UNIVERSITÉ DE LORRAINE | BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITAIRES

AVERTISSEMENT
DROIT D'AUTEUR

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document. Toute contrefaçon, plagiat ou reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

UNIVERSITÉ DE LORRAINE
34 COURS LÉOPOLD — CS 25233
54052 NANCY CEDEX
TÉL : 03 54 50 54 00
CONTACT@UNIV-LORRAINE.FR
WWW.UNIV-LORRAINE.FR

École doctorale SIMPPé - Sciences et ingénierie des molécules, des produits, des procédés, et de l'énergie

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE l'UNIVERSITE DE LORRAINE

Mention : Génie des Procédés, des Produits et des Molécules

Par

Faicel BELGACEM

Développement de catalyseurs pour la production d'hydrogène par reformage à sec du biométhane

Directeur de thèse : Laurent FALK
Codirecteurs de thèse : Jean-François PORTHA et Raphaël SCHNEIDER

Thèse soutenue publiquement le 10 décembre 2025

Membres du jury :

M. Pascal FONGARLAND	**Professeur, Université Lyon 1, LGPC (CP2M), Lyon**	**Président de jury et Rapporteur**
Mme Catherine BATIOT-DUPEYRAT	**Professeure, Université de Poitiers, IC2MP, Poitiers**	**Rapporteure**
Mme Isabelle PITAULT	**Chargée de recherche HDR, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon**	**Examinatrice**
Mme Anne-Cécile ROGER	**Professeure, Université de Strasbourg, Strasbourg**	**Examinatrice**
M. Jean-François PORTHA	**MDC, HDR, Université de Lorraine, LRGP, Nancy**	**Co-directeur de thèse**
M.Laurent FALK	**Directeur de recherche CNRS, LRGP, Nancy**	**Directeur de thèse**
M. Raphaël SCHNEIDER	**Professeur, Université de Lorraine, LRGP, Nancy**	**Membres invités**

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à la Région Grand Est ainsi que le Laboratoire Réaction et Génie des Procédés (LRGP), qui ont financé ce travail à travers le projet Hype. Sans ce soutien, cette thèse n'aurait jamais pu voir le jour.

Je souhaite remercier par la suite mes encadrants, Laurent Falk, Jean-François Portha et Raphaël Schneider, pour leur accompagnement, soutiens et conseils et surtout leur patience. Sans leur aide, cette thèse n'aurait jamais pu voir le jour, de par leur expertise, leur écoute mais également leur soutien humain, qui m'ont guidé tout au long de ce travail.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à Pascal Fongarland et Catherine Batiot-Duperyrat, qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail en qualité de rapporteurs.

Mes remerciements les plus sincères vont également aux membres du LRGP qui ont grandement contribué à ce projet. Je pense notamment à Bilal Chouchen, qui m'a aidé à mes débuts pour me familiariser avec le laboratoire, ainsi qu'à l'équipe SAMPL pour leur formation sur les outils analytiques. Ma gratitude va tout particulièrement à Emilien Girot pour son aide indispensable dans la réalisation du pilote expérimental, sa pédagogie. J'adresse également mes remerciements à mon stagiaire, Yakoub Laidani, qui m'a apporté un coup de main dans la collecte de données et de m'avoir supporté à longueur de journée pendant quelques mois. Je remercie le service électronique et l'atelier pour leur aide dans la conception du pilote. Mes sincères remerciements à tous ce beau monde, cette thèse n'aurait jamais pu voir le jour sans vous.

Je remercie également tous les membres de l'ICPEES de Strasbourg pour leur accueil chaleureux au sein de leur laboratoire, et en particulier Anne-Cécile Roger et Ksenia Parkhomenko, pour m'avoir permis de réaliser une partie de mes expériences. Je les

remercie également pour avoir partagé généreusement leur conseils et expertises, leur contribution a été essentielle à l'avancée de ce travail.

Je souhaite également remercier Ghoudi Medjhadi pour son aide dans les analyses DRX, ainsi que Lavinia Balan pour les analyses TEM et XPS. Leur contribution et expertise a permis d'enrichir grandement ce travail.

