



**HAL**  
open science

# Evaluation catalytique d'argiles synthétiques promues par le nickel sous l'effet des ultrasons dans la réaction de méthanation

Michel Obeid

► **To cite this version:**

Michel Obeid. Evaluation catalytique d'argiles synthétiques promues par le nickel sous l'effet des ultrasons dans la réaction de méthanation. Catalyse. Université du Littoral Côte d'Opale; École doctorale des Sciences et de Technologie (Beyrouth), 2023. Français. NNT : 2023DUNK0680 . tel-04860603

**HAL Id: tel-04860603**

**<https://theses.hal.science/tel-04860603v1>**

Submitted on 1 Jan 2025

**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 et Chimie Physique*

présentée à l'*Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)* de  
**l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO)**

*et*

à l'*Ecole Doctorale de Sciences et de Technologie*  
**de l'Université Libanaise**

par

**OBEID Michel**

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

***Evaluation catalytique d'argiles synthétiques promues par le nickel sous l'effet des ultrasons dans la réaction de méthanation***

Soutenue le 29 novembre 2023, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

M<sup>me</sup> Hélène PERNOT, Professeur, Université de Sorbonne  
M<sup>me</sup> Jane ESTEPHANE, Professeur, Université de Balamand  
M. Samer AOUAD, Professeur, New York University Abu Dhabi  
M. Houssam RASSY, Professeur, American University of Beirut  
M<sup>me</sup> Leonarda Francesca LIOTTA, Professeur, CNR Italien  
M<sup>me</sup> Madona LABAKI, Professeur, Université Libanaise  
M. Edmond ABI-AAD, Professeur, ULCO  
M. Christophe POUPIN, Maître de Conférences, ULCO

Président  
Examinateur  
Examinateur  
Rapporteur  
Rapporteur  
Directeur  
Directeur  
Encadrant



## Remerciements

*Ce travail de thèse a été effectué en cotutelle entre l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) (EA. 4492) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO) dirigée par Monsieur Stéphane SIFFERT et le Laboratoire de Chimie Physique des Matériaux (LPCM) à l'Université Libanaise, dirigé par Madame Mirvat ZAKHOUR. Je leur adresse mes remerciements pour m'avoir accueilli au sein de ces laboratoires, où tout a commencé !*

*Je remercie Monsieur Edmond ABI-AAD qui a dirigé mon travail en France. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour sa gentillesse, ses qualités humaines et son aide tout au long de ces trois années au plan scientifique et humain.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Christophe POUPIN, d'avoir encadré cette thèse en France. Je le remercie pour sa disponibilité, son écoute, son aide durant toutes ces trois années, son investissement dans ce travail, sa confiance et son infinie gentillesse.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Madame Madona LABAKI, ma directrice de thèse au Liban, qui m'a guidé depuis le stage de master. Je la remercie pour la confiance qu'elle m'a accordée. Je la remercie pour sa sympathie, son dévouement et son soutien moral et scientifique.*

*Je voudrais remercier ces trois personnes qui ont suivi avec attention mes travaux, qui ont consacré des heures pour la lecture, pour la correction de ce manuscrit ainsi que pour les réunions. Merci pour vos multiples conseils et vos dévouements.*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur François DELATTRE, Professeur à l'ULCO et à Monsieur Hamed KALAWOUN, doctorant à l'ULCO pour la collaboration et le temps qu'ils ont consacré pour l'étude par les ultrasons.*

*Je voudrais également exprimer mes profonds remerciements à Madame Leonarda Francesca LIOTTA, professeur et directeur de recherche au centre national de recherche italien (CNR), institut pour l'étude des matériaux nanostructurés (ISMN) et à Monsieur Houssam RASSY, professeur à l'Université Américaine de Beirut (AUB) d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et ainsi jugé ce travail. Un grand merci à Monsieur Samer AOUD professeur à New York University Abu Dhabi, à Madame Jane ESTEPHANE, Professeur à l'Université de Balamand (UOB) et à Madame Hélène PERNOT, Professeur à l'Université de Sorbonne d'avoir accepté de faire partie de ce jury. Je voudrais également remercier Monsieur Sébastien*

*ROYER, Professeur à l'Université de Lille, d'avoir accepté de faire partie du jury de mon comité de suivi individuel de thèse (CSI).*

*Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à l'ensemble de l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), Equipe « Traitement catalytique et énergie propre » : Monsieur Renaud COUSIN, Monsieur Cédric GENNEQUIN, professeurs. Je tiens particulièrement à remercier Madame Lucette TIDAHY, Docteur et Ingénieur d'étude, pour les analyses thermiques ainsi que les physisorptions d'azote. J'ai beaucoup apprécié son aide et sa gentillesse. J'ai également une pensée particulière à Madame Carmen CIOTONEA, Maître de conférences, pour les discussions scientifiques et personnelles.*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur ERIC GAIGNEAUX, Professeur à l'Institut de la matière condensée et des nanosciences (IMCN) à l'Université catholique de Louvain qui a consacré des heures pour la lecture et la correction de mes articles. Je remercie également Monsieur François DEVRED, ingénieur à l'Institut de la matière condensée et des nanosciences (IMCN) à l'Université catholique de Louvain pour les études par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) et par désorption en température programmée du CO<sub>2</sub> (DTP-CO<sub>2</sub>).*

*J'adresse mes remerciements à Madame Josefine SCHNEE, Maître de conférences à la Fédération de Chimie et Matériaux de Paris-Centre à l'Université de Sorbonne qui a consacré beaucoup de temps pour les discussions scientifiques, la lecture et la correction de mes articles ainsi que les analyses d'ICP. Je remercie également Madame Ferdaous BEN ROMDHANE, Ingénieur au Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS) à l'Université de Sorbonne pour les analyses de microscopie électronique à transmission (MET et HRMET).*

*Je remercie aussi Monsieur Samer AOUAD, Madame Aida YOUNIS et Monsieur Bilal EL KOURY pour les analyses de réduction en température programmée (RTP) à l'Université de Balamand (UOB) au Liban.*

*Un grand merci à mes amis et collègues avec lesquels j'ai partagé des moments inoubliables : Manon, Caroline, Mariebelle, Rita, Hamed, Rebecca, Madan, Aida, Muriel, Sharad, Sharaf, Mahdi, Abir, Myriam, Mireille, Marc, Lamia, Pedro, Erica, Inès, Sara, Layla, Bastien, Suène, Margaux, Malak, Nour, ... Je les remercie pour leur amitié, leur bonne humeur de tous les jours, leur soutien moral et leurs encouragements permanents.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Manon et Caroline pour leur gentillesse, leur motivation et leur présence lorsque j'en ai eu besoin.*

*Je remercie d'une manière spécifique Madame Muriel CHAGHOURI, docteur, pour les discussions scientifiques et personnelles ainsi que pour l'aide apportée pour la résolution de tous les problèmes que j'ai eus au laboratoire.*

*Je garde une pensée particulière à Mariebelle, qui depuis mon premier jour à Dunkerque ne m'a pas laissé. Je la remercie pour son amitié, sa bonne humeur, ses plats de jour et son soutien moral...*

*Je remercie chaleureusement toute ma famille sans laquelle je ne serais pas arrivé jusque-là. Merci maman pour tout ce que tu as fait pour moi. Un grand merci à ma sœur, à Saad et à Nelly qui m'ont toujours supporté, encouragé et réconforté durant les moments difficiles. Merci pour le soutien psychologique et émotionnel que vous m'avez apporté.*

*Ces trois années de thèse ont été l'une des plus belles expériences de ma vie, merci d'avoir fait une partie de cette aventure qui sera toujours gravée dans mon cœur et mon cerveau !*

*Merci<sup>10000000</sup> à tous !*

## Table des matières

Liste des tableaux.....	x
Liste des figures .....	xiii
Introduction générale .....	1
Chapitre 1 : Etat de l'art.....	4
I. Les émissions de dioxyde de carbone.....	4
II. Les solutions pour réduire les émissions de CO <sub>2</sub> .....	6
II.1. Capture du CO <sub>2</sub> .....	6
II.2. Stockage du CO <sub>2</sub> .....	11
II.3. Utilisation du CO <sub>2</sub> .....	13
III. Transition énergétique et « Power-to-Gas » .....	14
IV. Méthanation du CO <sub>2</sub> .....	16
IV.1. Historique .....	16
IV.2. Projets actuels de méthanation du CO <sub>2</sub> à l'échelle pilote ou commerciale .....	17
IV.3. Etude thermodynamique.....	18
IV.4. Mécanismes de la réaction de méthanation .....	22
IV.5. Les catalyseurs utilisés dans la réaction de méthanation.....	23
V. Les hydroxydes doubles lamellaire en méthanation du CO <sub>2</sub> .....	31
VI. Effet des ultrasons lors de l'élaboration des HDL.....	34
VII. Conclusion.....	37
1. VIII. Références .....	39
Chapitre 2 : Effet de la teneur en nickel .....	53

## Table des matières

I. Synthèse des catalyseurs NiXMgAl Cp.....	53
II. Caractérisation des échantillons NiXMgAl non calcinés.....	55
II.1. Diffraction des rayons X des échantillons NiXMgAl non calcinés .....	55
II.2. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD/TG) des échantillons NiXMgAl HDL non calcinés .....	59
III. Caractérisation des matériaux NiXMgAl calcinés.....	62
III.1. Composition massique définie par ICP-OES des échantillons NiXMgAl calcinés.....	62
III.2. Diffraction des rayons X des échantillons NiXMgAl calcinés .....	63
III.3. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET et étude par porosimétrie des échantillons NiXMgAl calcinés .....	65
III.4. Réduction en température programmée sous hydrogène des échantillons NiXMgAl calcinés.....	68
IV. Caractérisation des matériaux NiXMgAl réduits .....	71
IV.1. DRX des matériaux NiXMgAl réduits .....	71
V. Test catalytique .....	73
V.1. Description du montage .....	73
V.2. Conditions Opératoires .....	74
V.3. Formules de calcul .....	75
V.4. Evaluation de la performance catalytique des catalyseurs NiXMgAl red .....	76
VI. Caractérisation des matériaux NiXMgAl après test catalytique.....	81
VI.1. Diffraction des rayons X.....	81
VII. Conclusion.....	81
VIII. Références .....	82
Chapitre 3 : Effet de la méthode de préparation .....	86
I. Synthèse des catalyseurs NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp.....	86



## Table des matières

II. Caractérisation des échantillons NiMgAl Cp HDL, NiMgAl Us HDL et MgAl Cp HDL non calcinés.....	88
II.1. Diffraction des rayons X des échantillons NiMgAl Cp HDL, NiMgAl Us HDL et MgAl Cp HDL non calcinés .....	88
II.2. Analyses Thermiques Différentielle (ATD) et Gravimétrie (ATG) des échantillons NiMgAl Cp HDL, NiMgAl Us HDL et MgAl Cp HDL non calcinés.....	90
III. Caractérisation des matériaux NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés .....	93
III.1. Composition massique définie par ICP-OES des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés .....	93
III.2. Diffraction des rayons X des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés.....	94
III.3. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET et étude par porosimétrie des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés .....	95
III.4. Réduction en température programmée sous hydrogène des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés.....	96
IV. Caractérisation des matériaux NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp réduits.....	99
IV.1. Diffraction des rayons X des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp réduits.....	99
IV.2. Microscopie électronique à transmission des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp réduits.....	101
IV.3. Désorption en température programmée du CO <sub>2</sub> (DTP-CO <sub>2</sub> ) des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp réduits .....	105
V. Test catalytique des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp .....	107
VI. Caractérisation après test catalytique des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp .....	111
VI.1. Diffraction des rayons X des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp .....	111

## Table des matières

VI.2. Analyses thermiques Différentielle (ATD) et Gravimétrie (ATG) des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp après test catalytique .....	112
VII. Conclusion.....	113
VIII. Références .....	114
Chapitre 4 : Optimisation des paramètres des ultrasons .....	118
I. Synthèse des catalyseurs NiMgAl Us Z et NiMgAl Us Ty.....	118
II. Effet de la puissance d'irradiation ultrasons .....	118
II.1. Caractérisation des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z non calcinés.....	118
II.1.1. Diffraction des rayons X des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z non calcinés .....	118
II.1.2. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD/TG) des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z non calcinés.....	120
II.2. Caractérisation des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z calcinés .....	122
II.2.1. Composition massique définie par ICP-OES des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z calcinés.....	122
II.2.2. Diffraction de rayons X des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z calcinés .....	123
II.2.3. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET et étude par porosimétrie des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z calcinés .....	125
II.2.4. Réduction en température programmée sous hydrogène des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z calcinés .....	127
II.3. Caractérisation des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z réduits .....	129
II.3.1. Diffraction de rayons X des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z réduits .....	129
II.3.2. Microscopie électronique à transmission des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z réduits.....	131
II.3.3. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z réduits.....	137

## Table des matières

II.3.4. Désorption en température programmée du CO <sub>2</sub> (DTP-CO <sub>2</sub> ) des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z réduits.....	141
II.4. Test catalytique des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z.....	142
III. Effet du temps d'irradiation ultrasons.....	145
III.1. Caractérisation des matériaux NiMgAl Us Ty non calcinés.....	146
III.1.1. Diffraction de rayons X des matériaux NiMgAl Us Ty non calcinés.....	146
III.1.2. Analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD/TG) des matériaux NiMgAl Us Ty non calcinés.....	147
III.2. Caractérisation des matériaux NiMgAl Us Ty calcinés.....	148
III.2.1. Diffraction de rayons X des matériaux NiMgAl Us Ty calcinés.....	148
III.2.2. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET et étude par porosimétrie des matériaux NiMgAl Us Ty calcinés .....	149
III.2.3. Réduction en température programmée sous hydrogène des matériaux NiMgAl Us Ty calcinés .....	151
III.3. Caractérisation des matériaux NiMgAl Us Ty réduits.....	152
III.3.1. Diffraction des rayons X des matériaux NiMgAl Us Ty réduits .....	152
III.4. Test catalytique des échantillons NiMgAl Us Ty .....	152
IV. Etude des différents paramètres influant sur l'activité catalytique.....	154
IV.1. Effet de la masse du catalyseur.....	154
IV.2. Effet de la vitesse volumique horaire (VVH).....	155
IV.3. Effet de la dilution avec SiC.....	157
V. Conclusion .....	158
VI. Références.....	159
Conclusion générale et perspectives .....	163
Annexe 1 .....	165

## Table des matières

1. Calcul du nombre m de molécule d'eau dans la formule $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\cdot\text{CO}_3\cdot m \text{H}_2\text{O}$ .....	165
Annexe 2 .....	167
2. Calcul de la dispersion métallique de nickel .....	167
Valorisation Scientifique .....	169
Résumé.....	171
Abstract.....	172

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Les réactions possibles pouvant intervenir lors de la réaction de méthanation [40].	19
<b>Tableau 2</b> : Récapitulatif de l'activité catalytique des catalyseurs utilisés en bibliographie pour la réaction de méthanation. ....	30
<b>Tableau 3</b> : Formules molaires nominales des échantillons NiXMgAl HDL et teneur massique correspondante de chaque composant après calcination.....	55
<b>Tableau 4</b> : Paramètres de maille « a » et « c » des solides NiXMgAl HDL non calcinés. ....	58
<b>Tableau 5</b> : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques de la perte de masse des différents échantillons NiXMgAl HDL. ....	61
<b>Tableau 6</b> : Teneurs, obtenues par ICP-OES, en nickel, magnésium et aluminium des catalyseurs NiXMgAl calcinés. ....	63
<b>Tableau 7</b> : Propriétés texturales des matériaux NiXMgAl calcinés.....	68
<b>Tableau 8</b> : Consommations d'hydrogène théorique et expérimentale et degré de réduction des matériaux NiXMgAl calcinés. ....	71
<b>Tableau 9</b> : Taille des cristallites de nickel métallique dans les échantillons NiXMgAl calc.....	73
<b>Tableau 10</b> : Conditions opératoires du système chromatographique. ....	75
<b>Tableau 11</b> : Sélectivités en CH <sub>4</sub> et CO obtenues à 400 °C pour NiXMgAl.....	79
<b>Tableau 12</b> : La taille des cristallites de Ni métallique, des échantillons NiXMgAl après test catalytique.....	81
<b>Tableau 13</b> : Paramètres de maille et taille des cristallites des échantillons MgAl Cp HDL, NiMgAl Cp HDL et NiMgAl Us HDL séchés.....	89
<b>Tableau 14</b> : Teneurs, obtenues par ICP-OES, en nickel, magnésium et aluminium des différents catalyseurs NiMgAl Cp calc, NiMgAl Us calc et NiMgAl Imp calc (calcinés).....	93
<b>Tableau 15</b> : Propriétés texturales des matériaux NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés.....	96
<b>Tableau 16</b> : Consommations d'hydrogène théorique et expérimentale des matériaux NiMgAl Cp calc, NiMgAl Us calc et NiMgAl Imp calc .....	99
<b>Tableau 17</b> : Tailles des cristallites et des particules de nickel des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp réduits.....	102

## Liste des tableaux

<b>Tableau 18</b> : Quantité de CO <sub>2</sub> désorbée en DTP-CO <sub>2</sub> des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp réduits.....	107
<b>Tableau 19</b> : Sélectivité, à 400 °C, en CH <sub>4</sub> et CO pour les différents catalyseurs NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp.....	109
<b>Tableau 20</b> : Conversion du CO <sub>2</sub> , sélectivité en CH <sub>4</sub> et VVH ou VHSV lors de la réaction de méthanation en présence de différents catalyseurs rapportés dans la littérature (P = 1 atm, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4).....	111
<b>Tableau 21</b> : La taille des cristallites de Ni pour les échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp après test catalytique. ....	112
<b>Tableau 22</b> : Paramètres de maille « a » et « c » des échantillons NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z non calcinés.....	120
<b>Tableau 23</b> : Pertes de masse théorique et expérimentale au cours de la décomposition thermique sous air des matériaux NiMgAl Cp HDL et NiMgAl Us Z HDL. ....	122
<b>Tableau 24</b> : Teneurs, obtenues par ICP-OES, en nickel, magnésium et aluminium des différents catalyseurs NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z calcinés. ....	123
<b>Tableau 25</b> : Propriétés texturales des matériaux NiMgAl Cp calc et NiMgAl Us Z calc.....	126
<b>Tableau 26</b> : Consommations d'hydrogène expérimentale et théorique et degré de réduction du nickel de NiMgAl Cp calc et NiMgAl Us Z calc.....	129
<b>Tableau 27</b> : Taille des particules et des cristallites de nickel et leur accessibilité métallique (dispersion) dans les échantillons NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z réduits.....	134
<b>Tableau 28</b> : Résultats de l'analyse SPX pour les matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z réduits. ....	140
<b>Tableau 29</b> : Quantité de CO <sub>2</sub> désorbée en DTP-CO <sub>2</sub> pour les solides NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z réduits. ....	142
<b>Tableau 30</b> : Sélectivités en CH <sub>4</sub> et CO à 400 °C pour les différents catalyseurs NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z. ....	143
<b>Tableau 31</b> : Pourcentage massique et dispersion du nickel sur les catalyseurs NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z et valeurs de TOF obtenues à 260 °C lors de la méthanation du CO <sub>2</sub> .....	145
<b>Tableau 32</b> : Paramètres de maille « a » et « c » des échantillons NiMgAl Us Ty non calcinés. ....	147

## Liste des tableaux

<b>Tableau 33</b> : Propriétés texturales des matériaux calcinés NiMgAl Us Ty calc. ....	150
<b>Tableau 34</b> : Tailles des cristallites de nickel pour les échantillons NiMgAl Us Ty réduits.....	152
<b>Tableau 35</b> : Les différentes VVH avec les temps de contact correspondants.....	156

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> : Emissions de CO <sub>2</sub> liées à l'énergie et leur évolution interannuelle 1900-2021 (en Gt CO <sub>2</sub> ) [7].....	5
<b>Figure 2</b> : Anomalie de la température moyenne mondiale terre-mer par rapport à la température moyenne de 1961 à 1990 [11].....	6
<b>Figure 3</b> : Effet de la température et de la pression sur : (a) la conversion du CO <sub>2</sub> , (b) la sélectivité en CH <sub>4</sub> , et (c) la fraction molaire des produits de la méthanation du CO <sub>2</sub> à l'équilibre [39].....	20
<b>Figure 4</b> : L'effet de différents rapports H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> sur la méthanation du CO <sub>2</sub> (a) conversion du CO <sub>2</sub> , (b) sélectivité en CH <sub>4</sub> [39]. .....	21
<b>Figure 5</b> : L'effet du rapport H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> sur (a) la conversion du CO <sub>2</sub> et (b) la sélectivité en CH <sub>4</sub> à différentes températures et pressions [41]. .....	22
<b>Figure 6</b> : Schémas de réaction de la méthanation du CO <sub>2</sub> . Reproduit de la référence [47]. .....	23
<b>Figure 7</b> : Comparaison de la sélectivité à 350 °C en réaction de méthanation de CO <sub>2</sub> sur des catalyseurs Ni/SiO <sub>2</sub> , 0,5% et 10% en masse Ni. Dans cette comparaison, toutes les conversions de CO <sub>2</sub> ont été contrôlées à ~ 10% [64]. .....	27
<b>Figure 8</b> : Représentation schématique de la structure hydroxyde double lamellaire. ....	32
<b>Figure 9</b> : Images en microscopie électronique à balayage (MEB) de (a) NiAl-HDL et (b) NiAl-US-HDL [109]. .....	36
<b>Figure 10</b> : Isothermes d'adsorption / désorption de N <sub>2</sub> d'oxydes mixtes de cobalt et de magnésium préparés par voie HDL. (a) sans ultrasons et (b) avec ultrasons [111]. .....	36
<b>Figure 11</b> : Montage de préparation des HDL. ....	54
<b>Figure 12</b> : Diffractogrammes de rayons X des solides NiXMgAl HDL non calcinés. ....	56
<b>Figure 13</b> : Courbes de l'analyse thermique différentielle (ATD) sous air des solides NiXMgAl non calcinés.....	59
<b>Figure 14</b> : Diffractogrammes de rayons X des solides NiXMgAl calcinés. ....	64
<b>Figure 15</b> : Isothermes d'adsorption et de désorption de N <sub>2</sub> sur les oxydes mixtes. (a) Ni <sub>10</sub> MgAl calc, (b) Ni <sub>15</sub> MgAl calc, (c) Ni <sub>29</sub> MgAl calc, (d) Ni <sub>39</sub> MgAl calc, (e) Ni <sub>49</sub> MgAl calc, (f) Ni <sub>57</sub> MgAl calc, (g) Ni <sub>64</sub> Al calc. ....	67
<b>Figure 16</b> : Profils de réduction obtenus par RTP-H <sub>2</sub> des matériaux NiXMgAl calcinés. ....	70
<b>Figure 17</b> : Diffractogrammes de rayons X des matériaux NiXMgAl réduits.....	72



## Liste des figures

<b>Figure 18</b> : Montage du test catalytique de méthanation. ....	74
<b>Figure 19</b> : Conversion du CO <sub>2</sub> en fonction de la température de réaction lors de la méthanation (a) sur Ni <sub>10</sub> MgAl réduit à différentes températures 500, 600, 700, et 800 °C, (b) sur les différents catalyseurs NiXMgAl, conversion du CO <sub>2</sub> et sélectivité en CH <sub>4</sub> lors des tests de stabilité à 400 °C (c) sur Ni <sub>10</sub> MgAl et (d) sur Ni <sub>29</sub> MgAl. (P = 1 atm, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h <sup>-1</sup> ). ....	78
<b>Figure 20</b> : Appareil utilisé pour générer des ultrasons. ....	87
<b>Figure 21</b> : Diffractogrammes de rayons X des échantillons NiMgAl Cp HDL, NiMgAl Us HDL et MgAl Cp HDL non calcinés. ....	88
<b>Figure 22</b> : Courbe ATD des échantillons NiMgAl Cp HDL, NiMgAl Us HDL et MgAl Cp HDL non calcinés (a), profils ATD/TG des échantillons séchés : NiMgAl Cp HDL (b), NiMgAl Us HDL (c) et MgAl Cp HDL (d). ....	92
<b>Figure 23</b> : Diffractogrammes de rayons X des matériaux NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés à 800 °C sous air. ....	94
<b>Figure 24</b> : Isothermes d'adsorption et de désorption de N <sub>2</sub> à -196 °C pour les échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés. ....	95
<b>Figure 25</b> : Profils de réduction obtenus par RTP-H <sub>2</sub> des matériaux NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés. ....	97
<b>Figure 26</b> : Diffractogrammes de rayons X des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp réduits. ....	100
<b>Figure 27</b> : Distributions de la taille des particules de Ni mesurées par MET pour le Ni réduit (a) NiMgAl Cp red, (b) NiMgAl Us red, et (c) NiMgAl Imp red. ....	102
<b>Figure 28</b> : Image STEM-HAADF de NiMgAl Cp red. ....	103
<b>Figure 29</b> : (a) Image STEM-HAADF et cartes STEM-EDX correspondantes (b-e) de NiMgAl Cp red. ....	104
<b>Figure 30</b> : Image HRTEM d'une particule de nickel de l'échantillon NiMgAl Cp. L'encart montre la FFT (transformée de Fourier rapide) de la zone quadrillée en rouge. ....	105
<b>Figure 31</b> : Profils de DTP-CO <sub>2</sub> des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp réduits à 800 °C. ....	106
<b>Figure 32</b> : Conversion du CO <sub>2</sub> en fonction de la température de réaction lors de la méthanation sur (a) les échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp (P = 1 atm, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4 et VVH	

## Liste des figures

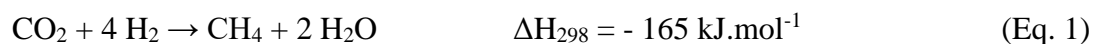
= 6000 h <sup>-1</sup> ), (b) NiMgAl Us et le catalyseur commercial (50%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), et (c) test de stabilité à 400 °C du catalyseur NiMgAl Conditions : P = 1 atm, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4 et VVH = 6000 h <sup>-1</sup> .....	109
<b>Figure 33</b> : Analyse thermique (ATD/TG) de l'échantillon NiMgAl Us après test catalytique.	113
<b>Figure 34</b> : Diffractogrammes de rayons X des solides NiMgAl Cp HDL et NiMgAl Us Z HDL. .....	119
<b>Figure 35</b> : Courbes thermiques différentielles (ATD) des différents solides NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z non calcinés. ....	121
<b>Figure 36</b> : Diffractogrammes de rayons X des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z calcinés à 800 °C sous air .....	124
<b>Figure 37</b> : Isothermes d'adsorption et de désorption de N <sub>2</sub> à -196 °C pour les oxydes mixtes NiMgAl Cp calc (a), NiMgAl Us 200 calc (b), NiMgAl Us 400 calc (c), NiMgAl Us 600 calc (d), NiMgAl Us 800 (e). ....	126
<b>Figure 38</b> : Profils de réduction en température programmée (RTP-H <sub>2</sub> ) des échantillons NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z calcinés.....	128
<b>Figure 39</b> : Diffractogrammes des matériaux NiMgAl Cp red et NiMgAl Us red. ....	130
<b>Figure 40</b> : Distribution de la taille des particules mesurée par MET pour NiMgAl Cp red et NiMgAl Us Z red. ....	134
<b>Figure 41</b> : (a) Image STEM-HAADF de NiMgAl Us 200 red et (b) ligne de profil EDX correspondant.....	136
<b>Figure 42</b> : Image HRTEM d'une particule de nickel de l'échantillon NiMgAl Us 200 red. L'encadré montre la FFT de la zone quadrillée en rouge.....	137
<b>Figure 43</b> : Spectres de photoélectrons induits par rayons X du Ni 2p <sub>3/2</sub> des échantillons NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z réduits.....	139
<b>Figure 44</b> : Profils DTP-CO <sub>2</sub> de NiMgAl Cp red et NiMgAl Us Z red. ....	141
<b>Figure 45</b> : Conversion du CO <sub>2</sub> en fonction de la température lors de la réaction de méthanation en présence des différents catalyseurs NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z (P = 1 atm, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h <sup>-1</sup> ).....	143
<b>Figure 46</b> : Diffractogrammes de rayons X des échantillons NiMgAl Us Ty non calcinés. ....	146
<b>Figure 47</b> : Profils ATD des différents échantillons NiMgAl Us Ty non calcinés.....	148
<b>Figure 48</b> : Diffractogrammes de rayons X des matériaux NiMgAl Us Ty calc. ....	149

## Liste des figures

<b>Figure 49</b> : Isothermes d'adsorption et de désorption de N <sub>2</sub> à -196 °C pour les échantillons NiMgAl Us Ty calc.....	150
<b>Figure 50</b> : Profils de réduction obtenus par RTP-H <sub>2</sub> des matériaux NiMgAl Us Ty calc.....	152
<b>Figure 51</b> : (a) Conversion du CO <sub>2</sub> en fonction de la température de réaction lors de la méthanation sur les échantillons NiMgAl Us Ty (b) test de stabilité à 400 °C du catalyseur NiMgAl Us T10. .....	153
<b>Figure 52</b> : Conversion du CO <sub>2</sub> en fonction de la température lors de la réaction de méthanation en présence de différentes masses (50, 150 et 250 mg) du catalyseur NiMgAl Us T10 diluées dans le SiC (P = 1 atm, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h <sup>-1</sup> ).....	155
<b>Figure 53</b> : Conversion du CO <sub>2</sub> en fonction de la température lors de la réaction de méthanation sur NiMgAl Us 50 T10 sous différentes VVH (P = 1 atm, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4, VVH = 3000, 6000, 12000 h <sup>-1</sup> ).....	157
<b>Figure 54</b> : Conversion du CO <sub>2</sub> en fonction de la température lors de la réaction de méthanation en présence du catalyseur NiMgAl Us T10 avec (NiMgAl Us T10 ASiC) et sans dilution dans le SiC (NiMgAl Us T10 SSiC) (P = 1 atm, H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4, VVH <sub>ASiC</sub> = 6000 h <sup>-1</sup> , VVH <sub>SSiC</sub> = 7600 h <sup>-1</sup> ). .....	158

## Introduction générale

Le changement climatique mondial causé par les gaz à effet de serre et l'épuisement progressif des combustibles fossiles sont deux des problèmes les plus importants auxquels l'humanité est confrontée aujourd'hui [1]. Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est le principal représentant des gaz à effet de serre. La grande majorité des émissions de CO<sub>2</sub> est liée à la production d'énergie. En fait, cette dernière est principalement produite à partir de combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz). En outre, la consommation mondiale d'énergie ne cesse d'augmenter, ce qui rend ces sources d'énergie rares et potentiellement vulnérables à l'épuisement. L'utilisation de sources d'énergie renouvelables (SER), telles que l'énergie éolienne ou photovoltaïque, est l'une des solutions développées [2]. Cependant, elles sont intermittentes [3]. La demande d'électricité des utilisateurs finaux diffère de la production d'électricité à partir des SER, ce qui implique un déséquilibre potentiel du réseau électrique. Le « Power-to-Gas » (PtG) est une option potentielle de stockage d'énergie renouvelable à long terme et de grande capacité. Ce concept peut être un moyen intéressant d'utiliser l'électricité excédentaire pour produire du H<sub>2</sub> à partir de l'électrolyse de l'eau. Cependant, des problèmes de sécurité tels qu'un large intervalle d'inflammabilité, ainsi que des contraintes de stockage et de transport (par exemple, faible densité énergétique, fragilisation de l'acier) limitent l'utilisation directe de l'hydrogène [4]. L'hydrogène peut réagir avec le CO<sub>2</sub> stocké ou émis selon la réaction de Sabatier (Eq. 1).



Cette réaction permet la production de gaz naturel synthétique (GNS) méthane (CH<sub>4</sub>) à très haute valeur énergétique, injectable dans le réseau de gaz naturel et directement utilisable comme carburant dans le secteur des transports [5]. Le CH<sub>4</sub> produit offre une solution potentielle pour gérer la production fluctuante d'énergie renouvelable et réduire en même temps les émissions de CO<sub>2</sub> [6].

Cette réaction est thermodynamiquement favorable mais elle reste cinétiquement lente et requiert la présence d'un catalyseur adéquat. De plus, d'un point de vue économique et industriel, il est intéressant que cette réaction soit favorisée à des températures inférieures à 400 °C.

## Introduction générale

Les catalyseurs à base de Ni sont les plus efficaces et font l'objectif de ce travail. De plus, leur coût est plus faible que ceux à base de métaux nobles. Cependant, la formation d'un dépôt carboné (coke) constitue un inconvénient pour les catalyseurs à base de nickel. Il serait donc intéressant d'améliorer la performance de ces catalyseurs, et ceci en jouant sur plusieurs paramètres : basicité, nature du support, méthode de préparation, conditions opératoires, etc...

Nos recherches seront focalisées sur le développement des matériaux de types hydrotalcites (HT) ou hydroxyde double lamellaire (HDL) qui ont comme formule générale :

$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2](A_n^-)_{x/n}.mH_2O$ , où M est un métal et  $A^-$  un anion. Les cations divalents  $M^{2+}$  peuvent être le Mg et/ou d'autres métaux (exemple, Fe, Co, Cu, Ni, ou Zn), alors que le cation trivalent  $M^{3+}$  peut être Al et/ou d'autres métaux (exemple, Cr, Ga, In, Mn, ou Fe). Puisqu'un grand choix de cations et d'anions est possible, les matériaux de type HDL sont prometteurs en catalyse hétérogène. Comme les cations dans la structure HDL sont bien dispersés, les oxydes obtenus suite à la décomposition thermique ou calcination des HDL montrent une bonne distribution des sites actifs. Par suite, les oxydes qui dérivent des HDL sont souvent utilisés comme supports de phase active ou comme catalyseurs. De plus, la préparation de ces catalyseurs par la méthode de co-précipitation est simple et reproductible.

Nous envisageons de préparer par voie hydroxyde double lamellaire une série de catalyseurs oxydes de NiMgAl et d'optimiser leurs performances, notamment une bonne activité à des températures inférieures à 400 °C, tout en évitant la formation d'un dépôt de carbone. Cet objectif pourrait être atteint en jouant sur les paramètres de synthèse, sur les conditions de la réaction et éventuellement, en introduisant un promoteur pour améliorer l'adsorption de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>. Normalement, la méthode de préparation influence les propriétés physico-chimiques des matériaux ainsi que les propriétés catalytiques. Parmi les voies de synthèse existantes, la technologie des ultrasons a suscité beaucoup d'intérêt en raison de certains avantages, notamment la capacité de créer des régions à haute température et à haute pression par la formation et l'effondrement de microbulles (cavitation), d'augmenter les processus de transfert de masse en raison de la variation de la pression du système, et d'appliquer de grandes quantités d'énergie vibratoire à de petits volumes avec un faible échauffement. Les conséquences combinées de ces trois processus induisent une réduction du temps de synthèse et une amélioration des caractéristiques texturales des solides.

## Introduction générale

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à une revue de la littérature sur les émissions de CO<sub>2</sub>, la méthanation du CO<sub>2</sub>, les catalyseurs utilisés dans cette réaction tels que les HDL, leur méthode de préparation et l'effet des ultrasons pendant l'élaboration des HDL. Les trois chapitres suivants décrivent le travail expérimental ainsi que les résultats et la discussion des caractérisations physicochimiques et des tests catalytiques de méthanation du CO<sub>2</sub> de différents systèmes catalytiques. Le chapitre 2 étudie l'effet de la teneur en nickel dans la HDL. Le but est de préparer une série de HDL en substituant partiellement ou totalement le magnésium par du nickel en utilisant la co-précipitation traditionnelle. Dans le chapitre 3, un des catalyseurs de cette série a été utilisé pour étudier l'effet de la méthode de préparation (co-précipitation, co-précipitation assistée par ultrasons et imprégnation en excès de solvant). Dans le chapitre 4, la méthode de co-précipitation assistée par ultrasons a été choisie dans le but d'optimiser les paramètres des ultrasons tels que la densité de puissance et le temps d'irradiation. Enfin, ce manuscrit est clôturé par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives envisagées.

## Chapitre 1 : Etat de l'art

Le premier chapitre de ce manuscrit couvre les émissions de dioxyde de carbone et les solutions pour réduire ces émissions ainsi que l'historique et les projets actuels de méthanation du CO<sub>2</sub>, la thermodynamique de la réaction, le mécanisme réactionnel et les catalyseurs utilisés pour cette réaction. Par la suite, une description de la structure hydroxyde double lamellaire est menée suivie de l'application d'une telle structure dans le domaine de la catalyse ainsi que de l'effet de l'application des irradiations ultrasons lors de la synthèse sur les performances catalytiques des matériaux ainsi obtenus.

### I. Les émissions de dioxyde de carbone

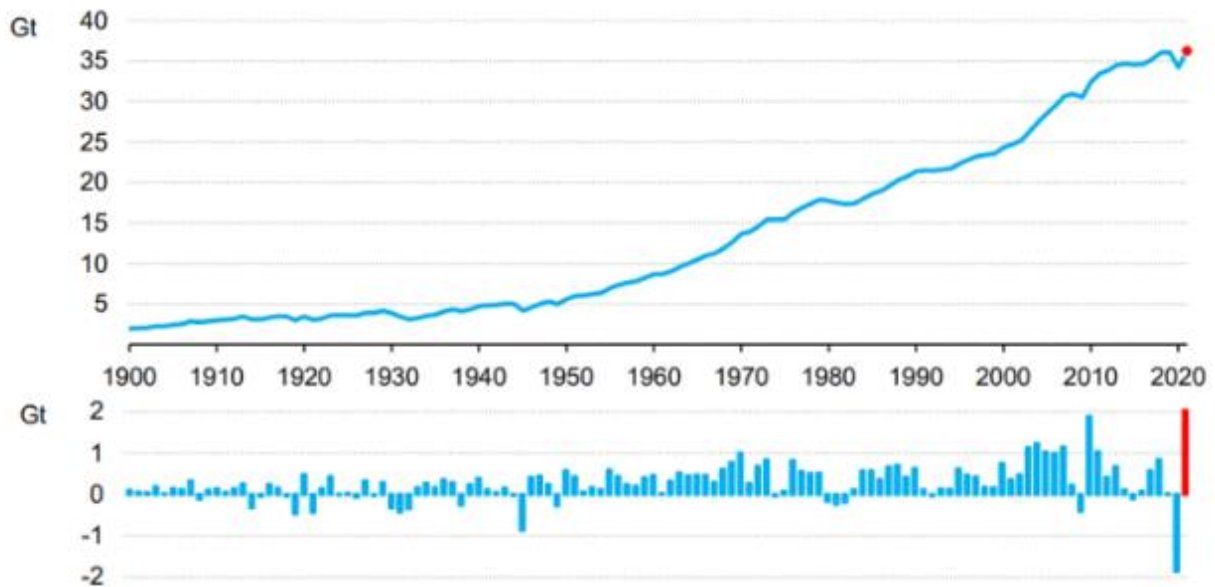
Le dioxyde de carbone est l'un des principaux gaz à effet de serre (GES). En 2021, les émissions mondiales totales de combustion de combustibles fossiles liées à l'énergie (production et consommation d'énergie dans les secteurs de la production d'électricité, de l'industrie manufacturière, des transports et des bâtiments [résidentiels/tertiaires/institutionnels]) ont atteint une valeur sans précédent de 36,3 Gt CO<sub>2</sub>, soit une augmentation de plus de 2,0 Gt CO<sub>2</sub> (+6%) par rapport à 2020 (Figure 1) [7]. Cette augmentation substantielle des émissions de CO<sub>2</sub> fait suite à une réduction importante en 2020 (d'environ 1,9 Gt CO<sub>2</sub>, soit 5,1%) due à l'épidémie de Covid-19 et aux restrictions sanitaires mondiales. En 2021, les émissions ont augmenté davantage qu'elles n'avaient diminué en 2020. Avec ce nouveau pic, 2021 dépasse désormais 2010, année au cours de laquelle l'Agence Internationale d'Energie a enregistré la plus forte augmentation interannuelle des émissions de CO<sub>2</sub> liées à l'énergie en termes absolus. En 2021, les émissions de CO<sub>2</sub> étaient supérieures d'environ 180 Mt de CO<sub>2</sub> à ce qu'elles étaient en 2019 avant l'arrivée du Covid-19. En d'autres termes, entre 2019 et 2021, les émissions mondiales ont augmenté, et la baisse de 2020 n'était qu'une baisse temporaire, et non un changement de tendance qui aurait pu signaler le début d'un déclin à long terme [7].

Les émissions de CO<sub>2</sub> d'un pays ou d'une région sont liées à la situation énergétique, économique et géopolitique. Les 3 pays les plus émetteurs du CO<sub>2</sub> sont les suivants : Chine, Etats-Unis et Inde [8].

## Chapitre 1 : Etat de l'art

Le Liban dépend des combustibles fossiles pour satisfaire ses besoins énergétiques. Comme il ne dispose pas actuellement de ses propres sources de combustibles fossiles, il dépend à 100% des pays producteurs de pétrole pour ses besoins énergétiques. Cette situation entraîne des dommages environnementaux et économiques considérables. En 2020, le Liban a émis 20,54 Mt CO<sub>2</sub> éq. de GES [9]. Ces émissions ont augmenté d'environ 278,78% sur la période 1990-2020. Cette croissance des émissions reflète la demande croissante d'électricité, due à l'évolution des conditions socio-économiques et à l'expansion du réseau national [9].

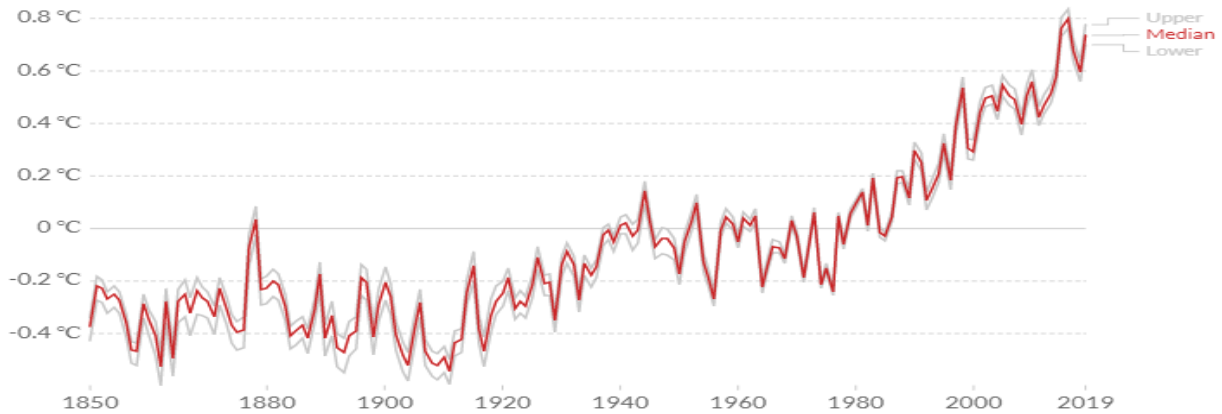
En ce qui concerne la France, selon le bilan publié par IEA, les émissions de GES en 2020 ont atteint 260,94 Mt CO<sub>2</sub> éq. [10]. Ces émissions ont baissé de 24,44% sur la période 1990-2020. Cette diminution est due à l'utilisation des énergies renouvelables.



**Figure 1 :** Emissions de CO<sub>2</sub> liées à l'énergie et leur évolution interannuelle 1900-2021 (en Gt CO<sub>2</sub>) [7].

Les émissions anthropiques de dioxyde de carbone et d'autres gaz à effet de serre sont l'un des principaux moteurs du changement climatique et présentent l'un des défis les plus urgents au monde. Ce lien entre les températures mondiales et les concentrations de gaz à effet de serre en particulier le CO<sub>2</sub> a été vrai tout au long de l'histoire de la Terre [11]. La figure 2 montre la température moyenne mondiale par rapport à la moyenne de la période entre 1961 et 1990 et alors le réchauffement de la planète.





**Figure 2 :** Anomalie de la température moyenne mondiale terre-mer par rapport à la température moyenne de 1961 à 1990 [11].

La ligne rouge représente la variation annuelle moyenne de la température en fonction du temps, les intervalles de confiance supérieur et inférieur étant affichés en gris clair. Au cours des dernières décennies, les températures mondiales ont fortement augmenté ; environ 0,7 °C de plus que les années de référence entre 1961-1990. Comme il existe de légères fluctuations de température d'une année à l'autre, l'augmentation spécifique de la température dépend de l'année considérée comme "préindustrielle" et de l'année finale à partir de laquelle la température est mesurée. Mais dans l'ensemble, cette augmentation de température est de l'ordre de 1 à 1,2 °C [11].

## II. Les solutions pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub>

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

### II.1. Capture du CO<sub>2</sub>

D'un point de vue technique et économique, il est inutile de stocker tous les gaz de combustion sortant d'une centrale à charbon. Les fumées ne contiennent que 10% de CO<sub>2</sub>. Il est préférable de séparer le CO<sub>2</sub> des autres composants (principalement la vapeur d'eau et l'azote, mais aussi certaines particules, le soufre, etc.) pour obtenir le plus petit volume possible pour le transport et le stockage. De plus, les autres composants des gaz de combustion causeraient des problèmes de corrosion des pipelines et contamineraient le site de stockage. Par conséquent, la solution

envisageable est de séparer le CO<sub>2</sub> des autres composants des gaz de combustion. Ce processus de séparation est appelé captage du CO<sub>2</sub> [12].

Il existe actuellement trois technologies principales utilisées pour capturer le CO<sub>2</sub>, à savoir la post-combustion, la pré-combustion et l'oxycombustion. Toutes ces technologies peuvent capter au moins 90% du CO<sub>2</sub> émis ; les coûts élevés actuels sont la seule contrainte pour capter 100% des émissions de CO<sub>2</sub> en utilisant le CSC (Capture et Stockage du Carbone) [12].

Le choix d'une technologie de captage dépendra d'une variété de critères, y compris l'état de développement de la technologie, l'application, si l'installation est nouvelle ou nécessite une modernisation, ainsi que les coûts d'investissement et d'exploitation [12].

### II.1.1. Post-combustion

La technologie de capture la plus répandue est la capture du CO<sub>2</sub> après la combustion, qui peut être ajoutée aux usines existantes (c'est-à-dire modernisation) pour filtrer le CO<sub>2</sub> de leurs gaz de combustion. Cette capacité à installer des technologies de post-combustion dans les industries existantes, comme les centrales électriques, est un avantage majeur étant donné le cycle de vie moyen des centrales de 40 ans ou plus [13]. Le captage du CO<sub>2</sub> des gaz de combustion d'une centrale électrique est appelé captage de CO<sub>2</sub> post-combustion car le CO<sub>2</sub> est éliminé après la combustion [14].

Le processus est simple : les gaz de combustion d'une centrale électrique ou d'une installation industrielle pénètrent dans un bassin d'épuration. Un solvant liquide est également ajouté à ce réservoir, et ce solvant réagit avec le CO<sub>2</sub>, mais pas avec les autres composants des gaz de combustion, comme l'azote. L'azote gazeux circule à travers le réservoir et sort en haut du réservoir. Le solvant liquide, qui a réagi avec le CO<sub>2</sub>, sort au fond du réservoir [15].

Les solvants typiques devraient avoir un taux rapide de réaction d'adsorption/désorption du CO<sub>2</sub>, une grande affinité pour la molécule de CO<sub>2</sub>, une faible dégradation, une faible volatilité et une grande chaleur d'adsorption du CO<sub>2</sub> (réduit la consommation d'énergie) [14]. Ces solvants ne peuvent pas être transportés ou stockés avec le CO<sub>2</sub> car ils sont dangereux et coûteux. Les solvants sont donc régénérés pour pouvoir être réutilisés. La monoéthanolamine (MEA) est le solvant le plus couramment utilisé dans les procédés d'adsorption chimique pour la récupération du CO<sub>2</sub> [15]. Dans le réservoir de régénération, le mélange solvant-CO<sub>2</sub> est chauffé et les liaisons entre le solvant et le CO<sub>2</sub> sont rompues. Le CO<sub>2</sub> est ensuite libéré et

quitte le haut du réservoir de régénération sous forme de gaz. L'amine pure quitte le fond du réservoir et est recirculée vers le réservoir d'épurateur [14].

Les deux principaux défis pour les technologies de captage post-combustion comprennent les grands volumes de gaz qui doivent être manipulés, nécessitant ainsi des équipements à grande échelle et entraînant des coûts d'investissement élevés, ainsi que la quantité d'énergie supplémentaire nécessaire pour faire fonctionner le processus [12].

Les technologies de post-combustion permettent de capter environ 90% du CO<sub>2</sub>. En raison de son option de modernisation et de son applicabilité aux centrales électriques et à la majorité des usines industrielles, les technologies de stockage du CO<sub>2</sub> post-combustion sont les plus largement utilisées.

### **II.1.2. Pré-combustion**

Lors de la capture du CO<sub>2</sub> avant la combustion, le CO<sub>2</sub> est éliminé du carburant avant la combustion. Le processus est réalisé dans un reformeur à vapeur traditionnel où le carburant est converti en hydrogène (H<sub>2</sub>) et en monoxyde de carbone (CO). Le CO-gaz et la vapeur sont ensuite convertis en H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>. Enfin, le mélange gazeux H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> est séparé de la même manière que dans le captage post-combustion du CO<sub>2</sub>. Cependant, dans la capture pré-combustion, une installation plus petite que celle requise dans la capture post-combustion est suffisante en raison des plus petits volumes de gaz. Le gaz H<sub>2</sub> séparé peut être utilisé comme carburant pour les centrales électriques, les piles à combustible et industrielles ou les véhicules [16].

Le captage pré-combustion est utilisé dans les processus industriels et est en train d'être commercialisé pour l'énergie par le biais d'un certain nombre de projets aux États-Unis. La procédure de conversion du combustible requise pour la pré-combustion est plus complexe que celle impliquée dans la post-combustion, ce qui rend la technologie plus difficile à appliquer aux usines existantes mais convient mieux à un système construit simultanément avec une installation. Le captage pré-combustion augmente la concentration de CO<sub>2</sub> du flux de fumée, nécessitant un équipement plus petit et différents solvants avec des besoins en énergie de régénération inférieurs [17].

### II.1.3. Oxycombustion

Une centrale électrique traditionnelle à combustibles fossiles est exploitée en brûlant du carburant et de l'air. La caractéristique distinctive de l'oxycombustion avec captage du CO<sub>2</sub> est que la combustion est effectuée avec de l'oxygène au lieu de l'air. La concentration de CO<sub>2</sub> dans les gaz de combustion peut être augmentée en utilisant de l'oxygène pur ou enrichi à la place de l'air pour la combustion, soit dans une chaudière ou une turbine à gaz. Cette méthode déploie une unité de séparation d'air qui élimine l'azote de l'air, produisant de l'oxygène. Celui-ci est injecté à côté du combustible dans une chaudière où la combustion a lieu. La vapeur générée est utilisée pour alimenter des turbines et produire de l'électricité [18]. Pendant ce temps, les gaz de combustion, le CO<sub>2</sub> et la vapeur d'eau sont recirculés pour contrôler la température de la chaudière et refroidis progressivement. Cela laisse le CO<sub>2</sub> capturé pour être comprimé et déshydraté, prêt pour le transport et le stockage. L'avantage de l'oxycombustion est que, du fait que les fumées contiennent une concentration élevée en CO<sub>2</sub>, l'étape de séparation du CO<sub>2</sub> est simplifiée. Cette technologie permet donc de capter quasi 100% de CO<sub>2</sub>. Cependant, les coûts élevés de production d'oxygène pur agissent en quelque sorte comme un obstacle à l'adoption plus large des technologies de captage du CO<sub>2</sub> par oxycombustion [18].

L'idée de la capture du CO<sub>2</sub> est de produire un flux de gaz CO<sub>2</sub> pur à partir d'un mélange de CO<sub>2</sub> et d'autres composants gazeux. Il existe de nombreuses façons d'effectuer l'opération de séparation du CO<sub>2</sub> : Absorption et adsorption, membranes, distillation, minéralisation, processus thermiques.

#### 1) Absorption et adsorption

L'absorption est un processus courant de capture du CO<sub>2</sub> après la combustion dans lequel le défi consiste à séparer le CO<sub>2</sub> et l'azote.

Le mélange de CO<sub>2</sub> et d'autres composants gazeux, tels que l'azote, est mélangé à un solvant liquide dans un grand réservoir appelé colonne d'absorption. Le solvant doit pouvoir réagir seulement avec le CO<sub>2</sub>. L'utilisation de cette méthode produit différents flux sortant de la colonne d'absorption; l'un étant un mélange de solvant et de CO<sub>2</sub> et l'autre un mélange de tous les autres composants gazeux [19].

Le mélange de solvant et de CO<sub>2</sub> entre dans un deuxième réservoir où le solvant et le CO<sub>2</sub> sont séparés par chauffage. Une quantité importante d'énergie est nécessaire pour chauffer le mélange de solvant et de CO<sub>2</sub> et ce besoin énergétique est la raison du coût élevé de la capture

du CO<sub>2</sub>. Des recherches mondiales sont actuellement en cours afin de trouver de nouveaux solvants qui nécessitent moins d'énergie.

L'absorption est aujourd'hui la méthode la plus mature de captage du CO<sub>2</sub>. Les solvants les plus couramment utilisés dans la capture du CO<sub>2</sub> sont les amines ou l'ammoniac, des produits chimiques bien connus qui réagissent avec le CO<sub>2</sub>, mais rarement avec d'autres gaz. Cependant, les émissions libérées par les amines et l'ammoniac sont polluantes pour l'environnement, ce qui est donc une incitation au développement de nouveaux solvants [20].

L'adsorption est très similaire à l'absorption. La seule différence est que le CO<sub>2</sub> se liera à la surface du solvant lors de l'adsorption, alors qu'il y a une liaison chimique entre les molécules de CO<sub>2</sub> et les molécules de solvant lors de l'absorption [21].

### 2) Membrane

La capture du CO<sub>2</sub> par membranes est réalisée à l'aide d'une membrane qui peut être pénétrée par le CO<sub>2</sub>, mais pas par d'autres molécules de gaz. Cette technique est coûteuse par rapport à l'absorption [21].

### 3) Distillation

La distillation est un processus couramment utilisé pour séparer les liquides. Le CO<sub>2</sub> peut être séparé des autres composants gazeux en refroidissant d'abord le mélange jusqu'à ce qu'il devienne liquide. Des températures très basses (- 56,6 °C) et des pressions minimales de 5,11 atm sont nécessaires pour cela. En raison de la basse température, la distillation pour séparer le CO<sub>2</sub> est appelée distillation cryogénique [19].

### 4) Minéralisation

La capture du CO<sub>2</sub> par minéralisation est un processus dans lequel le CO<sub>2</sub> réagit avec un minéral pour former un autre minéral solide. Cependant, il existe des obstacles importants à la minéralisation. Le processus génère un sous-produit de matériau solide, sous forme de roche souvent en très grandes quantités. Il est donc peu probable que la minéralisation soit l'une des principales technologies utilisées pour lutter contre le réchauffement climatique tant que ce problème ne sera pas résolu. Il sera plutôt utilisé comme une technologie alternative lorsqu'il y a de grands gisements de minéraux qui conviennent au processus de minéralisation [22].

### 5) Processus thermiques

Dans un processus de capture thermique du CO<sub>2</sub>, un mélange gazeux de CO<sub>2</sub> et d'un autre composant est refroidi pour garantir qu'un composant devienne liquide.

La séparation du CO<sub>2</sub> et de la vapeur est bon marché et facile. En effet, en refroidissant un mélange de CO<sub>2</sub> et de vapeur, la vapeur finira par se condenser en eau liquide, laissant du gaz CO<sub>2</sub> pur. C'est exactement ce qui se passe en oxycombustion et en boucle chimique [19].

### II.2. Stockage du CO<sub>2</sub>

Le stockage du CO<sub>2</sub> sous terre utilise en grande partie les mêmes techniques et principes qui ont naturellement piégé le pétrole et le gaz sous terre pendant des millions d'années. Le stockage peut avoir lieu à la fois sous terre, sur terre et en mer. Avant de sélectionner un site de stockage, cependant, il est nécessaire de s'assurer qu'une fois injecté, le CO<sub>2</sub> ne s'échappera pas. Les sites de stockage sûrs et efficaces sont déterminés par les caractéristiques suivantes [12] :

- Les formations de stockage, telles que le grès, doivent être capables de recevoir du CO<sub>2</sub>. Cela nécessite un espace poreux suffisant et de minuscules espaces remplis d'eau entre les grains de la roche.
- Les pores de la roche doivent être suffisamment bien connectés, une caractéristique appelée perméabilité, pour que le CO<sub>2</sub> puisse se déplacer et se répandre dans la formation, fournissant la capacité nécessaire pour accepter la quantité nécessaire de CO<sub>2</sub>.
- Les formations doivent avoir un plafond ou une barrière étendue au sommet pour contenir le CO<sub>2</sub> pendant des centaines voire des milliers d'années.

