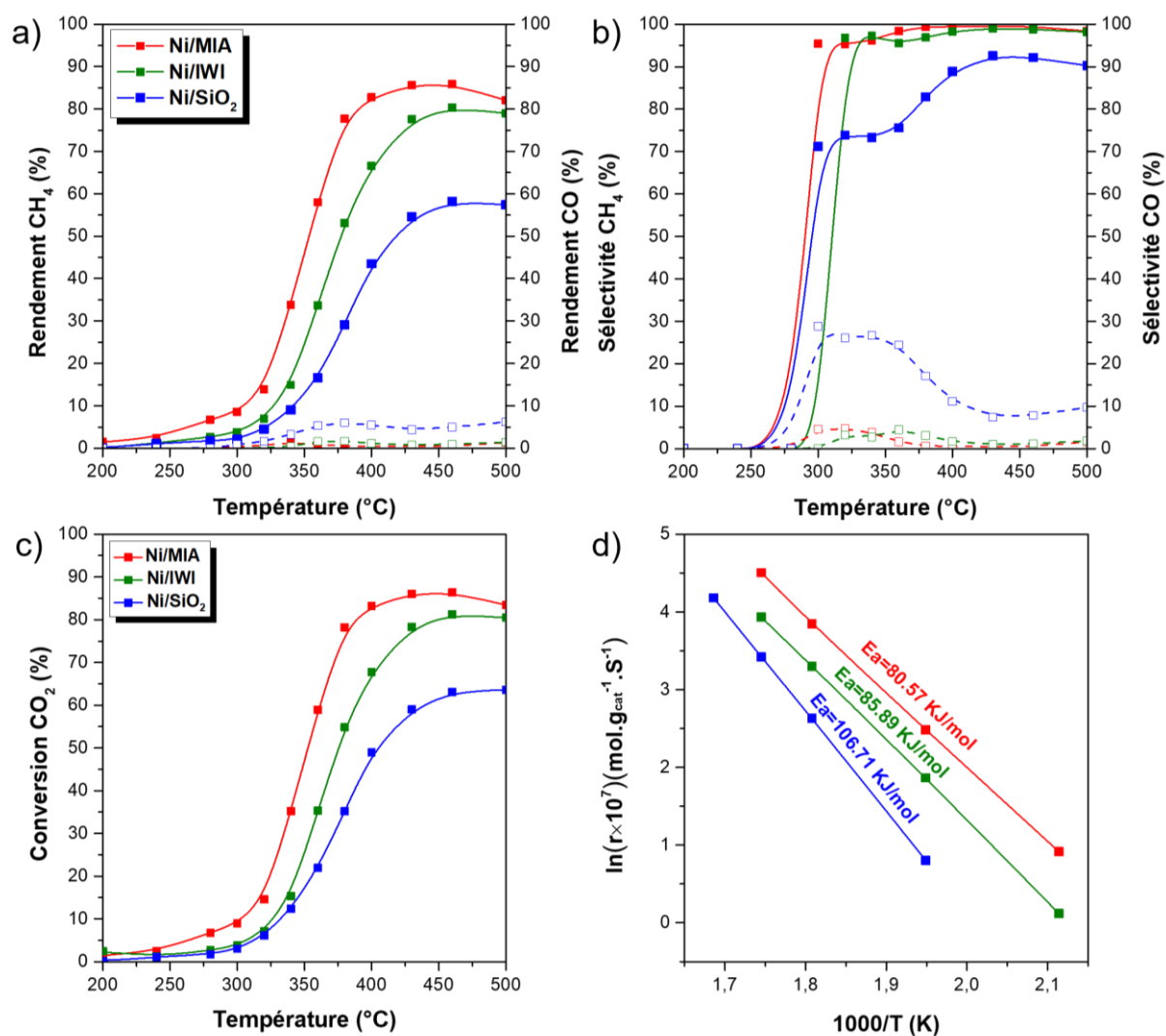


Figure III-11 : Rendement en CH₄ et CO (en pointillés) (a) Sélectivité CH₄ et CO (en pointillés) (b) Conversion du CO₂ (c) et énergie d'activation (d) en fonction de la température pour la réaction de méthanation

La conversion en CO₂ est assez similaire au rendement en méthane (Figure III-11c). L'activité catalytique élevée du Ni/MIA est due à la grande accessibilité métallique de ce matériau, mais aussi à la petite taille des particules. La principale différence entre Ni/IWI et Ni/MIA est la taille des particules ce qui explique la différence d'activité catalytique. En effet, des petites particules peuvent jouer un rôle dans la dissociation du CO₂ et du H₂ ¹⁶.

Les énergies d'activation apparentes de la méthanation du CO₂ selon l'équation d'Arrhenius ($k = A.exp(-E_a/RT)$) des catalyseurs sont évaluées (Figure III-11d). Comme on peut le constater, le Ni/MIA ($E_a = 80,57 \text{ kJ.mol}^{-1}$) a besoin d'une énergie d'activation apparente inférieure à celle de Ni/IWI ($E_a = 85,89 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et Ni/SiO₂ ($E_a = 106,71 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Cela démontre que le catalyseur Ni/MIA possède la plus faible barrière d'énergie, permettant ainsi d'avoir une bonne activité à basse température. Le confinement des particules de Ni dans les micropores de la SBA-15 pour le catalyseur Ni/MIA favorise la production des nanoparticules plus petites que pour les deux autres catalyseurs ¹⁸.

III-3-8 Caractérisations après test

Plusieurs caractérisations après tests sont réalisées. La diffraction des rayons X n'a montré aucun changement de tailles de cristallites avant et après test catalytique (Tableau III-7). La DRX à faible angle (Figure III-12a) montre une forte diminution de l'intensité des pics après test pour les matériaux Ni/IWI et Ni/MIA, ainsi qu'un déplacement des pics vers des angles plus élevés ⁴⁸. Cependant, la présence de pics de réflexion de Bragg (100) indique tout de même la présence des mésopores ordonnés de SBA-15 ⁵⁶.

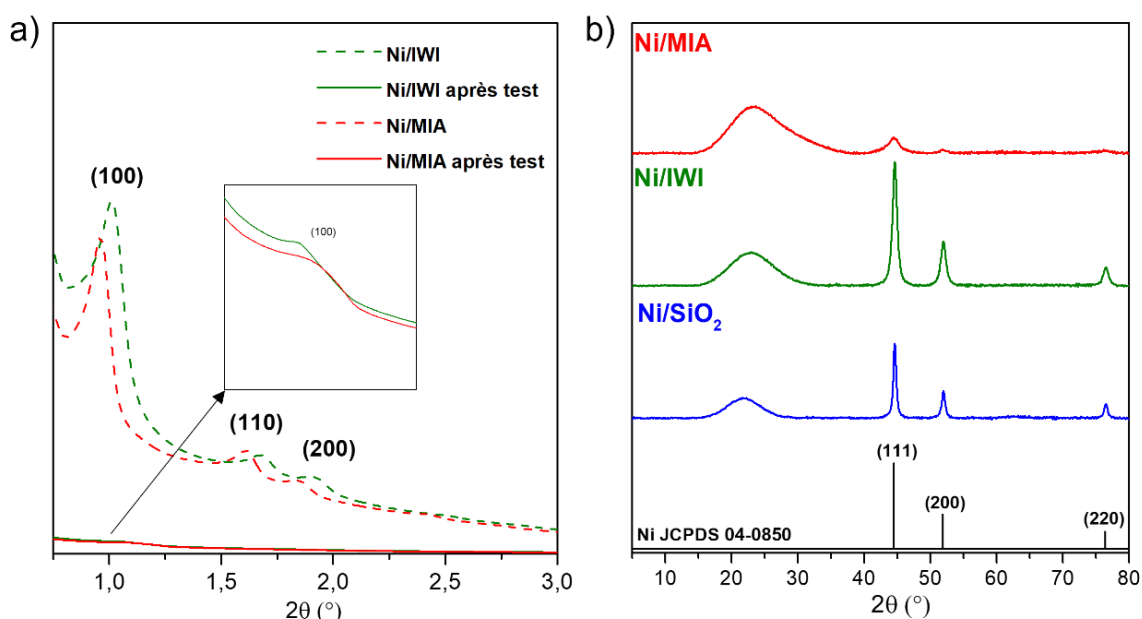


Figure III-12 : DRX bas angles de Ni/IWI et Ni/MIA avant et après test (a) et grands angles des matériaux après test (b)

Après les tests catalytiques, les diffractogrammes grands angles (Figure III-12b) montrent la présence de la phase métallique Ni pour Ni/SiO₂, Ni/IWI et Ni/MIA (JCPDS 04-0850), suggérant la réduction complète des cristallites NiO. Les pics de diffraction de Ni sont principalement positionnés à 44°, 52°, 76° et sont respectivement indexés sur les plans de réseau (111), (200) et (220)³⁵. Il n'y a donc pas de différence avec les matériaux réduits sauf pour le Ni/MIA où l'on voit les pics de Ni mieux dessinés qu'avant le test catalytique. Il est donc possible de calculer une taille de cristallite, ce qui peut impliquer un léger frittage de particules. Les tailles des cristallites de Ni/SiO₂ et Ni/IWI n'ont pas changé.

Les résultats de la physisorption d'azote après les tests catalytiques sont présentés sur la Figure III-13. Pour le matériau Ni/SiO₂, une isotherme de type IVa avec une boucle d'hystérésis de type H3 est observée. Aucun changement n'est constaté sur sa S_{BET} et sa taille moyenne de pores. On remarque cependant une augmentation de son volume microporeux.

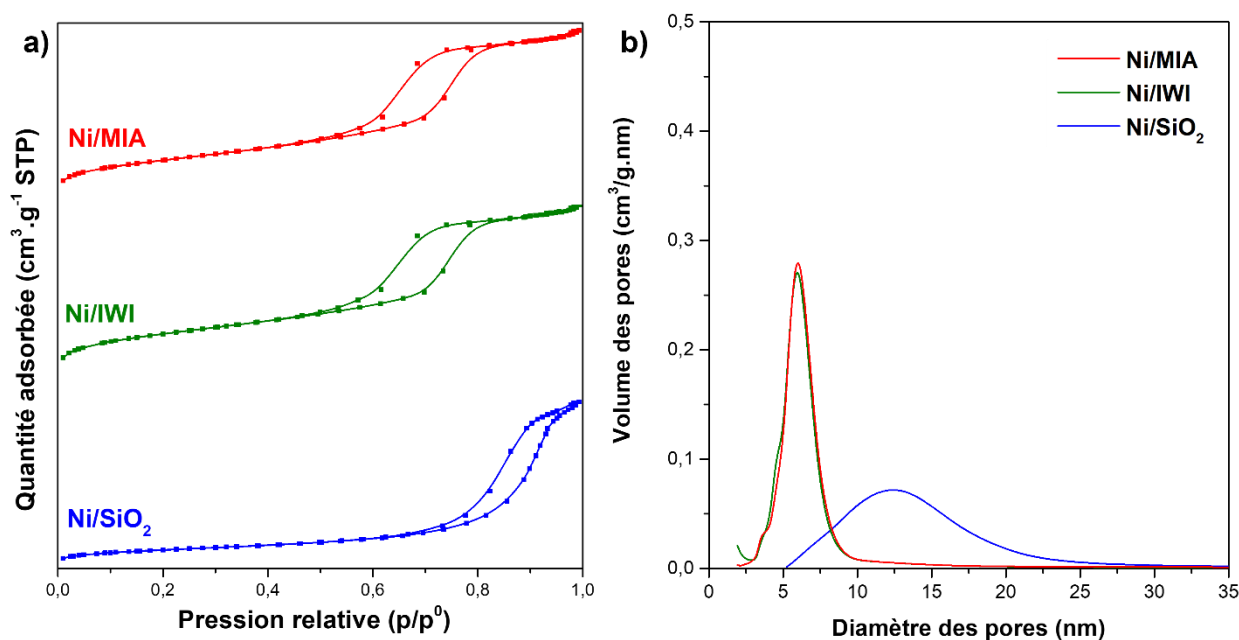


Figure III-13 : Isothermes d'adsorption (a) et taille des pores (b)

Pour le matériau Ni/IWI, on retrouve une isotherme d'adsorption de type IVa avec une boucle d'hystérésis de type H1 correspondant à un matériau mésoporeux avec des pores de forme cylindrique. La S_{BET} augmente légèrement, cela peut être dû à l'erreur de l'appareil (10 %). Le volume des micropores diminue, ce qui s'explique par l'augmentation de la taille des particules confinées dans les pores. En revanche, la taille des pores n'est pas modifiée. Pour le matériau Ni/MIA, on observe également une isotherme d'adsorption de type IVa avec une boucle d'hystérésis de type H1. La S_{BET} et le volume des micropores diminuent, ce qui s'explique par l'augmentation de la taille des particules situées dans les micropores. En revanche la taille des

pores n'est pas modifiée. La distribution des diamètres des pores reste inchangée pour tous les matériaux après test.

La microscopie électronique à transmission, Figure III-14, montre que pour le Ni/SiO₂ après test, les petites NPs (< 5 nm) de Ni ont légèrement augmenté. En effet, la taille moyenne des particules était de 12 nm avant la réaction de méthanation et est d'environ 14 nm après le test catalytique. La distribution de la taille des particules sur la Figure III-13b montre qu'après les tests catalytiques, la taille des particules est principalement comprise entre 10 et 20 nm, tandis qu'après réduction, elle se situe principalement entre 5 et 15 nm. En conséquence, le catalyseur a subi un léger frittage.

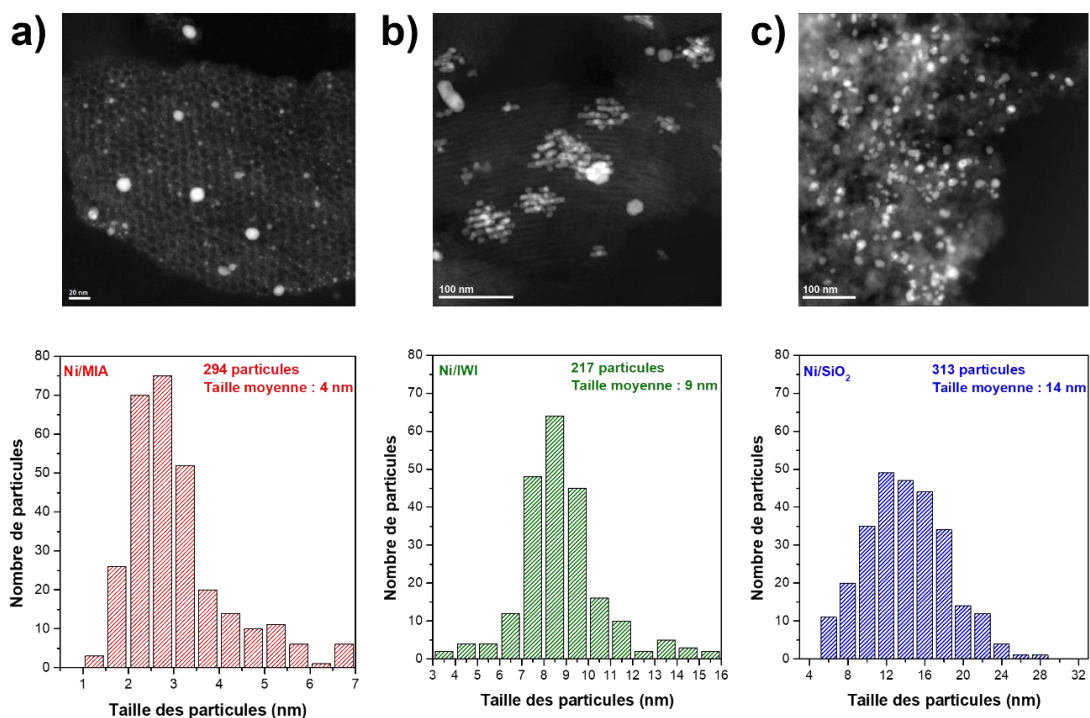


Figure III-14 : Images S/TEM-HAADF et histogrammes des matériaux Ni/SiO₂ (a), Ni/IWI (b) et Ni/MIA (c) après tests

Pour le Ni/IWI, les NPs de Ni situées dans les mésopores du SBA-15 ne subissent pas de frittage. Cependant, on peut voir sur les clichés microscopiques, des plus grosses particules situées à la surface du matériau et sur l'histogramme, plus de particules de taille supérieure à 10 nm (Figure III-14b)³³. Le matériau Ni/IWI avait des particules de Ni à la surface du matériau, comme le montre la TPR sur le matériau calciné. Ce sont ces particules qui subissent un léger frittage. Il en va de même pour Ni/MIA. En effet, sur les images de microscopie, Figure III-14a, on observe des particules plus grosses avec une moyenne de 4 nm, et sur l'histogramme, on observe l'apparition de particules de tailles supérieures à 6 nm, ce qui n'était pas le cas avant les tests catalytiques. Comme pour le Ni/IWI, la TPR sur le matériau calciné a montré que Ni/MIA

avait des particules de Ni situées à la surface du support. Ce sont donc les particules situées à la surface du catalyseur qui subissent un frittage.

Tableau III-7 : Propriétés physiques des matériaux après tests catalytiques

	SBET (m ² /g) ^a	S _μ (m ² /g) ^a	D _{BJH} (nm) ^b	d _{Ni} (nm) ^c	taille Moy. particules Ni (nm) ^d
Ni/SiO ₂	199	5,6	13	17	12
Ni/SiO₂ AT	199	14,2	13	17	12
Ni/IWI	552	56,7	6	11	9
Ni/IWI AT	564	50,6	6	11	9
Ni/MIA	516	35,9	6	4	<3
Ni/MIA AT	483	19,6	6	4	3

^a valeurs obtenues par N₂-physiorption via la méthode BET

^b distribution de la taille des pores obtenue par N₂-physiorption via la méthode BJH

^c Taille des cristallites de Ni calculée par l'équation de Debye-Scherrer à partir de la DRX

^d : Valeurs extraites des données de MET

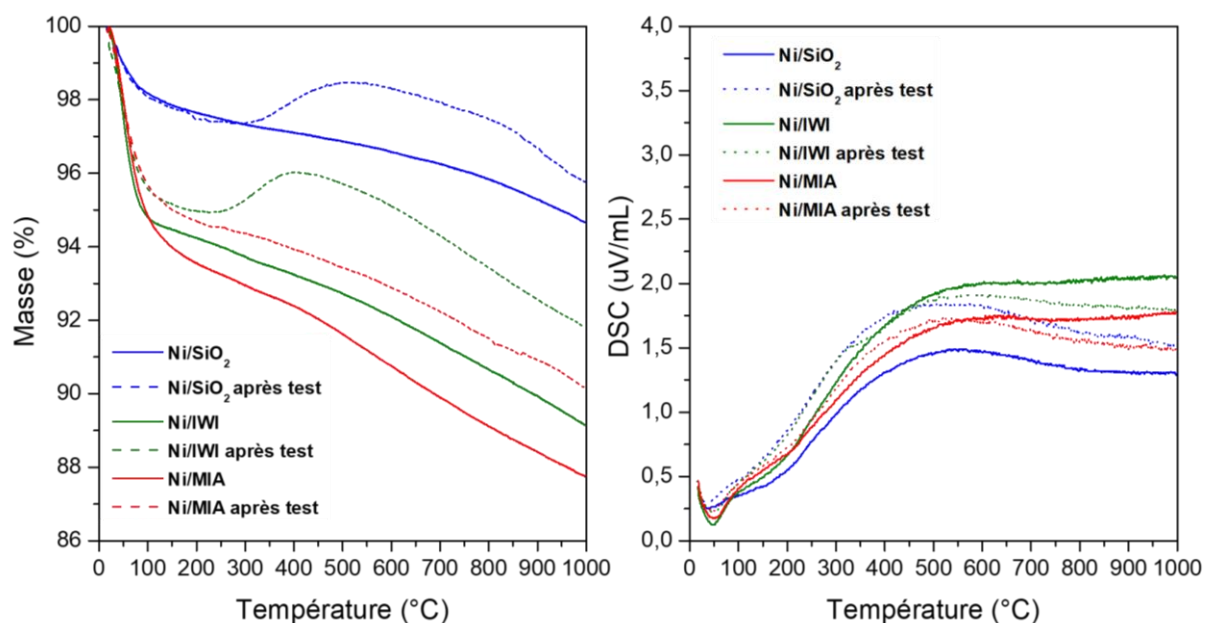


Figure III-15 : ATD-ATG des matériaux après test

L'analyse ATD-ATG est utilisée pour étudier le comportement des dépôts de carbone des catalyseurs usés (Figure III-15). La perte de masse à des températures inférieures à 100 °C correspond à la perte d'eau ou, plus généralement, à la perte d'humidité⁴⁴. Pour le Ni/SiO₂ et le Ni/IWI, la réoxydation du Ni est observée autour de 300 °C, mais pas pour le Ni/MIA. Cela signifie que les NPs de nickel fortement confiné dans les micropores de la SBA-15 ne se

réoxydent pas. L'absence de perte de masse distincte et de pic exothermique qui pourrait correspondre à l'élimination du carbone montre qu'il n'y a pas eu de formation de coke pendant la réaction.

III-3-9 Test de stabilité

Un test de stabilité (Figure III-16) de 70 h est effectué sur le catalyseur Ni/MIA qui présente la meilleure activité catalytique. En effet, il a atteint un rendement de 86 % à 430 °C. Le test de stabilité est donc réalisé à cette température après réduction à 600 °C sous H₂ (30ml/min) pendant 2 h. On observe une baisse du rendement en CH₄ d'environ 12 % au cours de ce test puis une stabilisation à partir de 50 h. Le rendement en CO ne dépasse jamais les 2 %. Il y a donc une désactivation du catalyseur au cours de la réaction sur une plus grande durée. Les caractérisations après ce test de stabilité sont réalisées afin d'essayer d'expliquer le phénomène de désactivation.

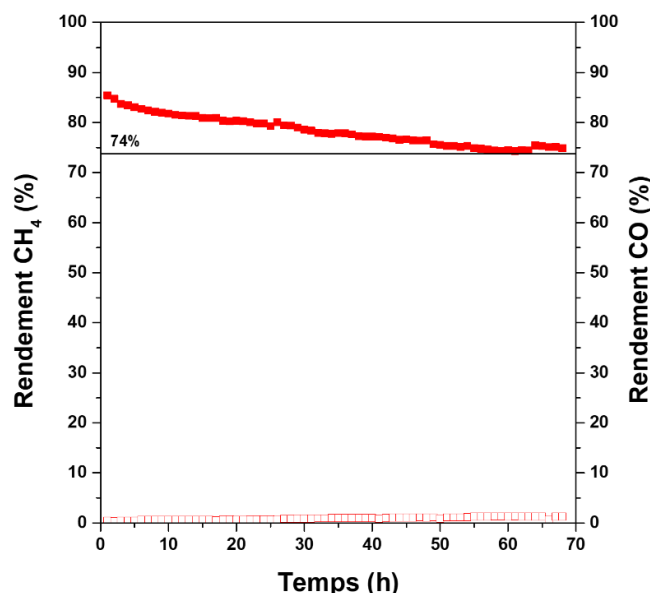


Figure III-16 : Rendement en CH₄ et en CO en fonction du temps

La microscopie en transmission (Figure III-17a) a montré que les NPs de nickel, situées dans les micropores, sont toujours présentes mais semblent avoir migrées vers les mésopores. Les NPs de Ni à l'extérieur de la SBA-15 sont également toujours présentes. De plus, la taille des particules (Figure III-17b) a augmenté à environ 7 nm et fait donc baisser l'accessibilité métallique à 19 %. La plupart des NPs de nickel étant confinées dans les pores, c'est donc les NPs de Ni situées à l'extérieur de la SBA-15 qui ont sûrement frittées. Cela peut donc expliquer la désactivation du catalyseur jusqu'à stabilisation. En effet, une fois que les 17 % de NPs de Ni situées à l'extérieur de la porosité ont fritté, l'activité se stabilise. De plus, la forte diminution

du nombre de particules inférieur à 3 nm confirme la délocalisation des NPs de nickel des micropores vers les mesopores.

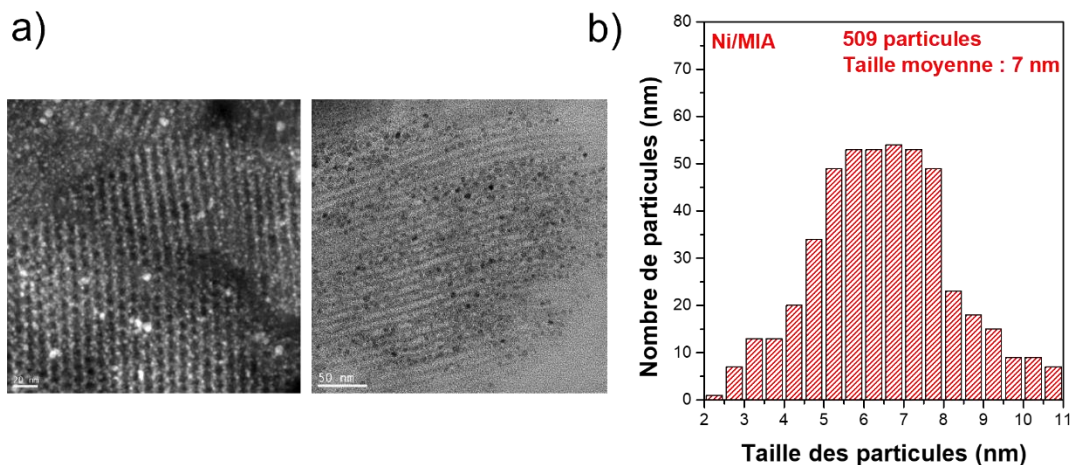


Figure III-17 : Image S/TEM-HAADF (a) et histogramme (b) de Ni/MIA après test de stabilité

L'ATD-ATG de Ni/MIA avant et après tests catalytiques est présentée en Figure III-18. On n'observe aucune formation de carbone. En effet le pic endothermique présent à des températures inférieures à 100 °C correspond à la perte d'humidité et il n'y a pas de pic correspondant à la formation de carbone³⁵. Le pic exothermique sur le matériau après le test de stabilité peut être dû à l'oxydation des espèces intermédiaires adsorbées sur la surface du catalyseur³³ et peut également être causé par l'oxydation des NPs de nickel ayant migrées vers les mésopores pendant le test de stabilité.

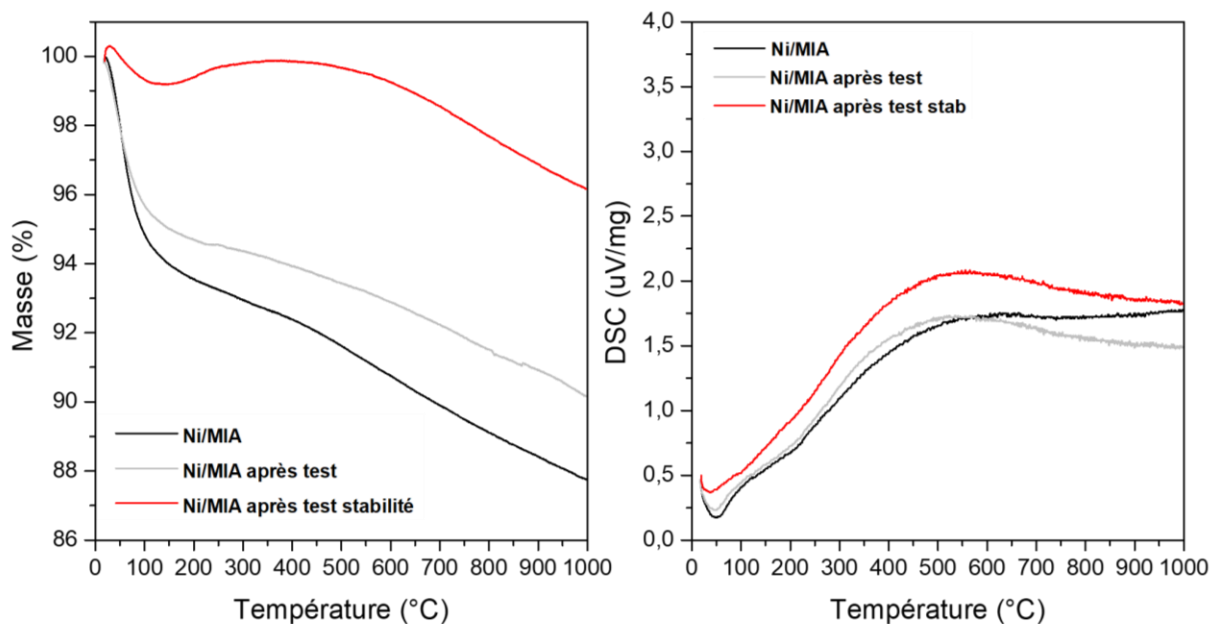


Figure III-18 : ATD-ATG de Ni/MIA calciné, après test et après test de stabilité

La DRX montre que les tailles moyennes de cristallites de Ni⁰ étaient de 5 nm contre 4 nm avant test (Tableau III-8). La N₂-Physisorption ne montre aucun changement de S_{BET} ni de taille

des pores. Les isothermes d'adsorption sont également les mêmes (type IVa) et le constat est le même pour les boucles d'hystérésis (type H1).

Tableau III-8 : Propriétés physico-chimiques de Ni/MIA après test de stabilité

Ni/MIA	S _{BET} (m ² /g) ^a	D _{BJH} (nm) ^b	d _{Ni} (nm) ^c	taille Moy particules Ni (nm) ^d
Après calcination	516	6	/	/
Après réduction (600 °C)	520	6	4	3
Après test (600 °C)	483	6	4	4
Après test stab (600 °C)	482	6	5	7

^a : Valeurs obtenues par N₂-physisorption via la méthode BET

^b : Distribution de la taille des pores obtenues par N₂-physisorption via la méthode BJH

^c : Taille des cristallites de Ni calculé par l'équation de Scherrer à partir de la DRX

^d : Valeurs extraites des données de MET

III-4 Conclusion

L'objectif de cette étude est de montrer l'effet significatif de la taille des particules de Ni hautement dispersées pour la réaction de méthanation. Pour cela, nous avons synthétisé trois catalyseurs contenant 10 % de Ni sur différents supports en utilisant différentes méthodes de préparation. Le premier, Ni/SiO₂ est le catalyseur classiquement utilisé de nickel sur de la silice commerciale préparé grâce à la méthode d'imprégnation humidité naissante. Le second, Ni/IWI est préparé par la même méthode que le premier matériau mais en utilisant de la SBA-15 comme support. Le dernier matériau, Ni/MIA est préparé par infiltration de sel fondu sur un support de SBA-15.

Ces trois différents matériaux sont ensuite caractérisés par diverses techniques physico-chimiques, telles que la DRX, la N₂-Physisorption, la TPR, l'XPS, le TEM et l'ICP. Les caractérisations ont permis de montrer que Ni/MIA a des particules d'une taille d'environ 3 nm situées plutôt à l'intérieur des micropores de la SBA-15 alors que celles de Ni/IWI sont d'environ 9 nm et sont plutôt situées dans les mésopores de la SBA-15 et à la surface du support. Pour finir, le Ni/SiO₂ a une taille de particules d'environ 12 nm qui sont situées à l'extérieur du support.

Les tests catalytiques montrent que l'activité catalytique commence autour de 250 °C pour tous les catalyseurs et que le rendement en CO est inférieur à 10 % (entre 1,4 % et 6,2 %). Les meilleures performances catalytiques sont obtenues avec le catalyseur Ni/MIA avec un rendement maximal de 86 % à 430 °C. Les tests catalytiques ont donc permis de montrer que les particules de petites tailles améliorent les performances catalytiques et diminuent la formation de CO. De plus, les caractérisations post-test n'ont montré aucun frittage sur les particules confinées dans les pores de la SBA-15 et il n'y avait pas de formation de carbone. Le catalyseur Ni/MIA offre donc un grand potentiel d'utilisation dans le processus de méthanation en raison de sa capacité à résister au frittage dû au confinement des nanoparticules de Ni.

Un test de stabilité est effectué sur Ni/MIA pendant 70 h pendant lequel on remarque une désactivation continue d'environ 12 %. Les caractérisations après test ne montrent pas de dépôt de carbone. Par contre, il est possible que les particules de nickel situées à l'extérieur de la SBA-15, donc non confinées, aient subi du frittage ce qui expliquerait une certaine désactivation avant une stabilisation.

III-5 Références

1. Miao, B., *et al.* Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation. *Catal. Sci. Technol.* 6, 4048–4058 (2016).
2. Vogt, C., *et al.* The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space. *Nat. Catal.* 2, 188–197 (2019).
3. Frontera, P., *et al.* Supported catalysts for CO₂ methanation: A review. *Catalysts* 7, 1–28 (2017).
4. Al-Fatesh, A. S. *et al.* Greenhouse gases utilization via catalytic reforming with Sc promoted Ni/SBA-15. *Fuel* 330, 125523 (2022).
5. Huynh, H. L. & Yu, Z. CO₂ Methanation on Hydrotalcite-Derived Catalysts and Structured Reactors: A Review. *Energy Technol.* 8, (2020).
6. El-Salamony, R. A. *et al.* Carbon Dioxide Valorization into Methane Using Samarium Oxide-Supported Monometallic and Bimetallic Catalysts. *Catalysts* 13, (2023).
7. Garbarino, G. *et al.* A study of Ni/La-Al₂O₃ catalysts: A competitive system for CO₂ methanation. *Appl. Catal. B Environ.* 248, 286–297 (2019).
8. Ye, R. P. *et al.* High-performance of nanostructured Ni/CeO₂ catalyst on CO₂ methanation. *Appl. Catal. B Environ.* 268, 118474 (2020).
9. Ghosh, S. *et al.* Catalytic Sabatier Process under Thermally and Magnetically Induced Heating: A Comparative Case Study for Titania-Supported Nickel Catalyst. *Nanomaterials* 13, (2023).
10. Krijn P. de Jong. *Synthesis of solid Catalysts.* (2009).
11. Ye, R. P. *et al.* Engineering Ni/SiO₂ catalysts for enhanced CO₂ methanation. *Fuel* 285, (2021).
12. Cherevotan, A. *et al.* Influence of support textural property on CO₂ to methane activity of Ni/SiO₂ catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 317, 121692 (2022).
13. Burattin, P., *et al.* Ni/SiO₂ materials prepared by deposition-precipitation: influence of the reduction conditions and mechanism of formation of metal particles. *J. Phys. Chem. B* 104, 10482–40489 (2000).
14. Liu, L. & Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* 118, 4981–5079 (2018).
15. Kesavan, J. K. *et al.* Nickel supported on YSZ: The effect of Ni particle size on the catalytic activity for CO₂ methanation. *J. CO₂ Util.* 23, 200–211 (2018).
16. Wang, K. *et al.* Decoupling the size and support/metal loadings effect of Ni/SiO₂ catalysts for CO₂ methanation. *Fuel* 304, 121388 (2021).
17. Hao, Z. *et al.* Decoupling the effect of Ni particle size and surface oxygen deficiencies in CO₂ methanation over ceria supported Ni. *Appl. Catal. B Environ.* 286, 119922 (2021).
18. Ren, H. *et al.* Phyllosilicate-derived Ni catalysts with small nanoparticle size and strong metal-support interaction for efficient and robust decomposition of ammonia. *Appl. Catal. A Gen.* 664, 119344 (2023).
19. Yan, Y., *et al.* A novel W-doped Ni-Mg mixed oxide catalyst for CO₂ methanation. *Appl. Catal. B Environ.* 196, 108–116 (2016).
20. Xinpeng Guo, *et al.* Carbon Dioxide Methanation over Nickel-Based Catalysts Supported on Various Mesoporous Material. *Energy Fuels* 32, 3681–3689 (2018).
21. Westermann, A. *et al.* Insight into CO₂ methanation mechanism over NiUSY zeolites: An operando IR study. *Appl. Catal. B Environ.* 174–175, 120–125 (2015).
22. Pan, Q., *et al.* Insight into the reaction route of CO₂ methanation: Promotion effect of medium basic sites. *Catal. Commun.* 45, 74–78 (2014).
23. Park, J. Y. & Krauthammer, T. Development of an LFM dynamic crack criterion for correlated size and rate effects in concrete beams. *Int. J. Impact Eng.* 36, 92–97 (2009).
24. Wang, W., *et al.* Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.* 40, 3703–3727 (2011).