Par ailleurs, je remercie l'ensemble des doctorants et stagiaires avec qui j'ai partagé ces années. Je souhaite beaucoup de courage à ceux qui sont en cours de thèse et beaucoup de succès à ceux qui la soutienne cette année. Je garde de précieux souvenirs des échanges, discussion et café au bureau du camarade Rainier.
Je souhaite enfin remercier l'équipe enseignante de l'IUT Nancy-Brabois, qui m'ont permis d'effectuer des heures d'enseignement en parallèle de mes travaux de recherche, bien que j'aie occupé le poste d'enseignant, j'ai énormément appris au côté des étudiants.

Enfin, au-delà du contexte académique, je remercie ma mère, mon père ainsi que mes sœurs, pour m'avoir encouragé tout au long de cette aventure, ainsi qu'à mes amis, qui sont restés présent et patient malgré mes nombreux faux bonds.

J'en ait surement oublié, mais je remercie toutes celles et ceux qui, d'une façon ou d'une autre, ont contribué à cette thèse, je vous adresse mes plus sincères remerciements.

Table des matières

REMERCIEMENTS ---------- **I**

TABLE DES MATIERES ---------- **III**

LISTE DES FIGURES ---------- **X**

LISTE DES TABLEAUX ---------- **XVII**

LISTE DES ABREVIATIONS ---------- **XIX**

NOMENCLATURE ---------- **XXI**

INTRODUCTION GENERALE ---------- **1**

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART ---------- **4**

1.1 Introduction ---------- **4**

1.2 Valorisation de la biomasse ---------- **4**

1.2.1 Procédés de conversion de la biomasse ---------- 5

1.2.1.1 Pyrogazéification ---------- 5

1.2.1.2 Gazéification hydrothermale ---------- 6

1.2.1.3 Méthanisation ---------- 6

1.2.1.4 Conclusion ---------- 7

1.3 Technologies de reformage ---------- **7**

1.3.1 Introduction ---------- 7

1.3.2 Vaporeformage ---------- 10

1.3.3 L'oxydation partielle du méthane ---------- 11

1.3.4 Reformage à sec du méthane ---------- 11

1.3.5 Conclusion ---------- 12

1.4 Catalyseurs pour le reformage à sec ---------- **13**

1.4.1 Introduction ---------- 13

1.4.2 Catalyseur Bimétallique Ni-Second métal ---------- 13

1.4.3 Catalyseurs Ni-Métaux nobles ---- 14
1.4.4 Catalyseurs Nickel-Métaux de transition ---- 15
1.4.5 Effet du support ---- 17
1.4.6 Conclusion ---- 19

1.5 Catalyseurs de type Pérovskites ---- 20
1.5.1 Structure des pérovskites ---- 20
1.5.2 Caractérisation et propriétés des pérovskites ---- 21
1.5.2.1 Propriétés physiques ---- 21
1.5.2.2 Propriétés de Surface ---- 21
1.5.2.2.1 Propriétés oxydoréductrices ---- 21
1.5.2.2.2 Propriétés basiques ---- 23
1.5.2.2.3 Transport d'oxygène ---- 24
1.5.3 Conclusion ---- 26

1.6 Pérovskites pour le reformage à sec du méthane ---- 26
1.6.1 Pérovskite ABO_3 ---- 27
1.6.2 Substitution partielle des pérovskites ---- 28
1.6.3 Substitution partielle du site A ---- 29
1.6.3.1 Substitution par les Lanthanides ---- 29
1.6.3.2 Substitution par les cations alcalino-terreux ---- 29
1.6.3.3 Substitution partielle du site B ---- 30
1.6.3.3.1 Substitution partielle par un cation B' réductible ---- 30
1.6.3.3.2 Substitution partielle par un cation B' non réductible ---- 31
1.6.4 Conclusion ---- 31

1.7 Type de réacteur ---- 32
1.7.1 Introduction ---- 32
1.7.2 Réacteur à lit fluidisé ---- 32
1.7.3 Réacteur membranaire ---- 34
1.7.4 CONCLUSION ---- 36