Les aquifères salins profonds, que l'on trouve dans le monde entier, représentent la plus grande capacité potentielle de stockage de CO<sub>2</sub> à long terme. Un aquifère est un grès poreux où l'eau est naturellement présente dans les pores du sable. Si du CO<sub>2</sub> y est injecté, il peut occuper les pores comme le fait l'eau, ou il peut même être dissous dans l'eau. Au fil du temps, le CO<sub>2</sub> commencera à se dissoudre dans l'eau. Ce processus naturel réduit le risque de fuite car l'eau est déjà piégée dans l'aquifère depuis des millions d'années. Après plusieurs milliers d'années, le CO<sub>2</sub> réagira avec d'autres minéraux et formera du calcaire solide, qui est la forme la plus sûre de stockage de CO<sub>2</sub>. Il est important de noter que seuls les aquifères contenant de l'eau salée conviennent au stockage du CO<sub>2</sub>. Les aquifères contenant de l'eau douce ne seront pas utilisés pour le stockage du CO<sub>2</sub> car ces aquifères peuvent être utilisés pour la production d'eau potable [23].

## Chapitre 1 : Etat de l'art

Une limitation importante des aquifères en tant que sites de stockage est la qualité du substratum rocheux. Le CO<sub>2</sub> injecté dans un aquifère est flottant, ce qui signifie qu'il essaiera de remonter. Cela nécessite un couvercle au-dessus de l'aquifère pour empêcher le CO<sub>2</sub> de se déplacer vers le haut. Un tel couvercle peut être une épaisse couche de boue ou d'argile imperméable. Par conséquent, avant que le stockage du CO<sub>2</sub> puisse avoir lieu, il est nécessaire de mener des études géologiques pour assurer l'imperméabilité au CO<sub>2</sub>. Cependant, les strates situées au-dessus de la formation de stockage doivent également être évaluées car si le CO<sub>2</sub> fuit, il migrerait à travers celles-ci [24].

Les meilleures preuves que le CO<sub>2</sub> peut être stocké en toute sécurité sont les accumulations naturelles de CO<sub>2</sub> relativement pur que l'on trouve partout dans le monde dans une gamme de paramètres géologiques. Le CO<sub>2</sub> est piégé dans ces réservoirs naturels depuis des millions d'années, ce qui indique clairement que le CO<sub>2</sub> injecté peut être stocké pendant des millions d'années. Par exemple, 200 millions de tonnes de CO<sub>2</sub> piégées dans la Pisgah Anticline aux États-Unis auraient été générées il y a plus de 65 millions d'années. Sans preuve de fuite, ce site prouve un piégeage à long terme du CO<sub>2</sub>. À l'inverse, les sites naturels tels que les systèmes volcaniques présentent des fuites et sont utiles pour étudier les effets sur la santé, la sécurité et l'environnement des fuites de CO<sub>2</sub> [23].

L'expérience des projets de stockage de CO<sub>2</sub> en fonctionnement offre également une expérience importante et des preuves de sécurité. Le champ gazier offshore Sleipner, au milieu de la mer du Nord, produit du gaz naturel contenant jusqu'à 9% de CO<sub>2</sub>. La qualité d'exportation du gaz naturel nécessite moins de 2,5% de CO<sub>2</sub>, et le CO<sub>2</sub> est donc séparé du gaz naturel. Le CO<sub>2</sub> est injecté dans une couche de sable contenant de l'eau salée, appelée formation d'Utsira, située à 1000 mètres sous le fond marin. Environ 1 million de tonnes de CO<sub>2</sub> ont été injectées chaque année depuis 1996, et il n'y a eu aucune indication de fuite [25].

Les risques liés au stockage du CO<sub>2</sub> dans les réservoirs géologiques se répartissent en deux grandes catégories : les risques globaux et les risques locaux. Les risques mondiaux impliquent le rejet de CO<sub>2</sub> stocké dans l'atmosphère qui peut contribuer de manière significative au changement climatique si une fraction s'échappe du réservoir de stockage. Si du CO<sub>2</sub> s'échappe du réservoir de stockage, les risques locaux incluent les dangers pour les humains, les écosystèmes et les eaux souterraines. Cependant, les observations et l'analyse des sites de stockage de CO<sub>2</sub> actuels, des systèmes naturels, des systèmes d'ingénierie et des modèles

indiquent que la probabilité de fuite dans des réservoirs correctement sélectionnés et gérés est presque absente ou négligeable sur de longues périodes [23].

### II.3. Utilisation du CO<sub>2</sub>

Le dioxyde de carbone est utilisé dans plusieurs applications industrielles qui peuvent être classées en trois grands groupes de valorisation : la valorisation sans transformation du CO<sub>2</sub>, la valorisation biologique et la valorisation chimique du CO<sub>2</sub> [26].

La **valorisation sans transformation**, où le CO<sub>2</sub> est utilisé pour ses propriétés physiques, est le cas dans la récupération assistée des hydrocarbures, où le gaz est réinjecté dans les puits de pétrole et chasse celui-ci, permettant d'épuiser le gisement. Environ 50 Mt CO<sub>2</sub> par an sont utilisées dans ces opérations [27]. D'autre part, des utilisations industrielles sont déjà en cours : les bulles des boissons gazeuses, la neige carbonique des extincteurs, les liquides réfrigérants [28]. Le CO<sub>2</sub> est utilisé également dans l'industrie pharmaceutique ou le traitement des eaux. Sous sa forme « supercritique » (entre liquide et gaz), le CO<sub>2</sub> permet de produire des solvants. Quelques 20 Mt CO<sub>2</sub> par an sont utilisées dans tous ces secteurs [27], ajoutons l'injection de CO<sub>2</sub> dans les matériaux du ciment, brique....

La **valorisation biologique** par photosynthèse au sein d'organismes biologiques est également réalisée. Il est à citer les micro-algues dont la croissance nécessite d'importantes quantités de CO<sub>2</sub> [27]. La culture de micro-algues à un stade commercial est faite, avec de petites productions à haute valeur ajoutée, comme les pigments et les oméga 3. Des perspectives se dessinent dans l'alimentation animale et la chimie de spécialités, et dans la production de biocarburants. Dans ce dernier secteur, qui intéresse notamment l'aviation, le coût est l'obstacle majeur au développement [26].

La quantité de CO<sub>2</sub> nécessaire à la culture des microalgues en moyenne est de l'ordre 800 kg de CO<sub>2</sub> par hectare et par jour [27].

La **valorisation chimique se fait** par réaction avec un autre composant. Le CO<sub>2</sub> est aujourd'hui essentiellement présent (quelques 100 Mt CO<sub>2</sub> par an) dans la production d'urée ( $\text{CO}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), une substance très utilisée en agriculture comme engrais azoté. Le CO<sub>2</sub> permet aussi de produire de l'acide salicylique, un médicament dont dérive l'aspirine [29]. Il entre aussi dans le processus de fabrication des polycarbonates, une matière plastique très performante (verres optiques, CD et DVD, lentilles...) et des polyméthanés (mousses,



caoutchoucs...) [30]. Des recherches sont avancées en matière de minéralisation et carbonation, notamment pour durcir le béton.

La minéralisation du  $\text{CO}_2$  consiste à faire réagir le  $\text{CO}_2$  avec des oxydes de magnésium ou de calcium pour produire des produits inertes et stables : les carbonates ( $\text{MCO}_3$ ). Cette réaction lente naturellement nécessite d'être accélérée pour une application à l'échelle industrielle. Elle peut demander des pressions allant jusqu'à 150 bar en minéralisation aqueuse mono étape et des températures de 500 °C pour une minéralisation gaz-solide. [27].

La minéralisation et l'hydrogénation ont un potentiel d'utilisation de plus de 300 Mt de  $\text{CO}_2$  chacune à l'horizon 2030 au niveau mondial [27].

Mais surtout, les chercheurs mettent beaucoup d'espoir dans la production de produits à valeur énergétique, c'est-à-dire du méthane, du méthanol, de l'acide formique et en bout de chaîne des carburants, grâce à un large éventail de procédés (hydrogénation, reformage, électrolyse, photo-électro-catalyse, thermo-chimie) [26].

La méthanation, qui consiste à transformer le  $\text{CO}_2$  en méthane à partir de  $\text{H}_2$  par la réaction de Sabatier, connaît un regain d'intérêt via le procédé « Power-to-Gas ». Celui-ci consiste à utiliser les excès de production électrique d'origine renouvelable pour produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau, capter du  $\text{CO}_2$  et le transformer en méthane, facilement stockable et distribuable grâce au réseau d'infrastructures déjà mis en place à travers l'Europe. Cette technologie, dont les premières unités industrielles sont accessibles sur le marché allemand pourrait devenir abordable et toucher un marché de masse d'ici quelques années sous réserve de lever les incertitudes économiques sur cette filière. Plusieurs sites de méthanation ont été réalisés sur les terrains d'Europe et surtout en France (cette partie sera plus détaillée dans la partie IV.2). La réaction de méthanation sera étudiée plus en détails dans la prochaine partie (IV) de ce chapitre.

### **III. Transition énergétique et « Power-to-Gas »**

La transition énergétique désigne 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 de l'énergie et sa consommation. Elle est en cela partie prenante des stratégies de développement durable et de lutte contre le réchauffement climatique.

## Chapitre 1 : Etat de l'art

Le concept de transition énergétique est apparu en 1980, en Allemagne et en Autriche, sous la forme d'un livre blanc, suivi à Berlin du premier congrès sur ce sujet. Le passage progressif des énergies carbonées, polluantes ou à risque, aux énergies propres, renouvelables et sans danger (solaire, éolienne, géothermique, hydraulique et marémotrice), répond à une série d'enjeux complémentaires [31].

- Réduction des émissions de gaz à effet de serre
- Sécurisation des systèmes énergétiques (à terme, abandon du nucléaire)
- Décentralisation et réaménagement des infrastructures, avec une meilleure répartition d'emplois non délocalisables
- Diminution de la consommation (efficacité énergétique)
- Réduction des inégalités de l'accès à l'énergie et progrès de l'indépendance énergétique
- Protection de la santé des populations

En France, les objectifs en matière de transition énergétique se sont concrétisés officiellement par la promulgation, le 17 août 2015, de la loi n° 2015-992 relative à la transition énergétique pour la croissance verte. Ce texte, dans le cadre d'exigences en termes de compétitivité économique du pays, met en particulier l'accent sur le renforcement de l'indépendance énergétique, la préservation de la santé publique, la protection de l'environnement et la lutte contre le réchauffement climatique [32].

Elle comporte 4 grands objectifs à atteindre :

- Réduire les émissions de gaz à effet de serre de 40% entre 1990 et 2030 et les diviser par quatre entre 1990 et 2050.
- Réduire la consommation énergétique finale de 50% en 2050 par rapport à 2012.
- Porter la part des énergies renouvelables à 32% de la consommation finale d'énergie en 2030 et à 40% de la production d'électricité.
- Diversifier la production d'électricité, baisser à 50% la part du nucléaire d'ici 2025.

L'intégration massive des énergies renouvelables électriques intermittentes (éolien et photovoltaïque) en France, rend nécessaire le développement de moyens de stockage de ces énergies pendant les périodes où la production est supérieure à la demande, afin de les distribuer en cas de sous-production [33].

Le concept « Power-to-Gas » (P2G ou PtG) utilise l'électricité renouvelable ou excédentaire pour produire de l'hydrogène « Power-to-Hydrogen » par électrolyse de l'eau. Cet hydrogène peut être utilisé directement comme vecteur énergétique final ou être converti en méthane, en gaz de synthèse, en électricité, en carburants liquides ou en produits chimiques, par exemple. Les raisons d'utiliser le PtG sont diverses. L'objectif principal est de stocker l'énergie à long terme en la convertissant en d'autres vecteurs énergétiques facilement stockables, et en même temps de réduire la charge du réseau électrique par un fonctionnement contrôlé (demande flexible). En outre, la production de carburants renouvelables pour les transports, les ménages ou l'industrie, ainsi que pour la production de produits chimiques, peut être un moteur important du PtG. Non seulement les motivations du PtG sont diverses, mais le choix des technologies est également très varié. Dans cette perspective, la réaction de méthanation représente une étape supplémentaire qui consiste à associer l'hydrogène ( $H_2$ ) avec le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) pour produire du méthane synthétique et 100% miscible avec le gaz naturel [33]. Le carbone issu du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) pourrait provenir de différentes sources : purification de biogaz, combustion (industrie, centrales thermiques...), procédés (cimenterie, pétrochimie...), air... Ces équipements peuvent éventuellement être complétés de système de stockage tampon de gaz ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ) selon les configurations. Le gaz produit peut aussi être injecté dans le réseau public de distribution ou de transport de gaz, créant de fait un couplage entre les différents réseaux et vecteurs énergétiques. L'électricité excédentaire peut ainsi être valorisée pour tous les usages énergétiques ou industriels du gaz naturel [33].

## IV. Méthanation du $CO_2$

### IV.1. Historique

Les réactions de méthanation du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et du monoxyde de carbone ( $CO$ ), consistent à les faire réagir avec du dihydrogène ( $H_2$ ) afin de produire du méthane ( $CH_4$ ). Ces réactions sont également appelées réaction de Sabatier et de Senderens et ont été découvertes en 1902 [34]. Industriellement, la réaction de méthanation du monoxyde de carbone a été appliquée pour éliminer les traces de  $CO$  du gaz naturel synthétique (GNS) lors de la synthèse de l'ammoniac [35]. Pendant la crise pétrolière dans les années 1970, la réaction de méthanation du  $CO_2$  a été étudiée plus qu'avant pour la production du GNS [34]. Cependant, seuls quelques projets ont atteint une échelle commerciale en raison de difficultés techniques suite à des problèmes liés à la sélection du concept de réacteur, au nettoyage des gaz réactifs pour éviter la désactivation du catalyseur, à l'efficacité du procédé, et l'attractivité économique

[35]. Récemment, la méthanation du CO<sub>2</sub> a connu un regain d'intérêt avec la nécessité de trouver des solutions pour le stockage d'électricité renouvelable et pour réduire les émissions du CO<sub>2</sub>.

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

Plusieurs projets alliant « Power-to-gas » et méthanation ont vu le jour où sont prévus pendant la période allant de 1993 à 2050, 153 d'eux dans 22 pays sont en cours d'études et de réalisation. Ils montrent une variété d'applications du premier niveau de recherche et développement jusqu'au pilote et installation de conversion d'énergie à l'échelle industrielle dans divers domaines d'applications [36]. Environ 57% de tous les projets sont axés ou étaient axés sur la production d'hydrogène, stockage et utilisation. Le reste est ou était en train d'être enquêter, en plus ou uniquement en méthanation du CO<sub>2</sub>. La moitié des projets de la méthanation portaient sur des problèmes de méthanation biologique et l'autre moitié traitait avec ceux de méthanation chimique. Concernant l'allocation globale des projets, il est évident que la plupart d'entre eux sont situés en Europe centrale et surtout en Allemagne, au Danemark et aux Pays-Bas [36].

Le projet Jupiter 1000 est un projet innovant de démonstrateur industriel de « Power-to-Gas ». Basé sur une plateforme destinée à la transition énergétique, l'installation a pour but de transformer l'électricité renouvelable en gaz pour pouvoir la stocker. L'électricité en surplus sera en effet convertie en hydrogène par deux électrolyseurs mais aussi en méthane de synthèse par le biais d'un réacteur de méthanation et d'une structure de capture de CO<sub>2</sub> à partir de fumées industrielles voisines [37].

GRTgaz et ses partenaires développent actuellement le projet à Fos-sur-Mer (Bouches-du-Rhône) sur la plateforme Innovex dédiée à l'accueil de démonstrateurs en lien avec la Transition Énergétique. Le projet est situé à l'intersection des réseaux de gaz et d'électricité et à proximité d'une source de CO<sub>2</sub> industrielle. Dans le cadre du projet Jupiter 1000, GRTgaz et ses partenaires ont pour ambition de mettre en œuvre à l'échelle industrielle une installation innovante de production d'hydrogène d'une capacité électrique d'un million de watts, constituée de deux électrolyseurs de deux technologies différentes : PEM (membrane) et Alcaline. Le démonstrateur comprendra également une unité de captage de CO<sub>2</sub> sur les cheminées d'un industriel voisin et une unité de méthanation pour convertir l'hydrogène produit et le CO<sub>2</sub> ainsi

recyclé en méthane de synthèse. Ce gaz, neutre en carbone, sera ensuite injecté sur le réseau de transport de gaz. Un poste d'injection/mélange s'assurera de la conformité du gaz de synthèse. L'électricité consommée est directement produite par les éoliennes présentes à proximité sur le Grand Port Maritime de Marseille. Ce projet a été lancé le 30 mars 2016 et sera en cours d'exploitation en fin 2023 [37].

Le projet Audi e-gas est un projet réalisé à Wertle-Allemagne. Trois électrolyseurs d'une puissance totale de 6 MW sont utilisés pour produire de l'hydrogène à partir de l'éolienne intermittente. L'hydrogène est ensuite combiné au CO<sub>2</sub> pour produire du méthane qui sert à alimenter les véhicules. Cette installation fournit 1000 tonnes de gaz par an, ce qui représente environ 2800 tonnes de CO<sub>2</sub> consommé. Ce projet a été mis en place depuis 2013 [38].

### IV.3. Etude thermodynamique

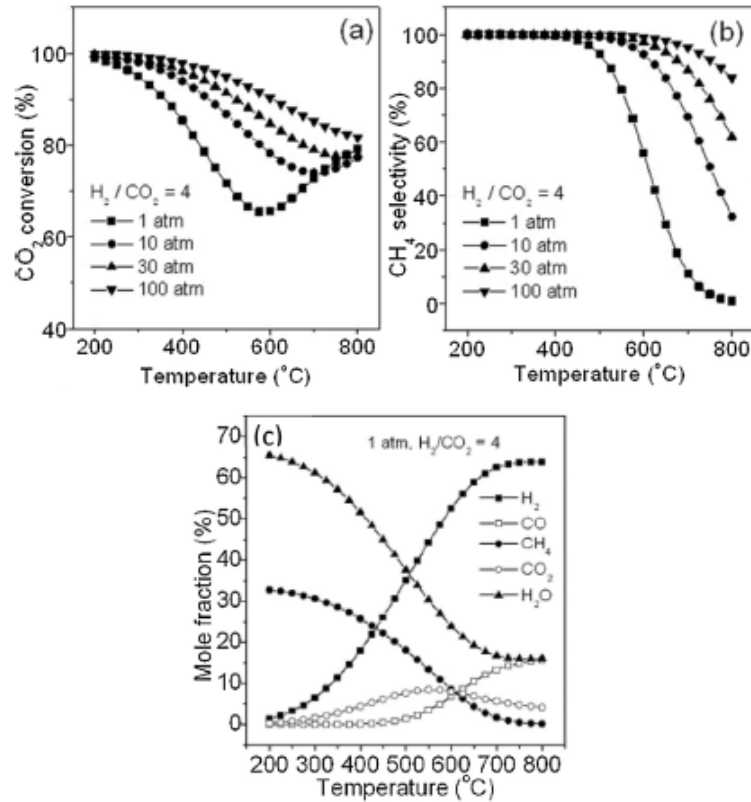
La méthanation est une réaction exothermique et possible d'un point de vue thermodynamique ( $\Delta H_{298} = -165 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta G_{298} = -113,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). D'après le principe de Le Châtelier, une grande pression et une faible température favorisent la formation du méthane. Cependant, la réduction à huit électrons de CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> par l'hydrogène est difficile à atteindre en raison de barrières cinétiques importantes. Ainsi, un catalyseur très actif est nécessaire pour hydrogéner du CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> à basse température [39].

Les principales réactions possibles impliquées dans le processus de méthanation sont présentées dans le tableau 1. Il est clair que, pour assurer une sélectivité élevée en CH<sub>4</sub>, il est nécessaire de supprimer la production de sous-produits issus de réactions secondaires (équations (3) - (8)).

**Tableau 1** : Les réactions possibles pouvant intervenir lors de la réaction de méthanation [40].

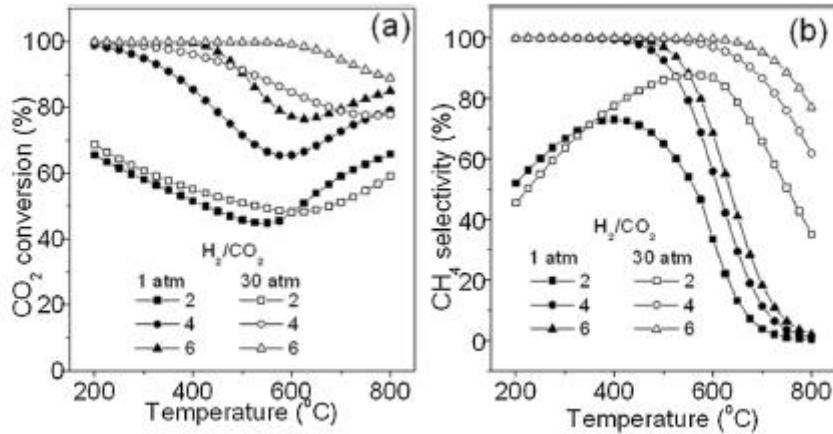
Equation	$\Delta H_{298K}(\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta G_{298K}(\text{kJ.mol}^{-1})$
(1) $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-165	-141
(2) $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206	-113
(3) $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	+41	-170
(4) $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	+247	-119
(5) $2 \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-172	-28
(6) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$	+75	-50
(7) $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131	-91
(8) $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-90	-62

Gao et al. [39] ont étudié la composition de la phase gazeuse correspondant à l'équilibre thermodynamique par la méthode d'énergie de Gibbs (Figure 3). Ils ont constaté que les produits  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont principalement formés à une température relativement basse (200–250 °C). En augmentant la température au-dessus de 450 °C, la production de CO augmente, en raison de la réaction du gaz à l'eau inverse (Eq. (3)). En même temps, la quantité de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{H}_2$  n'ayant pas réagi augmente également, avec une diminution de la quantité de  $\text{CH}_4$  produit, Figure 3 c.



**Figure 3 :** Effet de la température et de la pression sur : (a) la conversion du CO<sub>2</sub>, (b) la sélectivité en CH<sub>4</sub>, et (c) la fraction molaire des produits de la méthanation du CO<sub>2</sub> à l'équilibre [39].

Gao et al. [39] ont également analysé en profondeur d'autres effets comme la pression, le rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> et la concentration en eau. Ils ont constaté qu'une pression (Figure 3 a et b) et un rapport de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (Figure 4) plus élevés conduisent souvent à une conversion de CO<sub>2</sub> et à une sélectivité en CH<sub>4</sub> plus élevées. La présence d'eau dans le gaz d'alimentation a un léger effet négatif sur la conversion du CO<sub>2</sub> et la sélectivité en CH<sub>4</sub>, mais non significatif.

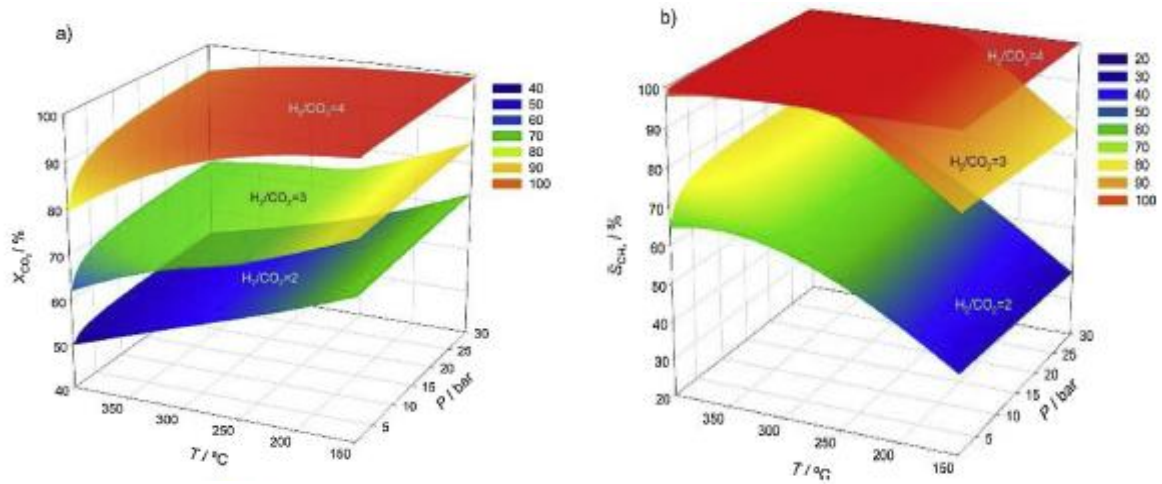


**Figure 4 :** L'effet de différents rapports H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sur la méthanation du CO<sub>2</sub> (a) conversion du CO<sub>2</sub>, (b) sélectivité en CH<sub>4</sub> [39].

Il est aussi intéressant de noter qu'à basse température (moins de 300 °C), une pression supérieure à 1 atm a peu d'effet sur la conversion et la sélectivité en CH<sub>4</sub> (Figure 4). Cela démontre le potentiel d'une faible température avec pression réduite par rapport à la voie conventionnelle menée à haute température et haute pression. Dans leur rapport, Gao et al. [39] ont également souligné que pour obtenir un rendement élevé en CH<sub>4</sub> à 1 atm, la température de réaction ne doit pas dépasser 300 °C.

Madeira et al. [41] ont également rapporté leurs études thermodynamiques sur la méthanation directe du CO<sub>2</sub>, provenant des flux de gaz d'échappement post-combustion, en utilisant un modèle de réacteur de Gibbs continu. Ils ont confirmé que la conversion du CO<sub>2</sub> diminuait avec la température mais augmentait avec le rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (Figure 5 a). Par exemple, à 250 °C, la conversion du CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> était presque terminée à la pression atmosphérique. De plus, les auteurs ont observé que le rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> affectait significativement la sélectivité en CH<sub>4</sub> jusqu'à ce que le rapport atteigne 4 (correspondant au rapport stoechiométrique) où la sélectivité atteint un maximum de quasiment 100% (Figure 5 b). Il est intéressant de noter que d'après leur simulation, ils ont constaté que le carbone (coke) était produit lorsque la température était inférieure à 250 °C et que le rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> était inférieur à 3. En parallèle, Gao et al. [39] n'ont observé aucune formation de carbone lorsque le rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> était supérieur à 4.





**Figure 5 :** L'effet du rapport  $H_2/CO_2$  sur (a) la conversion du  $CO_2$  et (b) la sélectivité en  $CH_4$  à différentes températures et pressions [41].

#### IV.4. Mécanismes de la réaction de méthanation

Le mécanisme catalytique de la réaction de méthanation semble être difficile à établir. Il dépend des catalyseurs utilisés et des conditions de la réaction. Différents mécanismes ont été proposés, formant divers intermédiaires de réaction avec plusieurs facteurs de contrôle [42–45].

Sur la base de l'observation DRIFTS (spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse) in situ et des données de la littérature [46], Huynh et al. [47] ont proposé les voies possibles pour l'hydrogénation du  $CO_2$  en  $CH_4$  (figure 6). Les catalyseurs utilisés dans cette étude sont à base de Ni, Fe, Al et Mg préparés par voie hydroxyde double lamellaire. Ces catalyseurs sont très proches des catalyseurs que nous avons choisis, ce mécanisme de réaction serait donc le plus probable dans notre cas.

L'étape initiale de l'hydrogénation du  $CO_2$  pourrait se produire sur l'extrémité O-terminale pour produire  $*COOH$  (1) (voie carboxyle) ou sur l'extrémité C-terminale pour produire  $*HCOO$  (2) (voie formiate). Dans la voie carboxyle,  $*COOH$  est dissocié en  $*CO$  et  $*OH$  (3), qui peuvent être encore hydrogénés pour produire de l'eau (4) ou pour donner des intermédiaires  $*HCO$  (5). Dans la voie du formiate,  $*HCOO$  peut se dissocier directement en  $*HCO$  et  $*O$  (6). La dissociation directe du  $CO_2$  en  $*CO$  et  $*O$  (7) est également possible. La liaison C-O de  $*CO_2$  pourrait se diviser pour former du  $*CO$  et  $*O$  adsorbés, qui ont subi une hydrogénation soit en  $*HCO + *O$  (8) suivant la voie du formiate ou en  $*CO + *OH$  (9) suivant la voie du carboxyle. Il convient de noter que  $*COH$  peut également être formé à partir de l'hydrogénation de  $*CO$ . Cependant, il n'a pas été inclus car la formation de  $*HCO$  (aussi appelé  $*CHO$ ) était

plus favorable [47]. Il est supposé que le \*HCO est l'intermédiaire clé de l'hydrogénation initiale du CO<sub>2</sub>, en accord avec la littérature [48].

L'intermédiaire \*HCO peut se transformer en \*CHOH, \*H<sub>2</sub>CO ou \*CH en tant qu'intermédiaires qui peuvent ensuite être hydrogénés en CH<sub>4</sub>. Le site dissociation de \*HCO (\*HCO → \*CH+\*O) était la voie la plus favorable parmi d'autres [49]. Comme le montre la Figure 6, les espèces \*CH ont subi des réactions d'hydrogénation séquentielles en \*CH<sub>2</sub>, \*CH<sub>3</sub> et \*CH<sub>4</sub>. De même, l'élimination de \*O en surface a été effectuée par deux étapes d'hydrogénation en eau. Finalement, \*H<sub>2</sub>O et \*CH<sub>4</sub> ont été désorbés comme produits gazeux. En plus de la méthanation du CO<sub>2</sub>, la réaction inverse du gaz à l'eau (Eq. (3)) peut se produire simultanément. Son mécanisme peut également être compris par des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). La réaction secondaire pourrait suivre soit la voie carboxyle, soit la voie directe de dissociation du CO<sub>2</sub>, puisque les espèces \*CO dissociées (route cyan dans la Figure 6) pourrait se désorber sous forme de produits gazeux tandis que les \*O et \*OH de surface sont éliminés sous forme d'eau.

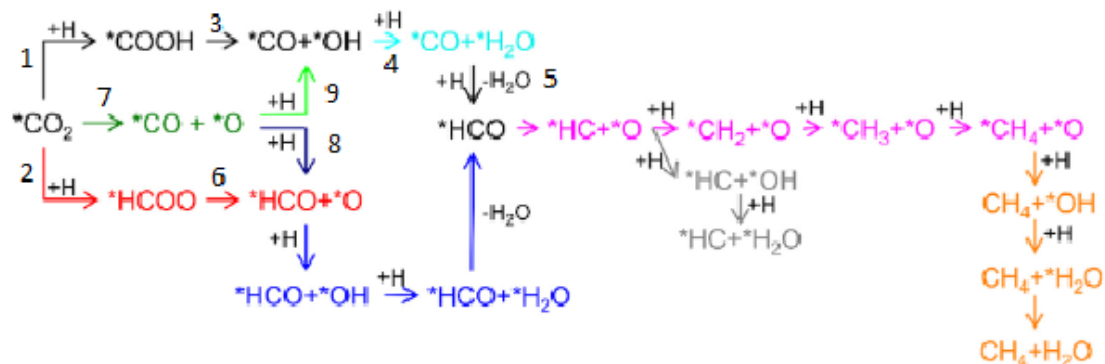


Figure 6 : Schéma de réaction de la méthanation du CO<sub>2</sub>. Reproduit de la référence [47].

#### IV.5. Les catalyseurs utilisés dans la réaction de méthanation

La réaction de méthanation du CO<sub>2</sub> est thermodynamiquement favorable ( $\Delta G_{298} = - 113,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Cependant, l'atome de carbone est dans son état d'oxydation maximale dans la molécule de CO<sub>2</sub> (O=C=O) qui est linéaire et stable [50]. Ainsi, la méthanation est cinétiquement lente et requiert la présence d'un catalyseur adéquat. D'un point de vue économique et industriel, cette réaction doit être favorisée à des températures inférieures à 400 °C [51].

Les principaux résultats concernant l'effet de la nature et de la teneur en phase active ainsi que l'effet du support seront présentés dans la partie suivante.

### IV.5.1. Influence de la nature du métal

La performance catalytique dépend de la nature des métaux en raison de leurs différentes propriétés géométriques et électroniques. Les métaux de transitions Ni, Fe, Co, Ru, Rh, Pt, Pd et Ir sont généralement utilisés comme phase active pour la méthanation du CO<sub>2</sub>.

Parmi les métaux actifs énumérés, plusieurs présentent un taux d'activité catalytique particulièrement élevé et une haute sélectivité envers le méthane, en particulier les catalyseurs à base de rhodium, ruthénium, fer, nickel et cobalt [40].

Les catalyseurs à base de nickel sont les catalyseurs les plus couramment utilisés pour la méthanation du CO<sub>2</sub> parce qu'ils ont une activité élevée et une bonne sélectivité envers le CH<sub>4</sub>. De plus, le nickel est abondant et possède un prix relativement faible. C'est dans cette perspective que nous avons choisi ce métal comme phase active dans ce travail. Cependant, en raison de l'énergie d'activation élevée requise, une conversion élevée de CO<sub>2</sub> est difficile à obtenir à basse température (< 250 °C) sur les catalyseurs à base de Ni [52]. La méthanation à haute température entraîne souvent des influences sur la stabilité (problème de cokéfaction et de frittage), la durée de vie des catalyseurs ainsi que l'augmentation de la consommation énergétique [35]. Par conséquent, des études ont été menées pour améliorer l'activité catalytique à basse température des catalyseurs à base de Ni. Un problème majeur qui limite leur comportement à basse température est leur désactivation du fait de l'interaction des particules de nickel avec l'un des sous-produits, le CO et la formation de carbonyles mobiles de nickel [53]. Une étape clé pour la promotion de l'activité catalytique est l'élimination rapide de ces espèces de nickel-carbonyle de surface par l'hydrogène dissocié en surface [54]. 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'hydrogène [55]. De plus, des défauts de surface peuvent être obtenus en diminuant la taille des particules supportées à l'échelle nanométrique avec une accessibilité métallique élevée [40].

Le ruthénium est un métal actif dans la méthanation du CO<sub>2</sub> et possède une très haute sélectivité en CH<sub>4</sub>. Il est capable d'adsorber et de dissocier le CO<sub>2</sub> tout en produisant majoritairement du méthane [56]. Une étude a été faite par Garbarino et al. [57] sur la performance de la méthanation du CO<sub>2</sub> sur les catalyseurs 3% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 20% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commerciaux. Les

données, telles que rapportées, ont confirmé que les performances catalytiques du 3% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la méthanation de CO<sub>2</sub> étaient importantes. La réaction est faite avec une vitesse volumique horaire (VVH) de 15 000 h<sup>-1</sup> et en excès d'hydrogène. Un rendement de 90% en méthane a été obtenu, à 400 °C sans formation de CO. Ce rendement surpasse celui du catalyseur 20% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui est de 80%, à la même température, avec une formation de CO (rendement en CO = 12%). Cependant, le prix élevé du Ru le rend moins attractif pour des utilisations et applications industrielles.

Les catalyseurs à base de cobalt présentent une activité similaire en méthanation au catalyseurs à base de Ni. Cependant, le coût élevé du cobalt ainsi que sa toxicité font qu'il n'est pas utilisé pour les applications industrielles comme il est le cas pour les catalyseurs à base de Ni [40].

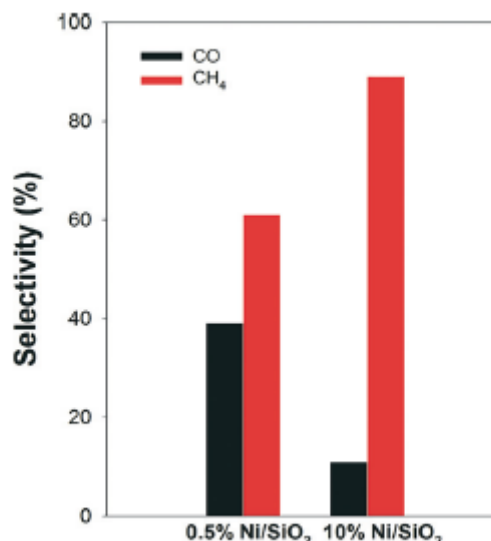
Le fer est un métal actif dans la conversion du CO<sub>2</sub>, non cher, respectueux de l'environnement et possède une longue durée de vie mais sa sélectivité en CH<sub>4</sub> est très faible [51]. Par conséquent, certaines études ont été menées pour améliorer la sélectivité des catalyseurs à base de Fe combiné au Ni permettant de former des alliages Ni-Fe qui se sont avérés être prometteurs pour substituer les catalyseurs de métaux nobles comme le Ru, avec une activité supérieure aux catalyseurs à base de fer seul ou nickel seul dans la méthanation [58]. De plus, les catalyseurs renfermant l'alliage Ni-Fe sont relativement moins chers que les catalyseurs contenant seulement le nickel comme phase active, puisqu'une quantité du nickel va être substituée par le fer qui est moins cher. Kustov et al. [59] ont confirmé la supériorité des catalyseurs contenant l'alliage Ni-Fe et ont montré que les compositions optimales de Ni et Fe dépendent des supports et teneurs métalliques. Les alliages Ni-Fe déposés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se sont avérés moins actifs que ceux dispersés sur MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour l'hydrogénation du CO en CH<sub>4</sub> à 225 °C. De plus, à faible teneur en métal, 2,5% en masse totale des métaux, le catalyseur 75Ni25Fe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ayant un rapport molaire Fe/Ni=1/3) a présenté la conversion la plus élevée. En revanche, le catalyseur 50Ni50Fe (ayant un rapport molaire Fe/Ni =1) s'est avéré plus performant à une teneur métallique plus élevée, 10% en masse [59].

Pandey et al. [60] ont étudié différents supports, à savoir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> à 250 °C (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4/1). Ils ont montré que l'alliage Ni<sub>3</sub>Fe sur le support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est apparu comme le meilleur catalyseur, du point de vue activité, avec des teneurs massiques totales en métal de 10%. Dans une autre étude, il a été signalé que le rapport molaire Fe/Ni de 0,1 était la composition optimale des catalyseurs Ni-Fe/(Mg,Al)O<sub>x</sub> pour la méthanation du CO<sub>2</sub> à 335 °C [61].

#### IV.5.2. Influence de la teneur métallique et de la taille des particules métalliques

La teneur métallique joue un rôle important sur la performance (activité et sélectivité) du catalyseur. Elle peut affecter considérablement la dispersion du métal ainsi que la taille des particules du métal, ce qui influence les interactions entre la phase métallique et le support [40]. Aziz et al. [62] ont étudié les effets de la teneur en Ni sur les propriétés des nanoparticules de Ni/silice mésoporeuse (MSN) en méthanation du CO<sub>2</sub>. L'ordre décroissant d'activité est : 10% Ni/MSN  $\approx$  5% Ni/MSN > 3% Ni/MSN > 1% Ni/MSN. Liu et al. [63] ont préparé le catalyseur Ni/TiO<sub>2</sub> avec une teneur massique allant de 5 à 20% et ils ont constaté que l'activité des catalyseurs Ni/TiO<sub>2</sub> a augmenté avec l'augmentation de la teneur de Ni de 5 à 15% en masse, et s'est presque stabilisée avec une augmentation supplémentaire de la teneur de Ni de 15 à 20%. Ils ont démontré que les nanoparticules Ni supportées possédaient une grande quantité de sites actifs exposés qui facilitent la génération d'hydrogène dissocié en surface, ce qui explique l'excellente activité du catalyseur 15% Ni/TiO<sub>2</sub>.

De plus, l'activité et la sélectivité sont également affectées par la teneur et la taille des particules de Ni. La sélectivité en CH<sub>4</sub> des catalyseurs Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été étudiée par Garbarino et al. [57]. Ces chercheurs ont montré que les catalyseurs contenant de très petites particules de Ni avec une teneur de 20% de Ni étaient très sélectifs en CH<sub>4</sub> sans production de CO. En revanche, ils ont mentionné qu'une teneur élevée en Ni résulte en une sélectivité élevée en CO probablement suite à la grande taille des particules de Ni. Une étude similaire a été faite par Wu et al. [64] sur des catalyseurs Ni/SiO<sub>2</sub>. Les résultats sont présentés dans la figure 7. Ces chercheurs ont mené une étude détaillée des paramètres cinétiques, des voies de réaction et des intermédiaires de réaction. Il a été démontré que la voie de réaction dépendait de la taille des particules de Ni. À faible teneur de Ni (0,5% en masse) avec une taille des particules d'environ 3 nm, la réaction suit probablement une voie consécutive en passant par l'intermédiaire HCOO, montrant une activité comparativement plus élevée avec une meilleure sélectivité envers le méthane qu'envers le CO. Avec l'augmentation de la teneur en Ni à 10% en masse (particules d'environ 9 nm), la réaction procède par une combinaison de voies consécutives et parallèles. Ce catalyseur peut fournir plus de sites d'adsorption et de dissociation de H<sub>2</sub>, ce qui entraîne une couverture plus élevée par les atomes H permettant une hydrogénation du CO et ainsi une meilleure sélectivité en CH<sub>4</sub>.



**Figure 7 :** Comparaison de la sélectivité à 350 °C en réaction de méthanation de CO<sub>2</sub> sur des catalyseurs Ni/SiO<sub>2</sub>, 0,5% et 10% en masse Ni. Dans cette comparaison, toutes les conversions de CO<sub>2</sub> ont été contrôlées à ~ 10% [64].

### IV.5.3. Influence du support

Le support joue un rôle important dans la performance d'un catalyseur hétérogène, souvent en augmentant l'activité du catalyseur par une bonne dispersion de la phase active, la création d'interactions métal-support permettant le transfert d'électrons entre le métal et le support [65]. Ces améliorations sont obtenues tout d'abord en dispersant le composant métallique sur le support par différentes méthodes de préparation [66], augmentant ainsi le nombre d'atomes métalliques de surface disponibles pour la réaction catalytique, ou par l'interaction entre le support et le métal pour stabiliser les petites particules métalliques [67]. Les interactions électroniques entre supports et espèces métalliques actives peuvent permettre un transfert d'électrons partiel à partir du support pour enrichir le métal en électrons, ce qui contribuera aux réactions intermédiaires de surface.

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

Dans la méthanation du CO<sub>2</sub>, les électrons seront liés aux espèces CO dissocié et adsorbé sur la surface métallique pour favoriser les réactions donnant lieu au méthane.

Plusieurs types de matériaux ont été utilisés comme supports de catalyseur pour la réaction de méthanation. Nous citons les oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  etc..., les oxydes composites (hexaaluminate, solution solide, pérovskite) et les oxydes métalliques structurés.

Parmi tous les supports oxydes,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est le plus couramment utilisé pour les catalyseurs de méthanation. L' $\text{Al}_2\text{O}_3$  possède une bonne stabilité thermique, une grande surface spécifique et un coût relativement faible [68]. Comparé à d'autres oxydes métalliques ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possède diverses phases cristallographiques ( $\gamma$ ,  $\kappa$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\alpha$ ) [69].  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  n'est pas un bon support pour stabiliser les nanoparticules de nickel tandis que la phase  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été largement étudiée en raison de sa surface spécifique élevée, taille des pores et ses propriétés acido-basiques [70]. Le principal problème du support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lors de la réaction de méthanation est sa tendance au frittage en présence d'eau (qui est un co-produit de la réaction de méthanation) à des températures élevées [69]. Des promoteurs sont nécessaires pour augmenter l'activité et la stabilité du support  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il a été rapporté que l'ajout de Ce ou de Zr dans le support améliore la dispersion du Ni et, plus important encore, le cérium et le zirconium peuvent stocker et libérer de l'oxygène grâce à leurs propriétés redox, ce qui contribue à créer un environnement de transfert d'électrons et donc une force motrice supplémentaire pour l'activation du  $\text{CO}_2$  [71].

Le  $\text{TiO}_2$  un matériau semi-conducteur riche en défauts, a été largement étudié en photocatalyse et en catalyse. Les catalyseurs Ni supportés par  $\text{TiO}_2$  ont montré une activité élevée en réaction de méthanation. Une substitution partielle de Ni dans le réseau  $\text{TiO}_2$  pourrait créer des lacunes d'oxyde et faciliter l'adsorption d'hydrogène augmentant encore les performances catalytiques. En outre, contrairement aux catalyseurs supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le transfert d'électrons à partir de  $\text{TiO}_x$  pourrait augmenter la densité électronique des atomes de Ni, ce qui favoriserait la dissociation du monoxyde de carbone à la surface du catalyseur, conduisant à une performance catalytique élevée aux basses températures (300 °C) [72].

Il a été également démontré que la structure du support cérine ( $\text{CeO}_2$ ) influence l'activité catalytique. La cérine ayant la plus grande surface spécifique a permis d'avoir une meilleure dispersion de Ni ce qui a conduit à la meilleure activité catalytique [73]. Tada et al. [74] ont étudié l'effet de divers supports ( $\text{CeO}_2$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{MgO}$ ), avec Ni comme phase active, en méthanation du  $\text{CO}_2$ . Ils ont trouvé que Ni/ $\text{CeO}_2$  a montré une conversion de  $\text{CO}_2$  plus élevée, surtout à basse température (250-300 °C), que celle obtenue sur Ni/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La sélectivité en  $\text{CH}_4$  était très proche de 100%.

Comme les propriétés physico-chimiques des matériaux peuvent influencer positivement les propriétés catalytiques, la combinaison de plusieurs propriétés pourrait être bénéfique sur les performances catalytiques. L'oxyde binaire  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  a été désigné comme l'un des supports de catalyseur les plus prometteurs dans la méthanation du  $\text{CO}_2$  en raison de ses avantages : propriétés redox, une excellente stabilité ainsi qu'une bonne résistance au frittage des particules du nickel [75]. Ocampo et al. [75] ont évalué l'activité en méthanation du  $\text{CO}_2$  d'un catalyseur Ni (5% en masse) sur  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ . Il a été trouvé que la meilleure composition massique était  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2 = 60/40$  avec laquelle un taux de conversion de  $\text{CO}_2$  initial de près de 80% a été obtenu avec une diminution de ce taux (à 65,9%) après 150 h sous flux réactionnel et une sélectivité en méthane supérieure à 97,8%. Ce résultat suggère que la proportion optimisée du rapport massique Ce/Zr a amélioré non seulement la conversion catalytique mais aussi la stabilité du catalyseur.

La basicité du matériau catalytique peut également être une propriété intéressante à faire varier. En effet, elle peut faciliter la chimisorption et la dissociation des molécules de  $\text{CO}_2$ . Les oxydes alcalino-terreux, comme le  $\text{MgO}$ , sont généralement utilisés pour renforcer la basicité de la surface catalytique. La combinaison de  $\text{MgO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a été signalée comme le meilleur support pour la conversion du  $\text{CO}_2$ , en raison de sa forte basicité, sa grande surface spécifique et son volume des pores important [76].

Le frittage métallique et les dépôts de carbone sont d'autres défis des catalyseurs à base de Ni dans la méthanation du  $\text{CO}_2$ . La méthanation est une réaction très exothermique, pouvant donner lieu à des points chauds au niveau des sites actifs provoquant l'agglomération des particules actives de Ni. Par conséquent, la stabilité des catalyseurs ainsi que la sélectivité en méthane diminuent [6].

Pour résoudre ces problèmes, les sites actifs de Ni sont souvent stabilisés par des structures cristallines bien définies (exemples : solution solide, spinelle, pérovskite, etc.) [17]. Un composant essentiel de la technologie de méthanation du  $\text{CO}_2$  est la synthèse de catalyseurs hautement actifs et stables, basés sur les stratégies discutées plus tôt. Beaucoup d'efforts de la part des universités et des industries se concentrent sur le développement de catalyseurs de méthanation. Parmi ces catalyseurs, ceux qui dérivent de l'hydroxyde double lamellaire (HDL) se sont révélés prometteurs en méthanation du  $\text{CO}_2$  [34].



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

Catalyseurs	MP <sup>(1)</sup>	T (°C)	[VVH]* (h <sup>-1</sup> ) ou VHSV* (mL.g <sup>-1</sup> <sub>cat</sub> .h <sup>-1</sup> )	Rapport	Conversion CO <sub>2</sub> (%)	Sélectivité en CH <sub>4</sub> (%)	Réf
10% Ni/CeO <sub>2</sub>	Is	275	[10000]	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =4/1	70	100	[74]
10% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Sg	300	[6000]	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =4/1	77	100	[77]
20% Ni/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	I	350	9000	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3,5/1	78	100	[68]
NiLa <sub>5</sub> MgAlHT <sup>(2)</sup> (15%Ni, 5%La, 55%Mg)	c-u	250	45000	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =4/1	61	100	[78]
40% Ni/MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	snas	250	[2400]	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =4/1	97,9	97,5	[79]
Ni <sub>0,76</sub> Fe <sub>0,08</sub> Mg <sub>5,24</sub> Al <sub>1,92</sub> O <sub>9</sub> (12% Ni, 1,2% Fe)	Cp	335	[12020]	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =4/1	67	99,3	[61]
20% Ni/Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> HT (pH=10)	I	400	[5000]	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =4/1	83,5	99,4	[80]
NiAlHT (75% Ni) (pH=12)	Cp	300	[20000]	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =4/1	86	87	[3]
Ni <sub>0,7</sub> Fe <sub>0,3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Is	350	12000	H <sub>2</sub> /CO/CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> = 38/5,7/6/150	94,3	56,8	[81]
Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HT (78% Ni)	Cp	350	75000	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =4/1	82,5	99,5	[82]
Ni <sub>3,31</sub> Mg <sub>2,69</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (42,5% Ni)	Cp	300	[12000]	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =4/1	82	99	[83]
(15%Ni 5% Fe)/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	I	275	[50000]	H <sub>2</sub> /CO=2/98	100	99,1	[59]
30%Ni-5%Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sg	350	[9000]	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =3,5/1	98,9	70,6	[84]
30% (Ni+Fe)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni/Fe=3	Is	250	32000	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 24/1	35	100	[85]
10% (Ni+Fe)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni/Fe=3	Is	250	32000	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =24/1	22,1	100	[86]
17% (Ni+Fe)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni/Fe=3	DP	350	60000	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =4/1	78	99,5	[87]
20% Ni 5% Fe/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cp	270	43000	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =4/1	53	99	[58]
2% Co / NiO-MgO (35% Ni)	Is-U	400	[47760]	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =4/1	90	99	[88]

<sup>(1)</sup>MP : méthode de préparation, Cp : co-précipitation, Sg : méthode sol-gel, I : imprégnation à sec, Is : imprégnation par excès de solvant, Is-U : imprégnation par excès de solvant assistée par ultrason, c-u : combustion d'urée, snas : separate nucleation and aging steps (SNAS), DP : déposition-précipitation, <sup>(2)</sup>HT : hydrotalcite, \*VVH : vitesse volumique horaire, \*VHSV : volume hourly space velocity.

D'après la bibliographie faite ci-dessus, les catalyseurs dont la phase active est le nickel ont montré de bonnes activités catalytiques en méthanation du CO<sub>2</sub> [51]. Le magnésium, l'aluminium et le nickel sont choisis pour la synthèse des catalyseurs. Le procédé de préparation du catalyseur joue un rôle dans la performance catalytique. En effet, l'utilisation

d'une méthode de préparation adéquate peut aider à réduire la cokéfaction. De nombreuses méthodes ont été testées et il a été constaté que les catalyseurs préparés par voie hydroxyde double lamellaire sont des candidats prometteurs puisqu'ils vont permettre de combiner les éléments choisis pour obtenir des oxydes mixtes présentant des propriétés intéressantes en catalyse. Les catalyseurs de notre travail sont donc préparés par voie hydroxyde double lamellaire.

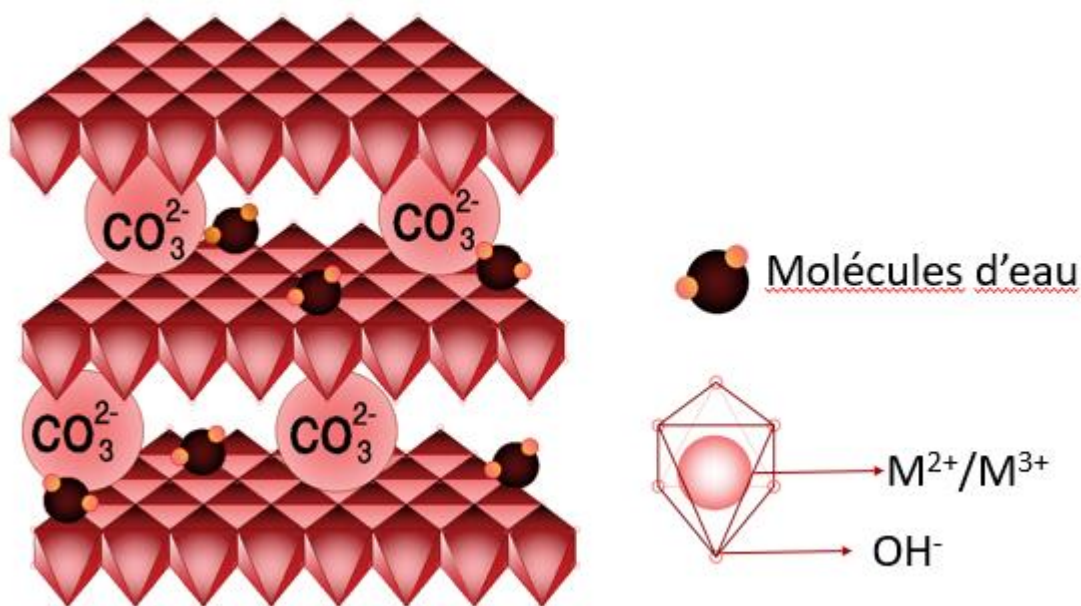
## V. Les hydroxydes doubles lamellaires en méthanation du CO<sub>2</sub>

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont également connus comme des argiles anioniques ou des composés de type hydrotalcite. L'hydrotalcite [Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>](CO<sub>3</sub>).4H<sub>2</sub>O a été le premier HDL à être identifié en Suède en 1842 [89]. En raison de sa teneur en eau (hydro), et de sa similitude avec le talc (talcite), la substance a été nommée hydrotalcite [89]. Elle existe généralement dans la nature sous forme de feuilles ou de masse fibreuse et peut également être facilement fabriquée. La formule générale des HDL est la suivante :



Avec M(II) : cation bivalent, M(III) : cation trivalent, x : fraction molaire, A<sup>n-</sup> : anion, et m : degré d'hydratation.

Le site actif métallique peut être soit confiné aux niveaux intermédiaires de la structure à double couche, soit disséminé uniformément dans la structure en couches par substitution de cations. Les cations bivalents et trivalents, M(II) et M(III) créent une couche chargée positivement lorsqu'ils sont coordonnés de manière octaédrique à six groupes hydroxyle. Les cations bivalents (M<sup>2+</sup> = Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, etc.) et trivalents (M<sup>3+</sup> = Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, etc.) peuvent remplacer partiellement ou complètement Mg<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup> dans la structure de l'hydrotalcite [90]. Les anions (A<sup>n-</sup>) et les molécules d'eau forment des couches interstitielles, qui neutralisent la charge positive des couches d'hydroxyde métallique. Il n'y a pas de restrictions strictes sur la nature des anions des couches interstitielles. Par exemple, de simples anions inorganiques, tels que le carbonate et le nitrate [91] peuvent être utilisés comme anions intercalaires. Il en est de même pour des anions organiques, comme le téréphtalate, l'acrylate et le lactate [92]. En outre, des composés de coordination, des polyoxométalates et des biomolécules comme les nucléosides monophosphates ont été intercalés avec succès [93]. Une représentation schématique de la structure de l'HDL est donnée sur la Figure 8.



**Figure 8 :** Représentation schématique de la structure hydroxyde double lamellaire.

En raison de leur adaptabilité, de leur flexibilité de composition, de leur composition fondamentale, de leur énorme surface, de leurs caractéristiques redox et de leur biocompatibilité [94], les HDL ont fait l'objet de recherches académiques approfondies pour une utilisation dans pratiquement tous les domaines scientifiques tels que la catalyse [95].

Les HDL peuvent être utilisés comme synthétisés en maintenant leur structure lamellaire [96], comme support de catalyseur [97], et comme précurseur de catalyseur [98]. Les précurseurs de catalyseur HDL peuvent être utilisés pour créer une variété de catalyseurs, y compris (1) un catalyseur d'oxyde mixte homogénéisé lorsque la structure HDL est calcinée, et (2) la réhydratation de HDL calciné, qui peut être reconstruit avec n'importe quels matériaux anioniques qui peuvent agir comme un catalyseur actif [99].

Les oxydes produits par la calcination des HDL présentent une large gamme de caractéristiques, une dispersion élémentaire uniforme et une stabilité même après des traitements thermiques ou une réduction. Ils ont été utilisés comme catalyseurs dans différentes réactions, telles que la méthanation [83].