25. Charlotte Vogt, *et al.* Unravelling structure sensitivity in CO₂ hydrogenation over nickel. *Nat. Catal.* 1, 127–134 (2018).
26. Liu, Q. & Tian, Y. One-pot synthesis of NiO/SBA-15 monolith catalyst with a three-dimensional framework for CO₂ methanation. *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 12295–12300 (2017).
27. Ren, J. *et al.* Methanation of carbon dioxide over Ni-M/ZrO₂ (M = Fe, Co, Cu) catalysts: Effect of addition of a second metal. *Fuel Process. Technol.* 137, 204–211 (2015).
28. Su, X. *et al.* Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies. *J. Energy Chem.* 25, 553–565 (2016).
29. Manikandan, M., *et al.* Role of surface synergistic effect on the performance of Ni-based hydrotalcite catalyst for highly efficient hydrogenation of furfural. *J. Mol. Catal. A Chem.* 417, 153–162 (2016).
30. Zhou, G. *et al.* Methanation of carbon dioxide over Ni/CeO₂ catalysts: Effects of support CeO₂ structure. *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 16108–16117 (2017).
31. Xu, Y. *et al.* Highly active Ni/CeO₂/SiO₂ catalyst for low-temperature CO₂ methanation: Synergistic effect of small Ni particles and optimal amount of CeO₂. *Fuel Process. Technol.* 236, (2022).
32. De Jongh, P. E. & Eggenhuisen, T. M. Melt infiltration: An emerging technique for the preparation of novel functional nanostructured materials. *Adv. Mater.* 25, 6672–6690 (2013).
33. Abreu Teles, C. *et al.* Optimization of catalyst activity and stability in the m-cresol hydrodeoxygenation through Ni particle size control. *Appl. Catal. B Environ.* 338, (2023).
34. Lin, S. *et al.* Direct synthesis without addition of acid of Al-SBA-15 with controllable porosity and high hydrothermal stability. *Microporous Mesoporous Mater.* 142, 526–534 (2011).
35. Yang, W., *et al.* CO₂ reforming of methane to syngas over highly-stable Ni/SBA-15 catalysts prepared by P123-assisted method. *Int. J. Hydrogen Energy* 41, 1513–1523 (2016).
36. D. Zhao, *et al.* Conversion of Isopropylbenzene over AlSBA-15 Nanostructured Materials. *Sci.* 279 548 (1998).
37. Chen, S. *et al.* Preparation of nickel (oxide) nanoparticles confined in the secondary pore network of mesoporous scaffolds using melt infiltration. *Catal. Today* 334, 48–58 (2019).
38. Ciotonea, C. *et al.* Nanosized transition metals in controlled environments of phyllosilicate–mesoporous silica composites as highly thermostable and active catalysts. *Chem. Commun.* 49, 7665–7667 (2013).
39. Berube, F. Mécanisme de calcination sous air et de dégradation sous atmosphère inerte d'un copolymère à trois blocs dans un matériau mésostructuré de type SBA-15. (2006).
40. Zholobenko, V. L., *et al.* Initial stages of SBA-15 synthesis: An overview. *Adv. Colloid Interface Sci.* 142, 67–74 (2008).
41. Flodström, K., *et al.* In situ synchrotron small-angle X-ray scattering/X-ray diffraction study of the formation of SBA-15 mesoporous silica. *Langmuir* 20, 4885–4891 (2004).
42. Wang, Y. M., Ying Wu, Z. & Zhu, J. H. Surface functionalization of SBA-15 by the solvent-free method. *J. Solid State Chem.* 177, 3815–3823 (2004).
43. Ciotonea, C. *et al.* Improved dispersion of transition metals in mesoporous materials through a polymer-assisted melt infiltration method. *Catal. Sci. Technol.* 7, 5448–5456 (2017).
44. Bukhari, S. N. *et al.* Ni/Fibrous type SBA-15: Highly active and coke resistant catalyst for CO₂ methanation. *Chem. Eng. Sci.* 229, 116141 (2021).
45. Liu, J., *et al.* Effect of reduction degree of Ni-phyllsilicate on the catalytic performance for CO₂ methanation: Regulation of catalyst structure and hydroxyl group concentration. *Int. J. Hydrogen Energy* 48, 1842–1851 (2023).
46. Cheng, Y. W. *et al.* Ethylene production from ethanol dehydration over mesoporous SBA-15 catalyst derived from palm oil clinker waste. *J. Clean. Prod.* 249, 119323 (2020).
47. Wang, H. & Liu, C. jun. Preparation and characterization of SBA-15 supported Pd catalyst for CO oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* 106, 672–680 (2011).
48. Liu, M. H. *et al.* Tiny Ni particles dispersed in platelet SBA-15 materials induce high efficiency for CO₂

- methanation. *Nanoscale* 11, 20741–20753 (2019).
49. Zhou-jun Wang, Yongbing Xie, C. L. Synthesis and Characterization of Noble Metal (Pd, Pt, Au, Ag) Nanostructured Materials.pdf. *J. Phys. Chem. C* 112, 19818–19824 (2008).
 50. Landau, M. V., Vradman, L., Wang, X. & Titelman, L. High loading TiO₂ and ZrO₂ nanocrystals ensembles inside the mesopores of SBA-15: Preparation, texture and stability. *Microporous Mesoporous Mater.* 78, 117–129 (2005).
 51. Elia, N. Valorisation energetique de CO via la méthanation par voie catalytique. (2019).
 52. Kosari, M. *et al.* Strong coke-resistivity of spherical hollow Ni/SiO₂ catalysts with shell-confined high-content Ni nanoparticles for methane dry reforming with CO₂. *Appl. Catal. B Environ.* 310, 121360 (2022).
 53. Ye, R. P. *et al.* Enhanced stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ methanation: Derived from nickel phyllosilicate with strong metal-support interactions. *Energy* 188, 116059 (2019).
 54. Zhao, B., *et al.* Syngas methanation over Ni/SiO₂ catalyst prepared by ammonia-assisted impregnation. *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 27073–27083 (2017).
 55. Obeid, M. *et al.* CO₂ methanation over LDH derived NiMgAl and NiMgAlFe oxides: Improving activity at lower temperatures via an ultrasound-assisted preparation. *Chem. Eng. J.* 474, 145460 (2023).
 56. Liu, H. *et al.* Effects of β -cyclodextrin modification on properties of Ni/SBA-15 and its catalytic performance in carbon dioxide reforming of methane. *Catal. Commun.* 28, 168–173 (2012).

Chapitre IV : Ni/Phyllosilicates

Chapitre IV : Ni/Phyllosilicates

Table des matières

IV-1- Etude bibliographique.....	112
IV -1-1- Généralités	112
IV -1-2- Méthodes de préparation par dépôt-précipitation	113
IV -1-3- Activation du catalyseur	115
IV -1-4- Mécanisme de réaction	115
IV -1-5- Conclusion	116
IV-2- Préparation des catalyseurs.....	116
IV-3- Etude de la teneur en nickel pour la réaction de méthanation	117
IV -3-1- Caractérisations Physico-chimiques	117
IV -3-2- Evaluation catalytique pour la réaction de méthanation.....	121
IV -3-3- Caractérisations après test.....	123
IV -3-4- Conclusion	125
IV-4- Etude de la température de réduction des matériaux 20%Ni/Phyllo	125
IV -4-1- Caractérisations physico-chimiques	126
IV -4-2- Evaluations catalytiques pour la réaction de méthanation.....	130
IV -4-3- Caractérisations après test.....	132
IV -4-4- Conclusion	134
IV-5- Optimisation des conditions de réduction des matériaux 20%Ni/Phyllo	135
IV -5-1- Etude de la composition gazeuse de la réduction	135
IV -5-2- Etude de la durée de réduction.....	142
IV -5-3- Conclusion	149
IV-6- Conclusion générale.....	149
IV-7- Références.....	151

Dans ce travail une série de x%Ni/Phyllosilicate (avec $x = 0,5 \%$, 5% , 20% et 30%) est préparée par une méthode de dépôt-précipitation avec de l'urée. Après une étude bibliographique des phyllosilicates de nickel, nous allons présenter la méthode de synthèse de ces matériaux, leurs caractérisations, puis les tests catalytiques. Dans un premier temps, nous allons étudier l'influence de la teneur en nickel dans les matériaux pour la réaction de méthanation du CO_2 . Ensuite, nous étudierons l'influence de la température de réduction sur l'efficacité catalytique de cette réaction. Pour finir, nous nous concentrerons sur l'utilisation d'une méthode de réduction plus douce en modifiant la composition gazeuse et la durée de réduction.

IV-1 Etude bibliographique

Les catalyseurs métalliques ou oxydes métalliques supportés sur silice ont été et sont toujours largement étudiés dans la recherche académique car la silice utilisée comme support est considérée comme inerte c'est à dire comme un simple dispersant de la phase active. Cependant, il a été montré récemment que la silice pouvait réagir avec les précurseurs métalliques pour former des silicates avec les complexes métalliques¹. Les catalyseurs Ni/SiO₂ ont été largement utilisés pour la réaction de méthanation du CO_2 ; cependant cette réaction est fortement exothermique entraînant un frittage sévère du Ni. Afin de résoudre ce problème, les catalyseurs Ni/SiO₂ dérivés des phyllosilicates de nickel sont envisagés². Les phyllosilicates sont des minéraux qui entrent dans la composition des micas, chlorites, serpentines, talcs et des minéraux argileux. Ils font partis d'une catégorie de silicates avec une structure stratifiée formée de feuilles de coordinations différentes, définies comme des feuilles tétraédriques et octaédriques³.

IV-1-1 Généralités

Il existe deux types de silicates de nickel; les phyllosilicates de nickel 1:1 et les phyllosilicates de nickel 2:1. Les phyllosilicates de nickel 1:1, de formule structurale $\text{Si}_2\text{Ni}_3\text{O}_5(\text{OH})_4$, sont composés d'un feuillet de type brucite contenant du Ni (II) en coordination octaédrique et d'un feuillet contenant des unités de SiO₄ tétraédriques liées entre eux (Figure IV-1b). Les couches de phyllosilicates 1:1 sont neutres et ne présentent pas de propriété d'échange d'ions.

Les phyllosilicates 2:1, de formule structurale $\text{Si}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, sont composés d'un feuillet de type brucite contenant du Ni (II) entre deux feuillets d'unité de SiO₄ liées entre eux (Figure IV-1a). Les couches d'un phyllosilicate 2:1 peuvent être chargées négativement lorsqu'il est

faiblement cristallisé, à cause des lacunes octaédriques ⁴. Dans ce cas, la charge électrique est équilibrée par la présence de cations dans les interfeuillet ¹.

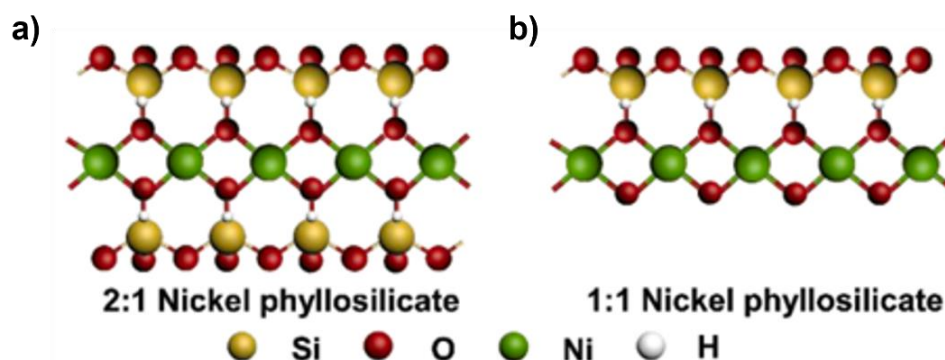


Figure IV-1 : Schéma (a) d'une couche de phyllosilicate de nickel 2:1 et (b) d'une couche de phyllosilicate de nickel 1:1 ³⁴

Contrairement à la structure, le mécanisme de formation des phyllosilicates n'est pas bien établi. Siffert *et al.* ⁵ ont montré que les conditions préalables à la formation de phyllosilicates sont les suivantes :

- Les espèces siliciques en solution doivent être monomériques.
- Les complexes métal-hydroxyde doivent être présents en solution.
- Le pH doit être inférieur à celui de la précipitation des hydroxydes.

Tableau IV-1 : Energie libre de formation des phyllosilicates de nickel 1:1 et 2:1 et d'hydroxyde de nickel en solution aqueuse

Composé	$\Delta G^{\circ f}$ (kcal.mol ⁻¹)	Références
Phyllosilicate de nickel 1:1	-690	6,7,8
Phyllosilicate de nickel 2:1	-1040	6,7,8
Hydroxyde de nickel	-1870	9

D'autres auteurs ^{6,10-12} ont montré que le rapport molaire Ni/Si dans le mélange de départ détermine la nature du phyllosilicate de nickel. En effet, lorsque le rapport Ni/Si est supérieur à 1,5, il se forme un phyllosilicate de type 1:1 alors que lorsqu'il est compris entre 0,5 et 0,75, il se forme un phyllosilicate de types 2:1. De plus, la formation du phyllosilicate de nickel 2:1 est favorisé thermodynamiquement par rapport à celle du phyllosilicate de nickel 1:1 (Tableau IV-1)

IV-1-2 Méthodes de préparation par dépôt-précipitation

La formation des phyllosilicates dépend de la réactivité des espèces siliciques avec les complexes métalliques. La formation de silicates de Ni est rapportée durant la préparation de catalyseurs supportés sur silice par imprégnation ou échange de cation ¹³. Che *et al.* ^{12,14} ont

confirmé la formation de phyllosilicates de nickel lors de l'étape du lavage (à pH 8,3 ou 9,8). Lors de cette étape, le complexe Ni(II) contenant des ligands de l'eau réalise une réaction de condensation avec les espèces siliciques en solution. La formation de phyllosilicates de nickel est également observée dans les échantillons imprégnés, mais en très faible proportion, lors de l'étape de séchage¹⁵. Il existe donc un certain nombre de méthodes de préparations efficaces pour la synthèse de phyllosilicates. Cependant une méthode semble être de plus en plus utilisée; le dépôt-précipitation.

Il y a quelques années, Geus *et al.*¹⁶ ont développé une nouvelle méthode pour préparer des catalyseurs supportés, appelée dépôt-précipitation (DP). Cette méthode est une modification des méthodes de précipitation en solution. La préparation de catalyseur Ni/SiO₂ par DP consiste en la précipitation de nickel à la surface de silice par basification d'une solution de sel de nickel. Le facteur clé de cette préparation est la basification par addition progressive et homogène d'ions d'hydroxyde dans la solution, pour éviter les sursaturations locales et la précipitation de l'hydroxyde de nickel en solution. L'utilisation d'urée (CO(NH₂)₂) chauffée à 90 °C plutôt que de l'hydroxyde de sodium est recommandée car elle permet une basification progressive et homogène de la solution et évite une variation trop importante de pH au niveau local¹⁷. De plus, la précipitation n'a lieu que sur le support en raison de l'interaction entre les espèces de nickel (II) et la silice¹⁸.

Les catalyseurs Ni/SiO₂ préparés par cette méthode présentent de nombreux avantages par rapport aux catalyseurs plus conventionnels : il est possible d'obtenir des charges élevées en nickel (> 20 % poids en fonction du temps de DP). Après réduction du catalyseur, de petites particules métalliques sont obtenues avec une distribution de taille plutôt étroite¹⁹⁻²¹. Les mêmes résultats sont obtenus avec d'autres techniques de synthèse mais avec des charges de métal ne dépassant rarement les 5 %. En revanche, avec les techniques d'imprégnation, il est facile d'obtenir une charge élevée en métal, mais la distribution granulométrique des particules métalliques est généralement large et la taille moyenne des particules est grande. Les particules métalliques des échantillons préparés par DP ne frittent pas facilement du fait de la forte interaction avec le support^{16,20,21}. De plus cette méthode de préparation est hautement reproductible²². La plupart des catalyseurs préparés par la méthode DP sont synthétisés avec de la silice de grande surface spécifique (> 200 m²/g)^{1,17}.

Des études ont montré que les paramètres de la synthèse DP influencent les caractéristiques du catalyseur^{15,18}. Par exemple, le temps de DP permet d'augmenter la charge de nickel. De plus, la nature de la phase Ni(II) est assez similaire avec une silice poreuse ou non. La principale

différence est que l'étendue de l'interface phase Ni(II)-silice est plus importante avec la silice non poreuse en raison de la forme plus régulière des particules de Si. Elle dépend de la concentration des réactifs, de la concentration en urée, de la charge en silice et des traitements hydrothermaux subis par les échantillons, qui transforment les phyllosilicates 1:1 en phyllosilicate 2:1. Enfin, la nature de la phase Ni(II) et la force de l'interaction Ni(II)-support dépendent également de la nature du support ²³.

IV-1-3 Activation du catalyseur

Les matériaux phyllosilicates métalliques peuvent être convertis en catalyseurs métalliques sur support de silice après réduction. En raison de la forte interaction métal-support, la réduction des phyllosilicates de nickel se produit à haute température ²⁴. Dans l'étude de Yang *et al.* ²⁵ le phyllosilicate de nickel a montré un pic large de réduction en TPR entre 350 °C et 800 °C. Alors que le catalyseur Ni/SiO₂ préparé par une imprégnation classique a montré la présence de deux pics de réduction en dessous de 550 °C indiquant deux types d'espèce NiO à la surface de la silice. Le premier pic correspond aux espèces de NiO en faible interaction avec le support et le second correspond aux espèces de NiO en forte interaction avec la silice ²⁶. De plus, la lente réduction du phyllosilicate permet la formation de petites particules réparties de manière uniforme. Dans la plupart des études les phyllosilicates de nickel se réduisent totalement à 800 °C. En effet, la réduction du phyllosilicate commence à 500 °C mais la destruction des feuilletts octaédriques de la phase 1:1 et la réorganisation des feuilletts octaédriques et tétraédriques qui conduit à la formation de la phase phyllosilicate transitoire 2:1 se passe à partir de 600 °C. C'est à partir de cette transition et donc d'une température de réduction supérieure à 600 °C que le nickel situé dans les feuilletts octaédriques commence à se réduire et donc que les propriétés texturales sont modifiées ^{24,32}. Cependant, les différentes études n'utilisent pas la même température de réduction afin d'éviter le frittage des particules, d'augmenter les interactions métal/support et de contrôler la taille des particules. Les températures de réduction principalement utilisées sont : 500 °C ²⁷, 600 °C ²⁷⁻³⁰ 700 °C ^{24,27,31-34} et 800 °C ^{2,27,35-37}.

IV-1-4 Mécanisme de réaction

Le mécanisme catalytique de la réaction est difficile à établir. En effet, il dépend des catalyseurs utilisés et des conditions de la réaction. Il existe différents mécanismes avec formation de différents intermédiaires. La voie réactionnelle de la méthanation du CO₂ avec un catalyseur

Ni/phyllosilicate réduit à 550 °C a été déterminée par Liu *et al.* ²⁷ grâce à des caractérisations DRIFTS in situ (Figure IV-2a). Tout d'abord, ils ont remarqué les bandes à 2309 cm⁻¹ et 2375 cm⁻¹ correspondant à l'adsorption du CO₂ ³⁷. Les bandes de formiate (HCOO⁻) et de CO absorbés sont observées respectivement vers 1585 cm⁻¹, 1843 cm⁻¹ et 2008 cm⁻¹ ³⁸. Une bande attribuée aux groupements hydroxyles à 3730 cm⁻¹ est également identifiée. Les espèces formiates sont des intermédiaires réactionnels qui peuvent réagir avec des espèces H pour former du méthane ³⁹, alors que le CO est également considéré comme un intermédiaire dans le méthanation du CO₂ ⁴⁰. Les bandes de méthyle (C-H) indiquent la formation de méthane et apparaissent vers 3012 cm⁻¹ et 1302 cm⁻¹. Par conséquent, le mécanisme de réaction de la méthanation du CO₂ déduit de la DRIFTS (Figure IV-2b) est la voie formiate.

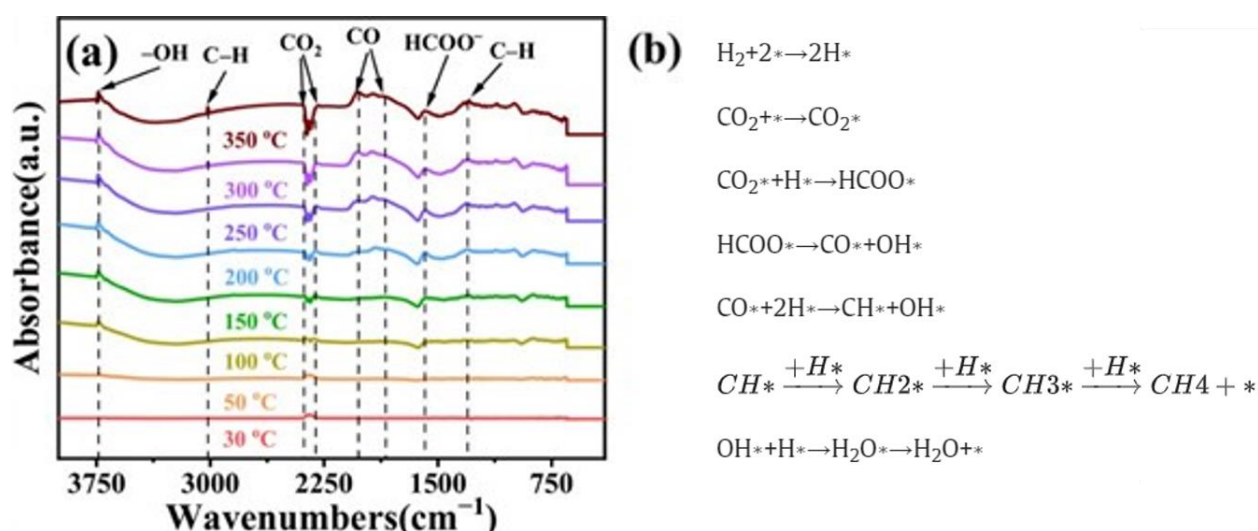


Figure IV-2 : Analyses DRIFTS in situ d'un catalyseur Ni/Phyllosilicate réduit à 550 °C pour la réaction de méthanation du CO₂ (a) et mécanisme réactionnel (b) ²⁷

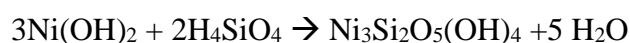
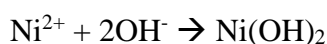
IV-1-5 Conclusion

Les matériaux Ni/SiO₂ sont des catalyseurs intéressants pour la réaction de méthanation. La synthèse de phyllosilicate de nickel et leur activation sous flux réducteur est une voie prometteuse afin de contrôler les tailles de particules de nickel et de créer une forte interaction métal/support. De plus, la synthèse de phyllosilicates permet l'obtention de matériaux avec une teneur en nickel (jusqu'à 30 %). Ces paramètres sont importants pour obtenir des performances catalytiques intéressantes pour la réaction de méthanation et d'éviter le frittage des particules.

IV-2 Préparation des catalyseurs

Une série de matériaux x%pds Ni/Phyllosilicate (avec x = 0,5 %, 5 %, 20 % et 30 %) est synthétisée suivant la méthode proposée par B. Delmon *et al.* en 1979 ⁴¹. La quantité souhaitée de SBA-15 préalablement synthétisée est placée dans un tricol puis 70 ml d'eau déminéralisée

y sont introduits. Le pH de la solution est ajusté à pH=2 avec de l'acide nitrique afin de contrôler au mieux la destruction de la silice et pour que toutes les solutions aient le même pH de départ. Une quantité spécifique de nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, 98 %), est ajoutée goutte à goutte dans le tricol pour obtenir le % de Ni souhaité. L'urée (CH_4NO_2 , Acros Organics, 99,5 %) est ensuite ajoutée goutte à goutte dans le tricol afin de basifier légèrement la solution (pH = 3). Un réfrigérant ainsi qu'un thermomètre sont disposés dans le tricol. La solution est laissée sous agitation et chauffée à 90 °C pendant 24 h. Puis, elle est filtrée à température ambiante et le matériau est déposé dans une étuve à 40 °C pendant une nuit. La poudre récupérée est ensuite broyée puis calcinée sous air dans un four à moufle à 500 °C pendant 6 h (rampe 1,5 °C/min). Les différentes étapes de réaction sont présentées avec les équations suivantes ³⁴ :



Les masses de précurseurs métalliques (sel de nitrate), d'urée et de SBA-15 nécessaire pour synthétiser 2 g de matériau sont présentés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Bilan des x%Ni/Phyllosilicate synthétisés

Catalyseurs	m_{Ni} (g)	$m_{\text{urée}}$ (g)	$m_{\text{SBA-15}}$ (g)
0,5% Ni/Phyllo	0,0506	0,1510	1,99
5% Ni/Phyllo	0,5061	1,5105	1,90
20% Ni/Phyllo	2,0244	6,0420	1,60
30% Ni/Phyllo	3,0366	9,0630	1,40

IV-3 Etude de la teneur en nickel pour la réaction de méthanation

Cette partie présente l'influence la teneur en nickel des matériaux phyllosilicates réduits sur l'activité catalytiques pour la réaction de méthanation. Les teneurs en nickel choisies sont 0,5 %, 5 %, 20 % et 30 %.

IV-3-1 Caractérisations Physico-chimiques

IV-3-1-a ICP-OES

Après la synthèse et la calcination, les matériaux sont caractérisés par ICP-OES afin de vérifier leur teneur en nickel. Le Tableau IV-3 présente les résultats obtenus. Il existe un écart, plus prononcé pour les charges en nickel élevées, entre les valeurs théoriques et expérimentales dû

à de potentiels problèmes lors de la synthèse, pendant le chauffage à reflux ou lors de la filtration. Cependant, ils ont tout de même des charges élevées et la teneur réelle en nickel sera prise en compte lors de l'exploitation des résultats de caractérisations ou de tests catalytiques.

Tableau IV-3 : Résultats ICP-OES

Catalyseurs	%mass théo	%mass exp
0,5% Ni/Phyllo	0,50	0,48
5% Ni/Phyllo	5,00	5,56
20% Ni/Phyllo	20,00	18,30
30% Ni/Phyllo	30,00	31,00

IV-3-1-b Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des différents matériaux calcinés sont représentés sur la Figure IV-3a. Pour chaque matériau on observe les pics caractéristiques des phyllosilicates de nickel (JCDPS 49-1859)²⁹ mais également des pics de NiO (JCPDS 44-1159) pour les matériaux avec les plus grandes teneurs en Ni, soit 20%Ni/Phyllo et 30%Ni/Phyllo. Le pic de diffraction situé entre 15° et 30° correspond à la SBA-15³⁰. Lorsque la teneur en nickel augmente, la présence de phyllosilicate de nickel augmente également^{42,33}. La DRX montre bien la destruction de la structure de la SBA-15 avec la formation des phyllosilicates de nickel. En effet, lors de l'ajout de nickel, le pic caractéristique de la SBA-15 se transforme pour laisser place à celui des phyllosilicates de nickel. Pour le matériau 0,5%Ni/Phyllo, aucun pic attribué au NiO ou au phyllosilicates n'est observé ; seulement un large pic centré à 22,3° appartenant à la silice amorphe³⁰.

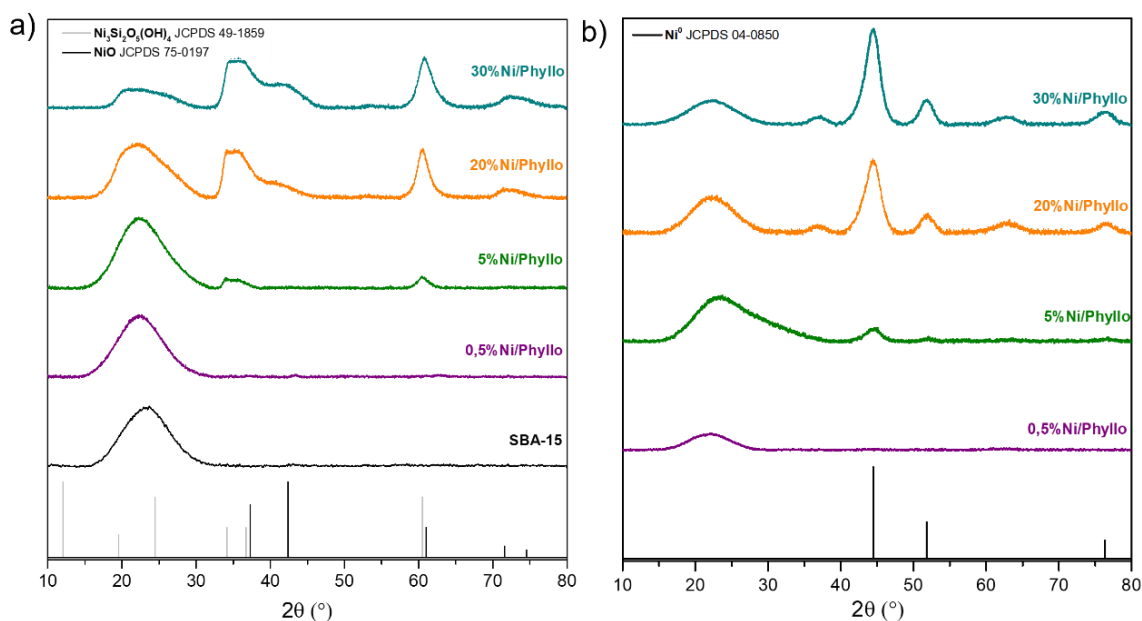


Figure IV-3 : Diffractogrammes des matériaux a) calcinés et b) réduits à 800 °C

La Figure IV-3b représente les diffractogrammes des matériaux avant test, réduits à 800°C. On observe la présence de trois pics principaux à 44,5°, 51,8° et 76,4°, liés aux plans cristallins (111), (200) et (220)³⁰, caractéristiques du Ni métallique (JCPD 04-0850)²⁷ sauf pour 0,5%Ni/Phyllo. Ceci montre que la faible teneur en Ni n'apparaît pas sur les diffractogrammes car bien dispersée. La taille moyenne des cristallites pour 20%Ni/Phyllo et 30%Ni/Phyllo est calculée grâce à la formule de Debye Scherrer et est d'environ 4 nm.

IV-3-1-c *Physisorption d'azote*

Des analyses texturales sont réalisées avec la physisorption d'azote et sont présentées sur la Figure IV-4a. Pour la SBA-15 on observe une isotherme de type IVa correspondant à des matériaux mésoporeux et une boucle d'hystérésis de type H1 correspondant à des pores tubulaires ouverts aux deux extrémités avec une distribution de taille étroite. La SBA-15 a une porosité ordonnée. L'ajout de nickel sur la SBA-15 engendre un changement de la forme des pores. En effet, avec l'ajout de nickel, l'isotherme devient de type IV mais avec une boucle d'hystérésis H3²⁹, indiquant la présence de pores en forme de fente attribués à la formation de phyllosilicate de nickel²⁷ et à la perte d'homogénéité des pores³⁵. La quantité de phyllosilicates de nickel est étroitement liée au changement de structure des pores³⁰. En effet, plus l'ajout de nickel est important, plus la structure de la SBA-15 se détruit afin de laisser place aux phyllosilicates de nickel².

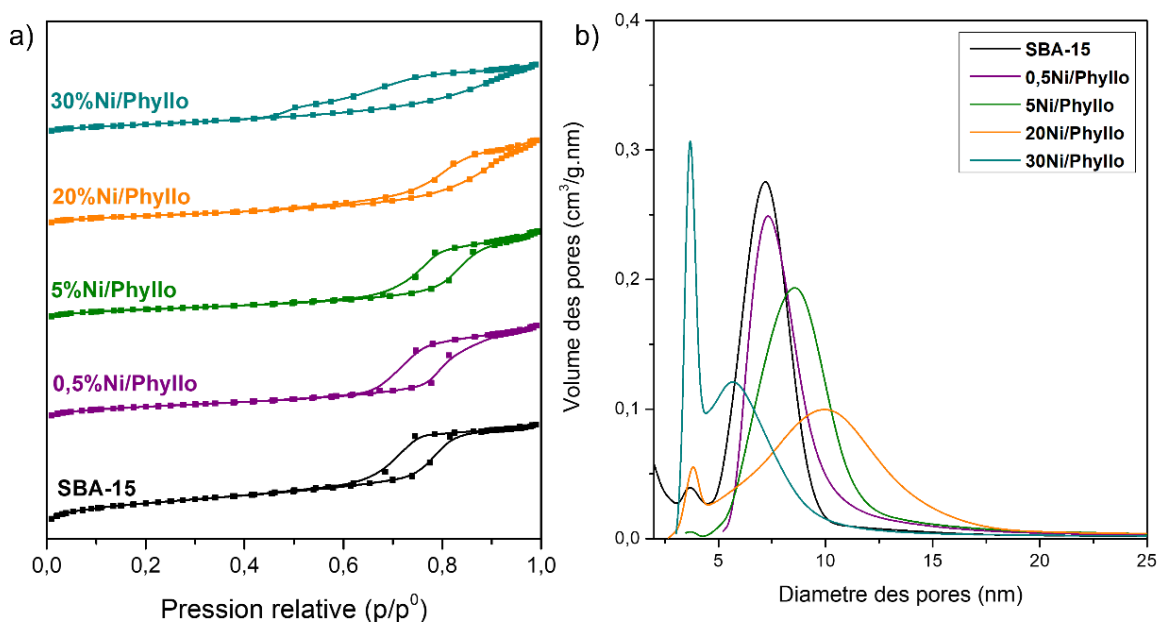


Figure IV-4 : Isothermes d'adsorption obtenues lors de la physisorption d'azote des %Ni/Phyllo (a) et moyenne des tailles des pores (b)

La Figure IV-4b représente la distribution des tailles de pores des phyllosilicates de nickel et de la SBA-15 seule. La SBA-15 a une distribution très étroite des tailles de pore avec une

moyenne de 6 nm (Tableau IV-4). Le matériau 0,5%Ni/Phyllo possède également une distribution de tailles de pores étroite mais légèrement décalée vers des tailles plus grandes. Il a une taille moyenne de pores de 8 nm et un volume un peu plus faible, ce qui indique bien la présence de nickel dans la structure. Pour le matériau 5%Ni/Phyllo, le constat est le même avec une moyenne de taille de pore de 9 nm et un volume encore plus faible. La matériau 20%Ni/Phyllo possède la distribution de taille des pores la plus large avec une moyenne de 9 nm et un volume encore plus diminué. Pour le matériau 30%Ni/Phyllo, la distribution de la taille des pores est décalée vers des tailles plus petites avec un pic fin vers 3 nm et un pic plus large à 6 nm. Lorsque la teneur en nickel augmente dans les phyllosilicates, la répartition des diamètres des pores voit apparaître un pic vers des diamètres inférieurs en plus des diamètres plus larges. Ces diamètres plus petits sont attribués à des pores en forme de fente caractéristiques des phyllosilicates^{30,34}.

Tableau IV-4 : Résultats de la N₂-physiorption pour les x%Ni/phyllo

	S _{BET} (m ² /g)	V _{pores} (cm ³ /g)	Tailles pores moy. (nm)
SBA-15	781	1,04	6
0,5% Ni/Phyllosilicate	419	1,01	8
5% Ni/Phyllosilicate	355	0,92	9
20% Ni/Phyllosilicate	352	0,88	9
30% Ni/Phyllosilicate	380	0,75	6

Dans le Tableau IV-4, on observe que plus la teneur en nickel augmente, plus la S_{BET} diminue, sauf pour 30%Ni/Phyllo ce qui est dû à la présence de NiO⁴³. On observe également que lorsque la teneur en nickel augmente, le volume des pores diminue et la taille des pores augmente, ce qui s'explique par l'effondrement des petits pores lors de la synthèse³³.

IV-3-1-d Réduction en température programmée (RTP)

La Figure IV-5 représente la réduction en température programmée des différents matériaux calcinés. La silice n'est pas réductible dans cette gamme de température⁴⁴. On observe que plus le matériau est chargé en Ni plus le pic de réduction du nickel est intense. Ce pic correspond à la réduction du Ni²⁺ en Ni métallique⁴². Le nickel commence à se réduire à partir de 400 °C et est totalement réduit à 800 °C^{27,35}. L'absence de réduction en dessous de 400 °C révèle l'absence de phases Ni(OH)₂ ou NiO dans les échantillons bien cristallisés³¹. Par conséquent, la réduction de ces matériaux à différentes températures peut conduire à différents degrés de réduction et donc des performances catalytiques différentes. Les pics de réduction pour les différents matériaux sont entre 570 °C et 620 °C³⁵. Lorsque les pics se décalent vers des

températures élevées, cela signifie que le nickel est en forte interaction avec le support^{42,35}. Cependant, aucun pic n'est présent sur le 0,5%Ni/Phyllo car la quantité de nickel est trop faible. En effet, plus la teneur en nickel est faible plus la consommation en H₂ est faible lors de la mesure TPR^{2,31}.

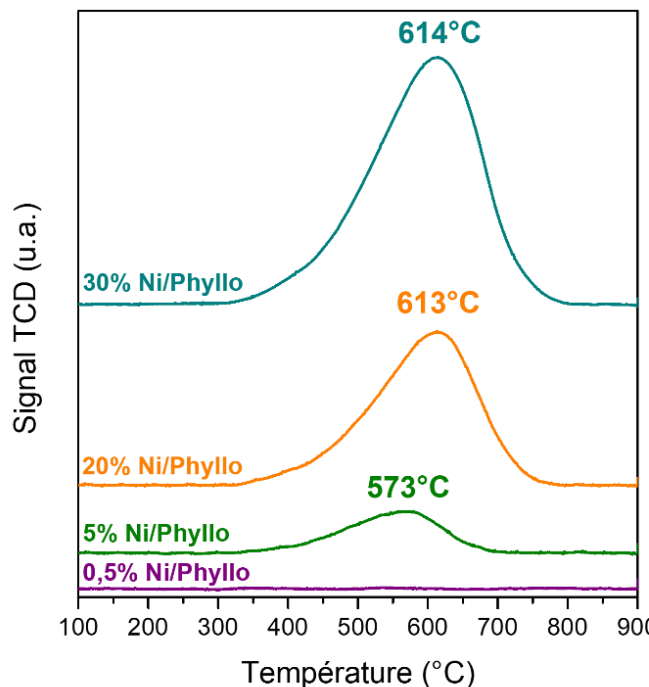


Figure IV-5 : Réduction en température programmée des %Ni/Phyllo

Le Tableau IV-5 présente la consommation d'H₂ théorique et expérimentale ce qui permet de calculer le taux de nickel réduit dans chaque matériau, en utilisant les quantités réelles de nickel déterminé en ICP. Pour 30%Ni/Phyllo, 86 % du nickel est réduit, pour 20%Ni/Phyllo 87 % du nickel est réduit et pour 5%Ni/Phyllo seulement 66 % du nickel est réduit. Tout le nickel réductible est réduit et une partie doit encore être présente dans les filaments.

Tableau IV-5 : Résultats de la réduction en température programmée des x%Ni/phylo

Catalyseurs	H ₂ théorique (mmol/g)	H ₂ expérimentale (mmol/g)	% de Ni réduit
30%Ni/Phyllo	5,282	4,567	86
20%Ni/Phyllo	3,118	2,737	87
5%Ni/Phyllo	0,947	0,626	66
0,5%Ni/Phyllo	0,081	/	/

IV-3-2 Evaluation catalytique pour la réaction de méthanation

La série a été réduite à 800 °C avant d'être évaluée pour la réaction de méthanation. La Figure IV-6 représente le rendement en CH₄ et le rendement en CO en fonction de la température (VVH ≈ 10000 h⁻¹).