1.8 Conclusion sur l'état de l'art ---- 37

1.9 Bibliographie ---- 38

CHAPITRE 2 : METHODES ET CARACTERISATIONS ---- 49

2.1 Introduction ---- 49

2.2 Protocoles de synthèse des pérovskites ---- 49
2.2.1 Réactifs et précurseurs ---- 50
2.2.2 Synthèse de $SrZrO_3$ ---- 50

2.2.3 Synthèse de $SrZr_{0,5}(Ni_{4/5}Fe_{1/5})_{0,5}O_3$ ---- 50
2.2.4 Généralisation ---- 51
2.2.5 La méthode Citrate (C) ---- 51
2.2.6 La méthode Auto-combustion (AC) ---- 52
2.2.7 La méthode Pechini (P) ---- 52

2.3 Techniques de caractérisation physico-chimique des pérovskites ---- 53
2.3.1 Diffraction des rayons X (DRX) ---- 53
2.3.2 Adsorption d'azote (BET) : ---- 54
2.3.3 Analyse Thermogravimétrique (TGA) ---- 55
2.3.4 Spectroscopie Raman ---- 55
2.3.5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) ---- 55
2.3.6 Microscopie Electronique à Balayage (SEM/EDX/Mapping) ---- 56
2.3.7 Microscopie électronique en Transmission (TEM) ---- 56
2.3.8 Spectrométrie de photoélectrons (XPS) ---- 56
2.3.9 Analyse de chimie de surface ---- 56
2.3.9.1 Réduction à température programmée (TPR-H_2) ---- 57
2.3.9.2 Chimisorption d'hydrogène (Pulses H_2) ---- 57
2.3.9.3 Désorption à température programmée d'hydrogène (TPD-H_2) ---- 60
2.3.9.4 Désorption à température programmée (TPD-CO_2) ---- 61

2.4 Evaluation de la réactivité catalytique ---- 63
2.4.1 Présentation du banc de tests catalytiques ---- 63
2.4.2 Test sous conditions intégrales ---- 66
2.4.3 Test sous conditions différentielles ---- 67
2.4.4 Vérification de l'absence de limitations diffusionnelles ---- 68
2.4.4.1 Critère de Weisz-Prater ---- 69
2.4.4.2 Critère de Mears ---- 69
2.4.4.3 Critère de thermicité de Prater ---- 70
2.4.4.4 Evaluation des limitations de transfert de matière et de chaleur en condition intégrale et différentielle ---- 70

2.5 Conclusion ---- 73

2.6 Bibliographie ---- 74

CHAPITRE 3 : ETUDE THERMOCINETIQUE DU REFORMAGE A SEC DU METHANE ---- 75

3.1 Introduction ---- 75

3.2 Etude thermodynamique de la réaction de reformage à sec du méthane ---- 75
3.2.1 Introduction ---- 75
3.2.2 Calcul d'équilibre par minimisation de l'énergie libre de Gibbs ---- 77

3.2.3 Analyse des résultats sans formation de carbone solide ---- 78
3.2.3.1 Variation du rapport CH_4/CO_2 ---- 80
3.2.3.2 Excès stœchiométrique de CH_4 ---- 80
3.2.3.3 Excès stœchiométrique de CO_2 ---- 81
3.2.4 Analyse des résultats avec formation de carbone solide ---- 82
3.2.4.1 Variation du rapport molaire CH_4/CO_2 à l'alimentation ---- 84
3.2.4.1.1 Cas 1 : Excès stœchiométrique de CH_4 ---- 84
3.2.4.1.2 Cas 2 : Excès stœchiométrique de CO_2 ---- 86
3.2.5 Conclusion sur la partie thermodynamique ---- 89