Le principal défi au développement des catalyseurs pour la méthanation du  $\text{CO}_2$  est l'amélioration de l'activité catalytique et la stabilité du métal de transition (par exemple Ni). Une conversion en  $\text{CH}_4$  plus élevée peut être obtenue en utilisant des catalyseurs à teneur élevée en nickel [34]. Cependant, le catalyseur peut par conséquent posséder une faible dispersion

métallique et est sensible au frittage [34]. Les catalyseurs dérivés de HDL peuvent être une solution alternative car les précurseurs calcinés résistent à des températures élevées et présentent une forte dispersion des métaux actifs dans la structure HDL.

Dans le but de réduire la taille moyenne des particules de Ni, Abelló et al. [100] ont préparé des précurseurs Ni-Al-HDL par co-précipitation à pH constant. À une teneur élevée en Ni (70% en masse), une taille des nanoparticules de Ni dans la plage de 5 à 10 nm a été atteinte, démontrant l'intérêt d'utiliser des précurseurs HDL. He et al. [82] ont également obtenu un catalyseur NiAl-HDL à forte teneur (78% Ni en masse) avec une très petite taille de particules de Ni, dans la gamme de 3 à 9 nm. Les espèces de surface  $\text{Ni}^{2+}$  dans les catalyseurs dérivés de HDL étaient plus faciles à réduire surtout à haute teneur de nickel. La teneur en Al influence la réductibilité des espèces de Ni. En effet, la formation de spinelle difficilement réductible, tel que  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , est mise en évidence à partir d'une certaine proportion Ni/Al.

Par ailleurs, les catalyseurs dérivés de HDL ont présenté de meilleures performances que les catalyseurs conventionnels dans la méthanation du  $\text{CO}_2$ . Le catalyseur NiAl-HDL (Ni/Al= 5, avec 70% en masse de Ni) a pu maintenir une sélectivité envers  $\text{CH}_4$  supérieure à 99,7%, durant 350 h de méthanation de  $\text{CO}_2$  dans des conditions dures (400 °C, 10 bar), même si la conversion de  $\text{CO}_2$  a lentement diminué de 92,4% à 83,5% [100]. Abate et al. [3] ont également conclu que les catalyseurs dérivés de Ni-Al-HDL ont montré une stabilité plus satisfaisante et des performances plus élevées que les catalyseurs Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  commerciaux (à 300 °C et  $\text{VVH} = 20000 \text{ h}^{-1}$ ).

Liu et al. [79] ont préparé le nanocatalyseur Ni sur un support oxyde métallique mixte MgAl dérivé de précurseurs HDL. Bien que la densité des nanoparticules de Ni ait augmenté suite à un rapport molaire Ni/Mg élevé, leur taille moyenne est restée la même à 2,5 nm. Par rapport au Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Ni/MgO conventionnels, les catalyseurs Ni/MgAl HDL ont montré une meilleure dispersion métallique et une granulométrie nettement plus petite. De plus, la basicité totale du catalyseur Ni/MgAl HDL a été améliorée, ce qui est évidemment dû à la contribution des espèces Mg avec des sites basiques moyennement forts. Comme prévu, le catalyseur Ni/MgAl HT (36,9% en masse de Ni, (Ni+Mg)/Al = 2) a présenté une performance exceptionnelle en méthanation du  $\text{CO}_2$ , comparée avec des catalyseurs Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ni/MgO et Ni/nanotube de carbone (CNT). La conversion du  $\text{CO}_2$  atteint 97,9% à 250 °C ( $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{Ar} = 12/3/5$ ,  $\text{VVH} = 2400 \text{ h}^{-1}$ , 1 bar). Ces auteurs ont suggéré que MgO issu de l'hydroxyde double lamellaire pourrait jouer un rôle important en tant que site actif pour l'activation du  $\text{CO}_2$  pour

former des espèces carbonates/hydrocarbonates qui réagissent avec l'hydrogène pour former du méthane. Bette et al. [101] ont également préparé un catalyseur Ni/MgAl HDL avec un rapport molaire  $(\text{Ni} + \text{Mg})/\text{Al} = 2$  mais une teneur de Ni de 59% en masse. Ils ont obtenu une conversion de  $\text{CO}_2$  de 80% à 350 °C. Dans un autre travail rapporté par Wierzbicki et al. [83] l'influence de la teneur en Ni des catalyseurs Ni/MgAl HDL sur les performances de la méthanation du  $\text{CO}_2$  a été étudiée. La conversion de  $\text{CO}_2$  la plus élevée a été obtenue par le catalyseur ayant la quantité la plus élevée de Ni. La réduction en température programmée sous hydrogène (RTP- $\text{H}_2$ ) a démontré que les espèces Ni étaient plus réductibles sur les catalyseurs riches en Ni. De plus, les catalyseurs riches en Ni ont montré une forte basicité. Le nombre des sites basiques de force moyenne a augmenté régulièrement avec l'augmentation du rapport Ni/Mg, pour un rapport  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  constant. Ainsi, le rôle de Mg n'a pas été clair dans cette étude, et la teneur en Ni était le facteur dominant sur l'activité du catalyseur Ni/MgAl HDL.

Il existe plusieurs méthodes traditionnelles pour préparer les HDL, notamment l'hydrolyse de l'urée, la méthode sol-gel, la méthode hydrothermale et la co-précipitation [102]. De nos jours, des recherches sont toujours menées pour développer des matériaux avec des surfaces spécifiques élevées, des tailles de particules plus petites et des diamètres de pores modifiables. Parmi les voies de synthèse existantes, l'utilisation des ultrasons a suscité beaucoup d'attention en raison de certains avantages, notamment la capacité de créer des régions à haute température et à haute pression par la formation et l'effondrement de microbulles (cavitation), d'augmenter les processus de transfert de masse en raison de la variation de la pression du système, et d'appliquer de grandes quantités d'énergie vibratoire à de petits volumes avec peu de chauffage [103]. Les conséquences combinées de ces trois processus induisent une réduction du temps de synthèse, une amélioration des caractéristiques texturales du solide, et des sites basiques actifs plus nombreux et plus forts [103]. Afin de mettre en évidence l'intérêt de la synthèse assistée par ultrasons des HDL, nous allons développer l'effet de cette méthode sur les propriétés physico-chimiques des matériaux HDL.

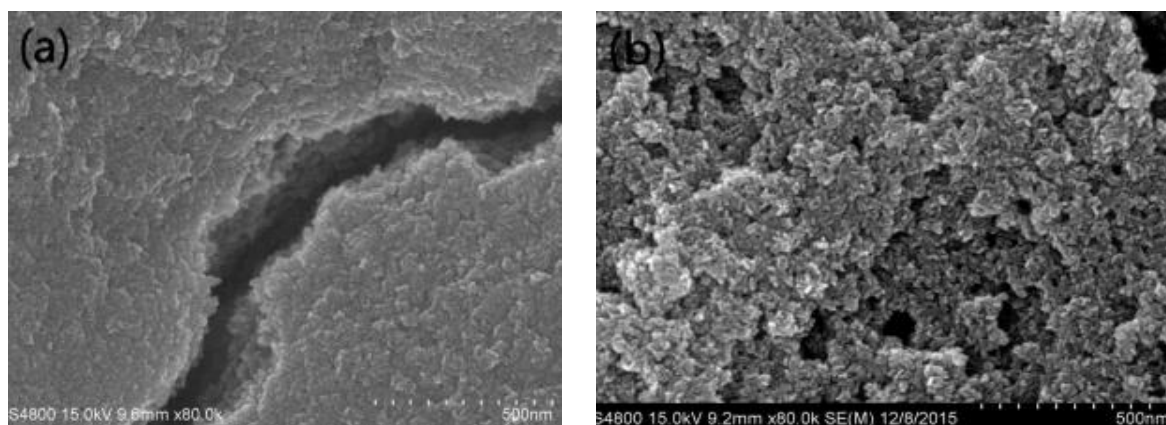
## VI. Effet des ultrasons lors de l'élaboration des HDL

L'utilisation de cette méthode de préparation présente de nombreux avantages comme la réduction de la durée de synthèse du matériau, la réduction de la taille des cristallites, l'augmentation de la surface spécifique, une meilleure dispersion de la phase active dans les catalyseurs, une meilleure incorporation des plus grands cations au sein des couches de brucite qui ont un effet positif sur les caractéristiques des matériaux. Ainsi, les irradiations

ultrasoniques ont été récemment utilisées au cours de la méthode de co-précipitation, soit dans la phase de maturation [104], soit dès le début de la co-précipitation, au lieu de l'utilisation de l'agitation magnétique [105,106]. Dans le cas de matériaux comme les HDL, le milieu de synthèse est hétérogène constitué d'une phase liquide-solide provoquant l'émergence d'un jet violent du liquide vers la surface, d'où le nom de cavitation asymétrique. Son effet provoque le nettoyage de la surface, la destruction des couches limites et l'amélioration du transfert de masse et de chaleur [107]. Ce dernier effet est dû au mélange turbulent et à la cavitation acoustique. La collision des micro-jets sur la surface crée des sites d'érosion et de déféctuosité et conduit par conséquent à la fragmentation des particules. De plus, les ultrasons provoquent la dispersion de petits groupes de couches de HDL et réduisent l'agglomération pendant l'étape de croissance des cristaux, donnant lieu à des cristaux de petites tailles. Par conséquent, l'amélioration des réactions chimiques dans un système liquide-solide est due à la génération de collisions interparticulaires et à l'augmentation de la surface spécifique par la fragmentation de solides friables [107].

Li et al. [108] ont synthétisé du CaAl HDL par la méthode de co-précipitation assistée par ultrasons. Il a été montré que l'effet des ultrasons sur la synthèse et / ou la qualité du cristal des HDL peut être dû aux : (1) mouvement rapide de fluides dus à la variation de la pression sonore; (2) formation et effondrement de microbulles (cavitation), créant des conditions de température et de pression localisées élevées, qui améliorent la qualité cristalline des HDL ; et (3) micro-diffusion, dans laquelle une grande quantité de vibrations d'énergie est appliquée à de petits volumes avec peu de chauffage, ce qui favorise l'échange d'anions dans les HDL. Les ultrasons permettent d'augmenter les propriétés de diffusion et de dispersion de la phase active, puisque les ondes issues des ultrasons permettent d'incorporer de gros cations dans la structure hydroxyde double lamellaire sans la détruire.

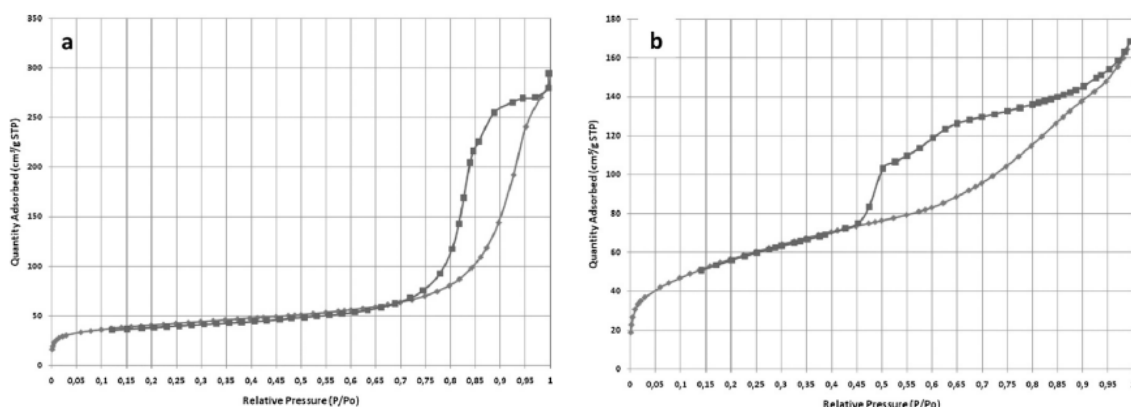
La microscopie électronique à balayage (Figure 9) montre l'hydrotalcite NiMgAl, (a) sans ultrasons et (b) avec ultrasons. Il en est déduit que les ultrasons permettent une bonne dispersion de la phase active [109].



**Figure 9 :** Images en microscopie électronique à balayage (MEB) de (a) NiAl-HDL et (b) NiAl-US-HDL [109].

En ce qui concerne les CoMgAl-HDL qui contiennent du cobalt, Espitia-Sibaja et al. [110] ont montré que l'utilisation des ultrasons durant la synthèse des solides ayant de faibles quantités de cobalt, permet de stabiliser  $\text{Co}^{2+}$ , par la formation de  $\text{CoO}$  et non pas  $\text{Co}_3\text{O}_4$  même après une calcination à  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Il semble que les ultrasons permettent de diffuser  $\text{Co}^{2+}$  dans les sites occupés par  $\text{Mg}^{2+}$  dans la structure hydroxyde double lamellaire empêchant ainsi la formation de  $\text{Co}^{3+}$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) même après calcination.

L'utilisation des ultrasons permet d'obtenir des particules de petites tailles et ainsi une augmentation de la surface spécifique. Pérez et al. [111] ont fait des études sur des oxydes mixtes de cobalt et de magnésium issus d'HDL, avec et sans ultrasons. Pour ces deux échantillons, une isotherme de type IV est obtenue (Figure 10). L'échantillon b (avec ultrasons) montre une différence de la forme d'isotherme indiquant que la forme et la taille des pores changent conduisant à une augmentation de la surface spécifique.



**Figure 10 :** Isothermes d'adsorption / désorption de  $\text{N}_2$  d'oxydes mixtes de cobalt et de magnésium préparés par voie HDL. (a) sans ultrasons et (b) avec ultrasons [111].

Hanif et al. [112] ont préparé trois catalyseurs à base de magnésium et aluminium par voie hydrotalcite. Le premier est synthétisé sans irradiation (HTA-CP), la synthèse du deuxième est assistée par ultrasons (HTA-US) et le troisième par microonde (HTA-MW). Les deux échantillons HTA-US et HTA-MW ont montré une surface spécifique plus grande et une taille de cristallites plus petite.

Suite à l'utilisation des ultrasons, le nombre de sites basiques moyens et forts augmente dans les oxydes mixtes [109]. Zhao et al. [109] ont préparé les catalyseurs NiAl HT par coprécipitation assistée par ultrasons (200 W, 40 kHz). L'échantillon avec traitement ultrasonique a montré plus de sites basiques faibles et modérés que l'échantillon sans ultrasons. Par conséquent, l'échantillon synthétisé sous ultrasons a montré une meilleure performance en désulfuration.

La méthanation du CO<sub>2</sub> a été réalisée sur des catalyseurs NiAl-HDL synthétisés par coprécipitation assistée par ultrasons par Daroughegi et al. [113]. Il s'est avéré que l'utilisation des ultrasons pour une teneur de Ni de 25% en masse a diminué la cristallinité. En outre, ce catalyseur a présenté une stabilité élevée à 350 °C pendant 10 h en réaction de méthanation de CO<sub>2</sub>.

Pérez et al. [111] ont préparé deux hydroxydes doubles lamellaires à base de Co par coprécipitation à pH constant. Le premier sans ultrasons avec une phase de maturation de 24 h et le deuxième avec ultrasons (50 kHz) et une phase de maturation de 10 min. L'échantillon préparé en présence d'ultrasons a montré une surface spécifique plus grande, des propriétés redox et un nombre de sites basiques plus élevé. Les catalyseurs préparés en présence d'ultrasons ont montré une haute sélectivité envers les produits de combustion totale dans les réactions d'oxydation des composés organiques volatils (COV), indiquant que les ultrasons sont une technique efficace pour obtenir des solides avec de meilleures propriétés catalytiques en un temps de synthèse plus court.

## VII. Conclusion

Le dioxyde de carbone est l'un des principaux gaz à effet de serre qui contribuent au réchauffement de la planète. Les émissions globales de CO<sub>2</sub> ont augmenté depuis l'ère préindustrielle et sont principalement dues à l'utilisation de combustibles fossiles. Le changement climatique mondial et l'épuisement progressif des combustibles fossiles sont deux des problèmes les plus urgents auxquels l'humanité est confrontée aujourd'hui. L'utilisation de



sources d'énergie renouvelables (SER), telles que l'énergie éolienne ou photovoltaïque, est l'une des solutions développées. Cependant, elles sont intermittentes. La demande d'électricité des utilisateurs finaux diffère de la production d'électricité à partir des SER, ce qui implique un déséquilibre potentiel du réseau électrique. Le « Power-to-Gas » (PtG) est une option potentielle de stockage d'énergie renouvelable à long terme et de grande capacité. Ce concept peut être un moyen intéressant d'utiliser l'électricité excédentaire pour produire du H<sub>2</sub> à partir de l'électrolyse de l'eau. Cependant, des problèmes de sécurité tels qu'un large intervalle d'inflammabilité, ainsi que des contraintes de stockage et de transport (par exemple, faible densité énergétique, fragilisation de l'acier) limitent l'utilisation directe de l'hydrogène. Une solution à ces problèmes consiste à faire réagir l'hydrogène avec le CO<sub>2</sub> stocké ou émis selon la réaction de Sabatier (Eq. 1).



Cette réaction permet la production de gaz naturel synthétique (GNS), le méthane, à très haute valeur énergétique, injectable dans le réseau de gaz naturel et directement utilisable comme carburant dans le secteur des transports. Le CH<sub>4</sub> produit offre une solution potentielle pour gérer les fluctuations de la production d'énergie renouvelable et réduire en même temps les émissions de CO<sub>2</sub>. Cependant, même si la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub> est thermodynamiquement favorable dans une gamme pratique de conditions, elle reste cinétiquement lente. Un catalyseur efficace augmentera la vitesse de la réaction de méthanation, présentera une activité, une sélectivité et une stabilité élevées dans une plage de températures appropriée, tout en tenant compte des contraintes économiques.

Plusieurs métaux du groupe VIII du tableau périodique, notamment Ni, Co, Fe, Ru et Rh, sont capables de catalyser le processus de méthanation. Le nickel est utilisé comme phase active en raison de son faible coût et de sa bonne activité pour cette réaction. Le métal actif Ni n'est qu'une des nombreuses variables qui affectent l'activité catalytique à basse température ; les autres variables comprennent les supports, les promoteurs, les conditions de préparation, la réduction, l'activation. Afin de synthétiser des catalyseurs à base de Ni largement dispersés, des supports d'oxyde à surface élevée, tels que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les zéolithes ... sont fréquemment utilisés. D'autres oxydes ont également été étudiés comme supports potentiels (CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>...). La combinaison de deux ou plusieurs composés peut être avantageuse pour le développement de la catalyse, car divers matériaux aux propriétés physico-chimiques particulières peuvent influencer favorablement les qualités catalytiques. En outre, la basicité de la surface peut être ajustée pour améliorer la chimisorption et la dissociation du CO<sub>2</sub>. En général, les oxydes des métaux alcalino-terreux tels que le MgO sont utilisés pour augmenter

la basicité de la surface catalytique. En raison de la basicité élevée, de la surface spécifique importante et du volume significatif des pores, la combinaison de MgO et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été signalée comme le meilleur support pour les processus de conversion du CO<sub>2</sub>. Des points chauds peuvent se former dans le lit catalytique en raison de la nature exothermique de la réaction de méthanation, ce qui peut entraîner l'agrégation thermique des sites actifs du Ni métallique. En conséquence, les catalyseurs deviennent moins stables. Pour résoudre ces problèmes, des structures cristallines bien définies stabilisent fréquemment les sites actifs du Ni. Dans ce contexte, les structures d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ont suscité beaucoup d'intérêt en tant que précurseurs de catalyseurs de méthanation du CO<sub>2</sub>. En effet, elles permettent d'obtenir des catalyseurs ayant une surface spécifique élevée, des particules métalliques de petite taille, une bonne stabilité thermique et une distribution uniforme des sites actifs. L'application d'irradiations ultrasons lors de la synthèse des matériaux HDL est bénéfique pour leurs propriétés catalytiques, tout en assurant un gain en temps de synthèse et en consommation d'énergie. Cependant, peu d'études sont focalisées sur l'optimisation des paramètres ultrasons lors de la synthèse.

Le but principal de ce travail est l'élaboration de catalyseurs, peu onéreux, actifs et efficaces pour la méthanation du CO<sub>2</sub>. Le premier volet de la thèse est dédié à la synthèse d'une série de matériaux tertiaires à base de Ni-Mg-Al en partant de la formulation de l'hydroxyde double lamellaire naturelle. Pour ce faire, les cations bivalents Mg<sup>2+</sup> sont substitués partiellement ou totalement par les cations bivalents Ni<sup>2+</sup> afin d'obtenir différents teneurs de nickel. Les performances catalytiques de ces matériaux sont évaluées dans la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub>. L'activité obtenue est mise en relation avec les caractéristiques physico-chimiques des matériaux Ni-Mg-Al (chapitre 2). Le deuxième volet de cette étude est basé sur l'étude de l'effet de la méthode de préparation (co-précipitation traditionnelle, la co-précipitation assistée par ultrasons et la méthode d'imprégnation) sur la performance catalytique des catalyseurs Ni-Mg-Al (chapitre 3). Ensuite, différents paramètres de l'irradiation ultrasons lors de la synthèse sont étudiés (chapitre 4).

## 1. VIII. Références

- [1] N.Z. Muradov, T.N. Veziroğlu, "Green" path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies, *Int. J. Hydrogen Energy*. 33 (2008) 6804–6839. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.054>.
- [2] J. Nowotny, T. Bak, D. Chu, S. Fiechter, G.E. Murch, T.N. Veziroğlu, Sustainable

- practices: Solar hydrogen fuel and education program on sustainable energy systems, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 4151–4157. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.114>.
- [3] S. Abate, K. Barbera, E. Giglio, F. Deorsola, S. Bensaid, S. Perathoner, R. Pirone, G. Centi, Synthesis, Characterization, and Activity Pattern of Ni-Al Hydrotalcite Catalysts in CO<sub>2</sub> Methanation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 8299–8308. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01581>.
- [4] P. Marocco, E.A. Morosanu, E. Giglio, D. Ferrero, C. Mebrahtu, A. Lanzini, S. Abate, S. Bensaid, S. Perathoner, M. Santarelli, R. Pirone, G. Centi, CO<sub>2</sub> methanation over Ni/Al hydrotalcite-derived catalyst: Experimental characterization and kinetic study, *Fuel*. 225 (2018) 230–242. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.137>.
- [5] E. Giglio, A. Lanzini, M. Santarelli, P. Leone, Synthetic natural gas via integrated high-temperature electrolysis and methanation : Part I — Energy performance, *J. Energy Storage*. 1 (2015) 22–37. <https://doi.org/10.1016/j.est.2015.04.002>.
- [6] J. Maton, L. Zhao, J. Brouwer, Dynamic modeling of compressed gas energy storage to complement renewable wind power intermittency, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 7867–7880. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.030>.
- [7] CITEPA, Les émissions de CO<sub>2</sub> en 2021. [https://www.citepa.org/fr/2022\\_03\\_a04/](https://www.citepa.org/fr/2022_03_a04/) (accessed September 8, 2022).
- [8] Climate selectra, pays pollueurs, 2023. <https://climate.selectra.com/fr/empreinte-carbone/pays-pollueurs> (accessed August 9, 2023).
- [9] IEA, CO<sub>2</sub> emissions in Lebanon. <https://www.iea.org/countries/lebanon> (accessed August 9, 2023).
- [10] IEA, CO<sub>2</sub> emissions in France. <https://www.iea.org/countries/france> (accessed August 9, 2023).
- [11] our world in data, CO<sub>2</sub> and green gas emissions, 2020. <https://ourworldindata.org/CO2-emissions> (accessed September 17, 2022).
- [12] T. Zhang, W. Zhang, R. Yang, Y. Liu, M. Jafari, CO<sub>2</sub> capture and storage monitoring based on remote sensing techniques: A review, *J. Clean. Prod.* 281 (2021) 124409. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124409>.

- [13] Y. Wang, L. Zhao, A. Otto, M. Robinius, D. Stolten, A Review of Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture Technologies from Coal-fired Power Plants, *Energy Procedia*. 114 (2017) 650–665. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1209>.
- [14] S. Zhou, X. Chen, T. Nguyen, A.K. Voice, G.T. Rochelle, Aqueous Ethylenediamine for CO<sub>2</sub> Capture, *ChemSusChem*. 3 (2010) 913–918. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900293>.
- [15] A. Lawal, M. Wang, P. Stephenson, H. Yeung, Dynamic modelling of CO<sub>2</sub> absorption for post combustion capture in coal-fired power plants, *Fuel*. 88 (2009) 2455–2462. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.11.009>.
- [16] D. Jansen, M. Gazzani, G. Manzolini, E. Van Dijk, M. Carbo, Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 40 (2015) 167–187. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.028>.
- [17] M. Kanniche, R. Gros-Bonnivard, P. Jaud, J. Valle-Marcos, J.M. Amann, C. Bouallou, Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO<sub>2</sub> capture, *Appl. Therm. Eng.* 30 (2010) 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.05.005>.
- [18] R. Soundararajan, T. Gundersen, Coal based power plants using oxy-combustion for CO<sub>2</sub> capture: Pressurized coal combustion to reduce capture penalty, *Appl. Therm. Eng.* 61 (2013) 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.04.010>.
- [19] D. Aaron, C. Tsouris, Separation of CO<sub>2</sub> from Flue Gas : A Review, *Separation Sci. Technol.* 40 (2011) 37–41. <https://doi.org/10.1081/SS-200042244>.
- [20] E. Torralba-calleja, J. Skinner, D. Gutiérrez-tauste, CO<sub>2</sub> Capture in Ionic Liquids : A Review of Solubilities and Experimental Methods, *J. Chem.* 2013 (2013) 16. <https://doi.org/10.1155/2013/473584>.
- [21] M.J. Jensen, C.S. Russell, D. Bergeson, C.D. Hoeger, D.J. Frankman, C.S. Bence, L.L. Baxter, Prediction and validation of external cooling loop cryogenic carbon capture (CCC-ECL) for full-scale coal-fired power plant retrofit, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 42 (2015) 200–212. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.04.009>.
- [22] R. Zevenhoven, J. Fagerlund, E. Nduagu, I. Romão, B. Jie, J. Highfield, Carbon storage by mineralisation (CSM): Serpentine rock carbonation via Mg(OH)<sub>2</sub> reaction

- intermediate without CO<sub>2</sub> pre-separation, *Energy Procedia*. 37 (2013) 5945–5954. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.521>.
- [23] B.G. Miller, Carbon Dioxide Emissions Reduction and Storage, *Clean Coal Engineering Technology*, 2017. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811365-3.00013-2>.
- [24] A.R. Kavscek, M.D. Cakici, Geologic storage of carbon dioxide and enhanced oil recovery . II . Cooptimization of storage and recovery, *Energy Convers. Manag.* 46 (2005) 1941–1956. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004.09.009>.
- [25] energyfactory europe, carbone storage sleipner. <https://energyfactor.exxonmobil.eu/science-technology/carbon-storage-sleipner/> (accessed August 24, 2021).
- [26] planete energies, les 3 voies de valorisation du CO<sub>2</sub>. <https://www.planete-energies.com/fr/medias/decryptages/les-3-voies-de-la-valorisation-du-CO2>. (accessed August 24, 2021).
- [27] RECORD, Les filières de valorisation du CO<sub>2</sub> - Etat de l'art et avis d'experts, (2014). [https://record-net.org/storage/etudes/12-0237-1A/synthese/Synth\\_record12-0237\\_1A](https://record-net.org/storage/etudes/12-0237-1A/synthese/Synth_record12-0237_1A) (accessed August 24, 2021).
- [28] G. Centi, S. Perathoner, Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels, *Catal. Today*. 148 (2009) 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.075>.
- [29] I. Omae, Recent developments in carbon dioxide utilization for the production of organic chemicals, *Coord. Chem. Rev.* 256 (2012) 1384–1405. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.03.017>.
- [30] M. Taherimehr, P.P. Pescarmona, Green Polycarbonates Prepared by the Copolymerization of CO<sub>2</sub> with Epoxides, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 1–17. <https://doi.org/10.1002/app.41141>.
- [31] youmatter, transition energetique. <https://youmatter.world/fr/definition/transition-energetique-definition-enjeux/> (accessed August 24, 2021).
- [32] totalenergies, comprendre la transition energetique et ses enjeux. <https://www.totalenergies.fr/particuliers/parlons-energie/dossiers-energie/energie-renouvelable/comprendre-la-transition-energetique-et-ses-enjeux>. (accessed August 24,

- 2021).
- [33] ADEME, Etude portant sur l'hydrogène et la méthanation comme procédé de valorisation de l'électricité excédentaire, <https://bibliothèque.ademe.fr/recherche-et-innovation/3043-etude-portant-sur-l-hydrogene-et-la-methanation-comme-procede-de-valorisation-de-l-electricite-excedentaire>. (accessed August 24, 2021)..
- [34] H.L. Huynh, Z. Yu, CO<sub>2</sub> Methanation on Hydrotalcite-Derived Catalysts and Structured Reactors : A Review, *Energy Technol.* 8 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.1002/ente.201901475>.
- [35] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, Review on methanation – From fundamentals to current projects, *Fuel*. 166 (2015) 276–296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>.
- [36] M. Thema, F. Bauer, M. Sterner, Power-to-Gas : Electrolysis and methanation status review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 112 (2019) 775–787. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.06.030>.
- [37] Jupiter, le projet jupiter1000. <http://www.jupiter1000.eu/projet> (accessed February 23, 2021).
- [38] Audi, le projet audi e-gas. <https://www.audi-technologie-portal.de/en/mobility-for-the-future/audi-future-lab-mobility-en/audi-future-energies-en/audi/en-egas> (accessed February 23, 2021).
- [39] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Su, A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas, *RSC Adv.* 2 (2012) 2358–2368. <https://doi.org/10.1039/c2ra00632d>.
- [40] W. jin Lee, C. Li, H. Prajitno, J. Yoo, J. Patel, Y. Yang, Recent trend in thermal catalytic low temperature CO<sub>2</sub> methanation : A critical review, *Catal. Today*. 368 (2020) 2–19. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.017>.
- [41] L.M. Madeira, C. V Miguel, M.A. Soria, Direct CO<sub>2</sub> hydrogenation to methane or methanol from post- combustion exhaust streams e A thermodynamic study, *J. Nat. Gaz Sci. Eng.* 22 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.11.010>.
- [42] I. Sreedhar, Y. Varun, S.A. Singh, A. Venugopal, B.M. Reddy, Developmental trends in CO<sub>2</sub> methanation using various catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 4478–4504.

- <https://doi.org/10.1039/c9cy01234f>.
- [43] I. Fechete, J.C. Vedrine, Nanoporous materials as new engineered catalysts for the synthesis of green fuels, *Molecules*. 20 (2015) 5638–5666. <https://doi.org/10.3390/molecules20045638>.
- [44] X. Xu, Y. Tong, J. Huang, J. Zhu, X. Fang, J. Xu, X. Wang, Insights into CO<sub>2</sub> methanation mechanism on cubic ZrO<sub>2</sub> supported Ni catalyst via a combination of experiments and DFT calculations, *Fuel*. 283 (2021) 118867. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118867>.
- [45] E. Baraj, S. Vagaský, T. Hlinčík, K. Ciahotný, V. Tekáč, Reaction mechanisms of carbon dioxide methanation, *Chem. Pap.* 70 (2016) 395–403. <https://doi.org/10.1515/chempap-2015-0216>.
- [46] S. Kattel, P. Liu, J.G. Chen, Tuning Selectivity of CO<sub>2</sub> Hydrogenation Reactions at the Metal/Oxide Interface, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 9739–9754. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05362>.
- [47] H.L. Huynh, J. Zhu, G. Zhang, Y. Shen, W.M. Tucho, Y. Ding, Z. Yu, Promoting effect of Fe on supported Ni catalysts in CO<sub>2</sub> methanation by in situ DRIFTS and DFT study, *J. Catal.* 392 (2020) 266–277. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.10.018>.
- [48] W. Zhen, F. Gao, B. Tian, P. Ding, Y. Deng, Z. Li, H. Gao, G. Lu, Enhancing activity for carbon dioxide methanation by encapsulating (111) facet Ni particle in metal–organic frameworks at low temperature, *J. Catal.* 348 (2017) 200–211. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.02.031>.
- [49] B. Yan, B. Zhao, S. Kattel, Q. Wu, S. Yao, D. Su, J.G. Chen, Tuning CO<sub>2</sub> hydrogenation selectivity via metal-oxide interfacial sites, *J. Catal.* 374 (2019) 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.04.036>.
- [50] X. Su, J. Xu, B. Liang, H. Duan, B. Hou, Y. Huang, Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies, *J. Energy Chem.* 3 (2016) 553–565. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.03.009>.
- [51] I. Kuznecova, J. Gusca, Property based ranking of CO and CO<sub>2</sub> methanation catalysts, *Energy Procedia*. 128 (2017) 255–260. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.068>.
- [52] M. Guo, G. Lu, The effect of impregnation strategy on structural characters and CO<sub>2</sub>

- methanation properties over MgO modified Ni / SiO<sub>2</sub> catalysts, *Catal. Commun.* 54 (2014) 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.05.022>.
- [53] S.J. Choe, H.J. Kang, S. Kim, S. Park, D.H. Park, D.S. Huh, Adsorbed Carbon Formation and Carbon Hydrogenation for CO<sub>2</sub> Methanation on the Ni (111) Surface : ASED-MO Study, *Chem. Soc.* 26 (2005) 1682–1688.
- [54] M. Chen, Z. Cai, X. Yang, M. Zhu, Y. Zhao, Theoretical study of hydrogen dissociation and diffusion on Nb and Ni co-doped Mg (0001): A synergistic effect, *Surf. Sci.* 606 (2012) 45–49. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.03.008>.
- [55] M.H. Weng, H. Chen, Y. Wang, S. Ju, J. Chang, Kinetics and Mechanisms for the Adsorption, Dissociation, and Diffusion of Hydrogen in Ni and Ni/YSZ Slabs: A DFT Study, *Langmuir.* 28 (2012) 5596–5605.
- [56] N.M. Martin, P. Velin, M. Skoglundh, M. Bauer, P.-A. Carisson, catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methane over supported Pd, Rh and Ni catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 1086–1094. <https://doi.org/10.1039/C6CY02536F>.
- [57] G. Garbarino, D. Bellotti, P. Riani, L. Magistri, G. Busca, I. Civile, A. Dicca, Methanation of carbon dioxide on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at atmospheric pressure : Catalysts activation , behaviour and stability, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 9171–9182. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.059>.
- [58] H.L. Huynh, W.M. Tucho, X. Yu, Z. Yu, Synthetic natural gas production from CO<sub>2</sub> and renewable H<sub>2</sub>: Towards large-scale production of Ni–Fe alloy catalysts for commercialization, *J. Clean. Prod.* 264 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121720>.
- [59] A.L. Kustov, A.M. Frey, K.E. Larsen, T. Johannessen, J.K. Nørskov, C.H. Christensen, CO methanation over supported bimetallic Ni-Fe catalysts: From computational studies towards catalyst optimization, *Appl. Catal. A Gen.* 320 (2007) 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.12.017>.
- [60] D. Pandey, G. Deo, Determining the Best Composition of a Ni–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst used for the CO<sub>2</sub> Hydrogenation Reaction by Applying Response Surface Methodology, *Chem. Eng. Commun.* 203 (2016) 372–380. <https://doi.org/10.1080/00986445.2014.1001889>.



- [61] C. Mebrahtu, F. Krebs, S. Perathoner, S. Abate, G. Centi, R. Palkovits, Hydrotalcite based Ni – Fe / (Mg, Al)O<sub>x</sub> catalysts for improved CO dissociation, basicity, and particle size, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 1016–1913. <https://doi.org/10.1039/C7CY02099F>.
- [62] M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, M.W.A. Saad, CO<sub>2</sub> 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 (2014) 757–764. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.031>.
- [63] J. Liu, C. Li, F. Wang, S. He, H. Chen, Y. Zhao, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, Enhanced low-temperature activity of CO<sub>2</sub> methanation over highly-dispersed Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 2627. <https://doi.org/10.1039/c3cy00355h>.
- [64] H.C. Wu, Y.C. Chang, J.H. Wu, J.H. Lin, I.K. Lin, C.S. Chen, Methanation of CO<sub>2</sub> and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 4154–4163. <https://doi.org/10.1039/C5CY00667H>.
- [65] M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, R.R. Mukti, Y.H. Taufiq-yap, M.R. Sazegar, Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO<sub>2</sub> methanation, *Appl. Catal. B Environ.* 147 (2014) 359–368. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.015>.
- [66] M. Younas, L.L. Kong, M.J.K. Bashir, H. Nadeem, A. Shehzad, S. Sethupathi, Recent Advancements , Fundamental Challenges , and Opportunities in Catalytic Methanation of CO<sub>2</sub>, *Energy and Fuels.* 30 (2016) 8815–8831. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01723>.
- [67] T. Iizuka, Y. Tanaka, K. Tanabe, Hydrogenation of CO<sub>2</sub> and CO over Rhodium Catalysts Supported on Various Metal Oxides, *J. Catal.* 76 (1982) 1–8. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90230-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90230-5)
- [68] S. Rahmani, M. Rezaei, F. Meshkani, Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline  $\gamma$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> methanation, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1346–1352. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.017>.
- [69] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, F. Su, Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas, *RSC Adv.* 5 (2015) 22759–22776.

<https://doi.org/10.1039/C4RA16114A>.

- [70] M. Cai, J. Wen, W. Chu, X. Cheng, Z. Li, Methanation of carbon dioxide on Ni / ZrO<sub>2</sub> -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts : Effects of ZrO<sub>2</sub> promoter and preparation method of novel ZrO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier, *J. Nat. Gaz Chem.* 20 (2011) 318–324. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(10\)60187-9](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(10)60187-9).
- [71] H. Liu, X. Zou, X. Wang, X. Lu, W. Ding, Effect of CeO<sub>2</sub> addition on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen, *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012) 703–707. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60422-2](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60422-2).
- [72] R. Zhou, N. Rui, Z. Fan, C. jun Liu, Effect of the structure of Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst on CO<sub>2</sub> methanation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 22017–22025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.093>.
- [73] G. Zhou, H. Liu, K. Cui, X. Zheng, Methanation of carbon dioxide over Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts : Effect of support CeO<sub>2</sub> structure, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2017) 16108–16117.
- [74] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, R. Kikuchi, Ni / CeO<sub>2</sub> catalysts with high CO<sub>2</sub> methanation activity and high CH<sub>4</sub> selectivity at low temperatures, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 5527–5531. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.122>.
- [75] F. Ocampo, B. Louis, L. Kiwi-minsker, A. Roger, Effect of Ce / Zr composition and noble metal promotion on nickel based Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts for carbon dioxide methanation, *Appl. Catal. A Gen.* 392 (2011) 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.025>.
- [76] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng, Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels, *Appl. Catal. A Gen.* 273 (2004) 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.06.014>.
- [77] J. Lin, C. Ma, Q. Wang, Y. Xu, Enhanced low-temperature performance of CO<sub>2</sub> methanation over mesoporous Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 243 (2018) 262–272. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.059>.
- [78] L. Zhang, L. Bian, Z. Zhu, Z. Li, La-promoted Ni/Mg-Al catalysts with highly enhanced low-temperature CO<sub>2</sub> methanation performance, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018)

- 2197–2206. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.082>.
- [79] J. Liu, W. Bing, X. Xue, F. Wang, B. Wang, S. He, Y. Zhang, M. Wei, Alkaline-assisted Ni nanocatalysts with largely enhanced low-temperature activity toward CO<sub>2</sub> methanation, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1039/b000000x>.
- [80] J. Ren, C. Mebrahtu, R. Palkovits, Ni-based catalysts supported on Mg-Al hydrotalcites with different morphologies for CO<sub>2</sub> methanation: Exploring the effect of metal-support interaction, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 1902–1913. <https://doi.org/10.1039/c9cy02523e>.
- [81] S. Kang, J. Ryu, J. Kim, S. Seo, Y. Yoo, P.S.S. Prasad, H. Lim, C. Byun, Co-methanation of CO and CO<sub>2</sub> on the Ni<sub>x</sub>-Fe<sub>1-x</sub>/AlO catalysts ; effect of Fe contents, *J. Chem. Engineering.* 28 (2011) 2282–2286. <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0125-2>.
- [82] L. He, Q. Lin, Y. Liu, Y. Huang, Unique catalysis of Ni-Al hydrotalcite derived catalyst in CO<sub>2</sub> methanation: Cooperative effect between Ni nanoparticles and a basic support, *J. Energy Chem.* 23 (2014) 587–592. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60144-3](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60144-3).
- [83] D. Wierzbicki, R. Baran, R. Dębek, M. Motak, T. Grzybek, M.E. Gálvez, P. Da Costa, The influence of nickel content on the performance of hydrotalcite-derived catalysts in CO<sub>2</sub> methanation reaction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 23548–23555. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.148>.
- [84] S. valinejad Moghaddam, M. Rezaei, F. Meshkani, R. Daroughegi, Carbon dioxide methanation over Ni-M / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( M : Fe , CO , Zr , La and Cu ) catalysts synthesized using the one-pot sol-gel synthesis method, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 16522–16533. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.013>.
- [85] D. Pandey, G. Deo, Promotional effects in alumina and silica supported bimetallic Ni – Fe catalysts during CO<sub>2</sub> hydrogenation, *J. Mol. Catal. A, Chem.* 382 (2014) 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.10.022>.
- [86] D. Pandey, G. Deo, Effect of support on the catalytic activity of supported Ni – Fe catalysts for the CO<sub>2</sub> methanation reaction, *J. Ind. Eng. Chem.* 33 (2016) 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.019>.
- [87] B. Mutz, M. Belimov, W. Wang, P. Sprenger, D. Wang, P. Pfeifer, W. Kleist, J. Grunwaldt, P. Pfeifer, W. Kleist, J. Grunwaldt, Potential of an alumina supported Ni<sub>3</sub>Fe

- catalyst in the methanation of CO<sub>2</sub> : impact of alloy formation on activity and stability, *American Chem. Soc. Catal.* (2017). <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01896>.
- [88] Y. Varun, I. Sreedhar, S.A. Singh, Highly stable M / NiO-MgO ( M=Co, Cu and Fe ) catalysts towards CO<sub>2</sub> methanation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 28716–28731. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.212>.
- [89] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, Layered double hydroxides : A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, *Appl. Clay Sci.* 153 (2018) 172–186. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>.
- [90] E. Conterposito, V. Gianotti, L. Palin, E. Boccaleri, D. Viterbo, M. Milanese, Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques, *Inorganica Chim. Acta.* 470 (2018) 36–50. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.08.007>.
- [91] P. Kuśtrowski, D. Sułkowska, L. Chmielarz, A. Rafalska-Łasocha, B. Dudek, R. Dziembaj, Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg-Al oxides in the aldol condensation of acetone, *Microporous Mesoporous Mater.* 78 (2005) 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.09.011>.
- [92] M.S. San Román, M.J. Holgado, C. Jaubertie, V. Rives, Synthesis, characterisation and delamination behaviour of lactate-intercalated Mg,Al-hydrotalcite-like compounds, *Solid State Sci.* 10 (2008) 1333–1341. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.01.026>.
- [93] L. Desigaux, M. Ben Belkacem, R. Peggy, C. Taviot-gue, B. Pitard, F. Leroux, J. Cellier, Self-Assembly and Characterization of Layered Double Hydroxide / DNA Hybrids, *Nano Lett.* 6 (2005) 199–204. <https://doi.org/10.1021/nl052020a>.
- [94] K.O. Christensen, D. Chen, R. Lødeng, A. Holmen, Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming, *Appl. Catal. A Gen.* 314 (2006) 9–22. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.07.028>.
- [95] D.P. Debecker, E.M. Gaigneaux, G. Busca, Exploring, tuning, and exploiting the basicity of hydrotalcites for applications in heterogeneous catalysis, *Chem. - A Eur. J.* 15 (2009) 3920–3935. <https://doi.org/10.1002/chem.200900060>.
- [96] V. Rives, O. Prieto, A. Dubey, S. Kannan, Synergistic effect in the hydroxylation of

- phenol over CoNiAl ternary hydrotalcites, *J. Catal.* 220 (2003) 161–171. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00245-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00245-8).
- [97] J. Feng, Y. He, Y. Liu, Y. Du, D. Li, Supported catalysts based on layered double hydroxides for catalytic oxidation and hydrogenation: general functionality and promising application prospects, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 5291–5319. <https://doi.org/10.1039/c5cs00268k>.
- [98] G. Zeng, Q. Liu, R. Gu, L. Zhang, Y. Li, Synergy effect of MgO and ZnO in a Ni/Mg – Zn – Al catalyst during ethanol steam reforming for H<sub>2</sub> -rich gas production, *Catal. Today.* 178 (2011) 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.036>.
- [99] D. Tichit, C. Gérardin, R. Durand, B. Coq, Layered double hydroxides: Precursors for multifunctional catalysts, *Top. Catal.* 39 (2006) 89–96. <https://doi.org/10.1007/s11244-006-0041-6>.
- [100] S. Abelló, C. Berrueco, D. Montané, High-loaded nickel – alumina catalyst for direct CO<sub>2</sub> hydrogenation into synthetic natural gas (SNG), *Fuel.* 113 (2013) 598–609. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.012>.
- [101] N. Bette, J. Thielemann, M. Schreiner, F. Mertens, Methanation of CO<sub>2</sub> over a (Mg , Al)O<sub>x</sub> Supported Nickel Catalyst Derived from a (Ni, Mg, Al) -Hydrotalcite-like Precursor, *Chemcatchem Commun.* 8 (2016) 2903. <https://doi.org/10.1002/cctc.201600469>.
- [102] N. Chubar, R. Gilmour, V. Gerda, M. Mičušík, M. Omastova, K. Heister, P. Man, J. Fraissard, V. Zaitsev, Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability, *Adv. Colloid Interface Sci.* 245 (2017) 62–80. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.013>.
- [103] R.J. Chimentão, S. Abelló, F. Medina, J. Llorca, J.E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre, Defect-induced strategies for the creation of highly active hydrotalcites in base-catalyzed reactions, *J. Catal.* 252 (2007) 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.09.015>.
- [104] M. Muñoz, S. Moreno, R. Molina, Oxidative steam reforming of ethanol (OSRE) over stable NiCo–MgAl catalysts by microwave or sonication assisted coprecipitation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 12284–12294.

- <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.090>.
- [105] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures, *J. Catal.* 225 (2004) 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.027>.
- [106] E. Genty, J. Brunet, C. Poupin, S. Casale, S. Capelle, P. Massiani, S. Siffert, R. Cousin, Co-Al mixed oxides prepared via LDH route using microwaves or ultrasound: Application for catalytic toluene total oxidation, *Catalysts*. 5 (2015) 851–867. <https://doi.org/10.3390/catal5020851>.
- [107] P.R. Gogate, Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 47 (2008) 515–527. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.09.014>.
- [108] Y. Li, J. Wang, Z. Li, Q. Liu, J. Liu, L. Liu, X. Zhang, J. Yu, Ultrasound assisted synthesis of Ca – Al hydrotalcite for U (VI) and Cr (VI) adsorption, *Chem. Eng. J.* 218 (2013) 295–302. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.051>.
- [109] S. Zhao, H. Yi, X. Tang, F. Gao, Q. Yu, Y. Zhou, Enhancement effects of ultrasound assisted in the synthesis of NiAl hydrotalcite for carbonyl sulfide removal, *Ultrason. Sonochem.* 32 (2016) 336–342. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.04.001>.
- [110] M. Espitia-Sibaja, M. Muñoz, S. Moreno, R. Molina, Effects of the cobalt content of catalysts prepared from hydrotalcites synthesized by ultrasound-assisted coprecipitation on hydrogen production by oxidative steam reforming of ethanol (OSRE), *Fuel*. 194 (2017) 7–16. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.086>.
- [111] A. Pérez, J.F. Lamonier, J.M. Giraudon, R. Molina, S. Moreno, Catalytic activity of Co-Mg mixed oxides in the VOC oxidation: Effects of ultrasonic assisted in the synthesis, *Catal. Today*. 176 (2011) 286–291. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.088>.
- [112] A. Hanif, S. Dasgupta, S. Divekar, A. Arya, M.O. Garg, A. Nanoti, A study on high temperature CO<sub>2</sub> capture by improved hydrotalcite sorbents, *Chem. Eng. J.* 236 (2014) 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.076>.
- [113] R. Darouhegi, F. Meshkani, M. Rezaei, Enhanced activity of CO<sub>2</sub> methanation over mesoporous nanocrystalline Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by ultrasound-assisted coprecipitation method, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.244>.

## Chapitre 2 : Effet de la teneur en nickel

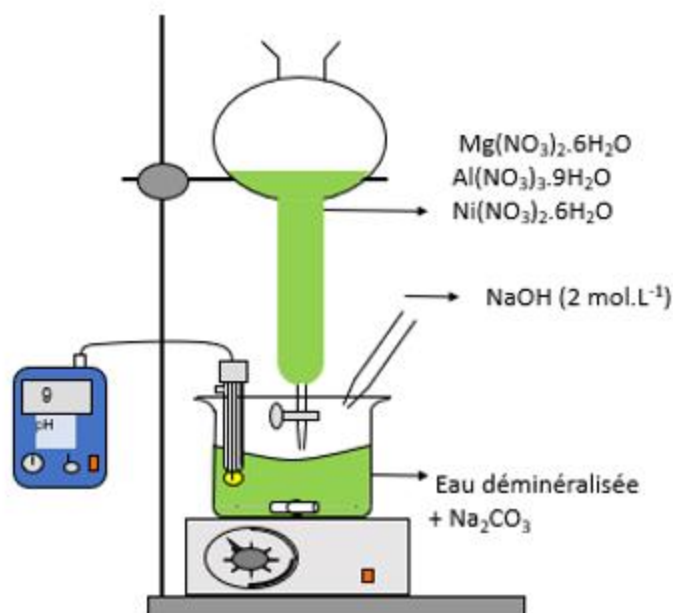
Dans ce chapitre nous traitons la préparation, la caractérisation physico-chimique ainsi que l'évaluation catalytique en méthanation du CO<sub>2</sub> d'une série de matériaux préparés par voie hydroxyde double lamellaire (HDL) via la coprécipitation traditionnelle. Comme mentionné dans le premier chapitre, au paragraphe V, la formule de l'HDL naturel est [Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>]CO<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O. Le cation bivalent Mg<sup>2+</sup> est partiellement ou totalement substitué par le cation Ni<sup>2+</sup>. Ainsi, une série de solides avec différentes teneurs en nickel est obtenue. Les solides seront caractérisés après séchage, après calcination et après réduction. La forme réduite est considérée comme étant active en méthanation. Le but de cette partie est de déduire l'effet de la teneur en nickel dans les catalyseurs préparés par voie HDL sur leurs propriétés physico-chimiques et catalytiques.

### I. Synthèse des catalyseurs NiXMgAl Cp

La co-précipitation à pH constant est généralement utilisée pour combiner plusieurs métaux, au sein d'une même phase homogène. Dans ce mode de synthèse, la structure du composé formée est directement liée à la valeur du pH fixé [1]. Les hydroxydes doubles lamellaires à base de Ni (II), Mg (II) et Al (III) ont été préparés en co-précipitant ces ions en solution aqueuse (100 mL) contenant les quantités appropriées de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Alfa Aesar, pureté 98%), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (ACROS ORGANICS, pureté 99%), Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (Alfa Aesar, pureté 98%) en adéquation avec la formule du produit final désiré, avec une solution de soude NaOH (2 mol.L<sup>-1</sup>, ACROS ORGANICS, pureté 98%) et de carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 mol.L<sup>-1</sup>, ACROS ORGANICS, pureté 99,5%). La solution contenant les sels métalliques est ajoutée goutte à goutte à une solution constituée de 30 mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 170 mL d'eau déminéralisée, dont le pH est ajusté à 9 par une solution basique de NaOH. La figure 11 montre le montage utilisé pour la co-précipitation. Après précipitation, une agitation durant 18 h a été effectuée (étape de maturation). Ensuite, le précipité a été filtré puis lavé avec de l'eau déminéralisée chaude jusqu'à obtention d'un pH neutre. Ce lavage permet d'éliminer les ions solubles (nitrate, Na<sup>+</sup>,...). Après avoir été placé 48 h dans l'étuve à 60 °C, le solide obtenu a été broyé pour qu'il devienne sous forme de poudre. Il est à noter que dans nos préparations, nous avons pris un rapport molaire M(II)/M(III) = 3, tout en substituant partiellement et/ou totalement le cation bivalent Mg<sup>2+</sup> par les cations Ni<sup>2+</sup>, de façon à obtenir différentes teneurs massiques de Ni<sup>2+</sup>.



## Chapitre 2 : Effet de la teneur en nickel



**Figure 11 :** Montage de préparation des HDL.

Les échantillons ainsi obtenus sont désignés dans le tableau 3 en détaillant les formules molaires de chaque échantillon et les pourcentages massiques théoriques nominaux de chaque élément. Ces échantillons sont nommés  $\text{NiXMgAl}$  ou  $\text{NiXAl}$  (pour l'échantillon où le magnésium a été totalement substitué par du nickel) avec X la teneur massique nominale de nickel après calcination. Les différents matériaux sont répertoriés dans le tableau 3. Les formules molaires nominales présentées dans le tableau 3 correspondent aux teneurs massiques qui seraient obtenues après calcination de l'HDL. Les HDL ainsi obtenus ont été calcinés sous air ( $33 \text{ mL.min}^{-1}$ ) à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 4 h avec une montée en température de  $2 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ , et ont été réduits à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  sous hydrogène pur ( $20 \text{ mL.min}^{-1}$ ) pendant 2 h avec une montée en température de  $5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ .

Dans la suite de ce chapitre, la terminaison HDL est donnée pour les échantillons avant calcination, tandis que la terminaison calc signifie que les échantillons sont calcinés et la terminaison red désigne les échantillons réduits.

**Tableau 3** : Formules molaires nominales des échantillons NiXMgAl HDL et teneur massique correspondante de chaque composant après calcination.

Echantillon	Formule molaire	Teneur massique nominale de Ni (%)	Teneur massique nominale de Mg (%)	Teneur massique nominale de Al (%)
Ni64Al HDL	Ni <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> HDL	64	-	10
Ni57MgAl HDL	Ni <sub>5</sub> MgAl <sub>2</sub> HDL	57	5	10
Ni49MgAl HDL	Ni <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> HDL	49	10	11
Ni39MgAl HDL	Ni <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> HDL	39	16	12
Ni29MgAl HDL	Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> HDL	29	24	13
Ni15MgAl HDL	NiMg <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> HDL	15	32	14
Ni10MgAl HDL	Ni <sub>0,62</sub> Mg <sub>5,38</sub> Al <sub>2</sub> HDL	10	36	15

## II. Caractérisation des échantillons NiXMgAl non calcinés

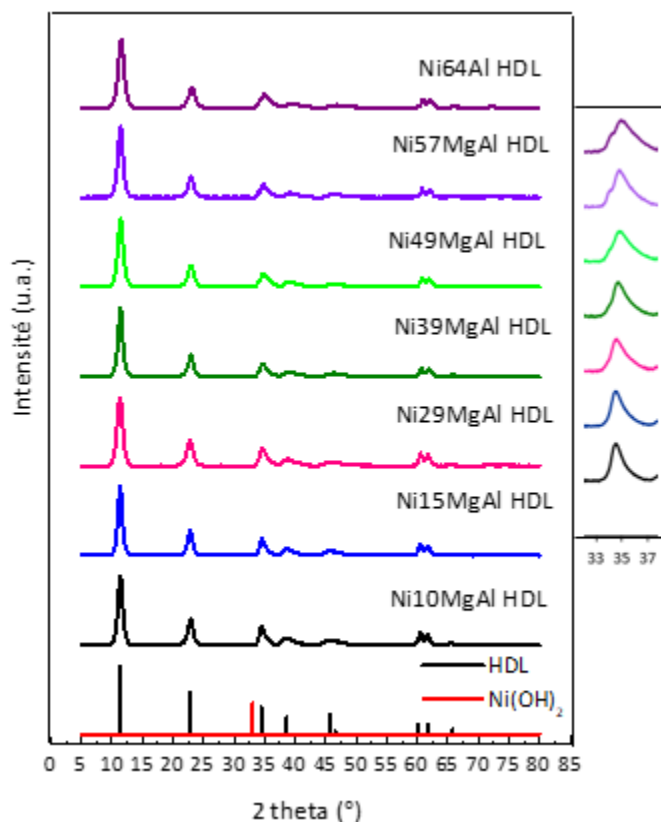
### II.1. Diffraction des rayons X des échantillons NiXMgAl non calcinés

Les analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées sur un diffractomètre D8 BRÜKER à température ambiante. Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode en cuivre émettant la radiation  $K\alpha$ , d'un goniomètre  $\theta/2\theta$  et d'un porte-échantillon tournant (pour éviter les orientations préférentielles). Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire en  $2\theta$  allant de 5 à 80 ° avec un pas de mesure de 0,02 ° pour une durée d'intégration de 2 s.