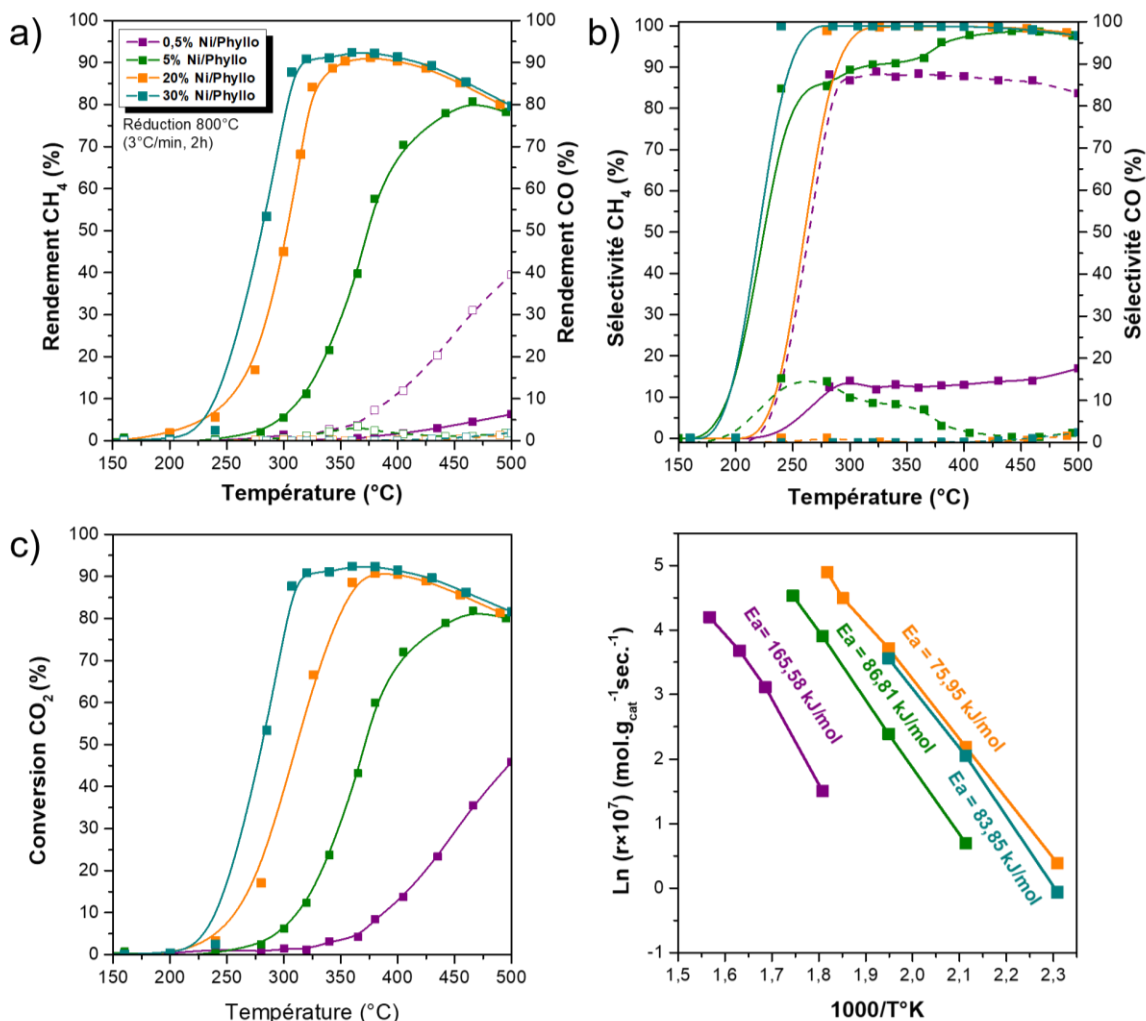


Figure IV-6 : Rendement en CH₄ et CO (a) sélectivité CH₄ et CO (b) conversion du CO₂ (c) et énergie d'activation (d) en fonction de la température pour la réaction de méthanation

L'activité catalytique de 30%Ni/Phyllo est meilleure que celle des autres matériaux et atteint 92 % de rendement en CH₄ à 360 °C. L'activité catalytique de 20%Ni/Phyllo est similaire et atteint 91 % mais à 375 °C. L'activité catalytique de 5%Ni/Phyllo atteint 80 % à 465 °C et celle de 0,5%Ni/Phyllo atteint 7 % à 500 °C. La production de CH₄ commence aux alentours de 200 °C pour 30%Ni/Phyllo et 20%Ni/Phyllo, vers 250 °C pour 5%Ni/Phyllo et à 350 °C pour le 0,5%Ni/Phyllo. Concernant le rendement en CO il atteint 40 % pour 0,5%Ni/Phyllo mais ne dépasse pas les 2 % pour les autres matériaux. Les résultats du 0,5%Ni/Phyllo sont en accord avec la littérature^{30,45}. C'est-à-dire que lorsque la teneur en nickel est faible, la formation de CO est favorisée. Ils ont également mis en avant que lorsque la teneur en nickel augmentait, les performances catalytiques augmentent également et que la formation de méthane était favorisée.

Les études cinétiques des catalyseurs, sont réalisées selon l'équation d'Arrhenius. Comme on le voit sur la Figure IV-6d, 20%Ni/Phyllo (E_a = 75,95 kJ.mol⁻¹) montre une énergie d'activation

apparente inférieure à celle de 30%Ni/Phyllo ($E_a = 83,85 \text{ kJ.mol}^{-1}$), 5%Ni/Phyllo ($E_a = 86,81 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et 0,5%Ni/Phyllo ($E_a = 165,68 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Cela a prouvé que le catalyseur 20%Ni/Phyllo possède une faible barrière d'énergie et, par conséquent, exerçait une bonne activité à basse température. Le catalyseur 20%Ni/Phyllo offre donc des performances catalytiques intéressantes

Tableau IV-6 : Rendement maximum des matériaux et températures associées

Catalyseurs	Rdt en CH ₄ max (%)	T °C
0,5%Ni/Phyllo	7	500
5%Ni/Phyllo	80	465
20%Ni/Phyllo	91	375
30%Ni/Phyllo	92	360

IV-3-3 Caractérisations après test

Des caractérisations après tests sont réalisées sur les différents matériaux. La Figure IV-7 présente les diffractogrammes des solides après test catalytique. On observe trois pics principaux à $44,5^\circ$, $51,8^\circ$ et $76,4^\circ$, caractéristiques du Ni métallique (JCPD 04-0850)²⁷. C'est le cas pour tous les matériaux sauf pour 0,5%Ni/Phyllo ce qui montre que le Ni est bien dispersé. La taille moyenne des cristallites pour 5%Ni/Phyllo, 20%Ni/Phyllo et 30%Ni/Phyllo a pu être calculée grâce à la formule de Debye Scherrer et est d'environ 4 nm (Tableau IV-7).

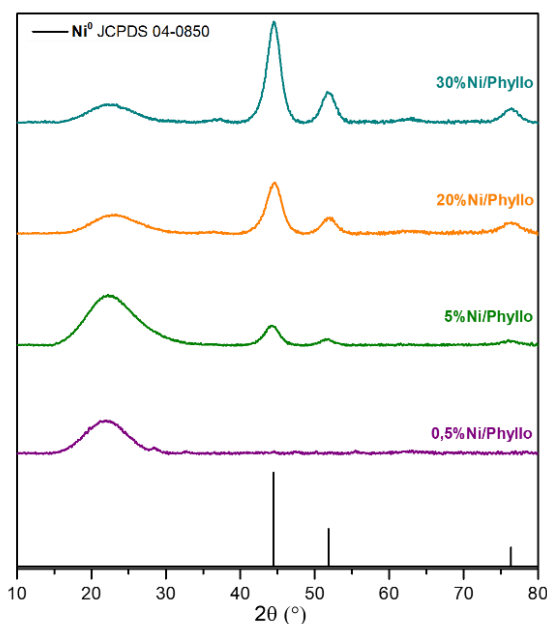


Figure IV-7 : Diffractogrammes des matériaux x%Ni/Phyllo après test

Les résultats sont les mêmes après réduction pour les cristallites de Ni⁰. A l'issue des tests catalytiques, les résultats sont également les mêmes mais il est possible de déterminer une taille

de cristallites pour 5%Ni/Phyllo égale à 4 nm. Aucun frittage des particules métalliques n'est observé après les tests catalytiques.

Tableau IV-7 : Tableau regroupant les tailles de cristallites avant et après test

	Tailles des cristallites NiO (nm)	Tailles des cristallites Ni ⁰ (nm) après réduction	Tailles des cristallites Ni ⁰ (nm) après test
0,5%	/	/	/
5%	/	/	4
20%	4	4	4
30%	4	4	4

Les analyses texturales après test sont présentées sur la Figure IV-8 et le Tableau IV-8. Les isothermes sont les mêmes qu'avant tests. En effet, elles sont de type IV avec des boucles d'hystérésis de type H1 pour les matériaux contenant le moins de nickel et tendent vers un type H3, significatif des phyllosilicates de nickel²⁷, pour le matériau 30%Ni/phyllo. La Figure IV-8b présente la distribution des tailles des pores. Les matériaux après test ont des distributions similaires à celles obtenues avant les tests catalytiques sauf pour 30%Ni/Phyllo où la distribution semble s'être décalé vers des tailles supérieures.

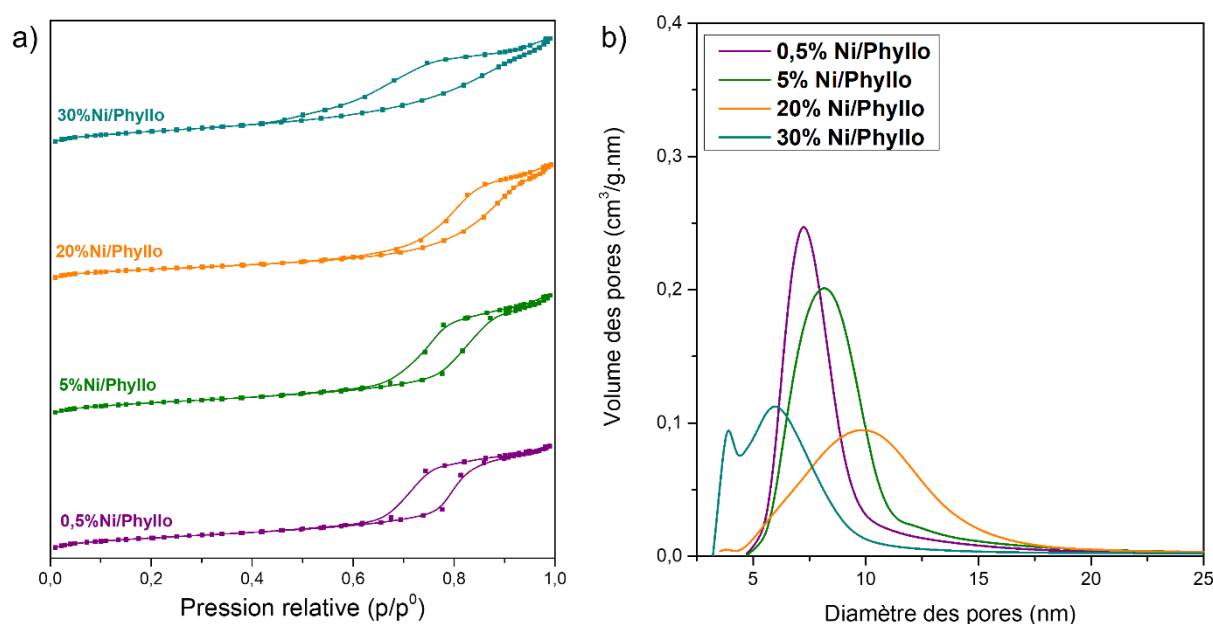


Figure IV-8 : Isothermes d'adsorption obtenues lors de la physisorption d'azote des x%Ni/Phyllo (a) et moyenne des tailles des pores (b) après test

De plus, lorsque la teneur en nickel est de 0,5 % la S_{BET} diminue de $419 \text{ m}^2/\text{g}$ à $367 \text{ m}^2/\text{g}$ et le volume des pores de $1,01 \text{ cm}^3/\text{g}$ à $0,92 \text{ cm}^3/\text{g}$, alors que la taille moyenne des pores n'est pas modifiée. Pour le matériau avec 5 % de nickel, la S_{BET} diminue de $355 \text{ m}^2/\text{g}$ à $336 \text{ m}^2/\text{g}$, le volume et la taille moyenne des pores ne change pas. Pour le matériau avec 20 % de nickel, la S_{BET} diminue de $352 \text{ m}^2/\text{g}$ à $271 \text{ m}^2/\text{g}$, le volume des pores de $0,88 \text{ cm}^3/\text{g}$ à $0,76 \text{ cm}^3/\text{g}$, et la

taille moyenne des pores augment légèrement de 9 nm à 10 nm. Pour le matériau avec 30 % de nickel, la S_{BET} diminue de 380 m²/g à 256 m²/g, le volume des pores de 0,75 cm³/g à 0,60 cm³/g, et la taille moyenne des pores augment légèrement de 6 nm à 7 nm. La diminution de la S_{BET} est en corrélation avec la diminution du volume des pores ².

Tableau IV-8 : Résultats des caractérisations après test de x% Ni/phyllo avant et après test

	S_{BET} (m ² /g)	V_{pores} (cm ³ /g)	Tailles pores moy. (nm)
0,5% Ni/Phyllosilicate	419	1,01	8
0,5% Ni/Phyllosilicate AT	367	0,92	8
5% Ni/Phyllosilicate	355	0,92	9
5% Ni/Phyllosilicate AT	336	0,93	9
20% Ni/Phyllosilicate	352	0,88	9
20% Ni/Phyllosilicate AT	271	0,76	10
30% Ni/Phyllosilicate	380	0,75	6
30% Ni/Phyllosilicate AT	256	0,60	7

IV-3-4 Conclusion

Pour conclure cette partie, on peut mettre en évidence que plus la teneur en nickel augmente, plus la phase phyllosilicate de nickel est présente. Cependant, pour 30%Ni/Phyllo et 20%Ni/Phyllo, il y a également la présence de NiO. Les surfaces spécifiques sont grandes et supérieures à 350 m²/g et la taille des pores augmente avec l'ajout de nickel et la formation de phyllosilicate. La RTP a mis en évidence que le nickel était totalement réduit à 800 °C, c'est donc pour cela que les matériaux ont tous été réduits à 800 °C avant d'être évalués pour la réaction de méthanation. Le meilleur catalyseur est 30%Ni/Phyllo avec un rendement en CH₄ de 92 % à 360 °C. Cependant 20%Ni/Phyllo a une activité catalytique similaire mais avec moins de nickel et une énergie d'activation plus faible, ce qui le rend intéressant. C'est pour ces raisons que nous allons continuer notre étude avec 20%Ni/Phyllo. De plus, les caractérisations après test de ces matériaux n'ont pas montré de frittages des particules métalliques avec la DRX.

IV-4 Etude de la température de réduction des matériaux 20%Ni/Phyllo

Cette partie présente l'influence de la température de réduction sur l'activité catalytique. La réduction permet d'obtenir du nickel métallique qui est la phase active pour la réaction de méthanation, avoir la bonne température de réduction permet donc d'optimiser les

performances catalytiques. Le matériau choisi est donc le 20%Ni/Phyllo, il sera réduit à 500 °C, 600 °C, 700 °C et 800 °C pendant 2 h avec un flux d'hydrogène pur de 50 ml/min.

IV-4-1 Caractérisations physico-chimiques

IV-4-1-a Diffraction des rayons X

Différentes caractérisations sont réalisées après réduction du matériau. Les diffractogrammes du matériau 20%Ni/Phyllo réduits aux différentes températures sont représentés sur la Figure IV-9. Lorsque la température de réduction augmente, l'intensité des pics correspondant au Ni métallique augmente²⁷. Cependant, il n'y a pas d'augmentation significative de la taille des particules. De plus, la présence de nickel métallique (JCPDS 70-1849) augmente également. L'augmentation de la température de réduction entraîne la disparition de la phase phyllosilicate. En effet, le phyllosilicate se détruit avec l'augmentation de la température et laisse place aux particules de nickel métallique²⁷. Les tailles des cristallites sont calculées grâce à l'équation de Debye Scherrer et sont comprises entre 3 et 4 nm. Ces résultats sont en accord avec la TPR effectuée dans la partie précédente qui a mis en évidence que le nickel commençait à se réduire à 400 °C et était totalement réduit à 800 °C.

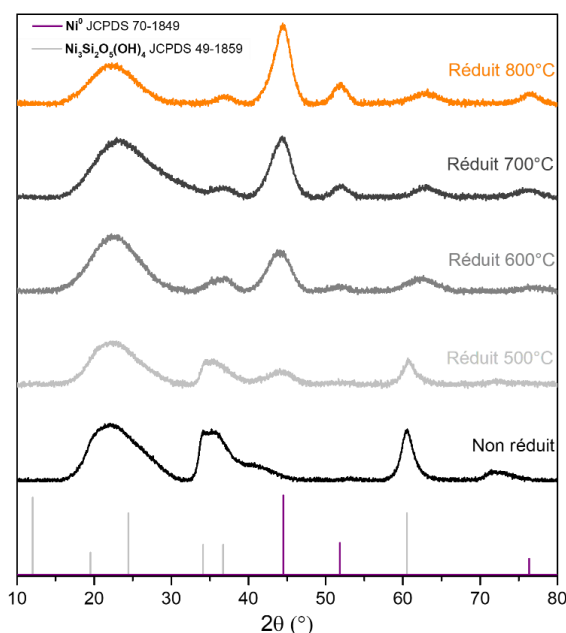


Figure IV-9 : Diffractogrammes des 20%Ni/Phyllo réduits à différentes températures

IV-4-1-b N₂-Physisorption

Des analyses texturales sont réalisées avec la physiorption d'azote. Tous les matériaux ont les mêmes isothermes et les mêmes propriétés texturales quelle que soit la température de réduction (Figure IV-10 et Tableau IV-9). C'est-à-dire, une isotherme de type IV avec une boucle

d'hystéresis H3, indiquant la présence de pores en forme de fente attribués à la formation de phyllosilicates de Ni ²⁷.

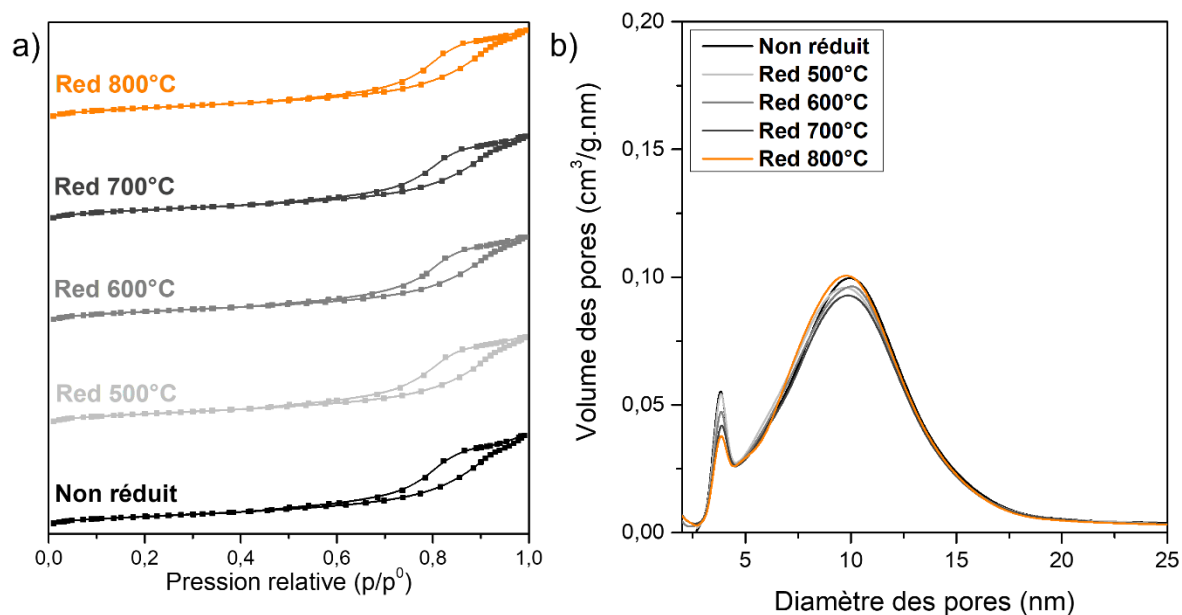


Figure IV-10: Isothermes d'adsorption obtenues lors de la physisorption d'azote des 20%Ni/Phyllo (a) et moyenne des tailles des pores (b)

La distribution des tailles de pores est également la même entre les matériaux réduits et les non réduits. La réduction provoque l'effondrement de la structure phyllosilicate ^{27,30}. Cependant, cet effondrement ne provoque pas forcément de gros changement de S_{BET} ^{42,23}.

Tableau IV-9 : Résultats des caractérisations après réduction de 20% Ni/phyllo

	S_{BET} (m^2/g)	V_{pores} (cm^3/g)	Taille pores moy. (nm)
20%Ni/Phyllo calciné	352	0,88	9
Red 500 °C	362	0,86	9,1
Red 600 °C	363	0,84	9,2
Red 700 °C	355	0,82	9,2
Red 800 °C	351	0,87	9,3

IV-4-1-c Microscopie électronique à transmission

La Figure IV-12 présente les clichés de microscopie réalisés pour les matériaux 20%Ni/Phyllo non réduits et réduits à 500 °C, 600 °C et 800 °C. On observe la présence de filaments pour le matériau non réduit (Figure IV-11). L'augmentation de la température de réduction entraîne la disparition des filaments et laisse place aux particules de nickel métalliques ²⁷. Ces particules sont bien visibles lorsque le matériau est réduit à 800 °C. En effet, on observe la destruction des filaments avec l'augmentation de la température de réduction ^{30,27}.

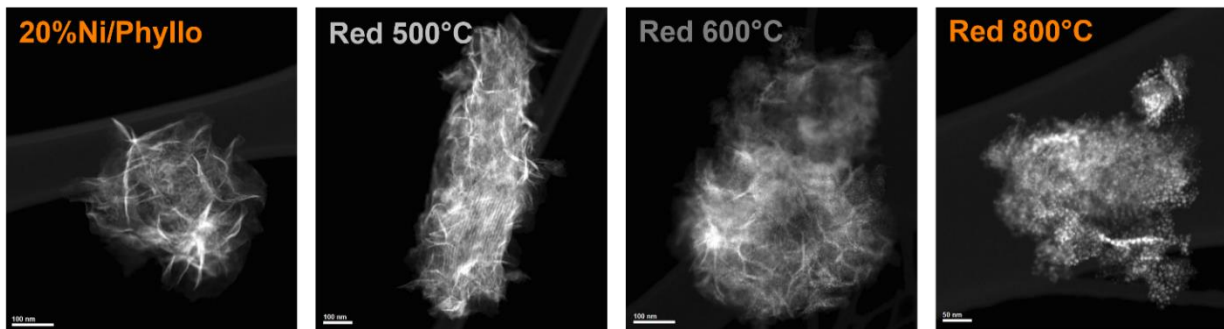


Figure IV-12 : Clichés de microscopies des matériaux 20%Ni/Phyllo non réduit et réduit

La taille des particules (Figure IV-11) est déterminée grâce à ces clichés. Lorsque la température de réduction est de 500 °C, la taille des particules est d'environ 3,4 nm, lorsqu'elle est de 600 °C la taille des particules est d'environ 3,5 nm et lorsque la T°C est de 800 °C la taille moyenne des particules est d'environ 4,2 nm. Les tailles de particules sont assez petites et contrôlées (de l'ordre de 4 nm). En effet, la température de réduction n'a pas d'impact sur la taille ^{2,42}. Ce contrôle de la taille des particules lors de la réduction peut être dû à la forte interaction entre le métal et le support ^{2,42}. L'accessibilité métallique est calculée grâce à la taille des particules déterminée à partir de la microscopie et elle est de 38 % pour le solide réduit à 500 °C, 37 % pour le réduit à 600 °C et 32 % pour celui réduit à 800 °C.

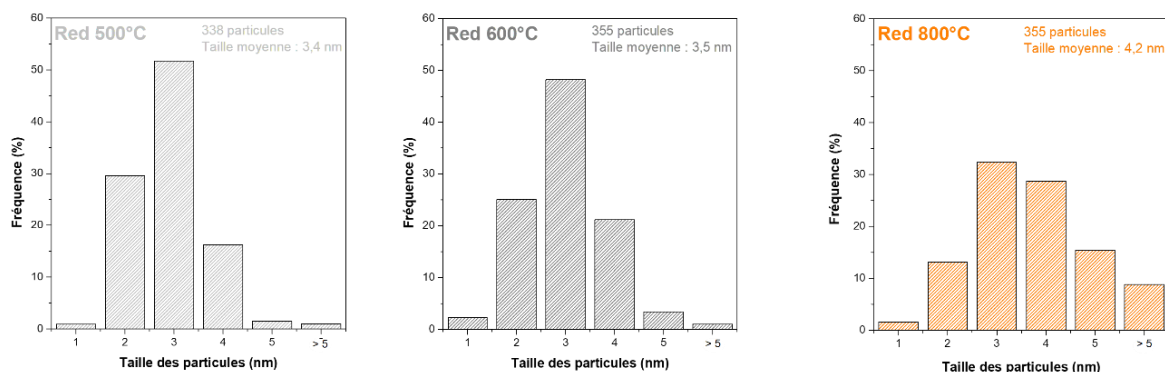


Figure IV-11 : Histogrammes représentant la répartition des tailles de particules de Ni pour les matériaux réduits à 500 °C, 600 °C et 800 °C

La taille des particules ne change pas lorsque la T°C de réduction augmente. Ces résultats confirment ceux obtenus avec la DRX. Cependant, Lui et al. ²⁷, qui ont étudié l'influence de la température de réduction sur les Ni/Phyllosilicates, ont observé une augmentation de taille de particules avec l'augmentation de la température de réduction.

IV-4-1-d Spectroscopie des photoélectrons induits par rayon X

La spéciation du nickel 2p_{3/2} sur la surface du catalyseur avant et après activation à 500 °C, 600 °C et 800 °C sous flux H₂ pur est déterminée par analyse XPS (Figure IV-13). Tous les spectres sont positionnés à l'aide du signal Si 2p situé à 103,5 eV. Les larges spectres confirment la présence d'éléments Ni, O et Si dans les catalyseurs ^{27,29}.

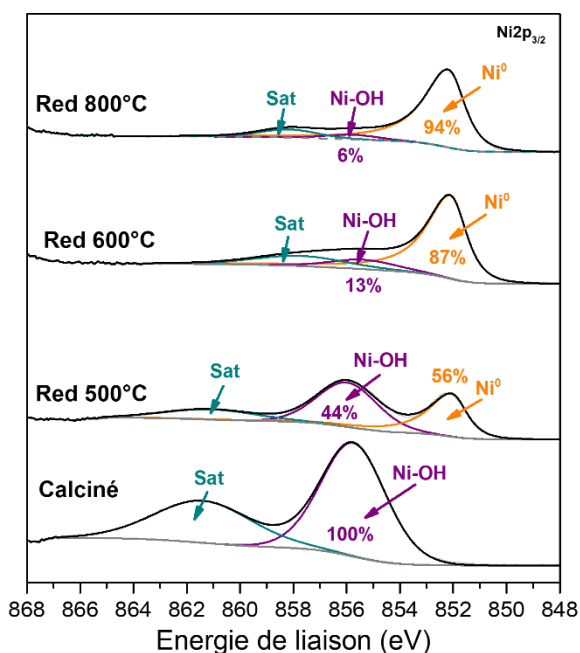


Figure IV-13 : Spectres XPS de 20%Ni/Phyllo calciné et réduit à 500 °C, 600 °C et 800 °C

Pour le matériau calciné, deux signaux sont observés (Figure IV-13). Le premier à 855,9 eV correspond à Ni-OH^{46,47}, ou silicates de nickel²⁶, en forte interaction avec la silice (Ni-SiO₂) et le second est un pic satellite. Lorsque le matériau est réduit à 500 °C, il y a une diminution du signal Ni-SiO₂ et l'apparition d'un signal à 852,1 eV (Tableau IV-10) qui correspond au Ni(0). En effet, avec une température de réduction de 500 °C, il y a 56 % de Ni(0) et 44 % de Ni en forte interaction avec la silice. Lorsque le matériau est réduit à 600 °C, il y a une diminution encore plus intense du signal Ni-SiO₂ et une augmentation du signal correspondant à Ni(0) à 852,0 eV. En effet, il y a 87 % de Ni(0) et 13 % de Ni en forte interaction avec la silice. Lorsque le matériau est réduit à 800 °C, le signal du Ni en forte interaction avec la silice diminue alors que le signal à 852,2 eV correspondant au Ni(0) augmente.

Tableau IV-10 : Énergies de liaison et composition atomique de surface de 20%Ni/Phyllo en fonction de la température de réduction

	Énergie de liaison (eV)		Composition atomique (%)	
	Ni(0)	Ni-SiO ₂	Ni(0)	Ni-SiO ₂
Calciné	/	855,9	/	100
Red 500°C	852,1	855,8	56	44
Red 600°C	852,0	855,8	87	13
Red 800°C	852,2	855,8	94	6

Le composition chimique est de 94 % de Ni(0) et 6 % de Ni en forte interaction avec la silice. Lors de la réduction, les espèces de Ni en forte interaction avec la silice se transforment en Ni(0). Les résultats SPX permettent de mettre en évidence que le pourcentage de nickel métallique en surface, soit la phase active, augmente avec la température de réduction²⁷.

Cependant, des signaux caractéristiques de Ni-SiO₂ sont toujours observés pour les catalyseurs réduits, ce qui indique que les espèces de nickel oxydées à la surface des catalyseurs ne subissent pas un processus complet de réduction jusqu'à l'état métallique ⁴².

IV-4-2 Evaluations catalytiques pour la réaction de méthanation

Les matériaux 20%Ni/Phyllo réduits à différentes températures sont évalués pour la réaction de méthanation. La Figure IV-14a représente le rendement en CH₄ et le rendement en CO en fonction de la température

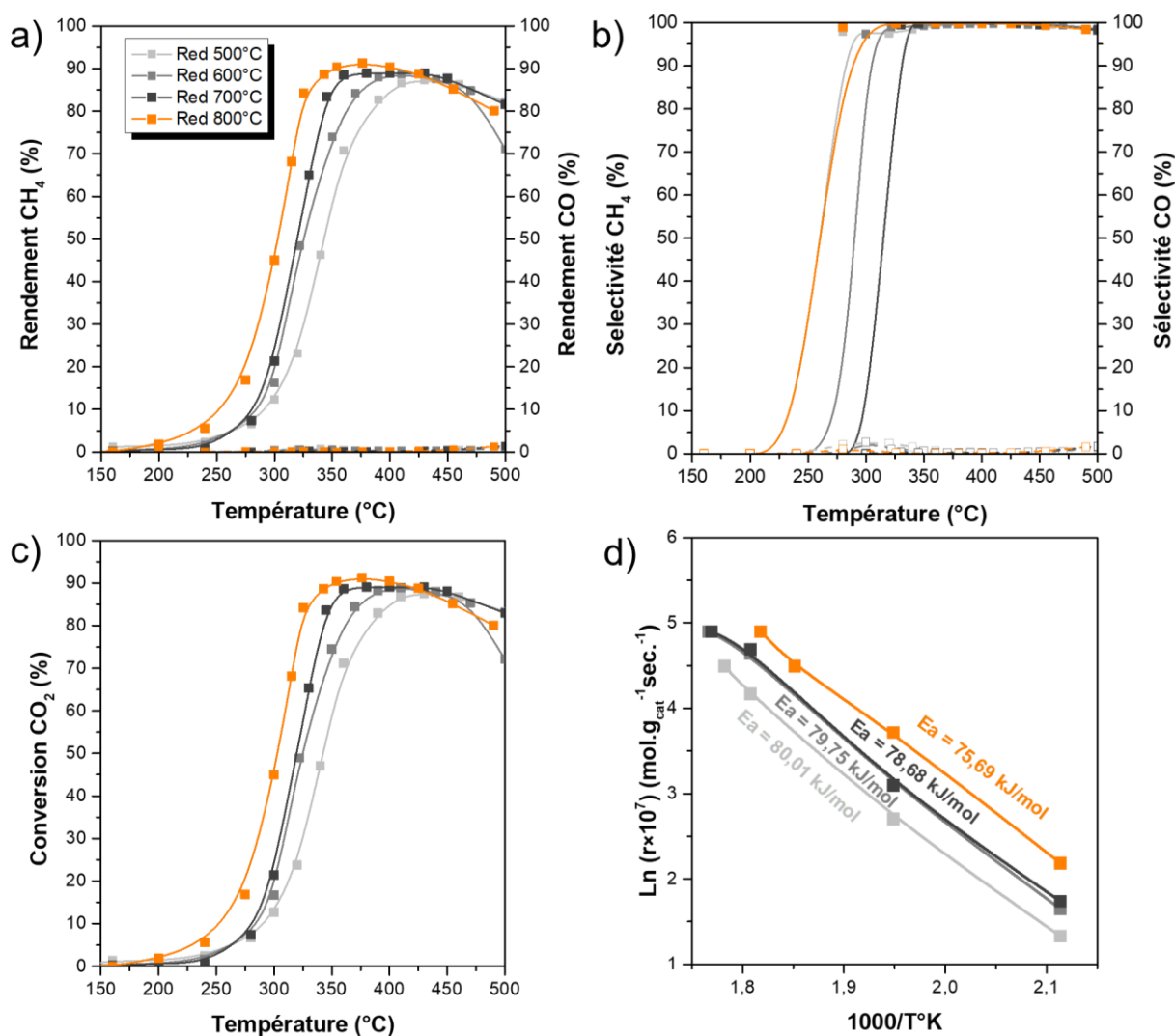


Figure IV-14 : Rendement en CH₄ et CO (a) Sélectivité CH₄ et CO (b) Conversion du CO₂ (c) et énergie d'activation (d) en fonction de la température pour la réaction de méthanation

On observe que l'activité catalytique de 20%Ni/Phyllo réduit à 800 °C est meilleure que pour les autres matériaux et atteint 91 % de rendement (rdt) en CH₄ à 375 °C et celle de 20%Ni/Phyllo réduit à 700 °C atteint 89 % à 380 °C. L'activité catalytique de 20%Ni/Phyllo

réduit à 600 °C atteint 88 % à 410 °C et celle de 20%Ni/Phyllo réduit à 500 °C atteint 87 % à 430 °C. Notons que la production de CH₄ commence aux alentours de 200 °C pour tous les matériaux. Concernant le rendement en CO, il est toujours inférieur à 2 % quelle que soit la température de réduction. Les performances catalytiques du matériau 20%Ni/Phyllo réduits à différentes températures sont très similaires à partir de 400 °C³⁵. La Figure IV-14b présente la sélectivité en CO et en CH₄, cette dernière est très proche de 100 % pour tous les matériaux lorsque la conversion augmente. La conversion est présentée sur la Figure IV-14c et est similaire au rendement en CH₄. Les résultats catalytiques montrent que plus la température de réduction augmente, plus les performances catalytiques augmentent également. Ceci est en accord avec les résultats décrits dans la littérature³⁵. Cependant, la taille des particules et donc l'accessibilité métallique sont les mêmes quelle que soit la température de réduction, ainsi que pour les propriétés texturales. Les résultats catalytiques pourraient donc s'expliquer par la présence des particules de nickel à la surface de la silice lorsque la température de réduction est élevée³⁵. En effet, la microscopie électronique en transmission met en évidence que lorsque la température de réduction augmente, les filaments se détruisent, ce qui laisse les particules de nickel se déplacer à l'extérieur du support. Ils sont donc plus accessibles aux différents gaz. Cela peut également s'expliquer par la présence plus importante de nickel métallique dans les matériaux réduits à plus haute température³⁰. Ce qui a été montré en SPX.

Tableau IV-11 : Rendement maximum des matériaux et températures associées

Catalyseurs	Rdt en CH ₄ max (%)	T°C
500 °C	87	430
600 °C	88	410
700 °C	89	380
800 °C	91	375

Les études cinétiques des catalyseurs sont réalisées selon l'équation d'Arrhenius. Comme on le voit sur la Figure IV-14d, le matériau 20%Ni/Phyllo réduit à 800 °C ($E_a = 75,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$) montre une énergie d'activation apparente légèrement inférieure à celle des matériaux réduits à 700 °C ($E_a = 78,68 \text{ kJ.mol}^{-1}$), à 600 °C ($E_a = 79,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et à 500 °C ($E_a = 80,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Cela prouve que le catalyseur 20%Ni/Phyllo réduit à 800 °C possède une barrière énergétique légèrement plus faible et, par conséquent, exerce une bonne activité à basse température.

Un test de stabilité est réalisé (Figure IV-15) sur le matériau ayant la meilleure activité catalytique, c'est à dire 20%Ni/Phyllo réduit à 800 °C et effectué à 375 °C qui correspond au

meilleur rendement en CH_4 . Le test est réalisé durant 48 h. L'activité catalytique est stable, le catalyseur ne se désactive pas et la production de CO reste inférieure à 2 %.

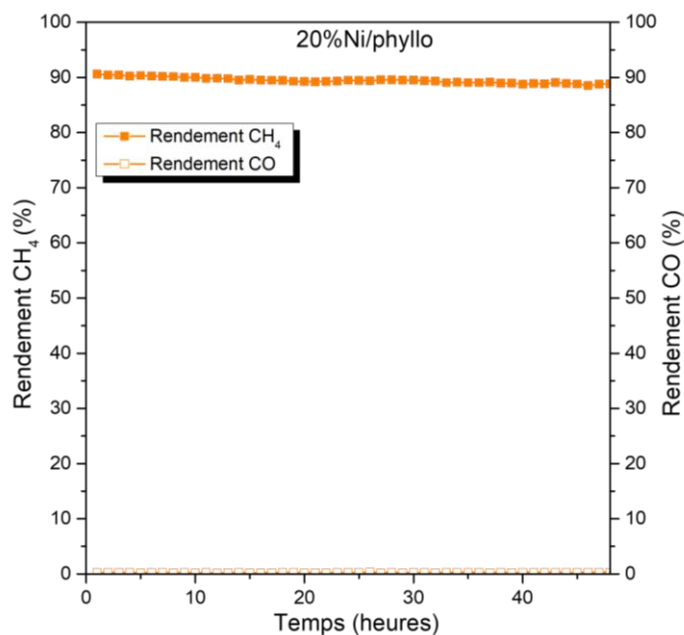


Figure IV-15 : Test de stabilité de 20%Ni/Phyllo réduit à 800 °C

IV-4-3 Caractérisations après test

Des caractérisations après tests sont réalisées (Tableau IV-12). La microscopie (Figure IV-16) permet de voir qu'il n'y a pas de changement dans la structure des phyllosilicates avant et après test et que la taille des particules n'augmente pas. Cela qui veut dire que les particules ne frittent pas et les catalyseurs sont stables thermiquement³⁵.

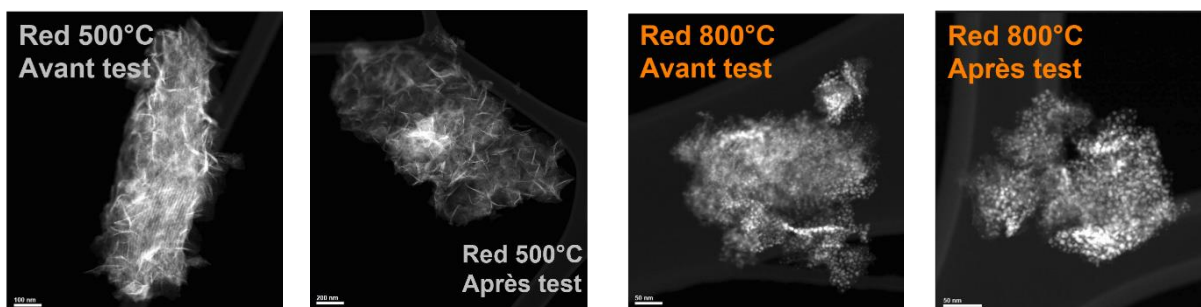


Figure IV-16 : Clichés de microscopie de 20%Ni/Phyllo réduit à 500 °C et 800 °C avant et après test catalytique

L'ATD/ATG a démontré qu'il n'y avait pas de formation de carbone sur le catalyseur après test. La Figure IV-17 représente les diffractogrammes des matériaux après test et le Tableau IV-12 met en évidence que la taille des cristallites n'évolue pas non plus.