Les phases cristallines ont été identifiées en comparant les diffractogrammes avec ceux des composés de référence dans le Joint Committee on Powder Diffraction Database Standards

(JCPDS) établi par l'International Center for Diffraction Data (ICCD). Cette comparaison est réalisée grâce au logiciel EVA.

La figure 12 montre les diffractogrammes de rayons X des solides séchés. L'allure générale des diffractogrammes est typique des composés de type HDL. En effet, cette caractéristique est représentée par l'existence de raies intenses et symétriques aux faibles valeurs de  $2\theta$  et de raies moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées [1].



**Figure 12 :** Diffractogrammes de rayons X des solides NiXMgAl HDL non calcinés.

A droite : Agrandissement de la partie  $2\theta = 33-37^\circ$ .

L'hydroxyde double lamellaire cristallise dans une maille hexagonale. Les réflexions principales des plans réticulaires (003), (006), (012), (015), (018), (110) et (113) de la structure HDL (JCPDS 022-0700) sont toutes bien observées pour les sept solides séchés. Il en est déduit que nous avons réussi à obtenir la phase HDL, quel que soit le degré de substitution de  $Mg^{2+}$  par  $Ni^{2+}$ . En effet, puisque la taille des cations  $Ni^{2+}$  (0,072 nm) et celle des cations  $Mg^{2+}$  (0,065 nm) peuvent être considérées comme équivalentes,  $Ni^{2+}$  peut substituer  $Mg^{2+}$  dans le feuillet brucite [1] sans causer

## Chapitre 2 : Effet de la teneur en nickel

de changement de structure cristalline. Debek et al. [2] ainsi que Wierzbicki et al. [3] ont obtenu des diffractogrammes de rayons X similaires aux nôtres pour des systèmes NiMgAl préparés par voie HDL. En outre, il est à noter l'existence d'un épaulement à  $2\theta = 33,68^\circ$  sur les diffractogrammes de Ni<sub>57</sub>MgAl HDL et Ni<sub>64</sub>Al HDL, probablement dû à la formation d'une phase d'hydroxyde de nickel Ni(OH)<sub>2</sub> (JCPDS 014-0117). La première raie située à  $2\theta \approx 11^\circ$  a été indexée comme étant (003). Cette réflexion de base correspond à l'espace interfeuille, elle permet de calculer le paramètre « c » de la maille par la relation :  $c = 3 \times d_{003}$  [4], où  $d_{003}$  représente la distance inter-réticulaire des plans (003). La réflexion intense aux environs de  $2\theta \approx 60^\circ$  a été indexée comme étant (110). En effet, la distance inter-réticulaire des plans (110),  $d_{110}$ , représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet et par suite le paramètre « a » sera déterminé par la relation :  $a = 2 \times d_{110}$  [4]. La détermination de ces paramètres se fait en connaissant les plans réticulaires (hkl) et la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  donnée par la relation suivante (9) [1] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\left(\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\left(\frac{a}{c}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (9)$$

La valeur de  $d_{hkl}$  est déterminée d'après la loi de Bragg (10) :

$$2 d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (10)$$

Avec n (un entier naturel) l'ordre de la diffraction et  $d_{hkl}$  la distance entre les plans réticulaires, où les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal. Pour une certaine valeur de  $d_{hkl}$  et un rayonnement X incident monochromatique, des intensités diffractées ne peuvent être observées que sous des angles  $2\theta_{hkl}$  bien définis.

Les paramètres de maille des HDL séchés sont présentés dans le tableau 4.

**Tableau 4** : Paramètres de maille « a » et « c » des solides NiXMgAl HDL non calcinés.

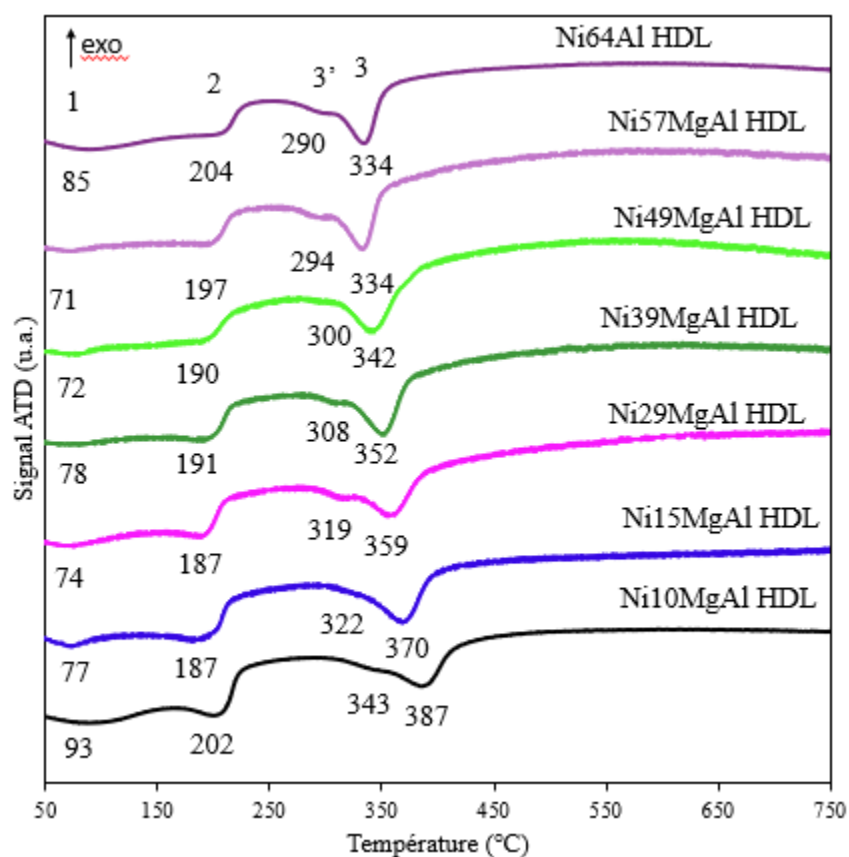
Echantillon	2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )	d(003)	c (Å)	2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )	d(110)	a (Å)
<b>Ni64Al</b>	11,34	7,84	23,52	60,92	1,52	3,04
<b>HDL</b>						
<b>Ni59MgAl</b>	11,37	7,83	23,49	60,78	1,52	3,05
<b>HDL</b>						
<b>Ni49MgAl</b>	11,42	7,83	23,49	60,75	1,52	3,05
<b>HDL</b>						
<b>Ni39MgAl</b>	11,39	7,82	23,46	60,69	1,52	3,05
<b>HDL</b>						
<b>Ni29MgAl</b>	11,39	7,81	23,43	60,51	1,53	3,06
<b>HDL</b>						
<b>Ni15MgAl</b>	11,40	7,79	23,39	60,46	1,53	3,06
<b>HDL</b>						
<b>Ni10MgAl</b>	11,40	7,73	23,19	60,55	1,53	3,06
<b>HDL</b>						

Selon les valeurs du paramètre « c », il est possible de définir le type d'anion présent dans l'interfeuillet [5]. Dans le cas des échantillons présentés dans ce travail, les valeurs du paramètre « c » sont comprises entre 23,19 et 23,52 Å, indiquant la présence d'anions carbonate et/ou nitrate dans les interfeuillets [5]. De plus, il est noté que la valeur de « c » augmente lorsque  $Mg^{2+}$  est substitué par  $Ni^{2+}$ , donc lorsque la teneur en nickel augmente. Ce fait pourrait être dû à la plus grande affinité des ions  $Mg^{2+}$  aux ions  $CO_3^{2-}$  et à l'eau que les ions  $Ni^{2+}$  [6–8]. En revanche, la valeur du paramètre « a » ne change pas significativement lorsque  $Mg^{2+}$  est partiellement ou totalement substitué par  $Ni^{2+}$ . En effet, la valeur du rayon des cations  $Ni^{2+}$  ne diffère pas de plus de 15% de celle de  $Mg^{2+}$ , selon l'une des règles de Hume-Rothery pour les solutions solides ; à

savoir que les atomes de substitution doivent être de taille proche, avec un rayon qui ne diffère pas de plus de 15% [9].

## II.2. Analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD/TG) des échantillons NiXMgAl HDL non calcinés

Les mesures ATD et ATG s'effectuent simultanément sur un appareil NETZSCH STA 409 C de la température ambiante jusqu'à 1000 °C (montée en température de 5 °C.min<sup>-1</sup>) sous un flux d'air sec de 75 mL.min<sup>-1</sup>. Pour chacune des analyses, la prise d'essai a été d'environ 10 mg. Le logiciel "NETZSCH PROTEUS ANALYSIS" a été utilisé afin de traiter les résultats obtenus. Les courbes ATD des différents échantillons préparés sont présentées en figure 13.



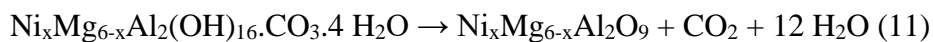
**Figure 13 :** Courbes de l'analyse thermique différentielle (ATD) sous air des solides NiXMgAl non calcinés.

Trois pics endothermiques sont observés pour tous les solides. Le premier pic, compris entre 71 et 93 °C, est dû à la perte d'eau physisorbée à la surface externe des cristallites. Le deuxième (187-

## Chapitre 2 : Effet de la teneur en nickel

204 °C) et le troisième pic (305-387 °C) sont dus à l'effondrement de la structure HDL et la formation d'oxydes métalliques [10]. En effet, cette destruction se déroule en trois étapes. La première étape est l'élimination de l'eau en interfeuille, la deuxième est la déshydroxylation des couches et la troisième est la perte des anions en interfeuille [10]. La première étape est associée au deuxième pic [5]. Toutefois, les étapes 2 et 3 se déroulent à des températures proches, ce qui rend impossible la distinction entre elles. Ces deux étapes correspondent au troisième pic [1]. Dans notre cas, le léger épaulement (pic 3') observé sur le troisième pic serait attribué à l'étape 2. D'après la littérature, la différenciation entre les étapes 2 et 3 est nettement observée pour les HDL avec un rapport Mg/Al inférieur à 3. Par ailleurs, l'allure des courbes ATD est modifiée progressivement lorsque  $Mg^{2+}$  est substitué par  $Ni^{2+}$ , notamment pour le troisième pic qui a lieu à une température plus basse lorsque la substitution est plus avancée. En effet, ce pic se trouve à 387 °C pour Ni10MgAl HDL, à 334 °C pour Ni64Al HDL et entre 334 °C et 370 °C pour Ni15MgAl HDL, Ni29MgAl HDL, Ni39MgAl HDL, Ni49MgAl HDL et Ni54MgAl HDL. Ceci révèle que la stabilité thermique des HDL change en fonction de la nature des cations qui sont présents dans la couche de type brucite. Ainsi, la stabilité thermique diminue lorsque la quantité de nickel dans l'échantillon augmente. De ce fait, Ni10MgAl HDL est l'HDL le plus stable thermiquement alors que Ni64Al HDL est le moins stable. Ce résultat peut être expliqué par la différence d'affinité entre les cations ( $Mg^{2+}$  ou  $Ni^{2+}$ ) pour les anions  $HO^-$  des feuillets et les anions  $CO_3^{2-}$  présents en interfeuille. Le  $Mg^{2+}$  présente alors une plus grande affinité que  $Ni^{2+}$  pour les ions  $HO^-$  et  $CO_3^{2-}$  [6–8] comme il a été déjà expliqué en diffraction des rayons X. Ces résultats sont en corrélation avec ceux obtenus par Valente et al. [11] et Pérez-Ramírez et al. [12] qui ont montré que l'HDL contenant du magnésium est plus stable thermiquement que l'HDL contenant du nickel.

Une perte de masse est obtenue suite à la formation de l'oxyde et au départ de  $CO_2$  et de  $H_2O$  selon l'équation-bilan suivante (11) :



Le tableau 5 liste les pertes de masse obtenues lors du traitement thermique des différents échantillons séchés.

**Tableau 5** : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques de la perte de masse des différents échantillons NiXMgAl HDL.

Echantillon	Valeur théorique (%)	Valeur expérimentale (%)
Ni64Al HDL	32,5	26,4
Ni59MgAl HDL	33,5	33,0
Ni49MgAl HDL	35,1	34,9
Ni39MgAl HDL	36,8	36,8
Ni29MgAl HDL	38,7	38,7
Ni15MgAl HDL	40,7	40,6
Ni10MgAl HDL	41,6	43,4

La valeur de perte de masse théorique prend en considération les pertes de masse associées à l'effondrement de la structure HDL (pertes de masse associées aux deuxième et troisième pics en ATD). Les pertes de masses obtenues expérimentalement sont proches des valeurs théoriques. La faible différence entre les valeurs théoriques et expérimentales peut être due à un degré d'hydratation de l'HDL légèrement différent de celui considéré dans les calculs théoriques (équivalent à 4H<sub>2</sub>O). Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons calculé le nombre de molécules de H<sub>2</sub>O présent dans la formule : Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>.CO<sub>3</sub>.m H<sub>2</sub>O. Nous avons obtenu des valeurs comprises entre 4 et 6. Ces résultats sont présents dans l'annexe 1. De plus, cette petite différence peut être due à la stœchiométrie de l'HDL préparée où une différence entre la formule réelle de l'HDL préparé et la formule nominale théorique peut avoir lieu [13].

Il est finalement intéressant de mentionner qu'à 800 °C, la structure HDL est détruite dans tous nos échantillons et que par suite, les oxydes mixtes correspondants se soient formés, d'où le choix de cette température pour le traitement thermique des solides séchés synthétisés.



### **III. Caractérisation des matériaux NiXMgAl calcinés**

Les performances catalytiques des oxydes obtenus sont déterminées par leurs qualités physico-chimiques (composition, structure, texture, morphologie...). Par conséquent, l'utilisation de ces multiples caractérisations nous permettra de mieux comprendre le comportement catalytique des matériaux préparés.

#### **III.1. Composition massique définie par ICP-OES des échantillons NiXMgAl calcinés**

En utilisant un spectromètre Agilent 5100 SVDV et la spectroscopie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES), les teneurs réelles en masse de Ni, Mg et Al des matériaux produits ont été déterminées. La minéralisation typique des échantillons a été effectuée comme suit : 50 mg de poudre ont été dissous dans 50 mL d'eau ultrapure après avoir été digérés pendant 4-6 heures à 80-90 °C avec 1 mL de HNO<sub>3</sub> (65% Normatom). Enfin, 1 mL de cette dernière solution a été dilué jusqu'à un volume final de 10 mL en ajoutant du HNO<sub>3</sub> (2%). Trois duplicatas de chaque analyse ont été réalisés. Pour suivre la contamination de l'instrument et du processus digestif, des blancs ont également été examinés. Les standards pour la calibration et le contrôle de qualité (dérive, répétabilité et précision) ont été créés à partir de standards multi-éléments et mono-éléments (SCP Science). La moyenne des données recueillies avec trois ou quatre longueurs d'onde différentes a été utilisée pour déterminer la concentration de chaque élément. Les teneurs expérimentales sont récapitulées dans le tableau 6.

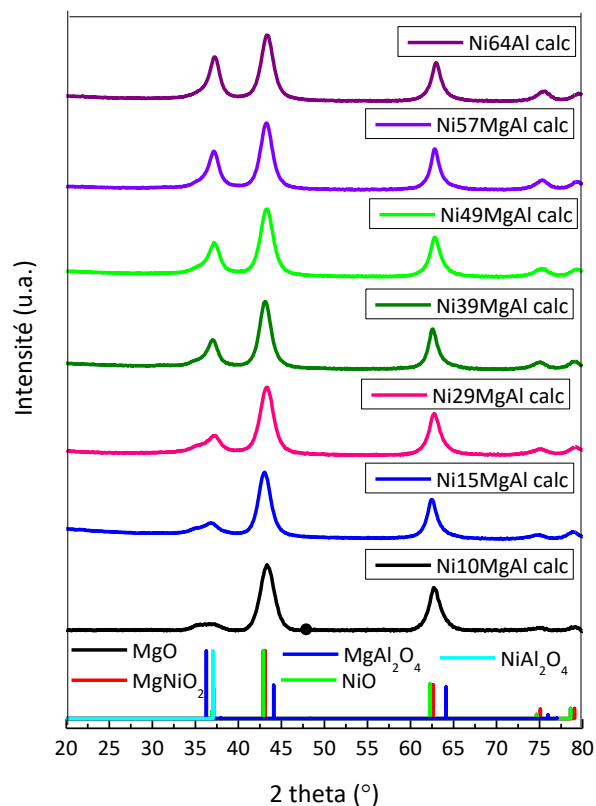
**Tableau 6 :** Teneurs expérimentales, obtenues par ICP-OES, en nickel, magnésium et aluminium des catalyseurs NiXMgAl calcinés.

Echantillon	Teneur massique expérimentale de Ni (%)	Teneur massique expérimentale de Mg (%)	Teneur massique expérimentale de Al (%)
Ni64Al calc	56,79	0	8,20
Ni59MgAl calc	55,41	4,50	9,40
Ni49MgAl calc	49,54	10,10	10,52
Ni39MgAl calc	36,39	15,49	10,41
Ni29MgAl calc	26,48	22,17	11,24
Ni15MgAl calc	14,75	32,82	12,91
Ni10MgAl calc	9,01	28,75	12,91

Les valeurs expérimentales des pourcentages massiques de Ni, Mg et Al (tableau 6) sont proches de celles déterminées théoriquement (tableau 3), à l'exception de l'échantillon Ni64Al calc, probablement suite à une erreur expérimentale lors de la préparation telle une erreur de pesée.

### III.2. Diffraction des rayons X des échantillons NiXMgAl calcinés

Les diffractogrammes de rayons X des HDL calcinés à 800 °C sont présentés dans la figure 14.



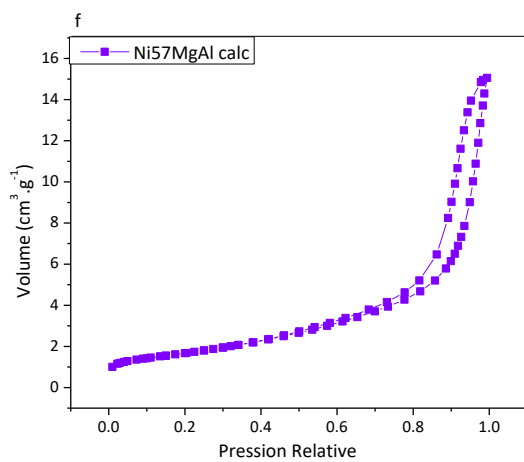
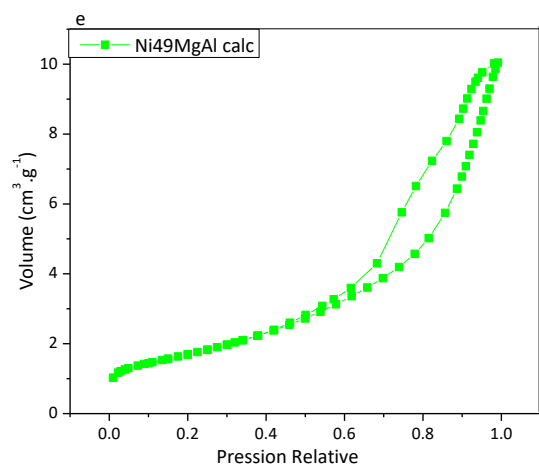
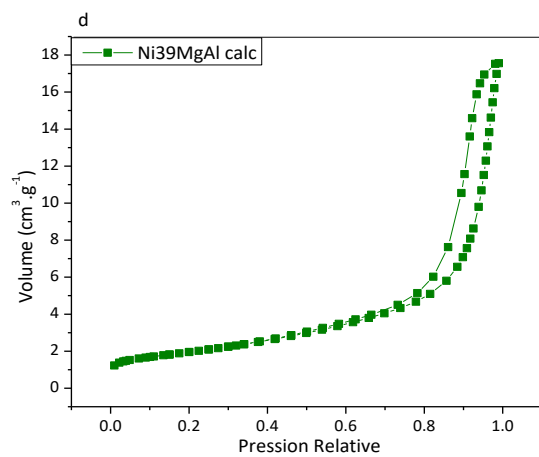
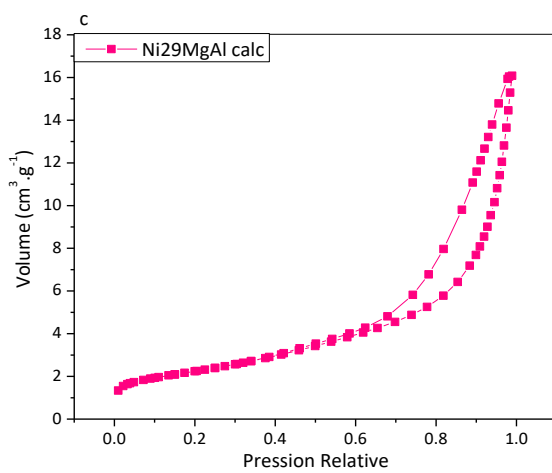
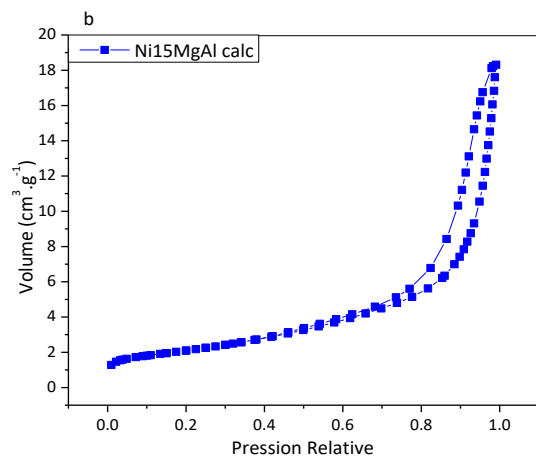
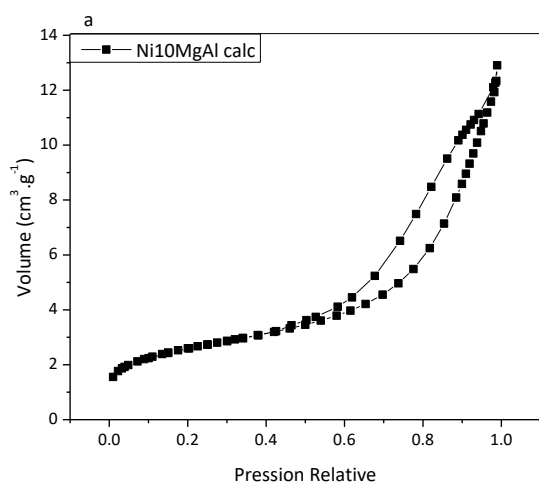
**Figure 14 :** Diffractogrammes de rayons X des solides NiXMgAl calcinés.

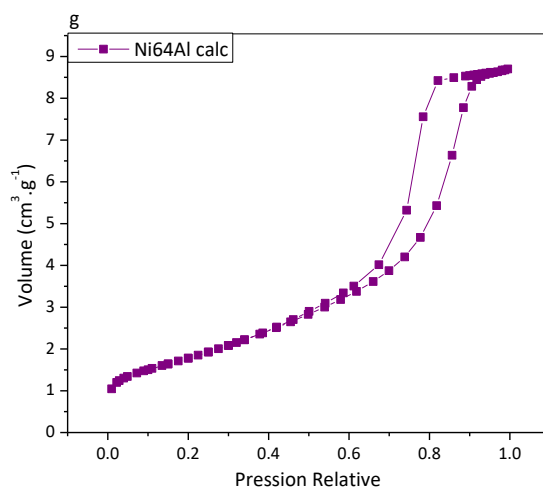
Les différentes raies caractéristiques de la structure de HDL ont disparu. Les diffractogrammes de tous les échantillons se sont révélés compatibles avec plusieurs structures cristallines différentes, notamment celles de l'oxyde de magnésium MgO périclase (JCPDS N° 43-1022), du MgNiO<sub>2</sub> cubique (JCPDS N° 24-0712), du NiO rhomboédrique (JCPDS N° 44-1159), des spinelles oxyde de magnésium et d'aluminium MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> orthorhombique (JCPDS N° 75-0713) et oxyde de nickel et d'aluminium NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cubique (JCPDS N° 65-3102). Les valeurs de 2 θ des raies de diffractions de ces oxydes et leurs intensités sont très similaires, ce qui rend difficile la distinction entre ces différentes phases par DRX. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par plusieurs auteurs [14–16] après calcination des HDL.

### **III.3. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET et étude par porosimétrie des échantillons NiXMgAl calcinés**

En catalyse hétérogène, il est essentiel de comprendre les caractéristiques texturales des oxydes mixtes. Certains comportements catalytiques peuvent être expliqués par la détermination de la surface spécifique, le diamètre des pores, la nature des pores et leur volume. Dans notre cas, des oxydes poreux ont été formés suite à la calcination des hydroxydes doubles lamellaires contenant des carbonates et des nitrates dans l'interfeuillet. La surface de contact et la probabilité d'adsorption du mélange gazeux sur le catalyseur augmente suite à la présence de pores à la surface. La mesure du volume des pores ainsi que de leur taille et leur distribution est déterminée à partir des isothermes d'adsorption d'azote, après un traitement sous vide à température élevée afin d'éliminer les impuretés éventuellement présentes sur les sites d'adsorption. Ces analyses sont effectuées sur un appareil Micromeritics 3Flex version 5,03. Le prétraitement est fait sous vide (tirage continu) à 350 °C pendant 4 h. A la fin du prétraitement, le retour à température et pression ambiantes s'effectue en injectant de l'azote sec. Les tubes sont pesés et ensuite une analyse de sorption est réalisée. L'azote est d'abord physisorbé à -196 °C puis désorbé par chauffage à température ambiante. Les processus d'adsorption et de désorption sont suivis par mesure de la variation de la conductivité thermique d'un flux gazeux composé de 30% d'azote (adsorbat) et de 70% d'hélium (gaz vecteur). La surface spécifique est déterminée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET). La méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a été utilisée pour déterminer la distribution des pores et le volume des pores. La figure 15 montre les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote enregistrées à - 196 °C pour les matériaux calcinés.

## Chapitre 2 : Effet de la teneur en nickel





**Figure 15 :** Isothermes d’adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> sur les oxydes mixtes. (a) Ni10MgAl calc, (b) Ni15MgAl calc, (c) Ni29MgAl calc, (d) Ni39MgAl calc, (e) Ni49MgAl calc, (f) Ni57MgAl calc, (g) Ni64Al calc.

Les isothermes observées pour tous les solides dérivés de l’hydroxyde double lamellaire sont de type IVa [17–19], selon la classification IUPAC [20], ce qui est cohérent avec la littérature. Ce type correspond à des matériaux mésoporeux. Les boucles d’hystérésis des pores des différents solides sont de type H1 et H3, caractéristiques d’une taille de pores uniforme [21]. D’après les isothermes d’adsorption/désorption, nous observons un déplacement des boucles d’hystérésis vers des pressions relatives plus grandes pour les échantillons Ni15MgAl calc, Ni29MgAl calc, Ni39MgAl calc et Ni57MgAl calc. Cela suggère que le diamètre des pores a augmenté comme le montre le tableau 7.

Les surfaces spécifiques, les volumes des pores ainsi que les diamètres des pores de tous les échantillons calcinés sont présentés dans le tableau 7. Tous les échantillons possèdent une taille de pores uniformes allant de 7 nm jusqu’à 14,5 nm.

**Tableau 7** : Propriétés texturales des matériaux NiXMgAl calcinés.

Echantillon	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume des pores (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diamètre des pores (nm)
Ni64Al calc	134	0,32	7,1
Ni57MgAl calc	135	0,53	13,5
Ni49MgAl calc	137	0,37	8,3
Ni39MgAl calc	155	0,62	14,3
Ni29MgAl calc	168	0,56	13,1
Ni15MgAl calc	178	0,64	13,6
Ni10MgAl calc	202	0,42	11,2

Les surfaces spécifiques varient de 134 à 202 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats obtenus par Debek et al. [2] qui ont étudié des matériaux dérivés de l'HDL contenant du nickel comme catalyseurs pour le reformage à sec du méthane. Le tableau 7 montre que l'incorporation de faibles quantités de nickel a conduit à des surfaces spécifiques plus élevées (202,178, 168 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour Ni10MgAl calc, Ni15MgAl calc, Ni29MgAl calc, respectivement) que pour les catalyseurs à plus forte teneur en Ni (155, 137, 135 et 134 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour Ni39MgAl calc, Ni49MgAl calc, Ni56MgAl calc et Ni64Al calc, respectivement). Ces résultats sont en corrélation avec ceux obtenu par Debek et al. [2], Rahmani et al. [22] et Le et al. [23]. Le volume des pores change en substituant le magnésium par le nickel. Ces changements démontrent à quel point les morphologies développées dépendent de la composition du matériau.

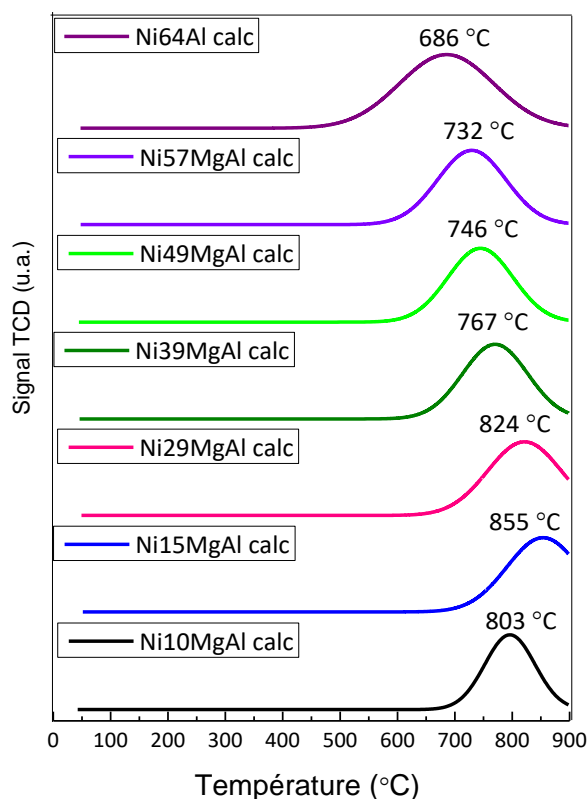
#### **III.4. Réduction en température programmée sous hydrogène des échantillons NiXMgAl calcinés**

Les expériences de réduction en température programmée sous hydrogène (RTP-H<sub>2</sub>) ont été réalisées dans un appareil de chimisorption Autochem II de Micromeritics. Environ 50 mg d'échantillon ont été déposés dans un tube de quartz et prétraités sous un flux d'argon de haute pureté. Ce flux d'argon de 30 mL.min<sup>-1</sup>, circule sous une température allant de l'ambiante à 150 °C avec une élévation de 5 °C.min<sup>-1</sup> puis l'échantillon est refroidi à température ambiante. Cette étape permet l'activation du catalyseur en éliminant l'eau et les impuretés de surface adsorbées. Ensuite,

## Chapitre 2 : Effet de la teneur en nickel

l'échantillon est chauffé à 900 °C à 5 °C.min<sup>-1</sup> sous un flux d'H<sub>2</sub> (5% H<sub>2</sub> dans Ar, 50 mL.min<sup>-1</sup>) suivi d'un refroidissement naturel sous un flux d'Ar. Le signal correspondant à la consommation de H<sub>2</sub> est obtenu par un détecteur à conductibilité thermique TCD. Les consommations expérimentales d'hydrogène obtenues ont été comparées aux consommations théoriques attendues. La figure 16 montre les profils RTP-H<sub>2</sub> pour les catalyseurs calcinés. Tous les profils présentent un pic à des températures comprises entre 686 et 855 °C, provenant de la réduction des espèces d'oxydes de Ni en nickel métallique (Ni<sup>0</sup>). Il convient de mentionner que les oxydes d'aluminium et de magnésium ne sont pas réduits dans nos conditions RTP comme cela a déjà été montré dans la littérature [2]. Les températures de réduction sont élevées en raison de la structure en spinelle caractéristique des catalyseurs formés à partir de précurseurs de type HDL [24]. Ces structures ont été évoquées dans l'analyse DRX des échantillons calcinés. En raison de la présence de spinelles, une caractéristique des catalyseurs formés à partir de précurseurs de type HDL, les températures de réduction des oxydes de Ni présents dans des oxydes mixtes NiMgAl sont élevées (686-855 °C). Cela suggère que le nickel est en forte interaction avec sa matrice, ce qui rend difficile la réduction des espèces d'oxyde de nickel à des températures plus basses. Cette difficulté de réduction des espèces de nickel les rend plus résistantes au frittage, ce qui permet de maintenir une dispersion élevée et une taille finie de Ni<sup>0</sup> [25]. Nous remarquons que pour les échantillons avec des teneurs massiques de nickel allant de 15% à 64%, la température de réduction diminue. Ces résultats sont en bon accord avec Wierzbicki et al. [3] et Debek et al. [2] qui ont constaté que l'incorporation de quantités plus importantes de nickel dans les matériaux dérivés de l'HDL déplaçait les pics de réduction vers des températures plus basses, augmentant ainsi la réductibilité. Cependant, l'échantillon Ni10MgAl calc ne montre pas la même tendance ; la température de réduction des espèces de nickel est 803 °C, inférieure à celle de Ni15MgAl calc (855 °C).





**Figure 16 :** Profils de réduction obtenus par RTP-H<sub>2</sub> des matériaux NiXMgAl calcinés.

Pour le calcul de la quantité théorique d'hydrogène, il est supposé que le nickel est sous forme de NiO et a été réduit en Ni<sup>0</sup>. Les valeurs expérimentales de consommation de H<sub>2</sub>, présentées dans le tableau 8, sont inférieures à celles obtenues théoriquement, ce qui indique que certaines des espèces oxyde de nickel n'ont pas été complètement réduites en espèces métalliques. Pour les échantillons Ni15MgAl calc et Ni29MgAl calc, la quantité de consommation expérimentale de H<sub>2</sub> n'a pas été déterminée car les pics de réduction ne sont pas bien définis et nécessitent des températures supérieures à 900 °C.

**Tableau 8** : Consommations d'hydrogène théorique et expérimentale et degré de réduction des matériaux NiXMgAl calcinés.

Echantillon	Consommation d'H <sub>2</sub> théorique <sup>[a]</sup> (x 10 <sup>3</sup> μmol.g <sup>-1</sup> )	Consommation d'H <sub>2</sub> expérimentale (x 10 <sup>3</sup> μmol.g <sup>-1</sup> )	Degré de réduction <sup>[b]</sup> (%)
Ni64Al calc	9,68	9,48	97,93
Ni57MgAl calc	9,44	9,33	98,89
Ni49MgAl calc	8,44	8,12	96,21
Ni39MgAl calc	6,20	6,01	96,94
Ni29MgAl calc	4,51	-	-
Ni15MgAl calc	2,51	-	-
Ni10MgAl calc	1,62	1,33	82,09

[a] Calculée d'après les résultats des teneurs en Ni d'ICP

$$[b] \frac{\text{Consommation d'H}_2 \text{ expérimentale}}{\text{Consommation d'H}_2 \text{ théorique}} \times 100$$

## IV. Caractérisation des matériaux NiXMgAl réduits

Les oxydes mixtes sont réduits sous hydrogène pur à 800 °C afin de former la phase active en méthanation qui est le Ni métallique.

### IV.1. DRX des matériaux NiXMgAl réduits

Une étude DRX a été faite sur les échantillons NiXMgAl réduits à 800 °C sous H<sub>2</sub> pur pendant 2 h (figure 17). Ces résultats montrent la présence de MgO (JCPDS N°43-1022), MgNiO<sub>2</sub> (JCPDS N°24-0712), NiO (JCPDS N° 44-1159), MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS N°75-0713) et NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS N°65-3102). Nous remarquons que le pic situé à 63 ° disparaît complètement pour des teneurs en nickel de 57 et 64%, confirmant la réduction totale des espèces de nickel (NiO et/ou NiMgO<sub>2</sub>).

Les raies de la phase du nickel métallique de structure cubique apparaissent à 2θ = 44 °, 52 ° et 76 ° pour les plans (111), (200) et (220) respectivement. Puisque la raie à 44 ° chevauche avec la raie à 2θ = 43 ° attribuée aux oxydes, nous avons calculé la taille des cristallites à partir de la raie à 52 °. Ce calcul a été fait d'après la loi de Debye-Scherrer :

## Chapitre 2 : Effet de la teneur en nickel

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

Avec :

D : taille des cristallites (Å)

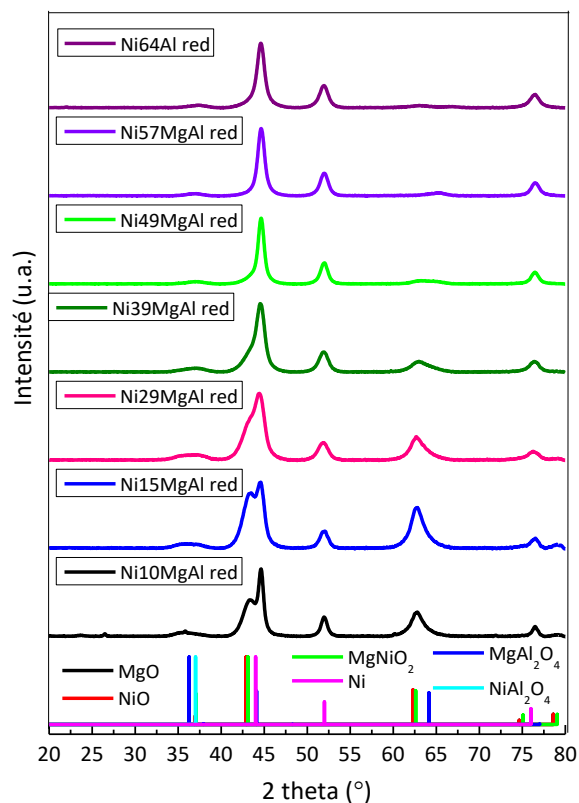
K : constante de Scherrer (0,9)

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

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

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

Ces résultats sont présentés dans le tableau 9.



**Figure 17 :** Diffractogrammes de rayons X des matériaux NiXMgAl réduits.

Les résultats révèlent l'existence d'une phase métallique de Ni (JCPDS N° 04-0850) supplémentaire par rapport aux échantillons calcinés avec des tailles de cristallites allant de 7 à

11,1 nm (tableau 9), en bon accord avec les valeurs obtenues pour des matériaux similaires [3, 26]. Les valeurs les plus faibles ont été enregistrées pour les catalyseurs à plus forte teneur en Ni, ce qui suggère que l'incorporation de plus grandes quantités de nickel, correspondant à une diminution de la quantité de Mg dans la structure, a entraîné une meilleure dispersion du Ni. Ces résultats sont en accord avec Wierzbicki et al. [3]. Selon la bibliographie [3, 27], il est important de souligner que les particules de nickel de petite taille facilitent l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthane.

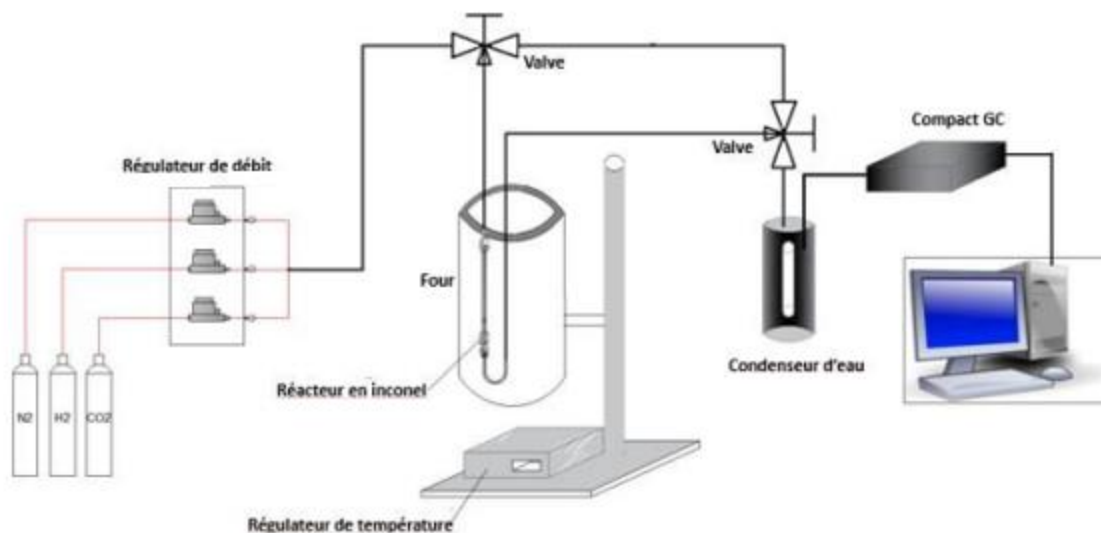
**Tableau 9 :** Taille des cristallites de nickel métallique dans les échantillons NiXMgAl calc.

Echantillon	Taille des cristallites (nm)
Ni64Al calc	11,1
Ni59MgAl calc	10,0
Ni49MgAl calc	8,5
Ni39MgAl calc	8,0
Ni29MgAl calc	8,2
Ni15MgAl calc	7,5
Ni10MgAl calc	7,4

## V. Test catalytique

### V.1. Description du montage

La figure 18 présente un schéma du dispositif expérimental pour les tests d'activité. Les gaz comprimés sont mélangés à l'aide de régulateurs de débit massique électroniques contrôlés par l'ordinateur, qui ont été préalablement étalonnés. Au cours des tests d'activité, les gaz suivants ont été utilisés : CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> comme espèces réactives et N<sub>2</sub> comme diluant avec un débit total de 100 mL.min<sup>-1</sup>.



**Figure 18 :** Montage du test catalytique de méthanation.

Le réacteur catalytique est un tube en incoel sous forme de U de 8 mm de diamètre interne. L'intérieur du réacteur est équipé d'un disque en inox fritté (10  $\mu\text{m}$ ) sur lequel le catalyseur est déposé. Le thermocouple est inséré à travers l'extrémité supérieure du réacteur et est en contact avec le lit catalytique. Toute la ligne du système est chauffée à 100 °C afin d'éliminer la condensation de l'eau. Afin de protéger l'appareil analytique, un condenseur a été placé après l'appareil réacteur/four pour piéger l'eau produite lors des tests de méthanation. L'analyse des réactifs ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$ ) et des produits de réaction ( $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}$ ) est réalisée à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse de marque Global Analyser Solutions. Elle contient 2 canaux d'analyses, un pour l'identification du  $\text{CO}_2$ , grâce à une colonne RTQ bond, et l'autre pour la séparation des gaz  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CH}_4$  grâce à une colonne Molsieve 5A. La détection de ces produits est effectuée par les détecteurs à conductivité thermique (TCD1 et TCD2).

### V.2. Conditions Opératoires

Les catalyseurs en poudre sont tamisés pour obtenir des particules d'une taille comprise entre 355 et 500  $\mu\text{m}$ . Tous les tests expérimentaux sont réalisés en employant 150 mg de catalyseur dilué avec du SiC (qui est inerte dans la réaction de méthanation) pour avoir une vitesse volumique horaire identique, quel que soit le matériau catalytique utilisé, de 6000  $\text{h}^{-1}$ , pour limiter les transferts de masse et de chaleur et éviter un colmatage du réacteur [28]. Le catalyseur réduit à

## Chapitre 2 : Effet de la teneur en nickel

800 °C sous H<sub>2</sub> pur pendant 2 h, est ensuite placé dans le réacteur métallique et est alimenté avec un débit total de 100 mL.min<sup>-1</sup>. Le mélange de gaz utilisé est composé de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> dans les proportions suivantes 10/40/50, donc un rapport molaire H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4. Les tests catalytiques sont réalisés à pression atmosphérique à des températures de 100, 150, 200, 220, 240, 260, 280, 300, 320, 340, 360, 380 et 400 °C avec une montée de 5 °C.min<sup>-1</sup>. Chaque palier de température est maintenu pour 30 min. Des tests de stabilité sont menés sur quelques catalyseurs à 400 °C pendant 48 h dans les mêmes conditions que les tests catalytiques. Le tableau 10 présente les conditions opératoires du système chromatographique.

**Tableau 10** : Conditions opératoires du système chromatographique.

<b>Détecteurs</b>	TCD1	TCD2
<b>Gaz analysés</b>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>
<b>Température de l'injecteur (°C)</b>	60	60
<b>Colonne</b>	RTQ Bond	Molsieve 5A
<b>Température de la colonne (°C)</b>	70	50
<b>Pression de la colonne (kPa)</b>	120	50
<b>Gaz vecteur</b>	He	He

Le temps de rétention du CO<sub>2</sub> analysé par le TCD1 est 60 secondes, tandis que pour H<sub>2</sub>, CO et CH<sub>4</sub> qui sont analysés par le TCD2, il est respectivement 30, 65 et 105 secondes.

### V.3. Formules de calcul

La quantification des réactifs (CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>) et des produits (CO et CH<sub>4</sub>) a été faite à partir des valeurs obtenues par les chromatogrammes et des calibrations effectuées pour chaque gaz. Les formules générales utilisées pour les calculs de conversions et sélectivités sont données ci-dessous (Eq. 13, 14 et 15).

- Conversion de CO<sub>2</sub> :  $X_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{n(\text{produit carboné})}{n_{\text{CO}_2 \text{ out}} + n(\text{produit carboné})} \times 100$  (13)

- Sélectivité en méthane :  $S_{CH_4} (\%) = \frac{n_{CH_4 \text{ out}}}{n(\text{produit carboné})} \times 100$  (14)

- Sélectivité en CO :  $S_{CO} (\%) = \frac{n_{CO \text{ out}}}{n(\text{produit carboné})} \times 100$  (15)

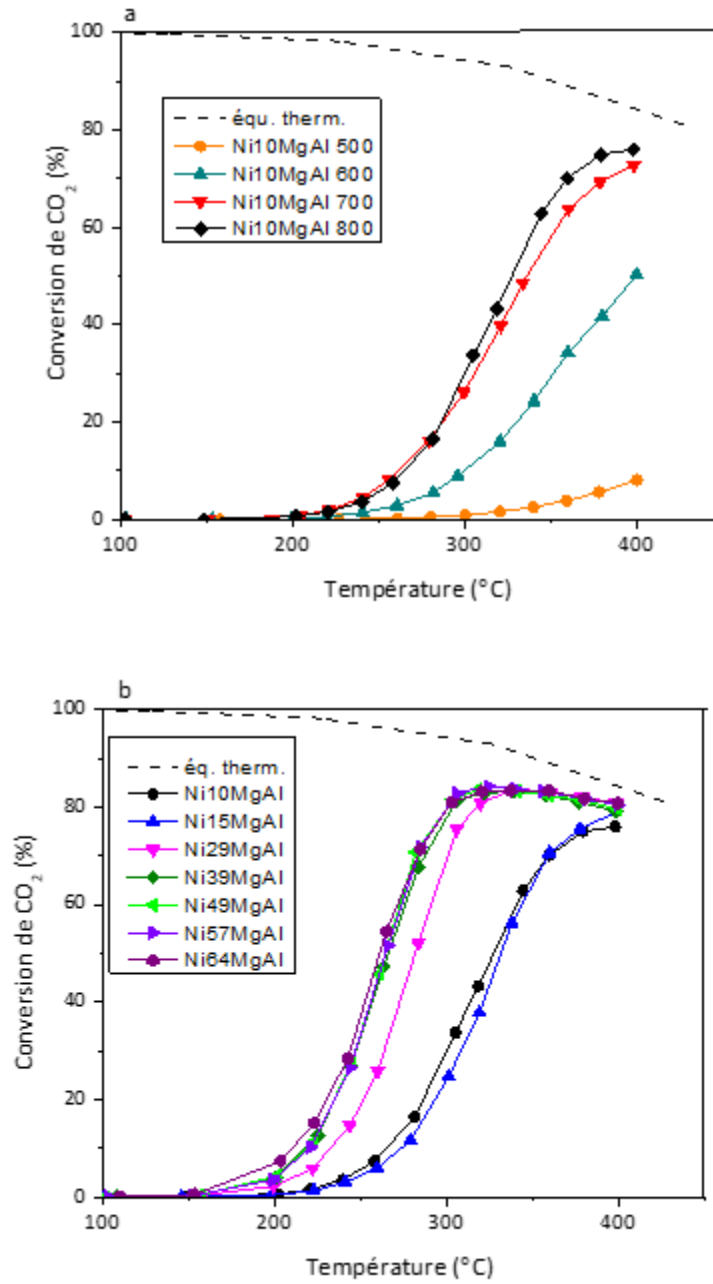
- Bilan carbone :  $\frac{n_{CO_2 \text{ inl}}}{n_{CO_2 \text{ out}} + n_{CO \text{ out}} + n_{CH_4 \text{ out}}} \times 100$  (16)

$n_{CO_2 \text{ inl}}$  et  $n_{CO_2 \text{ out}}$  sont respectivement le nombre de moles de  $CO_2$  à l'entrée et à la sortie du réacteur,  $n_{CH_4 \text{ out}}$  et  $n_{CO \text{ out}}$  sont respectivement le nombre de moles de  $CH_4$  et de  $CO$  obtenus,  $n(\text{produit carboné})$  est la somme des nombres de moles de  $CH_4$  et de  $CO$  obtenus. Le bilan carbone a été vérifié et a été trouvé être de 100%.

### V.4. Evaluation de la performance catalytique des catalyseurs NiXMgAl red

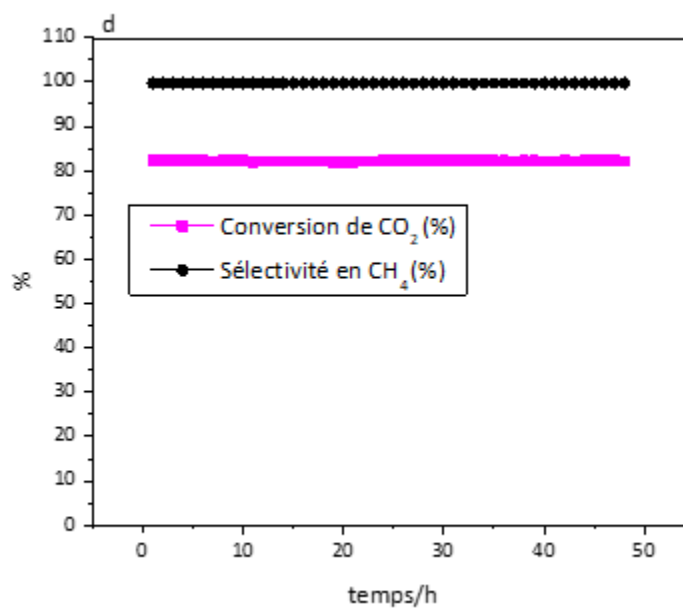
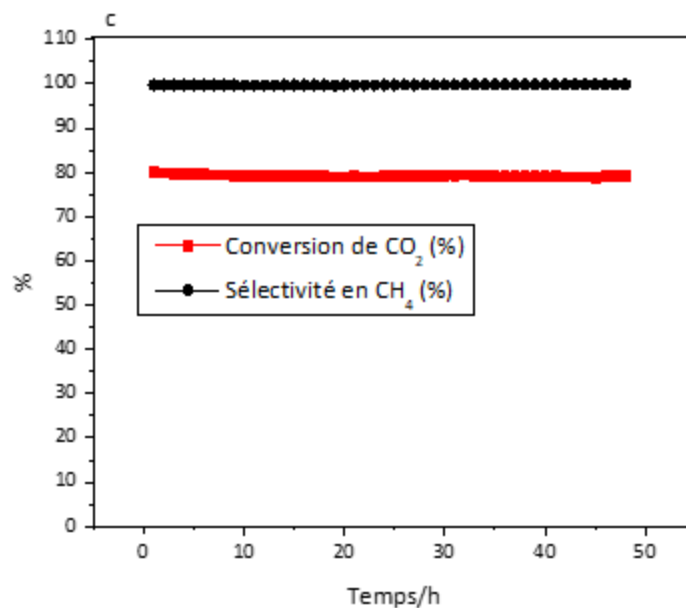
La figure 19 montre l'évolution de la conversion du dioxyde de carbone en fonction de la température de réaction de méthanation (a) sur Ni10MgAl avec différentes températures de réduction et (b) sur les échantillons NiXMgAl préparés. Cette figure présente également la conversion du  $CO_2$  et la sélectivité en  $CH_4$  lors des tests de stabilité sur (c) Ni10MgAl et (d) Ni29MgAl. Les résultats sont comparés aux valeurs thermodynamiques. La courbe thermodynamique représente la composition qui serait obtenue après avoir atteint l'équilibre thermodynamique. Le tableau 11 montre la sélectivité, obtenue à 400 °C, en  $CH_4$  et  $CO$  de ces différents catalyseurs.

## Chapitre 2 : Effet de la teneur en nickel





## Chapitre 2 : Effet de la teneur en nickel



**Figure 19 :** Conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température de réaction lors de la méthanation (a) sur Ni<sub>10</sub>MgAl réduit à différentes températures 500, 600, 700, et 800 °C, (b) sur les différents catalyseurs Ni<sub>X</sub>MgAl, conversion du CO<sub>2</sub> et sélectivité en CH<sub>4</sub> lors des tests de stabilité à 400 °C (c) sur Ni<sub>10</sub>MgAl et (d) sur Ni<sub>29</sub>MgAl. (P = 1 atm, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h<sup>-1</sup>).

**Tableau 11** : Sélectivités en CH<sub>4</sub> et CO obtenues à 400 °C pour NiXMgAl.

Catalyseur	Sélectivité en CH <sub>4</sub> (%)	Sélectivité en CO (%)
Ni64Al calc	99,4	0,6
Ni59MgAl calc	99,6	0,4
Ni49MgAl calc	99,4	0,6
Ni39MgAl calc	99,5	0,5
Ni29MgAl calc	99,3	0,7
Ni15MgAl calc	99,5	0,5
Ni10MgAl calc	99,9	0,1

L'effet de la température de réduction a été montré sur l'échantillon Ni10MgAl dans la figure 19 (a). Tous les échantillons présentent une conversion de CO<sub>2</sub> négligeable à des températures inférieures à 200 °C (Figure 19 (a), (b)). La conversion du CO<sub>2</sub> augmente avec la température. En effet, bien que la réaction de méthanation soit exothermique, l'activation de la molécule de CO<sub>2</sub>, très stable, nécessite un apport d'énergie important du fait de son inertie chimique. Cette énergie est fournie sous forme thermique. Dans la figure 19 (a), nous remarquons que lorsque Ni10MgAl a été réduit à des températures de plus en plus élevées, la conversion du CO<sub>2</sub> se produit à des températures de plus en plus faibles. Ces résultats sont liés aux résultats de RTP-H<sub>2</sub> (Figure 16), qui ont montré que la réduction des espèces de nickel présentes dans cet échantillon commence à environ 650 °C et culmine à 803 °C. Pour cette raison, nous avons choisi une température de réduction de 800 °C pour la suite de ce travail, puisque les autres matériaux, excepté Ni15MgAl, présentent de meilleures réductibilités que Ni10MgAl. Une influence de la teneur en Ni a été observée sur la conversion du CO<sub>2</sub> comme l'indique la figure 19 (b). À 350 °C, les catalyseurs Ni10MgAl et Ni15MgAl montrent un taux de conversion du CO<sub>2</sub> proche de 60% alors que les catalyseurs Ni29MgAl, Ni39MgAl, Ni49MgAl, Ni57MgAl et Ni64Al indiquent un taux de conversion environ de 80%. En outre, les courbes d'évolution du taux de conversion du CO<sub>2</sub> des catalyseurs Ni39MgAl, Ni49MgAl, Ni57MgAl et Ni64Al sont presque confondues, quelle que soit la température de la réaction. Ces résultats révèlent que plusieurs facteurs peuvent influencer l'activité catalytique, tels que la réductibilité des espèces de nickel, la dispersion et la taille des particules de nickel. Ni10MgAl et Ni15MgAl ne montrent pas de différence significative en termes de conversion du dioxyde de carbone. En fait, Ni10MgAl présente une réduction des espèces

## Chapitre 2 : Effet de la teneur en nickel

nickel à plus basse température -notée par RTP-H<sub>2</sub>- que Ni<sub>15</sub>MgAl alors que ce dernier contient une quantité plus importante d'espèces nickel. En outre, la réduction des espèces nickel dans Ni<sub>15</sub>MgAl est déjà entamée à 800 °C. Il est donc possible qu'au bout de 2 h de réduction à 800 °C sous hydrogène pur préalablement au test, la quantité de nickel réduite dans Ni<sub>10</sub>MgAl et Ni<sub>15</sub>MgAl soit du même ordre de grandeur expliquant la raison de leurs activités catalytiques comparables. En outre, la meilleure conversion du CO<sub>2</sub> des catalyseurs Ni<sub>29</sub>MgAl, Ni<sub>39</sub>MgAl, Ni<sub>49</sub>MgAl, Ni<sub>57</sub>MgAl et Ni<sub>64</sub>Al par rapport à Ni<sub>10</sub>MgAl et Ni<sub>15</sub>MgAl serait due à la plus grande quantité d'espèces nickel réduites présentes dans les catalyseurs ayant les teneurs en nickel les plus élevées. Au-delà d'une teneur de 39% en masse de nickel et avec une température de réduction de 800 °C, la quantité d'espèces nickel réduites existant en surface et accessible aux réactifs semble ne pas varier, donnant lieu à des activités catalytiques similaires. En fait, le surplus d'espèces réduites ne serait pas en surface et par suite est non accessible aux réactifs. La meilleure activité de Ni<sub>39</sub>MgAl, Ni<sub>49</sub>MgAl, Ni<sub>57</sub>MgAl et Ni<sub>64</sub>MgAl peut également être expliquée par la plus petite taille des cristallites de Ni (7-8,5 nm) en comparaison avec Ni<sub>10</sub>MgAl et Ni<sub>15</sub>MgAl (10-11,1 nm).

Nos résultats sont en accord avec ceux de Rahmani et al. [22] qui ont synthétisé des échantillons de Ni imprégné sur alumine et qui ont montré qu'au-delà d'une teneur de 20% de nickel, la surface spécifique diminue et la conversion de CO<sub>2</sub> diminue. D'après Gonzáles et al. [29], une plus petite particule de nickel engendre une meilleure dispersion augmentant ainsi l'activité catalytique en reformage à sec du méthane. De même, Wierzbicki et al. [3] ont montré que lorsque la teneur en nickel augmente, la taille des cristallites de Ni diminue, favorisant ainsi la conversion du CO<sub>2</sub> en méthanation.

En outre, il est à noter que tous nos catalyseurs sont très sélectifs en méthane (99-100%). Cela est dû à la taille relativement petite des cristallites de nickel de 7 à 11 nm. Ces résultats sont en corrélation avec ceux obtenus par Kesavan et al. [30] qui ont montré qu'une taille de particule de nickel relativement petite entraîne une meilleure sélectivité envers le méthane qu'une taille de particule plus grande. De plus, des tests de stabilité de 48 heures ont été effectués à 400 °C pour les catalyseurs Ni<sub>10</sub>MgAl et Ni<sub>29</sub>MgAl (figure 19 (c), (d)). Ces deux échantillons montrent une bonne stabilité, sans désactivation. Finalement, afin de vérifier le frittage des particules, des analyses DRX ont été effectuées sur les échantillons après tests catalytiques.

## VI. Caractérisation des matériaux NiXMgAl après test catalytique

### VI.1. Diffraction des rayons X

La taille des cristallites de nickel métallique pour les échantillons après test catalytique a été calculée par DRX pour vérifier le niveau de frittage et son effet sur la désactivation du catalyseur. Ces résultats sont présentés dans le tableau 12.

**Tableau 12** : La taille des cristallites de Ni métallique, des échantillons NiXMgAl après test catalytique

Catalyseur	Taille des cristallites (nm)
Ni64Al	7,8
Ni57MgAl	8,0
Ni49MgAl	8,8
Ni39MgAl	8,7
Ni29MgAl	9,1
Ni15MgAl	10,8
Ni10MgAl	11,2

En comparant les résultats du tableau 12 et du tableau 9, les tailles des cristallites de Ni montrent la même tendance sans aucune augmentation de taille, nous pouvons donc supposer l'absence de frittage des particules suite au test catalytique.

## VII. Conclusion

Une série de catalyseurs contenant du nickel, magnésium et aluminium ont été préparés par co-précipitation à pH constant et par voie HDL avec des teneurs massiques de nickel entre 10 et 64% en masse (substitution totale de  $Mg^{2+}$  par  $Ni^{2+}$ ). Ces matériaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X, analyse thermique, physisorption de  $N_2$  et RTP- $H_2$  et évalués dans la réaction de méthanation du  $CO_2$ . La diffraction des rayons X et l'analyse thermique avant calcination ont montré qu'il était possible d'obtenir la structure HDL en substituant partiellement ou totalement le magnésium par du nickel. Après calcination, des oxydes simples et mixtes ainsi que des phases spinelles ont été obtenus comme le suggèrent la DRX et la RTP- $H_2$ . De plus, les résultats de RTP-

H<sub>2</sub> pour les échantillons allant de 15% à 64% en masse de nickel ont montré que la température de réduction diminuait au fur et à mesure que la teneur en nickel augmentait. L'échantillon Ni10MgAl contenant 10% de nickel en masse fait exception, il montre une température de réduction plus basse que les échantillons Ni15MgAl et Ni29MgAl. Après réduction, la DRX a montré une diminution de la taille des cristallites de nickel avec l'augmentation de la teneur en nickel. Les résultats catalytiques ont montré qu'à mesure que la teneur en nickel augmentait, la conversion du CO<sub>2</sub> augmentait jusqu'à une teneur en nickel de 39%. Il s'avère que la quantité d'espèces nickel réduites présente en surface, et donc accessible aux réactifs, n'augmente plus avec l'augmentation de la teneur en nickel au-delà de 39%. Il semble que la quantité d'espèces nickel réduite d'une part, et sa présence en surface d'autre part, soient des facteurs primordiaux pour l'activité catalytique en méthanation. La plus petite taille des cristallites de nickel pour les échantillons aux teneurs les plus élevées en ce métal pourrait également jouer un rôle en catalyse, puisque les catalyseurs ayant les tailles des cristallites les plus faibles ont donné les meilleures conversions du CO<sub>2</sub>. Tous nos catalyseurs ont donné des sélectivités en méthane supérieures à 99% probablement suite à la petite taille des cristallites de nickel, comprise entre 7 et 11 nm. Pour la suite de notre travail, nous avons sélectionné la teneur la plus faible en nickel afin d'étudier l'effet de la méthode de préparation. En fait, outre le prix plus bas de ce catalyseur comparé aux autres, la plus faible teneur en nickel permet de mieux cerner les effets d'autres paramètres sur l'activité catalytique. Par ailleurs, il est plus intéressant d'utiliser de plus petites teneurs de phases actives que des teneurs élevées et d'optimiser les performances de ces teneurs. Dans le chapitre suivant, plusieurs méthodes de préparation sont utilisées pour synthétiser un catalyseur avec 10% en masse de nickel. L'influence de ces différentes méthodes sur les propriétés physico-chimiques des matériaux ainsi que sur leurs performances catalytiques est abordée.

## VIII. Références

- [1] J. Pérez-Ramírez, G. Mul, J.A. Moulijn, In situ Fourier transform infrared and laser Raman spectroscopic study of the thermal decomposition of Co-Al and Ni-Al hydrotalcites, *Vib. Spectrosc.* 27 (2001) 75–88. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(01\)00119-9](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(01)00119-9).
- [2] R. Dębek, M. Radlik, M. Motak, M.E. Galvez, W. Turek, P. Da Costa, T. Grzybek, Ni-containing Ce-promoted hydrotalcite derived materials as catalysts for methane reforming with carbon dioxide at low temperature - On the effect of basicity, *Catal. Today.* 257 (2015) 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.03.017>.

- [3] D. Wierzbicki, R. Baran, R. De, P. Da, M. Motak, T. Grzybek, M.E. G, The influence of nickel content on the performance of hydrotalcite-derived catalysts in CO<sub>2</sub> methanation reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 23548–23555. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.148>.
- [4] F.Z. Mahjoubi, A. Khalidi, O. Cherkaoui, R. Elmoubarki, M. Abdennouri, N. Barka, Treatment of textile effluents by chloride-intercalated Zn-, Mg- and Ni-Al layered double hydroxides, *J. Water Reuse Desalin.* 7 (2017) 307–318. <https://doi.org/10.2166/wrd.2016.041>.
- [5] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays : preparation, properties and applications, *Catal. Today*. 11 (1991) 173–301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
- [6] J.T. Klopogge, R.L. Frost, Infrared emission spectroscopic study of the thermal transformation of Mg-, Ni- and Co-hydrotalcite catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 184 (1999) 61–71. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00084-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00084-8).
- [7] S. Casenave, H. Martinez, C. Guimon, A. Auroux, Acid-base properties of Mg-Ni-Al mixed oxides using LDH as precursors, *Thermochim. Acta.* 379 (2001) 86–93. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00606-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00606-2)
- [8] D. Tichit, F. Medina, C. Bernard, R. Dutartre, Activation under oxidizing and reducing atmospheres of Ni-containing layered double hydroxides, *Appl. Catal. A Gen.* 159 (1997) 241–258. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00085-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00085-9).
- [9] M. Thommes, K.A. Cychosz, Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges, *Adsorption*. 20 (2014) 233–250. <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9606-z>.
- [10] S. Naseem, B. Gevers, R. Boldt, F.J.W.J. Labuschagné, A. Leuteritz, Comparison of transition metal (Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) containing tri-metal layered double hydroxides (LDHs) prepared by urea hydrolysis, *R. Soc. Chem. Adv.* 9 (2019) 3030–3040. <https://doi.org/10.1039/c8ra10165e>.
- [11] J.S. Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez, J.P. Besse, Basic properties of the mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites containing different metallic compositions, *J. Catal.* 189 (2000) 370–381. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2706>.
- [12] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, Thermal decomposition of hydrotalcite-like compounds studied by a novel tapered element oscillating microbalance (TEOM). Comparison with TGA and DTA, *Thermochim. Acta.* 444 (2006) 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.02.031>.
- [13] M. Nawfal, C. Gennequin, M. Labaki, B. Nsouli, A. Aboukaïs, E. Abi-Aad, Hydrogen production by methane steam reforming over Ru supported on Ni-Mg-Al mixed oxides prepared via hydrotalcite route, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 1269–1277. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.166>.
- [14] A.I. Tsyganok, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, K. Takehira, T. Hayakawa, Dry

- reforming of methane over catalysts derived from nickel-containing Mg-Al layered double hydroxides, *J. Catal.* 213 (2003) 191–203. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00047-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00047-7).
- [15] A.J. Vizcaíno, M. Lindo, A. Carrero, J.A. Calles, Hydrogen production by steam reforming of ethanol using Ni catalysts based on ternary mixed oxides prepared by coprecipitation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 1985–1992. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.179>.
- [16] C.E. Daza, J. Gallego, F. Mondragón, S. Moreno, R. Molina, High stability of Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane, *Fuel*. 89 (2010) 592–603. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.010>.
- [17] A.C.C. Rodrigues, C.A. Henriques, J.L.F. Monteiro, Influence of Ni content on physico-chemical characteristics of Ni, Mg, Al-Hydrotalcite like compounds, *Mater. Res.* 6 (2003) 563–568. <https://doi.org/10.1590/s1516-14392003000400024>.
- [18] M. Nguyen-Quang, F. Azzolina-Jury, F. Thibault-Starzyk, A. Travert, M. Ziabka, B. Samojeden, M. Motak, P. Da Costa, Unveiling the potential of surfactant Pluronic-P123 application during the synthesis of Ni-hydrotalcite-derived catalysts for low-temperature CO<sub>2</sub> methanation: A novel approach, *Appl. Mater. Today*. 32 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101805>.
- [19] H. Liu, D. Wierzbicki, R. Debek, M. Motak, T. Grzybek, P. Da Costa, M.E. Gálvez, La-promoted Ni-hydrotalcite-derived catalysts for dry reforming of methane at low temperatures, *Fuel*. 182 (2016) 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.073>.
- [20] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Lewellyn, G. Maurin, Adsorption by Powders and Porous Solids: Principle, Methodology and Applications, 2nd edition, Academic Press, New York, 2013.
- [21] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [22] S. Rahmani, M. Rezaei, F. Meshkani, Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> methanation, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1346–1352. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.017>.
- [23] T.A. Le, M.S. Kim, S.H. Lee, T.W. Kim, E.D. Park, CO and CO<sub>2</sub> methanation over supported Ni catalysts, *Catal. Today*. 293–294 (2017) 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.036>.
- [24] H. Nguyen-Phu, T. Kim, Y. Kim, K.H. Kang, H. Cho, J. Kim, I. Ro, Role of phase in NiMgAl mixed oxide catalysts for CO<sub>2</sub> dry methane reforming (DRM), *Catal. Today*. 411 (2023) 113894. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.08.036>.
- [25] C. Mebrahtu, F. Krebs, S. Perathoner, S. Abate, G. Centi, R. Palkovits, Hydrotalcite based Ni-Fe/(Mg,Al)O<sub>x</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> methanation-tailoring Fe content for improved CO dissociation, basicity, and particle size, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 1016–1027.

<https://doi.org/10.1039/c7cy02099f>.

- [26] J. Zhang, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, Partial oxidation of methane over Ni/Mg/Al/La mixed oxides prepared from layered double hydroxalates, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 11776–11786. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.025>.
- [27] Z. Fan, K. Sun, N. Rui, B. Zhao, C.J. Liu, Improved activity of Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for CO<sub>2</sub> methanation by the plasma decomposition, *J. Energy Chem.* 24 (2015) 655–659. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.09.004>.
- [28] J. Barrientos, N. González, M. Lualdi, M. Boutonnet, S. Järås, The effect of catalyst pellet size on nickel carbonyl-induced particle sintering under low temperature CO methanation, *Appl. Catal. A Gen.* 514 (2016) 91–102. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.12.034>.
- [29] A.R. González, Y.J.O. Asencios, E.M. Assaf, J.M. Assaf, Dry reforming of methane on Ni-Mg-Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol-gel method from hydroxalate-like precursors, *Appl. Surf. Sci.* 280 (2013) 876–887. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.082>.
- [30] J.K. Kesavan, I. Luisetto, S. Tuti, C. Meneghini, G. Iucci, C. Battocchio, S. Mobilio, S. Casciardi, R. Sisto, Nickel supported on YSZ: The effect of Ni particle size on the catalytic activity for CO<sub>2</sub> methanation, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 23 (2018) 200–211. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.11.015>.



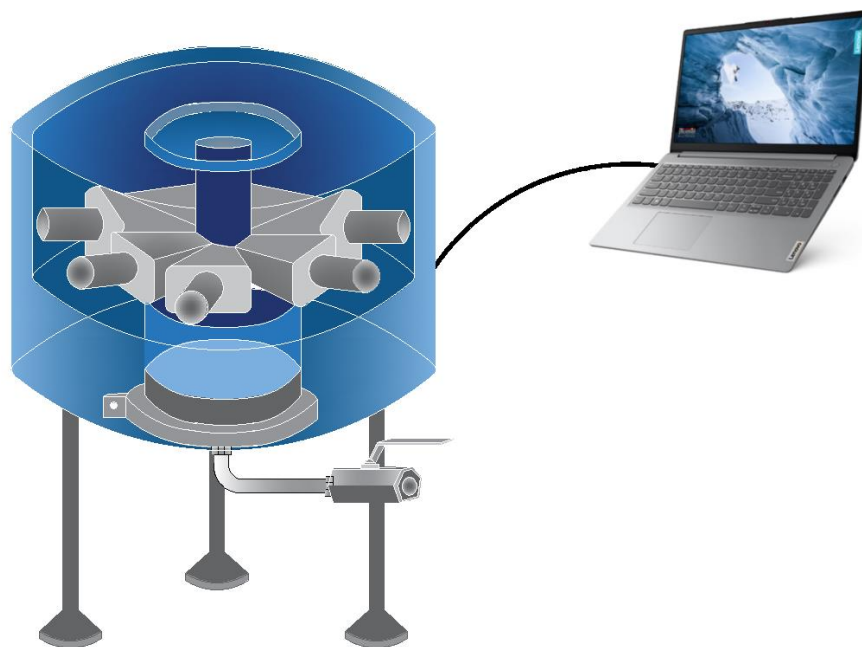
## Chapitre 3 : Effet de la méthode de préparation

Dans cette partie, nous avons choisi une teneur de nickel de 10% en masse. Nous avons synthétisé le catalyseur à base de nickel, magnésium et aluminium par trois méthodes de préparation différentes : la co-précipitation (Cp), la co-précipitation assistée par ultrasons (Us) et l'imprégnation par excès de solvant (Imp). Le but de cette étude est d'examiner l'impact de la méthode de préparation sur les caractéristiques physico-chimiques des matériaux ainsi que sur leurs propriétés catalytiques.

### I. Synthèse des catalyseurs NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp

Concernant la co-précipitation traditionnelle, les étapes de préparation utilisées sont celles décrites en détails dans la partie I du chapitre 2. Le catalyseur préparé n'est autre que Ni<sub>10</sub>MgAl dont la formule molaire nominale est Ni<sub>0,62</sub>Mg<sub>5,38</sub>Al<sub>2</sub>.

Quant à la méthode de co-précipitation assistée par ultrasons, les mêmes étapes de préparation de la co-précipitation traditionnelle sont utilisées à l'exception de la phase de maturation. En effet, au lieu de réaliser une maturation de 18 heures sous agitation, des irradiations ultrasoniques (200 W.L<sup>-1</sup>, mode d'impulsion de 30 s on, 30 s off) ont été utilisées pendant 30 minutes. Ces irradiations ont été effectuées sur un dispositif entraîné par un générateur de fréquence Nextgen (technologie ultrasonique SinapTec). L'appareil utilisé pour cette étape de maturation consiste en un tube à ultrasons d'un volume de 700 mL (figure 20) équipé de huit transducteurs ultrasoniques à 22 kHz.



**Figure 20 :** Appareil utilisé pour générer des ultrasons.

La méthode d'imprégnation par excès de solvant est utilisée pour synthétiser le catalyseur supporté. Cette méthode de préparation est utilisée pour vérifier si le nickel déposé sur la surface et non co-précipité dans la matrice (comme dans le cas de la co-précipitation traditionnelle et assistée par ultrasons) peut jouer un rôle positif dans la méthanation catalytique. Ainsi, le nickel a été imprégné sur les oxydes mixtes dérivés de MgAl HDL préparés par la méthode de co-précipitation traditionnelle décrite en détails dans la partie I du chapitre 2. Le  $Mg_6Al_2$  HDL obtenu a été calciné à 800 °C pendant 4 h sous flux d'air ( $33 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) avec une montée de température de  $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  afin d'obtenir le support calciné. L'imprégnation du nickel sur ce support consiste à ajouter un volume de la solution du précurseur de nickel ( $Ni(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ ), plus grand que le volume poreux, au support préalablement calciné. La pâte obtenue est laissée pendant une nuit à température ambiante sous agitation, puis l'excès de solvant est évaporé à 80 °C pendant 4 h dans un évaporateur rotatif (vitesse de rotation : 120 rpm). Par la suite, le solide obtenu est séché dans une étuve à 80 °C pendant une nuit.

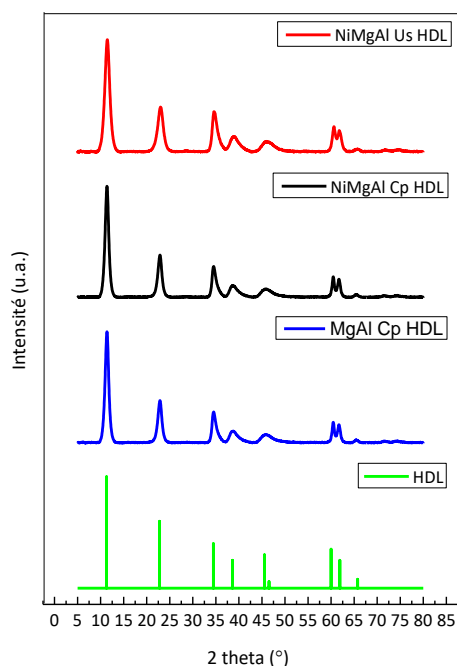
Les solides ainsi obtenus sont calcinés sous air à 800 °C pendant 4 h sous flux d'air ( $33 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) avec une montée de température de  $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , puis réduits à 800 °C sous hydrogène pur ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pendant 2 h avec une montée de température de  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les échantillons oxydes ainsi obtenus contiennent théoriquement 10% en masse de nickel, 32% de Mg

et 16% d'Al. Les échantillons sont nommés NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp avec les terminaisons Cp, Us et Imp signifiant que ces échantillons sont préparés respectivement par co-précipitation traditionnelle, co-précipitation assistée par ultrasons et par imprégnation par excès de solvant. La terminaison HDL est donnée pour les échantillons séchés et la terminaison calc pour les échantillons après calcination tandis que la terminaison red signifie que les échantillons sont réduits.

## II. Caractérisation des échantillons NiMgAl Cp HDL, NiMgAl Us HDL et MgAl Cp HDL non calcinés

### II.1. Diffraction des rayons X des échantillons NiMgAl Cp HDL, NiMgAl Us HDL et MgAl Cp HDL non calcinés

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons séchés (avant calcination) sont présentés dans la figure 21.



**Figure 21 :** Diffractogrammes de rayons X des échantillons NiMgAl Cp HDL, NiMgAl Us HDL et MgAl Cp HDL non calcinés.

### Chapitre 3 : Effet de la méthode de préparation

Les diffractions caractéristiques à 11 °, 23 °, 35 °, 39 °, 47 °, 61 ° et 62 ° qui correspondent respectivement aux réflexions (003), (006), (009), (015), (018), (110) et (113), caractéristiques des composés de type HDL (JCPDS N° 22-0700) [1] sont observées. Par suite, l'obtention de la structure hydroxyde double lamellaire lors de la synthèse par co-précipitation assistée par ultrasons est confirmée.

En général, le changement de la méthode de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires peut provoquer des modifications au niveau des paramètres de maille « a » et « c » correspondant respectivement à la distance moyenne cation-cation dans les feuillets et à l'épaisseur des feuillets hydroxydes. Les paramètres de maille des hydroxydes doubles lamellaires séchés sont présentés dans le tableau 13.

**Tableau 13 :** Paramètres de maille et taille des cristallites des échantillons MgAl Cp HDL, NiMgAl Cp HDL et NiMgAl Us HDL séchés.

Echantillon	a (Å)	c (Å)	Taille des cristallites (Å) <sup>[a]</sup>
<b>MgAl Cp HDL</b>	3,06	23,11	104
<b>NiMgAl Cp HDL</b>	3,06	23,19	80
<b>NiMgAl Us HDL</b>	3,06	23,09	58

[a] Déterminé par l'équation de Debye-Scherrer pour la raie (003).

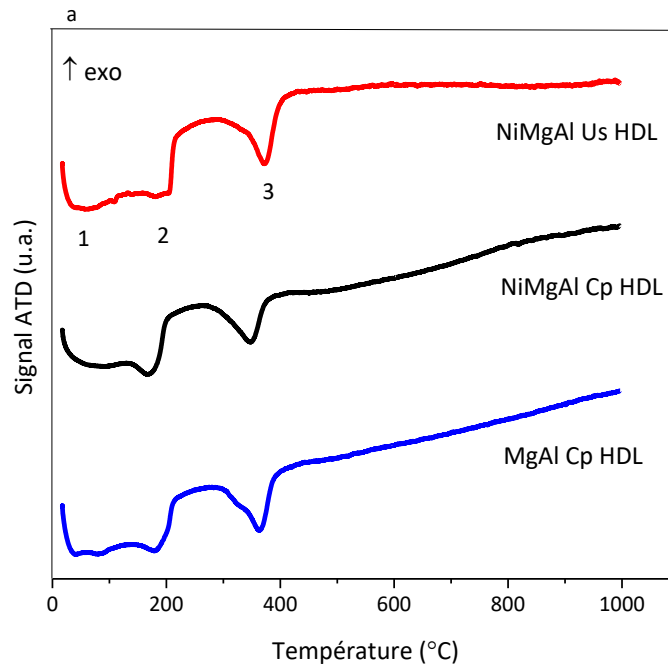
Le paramètre « a » est dépendant du rayon ionique des cations situés dans le centre octaédrique. Les divers rayons ioniques des éléments éventuels sont :  $r_{Mg^{2+}} = 0,072$  nm,  $r_{Ni^{2+}} = 0,069$  nm et  $r_{Al^{3+}} = 0,053$  nm [2]. Dans nos échantillons, nous avons utilisé les mêmes cations ioniques, il paraît donc logique que la valeur du paramètre « a » ne change pas.

Quant à la valeur du paramètre « c », elle diminue en appliquant des irradiations ultrasons lors de la phase de maturation. Les interactions électrostatiques entre les feuillets sont donc renforcées conduisant à une structure hydroxyde double lamellaire plus « compacte » avec l'utilisation des ultrasons. Ces résultats sont en accord avec Marcedo et al. [3] qui ont obtenu une diminution des valeurs du paramètre « c » de la structure HDL lors d'utilisation d'ultrasons pendant la phase de maturation. La taille des cristallites des HDL préparés par co-précipitation assistée par ultrasons est plus petite par rapport à l'échantillon préparé par co-précipitation traditionnelle (tableau 13). Cet effet a également été trouvé par Climent et al. [4] qui ont synthétisé une série de HDL en

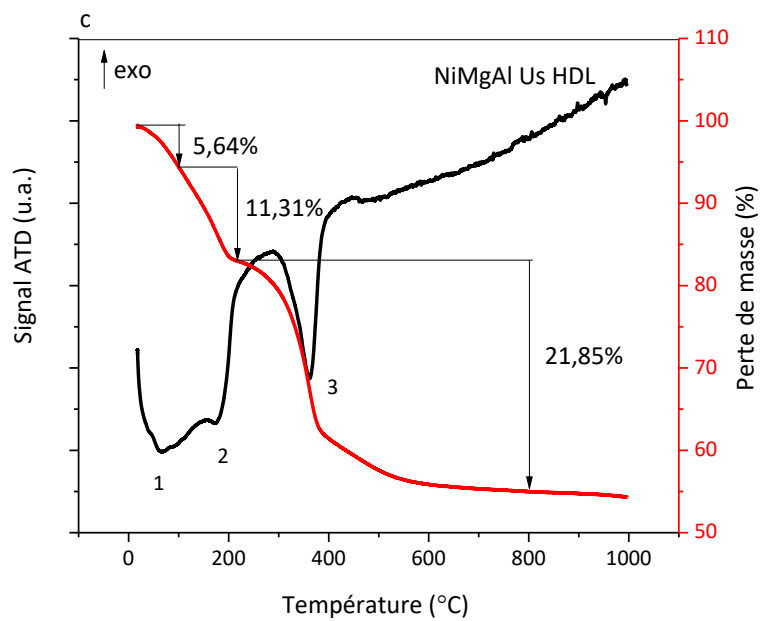
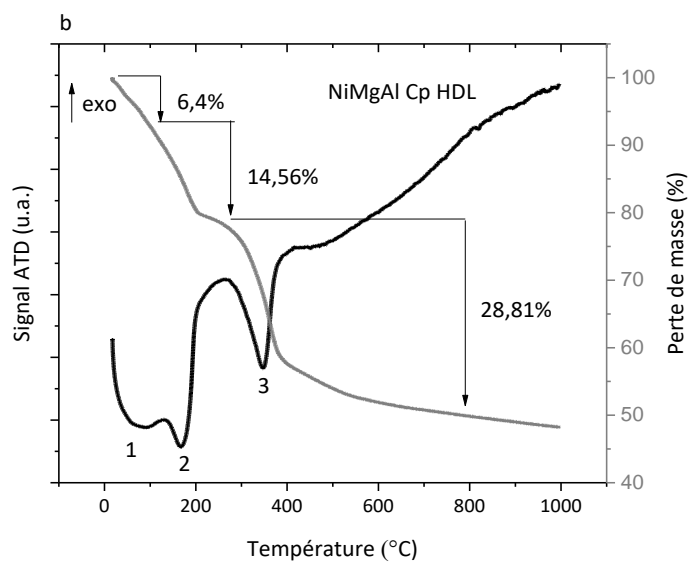
utilisant les ultrasons dans la méthode de préparation. Ce phénomène est attribué à l'effondrement des bulles de cavitation qui provoque une onde de choc et des micro-jets à la surface des particules conduisant à leur rupture [5]. De plus, il semble que l'utilisation des ultrasons pourrait augmenter le taux de nucléation par rapport au taux de croissance des cristaux [6,7].

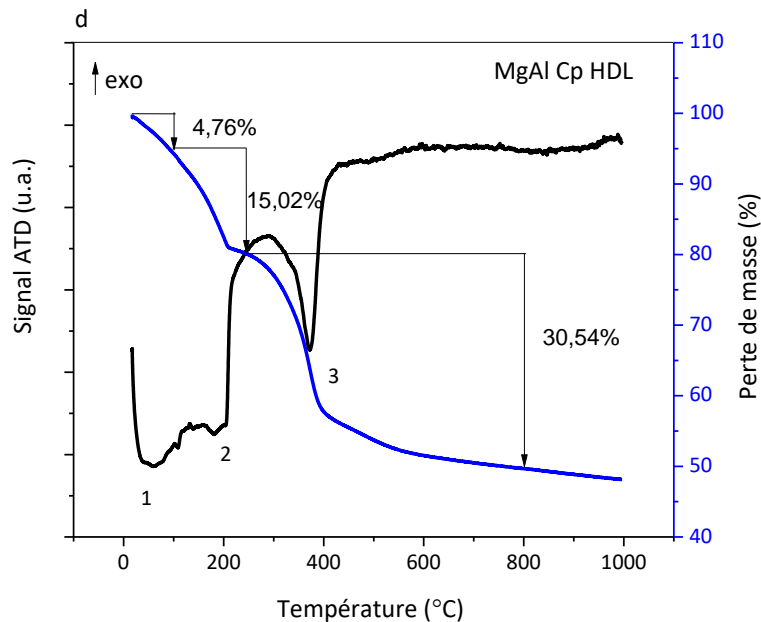
## II.2. Analyses Thermiques Différentielle (ATD) et Gravimétrique (ATG) des échantillons NiMgAl Cp HDL, NiMgAl Us HDL et MgAl Cp HDL non calcinés

La décomposition thermique des précurseurs de HDL est présentée dans la figure 22. Trois pics endothermiques sont observés pour tous les solides, dont l'attribution a été détaillée au chapitre 2 (paragraphe II.2.). Chaque pic correspond à une perte de masse, comme le montrent les figures 22.b, 22.c, 22.d pour NiMgAl Cp HDL, NiMgAl Us HDL et MgAl Cp HDL.



### Chapitre 3 : Effet de la méthode de préparation





**Figure 22 :** Courbe ATD des échantillons NiMgAl Cp HDL, NiMgAl Us HDL et MgAl Cp HDL non calcinés (a), profils ATD/TG des échantillons séchés : NiMgAl Cp HDL (b), NiMgAl Us HDL (c) et MgAl Cp HDL (d).

Une perte de masse est obtenue suite au départ du CO<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub>O selon l'équation (11) donnée dans la partie II.2. du chapitre 2.

La valeur théorique de la perte de masse prend en compte les pertes de masse associées à l'effondrement de la structure de l'HDL (pertes de masse associées au deuxième et troisième pic de l'ATD). Les valeurs de perte de masse théorique sont de 41,6% pour NiMgAl (Cp et Us) HDL et 43,1% pour MgAl HDL. Les valeurs des pertes de masse obtenues expérimentalement sont de 43,37% pour NiMgAl Cp HDL, 32,16% pour NiMgAl Us HDL et 45,56% pour MgAl Cp HDL. La différence entre les valeurs théoriques et expérimentales peut être due à un degré d'hydratation de l'HDL différent de celui considéré dans les calculs théoriques (équivalent à 4H<sub>2</sub>O). Afin de confirmer cette hypothèse, le nombre de molécules de H<sub>2</sub>O présent dans la formule : Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>.CO<sub>3</sub>.m H<sub>2</sub>O est calculé. Des nombres compris entre 4 et 6 sont obtenus. Ces résultats sont présentés dans l'annexe 1. De plus, cette différence peut être due à la stœchiométrie de l'HDL préparée où une différence entre la formule réelle de l'HDL préparée et la formule nominale théorique peut avoir lieu [8].

Enfin, il convient de mentionner qu'à une température supérieure à 800 °C, la structure HDL est détruite dans tous nos échantillons. De plus, à partir de cette température, la perte de masse enregistrée est négligeable, d'où le choix de 800 °C comme température de calcination pour nos échantillons.

### III. Caractérisation des matériaux NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés

Les performances catalytiques des oxydes obtenus sont déterminées par leurs qualités physico-chimiques (composition, structure, texture, morphologie...). Par conséquent, l'utilisation de multiples caractérisations permet de mieux comprendre le comportement catalytique des matériaux ainsi que l'effet de la méthode de préparation.

#### III.1. Composition massique définie par ICP-OES des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés

Les teneurs massiques expérimentales obtenues par ICP-OES sont récapitulées dans le tableau 14.

**Tableau 14** : Teneurs, obtenues par ICP-OES, en nickel, magnésium et aluminium des différents catalyseurs NiMgAl Cp calc, NiMgAl Us calc et NiMgAl Imp calc (calcinés).

Echantillon	Teneur en masse de Ni (%)	Teneur en masse de Mg (%)	Teneur en masse en Al (%)
NiMgAl Cp calc	9,01	28,75	12,91
NiMgAl Us calc	9,28	29,58	13,56
NiMgAl Imp calc	9,36	30,59	13,01

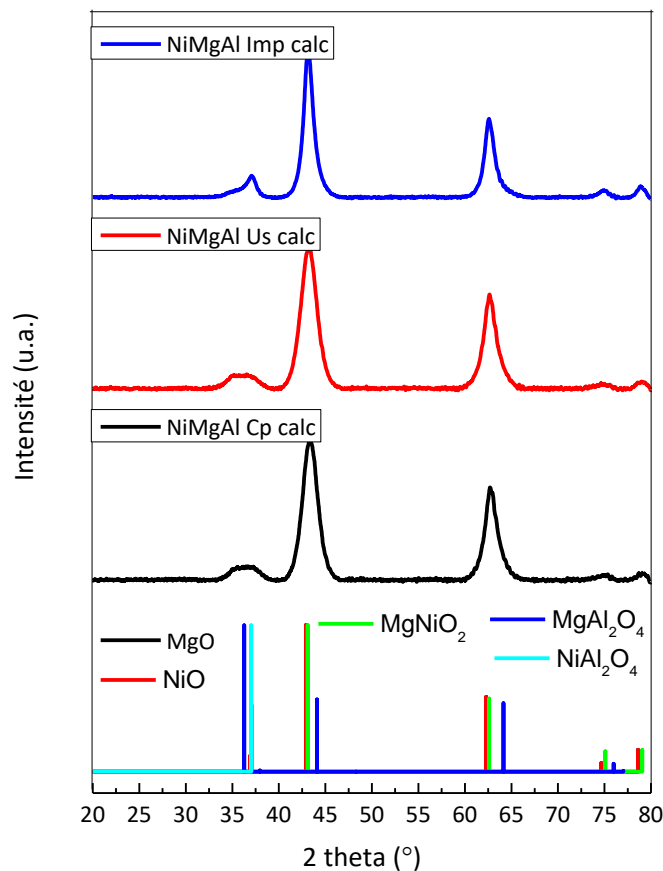
Les valeurs expérimentales du pourcentage massique en Ni, Mg et Al (tableau 14) sont proches de celles déterminées théoriquement ou nominales (10% en masse de nickel, 36% de Mg et 15% d'Al). Ces résultats confirment l'hypothèse de l'existence d'une petite différence entre la formule réelle de l'HDL préparé et la formule nominale théorique permettant ainsi d'expliquer la différence entre la perte de masse expérimentale et théorique observée en analyse thermique. De plus, malgré



la différence entre les teneurs théorique et expérimentale, les teneurs expérimentales elles-mêmes sont relativement proches dans les différents matériaux.

### III.2. Diffraction des rayons X des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés

La figure 23 montre les diffractogrammes de rayons X des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés.



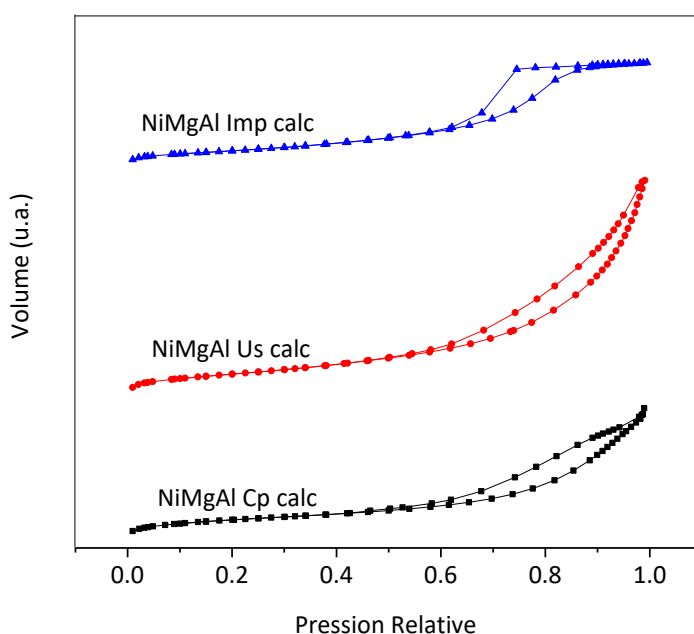
**Figure 23 :** Diffractogrammes de rayons X des matériaux NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés à 800 °C sous air.

Les diffractogrammes de tous les échantillons correspondent aux structures suivantes : MgO périclase (JCPDS N° 43-1022), la structure cubique du MgNiO<sub>2</sub> (JCPDS N° 24-0712), NiO rhomboédrique (JCPDS N° 44-1159) et les oxydes spinelles NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS N° 65-3102) et

MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS N° 75-0713). Il s'avère que la nature des oxydes obtenus n'est pas affectée par la méthode de préparation.

### III.3. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET et étude par porosimétrie des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés

La figure 24 montre les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour les matériaux calcinés NiMgAl calc préparés par co-précipitation, co-précipitation assistée par ultrasons et imprégnation.



**Figure 24 :** Isothermes d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> à -196 °C pour les échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés.

Nous remarquons d'après les résultats obtenus que la méthode de préparation n'a pas d'effet sur les types d'isothermes. En effet, tous les échantillons présentent une isotherme de type IVa. En revanche, un effet sur le type de boucle d'hystérésis est observé. En fait, pour l'échantillon préparé par imprégnation, les boucles d'hystérésis sont de type H1 (pores de forme cylindrique) tandis que pour les échantillons préparés par co-précipitation et co-précipitation assistée par les ultrasons, les boucles d'hystérésis sont de type H3 (pores en forme de fente). Ces boucles d'hystérésis sont caractéristiques d'une taille de pores uniforme [9].

Le tableau 15 regroupe les aires spécifiques après traitement thermique à 800 °C des solides préparés. Des modifications du volume et du diamètre des pores en fonction de la méthode de préparation sont observées.

**Tableau 15 :** Propriétés texturales des matériaux NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés.

Echantillons	Surface spécifique <sup>1</sup> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diamètre des pores <sup>2</sup> (nm)	Volume des pores <sup>2</sup> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
NiMgAl Cp calc	202	9,82	0,44
NiMgAl Us calc	232	11,15	0,74
NiMgAl Imp calc	162	6,73	0,38

1 : méthode BET, 2 : méthode BJH

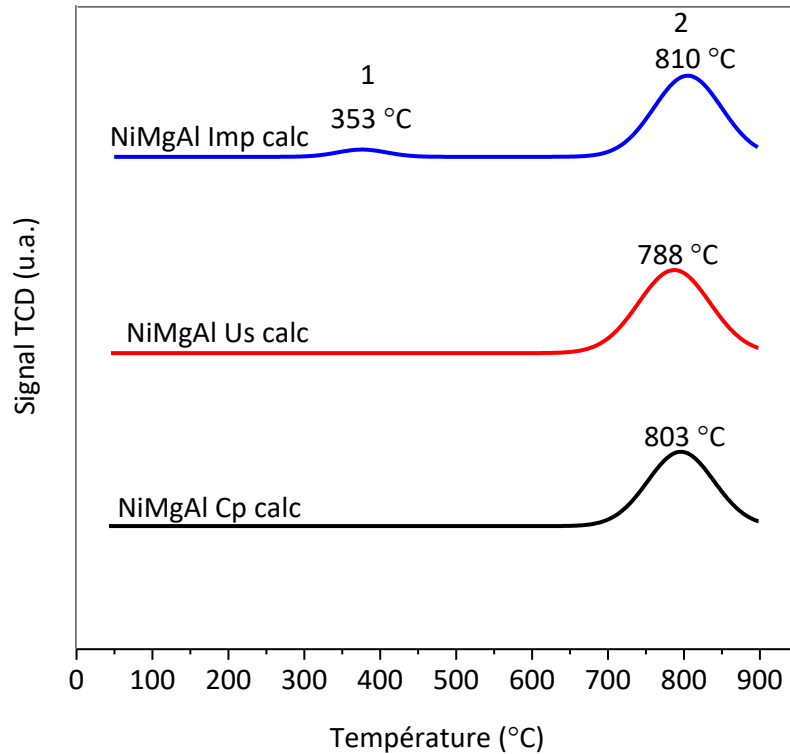
Premièrement, la surface spécifique et le volume des pores augmentent suite aux irradiations ultrasons. En fait, les ultrasons modifient considérablement la morphologie des particules à la surface. Ils créent de petites nanoparticules avec une dispersion uniforme qui conduit à l'augmentation de la surface disponible [10]. Cependant, la surface spécifique et le volume des pores diminuent lorsque la phase active est ajoutée par imprégnation, suggérant un bouchage des pores lors de l'ajout du nickel. La surface spécifique varie selon l'ordre suivant :

NiMgAl Us calc > NiMgAl Cp calc > NiMgAl Imp calc

En ce qui concerne le diamètre des pores, nous avons obtenu des diamètres moyens compris entre 6 et 12 nm confirmant que nous avons obtenu des matériaux mésoporeux. L'utilisation des ultrasons conduit à une augmentation du diamètre des pores, alors que l'ajout de la phase active par imprégnation conduit à une diminution du diamètre des pores.

#### **III.4. Réduction en température programmée sous hydrogène des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés**

Les profils RTP-H<sub>2</sub> des différents solides NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés sont présentés dans la figure 25.



**Figure 25 :** Profils de réduction obtenus par RTP-H<sub>2</sub> des matériaux NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp calcinés.

Il convient de mentionner que les oxydes d'aluminium et de magnésium ne sont pas réduits dans nos conditions RTP comme cela a déjà été montré dans la littérature [11]. Tout d'abord, les espèces d'oxyde de nickel sont réduites à des températures élevées (810, 788 et 803 °C, pic 2) en raison de la formation de spinelles observées en DRX [12]. Cela suggère que les cations de nickel dans la matrice solide ont de fortes interactions avec l'aluminium et le magnésium en formant des spinelles, ce qui rend difficile la réduction des espèces de Ni<sup>2+</sup> à des températures plus basses. Cette difficulté de réduction des espèces de nickel les rend plus résistantes au frittage, une fois réduites, ce qui permet de maintenir une forte dispersion de Ni<sup>0</sup> même en présence de réaction exothermique [13]. En outre, pour l'échantillon NiMgAl Imp, nous notons un pic de réduction à plus basse température (353 °C, pic 1) attribuable à l'oxyde de nickel interagissant faiblement avec le support [12]. En fait, dans cet échantillon, le nickel a été imprégné sur un support à base de magnésium et d'aluminium. Par suite, une certaine quantité de nickel ne forme pas de spinelles mais demeure à la surface et forme des oxydes de nickel, faiblement liés à la surface, qui se réduisent à des températures plus faibles que les spinelles.

### Chapitre 3 : Effet de la méthode de préparation

Les valeurs expérimentales des consommations de H<sub>2</sub> (présentées dans le tableau 16) sont proches de celles théoriques. Pour le calcul de la quantité théorique d'hydrogène, il est supposé que le nickel est sous forme de NiO et a été réduit en Ni<sup>0</sup>. La valeur expérimentale de la quantité d'hydrogène consommée pour les deux échantillons NiMgAl Us calc et NiMgAl Imp calc est très proche de la valeur théorique avec un degré de réduction de 100% et 97,64% respectivement. Ceci peut être dû à une meilleure dispersion de la phase active qui la rend plus accessible à l'agent réducteur. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Lim et al. [14], qui ont démontré que l'utilisation d'ultrasons pendant la co-précipitation disperse le nickel, réduit la taille des particules de nickel et améliore donc sa réductibilité. La valeur expérimentale plus faible de la consommation d'hydrogène de NiMgAl Cp calc ainsi que son degré de réduction indique qu'une partie des espèces oxyde de nickel n'a pas été complètement réduite en espèces métalliques.

**Tableau 16 :** Consommations d'hydrogène théorique et expérimentale des matériaux NiMgAl Cp calc, NiMgAl Us calc et NiMgAl Imp calc

Echantillon	Consommation d'H <sub>2</sub> expérimentale (10 <sup>3</sup> μmol.g <sup>-1</sup> )			Consommation d'H <sub>2</sub> théorique <sup>[a]</sup> (10 <sup>3</sup> μmol.g <sup>-1</sup> )	Degré de réduction <sup>[b]</sup> (%)
	Pic 1	Pic 2	Pic 1 +Pic 2		
NiMgAl Cp calc	-	1,33	1,33	1,62	82,09
NiMgAl Us calc	-	1,68	1,68	1,68	100,00
NiMgAl Imp calc	0,11	1,55	1,66	1,70	97,64

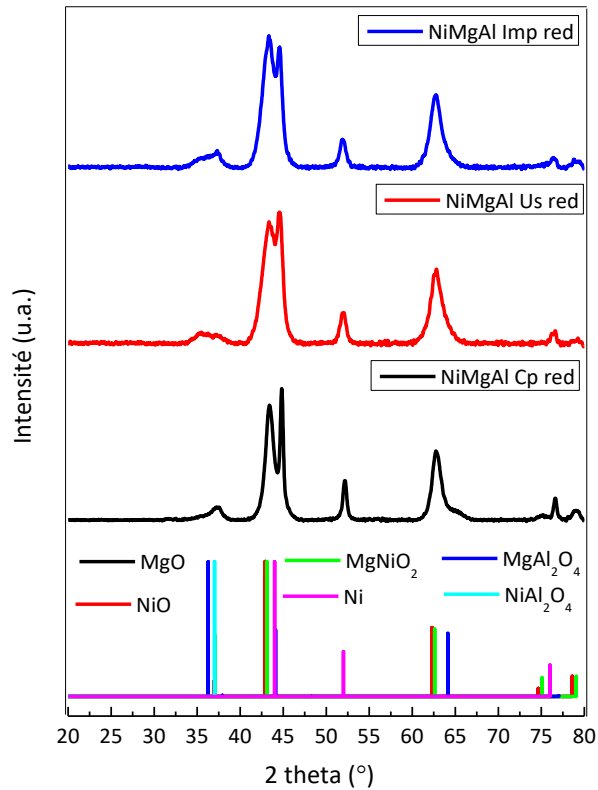
[a] Calculée d'après les résultats des teneurs en Ni d'ICP

$$[b] \frac{\text{Consommation d'H}_2 \text{ expérimentale}}{\text{Consommation d'H}_2 \text{ théorique}} \times 100$$

## IV. Caractérisation des matériaux NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp réduits

### IV.1. Diffraction des rayons X des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp réduits

Les diffractogrammes de rayons X des solides réduits sont présentés dans la figure 26.



**Figure 26 :** Diffractogrammes de rayons X des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp réduits.

Ces résultats montrent la présence de MgO (JCPDS N°43-1022), MgNiO<sub>2</sub> (JCPDS N°24-0712), NiO (JCPDS N° 44-1159), MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS N°75-0713) et NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS N°65-3102). Les raies de Ni métallique de structure cubique (JCPDS N° 04-0850) apparaissent à  $2\theta = 44^\circ$ ,  $52^\circ$  et  $76^\circ$ . La taille des cristallites a été calculée par la formule de Debye-Scherrer à partir de la raie à  $52^\circ$ . Ces résultats sont présentés dans le tableau 17. La discussion de ces résultats est faite dans la partie suivante où une comparaison avec la taille des particules de nickel déterminée par la microscopie électronique à transmission est établie.

## IV.2. Microscopie électronique à transmission des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp réduits

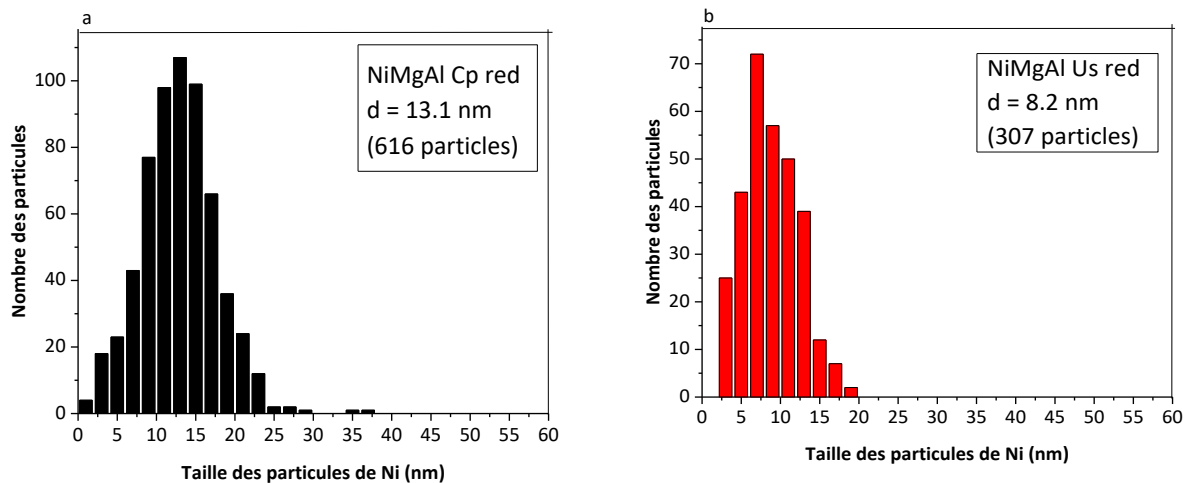
Les analyses par microscopie électronique à transmission (MET) ont été effectuées à l'aide d'un microscope JEOL 2100Plus UHR fonctionnant à 200kV. Les matériaux en poudre ont été dispersés dans l'éthanol, puis une goutte a été évaporée sur une grille de cuivre recouverte de carbone. Les diamètres moyens des particules ( $d$ ) ont été calculés en mesurant au moins 300 particules pour chaque échantillon examiné à partir d'images MET selon l'équation (17) :

$$d = \frac{(n_i d_i^3)}{(n_i d_i^2)} \quad (17)$$

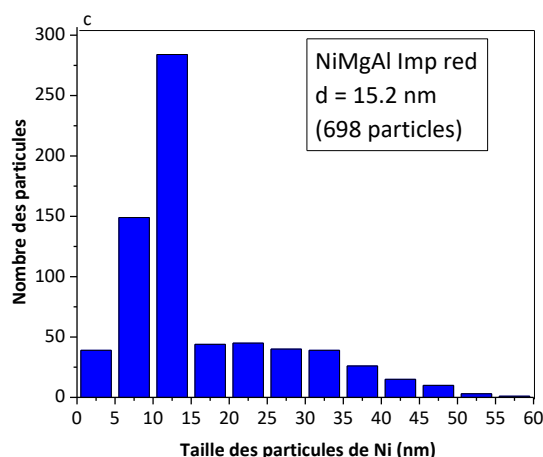
avec  $n_i$  : nombre de particules de diamètre ( $d_i$ ).

De plus, des analyses élémentaires ont été menées à l'aide d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) fixé à la colonne du microscope.

La figure 27 montre des distributions représentatives de la taille des particules mesurée par MET pour la série NiMgAl réduite. Dans le cas de NiMgAl Cp red (figure 27 (a)), une distribution hétérogène des particules de nickel est observée et le diamètre moyen est égal à 13,1 nm, alors qu'il est de 8,2 nm pour NiMgAl Us red (figure 27 (b)), et de 15,2 nm pour NiMgAl Imp red (figure 27 (c)).







**Figure 27 :** Distributions de la taille des particules de Ni mesurées par MET pour le Ni réduit (a) NiMgAl Cp red, (b) NiMgAl Us red, et (c) NiMgAl Imp red.

Les résultats présentés dans le tableau 17 reflètent la même tendance que celle observée pour la taille des cristallites obtenue à partir de l'étude DRX. Cette étude révèle que la méthode de coprécipitation assistée par ultrasons permet de diminuer la taille des particules. Des résultats similaires ont été obtenus par Kim et al. [15] qui confirment que les méthodes de préparation influencent la morphologie et la taille des particules métalliques.

**Tableau 17 :** Tailles des cristallites et des particules de nickel des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp réduits.

Catalyseur	Taille des cristallites de Ni (nm) <sup>[a]</sup>	Taille des particules de Ni (nm) <sup>[b]</sup>
NiMgAl Cp red	11,1	13,1
NiMgAl Us red	10,0	8,2
NiMgAl Imp red	17,4	15,2

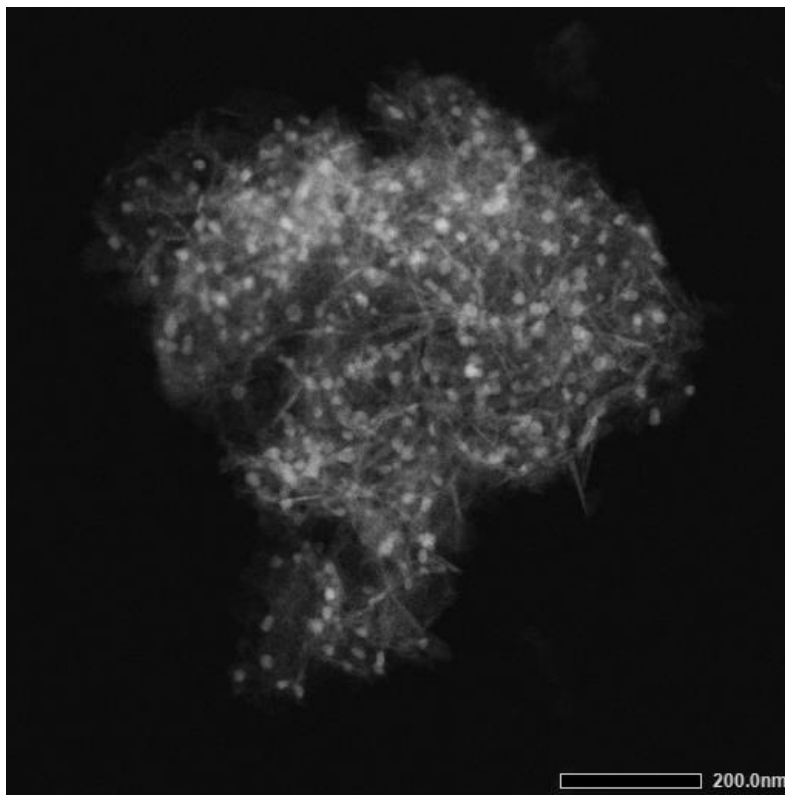
[a] Taille des cristallites de Ni déterminée par l'équation de Debye-Scherrer basée sur la raie (200).

[b] Taille des particules de Ni déterminée par analyse MET.

À titre d'exemple, l'image obtenue par microscopie électronique à transmission à balayage (STEM) avec un détecteur de champ sombre annulaire à angle élevé (HAADF) du catalyseur NiMgAl Cp montre une bonne dispersion des nanoparticules (points brillants) sur la matrice (figure 28). Le

### Chapitre 3 : Effet de la méthode de préparation

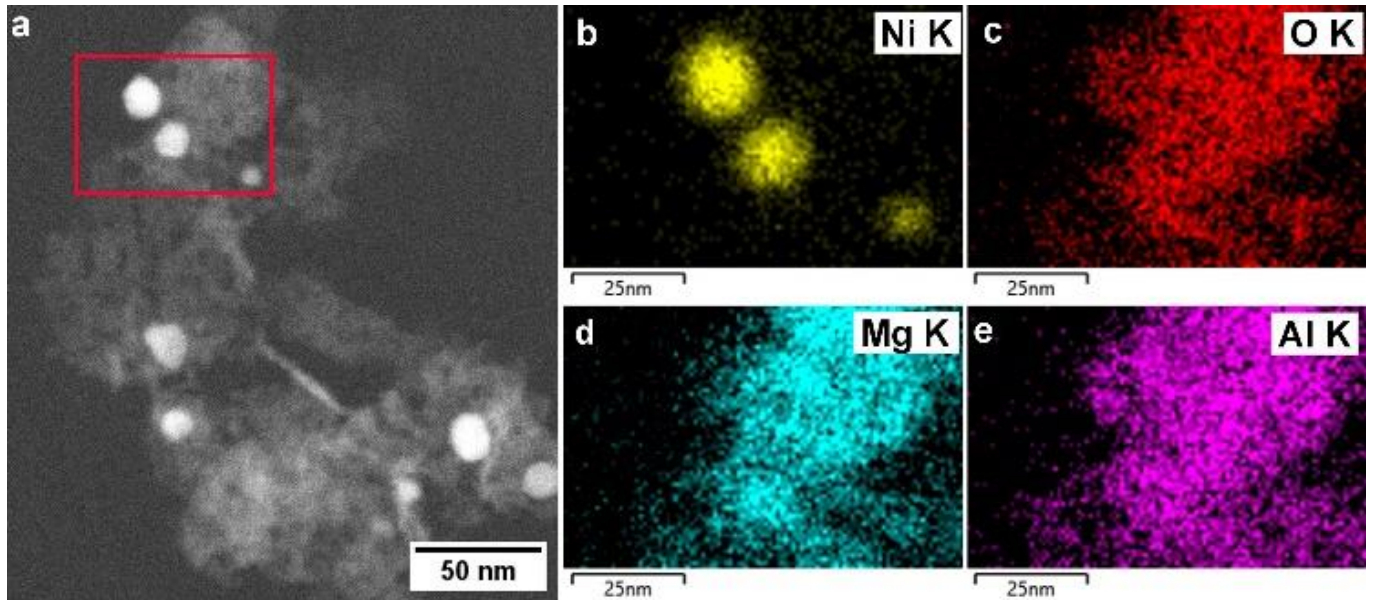
mode balayage a été utilisé pour obtenir une analyse chimique locale et précise à l'échelle du nanomètre.