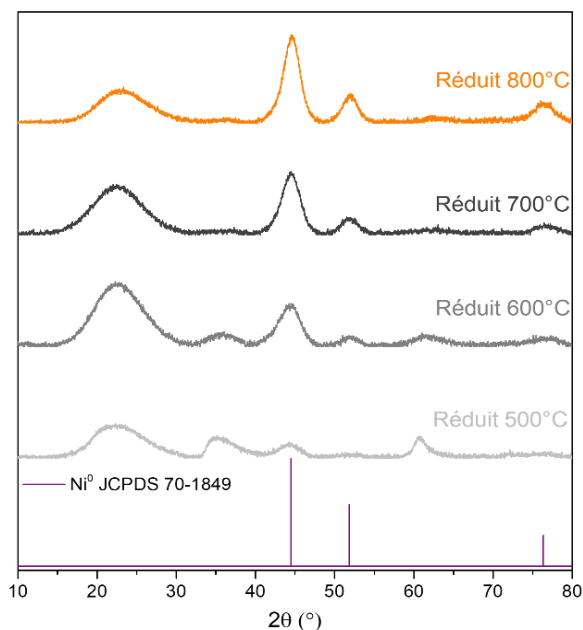


Figure IV-17 : Diffractogrammes des 20%Ni/Phyllo après test

Les analyses texturales sont réalisées avec la physisorption d’azote et présentées sur la Figure IV-18. Tous les matériaux ont les mêmes d’isotherme qu’avant les tests quelle que soit la température de réduction. C’est-à-dire, une isotherme de type IV avec une boucle d’hystérésis H3. La distribution des tailles de pores (Figure IV-18b) est également la même entre les matériaux avant et après test.

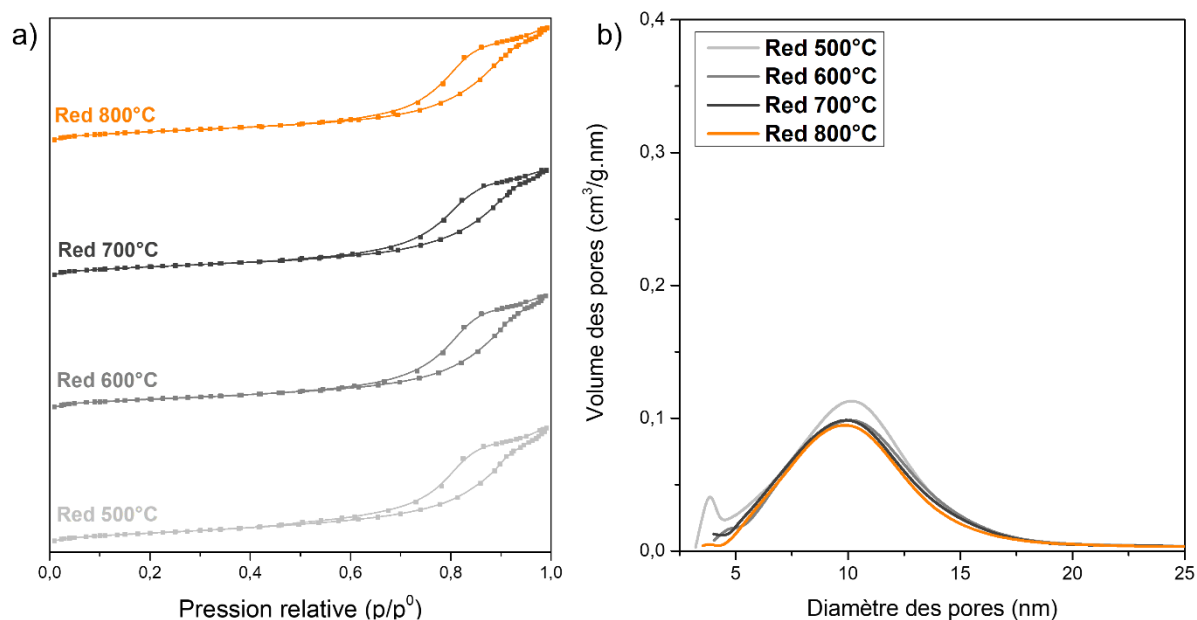


Figure IV-18 : Isothermes d’adsorption obtenues lors de la physisorption d’azote des 20%Ni/Phyllo (a) et moyenne des tailles des pores (b) après test

Le Tableau IV-12 présente les résultats de la N₂-physiorption après les tests catalytiques. Lorsque le matériau est réduit à 500 °C, la S_{BET} diminue de 362 m²/g à 324 m²/g et le volume des pores augmente de 0,86 cm³/g à 0,95 cm³/g. Pour le matériau réduit à 600 °C, la S_{BET}

diminue de 363 m²/g à 286 m²/g et le volume des pores de 0,84 cm³/g à 0,82 cm³/g. Pour le matériau réduit à 700 °C, la S_{BET} diminue de 355 m²/g à 283 m²/g et le volume des pores de 0,82 cm³/g à 0,8 cm³/g. Enfin, pour le matériau réduit à 800 °C, la S_{BET} diminue de 351 m²/g à 271 m²/g et le volume des pores de 0,86 cm³/g à 0,71 cm³/g. On constate que plus la température de réduction est élevée, plus la S_{BET} diminue après les tests catalytiques. Pour toutes les températures de réduction la taille moyenne des pores augmente de 9 nm à 10 nm.

La diminution de la S_{BET} peut s'expliquer par la présence d'hydroxyle à la surface du matériau. En effet, la surface du matériau est riche en groupement hydroxyle ce qui est une caractéristique importante des phyllosilicates. Ils facilitent l'adsorption du CO₂ et permettent ainsi de meilleures performances catalytiques ²⁷.

Tableau IV-12 : Résultats des caractérisations après tests (AT) et après test de stabilité

	Taille des cristallites (nm) (DRX)	Taille des particules (MET)	S _{BET} (m ² /g)	V _{pores} (cm ³ /g)	Taille pores moy. (nm)
Red 500 °C	<3	3	362	0,86	9
Red 500 °C AT	<3	3	324	0,95	10
Red °C 600	3	3	363	0,84	9
Red 600 °C AT	3	/	286	0,82	10
Red °C 700	3	/	355	0,82	9
Red 700 °C AT	3	/	283	0,80	10
Red 800 °C	4	4	351	0,87	9
Red 800 °C AT	4	5	271	0,76	10
Red 800 °C AT stab	<3	/	269	0,72	10

Les caractérisations après test mettent en évidence que les différents matériaux ne subissent pas de frittage et ne forment pas de dépôt de carbone à la surface. Le test de stabilité montre également qu'il n'y a pas de désactivation du catalyseur réduit à 800 °C. Les phyllosilicates de nickel sont connus pour être stables et ne pas subir de désactivation, ni frittage des particules ni dépôt de carbone. Les résultats obtenus sont donc en accord avec la littérature ^{2,29,42}.

IV-4-4 Conclusion

Ce travail a pour but d'étudier l'effet de la température de réduction sur le matériau 20%Ni/Phyllo pour la réaction de méthanation. Pour cela, le matériau est réduit à 500 °C, 600 °C, 700 °C et 800 °C. Lorsque la température de réduction augmente, la taille des particules de Ni reste stable et l'activité catalytique augmente. En effet, le catalyseur présentant les

meilleures performances catalytiques est le 20%Ni/Phyllo réduit à 800 °C avec un rendement en CH₄ de 91 % à 375 °C et un rendement en CO inférieur à 2 %. Ces résultats sont sûrement dus à la présence de Ni métallique en plus grande quantité pour les matériaux réduits à plus haute température. En effet, la microscopie a montré que les particules de Ni métalliques étaient encore confinées dans les filaments lorsque le matériau était réduit à plus basse température. Nous avons également vu que les catalyseurs ne subissaient ni frittage ni dépôt de carbone et que le rendement en CO était toujours inférieur à 1,5 %. Cela est dû à un bon contrôle de la taille des particules de Ni. Le meilleur catalyseur étant donc le 20%Ni/Phyllo réduit à 800 °C, nous avons effectué un test de stabilité à 375 °C pendant 48 h et celui-ci n'a montré aucune perte d'activité catalytique. Les caractérisations après ce test de stabilité n'ont montré ni frittage des particules ni dépôt de carbone.

IV-5 Optimisation des conditions de réduction des matériaux 20%Ni/Phyllo

Dans les parties précédentes, nous avons vu que le meilleur catalyseur est le matériau contenant 20 % de nickel réduit à une température de 800 °C. Afin d'abaisser cette température en obtenant la même activité catalytique, deux nouveaux paramètres de réduction sont étudiés dans cette partie. Le premier étant l'influence de la composition gazeuse et le second, la durée de réduction. Pour ces deux études, la température de réduction est fixée à 500 °C et le flux gazeux est de 100 ml/min.

IV-5-1 Etude de la composition gazeuse de la réduction

Cette partie porte donc sur l'influence de la composition gazeuse lors de la réduction du matériau 20%Ni/Phyllo avant la réaction de méthanation. Le mélange de gaz est composé d'hydrogène et d'un gaz neutre, l'azote, dans les proportions suivantes : 10% H_2 /90% N_2 , 50 % H_2 /50 % N_2 , 70 % H_2 /30 % N_2 , 100 % H_2 /0 % N_2 . Dans cette étude, seul le mélange gazeux change. La durée de réduction est de 6 h et la température est fixée à 500 °C.

IV-5-1-a Caractérisations

Dans un premier temps la durée de réduction est déterminée grâce à la RTP longue durée à 500 °C. Pour cela, nous avons utilisé la même méthode de prétraitement que dans les TPR précédentes (Figure IV-19b), c'est-à-dire sous argon jusqu'à 500 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. L'échantillon est ensuite refroidi à température ambiante avant d'être chauffé à 500 °C sous un flux de 5 % H_2 /Ar avec une montée en température de 5 °C/min et un palier de 6 h à 500 °C.

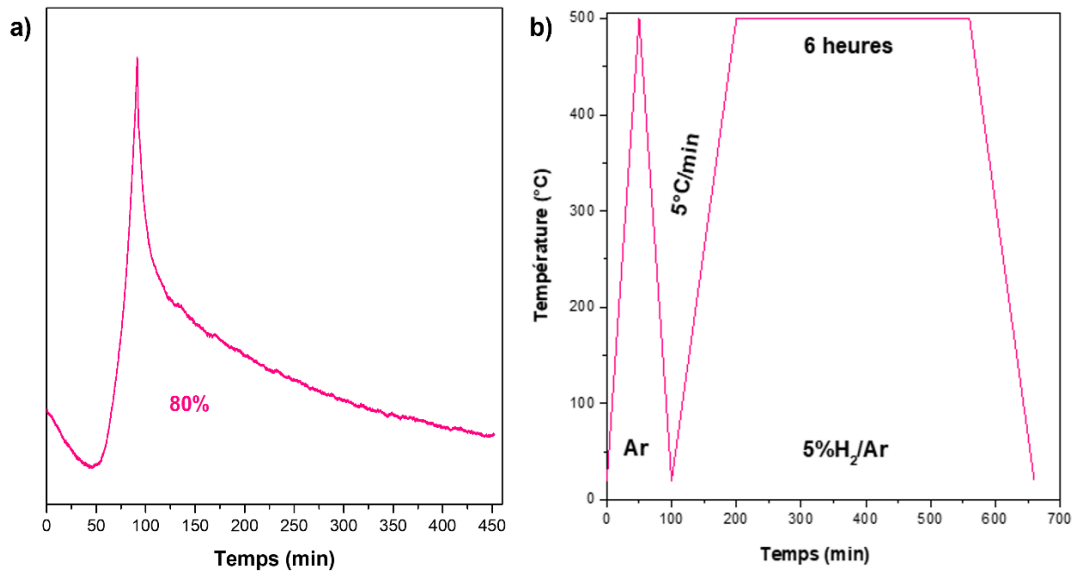


Figure IV-19 : TRP longue durée (a) conditions d'analyse (b)

La Figure IV-19a met en évidence qu'après 6 h à 500 °C, on obtient environ 80 % de nickel métallique ce qui est proche des 87 % de nickel réduit à 800 °C de la Figure IV-5. De plus, la tendance des résultats de la RTP montre que le nickel se réduit principalement au début. Il est donc possible d'imaginer que même si on réduisait le matériau pendant 8 h le taux de nickel réduit ne serait pas beaucoup plus important. Burattin et al⁴⁸. ont étudié la réduction des phyllosilicates de nickel pendant 21 h à 450 °C et ont observé qu'à partir de 5 h de réduction la quantité maximale de nickel réduit à cette température est presque atteinte. Pour ces différentes raisons, la réduction est fixée à une température de 500 °C et une durée de 6 h.

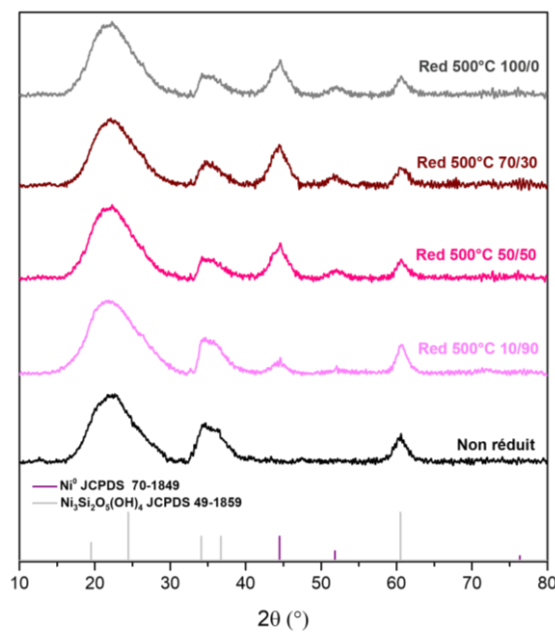


Figure IV-20 : Diffractogrammes de 20%Ni/Phyllo réduit sous différents mélanges gazeux

Les matériaux réduits sont ensuite caractérisés à l'aide de la DRX et de la N₂-physiorption. La Figure IV-20 présente les diffractogrammes des matériaux réduits à 500 °C pendant 6 h avec différentes compositions gazeuses. Les compositions des mélanges H₂/N₂ sont 10/90, 50/50, 70/30 et 100/0. On observe des pics de Ni⁰ (JCPDS 70-1849) pour tous les matériaux réduits. L'intensité de ces pics caractéristiques augmente avec l'ajout d'H₂ dans le mélange. Cela signifie que le matériau commence à se réduire dès 10 % d'H₂ dans le mélange. De plus, il y a également la présence des pics caractéristiques des Ni/phyllosilicates (JCPDS 49-1859) pour tous les matériaux réduits ce qui signifie que le matériau n'est pas complètement réduit à 500 °C même avec 100 % d'H₂ dans le mélange.

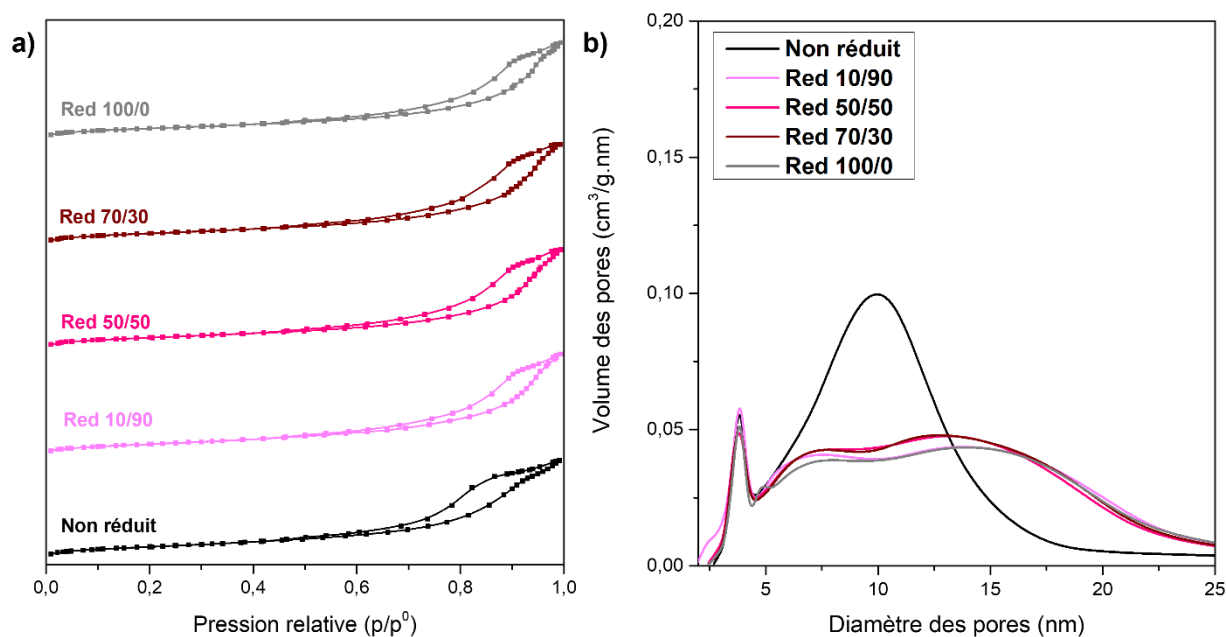


Figure IV-21 : Isothermes d'adsorption obtenues lors de la physisorption d'azote des matériaux 20%Ni/Phyllo réduits et non réduit (a) et moyenne des tailles des pores (b)

Les résultats des analyses texturales sont présentés sur la Figure IV-21 et dans le Tableau IV-13. La Figure IV-21a met en évidence que le matériau 20%Ni/phyllo réduit et non réduit présente les mêmes isothermes de type IV avec une boucle d'hystéresis H3, indiquant la présence de pores en forme de fente attribués à la présence de Ni-phyllosilicate ²⁷. La Figure IV-21b présente la distribution des tailles des pores. Le matériau réduit a une distribution similaire, quel que soit le mélange gazeux utilisé pour la réduction, c'est-à-dire, des petits pores entre 2,5 et 5 nm et une plus large distribution entre 5 et 25 nm, alors que le matériau non réduit a également des pores entre 2,5 et 5 nm mais une plus large distribution entre 5 et 15 nm. Le Tableau IV-13 met en évidence que lorsque le ratio d'hydrogène lors de la réduction augmente, la S_{BET} diminue. En effet, elle diminue de 352 m²/g pour le matériau non réduit à 322 m²/g pour le matériau réduit avec 10 % d'H₂ et jusqu'à 306 m²/g pour le matériau réduit avec 100 % d'H₂.

Le volume des pores augmente avec la réduction puis diminue progressivement avec l'ajout d' H_2 . La taille des pores augmente de 9 à 11 nm avec la réduction.

Tableau IV-13 : Résultats des caractérisations de 20% Ni/phyllo réduit avec différentes compositions gazeuses

	S_{BET} (m^2/g)	V_{pores} (cm^3/g)	Tailles pores moy. (nm)
100/0	306	0,84	11
70/30	318	0,88	11
50/50	320	0,89	11
10/90	322	0,91	11
Non réduit	352	0,88	9

La composition du mélange lors de la réduction a donc un impact sur les propriétés texturales du matériau 20%Ni/Phyllo ce qui n'était pas le cas avec la température de réduction. La DRX a montré que même avec un flux de 100 % d' H_2 dans le mélange réactionnel, le matériau possède encore des pics caractéristiques des phyllosilicates dans une grande proportion ce qui suggère la faible présence de nickel métallique au sein du matériau. Ces résultats sont en accord avec l'étude de Buratin *et al.*^{48,23} qui ont montré qu'une réduction à des températures inférieures à 600 °C n'entraînait pas la décomposition complète du phyllosilicate de nickel quelle que soit la composition gazeuse.

IV-5-1-b Evaluation catalytique

Le matériau 20%Ni/Phyllo réduit à 500 °C pendant 6 h avec différentes compositions gazeuses est évalué pour la réaction de méthanation. Les différentes compositions gazeuses sont 10% H_2 /90% N_2 (soit 10/90), 50% H_2 /50% N_2 (soit 50/50), 70% H_2 /30% N_2 (soit 70/30) et 100% H_2 /0% N_2 (soit 100/0). La Figure IV-22a représente le rendement en CH_4 et le rendement en CO en fonction de la température. L'activité catalytique en CH_4 commence aux alentours de 150 °C pour tous les matériaux. L'activité catalytique de 20%Ni/Phyllo (70/30) est plus élevée que les autres et atteint 80 % de rendement en CH_4 à 430 °C. L'activité catalytique de 20%Ni/Phyllo (100/0) est légèrement inférieure et atteint 75 % à 430 °C. Cependant ces deux compositions gazeuses permettent des performances similaires pour des températures inférieures à 350 °C. L'activité catalytique de 20%Ni/Phyllo (50/50) atteint 77 % à 450 °C mais son activité catalytique commence à plus haute température que pour 20%Ni/Phyllo (100/0). Pour finir, 20%Ni/Phyllo (10/90) atteint 73 % à 490 °C. Concernant le rendement en CO, il est toujours inférieur à 3 % peu importe les conditions de réduction. La Figure IV-22b présente la sélectivité en CH_4 et en CO. La sélectivité en CH_4 est la même pour 20%Ni/Phyllo (70/30) et

20%Ni/Phyllo (100/0) en atteignant 99 % à 360 °C et celle en CO atteint un maximum de 8 % avant 350 °C. Le matériau 20%Ni/Phyllo (50/50) atteint 99 % à partir de 400 °C et un maximum de 9 % à 325 °C de sélectivité en CO. Pour finir matériau 20%Ni/Phyllo (10/90) atteint 97 % de sélectivité en CH₄ à 490 °C et une sélectivité maximale en CO de 16 % à 400 °C. La conversion est présentée sur la Figure IV-22 c est similaire au rendement en CH₄.

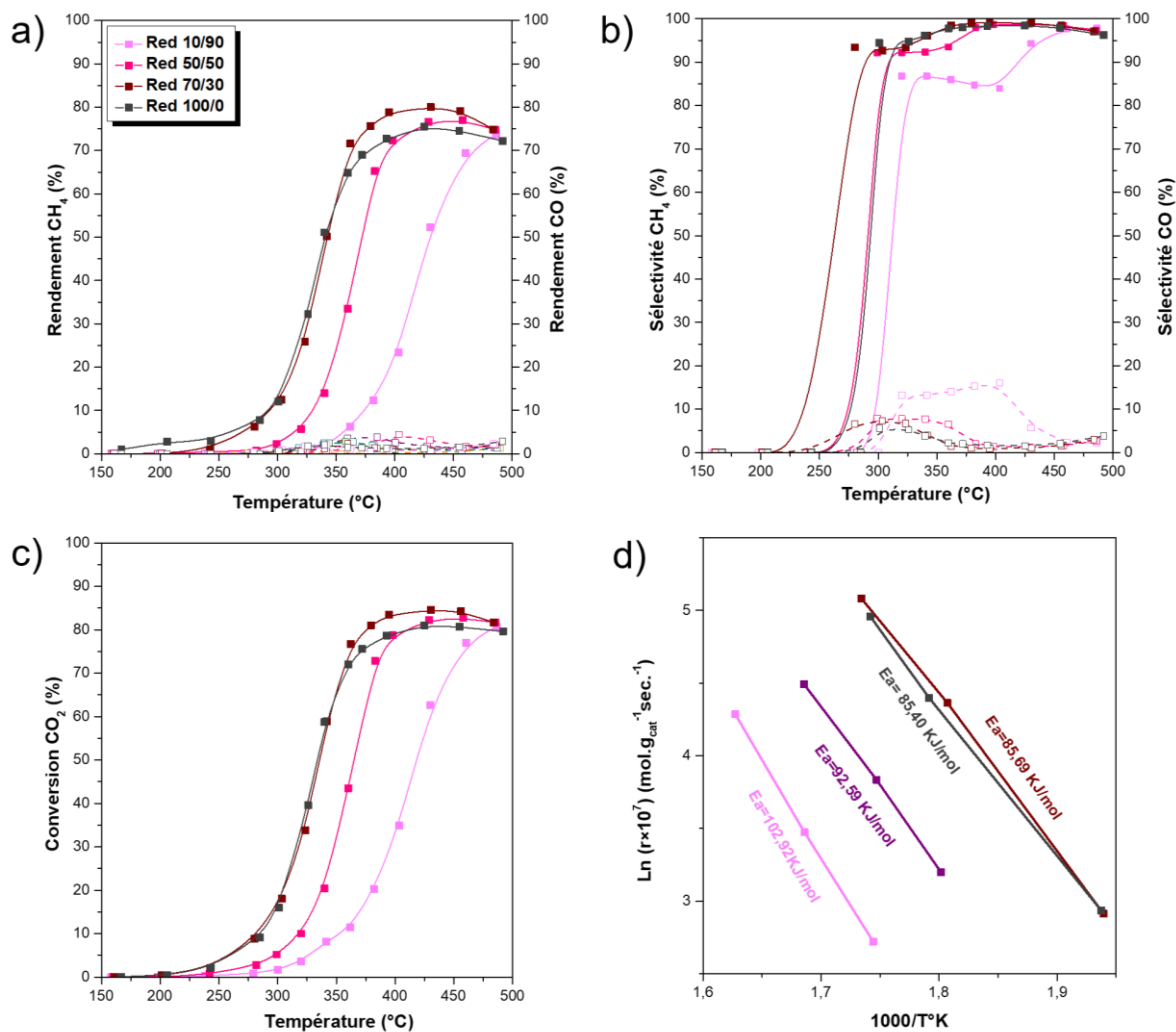


Figure IV-22 : Rendement en CH₄ et CO (a) sélectivité CH₄ et CO (b) conversion du CO₂ (c) et énergie d'activation (d) en fonction de la température pour la réaction de méthanation

Les études cinétiques des catalyseurs, sont réalisées selon l'équation d'Arrhenius et sont présentées sur la Figure IV-22d. Le matériau 20%Ni/Phyllo (70/30) (E_a = 85,69 kJ.mol⁻¹) a montré une énergie d'activation apparente assez similaire à celle du matériau 20%Ni/Phyllo (100/0) (E_a = 85,40 kJ.mol⁻¹) et inférieure à 20%Ni/Phyllo (50/50) (E_a = 92,59 kJ.mol⁻¹) et 20%Ni/Phyllo (10/90) (E_a = 102,92 kJ.mol⁻¹). Cela a montré que la composition gazeuse lors de la réduction a un impact sur la réaction.

Tableau IV-14 : Rendement maximum des matériaux et températures associées

Catalyseurs	Rdt en CH ₄ max (%)	T°C
100/0	75	430
70/30	80	430
50/50	77	450
10/90	73	490

Les résultats catalytiques montrent que la composition gazeuse utilisée lors de la réduction des matériaux a un impact sur les performances catalytiques. Cependant, trop d'H₂ dans le mélange ne permet pas forcément de meilleures performances. En effet, le matériau réduit avec 70 % d'H₂ présente une activité catalytique légèrement supérieure à celui réduit avec 100% d'H₂, pour des températures supérieures à 350 °C. Il y a donc une teneur en H₂ à partir de laquelle les performances catalytiques ne seront pas/plus améliorées.

IV-5-1-c Caractérisations après test

Des caractérisations après les tests catalytiques sont réalisés afin de comprendre les différents résultats obtenus.

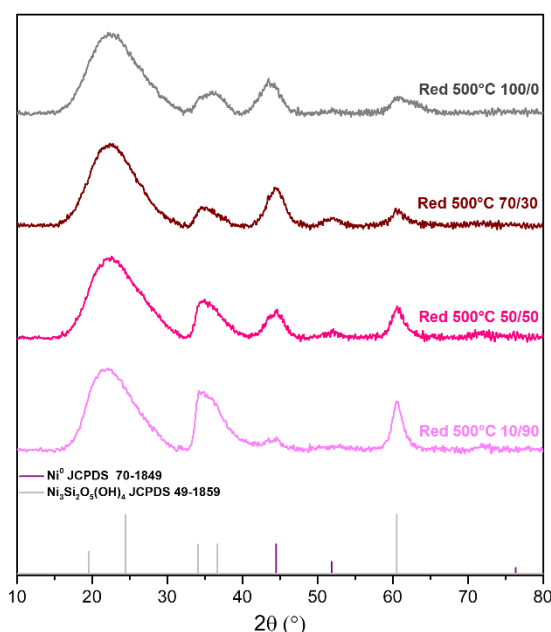


Figure IV-23 : Diffractionnogrammes (quantitatifs) de 20%Ni/Phyllo après test réduits à 500 °C sous différents mélanges

La Figure IV-23 présente les diffractionnogrammes du matériau 20%Ni/Phyllo avec les différentes compositions gazeuses après les tests catalytiques. Les observations sont les mêmes que pour les matériaux réduits avant test. En effet, il y a toujours les pics caractéristiques du Ni⁰ (JCPDS 70-1849) pour tous les mélanges de réduction avec une intensité qui augmente avec l'augmentation de H₂ dans le mélange. On observe également toujours la présence des pics caractéristiques des phyllosilicates de nickel (JCPDS 49-1859) pour tous les mélanges gazeux.

De plus, les tailles des cristallites de Ni⁰ avant et après test sont calculées grâce à l'équation de Debye Scherrer et reportées dans le Tableau IV-15. Les tailles de cristallites, comprises entre 3 et 4 nm, n'ont pas augmentées après la réaction de méthanation. Il n'y a donc pas de phénomène de frittage des particules métalliques.

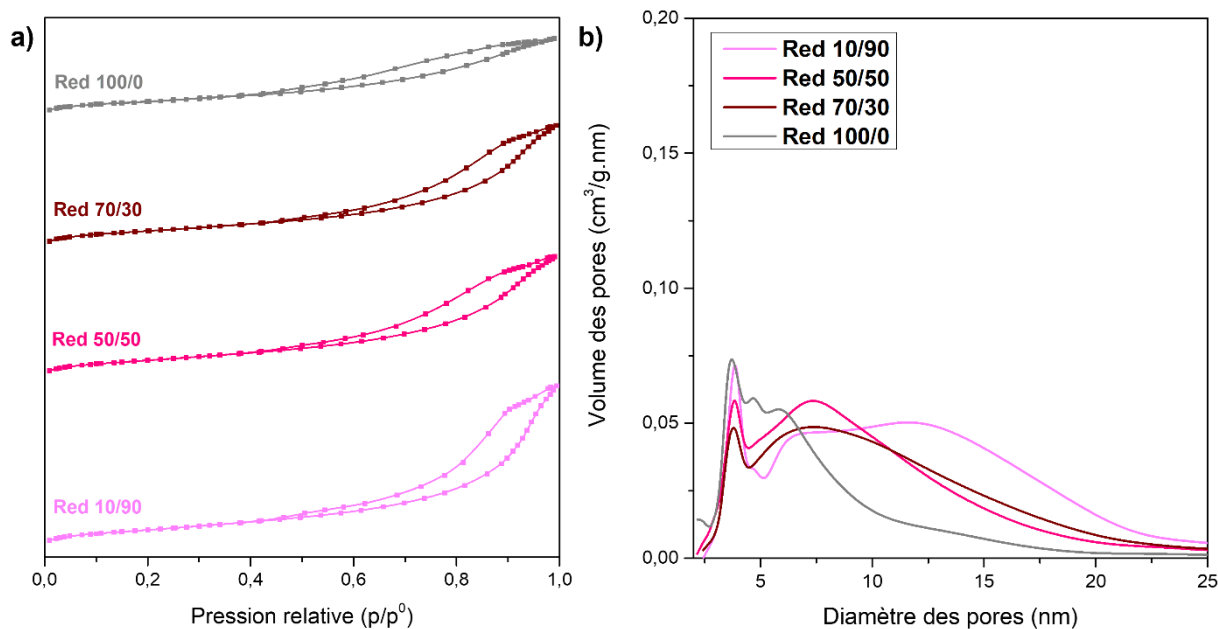


Figure IV-24 : Isothermes d'adsorption obtenues lors de la physisorption d'azote des matériaux 20%Ni/Phyllo après test (a) et moyenne des tailles des pores (b)

Les analyses texturales après test sont présentées sur la Figure IV-24 et le Tableau IV-15. Les isothermes sont de type IV et sont les mêmes qu'avant les tests, avec une boucle d'hystéresis H3, toujours significatif des Ni-phyllosilicate²⁷. Cependant, pour le matériau réduit avec 100 % d'H₂, on observe un effondrement de l'isotherme qui pourrait s'expliquer par l'effondrement de la structure phyllosilicates. La Figure IV-24b présente la distribution des tailles des pores. Les matériaux réduits ont des distributions similaires, des petits pores entre 2,5 et 5 nm et une plus large distribution entre 5 et 25 nm. Cependant, lorsque le matériau est réduit avec une plus grande quantité d'H₂, la plus large distribution des tailles de pores est décalée vers des pores plus petits.

Le Tableau IV-15 met en évidence qu'après les tests catalytiques, la S_{BET}, le volume et la taille des pores décroissent quel que soit le mélange gazeux utilisé pour la réduction. Lorsque le ratio est riche en H₂, la S_{BET}, le volume et la taille des pores diminuent. En effet, lorsque le mélange contient 100 % d'H₂, la S_{BET} diminue de 306 m²/g à 235 m²/g ce qui peut expliquer l'effondrement de l'isotherme observé sur la Figure IV-24a. Le volume des pores est divisé par deux en passant de 0,84 cm³/g à 0,43 cm³/g et la taille des pores diminue de 11 nm à 6 nm. Cependant, ces propriétés texturales ne changent que très légèrement pour le matériau réduit avec 10 % d'H₂.

Tableau IV-15 : Résultats des caractérisations après test de 20%Ni/phyllo réduit avec différentes compositions gazeuses

	S_{BET} (m^2/g)	V_{pores} (cm^3/g)	Tailles pores moy. (nm)	dNi ⁰ (nm)
100/0	306	0,84	11	3,4
100/0 après test	235	0,43	6	3,3
70/30	318	0,88	11	3,5
70/30 après test	288	0,66	8	3,3
50/50	320	0,89	11	3,8
50/50 après test	291	0,65	8	3,8
10/90	322	0,91	11	/
10/90 après test	314	0,87	10	/

IV-5-1-d Conclusion

Le matériau 20%Ni/Phyllo a été réduit pendant 6 h à 500 °C avec différents mélanges gazeux afin de trouver une méthode de réduction à plus basse température tout en ayant des performances catalytiques similaires lors d'une réduction à 800 °C. Les différentes compositions gazeuses utilisées sont ; 10% H_2 /90% N_2 (soit 10/90), 50% H_2 /50% N_2 (soit 50/50), 70% H_2 /30% N_2 (soit 70/30) et 100% H_2 /0% N_2 (soit 100/0). Les caractérisations après réduction montrent que, quelle que soit la composition du mélange, le matériau n'est pas totalement réduit et que les propriétés texturales sont très similaires. Les tests catalytiques ont montré que l'activité catalytique est meilleure pour 20%Ni/Phyllo (70/30) qui atteint 80 % à 430 °C. Cependant, 20%Ni/Phyllo (70/30) a des performances similaires à 20%Ni/Phyllo (100/0) à des températures inférieures à 350 °C. Ce constat met en évidence qu'il y a une teneur en H_2 à partir de laquelle les performances catalytiques ne seront plus améliorées. Les caractérisations après test montrent une diminution des S_{BET} , du volume et de la taille des pores et la DRX ne montre pas de changement. Il n'y a donc pas de frittage des particules.

IV-5-2 Etude de la durée de réduction

L'étude précédente a montré que le mélange gazeux de réduction offrant les meilleures performances catalytiques est 70 % d' H_2 et 30% d' N_2 avec un débit gazeux de 100 ml/min. Cette nouvelle étude porte sur l'influence de la durée de réduction du matériau 20%Ni/Phyllo pour la réaction de méthanation. La réduction est effectuée à 500 °C avec des durées de 2 h, 4 h et 6 h.

IV-5-2-a Caractérisations

Les matériaux sont réduits pendant les différentes durées puis des caractérisations sont réalisées.

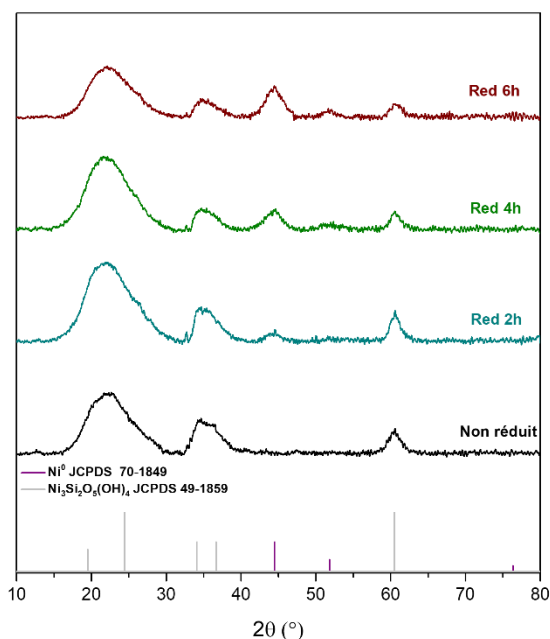


Figure IV-25 : Diffractogrammes de 20%Ni/Phyllo réduit à 500°C pendant différentes durées

La Figure IV-25 présente les diffractogrammes des matériaux réduits à 500 °C pendant 2 h, 4 h et 6 h et celui non réduit afin de pouvoir effectuer une comparaison. Les pics caractéristiques de Ni⁰ (JCPDS 70-1849) sont remarqués pour toutes les durées de réduction mais plus la réduction est longue, plus les pics sont intenses. De plus, il y a la présence de pics caractéristiques des phyllosilicates de nickel (JCPDS 49-1859) pour tous les matériaux réduits. Cela signifie que le matériau 20%Ni/Phyllo n'est pas totalement réduit quelle que soit la durée de la réduction ⁴⁸.

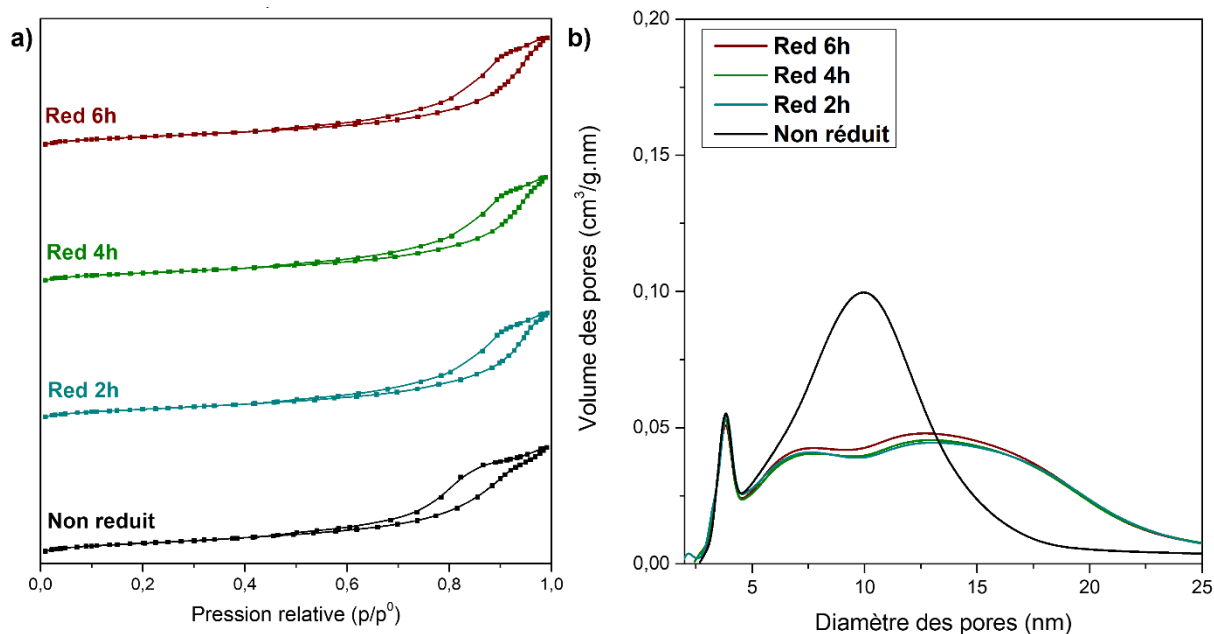


Figure IV-26 : Isothermes d'adsorption obtenues lors de la physisorption d'azote des matériaux 20%Ni/Phyllo réduits et non réduit (a) et moyenne des tailles des pores (b)

Les analyses texturales sont présentées sur la Figure IV-26 et dans le Tableau IV-16. Le matériau a la même isotherme (Figure IV-26a) de type IV avec une boucle d'hystérésis H3, quelle que soit la durée de réduction, indiquant la présence de phyllosilicates de nickel ²⁷. La Figure IV-26b présente la distribution des tailles des pores. Le matériau réduit possède des petits pores (entre 2,5 et 5 nm) et une plus large distribution (entre 5 et 25 nm). Par contre, le matériau non réduit a également des pores entre 2,5 et 5 nm mais une plus large distribution entre 5 et 15 nm.

Le Tableau IV-16 met en évidence que la réduction provoque une diminution de la S_{BET} mais que la durée de réduction n'a pas d'influence sur cette dernière. En effet, les S_{BET} après réduction sont comprise entre 314 m²/g et 318 m²/g. La réduction ne modifie pas le volume des pores qui est compris entre 0,87 et 0,88 cm³/g et la taille des pores augmente de 9 à 11 nm avec la réduction.

Tableau IV-16 : Résultats des caractérisations de 20% Ni/phyllo réduit pendant différentes durées

	S_{BET} (m ² /g)	V_{pores} (cm ³ /g)	Tailles pores moy. (nm)
6 h	318	0.88	11
4 h	314	0.87	11
2 h	316	0.88	11
Non réduit	352	0.88	9

La composition du mélange lors de la réduction n'a donc presque aucun impact sur les propriétés texturales du matériau 20%Ni/Phyllo. En effet, il y a seulement la moyenne de taille des pores qui diminue légèrement avec la réduction. La DRX montre que, quelle que soit la durée de réduction, le matériau possède encore des pics caractéristiques des phyllosilicates dans une grande proportion, ce qui suggère que le matériau n'est pas totalement réduit. Ceci est en accord avec Burattin *et al.* ^{48,23} qui ont montré que, quel que soit la durée de réduction, le phyllosilicates de nickel ne se détruit qu'à des températures supérieures à 600 °C. L'étude de la durée de réduction reste cependant intéressante car un temps de réduction trop faible peut conduire à une plus faible activité catalytique, mais un temps de réduction trop long peut détruire certains défauts de surfaces et diminuer les performances ²⁷. En effet, lorsque le temps de réduction est trop long, une trop grande quantité de phyllosilicates de nickel provoquera un blocage des pores et une perte de surface spécifique, entraînant une diminution significative des performances catalytiques ³⁰.

IV-5-2-b *Evaluation catalytique*

Le matériau 20%Ni/Phyllo réduit à 500 °C avec un mélange gazeux de 70 % d'H₂ et 30 % d'N₂ pendant différentes durées (2 h, 4 h et 6 h) est évalué pour la réaction de méthanation. La Figure IV-27a représente le rendement en CH₄ et le rendement en CO en fonction de la température.

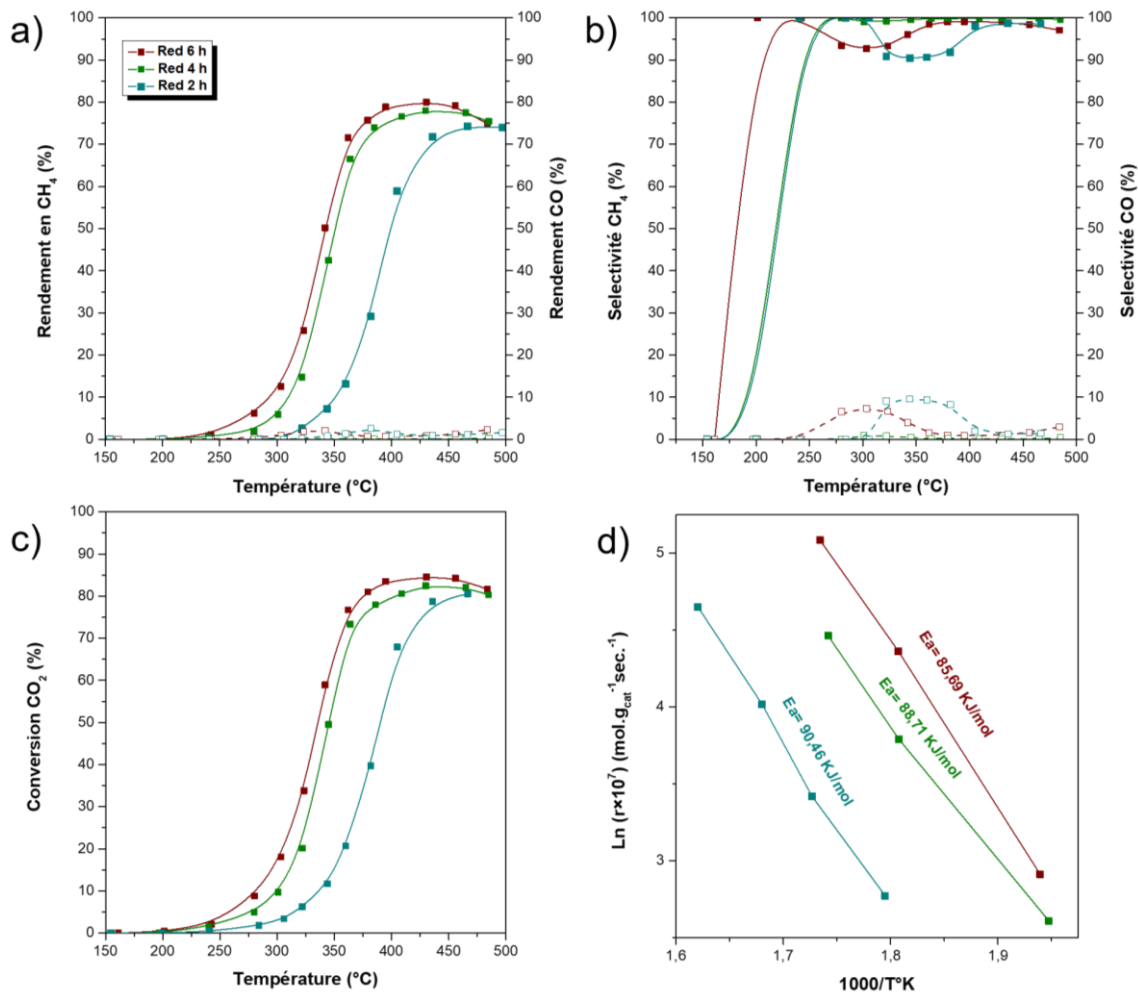


Figure IV-27 : Rendement en CH₄ et CO (a) sélectivité CH₄ et CO (b) conversion du CO₂ (c) et énergie d'activation (d) en fonction de la température pour la réaction de méthanation

L'activité catalytique en CH₄ commence aux alentours de 200 °C pour tous les matériaux. Elle est légèrement plus élevée pour le 20%Ni/Phyllo réduit à 500 °C pendant 6 h que pour les autres durées de réduction et atteint 80 % de rendement en CH₄ à 430 °C. L'activité catalytique de 20%Ni/Phyllo réduit à 500 °C pendant 4 h atteint 78 % à 430 °C et celle de 20%Ni/Phyllo réduit à 500 °C pendant 2 h atteint 74 % à 460 °C. Concernant le rendement en CO, il est toujours inférieur à 3 % quelle que soit la durée de réduction. La Figure IV-27b présente la sélectivité en CH₄ et en CO.

La sélectivité en CH₄ est proche de 100 % quelle que soit la durée de réduction à partir de 400 °C avec une diminution de celle-ci à 90 % entre 250 °C et 350 °C pour le matériau réduit

pendant 6 h et entre 300 °C et 400 °C pour le matériau réduit pendant 2 h. La conversion en CO₂, présentée sur la Figure IV-27c est similaire au rendement en CH₄.

Les études cinétiques des catalyseurs, sont réalisées selon l'équation d'Arrhenius et présentées sur la Figure IV-27d. Le matériau 20%Ni/Phyllo réduit pendant 6 h ($E_a = 85,69 \text{ kJ.mol}^{-1}$) montre une énergie d'activation légèrement inférieure à celle du matériau réduit pendant 4 h ($E_a = 88,71 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et inférieure à celui réduit pendant 2 h ($E_a = 90,46 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Cela a montré que le catalyseur 20%Ni/Phyllo réduit à 500 °C pendant 6h possédait une barrière énergétique légèrement plus faible avec l'augmentation de la durée de réduction.

Tableau IV-0-17 : Rendement maximum des matériaux et températures associées

Catalyseurs	Rdt en CH ₄ max (%)	T °C
6 h	80	430
4 h	78	430
2 h	74	460

La durée de réduction a un impact sur l'activité catalytique du matériau 20%Ni/phyllo. En effet, 2 h de réduction offrent des performances plus faibles mais entre 4 h et 6 h les performances sont assez similaires. Il y a donc bien une limite de durée de réduction à partir de laquelle l'activité catalytique ne sera que très peu amélioré. Ces résultats sont en accord avec ce qui avait été observé avec la TPR longue durée.

IV-5-2-c Caractérisations après test

Des caractérisations après les tests catalytiques sont réalisées afin de comprendre les différents résultats obtenus. La Figure IV-28 présente les diffractogrammes du matériau 20%Ni/Phyllo réduit à 500 °C pendant différentes durées après les tests catalytiques. Les observations sont les mêmes que pour les matériaux réduits avant test. En effet, on retrouve les pics caractéristiques du Ni⁰ (JCPDS 70-1849) et les pics caractéristiques des phyllosilicates de nickel (JCPDS 49-1859) pour tous les mélanges gazeux. De plus, les tailles des cristallites de Ni⁰ avant et après test sont calculées grâce à l'équation de Debye Scherrer et reportées dans le Tableau IV-18. Les tailles de cristallites, comprises entre 3 et 4 nm n'ont pas augmentées après la réaction de méthanation. Burattin *et al.* ont pourtant mis en avant que lorsque la période de réduction est trop longue le frittage du métal peut se produire²³. Cependant, Coenen⁴⁹ démontre que la réduction provoquant du frittage nécessite une période supérieure à 45 h.

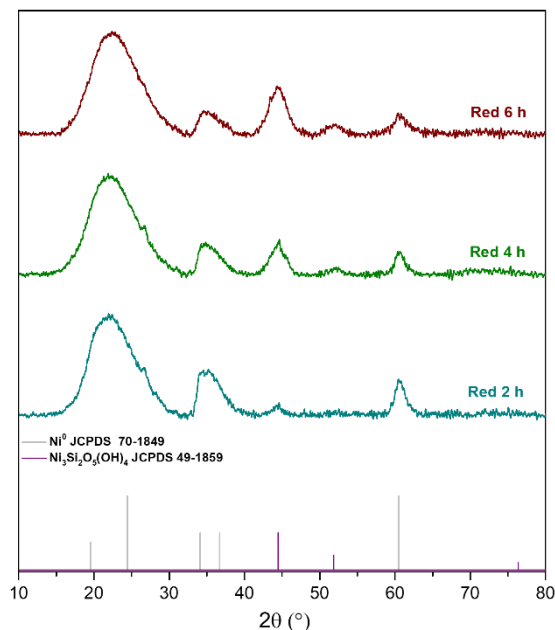


Figure IV-28 : Diffractogrammes de 20%Ni/Phyllo réduit pendant différentes durées après test

Les analyses texturales après test sont présentées sur la Figure IV-29 et le Tableau IV-18. Les isothermes sont de type IV et sont les mêmes qu’avant les tests, avec une boucle d’hystérésis H3, toujours significatif des Phyllosilicates de nickel ²⁷. Cependant, pour le matériau réduit pendant 6 h, on observe un effondrement léger de l’isotherme qui pourrait s’expliquer par l’effondrement de la structure phyllosilicates.

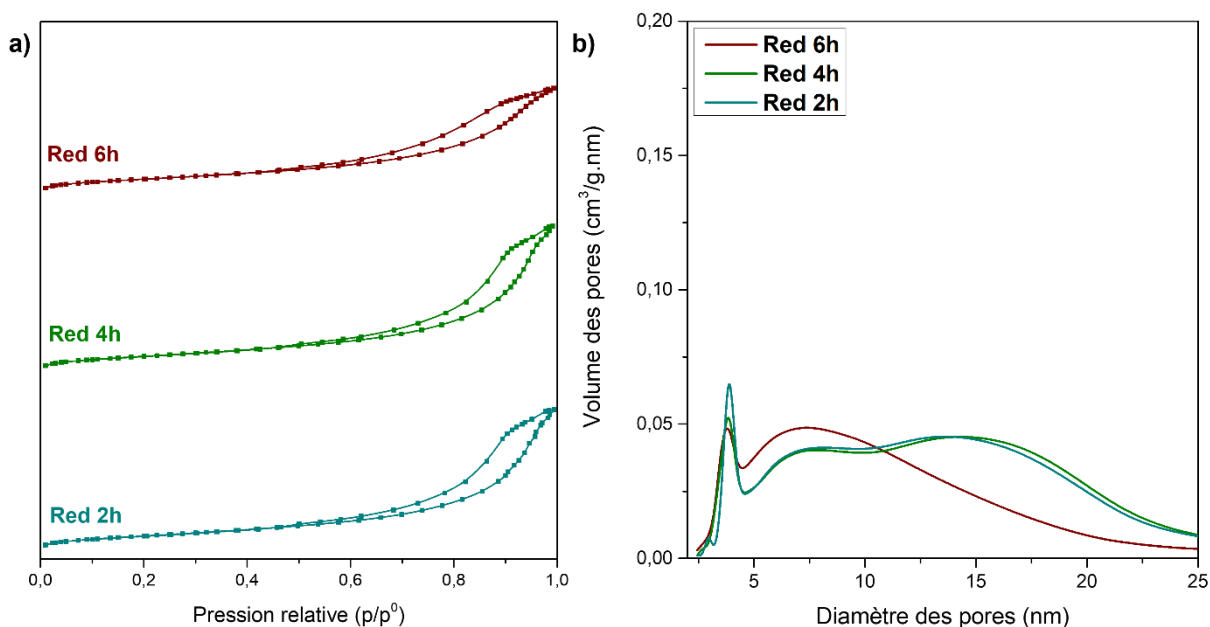


Figure IV-29 : Isothermes d’adsorption obtenues lors de la physisorption d’azote des matériaux 20%Ni/Phyllo après test (a) et moyenne des tailles des pores (b)

La Figure IV-29b présente la distribution des tailles des pores. Les matériaux réduits ont des distributions similaires, des petits pores entre 2,5 et 5 nm et une plus large distribution entre 5

et 25 nm. Cependant, lorsque le matériau est réduit pendant 6 h, les pores ont une taille légèrement inférieure. Le Tableau IV-18 met en évidence qu'après les tests catalytiques, la S_{BET} , diminue pour les matériaux réduits pendant 2 h et 6 h mais elle reste la même pour le matériau réduit pendant 4 h. Le volume des pores diminue seulement pour le matériau réduit pendant 6 h et n'évolue pas pour le matériau réduit pendant 4 h. Cependant, elle reste sensiblement la même pour le matériau réduit pendant 2 h. La taille des pores ne change pas pour les matériaux réduits pendant 2 h et 6 h mais diminue à 9 nm pour les matériaux réduits pendant 6 h. Les tests catalytiques n'ont pas vraiment d'impact sur les propriétés texturales du matériau 20%Ni/Phyllo sauf pour celui réduit pendant 6 h qui voit sa taille et son volume de pore diminuer ainsi que la S_{BET} .

Tableau IV-18 : Résultats des caractérisations après test de 20% Ni/phyllo réduit pendant différentes durées

	S_{BET} (m^2/g)	V_{pores} (cm^3/g)	Tailles pores moy. (nm)	dNi ⁰ (nm)
6h	318	0,88	11	3,5
6h après test	288	0,66	9	3,3
4h	314	0,87	11	3,6
4h après test	315	0,90	11	3,9
2h	316	0,88	11	/
2h après test	305	0,87	11	/

IV-5-2-d Conclusion

Le matériau 20%Ni/Phyllo a été réduit pendant 2 h, 4 h et 6 h à 500 °C avec un mélange gazeux constitué de 70 % d'H₂ et 30 % d'N₂ afin d'optimiser la méthode de réduction. Les caractérisations après réduction ont montré que quelle que soit la durée de réduction, le matériau n'était pas totalement réduit et que les propriétés texturales étaient très similaires. Durant les tests catalytiques, nous remarquons que l'activité catalytique est meilleure pour les durées de réduction plus longues. En effet, le rendement en CH₄ atteint 80 % à 430 °C lorsque le matériau est réduit pendant 6 h. Cependant, le matériau réduit pendant 4 h atteint 78 % de rendement à 430 °C ce qui est très proche du matériau réduit pendant 6 h. Il y a donc une limite de durée de réduction à partir de laquelle l'activité catalytique ne sera que très peu améliorée. Ces résultats sont en accord avec ce qui avait été observé avec la TPR longue durée. Les caractérisations après test montrent une diminution des S_{BET} , du volume et de la taille des pores et la DRX ne montre pas de changement.

IV-5-3 Conclusion

Cette partie avait pour but d'essayer de trouver des conditions de réduction plus douce que la réduction à 800 °C avec des performances catalytiques proches. Pour cela, deux facteurs sont modifiés. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la composition gazeuse lors de la réduction en utilisant de l'hydrogène plus ou moins dilués dans l'azote. Cette étude met en évidence que plus la teneur en hydrogène augmente, plus l'activité catalytique est bonne jusqu'à 70 % d'hydrogène. Lorsque la réduction est effectuée avec 100 % d'hydrogène le rendement en CH₄ est plus faible à haute température. Nous avons ensuite évalué la durée de réduction du catalyseur (2 h, 4 h et 6 h) avec 70 % d'hydrogène. Nous nous sommes aperçus que lorsque la réduction est longue, l'activité catalytique est améliorée jusqu'à une certaine durée. Le meilleur matériau de ces deux études est donc le même, à savoir 20%Ni/Phyllo réduit à 500 °C pendant 6 h avec un mélange gazeux composé de 70 % d'hydrogène. Ce matériau atteint un rendement en CH₄ de 80 % à 430 °C. Cependant l'activité catalytique n'atteint pas celle du matériau réduit 2 h à 800 °C, à savoir 91 % de rendement en CH₄ à 375 °C.

IV-6 Conclusion générale

Une série de x%Ni/Phyllo (avec x = 0,5 %, 5 %, 20 % et 30 % de nickel) est synthétisée afin d'étudier l'influence de la teneur en Ni pour la réaction de méthanation. Les caractérisations confirment la structure phyllosilicate ainsi que les propriétés texturales des matériaux. La TPR met en évidence que les matériaux sont totalement réduits à 800 °C. Les tests catalytiques sont ensuite réalisés avec des matériaux réduits à 800 °C et montrent que le 30%Ni/Phyllo et 20%Ni/Phyllo avaient des activités catalytiques intéressantes. Le meilleur catalyseur est le 30%Ni/Phyllo avec un rendement en CH₄ de 92 % à 360 °C. Cependant, le 20%Ni/Phyllo a une activité catalytique similaire mais avec moins de nickel, ce qui le rend intéressant. Nous avons donc choisi de continuer notre étude avec le 20%Ni/Phyllo.

Afin d'étudier l'influence de la température de réduction des phyllosilicates sur la réaction de méthanation, nous avons réduit 20%Ni/Phyllo à plusieurs températures, 500 °C, 600 °C, 700 °C et 800 °C. Des caractérisations après réduction sont réalisées et ne montrent aucune modification de la taille des cristallites, de la taille des pores, du volume des pores ainsi que de la surface spécifique. Le meilleur catalyseur est le 20%Ni/Phyllo réduit à 800 °C avec un rendement en CH₄ de 91 % à 375 °C et un rendement en CO inférieur à 2 %. Tous les catalyseurs ont un rendement en CO inférieur à 2 %. Les caractérisations après tests ne montrent pas de frittage de particules ni de formation de carbone à la surface des matériaux. Un test de

stabilité est réalisé sur le catalyseur réduit à 800 °C pendant 48 h à 375 °C et il n'a pas montré de désactivation.

La dernière partie de cette étude porte sur la modification des conditions de réduction afin d'optimiser l'activité catalytique du matériau. Dans un premier temps, la composition gazeuse (H_2/N_2) utilisée lors de la réduction est modifiée. Cette étude démontre que plus la teneur en hydrogène augmente, plus l'activité catalytique est améliorée jusqu'à 70 % d'hydrogène. Lorsque la réduction est effectuée avec 100 % d'hydrogène le rendement en CH_4 est plus faible à haute température. Avec 70% H_2 /30% N_2 le rendement en CH_4 atteint 80 % à 430 °C. Nous avons ensuite évalué la durée de réduction du catalyseur à 2 h, 4 h et 6 h avec 70 % d'hydrogène. L'activité catalytique est meilleure pour les durées de réduction plus longues. Le rendement en CH_4 atteint 80 % à 430 °C lorsque le matériau est réduit pendant 6 h. Cependant, le matériau réduit pendant 4 h atteint 78 % de rendement à 430 °C ce qui est très proche du matériau réduit pendant 6 h. Il y a donc une limite de durée de réduction à partir de laquelle l'activité catalytique ne sera que très peu améliorée. Cependant dans cette dernière partie aucune modification des conditions de réduction n'a apporté de meilleure activité catalytique que le 20%Ni/Phyllo réduit à 800 °C pendant 2 h.

Il serait donc intéressant de réaliser un test avec le matériau 20%Ni/Phyllo, le réduire à 800 °C pendant 4 h avec une composition gazeuse 70% H_2 /30% N_2 . Il serait également possible d'envisager de réduire le matériau à 900 °C pendant moins longtemps.

IV-7 Références

1. Kermarec, M., *et al.* FTIR identification of the supported phases produced in the preparation of silica-supported nickel catalysts. *J. Phys. Chem.* 98, 12008–12017 (1994).
2. Chen, Y. *et al.* Efficient utilization of silanol group in rice husk to promote the synthesis of Ni-phyllosilicate for CO₂ methanation. *Int. J. Hydrogen Energy* 47, 21173–21181 (2022).
3. Helbert, J., *et al.* *Water on the Terrestrial Planets. Treatise on Geophysics: Second Edition* vol. 10 (Elsevier B.V., 2015).
4. Decarreau, A. Cristallogenèse expérimentale des smectites magnésiennes : hectorite, stévensite. *Bull. Minéralogie* 103, 579–590 (1980).
5. Siffert, B. Quelques réactions de la silice en solution : la formation des argiles. *Mém. Serv. Cart. Géol. Als-Lorr.* 86 (1962).
6. H. Mondésir. Ph.D Thesis. (Paris-Sud, 1987).
7. Sverjensky, D. A. The distribution of divalent trace elements between sulfides, oxides, silicates and hydrothermal solutions: I. Thermodynamic basis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 853–864 (1985).
8. Tardy, Y. & Garrels, R. M. Prediction of Gibbs energies of formation of compounds from the elements-II. Monovalent and divalent metal silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 87–92 (1977).
9. Wagman, D. D. *et al.* Digitizing ‘The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and c1 and c2 organic substances in SI Units’1. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* vol. 125 (2020).
10. Mizutani, T. *et al.* Mechanism of the Copolymerization of Silicic-Acid.pdf.
11. Mizutani, T., *et al.* Synthesis of Nickel and Magnesium Phyllosilicates with 1:1 and 2:1 Layer Structures. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* vol. 63 2094–2098 (1990).
12. Clause, O., *et al.* EXAFS characterization of the adsorbed state of Ni(II) ions in Ni/SiO₂ materials prepared by deposition-precipitation. *J. Catal.* 130, 21–28 (1991).
13. Oxide, I. S. N. Physico-chemical Characterisation of Impregnated and. 2128–2141 (1980).
14. Clause, O., *et al.* Nickel(II) Ion-Support Interactions as a Function of Preparation Method of Silica-Supported Nickel Materials. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 4709–4717 (1992).
15. Burattin, P., *et al.* Characterization of the Ni(II) phase formed on silica upon deposition-precipitation. *J. Phys. Chem. B* 101, 7060–7074 (1997).
16. Hermans, L. A. M.; Geus, J. W. In Preparation of Catalysts II; Delmon, B., Grange, P., Jacobs, P. A., Poncelet, G.,. 113 (1979).
17. De Jongh, P. E. & Eggenhuisen, T. M. Melt infiltration: An emerging technique for the preparation of novel functional nanostructured materials. *Adv. Mater.* 25, 6672–6690 (2013).
18. Burattin, P., *et al.* Molecular approach to the mechanism of deposition - Precipitation of the Ni(II) phase on silica. *J. Phys. Chem. B* 102, 2722–2732 (1998).
19. Geus, W. J. In Preparation of Catalysts III Poncelet, G., Grange, P., Jacobs, P. A.,. 1 (1983).
20. Mantsch, H. H., *et al.* Fourier transform methods for spectral resolution enhancement. *J. Mol. Struct.* 173, 285–298 (1988).
21. Wilkins, R. W. T. & Ito, J. Infrared spectra of some synthetic talcs. *Am. Mineral.* 52, 1649–1661 (1967).
22. Bruker FTIR. Application note 25.
23. Burattin, P., *et al.* Metal particle size in Ni/SiO₂ materials prepared by deposition-precipitation: Influence of the nature of the Ni(II) phase and of its interaction with the support. *J. Phys. Chem. B* 103, 6171–6178 (1999).
24. Bian, Z. & Kawi, S. Preparation, characterization and catalytic application of phyllosilicate: A review. *Catal. Today* 339, 3–23 (2020).
25. Yang, M. *et al.* Ammonia-assisted synthesis towards a phyllosilicate-derived highly-dispersed and long-

- lived Ni/SiO₂ catalyst. *Catal. Sci. Technol.* 5, 5095–5099 (2015).
26. Abreu Teles, C. *et al.* Optimization of catalyst activity and stability in the m-cresol hydrodeoxygenation through Ni particle size control. *Appl. Catal. B Environ.* 338, (2023).
 27. Liu, J., *et al.* Effect of reduction degree of Ni-phyllsilicate on the catalytic performance for CO₂ methanation: Regulation of catalyst structure and hydroxyl group concentration. *Int. J. Hydrogen Energy* 48, 1842–1851 (2023).
 28. Ashok, J., *et al.* Promotion of the Water-Gas-Shift Reaction by Nickel Hydroxyl Species in Partially Reduced Nickel-Containing Phyllosilicate Catalysts. *ChemCatChem* 8, 1308–1318 (2016).
 29. Bi, W., *et al.* Facile synthesis of Ni-phyllsilicate assisted by polyacrylamide at room temperature for CO₂ hydrogenation to methane. *Int. J. Hydrogen Energy* 71, 81–87 (2024).
 30. Fan, Q., *et al.* Effect of concentration of nickel precursor on the synthesis of Ni phyllsilicate for CO₂ methanation: The promotion of supersaturation. *Fuel* 333, 126440 (2023).
 31. Sivaiah, M. *et al.* CO₂ reforming of CH₄ over Ni-containing phyllsilicates as catalyst precursors. *Catal. Today* 157, 397–403 (2010).
 32. Sivaiah, M. V. *et al.* Nickel based catalysts derived from hydrothermally synthesized 1:1 and 2:1 phyllsilicates as precursors for carbon dioxide reforming of methane. *Microporous Mesoporous Mater.* 140, 69–80 (2011).
 33. Zhang, Y. & Liu, Q. Nickel phyllsilicate derived Ni/SiO₂catalysts for CO₂methanation: Identifying effect of silanol group concentration. *J. CO₂ Util.* 50, 101587 (2021).
 34. Chen, Y., *et al.* Urea-assisted synthesis towards a renewable rice husk silica-derived Ni-phyllsilicate catalyst for CO₂ methanation. *Int. J. Hydrogen Energy* 46, 27567–27575 (2021).
 35. Ye, R. P. *et al.* Enhanced stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ methanation: Derived from nickel phyllsilicate with strong metal-support interactions. *Energy* 188, 116059 (2019).
 36. Bian, Z. & Kawi, S. Sandwich-Like Silica@Ni@Silica Multicore–Shell Catalyst for the Low-Temperature Dry Reforming of Methane: Confinement Effect Against Carbon Formation. *ChemCatChem* 10, 320–328 (2018).
 37. Zhang, Z. *et al.* Impacts of nickel loading on properties, catalytic behaviors of Ni/T–Al₂O₃ catalysts and the reaction intermediates formed in methanation of CO₂. *Int. J. Hydrogen Energy* 44, 9291–9306 (2019).
 38. Zhou, G. *et al.* Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO₂ catalyst in CO₂ methanation. *Appl. Surf. Sci.* 383, 248–252 (2016).
 39. Zhang, Z. *et al.* Regulation the reaction intermediates in methanation reactions via modification of nickel catalysts with strong base. *Fuel* 237, 566–579 (2019).
 40. Feng, K. *et al.* Experimentally unveiling the origin of tunable selectivity for CO₂ hydrogenation over Ni-based catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 292, (2021).
 41. Delmon, B. *et al.* *Préparation of catalysts II.* (1979).
 42. Ren, H. *et al.* Phyllsilicate-derived Ni catalysts with small nanoparticle size and strong metal-support interaction for efficient and robust decomposition of ammonia. *Appl. Catal. A Gen.* 664, 119344 (2023).
 43. Zhao, Y., *et al.* CO₂ methanation with high-loading mesoporous Ni/SiO₂ catalysts: Toward high specific activity and new mechanistic insights. *J. Catal.* 426, 283–293 (2023).
 44. Elia, N. Valorisation énergetique de CO via la méthanation par voie catalytique. (2019).
 45. H. C. Wu, *et al.* Methanation of CO₂ and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO₂ catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway. *Catal. Sci. Technol.* (2015).
 46. Jeon, K. W. *et al.* Ultra-stable porous yolk-shell Ni catalysts for the steam reforming of methane with alkali poisoning. *Chem. Eng. J.* 454, 140060 (2023).
 47. Wang, S., *et al.* Temperature hysteresis in dry reforming of methane on Ni/SBA-15 catalyst: Low temperature activity originated from the synergy of Ni⁰ and carbon nanotubes. *Appl. Catal. B Environ.* 333, 122756 (2023).
 48. Burattin, P., *et al.* Ni/SiO₂ materials prepared by deposition-precipitation: influence of the reduction

- conditions and mechanism of formation of metal particles. *J. Phys. Chem. B* 104, 10482–40489 (2000).
49. Coenen, J. W. E. Characterization of the standard nickel/silica catalyst EuroNi-1. III. Investigations of catalyst structure. *Appl. Catal.* 75, 193–223 (1991).

Chapitre V : Les pérovskites

Chapitre V : Les pérovskites

Table des matières

V-1- Etude bibliographique	158
V-1-1- Généralités	158
V-1-2- Méthodes de synthèse des pérovskites.....	160
V-1-3- Les défauts de structure au sein de la pérovskite	160
V-1-4- La pérovskite LaNiO pour la réaction de méthanation	161
V-1-5- Substitution des cations A et B	163
V-1-6- Conclusion	163
V-2- Préparation des catalyseurs	164
V-3- Résultats et discussions	166
V-3-1- Etude de la stœchiométrie du lanthane dans la pérovskite La_xNiO_3	166
V-3-2- Etude de la substitution du lanthane dans la pérovskite $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,1}\text{NiO}_3$	174
V-3-3- Etude du cation A dans la pérovskite ANiO_3	182
V-4- Conclusion	187
V-5- Références.....	188

Cette partie porte sur les matériaux pérovskites. L'objectif est de déterminer une formulation de pérovskite offrant les meilleures performances catalytiques pour la réaction de méthanation. Après avoir fait l'étude bibliographique des pérovskites, la méthode de synthèse est présentée, suivie par les résultats des tests catalytiques et les caractérisations.

V-1- Etude bibliographique

V-1-1- Généralités

Les pérovskites, également appelées oxydes métalliques mixtes, sont largement utilisées en catalyse hétérogène grâce à leurs propriétés variées ¹. En effet, elles possèdent une grande stabilité structurale, thermique et hydrothermale, et sont constituées d'oxydes ayant des températures de fusion élevées ². Elles se présentent sous la forme ABO_3 et peuvent être modifiées en substituant les cations A et B avec d'autres cations ayant des degrés d'oxydation différents ². La combinaison des cations A et/ou B offre une large gamme de propriétés et environ 90 % des éléments métalliques du tableau périodique peuvent être insérés dans la structure pérovskite³. La structure idéale d'une pérovskite est cubique de groupe d'espace P_{m3m} avec des cations en positions octaédriques (Figure V-1) ⁴.

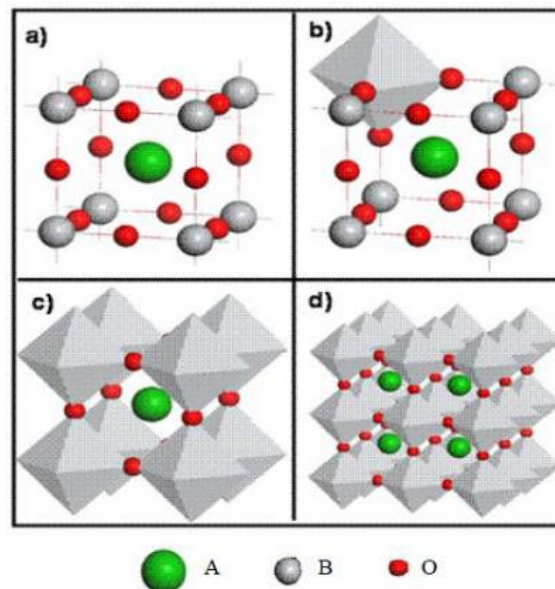


Figure V-1 : Structure idéale de la pérovskite ABO_3 : a) maille élémentaire cubique ; b) octaèdre BO_6 ; c) assemblage des octaèdres et d) structure tridimensionnelle ⁴

Les cations A sont surtout des éléments lanthanides, alcalins ou alcalino-terreux ⁵. Ils sont généralement plus grands que les cations B et sont situés au centre de la structure cubique. Les cations B sont des éléments métalliques de configuration électronique 3d, 4d ou 5d. Ils sont plus petits et sont situés au centre des octaèdres et sur les sommets du cube ⁴. De plus, les cations

A se coordonnent avec 12 atomes d'oxygène et les cations B avec 6⁶. Lors de l'utilisation d'un cation substitué, les états d'oxydation des cations B et la teneur en oxygène peuvent être contrôlés². L'électroneutralité de la structure est conservée suivant différentes distributions de charges en fonction des valences des cations¹.

La stabilité structurale d'une pérovskite se mesure grâce au facteur de tolérance de Goldschmidt qui doit être compris entre 0,75 et 1,06. Ce facteur de tolérance est donné par l'expression suivante :

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

où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques des constituants de la structure A, B et O⁷. La structure idéale d'une pérovskite est rarement rencontrée⁸. Dans la plupart des cas, des déformations de structure apparaissent pour former des symétries plus stables mais moins énergétiques (Tableau V-1). C'est le cas de la symétrie rhomboédrique ($0,95 < t < 1$) ou orthorhombique ($0,75 < t < 0,95$)⁹. Lorsque la valeur de ce facteur est hors des limites de stabilité, la symétrie devient hexagonale.

Tableau V-1 : Structures cristallines des pérovskites en fonction du facteur de tolérance

Facteur de tolérance	$0,75 < t < 0,95$	$0,96 < t < 0,99$	$0,99 < t < 1,06$	$t > 1,06$
Structure de la pérovskite	Distorsion orthorhombique	Distorsion rhomboédrique	Cubique	Hexagonal

Le caractère ionique d'une composition pérovskite de type ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling en prenant compte la différence d'électronégativité : $(X_A - X_O)$ et $(X_B - X_O)$ qui sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O. La structure pérovskite peut être considérée comme stable lorsque les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique¹⁰.

En plus des dissymétries structurales, les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques. Ceci est à l'origine d'un grand nombre de propriétés telles que : la conduction (isolant, conduction ionique, semi conduction électronique ou supraconduction), la piézoélectricité et la ferroélectricité, le ferromagnétisme et la magnéto résistivité ainsi que la catalyse de réactions à moyennes et hautes températures¹¹.