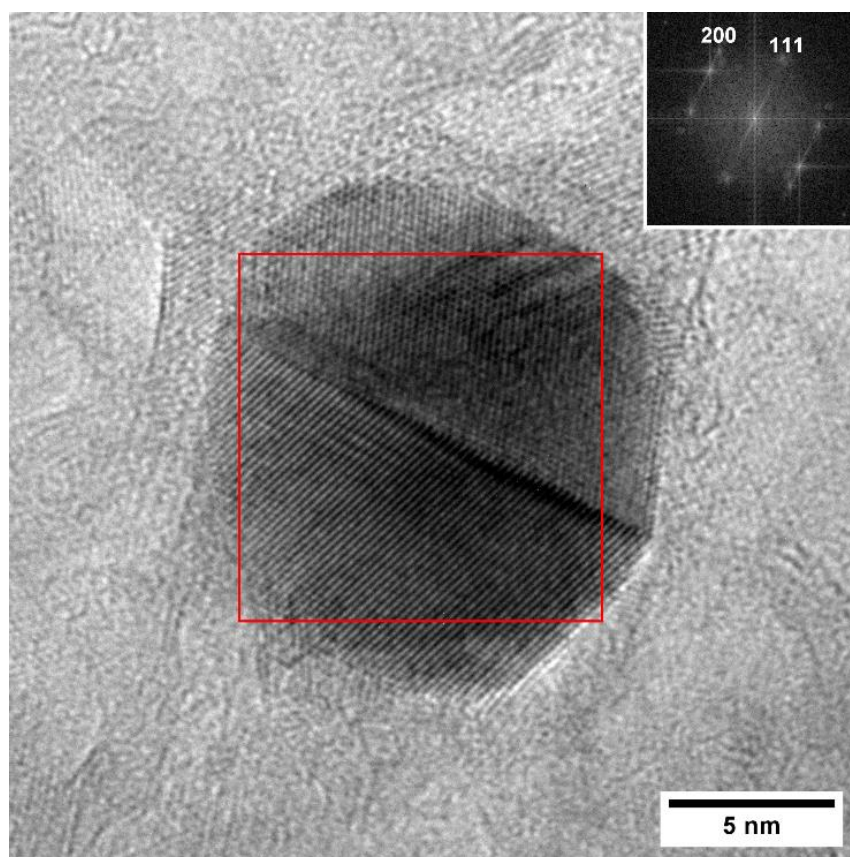
**Figure 28** : Image STEM-HAADF de NiMgAl Cp red.

Les résultats de la cartographie (figure 29) des éléments suggèrent une bonne dispersion des éléments (Mg, Al, O, et Ni) et une grande homogénéité de ceux-ci, sur la base d'une analyse de plusieurs zones, choisies au hasard. Ces résultats confirment l'intérêt de l'utilisation des précurseurs de HDL pour l'obtention de matériaux catalytiques homogènes ainsi que la présence de particules de nickel bien dispersées comme sur la figure 28.

Pour étudier la structure cristalline des particules de Ni, nous avons effectué une MET à haute résolution (HRTEM). La figure 30 montre une image HRTEM d'une particule individuelle. La transformée de Fourier rapide (FFT) sur cette zone, nous permet de déterminer la distance interréticulaire de la phase présente dans la tache noire. En comparant ces valeurs avec les valeurs des distances interréticulaires de Ni et NiO, il est conclu que cette tache noire présente le motif caractéristique de la phase cubique du nickel métallique [16].



**Figure 29 :** (a) Image STEM-HAADF et cartes STEM-EDX correspondantes (b-e) de NiMgAl Cp red.



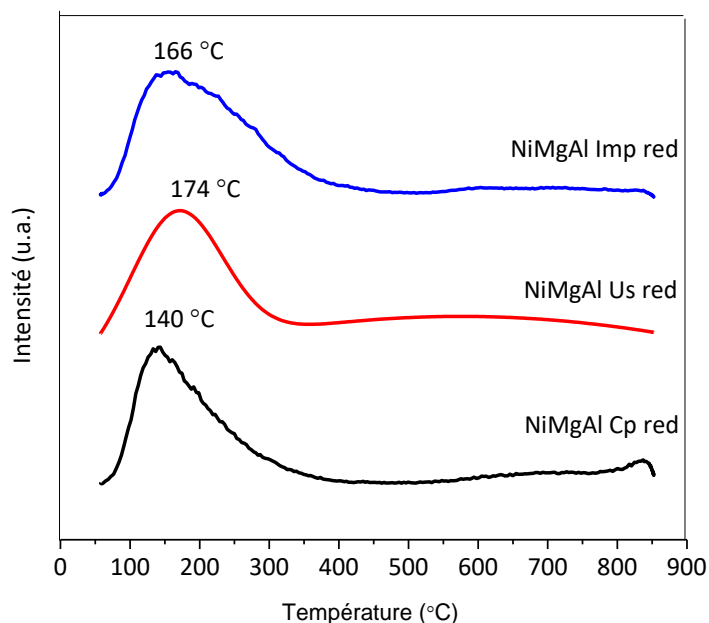
**Figure 30 :** Image HRTEM d'une particule de nickel de l'échantillon NiMgAl Cp. L'encart montre la FFT (transformée de Fourier rapide) de la zone quadrillée en rouge.

### **IV.3. Désorption en température programmée du CO<sub>2</sub> (DTP-CO<sub>2</sub>) des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp réduits**

Ces études sont réalisées à l'aide d'un appareil CATLAB de Hiden équipé d'un spectromètre de masse QGA pour l'analyse des gaz, afin d'évaluer la basicité des catalyseurs produits. 60 mg d'échantillon sont placés dans un microréacteur en quartz et préchauffés sous un flux de 50 mL.min<sup>-1</sup> d'hélium He (500 °C pendant 1 heure). Les échantillons sont refroidis et soumis à 50 mL.min<sup>-1</sup> de 15% CO<sub>2</sub> dans l'hélium (50 °C pendant 1,5 heure). Les catalyseurs sont ensuite purgés pendant trois heures avec 50 mL.min<sup>-1</sup> d'hélium et chauffés à 800 °C (5 °C.min<sup>-1</sup>) pour désorber le dioxyde de carbone. Les quantités de CO<sub>2</sub> désorbées sont obtenues par intégration des

profils de désorption et référencées par rapport aux signaux calibrés pour des volumes connus des gaz analysés.

Dans notre cas, la DTP consiste à déterminer la basicité des échantillons réduits en fonction de la quantité de CO<sub>2</sub> adsorbé. L'acidité de cette molécule est suffisante pour évaluer tous les sites fondamentaux [17]. La basicité totale, le nombre de sites basiques et leur force sont déterminés par la quantité de molécules acides désorbées en fonction de la température de désorption. La basicité de surface des catalyseurs réduits a été caractérisée par analyse DTP-CO<sub>2</sub> jusqu'à 850 °C, comme le montre la figure 31.



**Figure 31 :** Profils de DTP-CO<sub>2</sub> des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp réduits à 800 °C.

Un seul pic a été observé dans les plages de température 100-300 °C. La température et l'aire du pic de désorption du CO<sub>2</sub> peuvent être utilisées pour manifester la force et la quantité des sites basiques. Par conséquent, le pic de DTP-CO<sub>2</sub> à 100-300 °C a été attribué à des sites basiques faibles [18]. À des températures faibles, la désorption du CO<sub>2</sub> est liée au CO<sub>2</sub> libéré par les carbonates bidentés formés sur les sites basiques faibles [19]. Ces sites faibles sont caractéristiques des molécules de CO<sub>2</sub> qui interagissent avec les groupes hydroxyles de la surface et les paires Mg<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup> et Al<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> [20]. Dans notre cas, le caractère basique provient essentiellement des oxydes

de magnésium MgO dont la présence a été mise en évidence par la diffraction des rayons X [21]. Le tableau 18 montre les quantités de CO<sub>2</sub> désorbées en DTP-CO<sub>2</sub>.

**Tableau 18 :** Quantité de CO<sub>2</sub> désorbée en DTP-CO<sub>2</sub> des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp réduits.

Echantillons	Quantité totale de sites basiques (μmol.g <sup>-1</sup> )
NiMgAl Cp red	85
NiMgAl Us red	94
NiMgAl Imp red	106

Les valeurs de la quantité de CO<sub>2</sub> désorbée (tableau 18) indiquent que la quantité de sites basiques est comprise entre 85 et 106 μmol.g<sup>-1</sup>. Ces résultats sont en corrélation avec ceux de Montañez et al. [22] qui ont obtenu un nombre de sites basiques similaire pour des matériaux HDL semblables aux nôtres. Il est également noté que NiMgAl Imp red renferme la quantité la plus élevée de sites basiques.

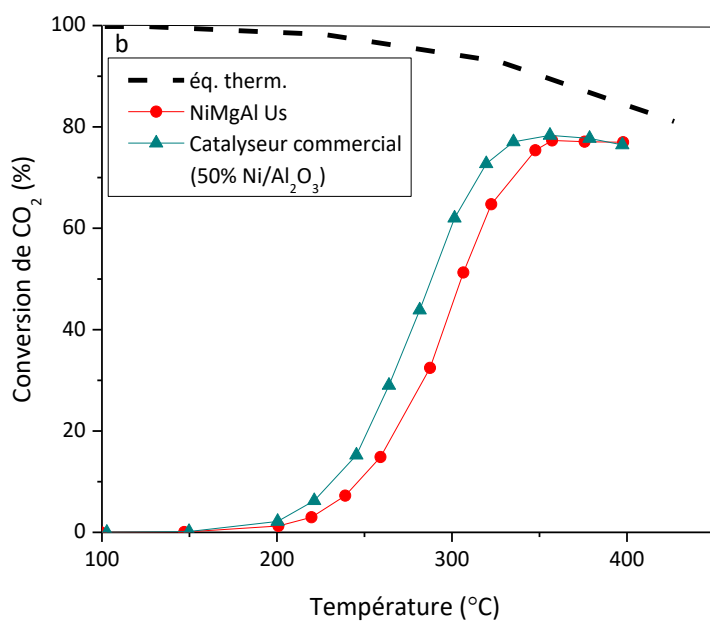
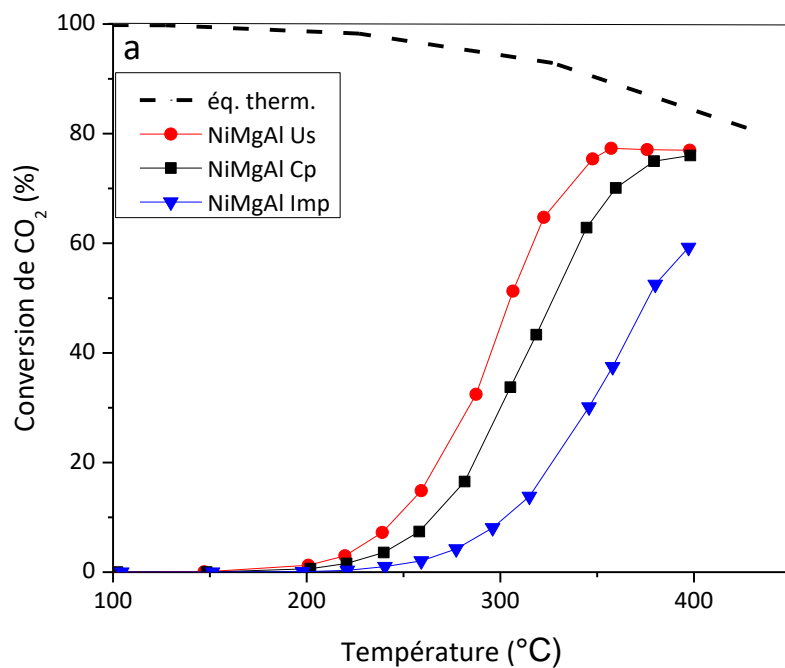
## V. Test catalytique des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp

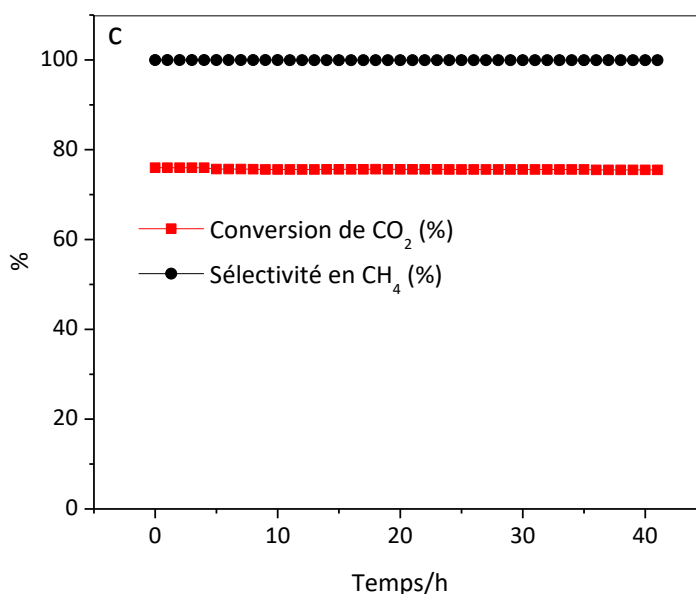
La figure 32 montre l'évolution de la conversion du dioxyde de carbone en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs NiMgAl préparés par co-précipitation, co-précipitation assistée par les ultrasons et par imprégnation. Le tableau 19 montre la sélectivité, à 400 °C, en CH<sub>4</sub> et CO de ces différents catalyseurs. L'équilibre thermodynamique indique que la conversion du CO<sub>2</sub> est pratiquement totale à basse température et qu'elle diminue avec l'augmentation de la température, comme l'indique la ligne en pointillé (figure 32.a et 32.b), en raison de la coexistence de processus parallèles qui produisent des produits secondaires indésirables, y compris le monoxyde de carbone. Tous les catalyseurs présentent une conversion de CO<sub>2</sub> négligeable à des températures inférieures à 200 °C (Figure 32). La conversion du CO<sub>2</sub> augmente avec la température. La conversion du CO<sub>2</sub> varie selon l'ordre suivant :

NiMgAl Us > NiMgAl Cp > NiMgAl Imp

De plus, tous les catalyseurs de la série NiMgAl sont très sélectifs en méthane (tableau 19).

### Chapitre 3 : Effet de la méthode de préparation





**Figure 32 :** Conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température de réaction lors de la méthanation sur (a) les échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp (P = 1 atm, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4 et VVH = 6000 h<sup>-1</sup>), (b) NiMgAl Us et le catalyseur commercial (50%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), et (c) test de stabilité à 400 °C du catalyseur NiMgAl  
Conditions : P = 1 atm, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4 et VVH = 6000 h<sup>-1</sup>.

**Tableau 19 :** Sélectivité, à 400 °C, en CH<sub>4</sub> et CO pour les différents catalyseurs NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp.

Catalyseur	NiMgAl Cp	NiMgAl Us	NiMgAl Imp
Sélectivité en CH <sub>4</sub> (%)	99,9	99,9	99,6
Sélectivité en CO (%)	0,1	0,1	0,4

Nous remarquons que NiMgAl Us présente l'activité catalytique la plus élevée. Cela peut être lié, premièrement, à la surface spécifique plus élevée et au volume de pore plus important, deuxièmement, à la meilleure réductibilité confirmant une meilleure distribution de la phase active comme le montre la RTP-H<sub>2</sub>. Et troisièmement, à la taille la plus petite des cristallites et des particules de Ni comme l'indiquent la DRX et la MET. Ces résultats sont en accord avec Guo et al. [23] qui ont montré que les catalyseurs ayant la plus petite taille des particules de nickel possèdent l'activité la plus élevée en méthanation. En effet, l'utilisation d'ultrasons pendant la



### Chapitre 3 : Effet de la méthode de préparation

maturation augmente la distribution de la phase active. En revanche, NiMgAl Imp possède le plus grand nombre de sites basiques mais n'est pas le plus actif. La présence de sites basiques dans les matériaux a pour but de capturer le CO<sub>2</sub>, qui est une molécule acide. Cependant, plusieurs facteurs peuvent affecter l'activité catalytique, tels que la taille des particules de nickel et leur dispersion, qui ont pour but de capturer l'hydrogène et de le dissocier pour qu'il puisse réagir avec le CO<sub>2</sub>. Par ailleurs, la MET révèle que NiMgAl Imp présente la taille de particules de nickel la plus élevée, ce qui explique que ce catalyseur soit le moins actif. Cet effet a déjà été démontré par Wang et al. [24] qui ont préparé Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 par deux méthodes de préparation différentes, la méthode du complexe de citrate (C) et la méthode d'imprégnation par excès de solvant (Imp). Ils ont montré que l'échantillon préparé par Imp avait la plus grande taille de particules de nickel et un plus grand nombre de sites basiques que celui préparé par C. Le solide Imp avait une activité plus faible que celui préparé par C. Ainsi, la taille des particules semble prédominer sur la basicité en tant que facteur impactant l'activité catalytique en méthanation. La figure 32.c montre le test de stabilité du NiMgAl Us. Ce catalyseur reste stable pendant 40 h sous flux sans aucune désactivation. Une comparaison entre le meilleur catalyseur NiMgAl Us et le catalyseur commercial 50%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est présentée à la figure 32.b. À 400 °C, la conversion du CO<sub>2</sub> pour les deux catalyseurs est approximativement la même (80%), mais le catalyseur commercial a commencé à convertir le CO<sub>2</sub> à une température plus basse. Cependant, il est important de mentionner que NiMgAl Us ne contient que 10% en masse de nickel alors que le catalyseur commercial en contient 50%. Notre catalyseur est donc nettement et avantageusement moins cher que le catalyseur commercial.

Certaines données des études publiées sur la méthanation du CO<sub>2</sub> en présence de divers catalyseurs sont résumées dans le tableau 20. Le catalyseur NiMgAl Us est plus efficace que la plupart des catalyseurs déjà mentionnés, avec une conversion du CO<sub>2</sub> d'environ 80% et une sélectivité en CH<sub>4</sub> de 99,9%. Le catalyseur 50%Ni/C préparé par Gonçalves et al. [25] a été évalué avec une VHSV (60000 mL.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>), différente de celle dans ce travail (40000 mL.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>), et a fourni à 400 °C une conversion de CO<sub>2</sub> de 83%. Par conséquent, une plus grande concentration de Ni est la cause de la conversion de CO<sub>2</sub> légèrement plus élevée. D'autre part, le catalyseur HDL Ni(59%) préparé par Bette et al. [26] a converti 70% du CO<sub>2</sub> à 400 °C et le catalyseur 15%Ni/Ce<sub>0,72</sub>Zr<sub>0,28</sub>O<sub>2</sub> préparé par Ocampo et al. [27] a converti 82% du CO<sub>2</sub> à 400 °C avec une VVH plus élevée que la nôtre. En outre, le catalyseur 20%Ni-3 %Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> synthétisé par Wu et al. [28] a converti 70% du CO<sub>2</sub> à 400 °C. Les catalyseurs de toutes ces études ont des teneurs en nickel supérieures à 10%. Ce

résumé succinct a été utilisé pour comparer les performances du NiMgAl Us aux études publiées dans la littérature. En tenant compte de facteurs cruciaux tels que la charge métallique, le temps de contact et le prix, notre catalyseur NiMgAl Us préparé par la méthode de co-précipitation assistée par ultrasons semble être très actif dans la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub>.

**Tableau 20** : Conversion du CO<sub>2</sub>, sélectivité en CH<sub>4</sub> et VVH ou VHSV lors de la réaction de méthanation en présence de différents catalyseurs rapportés dans la littérature (P = 1 atm, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4).

Catalyseur	T (°C)	Conversion de CO <sub>2</sub> (%)	Sélectivité en CH <sub>4</sub> (%)	[VVH]* (h <sup>-1</sup> ) ou VHSV (mL.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	Année de publication	Référence
NiMgAl Us (10%)	400	80	99,9	[6000]	-	Ce travail
Ni(59%) LDH	400	70	-	1100	2016	[26]
Ru(0,4%)-Ni(4%)-CeO <sub>2</sub>	350	70	99,2	40000	2021	[29]
15%Ni/Ce <sub>0,72</sub> Zr <sub>0,28</sub> O <sub>2</sub>	400	82	99,5	[21000]	2009	[27]
14%NiFe/C	350	70	99,0	4230	2022	[30]
20%Ni 3%Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	400	70	98,5	6000	2020	[28]
10%Ni/LaOx	400	60	95,8	[12000]	2019	[31]
50%Ni/C	400	83	99,7	60000	2021	[25]
20%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	420	73	97,0	120000	2014	[32]

\*VVH : vitesse volumique horaire, \*\*VHSV : Volume hourly space velocity.

En outre, afin de vérifier la présence de carbone et le frittage des particules, des analyses DRX et thermiques ont été effectuées sur les échantillons après test catalytique.

## VI. Caractérisation après test catalytique des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp

### VI.1. Diffraction des rayons X des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp

Le tableau 21 montre la taille des cristallites de Ni après test catalytique pour les échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp.

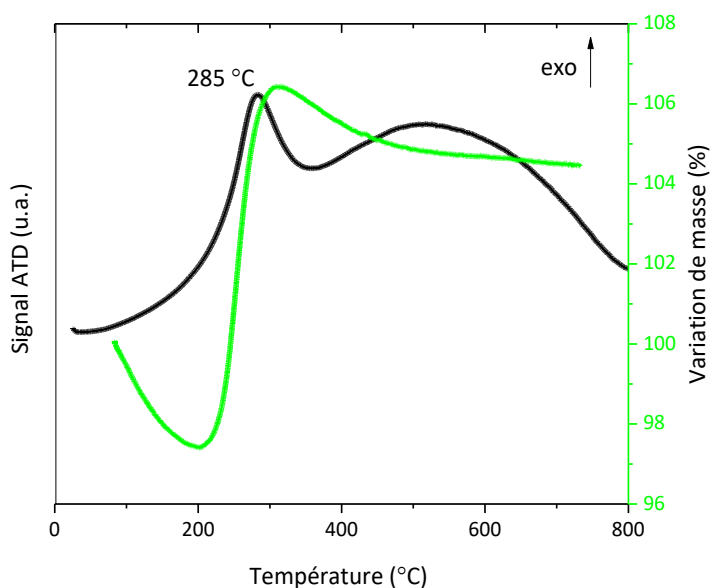
**Tableau 21** : La taille des cristallites de Ni pour les échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp après test catalytique.

<b>Echantillon</b>	<b>Taille des cristallites de Ni (nm)</b>
<b>NiMgAl Cp</b>	10,7
<b>NiMgAl Us</b>	9,8
<b>NiMgAl Imp</b>	16,9

En comparant les résultats du tableau 21 et du tableau 17, les tailles des cristallites de Ni montrent la même tendance sans aucune augmentation de taille, nous pouvons donc supposer l'absence de frittage des particules suite au test catalytique.

## **VI.2. Analyses thermiques Différentielle (ATD) et Gravimétrique (ATG) des échantillons NiMgAl Cp, NiMgAl Us et NiMgAl Imp après test catalytique**

La figure 33 montre l'ATD/TG de NiMgAl Us après test catalytique. Les profils thermiques des deux autres solides, non présentés, sont similaires. L'analyse thermique de l'échantillon NiMgAl Us montre un pic exothermique à 285 °C, accompagné d'un gain de masse, attribué à l'oxydation du nickel métallique et aucun pic exothermique à des températures supérieures à 400 °C, attribuable à la présence de carbone [33,34]. Nous pouvons donc conclure l'absence de formation de carbone sur les catalyseurs NiMgAl préparés par les trois méthodes de préparation différentes.



**Figure 33** : Analyse thermique (ATD/TG) de l'échantillon NiMgAl Us après test catalytique.

## VII. Conclusion

Des catalyseurs NiMgAl ont été synthétisés par trois méthodes de préparation différentes, à savoir la co-précipitation (Cp), la co-précipitation assistée par ultrasons (Us) et l'imprégnation par excès de solvant (Imp). Dans tous les catalyseurs, la teneur en nickel a été fixée à 10% en masse, soit par substitution partielle du magnésium, soit par imprégnation. Les matériaux ainsi préparés ont été caractérisés et ensuite évalués dans la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub>. Le catalyseur NiMgAl Us s'est avéré être très efficace dans la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub>. Il a fourni environ 80% de conversion du CO<sub>2</sub> à 400 °C avec une sélectivité en méthane proche de 100%. De plus, NiMgAl Us a fait preuve d'une stabilité, sans désactivation, pendant au moins 40 heures de fonctionnement. Parmi toutes les méthodes de préparation utilisées dans cette étude, la co-précipitation assistée par ultrasons est la meilleure méthode de préparation. Tout d'abord, les ultrasons permettent de gagner beaucoup de temps pendant le processus de synthèse puisque le temps de maturation nécessaire est réduit de 18 heures (co-précipitation traditionnelle) à 30 minutes. Ensuite, les ultrasons permettent d'augmenter la surface spécifique et le volume des pores, de diminuer la taille des cristallites et des particules de Ni, ainsi que d'améliorer leur réductibilité. Ces résultats confirment que l'utilisation de la cavitation acoustique est une méthode innovante utile pour obtenir des solides

aux caractéristiques catalytiques améliorées. Nous prévoyons que cette méthode de préparation utilisant des dispositifs spécifiques pour la génération d'ultrasons avec la possibilité de modifier les paramètres tels que la puissance, la fréquence, le temps et le mode, peut être utilisée pour synthétiser différents oxydes pour différentes applications en économisant du temps et de l'énergie. Il est important de mentionner que notre catalyseur présente une activité compétitive par rapport à un catalyseur commercial représentatif et qu'il est nettement moins cher que ce dernier. Cela suggère que notre catalyseur offre un grand potentiel pour être utilisé dans le processus de méthanation. Dans ce qui suit, nous avons choisi la meilleure méthode de préparation, à savoir la co-précipitation assistée par ultrasons. Le chapitre suivant se concentre sur l'optimisation des paramètres des ultrasons, y compris la densité de puissance et le temps d'irradiation, et sur la manière dont ces paramètres affectent les propriétés physico-chimiques des matériaux ainsi que leurs performances catalytiques.

## VIII. Références

- [1] P. Tan, Z. Gao, C. Shen, Y. Du, X. Li, W. Huang, Ni - Mg - Al solid basic layered double oxide catalysts prepared using surfactant - assisted coprecipitation method for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>, *Chinese J. Catal.* 35 (2014) 1955–1971. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60171-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60171-6).
- [2] J. Pérez-Ramírez, G. Mul, J.A. Moulijn, In situ Fourier transform infrared and laser Raman spectroscopic study of the thermal decomposition of Co-Al and Ni-Al hydrotalcites, *Vib. Spectrosc.* 27 (2001) 75–88. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(01\)00119-9](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(01)00119-9).
- [3] O.R. Macedo, N.F.P. Ribeiro, C.A.C. Perez, M. Schmal, M.M.V.M. Souza, Incorporation of cerium ions by sonication in Ni – Mg – Al layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 542–546. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.02.015>.
- [4] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures, *J. Catal.* 225 (2004) 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.027>.
- [5] R. Ambati, P.R. Gogate, Ultrasound assisted synthesis of iron doped TiO<sub>2</sub> catalyst, *Ultrason. Sonochem.* 40 (2018) 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.002>.
- [6] R. Prasad, S. V. Dalvi, Sonocrystallization: Monitoring and controlling crystallization using ultrasound, *Chem. Eng. Sci.* 226 (2020) 115911. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115911>.
- [7] K. Seo, S. Suzuki, T. Kinoshita, I. Hirasawa, Effect of Ultrasonic Irradiation on the Crystallization of Sodium Acetate Trihydrate Utilized as Heat Storage Material, *Ultrason. Irradiat.* 35 (2012) 1–5. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100680>.
- [8] M. Nawfal, C. Gennequin, M. Labaki, B. Nsouli, A. Aboukais, E. Abi-Aad, Hydrogen

- production by methane steam reforming over Ru supported on Ni-Mg-Al mixed oxides prepared via hydrotalcite route, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 1269–1277. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.166>.
- [9] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catal. Today*. 41 (1998) 207–219. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9).
- [10] T. Hosseini, M. Haghghi, H. Ajamein, Fuel cell-grade hydrogen production from methanol over sonochemical coprecipitated copper based nanocatalyst: Influence of irradiation power and time on catalytic properties and performance, *Energy Convers. Manag.* 126 (2016) 595–607. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.056>.
- [11] R. Dębek, K. Zubek, M. Motak, M.E. Galvez, P. Da Costa, T. Grzybek, Ni-Al hydrotalcite-like material as the catalyst precursors for the dry reforming of methane at low temperature, *Comptes Rendus Chim.* 18 (2015) 1205–1210. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.04.005>.
- [12] H. Nguyen-Phu, T. Kim, Y. Kim, K.H. Kang, H. Cho, J. Kim, I. Ro, Role of phase in NiMgAl mixed oxide catalysts for CO<sub>2</sub> dry methane reforming (DRM), *Catal. Today*. 411 (2023) 113894. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.08.036>.
- [13] C. Mebrahtu, F. Krebs, S. Perathoner, S. Abate, G. Centi, R. Palkovits, Hydrotalcite based Ni – Fe / (Mg, Al)Ox catalysts for improved CO dissociation, basicity, and particle size, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 1016–1913. <https://doi.org/10.1039/C7CY02099F>.
- [14] M.S.W. Lim, T.C.K. Yang, T.J. Tiong, G.T. Pan, S. Chong, Y.H. Yap, Ultrasound-assisted sequentially precipitated nickel-silica catalysts and its application in the partial hydrogenation of edible oil, *Ultrason. Sonochem.* 73 (2021) 105490. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105490>.
- [15] J. Kim, D. Jin, T. Park, K. Kim, Effect of metal particle size on coking during CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni – alumina aerogel catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 197 (2000) 191–200. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00487-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00487-1).
- [16] L. Lin, C.A. Gerlak, C. Liu, J. Llorca, S. Yao, N. Rui, F. Zhang, Z. Liu, S. Zhang, K. Deng, C.B. Murray, J.A. Rodriguez, S.D. Senanayake, Effect of Ni particle size on the production of renewable methane from CO<sub>2</sub> over Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst, *J. Energy Chem.* 61 (2021) 602–611. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.02.021>.
- [17] S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, X. Rodríguez, J.E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, Study of alkaline-doping agents on the performance of reconstructed Mg-Al hydrotalcites in aldol condensations, *Appl. Catal. A Gen.* 281 (2005) 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.037>.
- [18] H. Zhang, M. Li, P. Xiao, D. Liu, C.J. Zou, Structure and Catalytic Performance of Mg-SBA-15-Supported Nickel Catalysts for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane to Syngas, *Chem. Eng. Technol.* 36 (2013) 1701–1707. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300006>.
- [19] C.I. Ezech, M. Tomatis, X. Yang, J. He, C. Sun, Ultrasonic and hydrothermal mediated synthesis routes for functionalized Mg-Al LDH: Comparison study on surface morphology, basic site strength, cyclic sorption efficiency and effectiveness, *Ultrason. Sonochem.* 40

- (2018) 341–352. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.013>.
- [20] U. Sikander, S. Sufian, M.A. Salam, A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 19851–19868. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.089>.
- [21] S.I. Garcés-Polo, J. Villarroel-Rocha, K. Sapag, S.A. Korili, A. Gil, Adsorption of CO<sub>2</sub> on mixed oxides derived from hydrotalcites at several temperatures and high pressures, *Chem. Eng. J.* 332 (2018) 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.056>.
- [22] M.K. Montañez, R. Molina, S. Moreno, Nickel catalysts obtained from hydrotalcites by coprecipitation and urea hydrolysis for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 8225–8237. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.103>.
- [23] X. Guo, D. Gao, H. He, A. Traitangwong, M. Gong, V. Meeyoo, Z. Peng, C. Li, Promotion of CO<sub>2</sub> methanation at low temperature over hydrotalcite-derived catalysts-effect of the tunable metal species and basicity, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 518–530. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.193>.
- [24] X. Wang, L. Zhu, Y. Zhuo, Y. Zhu, S. Wang, Enhancement of CO<sub>2</sub> Methanation over La-Modified Ni/SBA-15 Catalysts Prepared by Different Doping Methods, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 14647–14660. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02563>.
- [25] L.P.L. Gonçalves, A. Serov, G. Mccool, M. Dicome, O.I. Lebedev, M.F.R. Pereira, Y. V Kolen, New Opportunity for Carbon-Supported Ni-based Electrocatalysts : Gas-Phase CO<sub>2</sub> Methanation, *ChemCatChem*. 13 (2021) 4770–4779. <https://doi.org/10.1002/cctc.202101284>.
- [26] N. Bette, J. Thielemann, M. Schreiner, F. Mertens, Methanation of CO<sub>2</sub> over a (Mg , Al)Ox Supported Nickel Catalyst Derived from a (Ni, Mg, Al) -Hydrotalcite-like Precursor, *Chemcatchem Commun.* 8 (2016) 2903–2906. <https://doi.org/10.1002/cctc.201600469>.
- [27] F. Ocampo, B. Louis, A.C. Roger, Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.28</sub>O<sub>2</sub> mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method, *Appl. Catal. A Gen.* 369 (2009) 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.005>.
- [28] Y. Wu, J. Lin, Y. Xu, G. Ma, J. Wang, Transition Metals Modified Ni-M (M=Fe, Co, Cr and Mn) Catalysts Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> for Low-Temperature CO<sub>2</sub> Methanation, *ChemCatChem*. 12 (2020) 3553–3559. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000399>.
- [29] N. Elia, J. Estephane, C. Poupin, B. EL Khoury, L. Pirault-Roy, S. Aouad, E. Abi-Aad, A Highly Selective and Stable Ruthenium-Nickel Supported on Ceria Catalyst for Carbon Dioxide Methanation, *ChemCatChem*. 13 (2021) 1559–1567. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001687>.
- [30] Y.T. Li, L. Zhou, W.G. Cui, Z.F. Li, W. Li, T.L. Hu, Iron promoted MOF-derived carbon encapsulated NiFe alloy nanoparticles core-shell catalyst for CO<sub>2</sub> methanation, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 62 (2022) 102093. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102093>.
- [31] V. Alcalde-santiago, A. Davó-quiñonero, D. Lozano-castelló, Ni/LnOx Catalysts (Ln=La, Ce or Pr) for CO<sub>2</sub> Methanation, *Chem. Soc.* 11 (2019) 810–819. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801585>.

### Chapitre 3 : Effet de la méthode de préparation

- [32] Q. Liu, F. Gu, X. Lu, Y. Liu, H. Li, Z. Zhong, G. Xu, F. Su, Enhanced catalytic performances of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst via addition of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for CO methanation, *Appl. Catal. A, Gen.* 488 (2014) 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.09.028>.
- [33] A.L. Alberton, M.M.V.M. Souza, M. Schmal, Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Catal. Today.* 123 (2007) 257–264. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.062>.
- [34] A. Younis, J. Estephane, C. Gennequin, L. Tidahy, B. El Khoury, S. Aouad, E. Abi-Aad, Influence of promoting Ni-based catalysts with ruthenium in the dry reforming of polypropylene plastics for syngas production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 47 (2022) 40204–40217. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.156>



## Chapitre 4 : Optimisation des paramètres des ultrasons

Dans cette partie, nous avons sélectionné le catalyseur synthétisé par la co-précipitation assistée par ultrasons qui a fait ses preuves en termes de performances catalytiques. Nous avons cherché à optimiser deux paramètres ultrasons : densité de puissance et temps d'irradiation. Nous avons clôturé ce chapitre par l'étude de l'influence de quelques conditions du test catalytique sur les performances du meilleur catalyseur obtenu.

### I. Synthèse des catalyseurs NiMgAl Us Z et NiMgAl Us Ty

La méthode de co-précipitation assistée par ultrasons a été décrite dans le chapitre 3, partie I. La teneur en nickel a été fixée à 10% en masse. Quatre différentes densités de puissances d'ultrasons (200, 400, 600 et 800 W.L<sup>-1</sup>) ont été utilisées lors de l'irradiation. Les échantillons ainsi préparés sont désignés par NiMgAl Us Z où la terminologie Z est remplacée par la densité de puissance utilisée. Après avoir déterminé la meilleure puissance, quatre autres échantillons ont été synthétisés en utilisant différents temps d'irradiation (5, 10, 20 et 30 min). Les échantillons ainsi préparés sont désignés par NiMgAl Us Ty avec y le temps d'irradiation utilisé. Dans tous les cas, une comparaison avec le catalyseur préparé par la voie dite traditionnelle, décrite dans le chapitre 2, est effectuée. Dans la suite de ce chapitre, la terminaison HDL est donnée pour les échantillons séchés, la terminaison calc pour les échantillons après calcination tandis que la terminaison red signifie que les échantillons sont réduits après calcination.

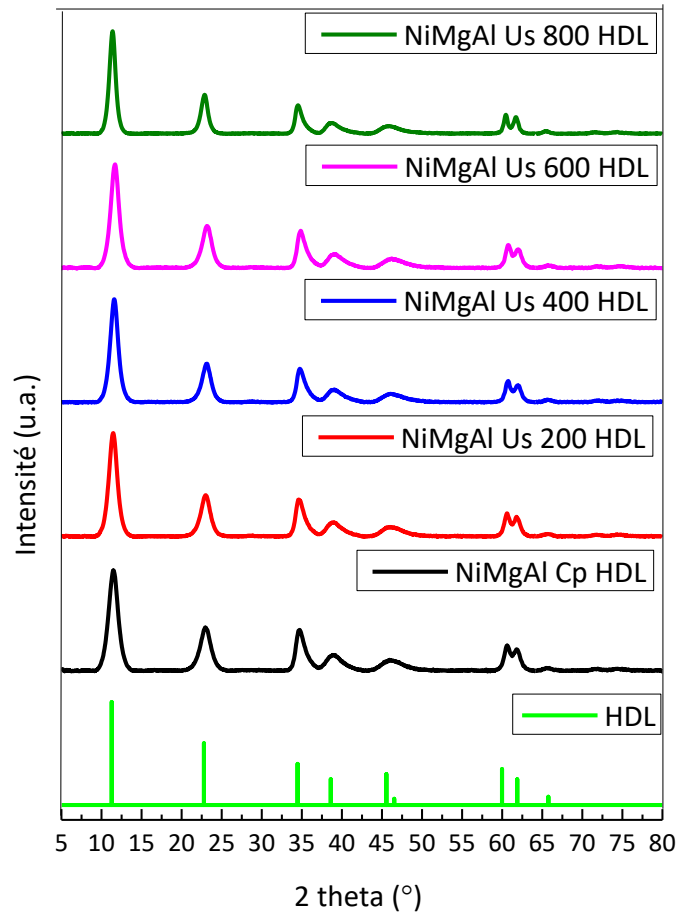
### II. Effet de la puissance d'irradiation ultrasons

#### II.1. Caractérisation des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z non calcinés

##### II.1.1. Diffraction des rayons X des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z non calcinés

La figure 34 montre les diffractogrammes de rayons X des solides NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z non calcinés. Nous pouvons remarquer qu'ils sont similaires pour tous les échantillons quelle que

soit la densité de puissance d'ultrasons employée. Pour tous les échantillons, la structure HDL (JCPDS 022-0700) est obtenue.



**Figure 34 :** Diffractogrammes de rayons X des solides NiMgAl Cp HDL et NiMgAl Us Z HDL. Les paramètres de mailles « a » et « c » ont été déterminés afin de mieux comprendre l'impact de la densité de puissance d'irradiation ultrasons sur la structure HDL et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 22.

**Tableau 22** : Paramètres de maille « a » et « c » des échantillons NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z non calcinés

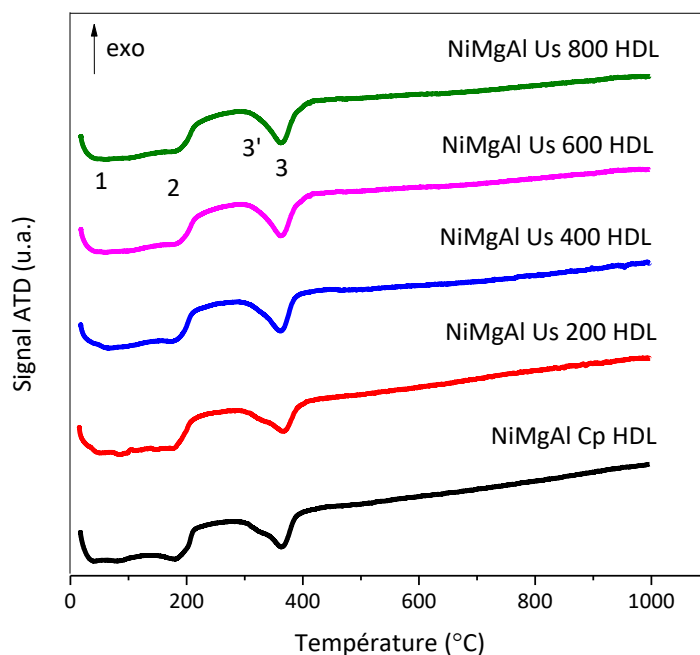
Echantillon	a (Å)	c (Å)
NiMgAl Cp HDL	3,06	23,19
NiMgAl Us 200 HDL	3,06	23,07
NiMgAl Us 400 HDL	3,06	23,07
NiMgAl Us 600 HDL	3,06	22,92
NiMgAl Us 800 HDL	3,06	22,65

Il est à rappeler que le paramètre « a » est influencé par le rayon ionique des cations dans la structure HDL [1,2]. La valeur du paramètre « a » est restée constante. Ces résultats sont en corrélation avec ceux de Genty et al. [3] qui ont montré que la valeur de « a » ne change pas si les cations ne sont pas modifiés lors de l'utilisation d'ultrasons.

Quant à la valeur du paramètre « c », elle a diminué avec l'utilisation des ultrasons. En appliquant les ultrasons dans la phase de maturation, une structure HDL plus « compacte » est obtenue. Ces résultats sont en accord avec la littérature où l'utilisation d'ultrasons pendant la phase de maturation diminue les valeurs du paramètre « c » de la structure HDL [4–7].

### II.1.2. Analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD/TG) des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z non calcinés

La figure 35 montre l'analyse thermique différentielle (ATD) des différents solides séchés. Trois pics endothermiques sont observés pour tous les solides HDL, dont l'attribution a été détaillée au chapitre 2 (paragraphe II.2.).



**Figure 35 :** Courbes thermiques différentielles (ATD) des différents solides NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z non calcinés.

Le tableau 23 liste les pertes de masse obtenues lors de la calcination des échantillons NiMgAl Cp HDL et NiMgAl Us Z HDL.

**Tableau 23** : Pertes de masse théorique et expérimentale au cours de la décomposition thermique sous air des matériaux NiMgAl Cp HDL et NiMgAl Us Z HDL.

Catalyseur	Perte expérimentale (%)			Perte théorique (%) <sup>[a]</sup>
	Perte 2	Perte 3	Perte totale	Perte totale
NiMgAl Cp HDL	14,56	28,81	43,37	41,15
NiMgAl Us 200 HDL	11,31	28,08	39,39	41,15
NiMgAl Us 400 HDL	11,65	28,04	39,69	41,23
NiMgAl Us 600 HDL	13,20	27,94	41,14	40,97
NiMgAl Us 800 HDL	14,76	26,96	41,69	40,92

[a] calculée à partir du pourcentage massique expérimental de métal déterminé par analyse ICP-OES.

La valeur théorique de la perte de masse (41,6%) prend en compte les pertes de masse associées à l'effondrement de la structure HDL (deuxième et troisième pics ATD). Nous avons obtenu une perte expérimentale pour tous les échantillons proche de la valeur théorique. La faible différence entre les valeurs théoriques et expérimentales peut être due, comme décrit au troisième chapitre (paragraphe II.2.), à un degré d'hydratation de l'HDL légèrement différent de celui considéré dans les calculs théoriques ou bien à un écart entre la formule expérimentale et la formule nominale (utilisée dans le calcul de la perte de masse) de l'HDL en question [8]. Enfin, il est intéressant de mentionner qu'à 800 °C, la structure HDL est détruite dans tous nos échantillons. De plus, à partir de cette température, la perte de masse enregistrée est négligeable, d'où le choix de cette température pour la calcination des solides séchés synthétisés.

## II.2. Caractérisation des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z calcinés

### II.2.1. Composition massique définie par ICP-OES des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z calcinés

Les teneurs massiques expérimentales obtenues par ICP-OES sont récapitulées dans le tableau 24.

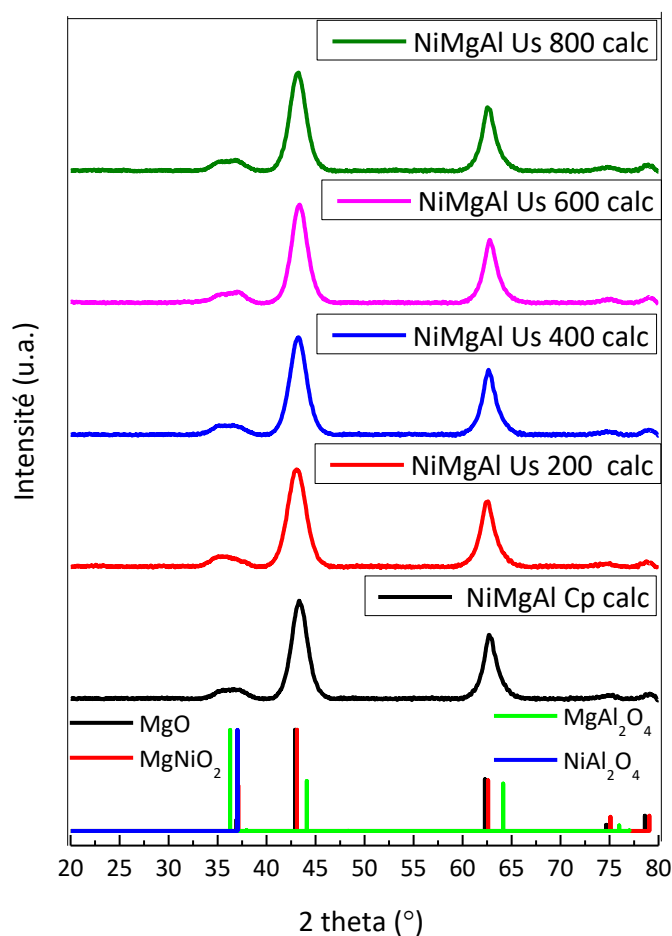
**Tableau 24 :** Teneurs expérimentales, obtenues par ICP-OES, en nickel, magnésium et aluminium des différents catalyseurs NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z calcinés.

Echantillon	Teneur massique expérimentale de	Teneur massique expérimentale de	Teneur massique expérimentale de
	Ni (%)	Mg (%)	Al (%)
NiMgAl Cp calc	9,01	28,75	12,91
NiMgAl Us 200 calc	9,28	29,58	13,56
NiMgAl Us 400 calc	8,75	28,59	12,81
NiMgAl Us 600 calc	9,28	30,30	13,62
NiMgAl Us 800 calc	9,53	28,62	13,68

Les valeurs expérimentales du pourcentage massique en Ni, Mg et Al (tableau 24) montrent une légère différence par rapport à celles déterminées théoriquement (10% en masse de nickel, 36% de Mg et 15% d'Al). Ces résultats confirment l'hypothèse de la différence entre la formule réelle de l'HDL préparé et la formule nominale théorique permettant ainsi d'expliquer la différence entre les pertes de masse expérimentale et théorique obtenues en analyse thermique. De plus, en dépit de la différence entre les teneurs théoriques et expérimentales, les teneurs expérimentales elles-mêmes sont relativement proches entre les différents matériaux.

### II.2.2. Diffraction de rayons X des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z calcinés

Les diffractogrammes de rayons X des NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z calcinés à 800 °C sous air sont présentés dans la figure 36. La structure HDL est complètement détruite, ne révélant que la présence d'oxydes simples et de phases spinelles. Ceci est cohérent avec les résultats de l'ATD/TG (figure 35) qui montrent également que la structure de HDL s'effondre après traitement thermique sous air à une température de 800 °C.

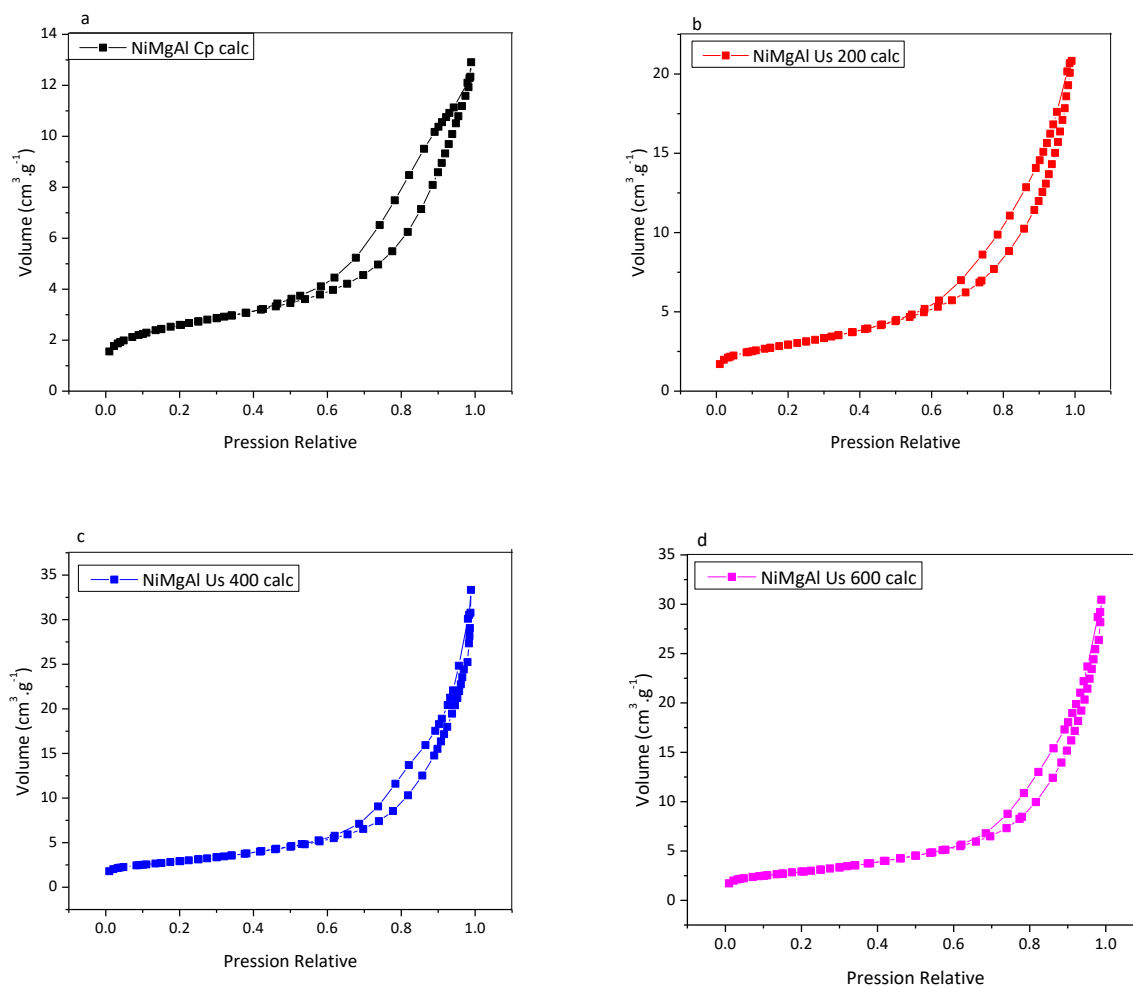


**Figure 36** : Diffractogrammes de rayons X des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z calcinés à 800 °C sous air

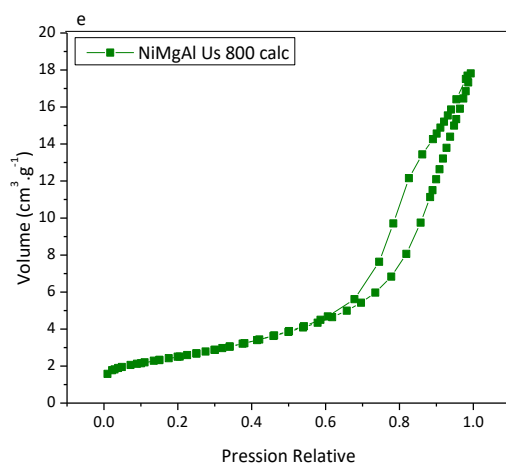
Les raies de diffraction à 37 °, 43 °, et 62 ° dans la figure 36 sont attribuées aux oxydes simples MgO (JCPDS N°43-1022), à l'oxyde mixte MgNiO<sub>2</sub> (JCPDS N°24-0712), ainsi qu'aux spinelles NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS N°65-3102) et MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS N°75-0713). En général, la calcination des HDL à haute température (800 °C) favorise la formation de spinelles de Ni<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup> et Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup> [9,10].

### II.2.3. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET et étude par porosimétrie des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z calcinés

La figure 37 montre les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote enregistrées à -196 °C pour les matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z calcinés.







**Figure 37** : Isothermes d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> à -196 °C pour les oxydes mixtes NiMgAl Cp calc (a), NiMgAl Us 200 calc (b), NiMgAl Us 400 calc (c), NiMgAl Us 600 calc (d), NiMgAl Us 800 (e).

Les isothermes observées pour tous les solides sont de type IVa, selon la classification IUPAC [11]. Ce type correspond à des matériaux mésoporeux. Les boucles d'hystérésis des différents solides sont de type H3 (pores en forme de fente), caractéristiques d'une taille de pores uniforme [12].

La surface spécifique calculée par la méthode BET ainsi que les diamètres et les volumes des pores, calculés par la méthode BJH, des différents solides calcinés sont regroupés dans le tableau 25.

**Tableau 25** : Propriétés texturales des matériaux NiMgAl Cp calc et NiMgAl Us Z calc.

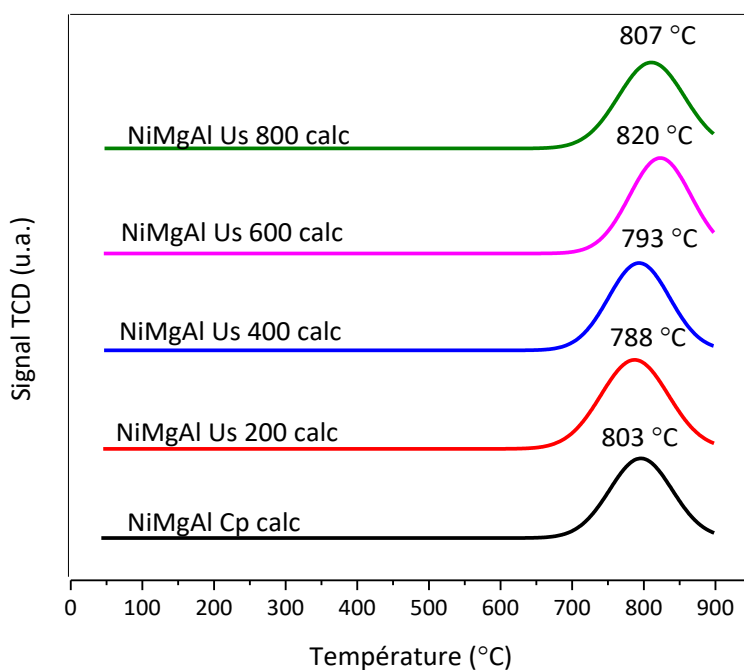
Echantillon	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> (nm)
NiMgAl Cp calc	202	0,44	9,82
NiMgAl Us 200 calc	232	0,74	11,15
NiMgAl Us 400 calc	233	1,20	15,09
NiMgAl Us 600 calc	233	1,09	14,47
NiMgAl Us 800 calc	200	0,64	10,33

En comparant NiMgAl Cp calc et NiMgAl Us Z calc, une augmentation de la surface spécifique, du diamètre des pores et du volume des pores est obtenue en utilisant les ultrasons dans la phase de maturation, quelle que soit la puissance utilisée, avec comme exception l'aire spécifique de NiMgAl Us 800 calc, qui est similaire à celle de NiMgAl Cp calc.