V-1-2- Méthodes de synthèse des pérovskites

Il existe différentes voies de synthèse pour préparer des pérovskites, notamment des synthèses en phase solide ¹², sol-gel ¹³, hydrothermales ¹⁴ et par coprécipitation ¹⁵. Au cours de la dernière décennie, la voie sol-gel assistée par la méthode citrate est de plus en plus utilisée pour la synthèse de pérovskites nanostructurées afin d'assurer une bonne homogénéité des oxydes mixtes ^{16,17}. Ce procédé emploie généralement des sels métalliques (chlorure, nitrate, oxychlorures) en solution qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation. Cette méthode se fait en deux étapes : la préparation de la solution et la formation d'un gel. La préparation de la solution est l'étape d'hydrolyse qui consiste à ajouter de l'eau dans une solution organique acide contenant des précurseurs à température ambiante. Le gel formé est un système biphasé dans lequel les molécules de solvant sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le solvant est l'eau, il se forme un aquagel ou hydrogel. Le gel est ensuite séché puis calciné. La méthode de synthèse a une influence sur la température de calcination des pérovskites. En effet, la coprécipitation et la méthode sol-gel permettent de réduire la quantité de carbonates résiduels et d'obtenir des solutions homogènes, diminuant ainsi la température de calcination ³. La plupart des pérovskites ont une surface spécifique comprise entre 0,5 m²/g et 20 m²/g. Utiliser une température de calcination plus faible permet d'obtenir une surface spécifique un peu plus grande que les pérovskites en général. En contrepartie, l'utilisation de température de calcination trop hautes (>1200 °C) entraîne une surface spécifique inférieure à 10 m²/g ¹⁸. Une surface spécifique élevée peut avoir une influence sur la capacité d'adsorption du CO₂ et donc sur les performances catalytiques ¹⁹.

V-1-3- Les défauts de structure au sein de la pérovskite

En science de la cristallographie, le cristal parfait est caractérisé par un empilement régulier d'atomes, d'ions ou de molécules. En réalité, cela n'est pas toujours le cas. En effet, les solides contiennent toujours des défauts ²⁰. Plusieurs types de défauts existent tels que les défauts ponctuels, les défauts linéaires ou bien de dislocation. Les défauts ponctuels peuvent être créés par éloignement de la stœchiométrie initiale entraînant ainsi soit la formation de lacunes dans le réseau cristallin (Figure V-2), ou de défauts interstitiels étrangers ²¹. En plus des lacunes anioniques et cationiques, il est également possible de créer des lacunes en oxygène. Dans la réaction de méthanation du CO₂ sur les pérovskites LaBO₃, les lacunes en oxygène fournissent des sites actifs pour l'adsorption du CO₂ et améliorent ensuite sa conversion ¹⁶.

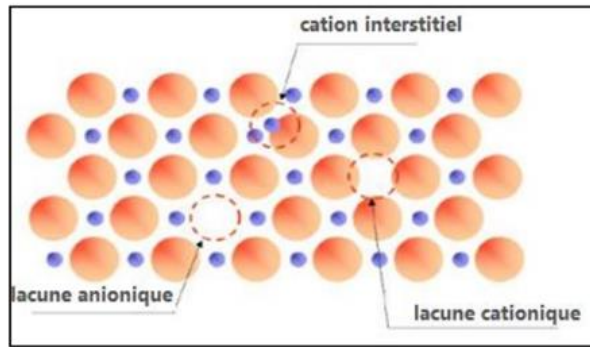
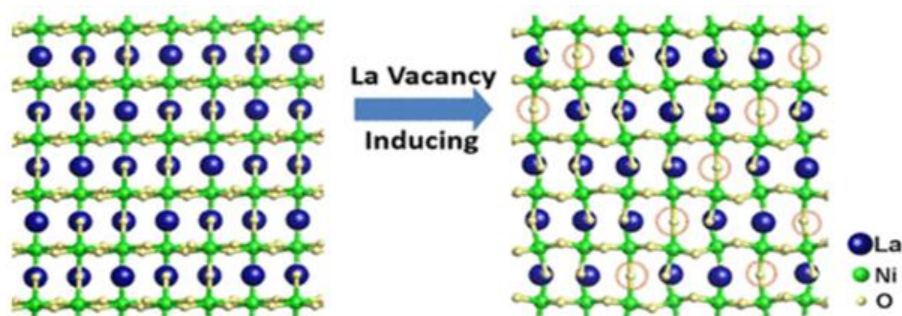


Figure V-2 : Schéma des lacunes et des défauts interstitiels

L'étude des oxygènes du réseau et des lacunes en oxygène se fait grâce à la mobilité de l'oxygène au sein des pérovskites. Différentes techniques existent afin de caractériser cette mobilité, telles que l'échange isotopique et la désorption de l'oxygène en température programmée. Ces techniques mettent en évidence le rôle des lacunes cationiques, anioniques, induites par la double valence naturelle des éléments ou par la substitution partielle des cations A et/ou B mais également des lacunes en oxygène. De plus, la réductibilité du cation B joue également un rôle sur les propriétés redox et la mobilité de l'oxygène au sein de la pérovskite. La désorption d'oxygène en température programmée permet de mettre en évidence que la substitution du cation A par des éléments similaires (lanthanide, alcalin ou alcalino-terreux) entraîne une diminution des lacunes cationiques et donc de l'oxygène désorbé ²². En effet, la structure ABO_3 est constituée de cations A accompagnés d'octaèdres BO_6 dans un rapport molaire et une distance fixe. Selon le principe de Qiu *et al.* ²³, au niveau structural de ABO_3 , la création de lacunes du site A pourrait être réalisée en ajustant l'élément ou le rayon ionique du métal cationique du site A. La Figure V-3 présente les lacunes créées par le changement du rapport molaire de lanthane (site A) dans la pérovskite $LaNiO_3$.

Figure V-3 : Schéma de $LaNiO_3$ (gauche) et La_xNiO_3 avec des lacunes de site A (droite)

V-1-4- La pérovskite $LaNiO$ pour la réaction de méthanation

Les pérovskites sont largement utilisées dans les réactions à hautes températures en raison de leur stabilité thermique élevée (même avec des charges métalliques élevées) de la bonne

réactivité de leur réseau d'oxygène et de leur faible coût^{24,25}. Ce sont donc des matériaux pouvant être intéressants pour la réaction de méthanation du CO₂. En effet, la modification de la structure pérovskite permettant la création de lacunes en oxygène est favorable à l'adsorption du CO₂^{26,24,27}. Parmi les pérovskites de type ABO₃, il a été montré que LaBO₃ (B=Ni, Co, Fe) en tant que précurseur permettait une amélioration des performances catalytiques. De plus, le site A de ce type de pérovskites peut être également remplacé par des ions présentant un état d'oxydation autre que (+III) (comme Ce⁴⁺, Ca²⁺) pour produire des lacunes d'oxygène ou des défauts de structure qui renforcent l'activité catalytique^{28,29}.

Gao Jing *et al.*¹⁷ ont mis en évidence que la pérovskite LaNiO₃, préparée par la méthode citrate et activée à une température de 500 °C sous H₂, donne une conversion élevée du CO₂ (77,7 %) ainsi qu'une bonne sélectivité en CH₄ (99,4 %) à une température de 300 °C et dans les conditions de test catalytique suivantes : H₂/CO₂ = 4, pression atmosphérique, 300 °C, GHSV = 7500 mL/(g.h). L'étape d'activation sous H₂ permet l'obtention d'un matériau de type Ni/La₂O₃, on parle également d'exsolution³⁰. La formation du La₂O₂CO₃ pendant la réaction peut jouer un rôle important dans la méthanation du CO₂. En effet, cette activation peut conduire à la dispersion de particules de nickel sur l'espèce oxocarbonate de lanthane La₂O₂CO₃^{16,17}. La Figure V-4 présente un mécanisme de la méthanation du CO₂ sur la pérovskite LaNiO₃ activée qui a été proposé par Gao Jing *et al.*¹⁷.

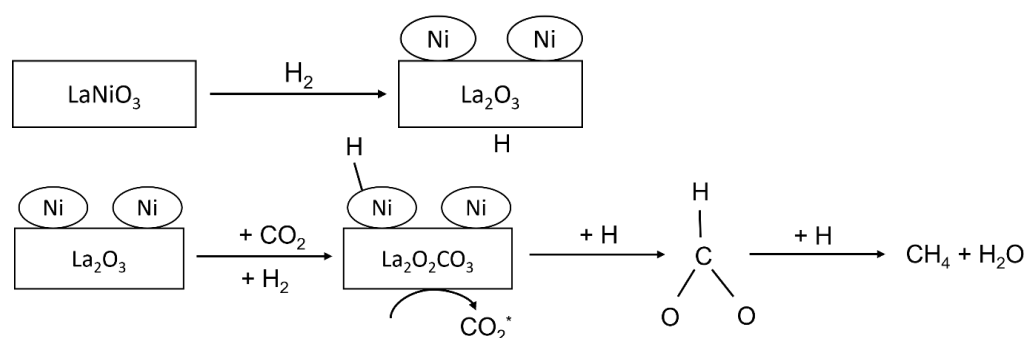


Figure V-4 : Mécanisme de réaction proposé pour la méthanation du CO₂ sur LaNiO₃ activé¹⁷

La réduction des pérovskites permet aux particules de métaux de transition d'être exsoluées à la surface du matériau afin d'obtenir des cristaux hautement dispersés^{31,32,33}. Etant donné que la méthode d'exsolution peut fixer les particules sur le support plus efficacement que la méthode d'imprégnation, les particules exsoluées présentent une excellente résistance au grossissement et à l'agglomération³⁴. Ainsi, l'activité catalytique des particules exsoluées peut être plus stable pendant la réaction. De plus, les particules exsoluées bien dispersées inhibent le dépôt de carbone^{35,36,37,38}. La réduction est donc une étape importante afin d'améliorer les performances catalytiques pour la réaction de méthanation.

V-1-5- Substitution des cations A et B

La présence de défauts sur le site A ou sur le site B permet la création de lacunes en oxygène et améliore la réductibilité des cations Ni^{39,40}. H.Lim *et al.*³³ introduit dans le site A de LaNiO₃ du calcium, qui est un élément abondant sur terre, afin d'obtenir La_{1-x}Ca_xNiO₃ (0 ≤ x ≤ 0,6) et des lacunes en oxygène au sein du matériau⁴¹. L'ajout de calcium facilite l'adsorption du CO₂ en formant des carbonates de calcium à la surface du catalyseur et donc améliore l'activité catalytique. De plus, la présence du calcium permet d'augmenter sa surface spécifique et d'accélérer la dispersion des espèces actives de nickel. Elle permet également de supprimer la formation d'hydroxyde de surface en éliminant les molécules H₂O produites pendant la réaction de méthanation. De plus, Ca empêche la désactivation d'un éventuel site d'adsorption de CO₂, conduisant à une meilleure adsorption de celui-ci³³. Meng Su *et al.*¹⁶ ont étudié les pérovskites LaNiO₃ en modifiant le site A avec d'autres éléments tels que Ca, Ce, Sr et Pr. Ces cations pourraient facilement s'incorporer dans le site A' de la structure pérovskite, qui jouent un rôle dans la création de lacunes en oxygène. La substitution serait alors de type La_{0,8}A_{0,2}NiO₃. La pérovskite avec du Ca permet d'obtenir la conversion en CO₂ la plus élevée avec 81 % contre 72,6 % pour LaNiO₃ mais c'est la pérovskite avec Sr qui possède la sélectivité en CH₄ la plus élevée avec 83 % contre 81 % pour celle avec du Ca. Les pérovskites La_{0,8}Sr_{0,2}NiO₃ et La_{0,8}Ca_{0,2}NiO₃ ont des tailles de particules métalliques de Ni comprises entre 8 et 9 nm contre 13,9 nm pour LaNiO₃. Les pérovskites LaCo_{0,7}X_{0,3}O₃ (X= Ni, Cu, Ga et Fe) sont étudiées sur la réaction de méthanation afin de voir l'effet de ces métaux comme dopant. Il a été observé que l'activité des catalyseurs dopés est améliorée à l'exception de la pérovskite avec du Fe, ce qui prouve que le dopage peut améliorer efficacement le taux de conversion du CO₂. De plus, le catalyseur dopé au nickel présente la meilleure activité catalytique¹⁹. L'ordre d'activité des éléments dopants du site B est Ni > Cu > Ga > Co > Fe. Le dopage des éléments du site B améliore la capacité d'élimination de l'hydrogène du catalyseur de sorte que davantage de H* se combine avec du CO₂ adsorbé pour former HCOO* puis du CH₄ par hydrogénation¹⁹.

V-1-6- Conclusion

Les pérovskites de type ABO₃ sont des matériaux intéressants pour la réaction de méthanation grâce à leurs multiples propriétés physico-chimiques. Il existe un nombre infini de possibilités à synthétiser une pérovskite grâce aux différents éléments que l'on peut introduire dans celles-ci. En effet, les cations A sont composés d'éléments alcalino-terreux et les cations B sont des métaux de transitions. Il est possible d'utiliser un ou plusieurs cations A et/ou cations B. Il est

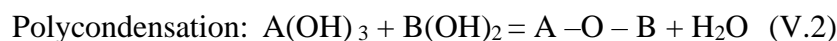
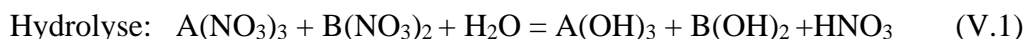
également possible de modifier la stœchiométrie des deux cations afin de créer des défauts de structure, permettant d'améliorer la capacité de dissociation du H₂ et des lacunes en oxygène qui permettent une meilleure adsorption du CO₂ à la surface du matériau. De plus, une étape d'exsolution des pérovskites peut induire la formation de particules métalliques hautement dispersées à la surface du matériau et donc d'améliorer l'activité catalytique. Parmi toutes les pérovskites existantes la pérovskite LaNiO₃ est souvent utilisée pour la réaction de méthanation et présente des résultats intéressants. A partir de LaNiO₃, nous avons essayé de trouver une formulation optimale afin d'obtenir les meilleures performances catalytiques possibles pour la réaction de méthanation du CO₂. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la stœchiométrie du lanthane afin d'être en sous et sur stœchiométrie et de permettre la création de lacunes en oxygène au sein du matériau. Une fois la stœchiométrie du cation A déterminée, nous avons substitué le lanthane par des éléments alcalins et alcalino-terreux tels que le calcium, le strontium, le sodium, le magnésium et le potassium. La meilleure composition est ensuite évaluée avec un test de stabilité afin d'étudier son activité dans le temps. Pour finir, les éléments les plus prometteurs en cation A sont évalués en remplaçant totalement le lanthane.

V-2- Préparation des catalyseurs

Les pérovskites ABO₃ sont préparées par voie sol-gel (méthode citrate⁴²), en utilisant l'acide citrique comme complexant (Figure V-5). La première étape est l'hydrolyse des sels précurseurs. Dans un bécher, les sels de nitrates métalliques (rapport molaire A/B est 1:1) sont dissous dans 20 mL d'eau déminéralisée. L'acide citrique (AC = C₆H₈O₇) est ensuite ajouté au mélange afin de commencer la complexation des ions métalliques avec un rapport molaire A/B/AC = 1:1:2. La solution est ensuite laissée sous agitation (150 rpm) durant environ 15 h à température ambiante. L'eau est éliminée à l'évaporateur rotatif durant 3 h à une température de 50 °C, une pression de 72 mbar et une vitesse de rotation de 100 rpm. C'est l'étape qui permet l'obtention d'un gel. Ce gel est ensuite transféré dans un grand cristalliseur et mis à l'étuve à 100 °C pendant une nuit afin d'évacuer les dernières traces d'eau. Le solide obtenu est broyé sous hotte afin d'éliminer l'oxyde d'azote piégé dans le matériau. La poudre obtenue subit ensuite une étape de décomposition dans un four à moufle à 180 °C pendant 2 h avec une rampe de 2 °C/min afin d'éliminer les dernières traces de nitrates. Puis, le matériau obtenu est broyé et calciné dans un four à moufle à 800 °C (2 °C/min) pendant 8h afin d'éliminer l'acide citrique utilisé pour la complexation des sels métalliques. La poudre obtenue est ensuite tamisée (force de pression = 5 tonnes) afin d'obtenir des tailles de particules comprises entre 350 µm et

550 μm . Avant chaque test catalytique, les matériaux sont réduits à 500 $^{\circ}\text{C}$ pendant 4 h sous un flux de 50 ml/min d' H_2 pur. La température de réduction choisie est la même pour tous les matériaux afin d'être uniforme et est relativement basse pour des soucis d'économie d'énergie.

Les équations bilans des réactions au cours de la synthèse des pérovskites ABO_3 sont décrites ci-dessous :



Différentes séries de pérovskites sont synthétisées et regroupées dans les tableaux ci-dessous.

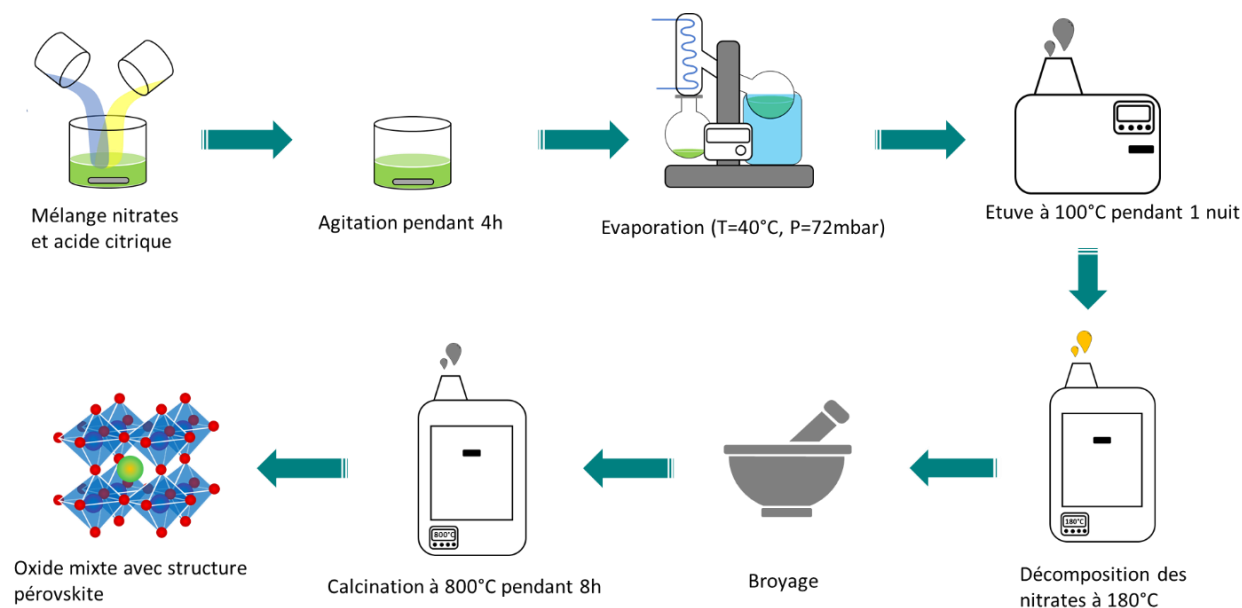


Figure V-5 : Schéma de la synthèse de pérovskites

Les masses présentées dans les tableaux représentent les masses des précurseurs métalliques (sel de nitrate) et de l'acide citrique (AC) nécessaires pour synthétiser 5 g de matériau.

Tableau V-2 : Tableau récapitulatif des masses utilisées pour la série La_xNiO_3

La_xNiO_3	m_{La} (g)	m_{Ni} (g)	m_{AC} (g)
$\text{La}_{1,1}\text{NiO}_3$	9,19	5,72	7,48
$\text{La}_{0,95}\text{NiO}_3$	8,63	6,22	8,13
$\text{La}_{0,9}\text{NiO}_3$	8,42	6,40	8,37
$\text{La}_{0,85}\text{NiO}_3$	8,19	6,60	8,63
$\text{La}_{0,75}\text{NiO}_3$	7,71	7,04	9,20

Tableau V-3 : Tableau récapitulatif des masses utilisées pour la série $\text{La}_{0,9}\text{A}'_{0,1}\text{NiO}_3$

$\text{La}_{0,8}\text{A}'_{0,1}\text{NiO}_3$	m_{La} (g)	$m_{\text{A}'}$ (g)	m_{Ni} (g)	m_{AC} (g)
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{NiO}_3$	7,82	0,55	6,69	8,75
$\text{La}_{0,8}\text{Mg}_{0,1}\text{NiO}_3$	7,87	0,59	6,73	8,81
$\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,1}\text{NiO}_3$	7,88	0,19	6,74	8,81
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$	7,65	0,47	6,55	8,56
$\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{NiO}_3$	7,82	0,23	6,70	8,75

Tableau V-4 : Tableau récapitulatif des masses utilisées pour la série ANiO_3

ANiO_3	m_{A} (g)	m_{Ni} (g)	m_{AC} (g)
LaNiO_3	8,82	6,04	7,90
CaNiO_3	8,29	10,11	13,22
NaNiO_3	3,31	11,44	14,96
SrNiO_3	5,44	7,63	9,98

V-3- Résultats et discussions

Cette partie regroupe les résultats des caractérisations physico-chimiques des matériaux pérovskites ainsi que les tests catalytiques. Les pérovskites étudiées sont des pérovskites LaNiO_3 sur lesquelles un certain nombre de modifications sont faites afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles pour la réaction de méthanation. Cette partie présente six sections correspondantes chacune à une série de pérovskites définies dans les tableaux précédents.

V-3-1- Etude de la stœchiométrie du lanthane dans la pérovskite La_xNiO_3

La pérovskite LaNiO_3 est choisie afin d'étudier l'influence de la stœchiométrie du cation A, ici le lanthane, pour la réaction de méthanation. Pour cela, nous avons synthétisé une série de pérovskites La_xNiO_3 ($x = 1,1 ; 1 ; 0,95 ; 0,90 ; 0,85 ; 0,75$) afin d'étudier le matériau en sur et sous stœchiométrie ^{16,23}.

Tableau V-5 : Compositions théoriques de chaque élément dans les pérovskites La_xNiO_3

Formule chimique	M totale ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	La (%)	Ni (%)	O (%)
$\text{La}_{1,1}\text{NiO}_3$	259,49	58,88	22,62	18,5
LaNiO_3	245,59	56,56	23,90	19,54
$\text{La}_{0,95}\text{NiO}_3$	238,65	55,30	24,59	20,11
$\text{La}_{0,9}\text{NiO}_3$	231,71	53,96	25,33	20,71
$\text{La}_{0,85}\text{NiO}_3$	224,77	52,53	26,12	21,35
$\text{La}_{0,75}\text{NiO}_3$	210,87	49,44	27,8	22,76

Le Tableau V-5 présente les teneurs massiques théoriques pour chaque pérovskite. On observe que les teneurs en lanthane sont comprises entre 49 % et 59 % et les teneurs en nickel sont comprises entre 22 % et 28 %.

V-3-1-a Caractérisations

La Figure V-6a présente les diffractogrammes de la série de pérovskites La_xNiO_3 . Toutes les pérovskites cristallisent selon un système rhomboédrique (JCPDS 88-0633) avec les pics caractéristiques situés à $32,8^\circ$, $47,3^\circ$ et $58,7^\circ$ et correspondant aux plans (110), (024) et (214). De plus, lors de la diminution de la stœchiométrie en lanthane, l'intensité des pics de NiO (JCPDS 44-1159) augmente. En effet, la sous stœchiométrie du cation A entraîne un excès d'espèces de nickel non incorporées dans la structure pérovskite, qui réagissent avec l'oxygène pour former du NiO⁴³. Le Tableau V-6 présente les valeurs de la distance interréticulaire pour chaque matériau pour le pic (024). La pérovskite avec une stœchiométrie de 1, LaNiO_3 , a une distance interréticulaire de $1,918 \text{ \AA}$. La pérovskite en sur stœchiométrie, $\text{La}_{1,1}\text{NiO}_3$, a une distance interréticulaire plus grande que LaNiO_3 alors que les pérovskites en sous stœchiométrie ont des distances interréticulaires plus petites. De plus, un décalage de pic vers les plus grands angles implique que la distance interréticulaire diminue et inversement⁴⁴. La Figure V-6b met bien en évidence ce phénomène qui implique une distorsion du réseau due à la formation de lacunes d'oxygène afin de maintenir l'équilibre des charges de la pérovskite⁴⁵.

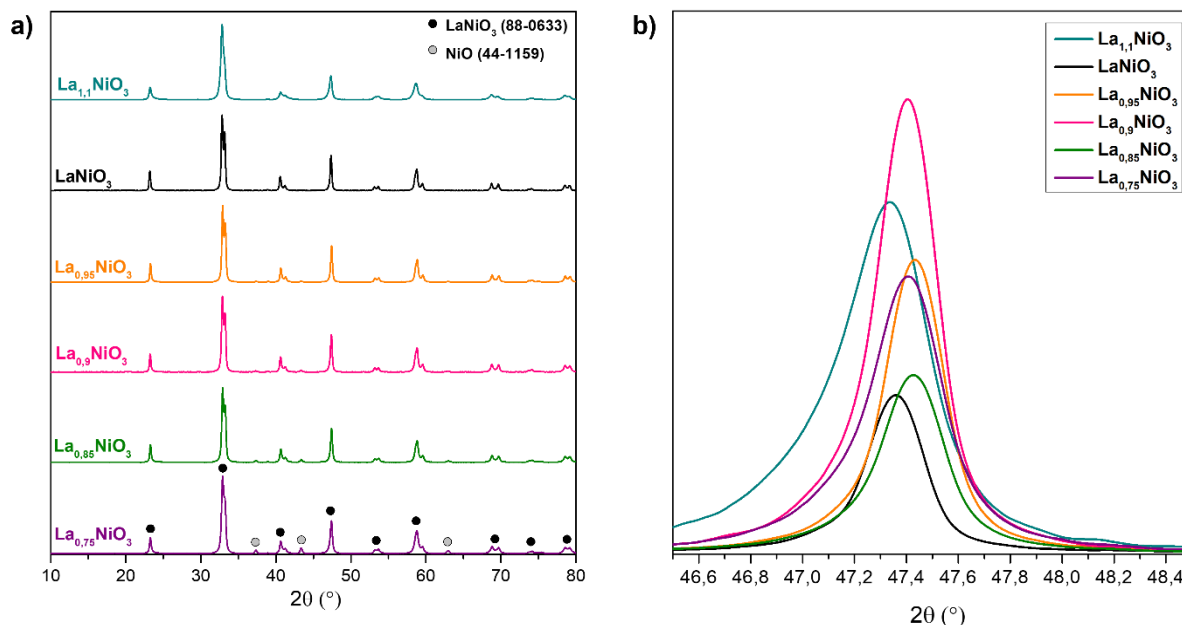
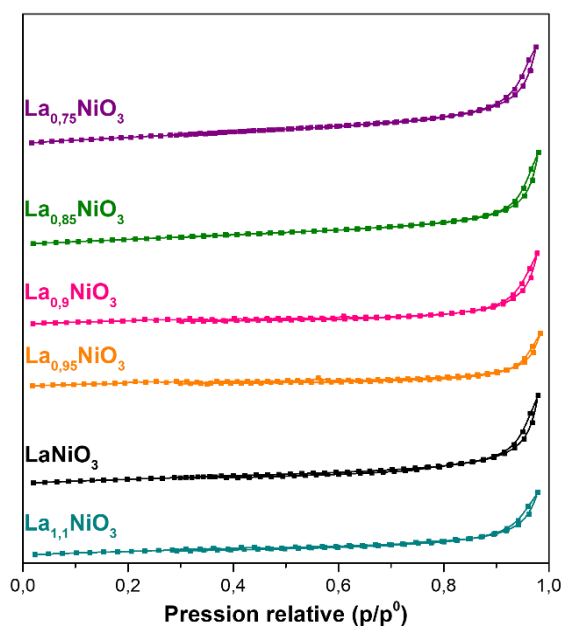


Figure V-6 : Diffractogrammes des pérovskites La_xNiO_3 (a) et agrandissement du pic (024) (b)

La Figure V-7 présente les isothermes d'adsorption/désorption de N_2 des pérovskites La_xNiO_3 . Les isothermes d'adsorption sont de type II indiquant des structures macroporeuse et non poreuse⁴⁵ avec une boucle d'hystérésis de type H3 caractéristiques des pérovskites⁴⁶.

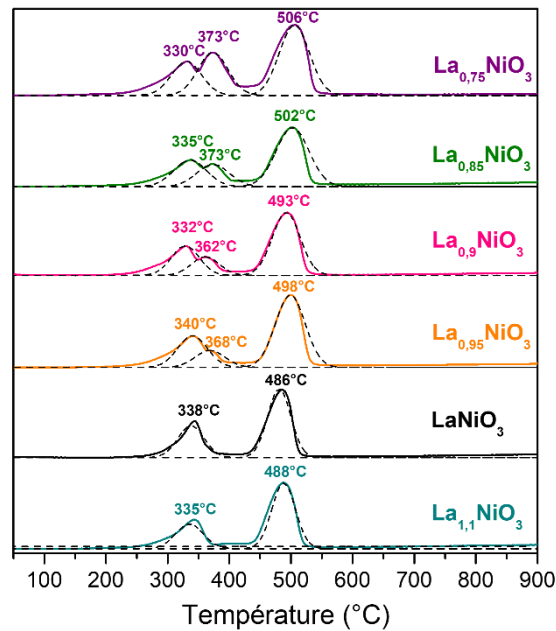
Figure V-7 : Isothermes d'adsorption des pérovskites La_xNiO_3

Le Tableau V-6 rassemble les résultats des propriétés texturales des pérovskites La_xNiO_3 . Les surfaces spécifiques sont toutes inférieures à $8 \text{ m}^2/\text{g}$ et sont selon l'ordre suivant : $\text{La}_{0,95}\text{NiO}_3 < \text{La}_{0,9}\text{NiO}_3 < \text{La}_{1,1}\text{NiO}_3 < \text{LaNiO}_3 < \text{La}_{0,85}\text{NiO}_3 < \text{La}_{0,75}\text{NiO}_3$. Les tailles moyennes des pores sont comprises entre 11 nm et 20 nm, selon l'ordre suivant : $\text{La}_{0,95}\text{NiO}_3 < \text{La}_{0,9}\text{NiO}_3 < \text{LaNiO}_3 < \text{La}_{1,1}\text{NiO}_3 < \text{La}_{0,85}\text{NiO}_3 < \text{La}_{0,75}\text{NiO}_3$.

Tableau V-6 : Résultats des caractérisations des pérovskites La_xNiO_3

Catalyseur	S_{BET} (m^2/g)	Taille moyenne des pores (nm)	2θ ($^\circ$)	$d_{(024)}$ (\AA)
$\text{La}_{1,1}\text{NiO}_3$	5,9	19	47,334	1,919
LaNiO_3	6,0	19	47,361	1,918
$\text{La}_{0,95}\text{NiO}_3$	4,8	28	47,434	1,915
$\text{La}_{0,9}\text{NiO}_3$	4,9	27	47,409	1,916
$\text{La}_{0,85}\text{NiO}_3$	6,5	16	47,429	1,915
$\text{La}_{0,75}\text{NiO}_3$	7,6	14	47,407	1,916

La Figure V-8 présente les profils RTP des matériaux La_xNiO_3 . Dans un premier temps, on observe un premier pic vers $330 \text{ }^\circ\text{C}$ pour tous les matériaux. Un second pic très proche du premier vers $370 \text{ }^\circ\text{C}$ apparaît de plus en plus intense avec la diminution de la teneur en lanthane. On remarque également un décalage vers des températures plus élevées du dernier pic de réduction avec également la diminution de la stœchiométrie du lanthane qui signifie qu'ils ont des capacités redox plus élevées⁴⁴. Pour finir, tous les matériaux sont réduits avant $550 \text{ }^\circ\text{C}$ donc la température de réduction choisie permettra de réduire correctement tous les matériaux.

Figure V-8 : Profil RTP des pérovskites La_xNiO₃

Le Tableau V-7 présente le pourcentage d'H₂ consommé pour un pic de réduction pour chaque matériau. Le premier pic est compris entre 330 °C et 340 °C pour tous les matériaux. Le pic ayant la consommation la plus importante est pour LaNiO₃ avec 35 % contre moins de 27 % pour les autres. Ce pic correspond à la réduction du Ni³⁺ en Ni²⁺ selon l'équation suivante ^{6,47} :



Le second pic augmente avec la diminution de la stœchiométrie en lanthane pour atteindre 29 % pour La_{0,75}NiO₃ et il se décale vers des températures plus élevées avec la diminution de la stœchiométrie. Ce pic est attribué à la réduction de la phase NiO située à la surface de la pérovskite (Ni²⁺) en Ni⁰ ⁴³. Cela suggère que la phase NiO, étant plus exposée, se réduit à des températures plus basses par rapport aux ions Ni profondément enfouis dans la structure de la pérovskite ⁴³. Ce pic correspond également à l'élimination des espèces d'oxygène adsorbées sur les lacunes d'oxygène avec la réduction du Ni³⁺ en Ni²⁺ ⁴⁸. En effet, plus la stœchiométrie du lanthane diminue plus il y a présence de lacunes en oxygène et donc plus ce pic est intense ⁴⁴. Ces résultats sont en accord avec la DRX.

Le troisième pic se décale vers des températures plus élevées avec la baisse de la stœchiométrie et diminue également. Ce dernier pic correspond à la réduction de Ni²⁺ du réseau pérovskite en Ni⁰ et à la formation de l'oxyde de lanthane selon l'équation suivante ^{49,50}:



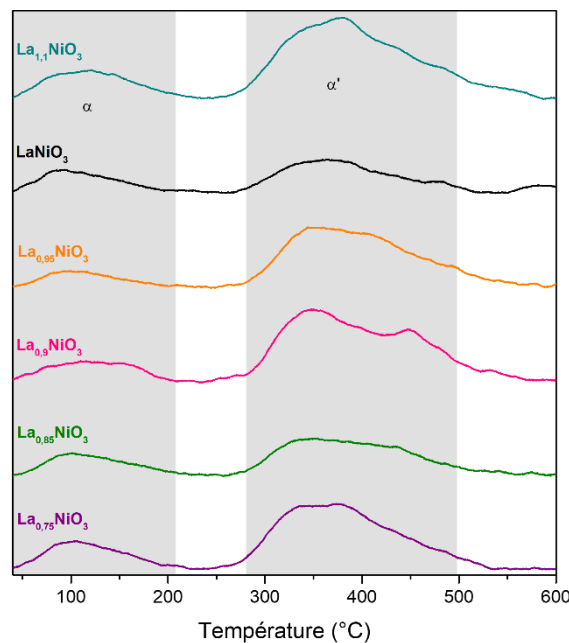
Cette dernière étape permet donc l'exsolution du nickel à la surface de l'oxyde de lanthane.

Tableau V-7 : Résultats des RTP de la série La_xNiO_3

Catalyseur	Pic 1		Pic 2		Pic 3	
	T°C	%	T°C	%	T°C	%
$\text{La}_{1,1}\text{NiO}_3$	335	21	/	/	488	79
LaNiO_3	338	35	/	/	486	65
$\text{La}_{0,95}\text{NiO}_3$	340	26	362	14	490	60
$\text{La}_{0,9}\text{NiO}_3$	332	27	368	17	498	56
$\text{La}_{0,85}\text{NiO}_3$	335	25	373	21	502	54
$\text{La}_{0,75}\text{NiO}_3$	330	23	373	29	506	48

La Figure V-9 présente les profils d' O_2 -TPD des matériaux. En général, les espèces d'oxygène désorbées peuvent être divisées en quatre régions ⁵¹ :

- (1) α -O ou O^{2-} dans la plage de température 100-300 °C. Ce type d'oxygène est faiblement lié à la surface de la pérovskite.
- (2) α' -O est attribuée à la lacune monoatomique de surface (O^-) et apparait comme un pic dans la plage de température d'environ 300 °C à 500 °C.
- (3) L'oxygène de réseau de la pérovskite (β' -O) libéré à la surface à environ 500 °C.
- (4) L'oxygène du réseau pérovskites desorbé de la masse (β -O)

Figure V-9 : Profils O_2 -DTP des matériaux La_xNiO_3

Les profils O_2 -DTP ne présentent que les pics α et α' correspondant aux lacunes en oxygène et intéressants pour notre étude. Dans un premier temps, on remarque des pics de faible intensité pour LaNiO_3 et $\text{La}_{0,85}\text{NiO}_3$. Ensuite, les pics ayant les plus grandes intensités sont attribués à

$\text{La}_{1,1}\text{NiO}_3$ et $\text{La}_{0,9}\text{NiO}_3$. Les premières observations ne sont pas en accord avec les résultats attendus. En effet, les lacunes en oxygène se forment lors de la substitution d'un cation sur un des sites A ou B. Ici, on modifie la stœchiométrie du cation A. On s'attend donc à une augmentation croissante de la quantité de lacunes en oxygène avec la diminution de la stœchiométrie du lanthane.

Tableau V-8 : Résultats des O_2 -DTP de la série La_xNiO_3

	Oxygène α			Oxygène α'		
	Quantité d'O desorbée (μmol)	%	T°C	Quantité d'O desorbée (μmol)	%	T°C
$\text{La}_{1,1}\text{NiO}_3$	24,1	23	112	79,0	77	381
LaNiO_3	17,3	36	91	30,6	64	384
$\text{La}_{0,95}\text{NiO}_3$	9,7	12	102	69,7	88	359
$\text{La}_{0,9}\text{NiO}_3$	15,6	18	108	71,5	82	347
$\text{La}_{0,85}\text{NiO}_3$	13,5	24	105	43,0	76	350
$\text{La}_{0,75}\text{NiO}_3$	23,2	25	98	68,9	75	376

Le Tableau V-8 présente les résultats des O_2 -TPD. Le premier pic est aux alentours de 100 °C et correspond à la désorption de l'oxygène de surface. Le second pic est situé pour tous les matériaux entre 340 °C et 390 °C. Ce pic permet de quantifier les lacunes en oxygène au sein du matériau. On remarque que la pérovskite LaNiO_3 présente 64 % d'oxygène α' correspondant aux lacunes en oxygène. Pour la pérovskite $\text{La}_{0,95}\text{NiO}_3$, la quantité d'oxygène α' augmente à 88 %. Il y a donc une augmentation des lacunes en oxygène lorsque la pérovskite LaNiO_3 est en sous stœchiométrie²³. Cependant, plus la sous stœchiométrie est importante plus la quantité de lacune en oxygène diminue pour atteindre 75 % pour $\text{La}_{0,75}\text{NiO}_3$. Ce phénomène peut s'expliquer par l'augmentation de défauts de structure et l'augmentation de la présence de NiO, observée en DRX ou par la présence de défauts de structures. Ces résultats sont en accord avec la RTP. De plus, la pérovskite $\text{La}_{1,1}\text{NiO}_3$ possède également des lacunes en oxygène avec 77 %, ce qui peut s'expliquer par la présence de défauts de structure.

V-3-1-b Evaluation catalytique

La Figure V-10 présente le rendement en méthane et en monoxyde de carbone en fonction de la température ($\text{VVH} \approx 40000 \text{ h}^{-1}$). On observe que toutes les pérovskites atteignent un rendement en CH_4 entre 69 % et 75 % et le rendement en CO est toujours inférieur à 5 %.

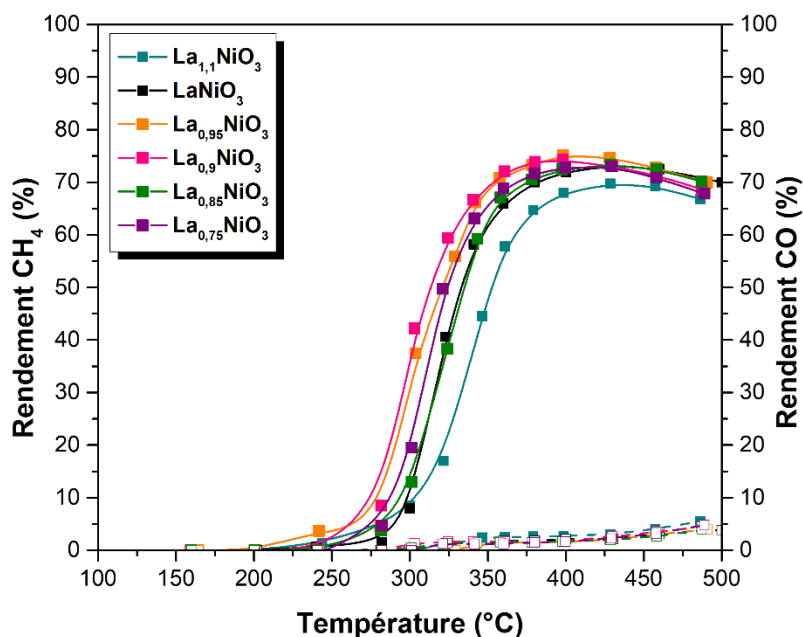


Figure V-10 : Rendement en CH₄ et en CO en fonction de la température pour la réaction de méthanation pour la série La_xNiO₃

Le Tableau V-9 regroupe les rendements maximums en CH₄ et en CO et leur température correspondante. L'activité des pérovskites est selon l'ordre suivant : La_{0,9}NiO₃ (75 %) = La_{0,95}NiO₃ (75 %) > La_{0,85}NiO₃ (74 %) > LaNiO₃ (74 %) > La_{0,75}NiO₃ (73 %) > La_{1,1}NiO₃ (69 %). On observe une meilleure activité catalytique pour La_{0,9}NiO₃ et La_{0,95}NiO₃.

Tableau V-9 : résultats des tests catalytiques des matériaux La_xNiO₃

	Rdt max CH ₄ (%)	Température (°C)	Rdt max CO (%)	Température (°C)
La _{1,1} NiO ₃	69	430	5	490
LaNiO ₃	74	430	4	490
La _{0,95} NiO ₃	75	400	4	490
La _{0,9} NiO ₃	75	400	4	490
La _{0,85} NiO ₃	74	400	4	490
La _{0,75} NiO ₃	73	430	5	490

La Figure V-11 présente le rendement en CH₄ de chaque pérovskite à 280 °C afin d'être en régime chimique (conversion CO₂ < 20 %). Cette figure met en évidence la différence d'activité catalytique à plus basse température. En effet, à cette température le rendement en CH₄ est de 8,5 % pour La_{0,9}NiO₃ contre moins de 5 % pour les autres matériaux.

Le solide La_{0,9}NiO₃ possède les meilleures performances catalytiques pour la réaction de méthanation et il est actif à plus basse température. La présence de lacunes en oxygène est bénéfique pour la réaction de méthanation car elle améliore l'adsorption dissociative du CO₂ en CO⁵². Cependant, une présence trop importante en lacune d'oxygène provoque une

déformation structurelle de la pérovskite accentuée et donc une baisse des performances catalytiques⁵².

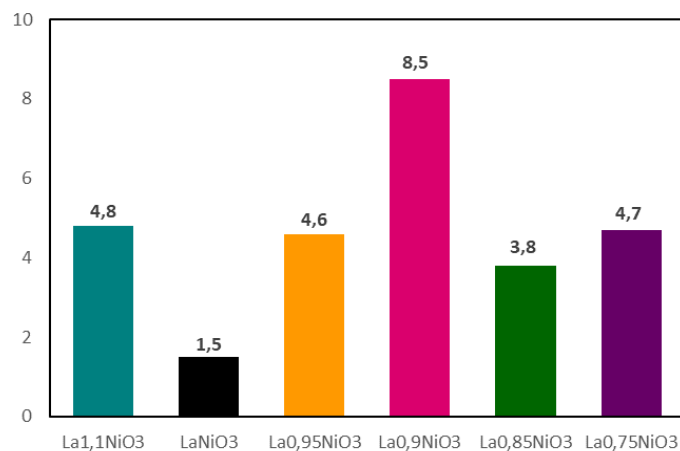


Figure V-11 : Rendement en CH₄ à 280 °C de la série La_xNiO₃

V-3-1-c Caractérisations après test

La Figure V-12 présente les diffractogrammes des pérovskites La_xNiO₃ après les tests catalytiques. Les pics caractéristiques de La₂O₂CO₃ (JCPDS 37-0804) et du nickel métallique Ni⁰ (JCPDS 70-1849) sont présents pour toutes les pérovskites. Ceci est en accord avec la littérature.

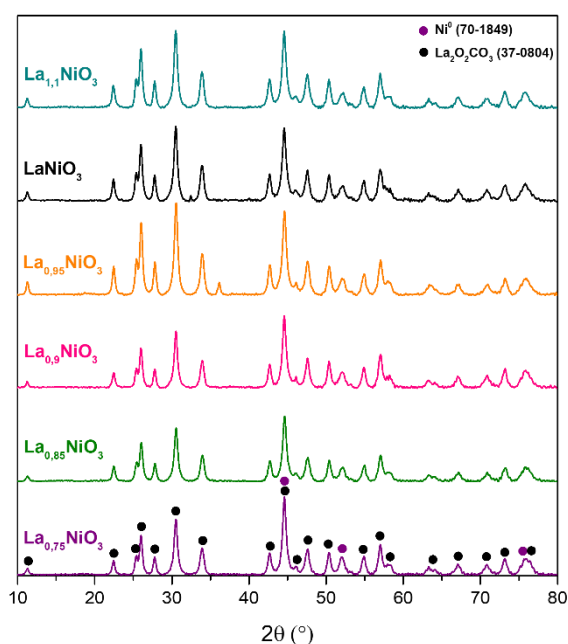


Figure V-12 : Diffractogrammes des pérovskites La_xNiO₃ après test

En effet, la réduction permet la formation de La₂O₂ et Ni⁰. Par ailleurs, le CO₂ présent dans le mélange réactionnel entraîne la formation de carbonates La₂O₂CO₃⁴⁶. De plus, la présence de La₂O₂CO₃, produit intermédiaire de la méthanation du CO₂, peut permettre d'éliminer le coke⁵¹. L'absence de la phase LaNiO₃ confirme bien la réduction totale de la pérovskite.

V-3-1-d Conclusion

Cette première étude porte sur l'influence des déformations structurales et de la présence de lacunes d'oxygène en modifiant la stœchiométrie du lanthane dans la pérovskite La_xNiO_3 (avec $x = 1,1 ; 1 ; 0,95 ; 0,90 ; 0,85 ; 0,75$). La DRX montre la présence de NiO lorsque la pérovskite est en sous-stœchiométrie. La RTP met en évidence que plus la stœchiométrie en lanthane diminuait plus la présence de NiO et de lacune en oxygène augmente. L' O_2 -DTP montre que les matériaux avec la plus grande quantité de lacune en oxygène sont $\text{La}_{1,1}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0,95}\text{NiO}_3$ et $\text{La}_{0,9}\text{NiO}_3$. Les deux matériaux présentant la meilleure activité catalytique sont $\text{La}_{0,9}\text{NiO}_3$ et $\text{La}_{0,95}\text{NiO}_3$. Cependant, $\text{La}_{0,9}\text{NiO}_3$ présente des meilleures performances à plus basse température. Les tests catalytiques prouvent que la présence de lacunes en oxygène au sein du matériau améliore les performances catalytiques pour la réaction de méthanation.

V-3-2- Etude de la substitution du lanthane dans la pérovskite $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,1}\text{NiO}_3$

La pérovskite $\text{La}_{0,9}\text{NiO}_3$ a montré les meilleures performances catalytiques pour la réaction de méthanation. C'est donc en partant de ce matériau que nous faisons l'étude de la substitution du cation A par un autre élément. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser différents éléments tels que Ca, K, Mg, Sr et Na. Ce sont des matériaux susceptibles d'augmenter la basicité du catalyseur et donc l'adsorption du CO_2 ^{53,54}. De plus, lorsqu'on modifie le cation du site A (La^{3+}) par un cation de plus faible valence (tel que Sr^{2+}), le nombre moyen d'oxydation des cations du site B (Ni^{2+}), ainsi que la teneur en lacune d'oxygène augmentent afin de satisfaire le principe d'électronéutralité⁴⁸.

Tableau V-10 : Valeurs massiques théoriques de chaque élément dans les pérovskites $\text{La}_{0,9}\text{B}_{0,1}\text{NiO}_3$

Formule chimique	M totale ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	La (%)	A' (%)	Ni (%)	O (%)
$\text{La}_{0,9}\text{NiO}_3$	231,70	53,95	/	25,33	20,71
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{NiO}_3$	221,82	50,09	1,80	26,46	21,63
$\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{NiO}_3$	221,72	50,12	1,76	26,47	21,64
$\text{La}_{0,8}\text{Mg}_{0,1}\text{NiO}_3$	220,24	50,45	1,10	26,65	21,79
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$	226,58	49,04	3,87	25,90	21,18
$\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,1}\text{NiO}_3$	220,11	50,49	1,04	26,66	21,80

Le Tableau V-10 présente les teneurs massiques théoriques de chaque pérovskite. Les teneurs en lanthane sont comprises entre 49 % et 51 % et celles de l'éléments de substitution du cation A entre 1 % et 4 %. Globalement la teneur massique du site A est située entre 49 % et 54 %

pour toutes les pérovskites. Les teneurs massiques en nickel sont comprises entre 25 % et 27 % pour chaque pérovskite. Toutes les pérovskites ont donc des teneurs en site A et B similaires.

V-3-2-a Caractérisations

La Figure V-13a montre les diffractogrammes de la série de matériaux $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,1}\text{NiO}_3$. On observe pour tous les matériaux la présence de la phase pérovskite LaNiO_3 qui cristallise selon un système rhomboédrique (JCPDS 88-0633) avec les pics caractéristiques situés à $32,8^\circ$, $47,3^\circ$ et $58,7^\circ$ et correspondants aux plans (110), (024) et (214). On remarque également la présence d'oxyde de nickel NiO (JCPDS 44-1159) avec une très faible intensité. Ce pic indique que l'incorporation des éléments sur le site A peut modifier la structure cristalline, provoquer une distorsion du réseau^{43,55} et entraîner un excès d'espèces de Ni non incorporés dans la structure pérovskite, qui réagissent avec l'oxygène pour former du NiO lors de la calcination⁴³. On remarque très peu de phases correspondant au cation A. En effet, lorsque $x < 0,2$, il est difficile d'observer une phase correspondante ce qui suggère que l'élément est bien dispersé dans la pérovskite^{43,53,56,57}.

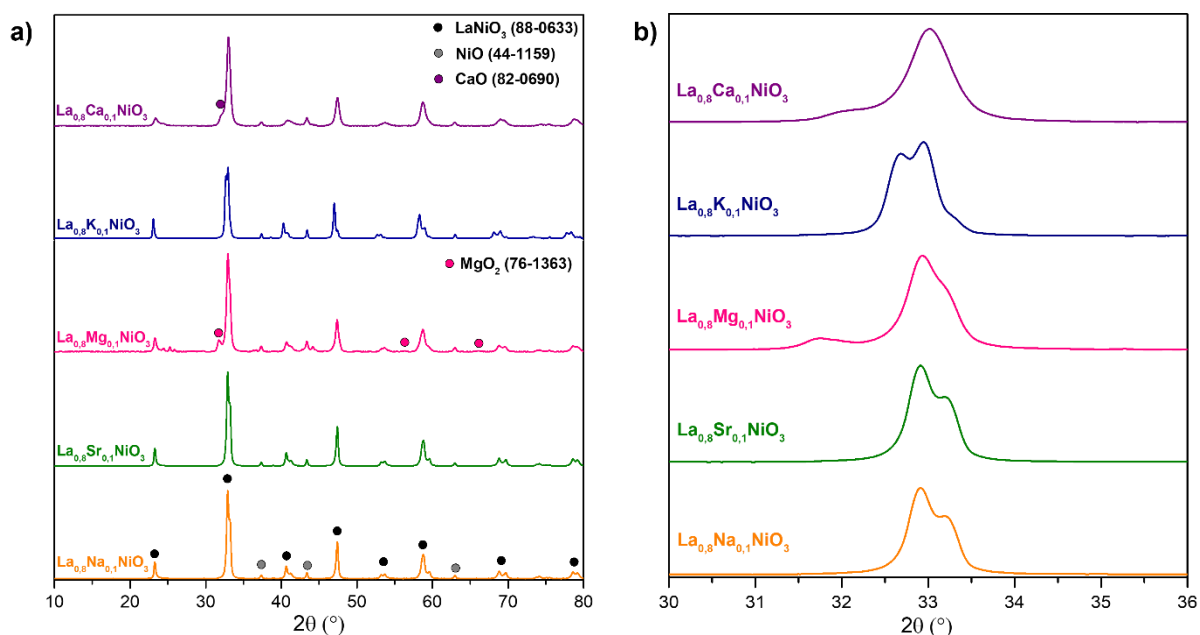


Figure V-13 : Diffractogrammes des pérovskites $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,1}\text{NiO}_3$ (a) zoom sur le pic (110) (b)

De plus, lorsque la quantité d'incorporation de Ca est égale ou supérieure à 0,1, la pérovskite n'est pas propice à la formation de structures de types pérovskites dans le système $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_3$ ^{55,54}. Cependant, la phase CaO (JCPDS 82-0690) est retrouvée dans la pérovskite $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{NiO}_3$ et du MgO (JCPDS 76-1363) dans la pérovskite $\text{La}_{0,8}\text{Mg}_{0,1}\text{NiO}_3$. De plus, un certain nombre de pics caractéristiques de la pérovskite LaNiO_3 se modifient avec l'ajout d'un substituant. C'est le cas du pic à 33° correspondant au plan (110) pour lequel on peut observer, sur la Figure

V-13b, un épaulement du pic avec l'ajout de Ca et de Mg. Ce phénomène est dû à la présence des phases CaO et MgO qui chevauchent le pic (110) de LaNiO_3 .

Le Tableau V-11 présente les distances interréticulaires des matériaux pour le pic (024). Les distances suivent l'ordre : $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0,8}\text{Mg}_{0,1}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0,9}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,1}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{NiO}_3$. Ces changements s'expliquent par la substitution du La par d'autres éléments ce qui modifie l'espacement du réseau. Les éléments qui déplacent le centre du pic vers des angles plus grands rendent l'espacement plus petit ⁵⁸ et inversement, les éléments qui déplacent le centre du pic vers des angles plus petits rendent l'espacement plus grand ⁵⁹. Cela peut être dû à la taille des cations introduits dans le site A qui peuvent modifier l'espacement et/ou la compacité de la maille.

Tableau V-11 : Résultats des caractérisations des pérovskites $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,1}\text{NiO}_3$

Catalyseur	S_{BET} (m^2/g)	Moyenne des tailles de pore (nm)	2θ ($^\circ$)	$d_{(024)}$ (\AA)
$\text{La}_{0,9}\text{NiO}_3$	4,9	27	47,41	1,916
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{NiO}_3$	9,0	21	47,51	1,912
$\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{NiO}_3$	4,3	29	47,01	1,931
$\text{La}_{0,8}\text{Mg}_{0,1}\text{NiO}_3$	6,3	10	47,39	1,917
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$	5,8	19	47,42	1,916
$\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,1}\text{NiO}_3$	4,7	17	47,42	1,916

Le Tableau V-11 rassemble les résultats des propriétés texturales des pérovskites $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,1}\text{NiO}_3$. Les surfaces spécifiques sont toutes inférieures à $9 \text{ m}^2/\text{g}$ et sont selon l'ordre suivant : $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,1}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0,9}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0,8}\text{Mg}_{0,1}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{NiO}_3$. Les tailles moyennes des pores sont comprises entre 10 nm et 30 nm, selon l'ordre suivant : $\text{La}_{0,8}\text{Mg}_{0,1}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,1}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0,9}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{NiO}_3$. La présence de pores dans les matériaux est importante. En effet, ils sont bénéfiques pour les performances catalytiques globales car ils permettent d'adsorber plus d'oxygène de surface et présentent de meilleures propriétés redox ⁴³.

La Figure V-14 présente les isothermes d'adsorption/désorption de N_2 des pérovskites $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,1}\text{NiO}_3$. Les isothermes d'adsorption sont de type II indiquant des structures macroporeuse et non poreuse ⁴⁵ avec une boucle d'hystérésis négligeable ou de type H3 caractéristiques des pérovskites ⁴⁶.

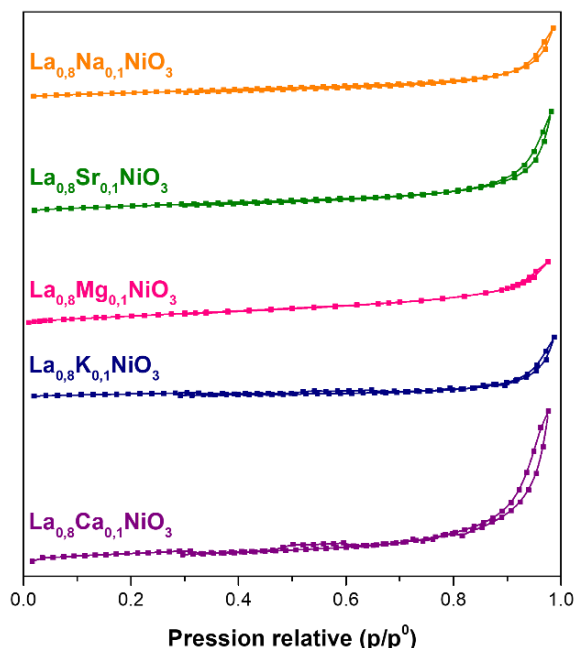


Figure V-14 : Isothermes d'adsorption des pérovskites $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,1}\text{NiO}_3$

La Figure V-15 présente les profils RTP des matériaux $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,1}\text{NiO}_3$. Tous les échantillons présentent trois pics de réduction à l'exception de la pérovskite $\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,1}\text{NiO}_3$ et $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{NiO}_3$ ⁴³. Le premier pic, correspond à la réduction de Ni^{3+} en Ni^{2+} . Le deuxième pic est attribué à la réduction de Ni^{2+} non intégré dans le réseau pérovskite en Ni^0 . Le troisième pic est lié à la réduction de Ni^{2+} dans le réseau pérovskite en Ni^0 ^{49,50}.

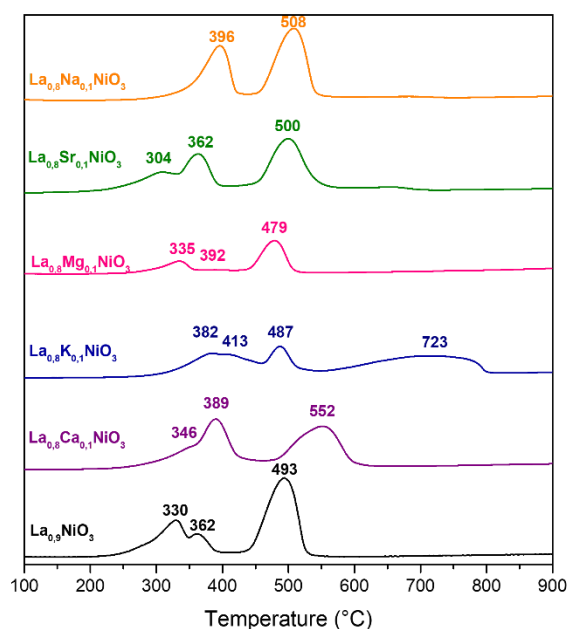


Figure V-15 : Profil RTP des pérovskites $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,1}\text{NiO}_3$

La pérovskite $\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,1}\text{NiO}_3$ a seulement deux pics de réduction grands et asymétriques il donc est probable que le pic de réduction du NiO soit combiné avec le pic de réduction de Ni^{3+} ⁶⁰. La pérovskite $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{NiO}_3$ présente un quatrième pic à plus haute température (723 °C)

correspondant à la réduction des cristallites de NiO dans la structure La_2NiO_4 en raison d'une ségrégation des cristallites La_2O_3 et Ni ¹⁶. L'incorporation du Ca, Sr, K et Na dans $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,1}\text{NiO}_3$ provoque un déplacement des pics de réduction Ni^{3+} en Ni^{2+} vers des températures plus élevées. Cela est dû à la forte interaction présente entre les différents ions ⁴⁷. En effet, l'ajout du Ca peut favoriser une forte interaction entre le CaO non dopé et $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{NiO}_3$, et renforcer la force d'interaction entre le Ni dans les pérovskites et les alentours, rendant ainsi la réduction plus difficile ⁵⁵. Par ailleurs, l'ajout de Sr déplace le pic de réduction du Ni^{3+} vers de basses températures, rendant le processus de réduction plus facile ⁶¹.

V-3-2-b Evaluation catalytique

Les résultats des tests catalytiques de la série $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,1}\text{NiO}_3$ sont présentés sur la Figure V-16 ($\text{VVH} \approx 40000 \text{ h}^{-1}$). Les rendements en CO sont tous inférieurs à 6 % sauf pour $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,1}\text{NiO}_3$ (12 % à 490 °C). Ce matériau atteint un rendement en CH_4 maximum de 55 % à 430 °C. C'est le matériau le moins actif de cette série. Tsounis *et al.*⁴³ démontrent que l'incorporation de potassium dans la perosvkite LaNiO_3 ($\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{NiO}_3$) diminue la stabilité des intermédiaires favorisant la désorption du CO formé par la RWGS avant la réaction de méthanation. De plus, la diminution de l'activité catalytique peut s'expliquer par une adsorption du CO_2 moins stable sur la surface K (qui se trouve sous la forme K_2CO_3). Ensuite, il y a $\text{La}_{0,8}\text{Mg}_{0,1}\text{NiO}_3$ avec un rendement maximum en CH_4 de 69 % atteint à 430 °C puis notre référence $\text{La}_{0,9}\text{NiO}_3$ qui atteint un rendement en CH_4 de 74 % à 430 °C. La présence d'oxyde de magnésium (MgO) dans $\text{La}_{0,8}\text{Mg}_{0,1}\text{NiO}_3$ peut conduire à la formation de solutions solides NiO-MgO qui diminue la réductibilité des espèces Ni, diminuant ainsi la quantité de sites actifs disponibles et l'activité catalytique ⁶². Le matériau $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{NiO}_3$ atteint un rendement de 73 % à 40 0°C mais la conversion en CH_4 commence à plus basse température que $\text{La}_{0,9}\text{NiO}_3$, c'est donc tout de même un matériau intéressant pour cette étude. Cela peut s'expliquer par la présence de lacunes d'oxygène dans le catalyseur favorisant la dissociation du CO_2 en CO et en fournissant des sites plus actifs pour l'adsorption du CO_2 ^{55,63}. Ainsi l'ajout de Ca favorise la réduction des carbonates $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et des carbonates monodentés adsorbés sur les sites Ca par rapport au catalyseur LaNiO_3 , ou ils étaient seulement spectateurs ⁵³. L'ajout de Ca peut donc fournir plus de site actif pour la réaction de méthanation. $\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,1}\text{NiO}_3$ atteint un rendement maximum en CH_4 de 80 % à 360 °C et $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$ atteint un rendement maximum en CH_4 de 80 % à 330 °C. De plus, l'activité de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$ commence à des températures inférieures. La substitution partielle de La^{3+} par Sr^{2+} dans la structure $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ change l'état d'oxydation

du Ni, favorisant ainsi sa réduction en raison de l'augmentation des lacunes, ce qui facilite la mobilité de l'oxygène vers la surface du solide ⁶³.

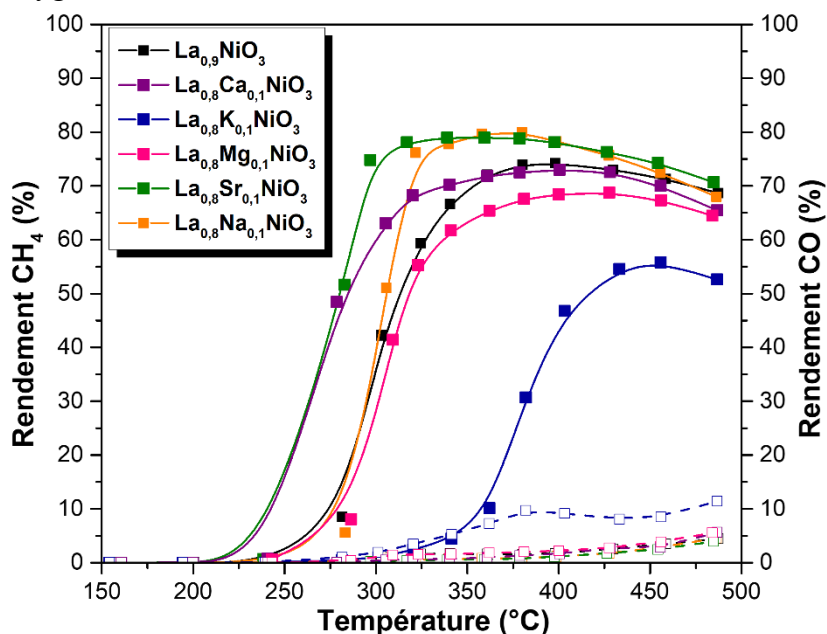


Figure V-16 : Rendement en CH₄ et en CO en fonction de la température pour la réaction de méthanation pour la série La_{0,8}A_{0,1}NiO₃

Le Tableau V-12 regroupe les rendements maximums en CH₄ et CO pour chaque matériau et leur température correspondante. L'activité des pérovskites est selon l'ordre suivant : La_{0,8}Sr_{0,1}NiO₃ > La_{0,8}Na_{0,1}NiO₃ > La_{0,8}Ca_{0,1}NiO₃ > La_{0,9}NiO₃ > La_{0,8}Mg_{0,1}NiO₃ > La_{0,8}K_{0,1}NiO₃.

Tableau V-12 : Résultats catalytiques des matériaux La_{0,8}A_{0,1}NiO₃

	Rdt max CH ₄ (%)	Température (°C)	Rdt max CO (%)	Température (°C)
La _{0,9} NiO ₃	75	430	4	490
La _{0,8} Ca _{0,1} NiO ₃	73	400	6	490
La _{0,8} K _{0,1} NiO ₃	55	430	12	490
La _{0,8} Mg _{0,1} NiO ₃	69	430	6	490
La _{0,8} Sr _{0,1} NiO ₃	80	330	5	490
La _{0,8} Na _{0,1} NiO ₃	80	360	5	490

Ces résultats montrent que le calcium, le sodium et le strontium sont trois éléments qui améliorent l'activité catalytique lorsqu'ils sont ajoutés au lanthane sur le site A, soit en augmentant le rendement en méthane soit en commençant la conversion à plus basse température. Ces résultats sont dus à la présence de lacunes en oxygène dans le matériau ainsi que la forte basicité apportée par ces cations et la forte interaction entre ces trois (Sr, Ca, Na) éléments et le nickel. Les performances catalytiques sont légèrement différentes des résultats obtenus par Meng Su *et al.*¹⁶ En effet, la stœchiométrie n'est pas exactement la même et les

conditions de tests différent également. Cependant, nos résultats et les leurs sont en accord sur le fait que l'ajout du calcium et du strontium augmentent l'activité catalytique.

V-3-2-c Caractérisations après test

Les résultats DRX des catalyseurs après tests sont présentés sur la Figure V-17. Les pics caractéristiques de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JCPDS 37-0804) et du nickel métallique Ni^0 (JCPDS 70-1849) sont présents pour toutes les pérovskites.

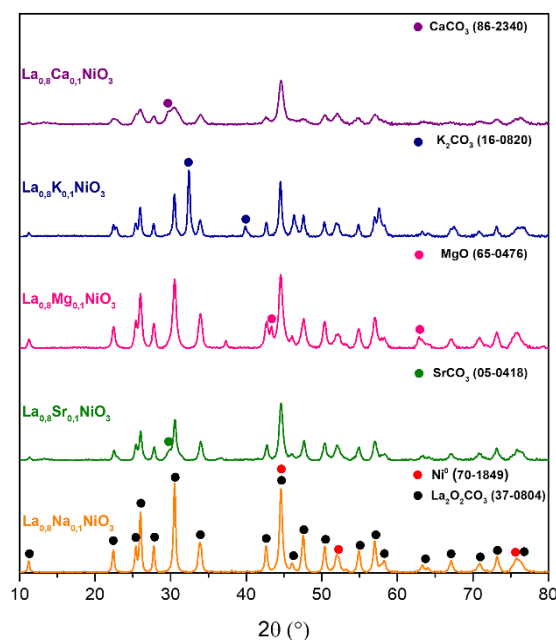


Figure V-17 : Diffractogrammes des pérovskites $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,1}\text{NiO}_3$

La pérovskite $\text{La}_{0,8}\text{Mg}_{0,1}\text{NiO}_3$ montre également la phase MgO , qui, comme expliqué précédemment, diminue la réductibilité du nickel ⁶². De plus, les résultats des catalyseurs $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,1}\text{NiO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{K}$) montrent que l'ajout de Ca , K et Sr favorise non seulement la formation de carbonates $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, mais aussi de carbonates SrCO_3 , CaCO_3 et K_2CO_3 par rapport au catalyseur non dopé $\text{La}_{0,9}\text{NiO}_3$.

V-3-2-d Test de stabilité

Un test de stabilité est réalisé pendant 110 h sur le catalyseur $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$ à 330°C et est présenté sur la Figure V-18. Au début du test de stabilité, le rendement en CH_4 est de 73 % et reste stable avec le temps. Le rendement en CH_4 augmente de 3 % au terme 110 h pour atteindre 76 %. De plus le rendement en CO ne dépasse jamais les 2 %.

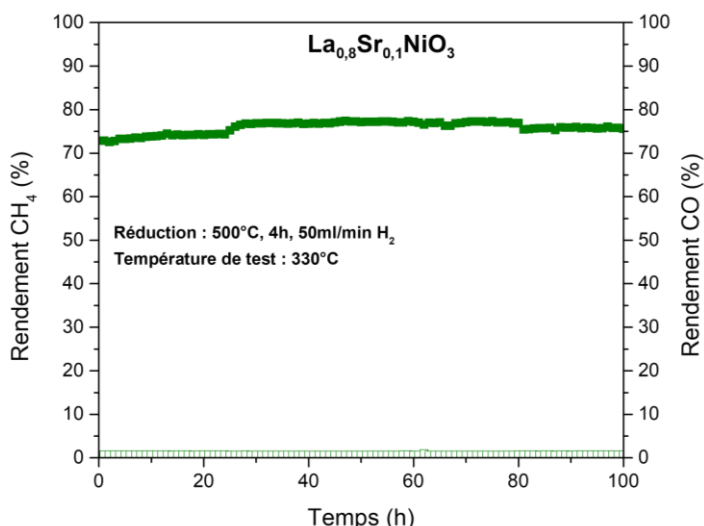


Figure V-18 : Rendement en CH₄ et en CO en fonction du temps de La_{0,8}Sr_{0,1}NiO₃

La Figure V-19 présente les diffractogrammes du matériau La_{0,8}Sr_{0,1}NiO₃ calciné, après test et après test de stabilité. Avant les tests catalytiques, il y a donc, la pérovskite LaNiO₃ (JCPDS 88-0633) et des pics correspondant au NiO (JCPDS 44-1159). Après le test catalytique, on observe des pics caractéristiques de La₂O₂CO₃ (JCPDS 37-0804) et du nickel métallique Ni⁰ (JCPDS 70-1849). Le diffractogramme après le test de stabilité est similaire à celui après un test « classique ».

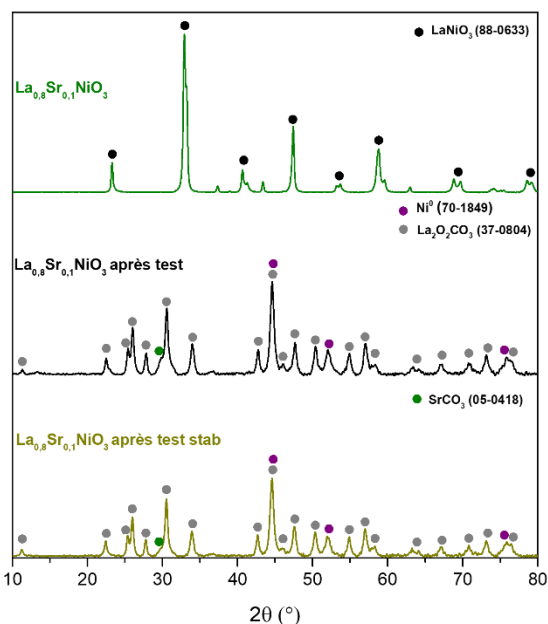


Figure V-19 : Diffractogrammes de la pérovskite La_{0,8}Sr_{0,1}NiO₃

V-3-2-e Conclusion

Cette étude porte sur l'influence de la substitution du cation A avec différents éléments alcalins et alcalino-terreux (Sr, Ca, Mg, K et Na) dans la série La_{0,8}A_{0,1}NiO₃. La DRX montre la présence de la phase LaNiO₃ et NiO pour tous les matériaux. La RTP confirme la présence de NiO et met en avant les différentes températures de réduction des matériaux. La substitution

partielle de La par Sr, Ca et Na améliore les performances catalytiques pour la réaction de méthanation. Les matériaux avec Sr et Na atteignent respectivement 79 % et 80 % de rendement en CH₄ à 330 °C et 360 °C. Un test de stabilité est réalisé sur La_{0,8}Sr_{0,1}NiO₃ pendant 110 h à 330 °C et n'a montré aucune désactivation de ce catalyseur. De plus, l'activité catalytique du matériau avec Ca démarre à basse température ce qui fait de lui également un matériau intéressant.

V-3-3- Etude du cation A dans la pérovskite ANiO₃

Dans l'étude précédente, nous avons mis en évidence que lorsque l'on substituait le lanthane avec du calcium, du sodium et du strontium, les performances catalytiques étaient améliorées. Nous avons donc choisi comme éléments A ces trois éléments mais cette fois ci en remplaçant totalement le lanthane et en gardant le nickel comme élément B.

Tableau V-13 : Composition théoriques de chaque élément dans les pérovskites ANiO₃

Formule chimique	M totale (g.mol ⁻¹)	A (%)	Ni (%)	O (%)
LaNiO ₃	245,60	56,56	23,90	19,54
CaNiO ₃	146,76	27,31	40,00	32,70
SrNiO ₃	194,31	45,09	30,20	24,70
NaNiO ₃	129,68	17,72	45,26	37,01

Le Tableau V-13 présente les teneurs théoriques en site A et en site B pour chaque pérovskite. Contrairement aux autres pérovskites, les matériaux synthétisés dans cette partie ont des teneurs différentes les uns des autres. En effet, la teneur en site A est comprise entre 17 % et 57 % et la teneur en site B est comprise entre 23 % et 46 %.

V-3-3-a Caractérisations

La Figure V-20 montre les diffractogrammes de la série de matériaux ANiO₃. On observe bien la présence de la pérovskite LaNiO₃ qui cristallise selon un système rhomboédrique (JCPDS 88-0633) avec les pics caractéristiques situés à 32,8°, 47,3° et 58,7° et correspondants aux plans (110), (024) et (214). Pour CaNiO₃, on observe la présence des phases CaO (JCPDS 82-0690), CaCO₃ (85-1108) et NiO (JCPDS 44-1159). Pour le matériau SrNiO₃, on observe les phases Sr₂Ni₂O₅ (JCPDS 28-1242), SrCO₃ (JCPDS 05-0418) et Sr(OH)₂ (JCPDS 28-1222) mais également des pics correspondants au NiO (JCPDS 44-1159). La présence d'hydroxyde est probablement due à une faible absorption d'humidité par le catalyseur⁵⁷. Enfin pour NaNiO₃, on observe seulement des pics de forte intensité d'oxyde de nickel (JCPDS 44-1159) et des pics

de faibles intensités caractéristiques de Na_2CO_3 (JCPDS 37-0451). Ces matériaux, à l'exception de LaNiO_3 ne présentent pas la structure pérovskites.

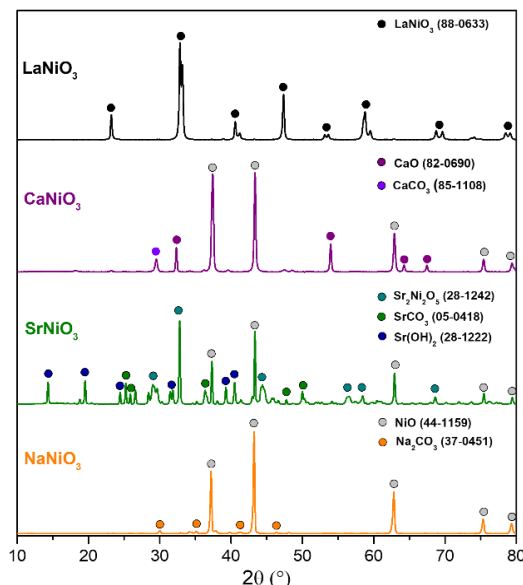


Figure V-20 : Diffractogrammes des pérovskites ABO_3

La Figure V-21 présente les isothermes d'adsorption/désorption de N_2 des matériaux ANiO_3 . Les isothermes d'adsorption sont de type II indiquant des structures macroporeuses et non poreuses ⁴⁵ avec une boucle d'hystérésis négligeable ou de type H3 caractéristiques des pérovskites ⁴⁶.