Dans la série NiMgAl Us Z calc, une diminution de la surface spécifique, du volume et du diamètre des pores a été observée pour des densités de puissances supérieures à  $600 \text{ W.L}^{-1}$ . Il semble qu'au-delà d'une puissance optimale, l'utilisation d'ultrasons augmente la probabilité de formation d'agglomérats, conduisant à une diminution de la surface spécifique, du volume des pores et du diamètre des pores. Le même effet a été obtenu par Shamskar et al. [13] qui ont synthétisé NiO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  par la méthode de co-précipitation assistée par ultrasons. Il est probable que les bulles, générées lors de l'irradiation ultrasons, s'effondrent localement et avec force après plusieurs cycles acoustiques dans la solution d'irradiation, produisant des températures et des pressions élevées.

### **II.2.4. Réduction en température programmée sous hydrogène des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z calcinés**

Les profils RTP- $\text{H}_2$  des différents solides NiMgAl Cp calc et NiMgAl Us Z calc sont présentés dans la figure 38.



**Figure 38 :** Profils de réduction en température programmée (RTP-H<sub>2</sub>) des échantillons NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z calcinés.

Tout d'abord, pour tous les échantillons, les espèces d'oxyde de nickel sont réduites à des températures élevées (788, 793, 803, 807 et 820 °C) en raison de la formation de spinelles [14], révélée par DRX. Les profils RTP-H<sub>2</sub> montrent que la température de réduction des échantillons NiMgAl Us 200 calc et NiMgAl Us 400 calc est plus basse que celle de l'échantillon NiMgAl Cp calc. De plus, elle est plus élevée pour les échantillons NiMgAl Us 600 calc et NiMgAl Us 800 calc que pour l'échantillon NiMgAl Cp calc. Les valeurs théoriques de la consommation d'H<sub>2</sub> sont généralement supérieures aux valeurs expérimentales (tableau 26), exception faite pour NiMgAl Us 200 calc. Ces résultats indiquent que toutes les espèces oxyde de nickel n'ont pas été converties en espèces nickel métallique. La valeur expérimentale la plus élevée de la quantité d'hydrogène consommée est obtenue pour l'échantillon NiMgAl Us 200 calc avec un degré de réduction de 100%, montrant que tout le nickel de cet échantillon a été réduit. Il est suggéré dans ce cas une dispersion plus uniforme de la phase active nickel la rendant plus accessible à l'agent réducteur. Un tel résultat est intéressant pour l'industrie, car une densité de puissance minimale de 200 W.L<sup>-1</sup> est suffisante pour obtenir une bonne distribution et une meilleure réductibilité du nickel

## Chapitre 4 : Optimisation des paramètres des ultrasons

par rapport aux puissances ultrasons plus élevées. En effet, une puissance plus faible consomme moins d'énergie que des puissances plus élevées, d'où une économie en énergie.

**Tableau 26** : Consommations d'hydrogène expérimentale et théorique et degré de réduction du nickel de NiMgAl Cp calc et NiMgAl Us Z calc.

Echantillon	Consommation d'H <sub>2</sub> expérimentale (10 <sup>3</sup> μmol.g <sup>-1</sup> )	Consommation	Degré de
		d'H <sub>2</sub> théorique <sup>[a]</sup> (10 <sup>3</sup> μmol.g <sup>-1</sup> )	réduction <sup>[b]</sup> (%)
NiMgAl Cp calc	1,33	1,62	82
NiMgAl Us 200 calc	1,68	1,68	100
NiMgAl Us 400 calc	1,43	1,58	91
NiMgAl Us 600 calc	1,56	1,68	93
NiMgAl Us 800 calc	1,51	1,73	87

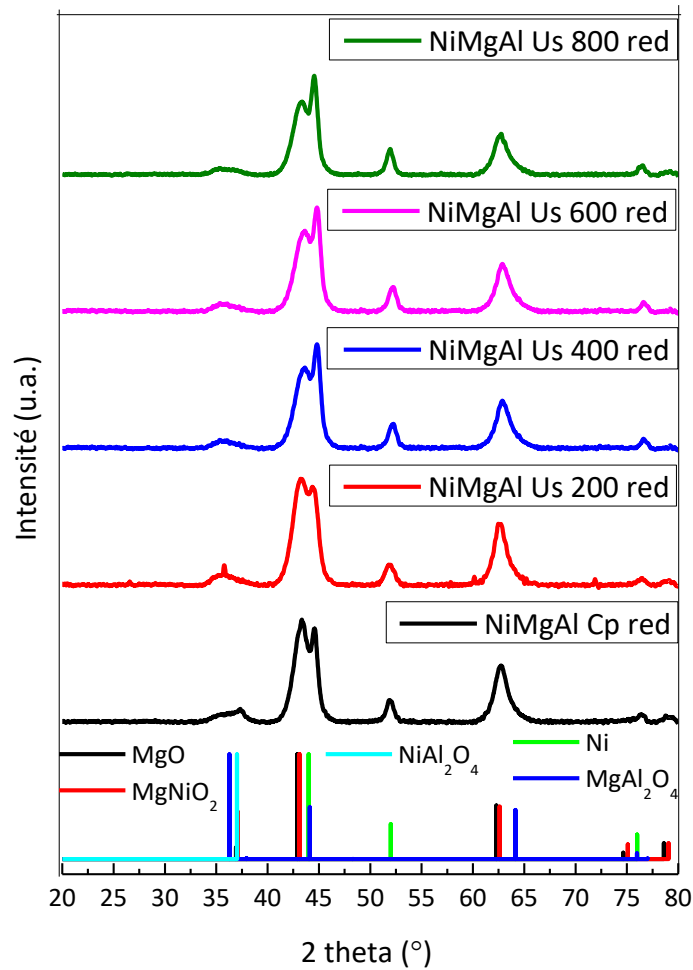
[a] Calculée d'après les résultats des teneurs en Ni d'ICP

$$[b] \frac{\text{Consommation d'H}_2 \text{ expérimentale}}{\text{Consommation d'H}_2 \text{ théorique}} \times 100$$

### II.3. Caractérisation des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z réduits

#### II.3.1. Diffraction de rayons X des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z réduits

Les diffractogrammes de rayons X des NiMgAl Cp red et NiMgAl Us Z red sont présentés dans la figure 39.



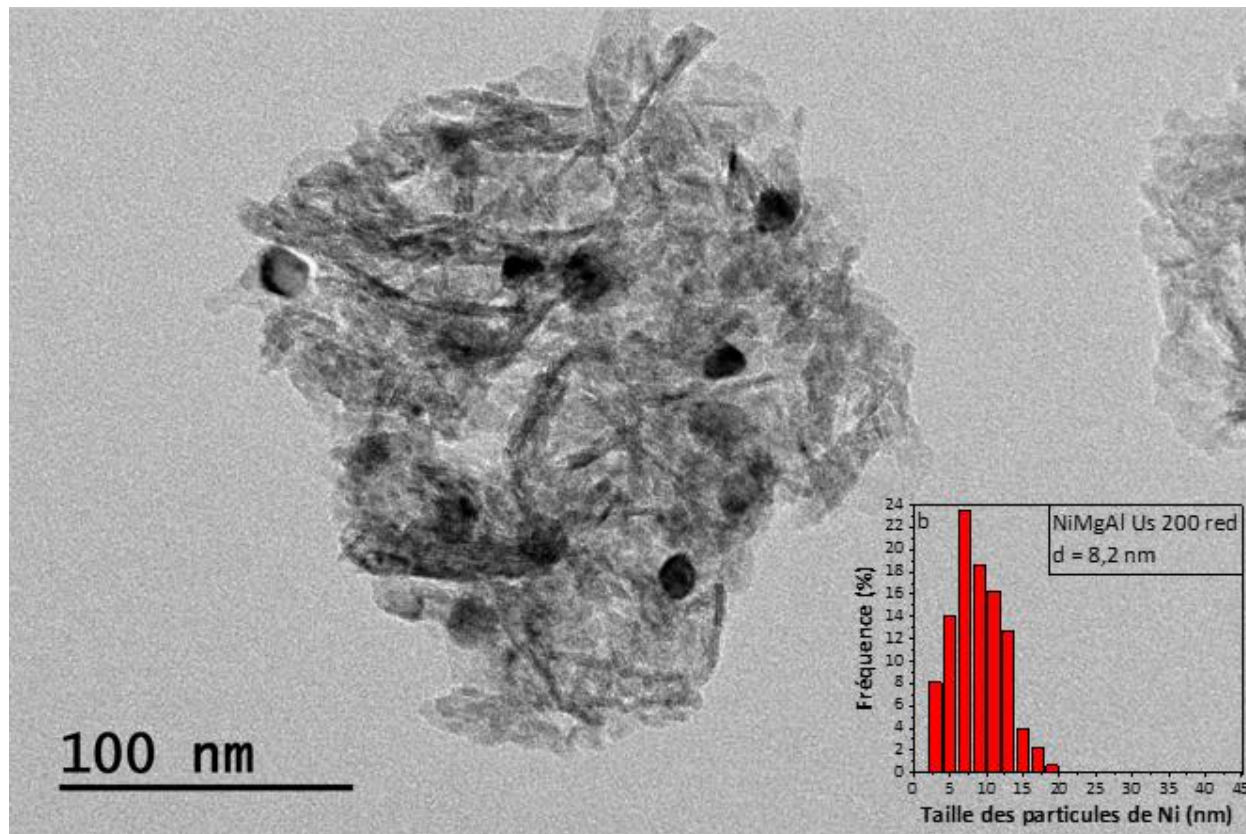
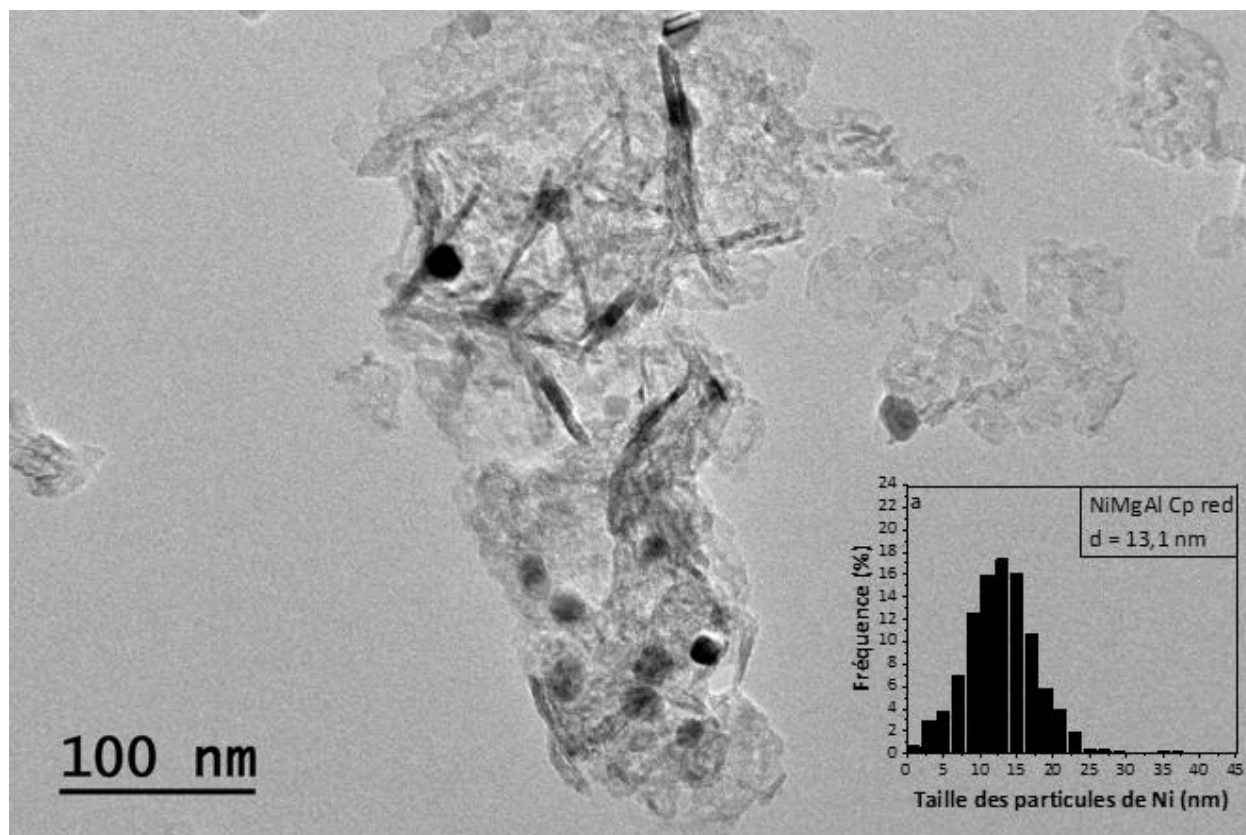
**Figure 39** : Diffractogrammes des matériaux NiMgAl Cp red et NiMgAl Us red.

Ces résultats montrent la présence de MgO (JCPDS N°43-1022), de MgNiO<sub>2</sub> (JCPDS N°24-0712) ainsi que des spinelles MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS N°75-0713) et NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS N°65-3102). Toutefois, les raies de Ni métallique apparaissent à  $2\theta = 44^\circ$ ,  $52^\circ$  et  $76^\circ$ . Le tableau 27 liste la taille des cristallites de Ni. La discussion de ces résultats sera faite dans la partie suivante lors de l'étude de la taille des particules de nickel par microscopie électronique à transmission.

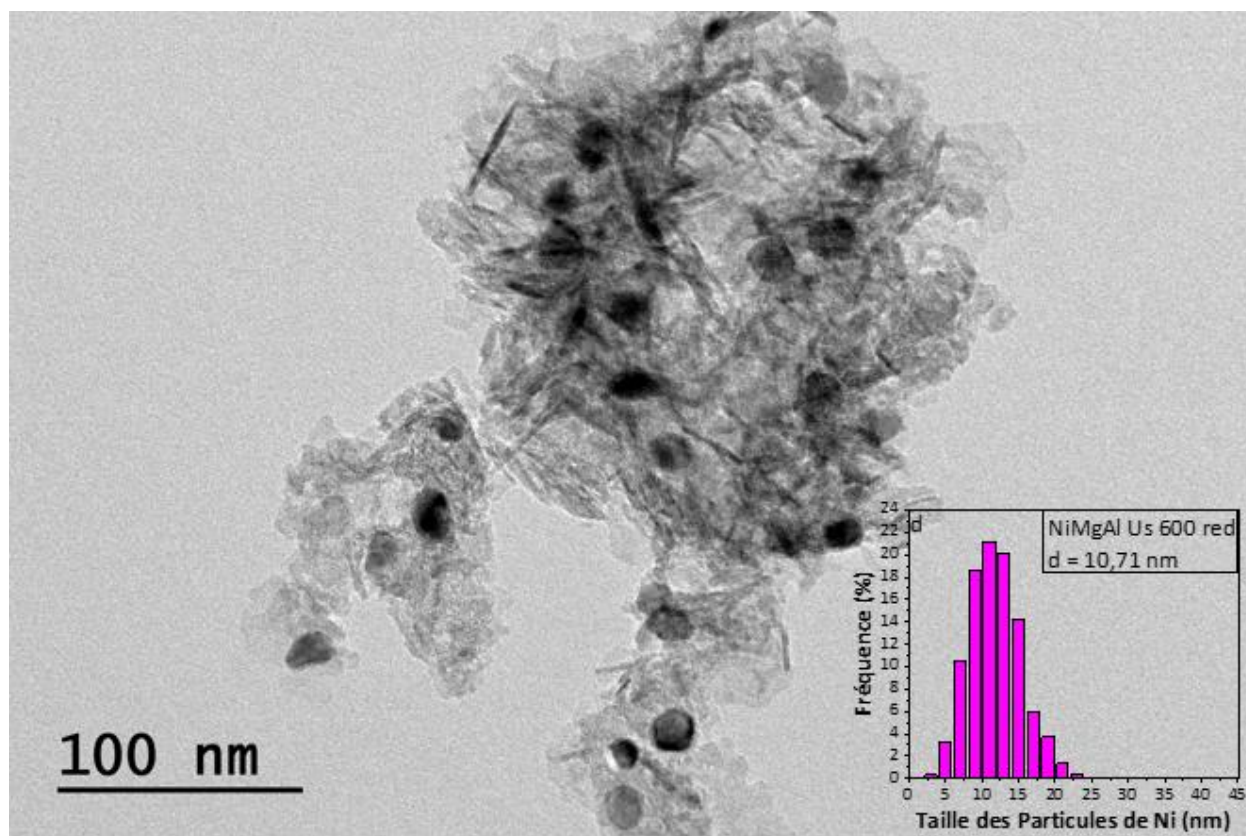
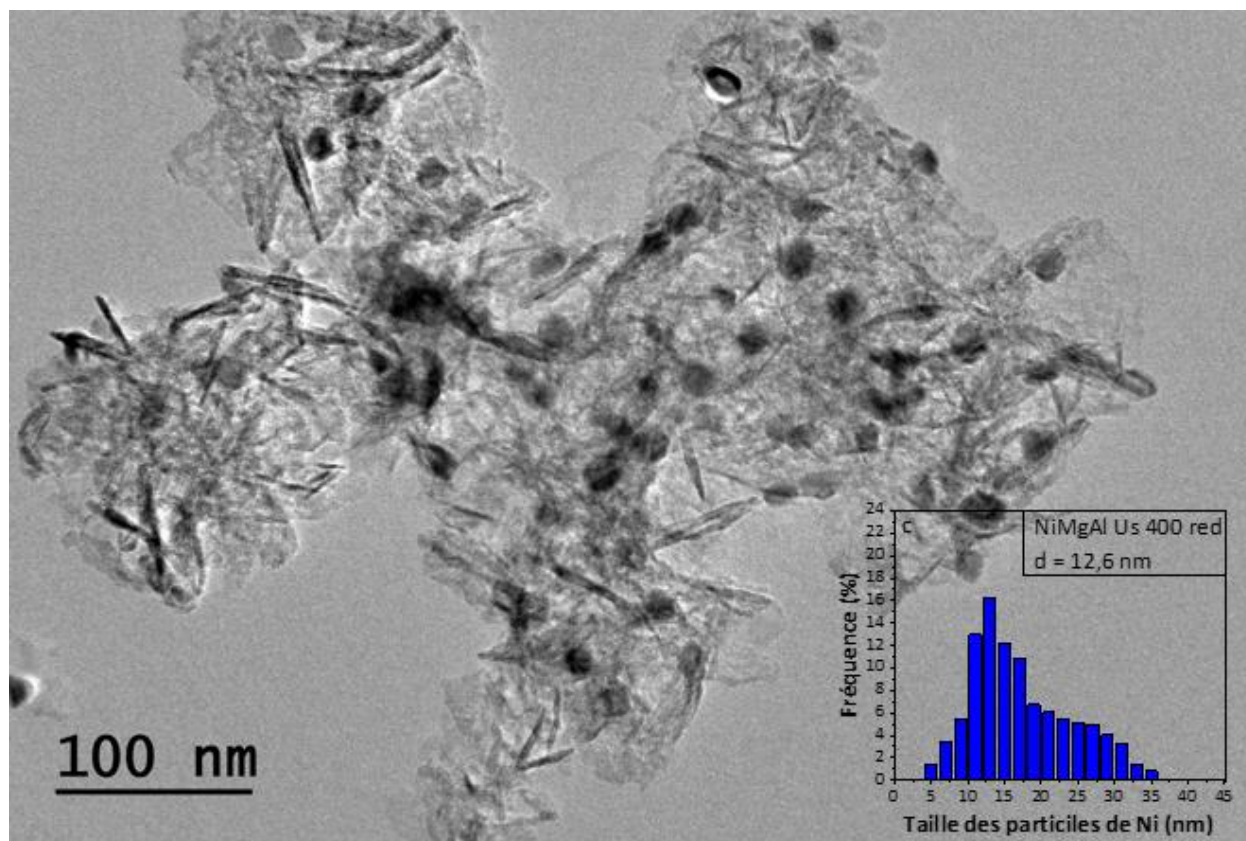
### II.3.2. Microscopie électronique à transmission des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z réduits

La figure 40 présente des distributions représentatives de la taille des particules mesurées par MET pour les échantillons réduits. Pour l'échantillon préparé sans ultrasons, le diamètre moyen de la particule de nickel est de 13,1 nm (figure 40 (a)). Dans le cas du catalyseur NiMgAl Us 200 red (figure 40 (b)), nous notons une distribution homogène des particules de nickel avec une moyenne d'environ 8,2 nm, alors qu'elle est d'environ 12,6 nm pour le NiMgAl Us 400 red (figure 40 (c)), de 10,71 nm pour le NiMgAl Us 600 red (figure 40 (d)) et d'environ 11,9 nm pour le NiMgAl Us 800 red (figure 40 (e)). Ces résultats reflètent la même tendance que celle observée pour la taille des cristallites obtenue à partir de l'étude DRX (tableau 27). Cette étude démontre que toutes les puissances appliquées permettent une réduction de la taille des particules par rapport à un échantillon de co-précipitation traditionnelle. Néanmoins, l'échantillon préparé avec une puissance de 200 W.L<sup>-1</sup> présente la plus petite taille de particules. Il semble donc qu'au-delà d'une puissance optimale, l'utilisation d'ultrasons augmente la probabilité de formation d'agglomérats, entraînant une augmentation de la taille des particules comme l'ont déjà reporté Shamskar et al. [13] ainsi que Kunz et al. [15].

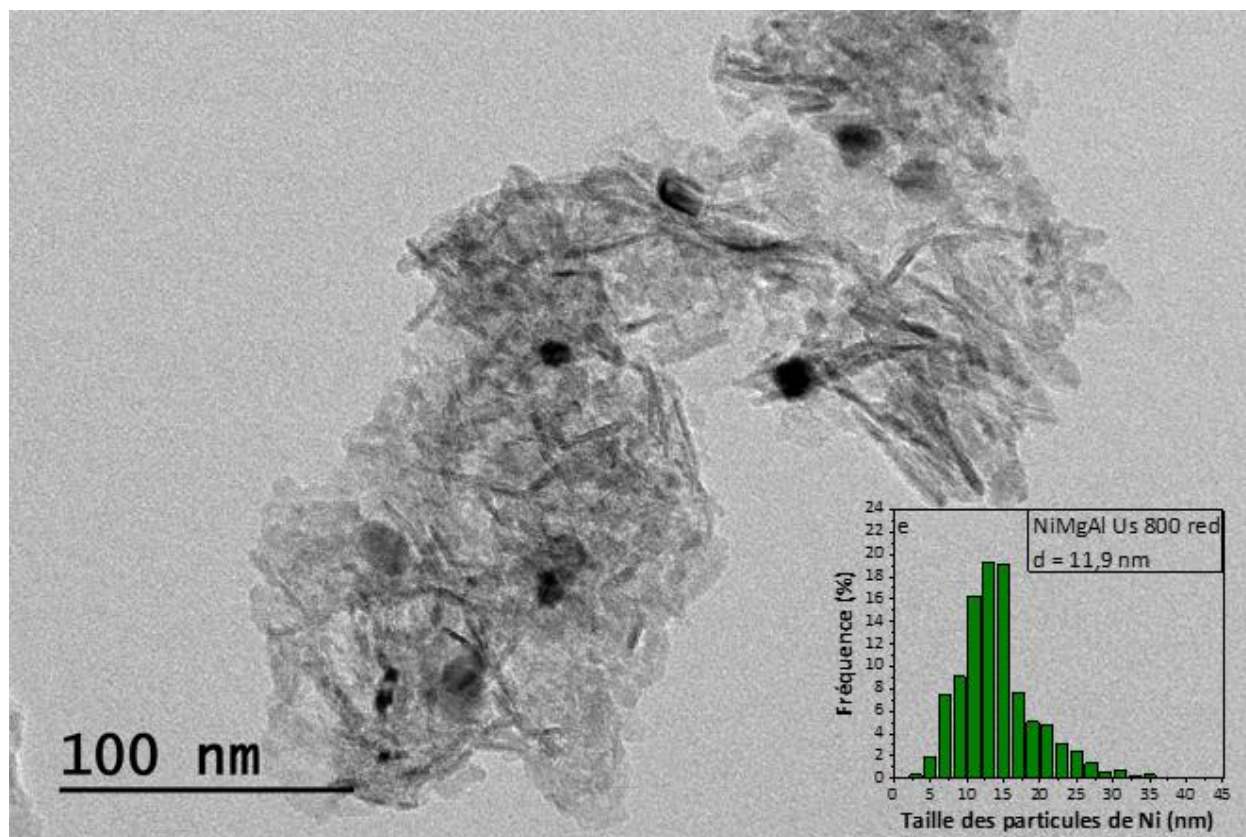
## Chapitre 4 : Optimisation des paramètres des ultrasons



## Chapitre 4 : Optimisation des paramètres des ultrasons







**Figure 40** : Distribution de la taille des particules mesurée par MET pour NiMgAl Cp red et NiMgAl Us Z red.

**Tableau 27** : Taille des particules et des cristallites de nickel et leur accessibilité métallique (dispersion) dans les échantillons NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z réduits

Echantillon	Taille des cristallites de Ni <sup>[a]</sup> (nm)	Taille des particules de Ni <sup>[b]</sup> (nm)	Accessibilité métallique de Ni <sup>[c]</sup> (%)
NiMgAl Cp red	11,1	13,1	10,08
NiMgAl Us 200 red	10,0	8,2	16,11
NiMgAl Us 400 red	11,4	12,6	10,49
NiMgAl Us 600 red	11,8	10,7	12,35
NiMgAl Us 800 red	13,4	11,9	11,10

[a] Taille des cristallites de Ni déterminée par l'équation de Debye-Scherrer basée sur la raie (200).

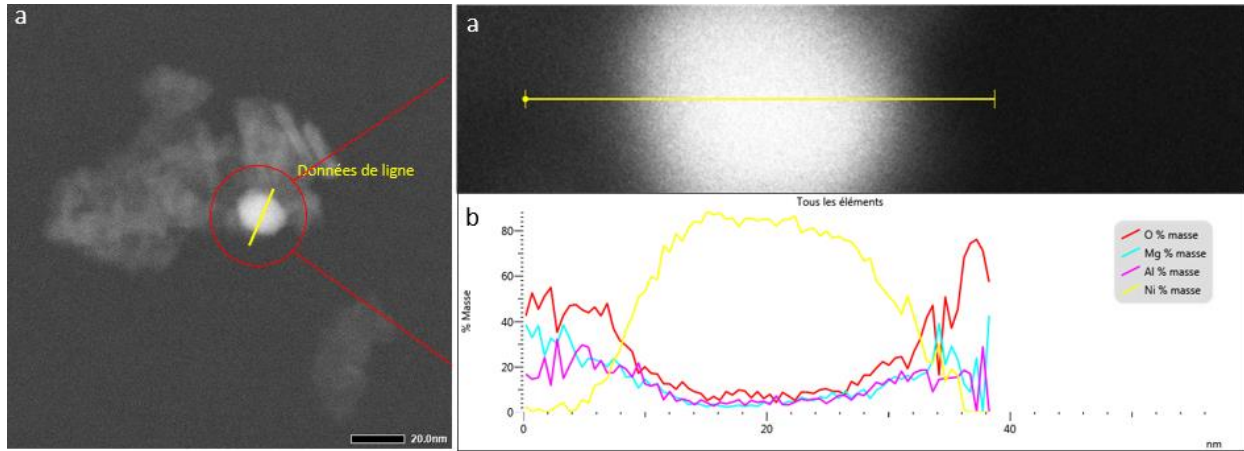
[b] Taille des particules de Ni déterminée par analyse MET.

## Chapitre 4 : Optimisation des paramètres des ultrasons

[c] L'accessibilité des particules de nickel est déterminée par un calcul basé sur la taille des particules de nickel. Les détails du calcul peuvent être trouvés dans la référence [16] ainsi que dans l'annexe 2.

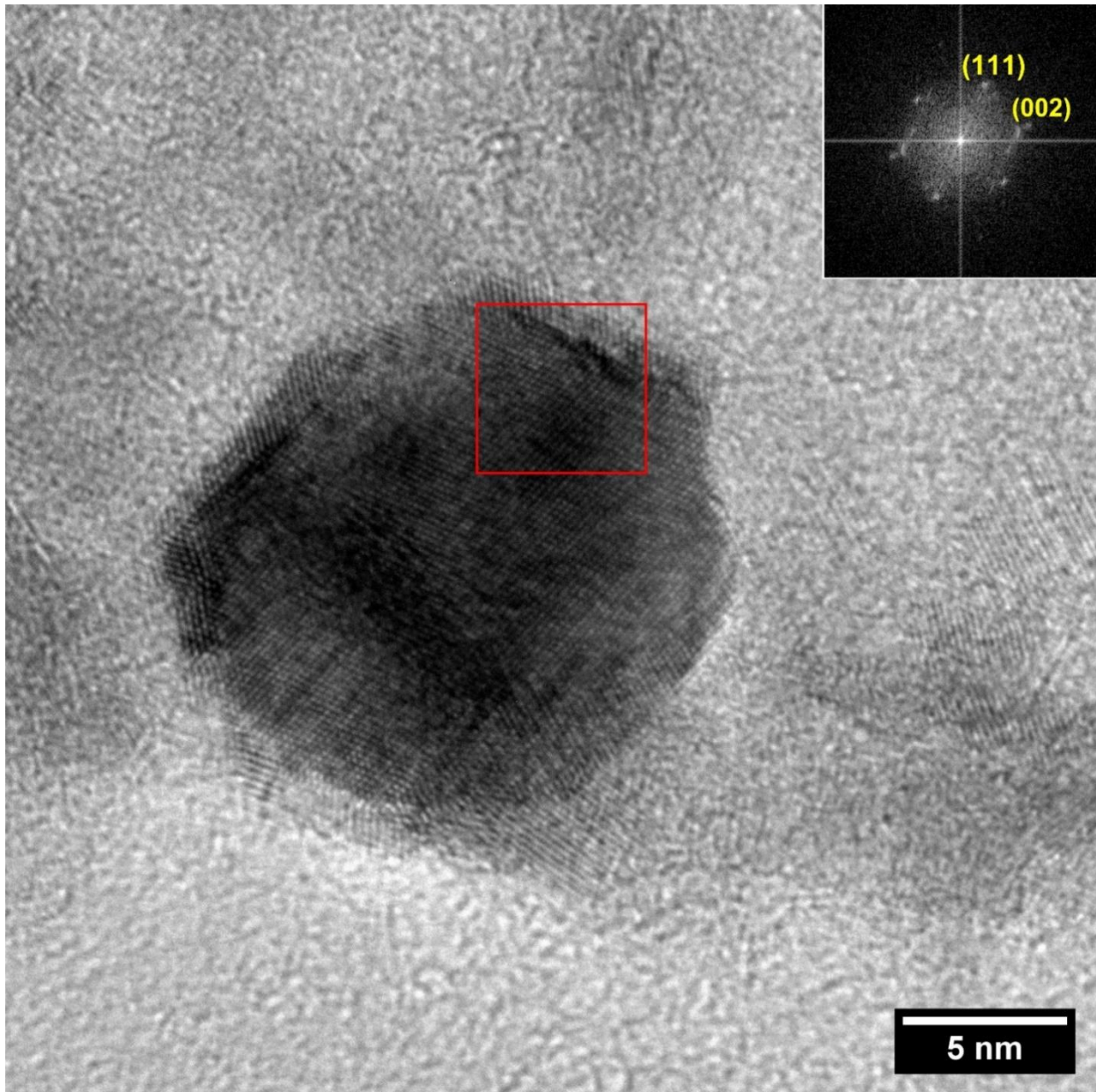
La dispersion du Ni est passée de 10,08 % à 16,11 % lorsque 200 W.L<sup>-1</sup> ont été utilisés pendant l'irradiation aux ultrasons, comme le montre le tableau 27. En outre, les résultats du tableau 27 confirment que l'échantillon ayant la plus petite taille de particules de nickel présente la plus grande dispersion comme déjà montré par Razzaq et al. [17]. En général, une augmentation de la dispersion et une diminution de la taille des particules sont prometteurs en catalyse, car plus de sites actifs sont alors accessibles aux réactifs [18]. L'irradiation ultrasonique pendant la phase de maturation de la synthèse mène donc à une meilleure dispersion du nickel ainsi qu'une meilleure accessibilité aux réactifs. En effet, l'application d'ultrasons lors de la maturation de l'HDL provoque une cavitation acoustique dans le milieu. Cela génère de nombreuses microbulles qui s'effondrent violemment, entraînant la libération de quantités importantes d'énergie [19]. Dans cet environnement particulier, l'énergie ultrasonique entraîne un cisaillement intense, un mélange et une distribution des métaux présents dans la solution. Elle déclenche également la fragmentation des particules par le biais de collisions interparticulaires qui brisent efficacement les agrégats [20]. Ces effets sont essentiels pour améliorer la dispersion du Ni, notamment en raison du rétrécissement du Ni-Mg-(OH)(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) et du Ni-Al-(OH)(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) -révélé par DRX- causé par l'irradiation ultrasonique [18].

Les résultats des profils EDX en ligne (figure 41) des éléments (Mg, Ni, O et Al) de l'échantillon NiMgAl Us 200 red suggèrent que les taches blanches présentes sont du nickel métallique. De plus, ces résultats ne mettent pas en évidence un enrichissement en oxygène à la surface des particules. L'oxygène présent provient du support.



**Figure 41** : (a) Image STEM-HAADF de NiMgAl Us 200 red et (b) ligne de profil EDX correspondant.

La structure cristalline des particules de Ni a été examinée au moyen d'un MET à haute résolution (HRMET). La figure 42 montre une image d'une particule individuelle. La transformée de Fourier rapide (FFT) sur cette région révèle la structure de phase cubique caractéristique du nickel métallique [21].



**Figure 42 :** Image HRTEM d'une particule de nickel de l'échantillon NiMgAl Us 200 red. L'encadré montre la FFT de la zone quadrillée en rouge.

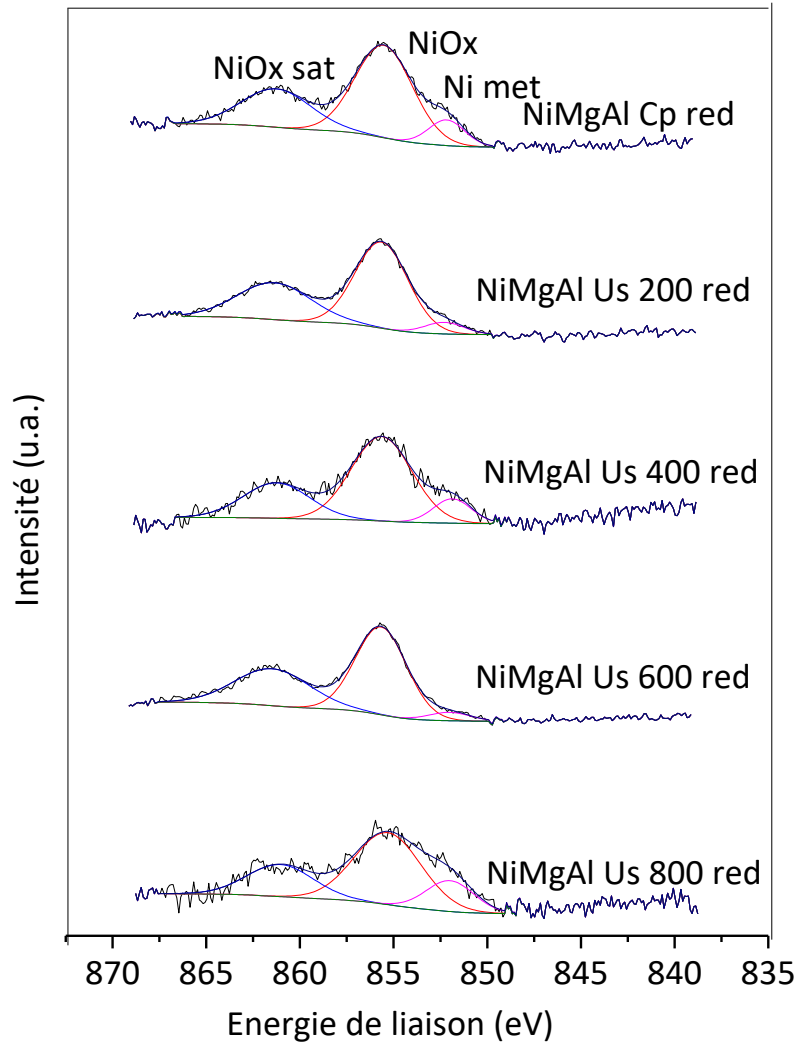
### **II.3.3. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z réduits**

Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre photoélectronique SSX 100/206 de Surface Science Instruments (USA) équipé d'une source de rayons X Al micro focalisée monochromatisée (alimentée à 20 mA et 10 kV). Les échantillons pressés en poudre dans de petites auges en acier

## Chapitre 4 : Optimisation des paramètres des ultrasons

inoxydable de 4 mm de diamètre ont été placés sur un carrousel conducteur en aluminium. La pression dans la chambre d'analyse était d'environ  $10^{-6}$  Pa. L'angle entre la normale à la surface et l'axe de la lentille de l'analyseur était de  $55^\circ$ . La surface analysée était d'environ  $1,4 \text{ mm}^2$  et l'énergie de passage était fixée à 150 eV. Dans ces conditions, la largeur à mi-hauteur (full width at half maximum FWHM) du pic Au 4f<sub>7/2</sub> pour un échantillon d'or standard propre était d'environ 1,6 eV. Un canon à injection réglé à 8 eV et une grille de Ni placée à 3 mm au-dessus de la surface de l'échantillon ont été utilisés pour la stabilisation de la charge. La séquence suivante de spectres a été enregistrée : spectre d'étude, C 1s, O 1s, Ni 2p, Mg 2s, Mg 2p et C 1s à nouveau pour vérifier la stabilité de la compensation de charge dans le temps. La composante C-(C,H) du pic C1s du carbone a été fixée à 284,8 eV pour définir l'échelle d'énergie de liaison. Le traitement des données a été effectué avec le programme CasaXPS (Casa Software Ltd, UK). Certains spectres ont été décomposés avec la routine d'ajustement des moindres carrés fournie par le logiciel avec une fonction produit gaussienne/lorentzienne (85/15) et après soustraction d'une ligne de base non linéaire. Les fractions molaires ont été calculées en utilisant les surfaces des pics normalisées sur la base des paramètres d'acquisition et des facteurs de sensibilité fournis par le fabricant.

Les spectres de photoélectrons induits par rayons X des échantillons NiMgAl Cp red et NiMgAl Us Z red sont montrés dans la figure 43.



**Figure 43** : Spectres de photoélectrons induits par rayons X du Ni 2p<sub>3/2</sub> des échantillons NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z réduits.

Les spectres SPX ont confirmé la présence de nickel à la surface de tous les échantillons. Le spectre Ni 2p<sub>3/2</sub> à haute résolution de la figure 43 montre trois pics principaux. La composante de basse énergie à 852,3 eV est attribuée à Ni<sup>0</sup> dans les espèces métalliques de Ni, tandis que la composante à 855,6 eV est attribuée à Ni<sup>2+</sup> dans la phase d'oxyde de nickel et celle à 861,4 eV est un pic satellite de Ni<sup>2+</sup> [22]. Les résultats des mesures SPX sont résumés dans le tableau 28.

**Tableau 28** : Résultats de l'analyse SPX pour les matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z réduits.

Echantillon	Ni 2 p3/2 (eV)	Ni 2 p3/2 satellite (eV)	$\Delta E_{sat}^{[a]}$ (eV)	Pourcentage massique de nickel à la surface <sup>[b]</sup> (%)
NiMgAl Cp red	855,74	861,3	5,6	2,27
NiMgAl Us 200 red	855,64	861,4	5,8	2,91
NiMgAl Us 400 red	855,66	861,5	5,8	1,27
NiMgAl Us 600 red	856,15	861,1	4,8	3,38
NiMgAl Us 800 red	856,01	861,2	5,2	1,12

[a] Séparation de la ligne primaire Ni 2p3/2 et du satellite.

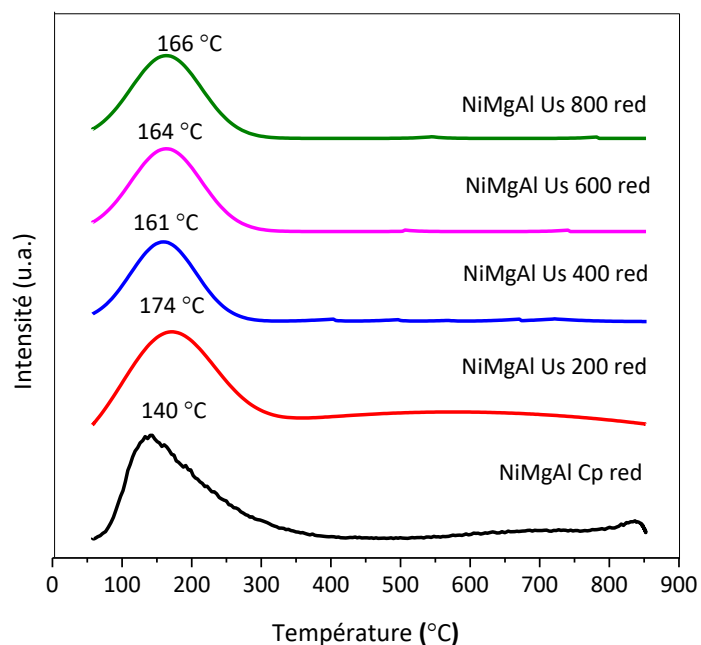
[b] Calculé par SPX.

Le Ni 2p3/2 pour tous les catalyseurs est accompagné d'un pic satellite à 861-863 eV, ce qui est cohérent avec la présence de Ni<sup>2+</sup> [23]. En fait, l'état paramagnétique de l'espèce Ni<sup>2+</sup> et la réorganisation des électrons provoquent l'apparition de ces pics satellites. Les valeurs  $\Delta E_{sat}$  du tableau 28 montrent que ces pics sont généralement de 4,8 à 6 eV plus élevés que le pic primaire Ni 2p3/2 [24]. L'analyse SPX étant sensible à la surface, les variations des énergies de liaison suggèrent que l'état électronique des espèces de Ni à la surface a été modifié [18] dans ce cas suite à l'utilisation d'ultrasons pendant la préparation des catalyseurs et à la modification de leur puissance. Comme nous pouvons le voir, pour les échantillons préparés avec une puissance de 200 W.L<sup>-1</sup> et 400 W.L<sup>-1</sup>, l'énergie de liaison de Ni<sup>2+</sup> est légèrement inférieure à celle obtenue pour les échantillons préparés sans ultrasons et avec ultrasons de 600 et 800 W.L<sup>-1</sup>. En effet, d'autres chercheurs ont noté un changement vers des énergies de liaison plus faibles provoquées par les ultrasons par rapport aux échantillons préparés sans ultrasons [25]. Cette modification de la densité électronique peut avoir un impact sur la liaison des intermédiaires chimiques aux sites actifs. En outre, les études RTP présentées précédemment, qui ont noté le déplacement du pic de réduction vers une température plus basse lors de l'utilisation des puissances 200 et 400 W.L<sup>-1</sup>, soutiennent davantage cette idée d'une légère modification de l'environnement électronique du nickel.

Le pourcentage massique de nickel à la surface est présenté dans le tableau 28. Il est significativement inférieur au pourcentage de nickel déterminé par analyse ICP. Ces résultats montrent que tout le nickel présent dans le catalyseur n'est pas à la surface. Une partie du nickel se trouve dans le bulk. Ces résultats sont en accord avec ceux de Yu et al. [26].

### II.3.4. Désorption en température programmée du CO<sub>2</sub> (DTP-CO<sub>2</sub>) des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z réduits

Les profils de DTP- CO<sub>2</sub> sont illustrés dans la Figure 44.



**Figure 44** : Profils DTP-CO<sub>2</sub> de NiMgAl Cp red et NiMgAl Us Z red.

Un seul pic a été observé dans la gamme de température 100-300 °C et attribué à des sites basiques faibles [27]. À basse température, la désorption du CO<sub>2</sub> est liée au CO<sub>2</sub> libéré par les carbonates bidentés formés sur les sites basiques faibles [28]. Ces sites faibles sont caractéristiques des molécules de CO<sub>2</sub> qui interagissent avec les groupes hydroxyles de la surface et les paires Mg<sup>2+</sup> - O<sup>2-</sup> et Al<sup>3+</sup> - O<sup>2-</sup> [29]. Dans notre cas, le caractère basique provient essentiellement des oxydes de magnésium MgO, dont la présence a été mise en évidence par DRX [30]. Le tableau 29 montre la quantité des sites basiques de tous les échantillons.



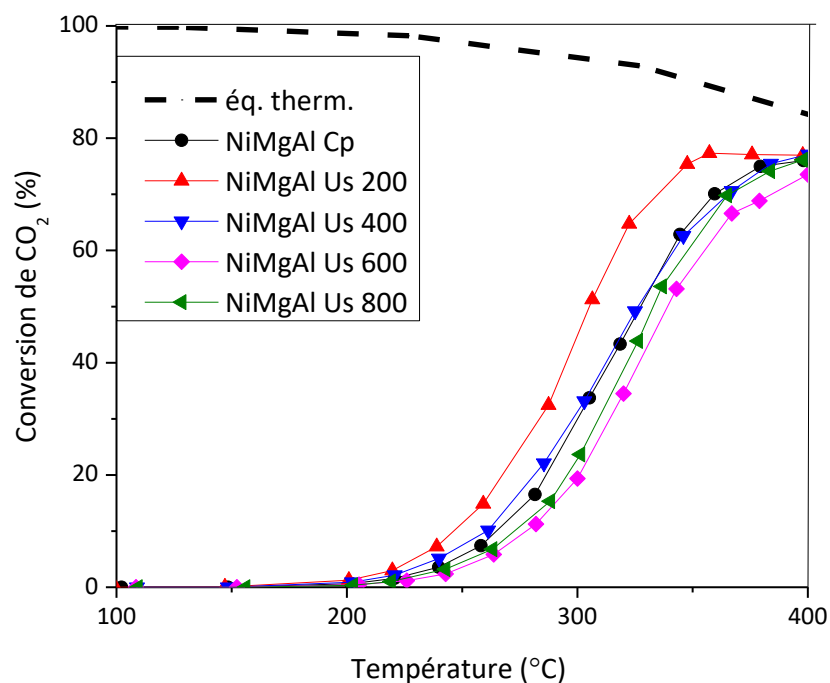
**Tableau 29** : Quantité de CO<sub>2</sub> désorbée en DTP-CO<sub>2</sub> pour les solides NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z réduits.

Echantillon	Quantité totale de sites basiques (μmol.g <sup>-1</sup> )
NiMgAl Cp red	85
NiMgAl Us 200 red	94
NiMgAl Us 400 red	82
NiMgAl US 600 red	77
NiMgAl Us 800 red	79

Les échantillons contiennent une quantité totale de sites basiques comprise entre 77 et 94 μmol.g<sup>-1</sup>. Ces échantillons ne contiennent pas de sites basiques forts attribuables au CO<sub>2</sub> fortement adsorbé sur la surface [31,32]. Il est important de mentionner que NiMgAl Us 200 red présente la quantité la plus élevée de sites basiques. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'utilisation d'une puissance volumique de 200 W.L<sup>-1</sup> entraîne un plus grand nombre d'irrégularités à la surface, ce qui se traduit par un plus grand nombre de sites HO<sup>-</sup> exposés [33]. Ces résultats confirment que les puissances d'irradiation aux ultrasons supérieures à 200 W.L<sup>-1</sup> n'augmentent pas la basicité des matériaux.

#### II.4. Test catalytique des matériaux NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z

La figure 45 montre l'évolution de la conversion du dioxyde de carbone en fonction de la température lors de la réaction de méthanation sur les catalyseurs NiMgAl Cp et NiMgAl Us. Le tableau 30 montre la sélectivité, à 400 °C, en CH<sub>4</sub> et CO de ces différents catalyseurs.



**Figure 45 :** Conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température lors de la réaction de méthanation en présence des différents catalyseurs NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z (P = 1 atm, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h<sup>-1</sup>)

**Tableau 30 :** Sélectivités en CH<sub>4</sub> et CO à 400 °C pour les différents catalyseurs NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z.

Catalyseur	NiMgAl Cp	NiMgAl Us 200	NiMgAl Us 400	NiMgAl Us 600	NiMgAl Us 800
Sélectivité en CH <sub>4</sub> (%)	99,9	99,9	99,8	99,9	99,9
Sélectivité en CO (%)	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1

## Chapitre 4 : Optimisation des paramètres des ultrasons

À des températures inférieures à 200 °C, la conversion du CO<sub>2</sub> de tous les catalyseurs est négligeable (figure 45). La conversion du CO<sub>2</sub> augmente avec la température. Les sélectivités en CH<sub>4</sub> et en CO, à 400 °C, sont présentées dans le tableau 30. Ces résultats confirment que pour tous les catalyseurs, une sélectivité presque complète envers le méthane a été enregistrée et valident le fait que le changement de la puissance des ultrasons n'affecte pas la sélectivité.

Comme nous pouvons le voir, dans la série étudiée, le NiMgAl Us 200 red montre la conversion de CO<sub>2</sub> la plus élevée à basse température. Par ailleurs, la comparaison de la conversion de CO<sub>2</sub> à 350 °C de tous les catalyseurs (figure 45) révèle que l'échantillon préparé avec une puissance de 200 W.L<sup>-1</sup> a la conversion de CO<sub>2</sub> la plus élevée, suivi par l'échantillon préparé sans irradiation aux ultrasons et les échantillons préparés avec 400 W.L<sup>-1</sup>, 600 W.L<sup>-1</sup>, et 800 W.L<sup>-1</sup>. Ces résultats démontrent qu'une densité de puissance de 200 W.L<sup>-1</sup> est suffisante pour obtenir une conversion de CO<sub>2</sub> élevée à une température plus basse. Les études de RTP-H<sub>2</sub> montrent que dans NiMgAl Us 200, les particules de nickel se réduisent aux températures les plus basses par comparaison aux autres échantillons préparés par Us et Cp. En outre, tout le nickel est réduit (pourcentage de réduction de 100% selon le tableau 26). De plus, la plus petite taille des particules (8,2 nm) obtenue par MET ainsi que la plus grande dispersion des particules de nickel seraient également à l'origine de la bonne activité de ce catalyseur. En effet, une petite taille de particule entraîne une meilleure dispersion que des particules plus grosses, entraînant ainsi une augmentation de l'activité catalytique ; le nickel finement dispersé et de petite taille constitue un site actif, tandis que les espèces de nickel de grande taille peuvent couvrir une partie des sites actifs, ce qui entraîne une faible activité catalytique [17,34]. De plus, NiMgAl Us 200 présente une valeur élevée de sites basiques (94 μmol.g<sup>-1</sup>) susceptibles d'adsorber le CO<sub>2</sub>.

Les valeurs de TOF (turnover frequency) pour le CO<sub>2</sub> (présentées dans le tableau 31) ont été définies comme le nombre de molécules de CO<sub>2</sub> converties par site actif de Ni par seconde [35]. Ces valeurs ont été calculées selon l'équation 18 suivante :

$$\text{TOF (s}^{-1}\text{)} = \frac{CO_{2in} \times XCO_2 \times M}{m \times P \times D} \quad (18)$$

Où CO<sub>2in</sub> représente le débit molaire de CO<sub>2</sub> à l'entrée (mol.s<sup>-1</sup>), XCO<sub>2</sub> la conversion du CO<sub>2</sub> à 260 °C, m la masse du catalyseur (g), P le pourcentage massique de nickel dans le catalyseur

déterminé par ICP (%), M la masse molaire de Ni ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et D la dispersion du nickel calculée à partir de la taille des particules (%).

**Tableau 31** : Pourcentage massique et dispersion du nickel sur les catalyseurs NiMgAl Cp et NiMgAl Us Z et valeurs de TOF obtenues à 260 °C lors de la méthanation du CO<sub>2</sub>.

Echantillon	Pourcentage massique de Ni (%) <sup>[a]</sup>	Accessibilité métallique de Ni (%) <sup>[b]</sup>	TOF ( $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) <sup>[c]</sup>
NiMgAl Cp	9,01	10,08	2,37
NiMgAl Us 200	9,28	16,11	2,90
NiMgAl Us 400	8,75	10,49	2,29
NiMgAl Us 600	9,28	12,35	1,47
NiMgAl Us 800	9,53	11,10	1,86

[a] Déterminé par analyse ICP-OES. [b] Calculé par MET. [c] TOF de la conversion du CO<sub>2</sub> à 260 °C.

La comparaison des valeurs de TOF des catalyseurs pour la conversion du CO<sub>2</sub> avec une valeur de conversion du CO<sub>2</sub> inférieure à 15% permet de négliger l'effet potentiel du transfert de masse et de chaleur [36,37]. NiMgAl Us 200 présente la valeur TOF la plus élevée et par suite une activité plus élevée dans la méthanation du CO<sub>2</sub>.

Donc, nous pouvons conclure qu'une densité de puissance minimale de 200  $\text{W}\cdot\text{L}^{-1}$  est suffisante pour améliorer l'activité catalytique à des températures plus faibles. De ce fait, nous avons retenu cette densité de puissance pour étudier l'effet de la durée d'irradiation ultrasons.

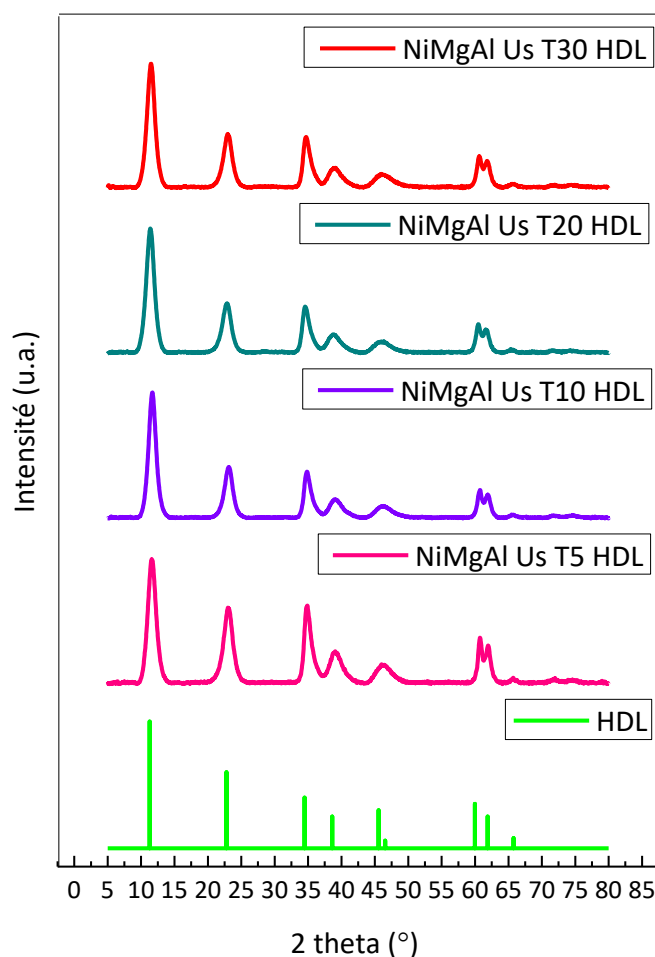
### III. Effet du temps d'irradiation ultrasons

Afin d'étudier l'effet du temps d'irradiation ultrasons, les échantillons ont été soumis à une densité de puissance de 200  $\text{W}\cdot\text{L}^{-1}$  pendant quatre temps différents de 5, 10, 20 et 30 min. Les échantillons préparés sont désignés par NiMgAl Us Ty avec y le temps d'irradiation utilisé. A noter que l'échantillon NiMgAl Us 200 est le même que NiMgAl Us T30.

### III.1. Caractérisation des matériaux NiMgAl Us Ty non calcinés

#### III.1.1. Diffraction de rayons X des matériaux NiMgAl Us Ty non calcinés

Les diffractogrammes de rayons X (figure 46) des NiMgAl Us Ty montrent que tous les solides non calcinés présentent la phase HDL désirée (JCPDS 022-0700) quel que soit le temps d'irradiation.



**Figure 46** : Diffractogrammes de rayons X des échantillons NiMgAl Us Ty non calcinés.

Les paramètres de maille « a » et « c » sont reportés dans le tableau 32.

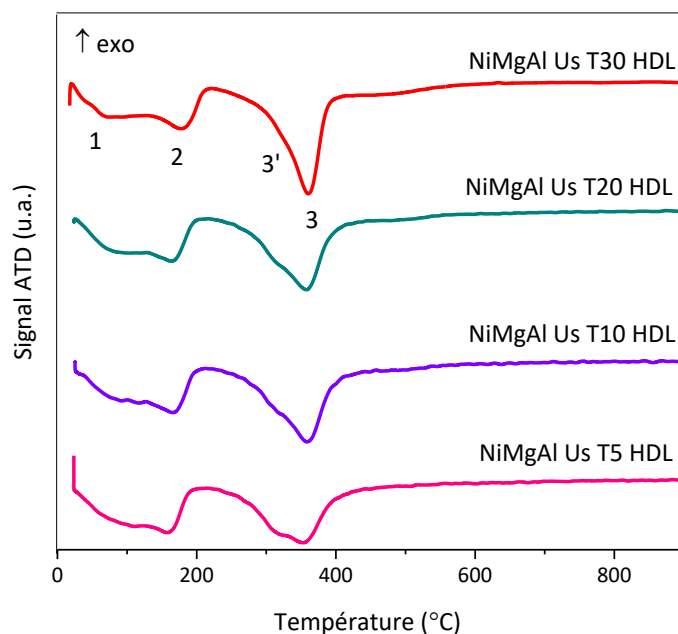
**Tableau 32** : Paramètres de maille « a » et « c » des échantillons NiMgAl Us Ty non calcinés.

Echantillon	a (Å)	c (Å)
NiMgAl Us T30 HDL	3,06	23,07
NiMgAl Us T20 HDL	3,06	23,05
NiMgAl Us T10 HDL	3,06	23,01
NiMgAl Us T5 HDL	3,06	22,97

Les valeurs présentées dans le tableau 32 montrent que le paramètre « a » n'est pas affecté par la durée de l'irradiation ultrasons alors que le paramètre « c » présente une tendance à augmenter avec l'augmentation de la durée d'irradiation ultrasons décelant une tendance à la diminution de la compacité de l'HDL. Álvarez et al. [4] ont synthétisé des HDL à base de  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Al^{3+}$  en changeant la durée d'irradiations ultrasons (0,5 ; 2 et 10 h) sans observer une modification du paramètre « a ».

### III.1.2. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD/TG) des matériaux NiMgAl Us Ty non calcinés

Les profils d'analyse thermique différentielle de tous les échantillons sont présentés dans la figure 47. Trois pics endothermiques sont observés pour tous les solides dont l'attribution a été détaillée au chapitre 2 (paragraphe II.2.), confirmant l'obtention de la structure HDL.



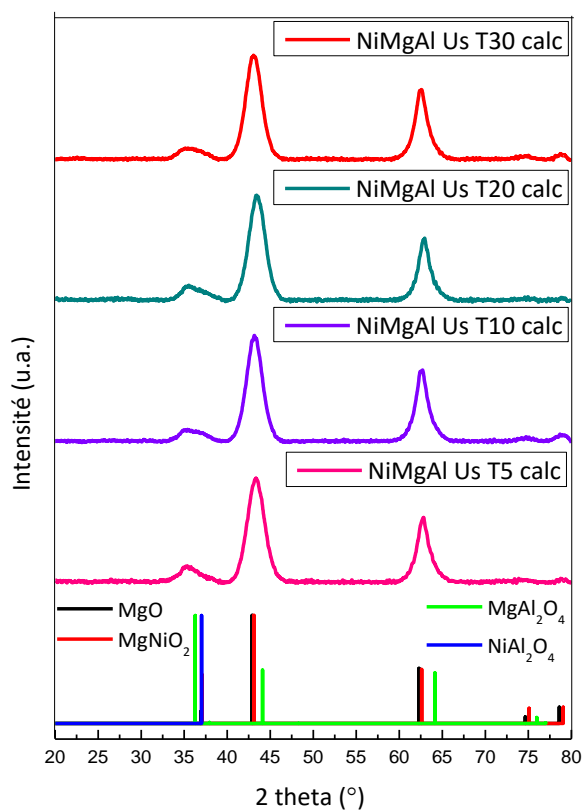
**Figure 47 :** Profils ATD des différents échantillons NiMgAl Us Ty non calcinés.

La valeur théorique de la perte de masse (41,6%) prend en compte celle associées à l'effondrement de la structure HDL (pertes de masse associées aux deuxième et troisième pics ATD). Nous avons obtenu une perte expérimentale (graphes ATG non présentés) pour les échantillons NiMgAl Us Ty HDL comprise entre 38% et 42%. Ces valeurs sont proches de la valeur théorique.

### III.2. Caractérisation des matériaux NiMgAl Us Ty calcinés

#### III.2.1. Diffraction de rayons X des matériaux NiMgAl Us Ty calcinés

La figure 48 montre les diffractogrammes de rayons X des NiMgAl Us Ty calc.



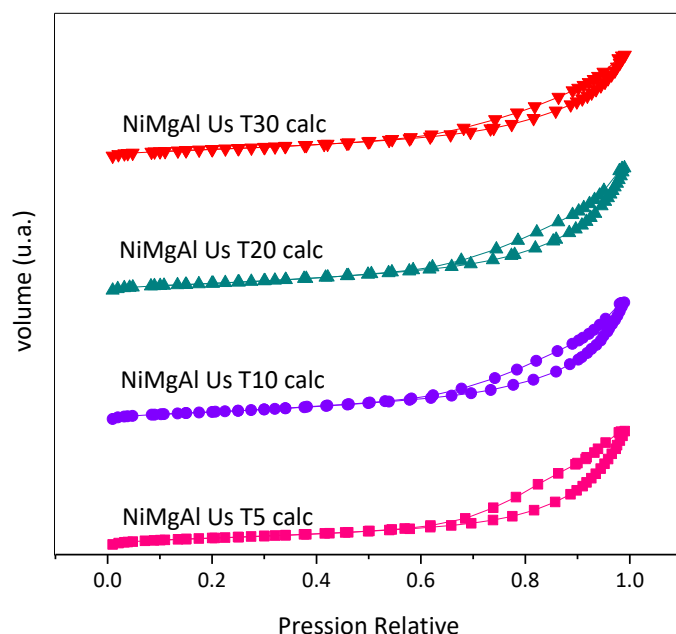
**Figure 48** : Diffractogrammes de rayons X des matériaux NiMgAl Us Ty calc.

Les raies de diffraction à 37 °, 43 °, et 62 ° dans la figure 48 sont attribués au MgO (JCPDS N°43-1022), MgNiO<sub>2</sub> (JCPDS N°24-0712) ainsi qu'aux spinelles NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS N°65-3102) et MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS N°75-0713) comme déjà mentionné dans la partie II.2.2. de ce chapitre.

### III.2.2. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET et étude par porosimétrie des matériaux NiMgAl Us Ty calcinés

La figure 49 montre les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote enregistrées à -196 °C pour les matériaux NiMgAl Us Ty calc.





**Figure 49 :** Isothermes d’adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> à -196 °C pour les échantillons NiMgAl Us Ty calc.

Les isothermes observées pour tous les solides sont de type IVa, selon la classification IUPAC [11]. Ce type correspond à des matériaux mésoporeux. Les boucles d’hystérésis des pores des différents solides sont de type H1 (pores de forme cylindrique), caractéristiques d’une taille de pores uniforme [12].

La surface spécifique calculée par la méthode BET ainsi que les diamètres et les volumes des pores, calculés par la méthode BJH, des différents solides calcinés sont regroupés dans le tableau 33.

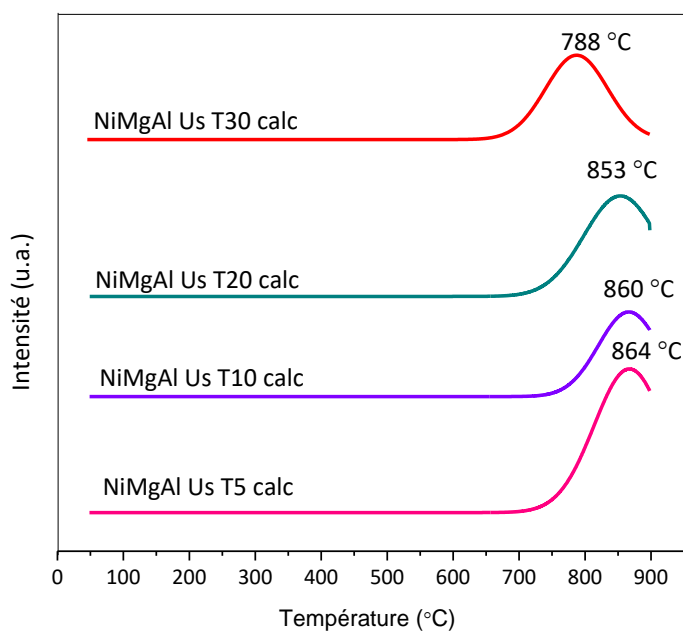
**Tableau 33 :** Propriétés texturales des matériaux calcinés NiMgAl Us Ty calc.

Echantillon	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> (nm)
NiMgAl Us T30 calc	232	0,74	11,15
NiMgAl Us T20 calc	249	0,89	11,75
NiMgAl Us T10 calc	249	0,86	11,18
NiMgAl Us T5 calc	245	0,84	11,84

D'après les valeurs du tableau 33, les valeurs des surfaces spécifiques, des volumes des pores et des diamètres des pores ne diffèrent pas de manière significative. Ces résultats sont en accord avec Álvarez et al. [4] qui ont obtenu des surfaces spécifiques similaires pour des échantillons préparés par voie HDL avec différentes durées d'irradiation ultrasons durant la phase de maturation.

### III.2.3. Réduction en température programmée sous hydrogène des matériaux NiMgAl Us Ty calcinés

Les profils RTP des NiMgAl Us Ty calc sont présentés dans la figure 50. Nous remarquons que pour tous les échantillons, les espèces d'oxyde de nickel sont réduites à des températures élevées comprises entre 788 et 870 °C en raison de la formation de spinelles [14], comme révélé par DRX. Nous pouvons remarquer qu'une relation existe entre la durée des irradiations et la température de réduction. En effet, les pics de réduction sont décalés vers des températures supérieures avec la diminution de la durée d'irradiation des ultrasons de 30 min à 5 min. Malheureusement, nous n'avons pas pu déterminer la consommation d'hydrogène expérimentale puisque les pics ne sont pas bien définis.



**Figure 50** : Profils de réduction obtenus par RTP-H<sub>2</sub> des matériaux NiMgAl Us Ty calc.

### III.3. Caractérisation des matériaux NiMgAl Us Ty réduits

#### III.3.1. Diffraction des rayons X des matériaux NiMgAl Us Ty réduits

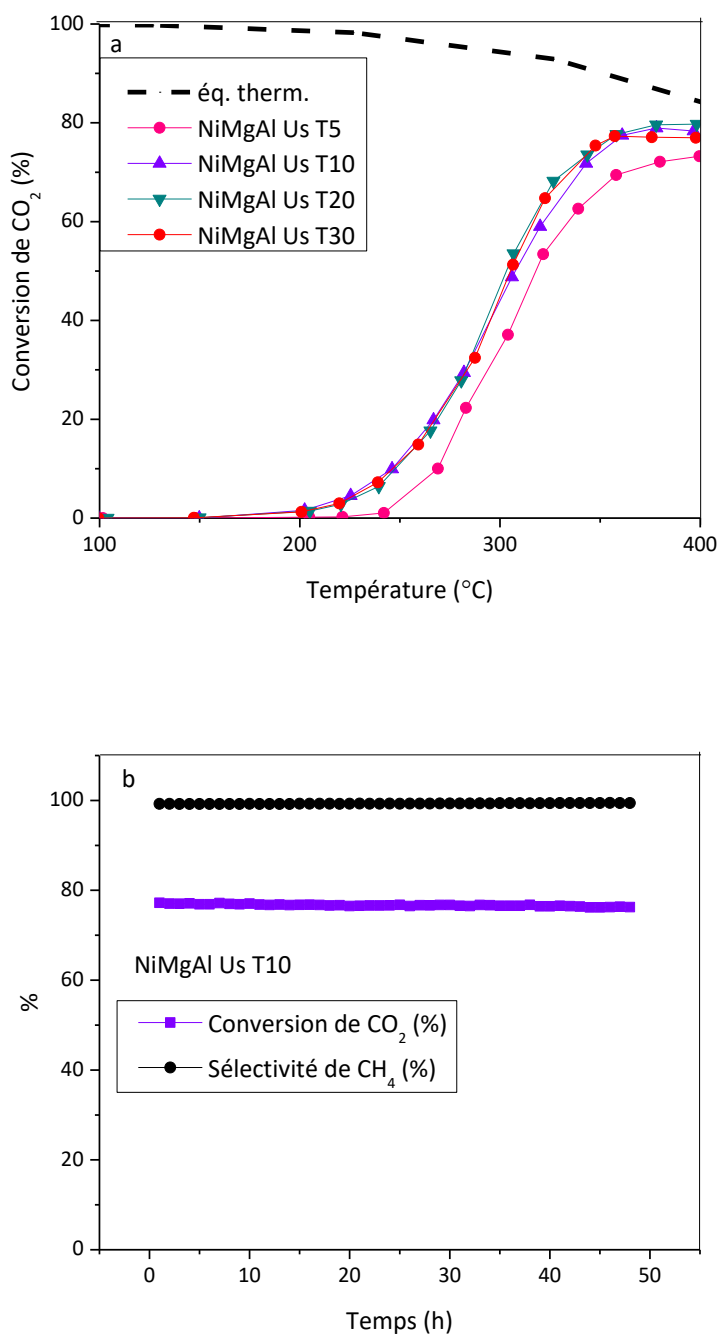
La taille des cristallites de nickel métallique est donnée dans le tableau 34. Nous pouvons voir que la taille des cristallites de nickel est très similaire (9,5-10 nm) pour tous les échantillons préparés avec un temps d'irradiation allant de 5 à 30 min. Ces résultats contredisent ceux de Sanati et al. [38] qui ont synthétisé du NiFe-LDH avec différents temps d'irradiation ultrasons (1, 2 et 3 h). Ces auteurs ont montré qu'en augmentant le temps d'irradiation, la taille des particules et l'agglomération augmentaient. Cependant, il est important de mentionner que ces auteurs ont utilisé un bain ultrasonique d'une fréquence de 50 Hz et une puissance de 305 W. Ce bain ultrasonique est normalement utilisé pour nettoyer les résidus organiques des verreries tandis que dans ce travail, nous avons utilisé un appareil qui consiste en un tube à ultrasons qui est équipé de huit transducteurs ultrasoniques à 22 kHz.

**Tableau 34** : Tailles des cristallites de nickel pour les échantillons NiMgAl Us Ty réduits.

Echantillon	Taille des cristallites de Ni (nm)
NiMgAl Us T30	10
NiMgAl Us T20	9,8
NiMgAl Us T10	9,5
NiMgAl Us T5	9,6

#### III.4. Test catalytique des échantillons NiMgAl Us Ty

La figure 51 montre l'évolution de la conversion du dioxyde de carbone en fonction de la température lors de la réaction de méthanation sur les catalyseurs NiMgAl Us Ty.



**Figure 51 :** (a) Conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température de réaction lors de la méthanation sur les échantillons NiMgAl Us Ty (b) test de stabilité à 400 °C du catalyseur NiMgAl Us T10.

Conditions de la réaction : P = 1 atm, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4 et VVH = 6000 h<sup>-1</sup>

Comme l'indique la figure 51 (a), en diminuant la durée d'irradiation ultrasonique de 30 minutes à 10 minutes, aucune différence significative n'a été obtenue pour la courbe de conversion du CO<sub>2</sub>. Cependant, 5 minutes ne sont pas suffisantes pour obtenir la même conversion de CO<sub>2</sub> que pour les autres durées d'irradiation. Les résultats de RTP-H<sub>2</sub> ont montré que lorsque la durée d'irradiation ultrasons diminue, la température de réduction des espèces de nickel augmente. En fait, la température de réduction de NiMgAl Us T5 est la plus élevée, ce qui suggère une moins bonne réductibilité du nickel dans ce solide. Il est également possible qu'une durée d'irradiation de 5 minutes ne soit pas suffisante pour obtenir une bonne dispersion du nickel sur la surface bien que la taille des cristallites de nickel ne change pas de manière significative avec la durée d'irradiation. Néanmoins, pour s'assurer de notre hypothèse, il est nécessaire de mener une chimisorption d'H<sub>2</sub> pour déterminer l'accessibilité du Ni à la surface de notre catalyseur. Une quantification de la quantité d'H<sub>2</sub> consommée en RTP n'a pas pu être faite afin d'avoir une idée sur la quantité de nickel réduite pour chaque catalyseur NiMgAl Us Ty.

Il est à noter que tous les catalyseurs NiMgAl Us Ty ont une sélectivité de 99,9% en CH<sub>4</sub>. La figure 51 (b) montre le test de stabilité du NiMgAl Us T10. Ce dernier reste stable pendant 48 h à 400 °C sous flux sans aucune désactivation. En fait, la recherche industrielle se focalise sur des catalyseurs peu coûteux, synthétisés avec une méthode simple et un temps de synthèse court. Par conséquent, Ni Us 200 T10 préparé avec la méthode de co-précipitation assistée par ultrasons avec une densité de puissance de 200 W.L<sup>-1</sup> et un temps d'irradiation de seulement 10 minutes est prometteur pour une application industrielle.

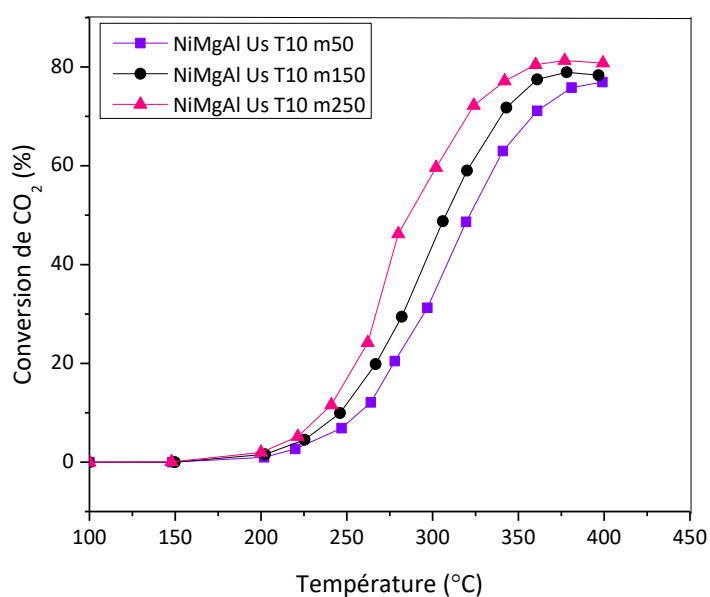
### **IV. Etude des différents paramètres influant sur l'activité catalytique**

L'échantillon NiMgAl Us T10 a été choisi pour cette étude puisqu'il possède l'activité catalytique la plus élevée.

#### **IV.1. Effet de la masse du catalyseur**

Des tests de méthanation du CO<sub>2</sub> ont été effectués avec différentes masses de catalyseur (50, 150 et 250 mg) avec un débit fixe de 100 mL.min<sup>-1</sup>, un rapport de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4 et une vitesse volumique horaire (VVH) inchangée de 6000 h<sup>-1</sup> (ces conditions sont détaillées au chapitre 2, paragraphe V).

Les résultats présentés sur la figure 52 montrent que la conversion du CO<sub>2</sub> augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur. En effet, lorsque cette masse a augmenté de 50 à 150 mg et de 150 à 250 mg, l'activité catalytique a augmenté à de faibles températures (225-325 °C). Ces résultats indiquent que la quantité du nickel présent dans le lit catalytique influe sur les résultats catalytiques même si la VVH n'a pas changé. Ces résultats sont en corrélation avec Younas et al. [39] qui ont montré qu'en augmentant la masse du catalyseur, le rendement en méthane augmente. En outre, il ne faudrait pas oublier l'effet exothermique de la réaction de méthanation, puisque plus la masse du catalyseur augmente, plus la quantité de SiC diminue et plus l'effet exothermique s'accroît. L'étude de l'effet de la dilution avec le SiC est abordée dans la partie IV.3.



**Figure 52 :** Conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température lors de la réaction de méthanation en présence de différentes masses (50, 150 et 250 mg) du catalyseur NiMgAl Us T10 diluées dans le SiC (P = 1 atm, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4, VVH = 6000 h<sup>-1</sup>).

### IV.2. Effet de la vitesse volumique horaire (VVH)

L'effet du débit de gaz a été évalué sur l'activité catalytique de méthanation du CO<sub>2</sub>. Afin de modifier la vitesse volumique horaire (VVH), différents débits ont été utilisés. Une masse de 150 mg de catalyseur a été utilisée pour chaque essai, avec des débits de 50, 100 et 200 mL.min<sup>-1</sup> correspondant à différentes VVH d'environ 3000, 6000 et 12000 h<sup>-1</sup> respectivement. La figure 53

## Chapitre 4 : Optimisation des paramètres des ultrasons

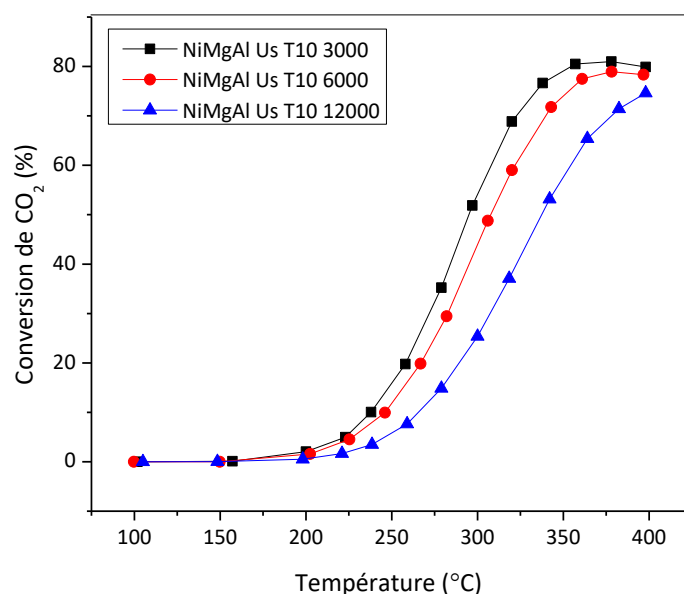
montre la variation de la conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température de réaction à différents débits pour le catalyseur NiMgAl Us T10. Il est noté que le temps de contact ou « space time » a une influence sur l'activité catalytique. En effet, le temps de contact (Equation 19) est inversement proportionnel à la vitesse volumique horaire et est présenté dans le tableau 35.

$$T_c \text{ (h)} = \frac{1}{VVH \text{ (h}^{-1}\text{)}} \quad (19)$$

**Tableau 35** : Les différentes VVH avec les temps de contact correspondants.

Echantillon	VVH (h <sup>-1</sup> )	Tc (s)
NiMgAl Us T10 3000	3000	1,2
NiMgAl Us T10 6000	6000	0,6
NiMgAl Us T10 12000	12000	0,3

En fait, la courbe de conversion se décale vers des températures de réaction plus basses lorsque le temps de contact est plus long. En effet, l'augmentation de la VVH entraîne une diminution de la durée de contact entre le catalyseur et les réactifs et, par conséquent, une plus faible activité. Ainsi, avec un débit de 200 mL.min<sup>-1</sup>, la vitesse volumique horaire est la plus élevée (12000 h<sup>-1</sup>) et le temps de contact le plus faible. Par conséquent, la courbe de conversion est la plus décalée vers des températures élevées. Ces résultats sont en corrélation avec Falbo et al. [40] qui ont montré qu'en augmentant la VVH, le rendement de méthane diminue.

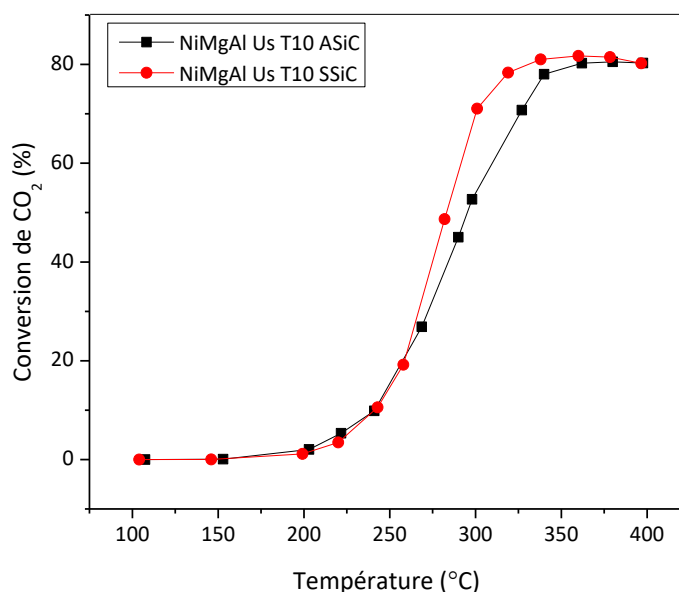


**Figure 53 :** Conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température lors de la réaction de méthanation sur NiMgAl Us 50 T10 sous différentes VVH (P = 1 atm, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4, VVH = 3000, 6000, 12000 h<sup>-1</sup>).

### IV.3. Effet de la dilution avec SiC

La réaction de méthanation du CO<sub>2</sub> est une réaction exothermique. L'exothermicité peut conduire à une élévation locale de la température. De ce fait, la température du solide à l'intérieur du réacteur a été détectée en utilisant un thermocouple de type K fixé au niveau du lit catalytique comme déjà décrit dans la partie expérimentale au chapitre 2 (paragraphe V). Afin d'étudier les effets thermiques sur l'activité catalytique, des tests de méthanation du CO<sub>2</sub> ont été réalisés avec 150 mg de catalyseur avec (NiMgAl Us T10 ASiC) et sans dilution avec du SiC (NiMgAl Us T10 SSiC) et un débit total de 100 mL.min<sup>-1</sup> (figure 54). Il est noté que l'échantillon non dilué avec du SiC a montré une meilleure conversion du CO<sub>2</sub> à des températures entre 250 et 325 °C. Il convient toutefois de noter que la dilution du catalyseur avec du SiC empêche la formation de coke, en particulier lors des tests de stabilité à long terme [41]. Nous prévoyons donc d'effectuer des tests de stabilité à long terme pour mieux comparer l'effet de la dilution avec le SiC.





**Figure 54 :** Conversion du CO<sub>2</sub> en fonction de la température lors de la réaction de méthanation en présence du catalyseur NiMgAl Us T10 avec (NiMgAl Us T10 ASiC) et sans dilution dans le SiC (NiMgAl Us T10 SSiC) (P = 1 atm, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4, VVH<sub>ASiC</sub> = 6000 h<sup>-1</sup>, VVH<sub>SSiC</sub> = 7600 h<sup>-1</sup>).

## V. Conclusion

Des hydroxydes doubles lamellaires à base de nickel ont été synthétisés avec succès en utilisant la méthode de co-précipitation assistée par ultrasons. En outre, l'effet de la densité de puissance des ultrasons a été étudié et comparé à la méthode traditionnelle de co-précipitation. Le traitement des solides avec différentes densités de puissances d'ultrasons ne conduit pas toujours à une amélioration de l'activité catalytique pour la conversion du CO<sub>2</sub>. Seule une densité de puissance de 200 W.L<sup>-1</sup> est suffisante pour augmenter la conversion du CO<sub>2</sub> à des températures plus basses. Ceci est dû à la taille plus petite des particules de nickel hautement distribuées, à la réductibilité améliorée et à la présence d'une grande quantité de sites basiques. Ces résultats sont très importants, en particulier pour l'industrie, car une densité de puissance minimale de 200 W.L<sup>-1</sup> permet d'économiser la consommation d'énergie d'un facteur 3 par rapport à la densité de puissance la plus élevée utilisée (800 W.L<sup>-1</sup>). De plus, le temps d'irradiation ultrasons a été étudié. Il s'est avéré que 10 minutes sont suffisantes pour obtenir une activité catalytique élevée. Ainsi, le NiMgAl Us T10 préparé par la co-précipitation assistée par ultrasons avec une densité de puissance

de 200 W.L<sup>-1</sup> et un temps d'irradiation de seulement 10 minutes offre un grand potentiel pour être utilisé dans le processus de méthanation tout en économisant du temps et de l'énergie.

## VI. Références

- [1] C. Rizescu, C. Sun, I. Popescu, A. Urdă, P. Da Costa, I.C. Marcu, Hydrodeoxygenation of benzyl alcohol on transition-metal-containing mixed oxides catalysts derived from layered double hydroxide precursors, *Catal. Today*. 366 (2021) 235–244. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.055>.
- [2] J. Pérez-Ramírez, G. Mul, J.A. Moulijn, In situ Fourier transform infrared and laser Raman spectroscopic study of the thermal decomposition of Co-Al and Ni-Al hydrotalcites, *Vib. Spectrosc.* 27 (2001) 75–88. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(01\)00119-9](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(01)00119-9).
- [3] E. Genty, C.A. Serhal, R. El Khawaja, H. Dib, M. Labaki, I. Mallard, C. Poupin, S. Siffert, R. Cousin, Mixed Oxides Issued from Hydrotalcite Precursors for Toluene and CO Total Oxidation: Comparison of Preparation Method, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 20 (2019) 1130–1139. <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.16978>.
- [4] M.G. Álvarez, R.J. Chimentão, N. Barrabés, K. Föttinger, F. Gispert-Guirado, E. Kleymenov, D. Tichit, F. Medina, Structure evolution of layered double hydroxides activated by ultrasound induced reconstruction, *Appl. Clay Sci.* 83–84 (2013) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.006>.
- [5] A. Pérez, J.F. Lamonier, J.M. Giraudon, R. Molina, S. Moreno, Catalytic activity of Co-Mg mixed oxides in the VOC oxidation: Effects of ultrasonic assisted in the synthesis, *Catal. Today*. 176 (2011) 286–291. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.088>.
- [6] X. Xie, X. Ren, J. Li, X. Hu, Z. Wang, Preparation of Small Particle Sized ZnAl-Hydrotalcite-Like Compounds by Ultrasonic Crystallization, *J. Nat. Gas Chem.* 15 (2006) 100–104. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(06\)60015-7](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(06)60015-7).
- [7] Q. Chang, L. Zhu, Z. Luo, M. Lei, S. Zhang, H. Tang, Sono-assisted preparation of magnetic magnesium-aluminum layered double hydroxides and their application for removing fluoride, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 553–561. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.10.001>.
- [8] M. Nawfal, C. Gennequin, M. Labaki, B. Nsouli, A. Aboukaïs, E. Abi-Aad, Hydrogen production by methane steam reforming over Ru supported on Ni-Mg-Al mixed oxides prepared via hydrotalcite route, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 1269–1277. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.166>.
- [9] M. Muñoz, S. Moreno, R. Molina, Synthesis of Ce and Pr-promoted Ni and Co catalysts from hydrotalcite type precursors by reconstruction method, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 18827–18842. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.132>.
- [10] U. Sikander, S. Sufian, M.A. Salam, A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 19851–19868. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.089>.

- [11] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Lewellyn, G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principle, Methodology and Applications*, 2nd edition, Academic Press, New York, 2013.
- [12] M. Thommes, K.A. Cychosz, Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges, *Adsorption*. 20 (2014) 233–250. <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9606-z>.
- [13] F. Shamskar, F. Meshkani, M. Rezaei, Ultrasound assisted co-precipitation synthesis and catalytic performance of mesoporous nanocrystalline NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders, *Ultrason. - Sonochemistry*. 34 (2017) 436–447. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.021>.
- [14] H. Nguyen-Phu, T. Kim, Y. Kim, K.H. Kang, H. Cho, J. Kim, I. Ro, Role of phase in NiMgAl mixed oxide catalysts for CO<sub>2</sub> dry methane reforming (DRM), *Catal. Today*. 411 (2023) 113894. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.08.036>.
- [15] U. Kunz, C. Binder, U. Hoffmann, Preparation of fine particles as catalysts and catalyst precursors by the use of ultrasound during precipitation, *Studies in Surface Science and Catalysis* 91 (1995) 1–1182. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81829-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81829-X).
- [16] A. Borodziński, M. Bonarowska, Relation between crystallite size and dispersion on supported metal catalysts, *Langmuir*. 13 (1997) 5613–5620. <https://doi.org/10.1021/la962103u>.
- [17] R. Razzaq, C. Li, N. Amin, S. Zhang, K. Suzuki, Co-methanation of Carbon Oxides over Nickel-Based Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Catalysts, *Energy and Fuels*. 27 (2013) 6955–6961. <https://doi.org/10.1021/ef401049v>.
- [18] M.S.W. Lim, T.C.K. Yang, T.J. Tiong, G.T. Pan, S. Chong, Y.H. Yap, Ultrasound-assisted sequentially precipitated nickel-silica catalysts and its application in the partial hydrogenation of edible oil, *Ultrason. Sonochem.* 73 (2021) 105490. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105490>.
- [19] K.S. Suslick, M.M. Fang, T. Hyeon, M.M. Mdleleni, *Applications of Sonochemistry to Materials Synthesis*, Eds. Dordr, 524 (1999). <https://doi.org/10.1007/978-94-015-9215-4>.
- [20] M.S.W. Lim, T.C.K. Yang, Y.H. Yap, G.T. Pan, S. Chong, T.J. Tiong, Intensification and optimisation of nickel recovery from spent hydrogenation catalysts via ultrasound-augmented hydrometallurgy, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105771. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105771>.
- [21] L. Lin, C.A. Gerlak, C. Liu, J. Llorca, S. Yao, N. Rui, F. Zhang, Z. Liu, S. Zhang, K. Deng, C.B. Murray, J.A. Rodriguez, S.D. Senanayake, Effect of Ni particle size on the production of renewable methane from CO<sub>2</sub> over Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst, *J. Energy Chem.* 61 (2021) 602–611. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.02.021>.
- [22] M.C. Biesinger, B.P. Payne, L.W.M. Lau, A. Gerson, R.S.C. Smart, X-ray photoelectron spectroscopic chemical state Quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems, *Surf. Interface Anal.* 41 (2009) 324–332. <https://doi.org/10.1002/sia.3026>.
- [23] R.B. Shalvoy, B.H. Davis, P.J. Reucroft, Studies of the metal–support interaction in coprecipitated nickel on alumina methanation catalysts using X-ray photoelectron

- spectroscopy (XPS), *Surf. Interface Anal.* 2 (1980) 11–16. <https://doi.org/10.1002/sia.740020104>.
- [24] C. Alvarez-Galvan, M. Melian, L. Ruiz-Matas, J.L. Eslava, R.M. Navarro, M. Ahmadi, B.R. Cuenya, J.L.G. Fierro, Partial oxidation of methane to syngas over nickel-based catalysts: Influence of support type, addition of rhodium, and preparation method, *Front. Chem.* 7 (2019) 1–16. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00104>.
- [25] H. Li, C.J. Ma, H.X. Li, Ultrasound-assisted cinnamaldehyde hydrogenation to cinnamyl alcohol at atmospheric pressure over Ru-B amorphous catalyst, *Chinese J. Chem.* 24 (2006) 613–619. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200690118>.
- [26] Z. Yu, K. Yao, Y. Wang, Y. Yao, Z. Sun, Y. Liu, C. Shi, W. Wang, A. Wang, Kinetic investigation of phenol hydrodeoxygenation over unsupported nickel phosphides, *Catal. Today.* 371 (2021) 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.006>.
- [27] H. Zhang, M. Li, P. Xiao, D. Liu, C.J. Zou, Structure and Catalytic Performance of Mg-SBA-15-Supported Nickel Catalysts for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane to Syngas, *Chem. Eng. Technol.* 36 (2013) 1701–1707. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300006>.
- [28] C.I. Ezech, X. Huang, X. Yang, C. gong Sun, J. Wang, Sonochemical surface functionalization of exfoliated LDH: Effect on textural properties, CO<sub>2</sub> adsorption, cyclic regeneration capacities and subsequent gas uptake for simultaneous methanol synthesis, *Ultrason. Sonochem.* 39 (2017) 330–343. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.041>.
- [29] U. Sikander, S. Sufian, M.A. Salam, A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 19851–19868. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.089>.
- [30] S.I. Garcés-Polo, J. Villarroel-Rocha, K. Sapag, S.A. Korili, A. Gil, Adsorption of CO<sub>2</sub> on mixed oxides derived from hydrotalcites at several temperatures and high pressures, *Chem. Eng. J.* 332 (2018) 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.056>.
- [31] P. Hongmanorom, J. Ashok, G. Zhang, Z. Bian, M.H. Wai, Y. Zeng, S. Xi, A. Borgna, S. Kawi, Enhanced performance and selectivity of CO<sub>2</sub> methanation over phyllosilicate structure derived Ni-Mg/SBA-15 catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 282 (2021) 119564. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119564>.
- [32] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang, S. Wang, Insight into the reaction route of CO<sub>2</sub> methanation: Promotion effect of medium basic sites, *Catal. Commun.* 45 (2014) 74–78. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.10.034>.
- [33] R.J. Chimentão, S. Abelló, F. Medina, J. Llorca, J.E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre, Defect-induced strategies for the creation of highly active hydrotalcites in base-catalyzed reactions, *J. Catal.* 252 (2007) 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.09.015>.
- [34] S. Xu, X. Wang, Highly active and coking resistant Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst for partial oxidation of methane, *Fuel.* 84 (2005) 563–567. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.008>.
- [35] K. Ray, G. Deo, A potential descriptor for the CO<sub>2</sub> hydrogenation to CH<sub>4</sub> over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni and Ni-based alloy catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 218 (2017) 525–537. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.009>.

## Chapitre 4 : Optimisation des paramètres des ultrasons

- [36] M. Boudart, Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 661–666. <https://doi.org/10.1021/cr00035a009>.
- [37] X. Jia, X. Zhang, N. Rui, X. Hu, C. jun Liu, Structural effect of Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst on CO<sub>2</sub> methanation with enhanced activity, *Appl. Catal. B Environ.* 244 (2019) 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.024>.
- [38] S. Sanati, Z. Rezvani, Ultrasound-assisted synthesis of NiFe- layered double hydroxides as efficient electrode materials in supercapacitors, *Ultrason. Sonochem.* 48 (2018) 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.035>.
- [39] M. Younas, S. Sethupathi, L.L. Kong, A.R. Mohamed, CO<sub>2</sub> methanation over Ni and Rh based catalysts: Process optimization at moderate temperature, *Int. J. Energy Res.* 42 (2018) 3289–3302. <https://doi.org/10.1002/er.4082>.
- [40] L. Falbo, M. Martinelli, C.G. Visconti, L. Lietti, C. Bassano, P. Deiana, Kinetics of CO<sub>2</sub> methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications, *Appl. Catal. B Environ.* 225 (2018) 354–363. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.066>.
- [41] S.R. Kulkarni, V.K. Velisoju, F. Tavares, A. Dikhtiarenko, J. Gascon, P. Castaño, Silicon carbide in catalysis: from inert bed filler to catalytic support and multifunctional material, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 65 (2023) 174–237. <https://doi.org/10.1080/01614940.2022.2025670>.

## Conclusion générale et perspectives

Ce travail concerne l'étude de la réaction de méthanation du  $\text{CO}_2$  en présence de matériaux à base de nickel dérivés des hydroxydes doubles lamellaires (HDL). La première partie de ce travail a comme objectif de préparer une série des HDL en substituant partiellement ou totalement le magnésium par le nickel par la co-précipitation traditionnelle, dont la phase de maturation dure 18 h. Les différentes caractérisations physico-chimiques confirment l'obtention de la phase HDL désirée. Après traitement thermique à 800 °C, un mélange d'oxydes mixtes correspondant aux cations bivalents et trivalents utilisés est obtenu. Ces oxydes sont ensuite réduits à 800 °C sous hydrogène pur afin de former le nickel métallique qui est la phase active dans la réaction de méthanation. Cette température est choisie suite aux résultats de réduction en température programmée sous hydrogène (RTP- $\text{H}_2$ ) qui ont montré que la température de réduction des espèces de nickel est voisine de 800 °C. Les différents tests catalytiques ont révélé une amélioration de l'activité catalytique lorsque la teneur massique en nickel augmente de 10 à 39%. Au-delà d'une teneur de 39%, aucune amélioration supplémentaire de l'activité catalytique n'est notée. Il est inféré que la quantité de nickel réduite en surface et accessible aux réactifs atteint un maximum à partir de 39% en masse de nickel. L'échantillon contenant 10% en masse de nickel a été choisi pour la suite de ce travail afin de minimiser la quantité de phase active et de mieux déterminer l'effet des différents paramètres étudiés sur l'activité catalytique.

Dans la deuxième partie, le catalyseur à 10% en masse de nickel est synthétisé par trois méthodes de préparation différentes : la co-précipitation, la co-précipitation assistée par ultrasons et l'imprégnation par excès de solvant. Les résultats catalytiques ont montré que le catalyseur préparé par la co-précipitation assistée par ultrasons est très efficace. À 400 °C, il montre un taux de conversion du  $\text{CO}_2$  d'environ 80% et une sélectivité en méthane proche de 100%. En outre, il montre une stabilité sans désactivation pendant au moins 40 heures de fonctionnement. Ainsi, la co-précipitation assistée par ultrasons est la méthode de préparation la plus efficace de toutes celles utilisées dans cette étude. Tout d'abord, elle permet un gain de temps considérable au cours du processus de synthèse, car les ultrasons réduisent le temps de maturation nécessaire de 18 heures

## Conclusion générale et perspectives

(co-précipitation traditionnelle) à 30 minutes. De plus, les ultrasons augmentent la surface spécifique et le volume des pores, réduisent la taille des particules de Ni, et améliorent leur réductibilité.

Dans la troisième partie, la méthode de co-précipitation assistée par les ultrasons est choisie dans le but d'optimiser les paramètres des ultrasons tels que la densité de puissance et le temps d'irradiation. Les résultats catalytiques ont montré que le traitement des solides avec des densités de puissances d'ultrasons de plus en plus élevées ne conduit pas toujours à une amélioration de l'activité catalytique pour la conversion du CO<sub>2</sub>. Une densité de puissance de 200 W.L<sup>-1</sup> est suffisante pour augmenter la conversion du CO<sub>2</sub> à des températures inférieures à 400 °C. Ceci est dû à la plus petite taille des particules de nickel hautement distribuées, à leur réductibilité améliorée et à la présence d'une grande quantité de sites basiques. De plus, le temps d'irradiation ultrasons est étudié. Il est montré que 10 minutes sont suffisantes pour obtenir une activité catalytique élevée. Ces résultats confirment que l'utilisation de la cavitation acoustique est une méthode innovante utile pour obtenir des solides aux caractéristiques catalytiques améliorées. Utilisant des appareils spécialisés pour la génération d'ultrasons avec la possibilité de modifier des paramètres tels que la puissance, la fréquence, le temps et le mode, cette méthode de préparation peut être utilisée pour synthétiser différents oxydes pour diverses applications tout en économisant du temps et de l'énergie. Il est important de noter que notre catalyseur est beaucoup moins cher et a une activité comparable à celle d'un catalyseur commercial (50%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ainsi, le catalyseur préparé par la co-précipitation assistée par les ultrasons avec une densité de puissance de 200 W.L<sup>-1</sup> et un temps d'irradiation de 10 minutes offre un grand potentiel pour être utilisé dans le processus de méthanation à plus grande échelle que le laboratoire.

Afin de mieux comprendre le mécanisme du processus de méthanation sur notre catalyseur, il serait intéressant de réaliser une étude mécanistique par spectroscopie infrarouge in situ. De plus, il est essentiel de réaliser une chimisorption de H<sub>2</sub> pour déterminer l'accessibilité du Ni à la surface de nos catalyseurs, notamment ceux préparés avec différents temps d'irradiation ultrasons, afin de mieux comprendre l'effet ce paramètre. En outre, nous prévoyons d'effectuer des tests de stabilité à long terme afin de mieux analyser l'effet de la dilution avec le SiC. Finalement, il est intéressant de tester nos catalyseurs à grande échelle.

## Annexe 1

## 1. Calcul du nombre m de molécule d'eau dans la formule $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O}$

Les molécules d'eau sont localisées dans les sites de l'interfeuille qui ne sont pas occupés par les anions de la structure HDL comme il est déjà mentionné dans la revue bibliographique. Le nombre m de ces molécules est déterminé par les analyses des pertes de masse obtenues en thermogravimétrie.

Pour cela, nous avons défini les grandeurs suivantes :

X : le pourcentage de la perte de masse due à l'eau physisorbée, lu sur la courbe ATG,

Y : le pourcentage de la perte de masse due à l'eau en interfeuille, lu sur la courbe ATG,

Z : le pourcentage de masse de l'HDL sans eau.

$$\text{En fait, } Z = 100 - X - Y \quad (20)$$

A et B sont, respectivement, le nombre de moles de  $\text{H}_2\text{O}$  en interfeuille et le nombre de moles d'HDL (sans eau). Ils sont calculés par les formules suivantes :

$$A = \frac{Y}{\text{MM}(\text{eau})} \quad (21)$$

$$B = \frac{Z}{\text{MM}(\text{HDL sans eau})} \quad (22)$$

Avec

MM(eau) : la masse molaire de l'eau qui est égale à  $18,01528 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

et MM (HDL sans eau) : la masse molaire de l'HDL sans l'eau d'hydratation.

Le nombre de molécules d'eau m est calculé par la formule suivante :

$$m = \frac{A}{B} \quad (23)$$



## Annexe

Le tableau 1 regroupe les valeurs de X, Y et Z et montre le calcul effectué, pour chacun des solides préparés par voie HDL.

**Tableau 1 :** Valeurs de X, Y et Z et calcul du nombre de molécules d'eau m dans la structure HDL.

Echantillon	X	Y	Z	MM		m = A/B	m	
				(HT sans eau)				
Ni15MgAl HDL	7,00	11,00	82,00	566,179	0,61	0,15	4,06	4
Ni29MgAl HDL	8,57	9,14	82,29	600,564	0,51	0,14	3,64	4
Ni39MgAl HDL	4,61	11,33	84,06	634,949	0,62	0,13	4,77	5
Ni49MgAl HDL	7,42	10,16	82,42	669,334	0,56	0,12	4,71	5
Ni59MgAl HDL	4,94	10,77	84,29	703,709	0,60	0,12	5,00	5
Ni64Al HDL	7,58	9,84	82,58	738,104	0,55	0,11	5,00	5
NiMgAl HDL Cp	6,97	14,11	78,92	553,1127	0,78	0,14	5,57	6
NiMgAl HDL Us 200	5,64	11,31	83,05	553,1127	0,63	0,15	4,20	4
MgAl HDL Cp	4,76	15,02	80,22	531,794	0,83	0,15	5,53	6
NiMgAl HDL Us 400	5,19	11,65	83,16	553,1127	0,65	0,15	4,33	4
NiMgAl HDL Us 600	7,37	13,20	79,43	553,1127	0,73	0,14	5,21	5
NiMgAl HDL Us 800	8,75	14,73	76,52	553,1127	0,82	0,14	5,85	6
NiMgAl HDL Us T20	6,21	12,75	81,04	553,1127	0,71	0,15	4,73	5
NiMgAl HDL Us T10	7,01	13,37	79,62	553,1127	0,74	0,14	5,29	5
NiMgAl HDL Us T5	5,53	11,26	83,21	553,1127	0,75	0,15	5,00	5

## Annexe 2

## 2. Calcul de la dispersion métallique de nickel

D'après le modèle de Van Hardeveld et Hartog, pour le nickel sphérique qui a une structure cubique à face centrée, l'accessibilité métallique est calculée par l'équation (24) :

$$D(\%) = \frac{N_s}{N_t} = \frac{30k^2 - 60k + 32}{16k^3 - 33k^2 + 24k - 6} \quad (24)$$

Avec :

$N_s$  : Nombre d'atomes de nickel à la surface (atomes)

$N_t$  : Nombre d'atomes de nickel total (atomes)

$k$  : Nombre d'atomes se trouvant sur un bord équivalent (atomes de coin inclus) de la cristallite

Or,

$$N_t \text{ (atomes)} = n_{Ni} \times N_a = \frac{v \times \rho_{Ni}}{M_{Ni}} \times N_a \quad (25)$$

Avec

$n_{Ni}$  : Nombre de mole de nickel (mole)

$N_a$  : Nombre d'Avogadro =  $6,022 \times 10^{23}$  atomes

$v$  : Volume d'une particule de Ni ( $\text{cm}^3$ ) =  $\frac{4}{3} \times \pi \times R^3$

$R$  : Rayon d'une particule de Ni estimé par MET (cm)

$\rho_{Ni}$  : Masse volumique de nickel =  $8,9 \text{ g.cm}^{-3}$

$M_{Ni}$  : Masse molaire du nickel =  $58,693 \text{ g.mol}^{-1}$

## Annexe

La valeur de  $k$  est obtenue en résolvant l'équation (24) :  $N_t = 16k^3 - 33k^2 + 24k - 6$ . Finalement, en substituant cette valeur dans l'équation  $N_s = 30k^2 - 60k + 32$ , il est possible de déterminer la dispersion  $D$ .

## Valorisation Scientifique

### Communications Orales :

**Catalytic CO<sub>2</sub> valorization into methane on NiMgAl mixed oxides**, 20th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, 25-29 Juin 2023, Bari, Italie.

Michel OBEID, Christophe POUPIN, Madona LABAKI, Samer AOUAD, François DELATTRE, Eric M. GAIGNEAUX, Josefine SCHNEE, and Edmond ABI-AAD

**The effect of Fe presence in NiMgAl catalysts on the CO<sub>2</sub> methanation reaction**, French Conference on Catalysis (FCCAT) 2022, Ronce-les-bains, France

Michel OBEID, Christophe POUPIN, François DELATTRE, Samer AOUAD, Madona LABAKI, and Edmond ABI-AAD

**Influence des ultrasons sur les oxydes mixtes préparés par voie hydroxydes doubles lamellaires**, GECat 2023, 6-9 Juin 2023, Dunkerque, France

Michel OBEID, Christophe POUPIN, Madona LABAKI, Samer AOUAD, François DELATTRE, Eric M. GAIGNEAUX, Josefine SCHNEE, and Edmond ABI-AAD

### Communications par affiches :

**Méthanation du CO<sub>2</sub> : Quelle est l'influence de la teneur en nickel ?**, Journée des jeunes chercheurs 2021, 25 novembre 2021, Dunkerque, France.

Michel OBEID, Christophe POUPIN, Madona LABAKI, Samer AOUAD, et Edmond ABI-AAD

**The effect of Fe presence in NiMgAl catalysts on the CO<sub>2</sub> methanation reaction**, Journée des doctorants du pôle MTE du 12 juillet 2022, Dunkerque, France

Michel OBEID, Christophe POUPIN, François DELATTRE, Samer AOUAD, Madona LABAKI, and Edmond ABI-AAD

**Articles :**

**CO<sub>2</sub> methanation over LDH-derived NiMgAl and NiMgAlFe oxides: Improving activity at lower temperatures via an ultrasound-assisted preparation**

Michel OBEID, Christophe POUPIN, Madona LABAKI, Samer AOUAD, François DELATTRE, Sharad GUPTA, Haingomalala Lucette TIDAHY, Aida YOUNIS, Ferdaous BEN ROMDHANE, Eric M. GAIGNEAUX, Josefine SCHNEE, and Edmond ABI-AAD (Article publié le 17/08/2023, Chemical Engineering Journal, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145460>)

**Review on the contribution of ultrasounds in layered double hydroxides synthesis and in their performances**

Hamed KALAWOUN, Michel OBEID, Carmen CIOTONEA, Muriel CHAGHOURI, Christophe POUPIN, Samer AOUAD, Madona LABAKI, Cédric GENNEQUIN, Edmond ABI-AAD, and François DELATTRE (Article publié le 20/11/2023, Comptes Rendus Chimie, <https://doi.org/10.5802/crchim.249>)

### Résumé

Cette étude vise la valorisation du dioxyde de carbone par le procédé de méthanation. L'objectif principal de ce travail est de trouver des matériaux catalytiques peu onéreux, actifs, sélectifs et stables dans cette réaction.

En premier lieu, nous avons focalisé notre travail sur la préparation d'une série d'oxydes mixtes NiMgAl par la co-précipitation traditionnelle dont la phase de maturation dure 18 h. Cette étude consiste à évaluer la substitution partielle et/ou totale du magnésium par le nickel. Il s'est avéré que quand la teneur massique en nickel augmente l'activité catalytique augmente jusqu'à une teneur de 39% au-delà de laquelle l'activité catalytique n'est plus améliorée. Il semble que la quantité d'espèces de nickel réduites et présentes en surface atteigne un maximum pour une teneur de 39%. Le catalyseur contenant 10% en masse de nickel a été sélectionné pour la suite du travail afin de mieux déterminer l'effet des autres paramètres étudiés.

En second lieu, trois méthodes de préparation différentes ont été utilisées pour élaborer le catalyseur à 10% nickel : la co-précipitation, la co-précipitation assistée par ultrasons et l'imprégnation par excès de solvant. La co-précipitation assistée par ultrasons est la méthode de préparation qui a mené aux meilleurs résultats en catalyse. En fait, cette méthode résulte en une augmentation de la surface spécifique et du volume des pores avec une diminution de la taille des particules de nickel ainsi qu'une amélioration de leur réductibilité. En outre, elle présente l'avantage de la réduction du temps de préparation du catalyseur, puisque les ultrasons réduisent le temps de maturation nécessaire de 18 heures (co-précipitation traditionnelle) à 30 minutes.

En troisième lieu, une optimisation des paramètres ultrasons tels que la densité de puissance et le temps d'irradiation a été menée. Les résultats catalytiques ont montré que le traitement des solides avec des densités de puissances ultrasons de plus en plus élevées ne conduit pas toujours à une amélioration de la conversion du CO<sub>2</sub>. Une densité de puissance de 200 W.L<sup>-1</sup> est suffisante pour augmenter la conversion du CO<sub>2</sub> à des températures plus basses. En effet, une taille plus petite des particules de nickel fortement dispersées, une amélioration de leur réductibilité ainsi que la présence d'une quantité élevée de sites basiques sont obtenues avec une telle puissance. De plus, un temps d'irradiation de 10 minutes est suffisant pour obtenir une activité catalytique élevée.

Tous nos catalyseurs donnent des sélectivités en méthane supérieures à 99%. Le meilleur catalyseur obtenu dans notre étude (10% Ni, 200 W.L<sup>-1</sup>, 10 min) est stable pendant au moins 48 h sous flux réactionnel, est compétitif avec les catalyseurs de la littérature et un catalyseur commercial. Il a un prix réduit et requiert peu de temps et d'énergie lors de son élaboration. Il est donc prometteur pour des applications en grande échelle.

**Mots-clés :** CO<sub>2</sub>, hydroxydes doubles lamellaires (HDL), méthanation, nickel, ultrasons

### Abstract

This study focuses on the valorization of carbon dioxide through the methanation process. The main objective of this work is to find low cost catalytic materials that are active, selective, and stable in this reaction.

Initially, we focused our work on the preparation of a series of NiMgAl mixed oxides by traditional coprecipitation, with an 18-hour maturation phase. The aim was to evaluate the partial and/or total substitution of magnesium by nickel. Catalytic activity was found to increase with nickel weight content till 39%. Above this content, no improvement of catalytic activity is noted. It seems that the amount of reduced nickel species available on the surface does not increase with an increase in nickel content above 39%. The sample with 10% weight nickel was selected to pursue this work to better determine the effect of the other studied parameters on the catalytic activity.

Secondly, three different preparation methods were used to prepare the 10% nickel catalyst: coprecipitation, ultrasound-assisted co-precipitation, and excess solvent impregnation. The ultrasound-assisted co-precipitation led to the best catalytic results, due to the increase of the specific surface area and pore volume, the decrease of the size of nickel particle as well as the improvement of their reducibility. Besides, such a preparation method saves considerable time during the synthesis process, since ultrasound reduces the required ripening time from 18 hours (traditional co-precipitation) to 30 minutes.

Thirdly, the optimization of the ultrasound parameters such as power density and irradiation time was conducted. Catalytic results showed that treating solids with high ultrasonic power densities did not always lead to improvement of CO<sub>2</sub> conversion. A power density of 200 W.L<sup>-1</sup> is sufficient to increase CO<sub>2</sub> conversion at lower temperatures. Indeed, such a power density gave rise to smaller size of highly dispersed nickel particles with a parallel improvement of their reducibility as well as the presence of a large number of basic sites. In addition, an irradiation time of 10 minutes was enough to get high catalytic activity.

All our catalysts gave selectivities towards methane greater than 99%. The best catalyst in our study (10% Ni, 200 W.L<sup>-1</sup>, 10 min) is stable during at least 48 h under stream, is competitive with catalysts of literature and with a commercial catalyst. It has also a low cost and requires short times and low energy consumption during its synthesis. Therefore, it is a promising catalytic system for large-scale applications.

**Keywords:** CO<sub>2</sub>, layered double hydroxide (LDH), methanation, nickel, ultrasound