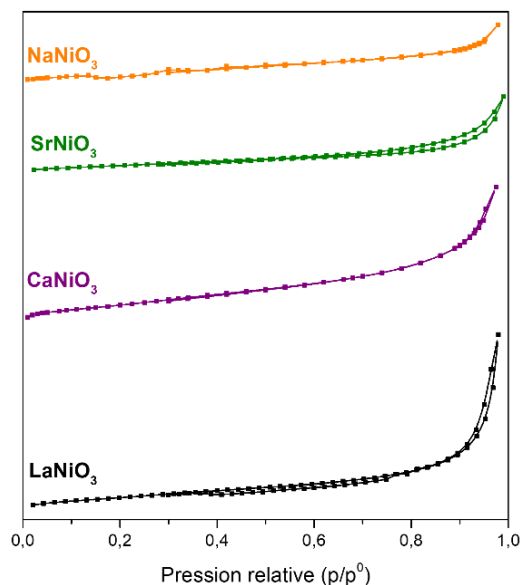


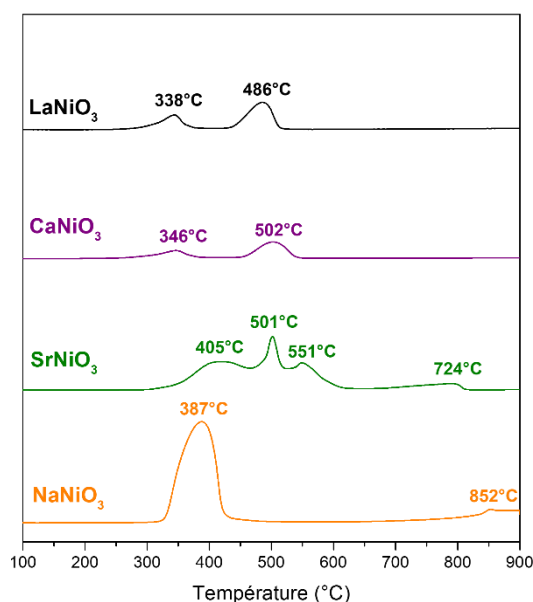
Figure V-21 : Isothermes d'adsorption des pérovskites ANiO_3

Le Tableau V-14 rassemble les résultats des propriétés texturales des matériaux ANiO_3 . Les surfaces spécifiques sont toutes inférieures à $9 \text{ m}^2/\text{g}$ et sont selon l'ordre suivant $\text{NaNiO}_3 < \text{SrNiO}_3 < \text{LaNiO}_3 < \text{CaNiO}_3$. Les tailles moyennes des pores sont comprises entre 9 nm et 20 nm, selon l'ordre suivant : $\text{NaNiO}_3 < \text{CaNiO}_3 < \text{SrNiO}_3 < \text{LaNiO}_3$.

Tableau V-14 : Résultats des caractérisations des matériaux ANiO₃

Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)	Moyenne des tailles de pore (nm)
LaNiO ₃	6,0	19
CaNiO ₃	8,9	11
SrNiO ₃	2,6	13
NaNiO ₃	2,3	9

La Figure V-22 présente les profils RTP des matériaux ANiO₃. Celui de LaNiO₃ a déjà été présenté dans les parties précédentes. Celui de CaNiO₃ est très similaire à la pérovskite LaNiO₃ et le matériau est totalement réduite à 500 °C. Le profil de SrNiO₃ montre que la plupart de la réduction du nickel s'effectue entre 400 °C et 550 °C mais également un petit pic de réduction à 724 °C. Pour finir, le matériau NaNiO₃ montre un large pic intense à 387 °C et un pic négligeable à 852 °C. La plupart du nickel devrait donc être réduit avec une réduction à 500 °C.

Figure V-22 : Profils RTP des matériaux ANiO₃

V-3-3-b *Evaluation catalytique*

Les résultats des tests catalytiques de la série ANiO₃ sont présentés sur la Figure V-23 (VVH $\approx 40000 \text{ h}^{-1}$). Le matériau CaNiO₃ montre des performances catalytiques plus importantes que les autres matériaux et les matériaux NaNiO₃ et SrNiO₃ montrent des performances bien inférieures aux deux autres.

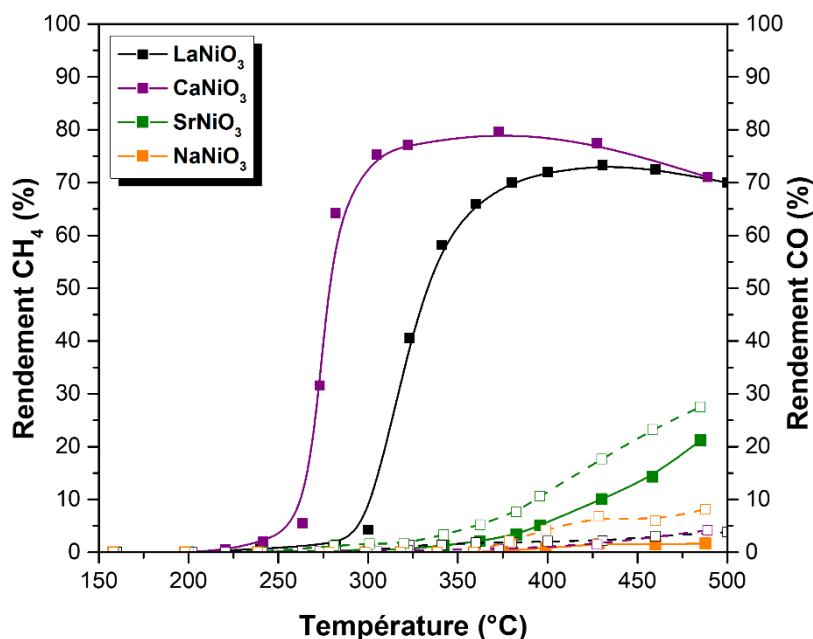


Figure V-23 : Rendement en CH₄ et en CO en fonction de la température pour la réaction de méthanation pour la série ANiO₃

Le Tableau V-15 regroupe les rendements maximums en CH₄ et CO pour chaque matériau et leur température correspondante. L'activité des pérovskites est selon l'ordre suivant : CaNiO₃ (79 %) > LaNiO₃ (74 %) > SrNiO₃ (21 %) > NaNiO₃ (2 %). Ces résultats montrent que le calcium utilisé comme cation A améliore l'activité catalytique. Cependant, le strontium et le sodium comme seuls éléments sur le site A diminuent considérablement l'activité catalytique par rapport au lanthane. Cela peut être dû à une trop grande modification de la structure et donc à une mauvaise capacité d'adsorption du CO₂ sur le matériau. Les performances catalytiques de CaNiO₃ sont dues à la forte présence de carbonates (CaCO₃) qui améliorent la capacité d'adsorption du CO₂ et du H₂ et à la présence de calcium à la place du lanthane permet d'avoir plus de sites basiques ce qui est bénéfique pour la réaction catalytique⁶⁴. Le calcium comme seul élément sur le site A permet d'obtenir de bonnes performances catalytiques ce qui n'est pas le cas du strontium et du sodium ce qui peut s'expliquer par la présence de SrCO₃ et Na₂CO₃ qui était en très faible quantité pour le premier et absent pour le deuxième dans la partie précédente et qui à la différence de CaCO₃ ne doivent pas dissocier correctement le CO₂.

Tableau V-15 : Résultats catalytiques des matériaux ANiO₃

	Rdt max CH ₄ (%)	Température (°C)	Rdt max CO (%)	Température (°C)
LaNiO ₃	74	430	4	490
CaNiO ₃	79	370	4	490
SrNiO ₃	21	490	27	490
NaNiO ₃	2	490	8	490

V-3-3-c Caractérisation après test

La Figure V-24 présente les diffractogrammes des matériaux après les tests catalytiques. On remarque pour LaNiO_3 les pics caractéristiques de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JCPDS 37-0804) et du nickel métallique Ni^0 (JCPDS 70-1849). On observe des pics de Ni^0 pour tous les matériaux après test. Pour CaNiO_3 , on observe les pics caractéristiques de Ni^0 mais également de carbonate de calcium CaCO_3 (JCPDS 86-2340). Pour SrNiO_3 , on observe en plus du Ni^0 des pics correspondant au carbonate de strontium (JPCDS 05-0418) et pour NaNiO_3 , des pics correspondant au carbonate de sodium (JCPDS 37-0451). Ces résultats sont en accord avec la littérature. En effet, les matériaux présentent tous des phases correspondantes au nickel métallique et aux carbonates associés aux différents éléments utilisés comme cation A⁴⁶.

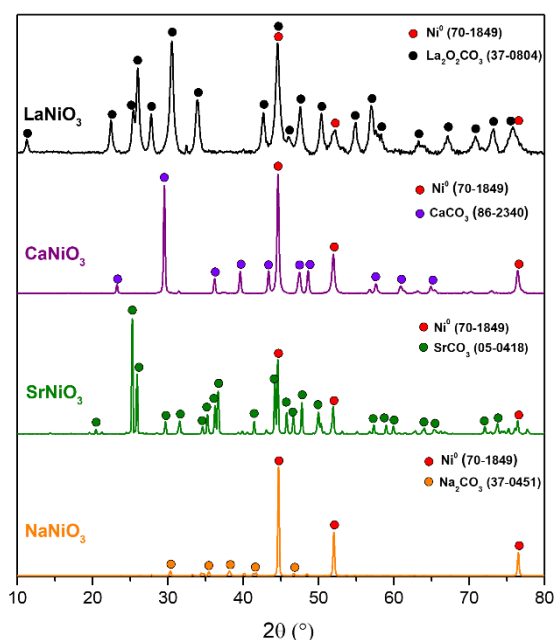


Figure V-24 : Diffractogrammes des pérovskites ABO_3

V-3-3-d Conclusion

Cette étude portait donc sur la substitution totale du cation A par d'autres éléments ayant montré de bonne activité catalytique, c'est-à-dire le calcium, le sodium et le strontium. La DRX a montré la présence de carbonates pour tous les matériaux autre que LaNiO_3 et la présence de NiO . Les tests catalytiques ont mis en évidence que CaNiO_3 permettait des performances catalytiques largement supérieures à LaNiO_3 en atteignant un rendement en CH_4 de 79% à 370°C contre 74% à 430°C pour LaNiO_3 . De plus la substitution complète du lanthane par du strontium et du sodium fait diminuer considérablement les performances catalytiques des matériaux pour la réaction de méthanation. La DRX après test montre pour tous les matériaux la présence de carbonates et de Ni métallique.

V-4- Conclusion

Les pérovskites ABO_3 sont des matériaux pouvant être intéressants pour la réaction de méthanation. En effet, il est possible d'obtenir un grand nombre de combinaisons de pérovskites en modifiant l'élément A et B afin d'obtenir un grand nombre de propriétés. Le but de cette étude était de trouver une formulation de pérovskite permettant d'obtenir les meilleures performances catalytiques possible pour la réaction de méthanation à partir de la pérovskite la plus souvent utilisée pour cette réaction, soit $LaNiO_3$.

Tout d'abord, la stœchiométrie de la pérovskite $LaNiO_3$ pour la réaction de méthanation a été étudiée. Pour cela une série de pérovskites La_xNiO_3 a été synthétisée avec différentes stœchiométries ($x= 1,1 ; 1 ; 0,95 ; 0,90 ; 0,85 ; 0,75$). Le but étant de montrer l'impact des lacunes en oxygène au sein du matériau. Les pérovskites ont des activités catalytiques similaires mais c'est la pérovskite $La_{0,9}NiO_3$ qui offre des performances légèrement supérieures aux autres matériaux grâce à la forte présence de lacunes en oxygène.

Par la suite, le cation A de $La_{0,9}NiO_3$ a été substitué avec d'autres éléments. Les éléments sélectionnés sont des éléments basiques de la 2^e colonne du tableau périodique. Nous avons choisi le calcium, le strontium, le magnésium, le potassium et le sodium. Les résultats catalytiques montrent que les pérovskites avec du magnésium et du potassium sont moins performantes que la pérovskite non substituée, ces éléments n'apportent donc aucun avantage. Cependant, les pérovskites avec du strontium, du sodium et du calcium permettent des rendements plus élevés en CH_4 à des températures plus basses que le catalyseur de référence $La_{0,9}NiO_3$. En effet, la substitution du lanthane par ces éléments permet d'augmenter la basicité des matériaux et la différence de degrés d'oxydation sur le site A permet la création de lacunes en oxygène. Ces deux paramètres sont bénéfiques pour les performances catalytiques.

Le cation A a ensuite été totalement substitué avec les trois éléments ayant donné les meilleures performances catalytiques dans l'étude précédente soit le calcium, le strontium et le sodium. Les matériaux obtenus n'ont pas la structure pérovskite. Les matériaux $SrNiO_3$ et $NaNiO_3$ n'ont pas de bonnes performances catalytiques. En revanche le matériau $CaNiO_3$ offre des performances catalytiques très intéressantes et meilleures que la pérovskite $LaNiO_3$. Ces résultats sont dus à la présence de carbonate de calcium au sein de $CaNiO_3$ qui permet une meilleure adsorption du CO_2 et du H_2 sur le matériau.

V-5- Références

1. Richard, M. Application de la technique d'échange isotopique a l'étude de systèmes catalytiques innovants. *Université de Poitiers* (2015).
2. Zhu, J. *et al.* Perovskite oxides: Preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. *ACS Catal.* 4, 2917–2940 (2014).
3. Royer, S. *et al.* Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: Dream or reality. *Chem. Rev.* 114, 10292–10368 (2014).
4. Najjar, H. Les oxydes type-pérovskite La. (Université de Lille, 2012).
5. Li, C., *et al.* Formability of ABO₃ perovskites. *J. Alloys Compd.* 372, 40–48 (2004).
6. Blanco, A. *et al.* CO₂ methanation activity of Ni-doped perovskites. *Fuel* 320, 1–8 (2022).
7. Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* 14, 477–485 (1926).
8. Deng, J. *et al.* Effect of hydrothermal treatment temperature on the catalytic performance of single-crystalline La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{3-δ} microcubes for the combustion of toluene. *Catal. Today* 139, 82–87 (2008).
9. Tejuca, L. G. Properties of perovskite-type oxides I: Bulk and surface studies. *J. Less-Common Met.* 146, 251–259 (1989).
10. Lebid, M. Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO₃. (2012).
11. Hoffmann, M. R., *et al.* Environ. Appl. Semicond. Photo. *Chem. Rev.* 95, 69-96. (1995).
12. Yang, A.-B. *et al.* A carbon-incorporated LiMnBO₃/boron oxide composite as advanced anode material for lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.* 772, 105–111 (2019).
13. V. Ragupathi *et al.* Enhanced electrochemical performance of LiMnBO₃ with conductive glassy phase: a prospective cathode material for lithium-ion battery. *Ionics (Kiel)*. 23, 1645–1653 (2017).
14. Muhammada, S., *et al.* Mechanistic studies on reversible conversion reaction in Li₂MnO₃-carbon nanotube composite anode. *J. Power Sources* 423, 323–330 (2019).
15. Luo, M. F. & Zheng, X. M. Redox behaviour and catalytic properties of Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂-supported palladium catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 189, 15–21 (1999).
16. Su, M., *et al.* A Hybrid Plasma-Catalysis System for CO₂ Hydrogenation over Perovskite-Type Catalysts: Promoting Effect of A-Site Substitution. *Energy Technol.* 11, 1–10 (2023).
17. Gao, J., *et al.* Methanation of carbon dioxide over the LaNiO₃ perovskite catalysts activated under the reactant stream. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology* vol. 37 573–577 (2009).
18. Tejuca, L. *et al.* Structure adn reactivity of perovskite type oxides. *Adv. Catal.* 36, (1989).
19. Dong, C. *et al.* Transition metal (Ni, Cu, Ga, Fe) doped LaCoO₃ improve surface hydrogen activation to promote low-temperature CO₂ methanation. *J. Environ. Chem. Eng.* 10, 107718 (2022).
20. Guiraldenq, P. Diffusion dans les métaux. *Tech. l'ingénieur.* (1994).
21. Harkati, B. *et al.* Synthèse et étude physicochimique des oxydes La_{1-x}Mg_xAlO₃. (2011).
22. Noboru, Y., *et al.* TPD and XPS study on thermal behavior of absorbed oxygen in La_{1-x}Sr_xCoO₃. *chem.Letters* 10, 1767–1770 (1981).
23. Mi, J., *et al.* Recent Status and Developments of Vacancies Modulation in the ABO₃ Perovskites for Catalytic Applications. *Chem. - A Eur. J.* 29, (2023).
24. González-Castaño, M. *et al.* Ni/YMnO₃ perovskite catalyst for CO₂ methanation. *Appl. Mater. Today* 23, 27–30 (2021).
25. Wang, H., *et al.* Perovskite LaFeO₃ supported bi-metal catalyst for syngas methanation. *J. Nat. Gas Chem.* 21, 745–752 (2012).
26. Blanco, A. *et al.* CO₂ methanation activity of Ni-doped perovskites. *Fuel* 320, 1–8 (2022).

27. Yadav, P. K., *et al.* The bulk and supported perovskite-type catalysts for the CO₂ reforming of methane: The effect of ceria and magnesia. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 140, 104509 (2022).
28. Yang, E. *et al.* Combined steam and CO₂ reforming of methane over La_{1-x}Sr_xNiO₃ perovskite oxides. *Catal. Today* 299, 242–250 (2018).
29. Peña, M. A. & Fierro, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chem. Rev.* 101, 1981–2017 (2001).
30. Stangeland, K., *et al.* The Effect of Temperature and Initial Methane Concentration on Carbon Dioxide Methanation on Ni Based Catalysts. *Energy Procedia* 105, 2016–2021 (2017).
31. Wang, Y. *et al.* Exsolved Fe-Ni nano-particles from Sr₂Fe_{1.3}Ni_{0.2}Mo_{0.5}O₆ perovskite oxide as a cathode for solid oxide steam electrolysis cells. *J. Mater. Chem. A* 4, 14163–14169 (2016).
32. Yang, W., *et al.* Promotion Effect of CaO Modification on Mesoporous Al₂O₃-Supported Ni Catalysts for CO₂ Methanation. *Int. J. Chem. Eng.* 2016, (2016).
33. Lim, H. S. *et al.* Ni-exsolved La_{1-x}Ca_xNiO₃ perovskites for improving CO₂ methanation. *Chem. Eng. J.* 412, (2021).
34. Kwon, O. *et al.* Exsolution trends and co-segregation aspects of self-grown catalyst nanoparticles in perovskites. *Nat. Commun.* 8, 1–7 (2017).
35. Kim, J. H., *et al.* Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 197, 191–200 (2000).
36. Zubenko, D., *et al.* Exsolution of Re-alloy catalysts with enhanced stability for methane dry reforming. *Appl. Catal. B Environ.* 209, 711–719 (2017).
37. Wang, X., *et al.* CO₂ methanation on the catalyst of Ni/MCM-41 promoted with CeO₂. *Sci. Total Environ.* 625, 686–695 (2018).
38. Liu, H., *et al.* Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. *J. Nat. Gas Chem.* 21, 703–707 (2012).
39. Wierzbicki, D. *et al.* Novel Ni-La-hydroxalcalite derived catalysts for CO₂ methanation. *Catal. Commun.* 83, 5–8 (2016).
40. Ji, Q., *et al.* The role of oxygen vacancies of ABO₃ perovskite oxides in the oxygen reduction reaction. *Energy Environ. Sci.* 13, 1408–1428 (2020).
41. Do, J. Y. *et al.* Effective thermocatalytic carbon dioxide methanation on Ca-inserted NiTiO₃ perovskite. *Fuel* 271, 117624 (2020).
42. Royer, S., *et al.* Effect of the synthesis conditions on the redox and catalytic properties in oxidation reactions of LaCo_{1-x}Fe_xO₃. *Appl. Catal. A Gen.* 282, 273–284 (2005).
43. Tsounis, C. *et al.* Tuning the Selectivity of LaNiO₃ Perovskites for CO₂. 4, 1–16 (2020).
44. Zhong, S. *et al.* NO oxidation over Ni-Co perovskite catalysts. *Chem. Eng. J.* 275, 351–356 (2015).
45. Chen, N. H., *et al.* Elevated electrocatalytic performance of A-site non-stoichiometric La_xNiO₃ perovskites towards methanol oxidation reaction in NaOH solution. *J. Solid State Electrochem.* 27, 479–487 (2023).
46. Gao, J., *et al.* Methanation of carbon dioxide over the LaNiO₃ perovskite catalysts activated under the reactant stream. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.* 37, 573–577 (2009).
47. Zhao, S. *et al.* High-performance photothermal catalytic CO₂ reduction to CH₄ and CO by ABO₃ (A = La, Ce; B = Ni, Co, Fe) perovskite nanomaterials. *Ceram. Int.* 49, 20907–20919 (2023).
48. Zhu, J. *et al.* Study of La_{2-x}Sr_xCuO₄ (x = 0.0, 0.5, 1.0) catalysts for NO+CO reaction from the measurements of O₂-TPD, H₂-TPR and cyclic voltammetry. *J. Mol. Catal. A Chem.* 238, 35–40 (2005).
49. Wang, Y., *et al.* Effect of the Calcination Temperature of LaNiO₃ on the Structural Properties and Reaction Performance of Catalysts in the Steam Reforming of Methane. *Catalysts* 13, (2023).
50. Lima, S. M. de & Assaf, J. M. Synthesis and Characterization of LaNiO₃, LaNi_(1-x)Fe_xO₃ and LaNi_(1-x)Co_xO₃ Perovskite Oxides for Catalysis Application. *Mater. Res.* 5, 329–335 (2002).
51. Shahnazi, A. & Firoozi, S. Improving the catalytic performance of LaNiO₃ perovskite by manganese substitution via ultrasonic spray pyrolysis for dry reforming of methane. *J. CO₂ Util.* 45, 101455 (2021).

52. González-Castaño, M. *et al.* Ni/YMnO₃ perovskite catalyst for CO₂ methanation. *Appl. Mater. Today* 23, 27–30 (2021).
53. Lim, H. S. *et al.* Ni-exsolved La_{1-x}Ca_xNiO₃ perovskites for improving CO₂ methanation. *Chem. Eng. J.* 412, (2021).
54. Junior, R. B. S. *et al.* Steam reforming of acetic acid over Ni-based catalysts derived from La_{1-x}Ca_xNiO₃ perovskite type oxides. *Fuel* 254, 115714 (2019).
55. Wang, T., *et al.* Effect of Ca on Perovskite La_{1-x}Ca_xNiO₃ Catalyst for CO₂ Hydrogenation-to-Light Hydrocarbons in a Dielectric Barrier Discharge Plasma Reactor. *Energy Technol.* 11, 1–10 (2023).
56. Bansode, A., *et al.* Impact of K and Ba promoters on CO₂ hydrogenation over Cu/Al₂O₃ catalysts at high pressure. *Catal. Sci. Technol.* 3, 767–778 (2013).
57. Rynkowski, J., *et al.* Catalytic performance of reduced La_{2-x}Sr_xNiO₄ perovskite-like oxides for CO₂ reforming of CH₄. *Appl. Catal. A Gen.* 263, 1–9 (2004).
58. Zhao, K. *et al.* Perovskite-type oxides LaFe_{1-x}Co_xO₃ for chemical looping steam methane reforming to syngas and hydrogen co-production. *Appl. Energy* 168, 193–203 (2016).
59. Liu, G. *et al.* Bi-metal Cu-Co from LaCo_{1-x}Cu_xO₃ perovskite supported on zirconia for the synthesis of higher alcohols. *Fuel Process. Technol.* 128, 289–296 (2014).
60. Silva, P. P., *et al.* Hydrogen production from steam and oxidative steam reforming of liquefied petroleum gas over cerium and strontium doped LaNiO₃ catalysts. *Catal. Today* 289, 211–221 (2017).
61. Mousavi, M., *et al.* Dry reforming of methane by La_{0.5}Sr_{0.5}NiO₃ perovskite oxides: influence of preparation method on performance and structural features of the catalysts. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 95, 2911–2920 (2020).
62. Bacariza, M. C., *et al.* Magnesium as Promoter of CO₂ Methanation on Ni-Based USY Zeolites. *Energy and Fuels* 31, 9776–9789 (2017).
63. Valderrama, G. *et al.* Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides. *Catal. Today* 107–108, 785–791 (2005).
64. Shen, X. *et al.* Modified Ni-carbonate interfaces for enhanced CO₂ methanation activity: Tuned reaction pathway and reconstructed surface carbonates. *J. Catal.* 413, 48–58 (2022).

Conclusion et perspectives

Le réchauffement climatique est en constante augmentation depuis les années 1900 et est responsable de la fonte des glaciers, de l'élévation du niveau de la mer, l'accroissement des sécheresses, l'augmentation de la gravité des tempêtes et tout simplement de la hausse des températures. Il est principalement dû à l'augmentation des émissions des gaz à effet de serre (GES) qui sont, pour la plupart du temps, anthropiques. Le principal GES est le dioxyde de carbone et ses émissions ont augmenté de 40% au cours des 20 dernières années et proviennent principalement du secteur de l'énergie. Le Power-to-gaz est une voie pour transformer les émissions de CO₂. En effet, cela va conduire à la conversion de l'hydrogène généré par les excédents d'énergies renouvelables en méthane directement injectable dans les réseaux de distribution déjà existants. Cette réaction est la réaction de méthanation du CO₂ et nécessite l'utilisation d'un catalyseur.

Généralement, les catalyseurs pour la réaction de méthanation ont une phase active à base de métaux principalement des groupes 8 à 10 du tableau périodique. Les métaux les plus actifs sont le ruthénium et le nickel mais d'autres peuvent être ajoutés comme promoteurs comme notamment le magnésium, le cobalt et le fer. Le support des catalyseurs a également un rôle important à jouer. En effet, l'interaction entre le métal et le support est importante, la présence de lacunes en oxygène et de sites basiques peut aider à une meilleure adsorption du CO₂.

Pour finir, un certain nombre de sources de désactivation des catalyseurs existent et doivent être prises en compte afin d'optimiser au mieux le catalyseur. Il est possible que le catalyseur subisse du frittage, en particulier les catalyseurs à base de nickel. De plus, la formation de dépôt de carbone est aussi un élément à prendre en compte.

Différents catalyseurs ont été synthétisés et caractérisés grâce à différentes techniques. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de la taille des particules métalliques, avec des matériaux à base de silice, sur l'activité catalytique pour la réaction de méthanation. Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'influence de la teneur en nickel métallique au sein de phyllosilicates puis des conditions de réduction. La dernière étude porte sur l'optimisation de matériaux pérovskites pour la réaction de méthanation du CO₂.

Pour la première étude, nous avons trois catalyseurs contenant du Ni sur différents supports. Le premier, Ni/SiO₂ est le catalyseur classiquement utilisé de nickel sur de la silice commerciale avec des tailles de particules métallique d'environ 12nm et situées principalement à l'extérieur de la silice. Le second, Ni/IWI, possède des NPs de Ni confinées dans les mésopores de la SBA-

15 et avec une taille moyenne de 9nm et le troisième, Ni/MIA, avec des NPs de Ni confinées dans les micropores de la SBA-15 et une taille moyenne de 3 nm. Les tests catalytiques ont montré que l'activité catalytique commence autour de 250°C pour tous les catalyseurs et que le rendement en CO est inférieur à 10% (entre 1,4% et 6,2%). Les meilleures performances catalytiques sont obtenues avec le catalyseur Ni/MIA avec un rendement maximal de 86% à 430°C. Les tests catalytiques ont donc permis de montrer que les particules de petite taille permettent de meilleures performances catalytiques et moins de formation de CO. De plus, les caractérisations post-test n'ont montré aucun frittage des particules confinées dans les pores de la SBA-15 et il n'y avait pas de formation de carbone. Un test de stabilité a donc été effectué sur Ni/MIA pendant 70h et on observe une désactivation d'environ 12%. Les caractérisations après test ne montrent pas de dépôt de carbone mais il est possible que les particules de nickel situées à l'extérieur de la SBA-15, donc non confinées, aient subi un phénomène de frittage ce qui expliquerait une certaine désactivation jusqu'à stabilisation. Cette première étude a donc mis en évidence l'importance d'avoir des petites particules confinées dans le matériau pour la réaction de méthanation. En effet, le confinement de ces particules au sein de la microporosité de la SBA-15 a permis non seulement d'avoir une distribution homogène de nanoparticules de Ni de 3nm. De plus, les particules confinées dans les micropores n'ont subi aucun frittage.

Une série de x%Ni/Phyllo (avec x = 0,5%, 5%, 20% et 30% de nickel) a été synthétisée afin d'étudier l'influence de la teneur en Ni pour la réaction de méthanation. Les tests catalytiques ont ensuite été réalisés avec des matériaux réduits à 800°C et ont montré que le 30%Ni/Phyllo et 20%Ni/Phyllo avaient des activités catalytiques intéressantes. Cependant, le 20%Ni/Phyllo a une activité catalytique similaire mais avec moins de nickel, ce qui le rend plus intéressant. Globalement, l'augmentation de la teneur en nickel permet l'augmentation des performances catalytiques mais de manière non proportionnelle. Le matériau 20%Ni/Phyllo a ensuite été réduit à plusieurs températures, 500°C, 600°C, 700°C et 800°C. Des caractérisations après réduction n'ont montré aucune modification de la taille des cristallites, de la taille des pores, du volume des pores ainsi que de la surface spécifique. Le meilleur catalyseur est 20%Ni/Phyllo réduit à 800°C avec un rendement en CH₄ de 91% à 375°C et un rendement en CO inférieur à 2%. Plus la température de réduction augmente meilleure est l'activité catalytique. Un test de stabilité a donc été réalisé sur ce matériau pendant 48h à 375°C et il n'a pas montré de désactivation. Les conditions de réduction ont été ensuite modifiées afin d'essayer d'obtenir des activités catalytiques similaires à celles du matériau réduit à 800°C mais à plus basse température. Dans un premier temps, la composition gazeuse (H₂/N₂) utilisée lors de la

réduction a été modifiée et cette étude a mis en évidence que plus la teneur en hydrogène augmentait, plus l'activité catalytique était bonne jusqu'à 70% d'hydrogène. Au-delà de ce ratio le rendement stagne. Avec 70% H₂/30% N₂ le rendement en CH₄ atteint 80% à 430°C. Nous avons ensuite évalué la durée de réduction en réduisant le catalyseur 2h, 4h et 6h avec 70% d'hydrogène. L'activité catalytique était meilleure pour les durées de réduction plus longues. Le rendement en CH₄ atteint 80% à 430°C lorsque le matériau est réduit pendant 6h. Cependant dans cette dernière partie aucune modification des conditions de réduction n'a apporté de meilleure activité catalytique que le 20%Ni/Phyllo réduit à 800°C pendant 2h. En effet ce matériau possède la meilleure activité catalytique pour cette étude. Il contient bien 20% de nickel et lors de la réduction à 800°C il permet un rendement en méthane de 91% à 375°C. De plus, les conditions de réduction semblent être des éléments importants à prendre en compte pour améliorer l'activité catalytique. Il serait donc intéressant de réaliser un test avec le matériau 20%Ni/Phyllo, le réduire à 800°C pendant 4h avec une composition gazeuse 70% H₂/30% N₂. Il serait également possible d'envisager de réduire le matériau à 900°C pendant moins longtemps ainsi que la réduction de ce matériau sous un autre flux réducteur que l'hydrogène. De plus, la synthèse de phyllosilicates bimétallique Ni-Fe ou Ni-Ru serait également à évaluer afin d'essayer d'augmenter les performances catalytiques pour la réaction de méthanations du CO₂.

Les pérovskites ABO₃ sont des matériaux pouvant être intéressants pour la réaction de méthanation. En effet, il est possible d'obtenir un grand nombre de combinaisons de pérovskites en modifiant l'élément A et B afin d'obtenir un grand nombre de propriétés. Le but de cette étude était de trouver une formulation de pérovskite permettant d'obtenir les meilleures performances catalytiques possibles pour la réaction de méthanation à partir de la pérovskite la plus souvent utilisée pour cette réaction, soit LaNiO₃. Une série de pérovskites La_xNiO₃ a été synthétisée avec différentes stœchiométries (x= 1,1 ; 1 ; 0,95 ; 0,90 ; 0,85 ; 0,75). Les pérovskites ont des activités catalytiques similaires mais c'est la pérovskite La_{0,9}NiO₃ qui offre des performances légèrement supérieures aux autres matériaux grâce à la forte présence de lacunes en oxygène. Par la suite, le cation A de La_{0,9}NiO₃ a été substitué avec d'autres éléments (Ca, Sr, Na, Mg, et K). Les résultats catalytiques montrent que les pérovskites avec du magnésium et du potassium sont moins performantes que la pérovskite non substituée, ces éléments n'apportent donc aucun avantage. Cependant, les pérovskites avec du strontium, du sodium et du calcium permettent des rendements plus élevés en CH₄ à des températures plus basses que le catalyseur de référence La_{0,9}NiO₃. En effet, la substitution du lanthane par ces éléments

permet d'augmenter la basicité des matériaux et la différence de degrés d'oxydation sur le site A permet la création de lacunes en oxygène. Ces deux paramètres sont bénéfiques pour les performances catalytiques. Le cation A a ensuite été totalement substitué avec du calcium, du strontium et du sodium. Les matériaux obtenus n'ont pas la structure pérovskite mais CaNiO_3 offre des performances catalytiques très intéressantes et meilleures que la pérovskite LaNiO_3 . Ces résultats sont dus à la présence de carbonate de calcium au sein de CaNiO_3 qui permet une meilleure adsorption du CO_2 et du H_2 sur le matériau. Il serait donc intéressant de calciner ce matériau à différentes températures afin d'obtenir la meilleure teneur en carbonates puis de quantifier ces carbonates avec des analyses quantitatives en DRX.

Résumé

Cette étude porte sur la valorisation du CO₂ par le procédé de méthanation. Elle vise à développer des matériaux catalytiques efficaces et stables pour cette réaction. L'espèce active utilisée dans différentes familles de matériaux sera le nickel. Dans un premier temps, nous avons focalisé notre travail sur des catalyseurs au nickel supporté sur différentes silices afin d'étudier l'influence de la taille des particules. Le premier, Ni/SiO₂ est le catalyseur classiquement utilisé de Ni sur de la silice commerciale avec des tailles de particules métalliques d'environ 12 nm assez élevées et situées principalement à l'extérieur de la silice. Le second, Ni/IWI, possède des NPs de Ni confinées dans les mésopores de la SBA-15 avec une taille moyenne de 9 nm. Le troisième, Ni/MIA, avec des NPs de Ni confinées dans les micropores de la SBA-15 et une taille moyenne de 3 nm. Les meilleures performances catalytiques sont obtenues avec le catalyseur Ni/MIA avec un rendement maximal de 86 % à 430 °C. Il offre donc un grand potentiel d'utilisation en raison de sa capacité à résister au frittage dû au confinement des nanoparticules de Ni. Ensuite, une série de x%Ni/Phyllo (avec x = 5 %, 10 %, 20 % et 40 % de Ni) a été synthétisée afin d'étudier l'influence de la teneur en Ni. Les tests catalytiques ont montré que 20%Ni/Phyllo avait des activités catalytiques intéressantes. Afin d'étudier l'influence de la température de réduction des phyllosilicates sur la réaction de méthanation, ce matériau a été réduit à plusieurs températures et c'est la réduction à 800 °C qui a permis de meilleures performances catalytiques, avec un rendement en CH₄ de 91 % à 375 °C. De plus, le matériau n'a montré aucune désactivation après 48 h. Par la suite, la composition gazeuse et la durée de réduction ont été étudiées sur des matériaux réduits à plus basses températures. Cependant, les résultats n'ont pas été concluants. Enfin, plusieurs séries de pérovskites, qui ont un grand nombre de propriétés intéressantes pour la réaction de méthanation, ont été synthétisées à partir de LaNiO₃, en modifiant les cations A et B et la stœchiométrie du lanthane. Le cation B offrant les meilleures performances catalytiques est le nickel et la stœchiométrie idéal pour le lanthane est 0,9. En revanche, la substitution du cation A par d'autres éléments alcalino-terreux, comme le strontium et le calcium, peut être bénéfique (80 % à 330 °C pour La_{0,9}Sr_{0,1}NiO₃). Pour finir le cation A a été substitué totalement et le calcium offre des résultats prometteurs avec un rendement en CH₄ de 89 % à 300 °C grâce à la présence de carbonates.

Mots-clés : CO₂ méthanation ; nickel ; SiO₂ ; pérovskites

Abstract

This study focuses on the recovery of CO₂ by the methanation process. It aims to develop efficient and stable catalytic materials for this reaction. First, we focused our work on nickel catalysts supported on different silicas in order to study the influence of particle size. The first, Ni/SiO₂ is the conventionally used nickel catalyst on commercial silica with metal particle sizes of about 12 nm quite high and located mainly outside the silica. The second, Ni/IWI, has Ni NPs confined in the mesopores of SBA-15 with an average size of 9 nm. The third, Ni/MIA, with Ni NPs confined in the micropores of SBA-15 and an average size of 3 nm. The best catalytic performance is achieved with the Ni/MIA catalyst with a maximum efficiency of 86 % at 430 °C. It therefore offers great potential for use due to its ability to resist sintering due to the confinement of Ni nanoparticles. Then, a series of x%Ni/Phyllo (with x = 5 %, 10 %, 20 % and 40 % nickel) was synthesized in order to study the influence of Ni content. Catalytic tests showed that 20%Ni/Phyllo had interesting catalytic activities. In order to study the influence of the phyllosilicate reduction temperature on the methanation reaction, this material was reduced to several temperatures and it was the reduction to 800 °C that allowed better catalytic performance, with a CH₄ yield of 92 % at 350 °C. Post-test characterizations do not show particle sintering or carbon formation on the surface of the materials. In addition, the material showed no deactivation after 48 hours. Subsequently, the gaseous composition and reduction duration were studied on reduced materials at lower temperatures in order to approximate the performance of a reduced material at 800 °C. However, the results were inconclusive. Finally, several series of perovskites have been synthesized. Indeed, these materials offer a large number of interesting properties for the methanation reaction. A number of perovskites have been synthesized from LaNiO₃, completely or partially modifying the A and B cations and modifying the lanthanum stoichiometry. The B cation with the best catalytic performance is nickel and the ideal stoichiometry for lanthanum is 0.9. On the other hand, substituting the A cation with other alkaline earth elements may be beneficial. Indeed, strontium, sodium and calcium increase the catalytic performance up to 80 % at 330 °C for La_{0.9}Sr_{0.1}NiO₃. Finally, cation A has been completely substituted and calcium offers promising results thanks to the presence of carbonates. It has therefore been calcined at a lower temperature in order to promote the formation of carbonates and allows a CH₄ yield of 89 % at 300 °C.

Keywords: CO₂ methanation; nickel; SiO₂; Perovskites