3.3 Modèle pseudo-homogène de réacteur ---- 90
3.3.1 Bilan de matière ---- 91
3.3.2 Bilan d'énergie ---- 91
3.3.3 Bilan de la quantité de mouvement ---- 92
3.3.4 Conditions des tests de simulation ---- 93
3.3.5 Modèles cinétiques sans formation de carbone solide ---- 93
3.3.5.1 Modèles cinétiques impliquant la réaction de DRM ---- 95
3.3.5.1.1 Modèle de Verykios et al. ---- 95
3.3.5.1.2 Modèle de Moradi et al. ---- 95
3.3.5.1.3 Modèle de Nandini et al. ---- 96
3.3.5.1.4 Modèle de Das et al. ---- 96
3.3.5.1.5 Modèle de Richardson et al. ---- 96
3.3.5.1.6 Comparaison des modèles impliquant la réaction de DRM ---- 97
3.3.5.2 Modèle cinétique impliquant les réactions de DRM et RWGS ---- 99
3.3.5.2.1 Profils des flux molaires en fonction de la température ---- 99
3.3.5.2.2 Evolution le long du réacteur ---- 102

3.4 Conclusion du chapitre ---- 104

3.5 Bibliographie ---- 106

CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE LA METHODE DE SYNTHESE DES PEROVSKITES SUR LA REACTION DE REFORMAGE A SEC DU METHANE ---- 107

4.1 Introduction ---- 107

4.2 La méthode Auto-combustion ---- 107
4.2.1 Introduction ---- 107
4.2.2 Résultats DRX et analyse de la cristallinité de la structure ---- 109
4.2.3 Analyse Raman ---- 112
4.2.4 Spectroscopies infrarouge et UV-visible ---- 114
4.2.5 Caractérisations par MEB et EDX ---- 116
4.2.6 Analyse XPS de la formulation SZNF5-AC ---- 119

4.2.7 Réduction en température programmée (TPR-H2) et chimisorption d'hydrogène (Pulses-H2) ---------- 122
4.2.8 Résultats DRX et analyse de la cristallinité de la structure après réduction- 123
4.2.9 Désorption en température programmée de CO_2 (TPD-CO2) ---------- 124
4.2.10 Conclusion sur la méthode Auto-combustion ---------- 126

4.3 La méthode Pechini ---------- 127
4.3.1 Introduction ---------- 127
4.3.2 Résultats DRX et analyse de la cristallinité de la structure ---------- 129
4.3.3 Analyse Raman ---------- 131
4.3.4 Spectroscopie infrarouge ---------- 132
4.3.5 Caractérisations par MEB et EDX ---------- 133
4.3.6 Analyse XPS de la formulation SZNF5-P ---------- 135
4.3.7 Réduction en température programmée (TPR-H2) et chimisorption d'hydrogène (Pulses-H2) ---------- 137
4.3.8 Résultats DRX et analyse de la cristallinité de la structure après réduction- 139
4.3.9 Désorption en température programmée de CO2 (TPD-CO2) ---------- 140
4.3.10 Conclusion sur la méthode Pechini ---------- 141

4.4 La méthode Citrate ---------- 143
4.4.1 Introduction ---------- 143
4.4.2 Résultats DRX et analyse de la cristallinité de la structure ---------- 143
4.4.3 Analyse Raman ---------- 145
4.4.4 Caractérisations par MEB et EDX ---------- 146
4.4.5 Analyse XPS de la formulation SZNF5-C ---------- 148
4.4.6 Réduction en température programmée (TPR-H2) et chimisorption d'hydrogène (Pulses-H2) ---------- 151
4.4.7 Résultats DRX et analyse de la cristallinité de la structure après réduction- 152
4.4.8 Désorption en température programmée de CO_2 (TPD-CO2) ---------- 153
4.4.9 Conclusion sur la méthode Citrate ---------- 154

4.5 Comparaison des trois méthodes de synthèse et discussion ---------- 155
4.5.1 Comparaison des résultats de DRX avant et après réduction ---------- 155
4.5.2 Comparaison des résultats RAMAN ---------- 158
4.5.3 Comparaison des résultats XPS ---------- 161
4.5.4 Comparaison des résultats de TPR-H2 et chimisorption ---------- 164
4.5.5 Comparaison des résultats TPD-CO2 ---------- 166
4.5.6 Discussion générale ---------- 168

4.6 Performance catalytique pour la réaction de reformage à sec du méthane 169
4.6.1 Influence de la température ---------- 169
4.6.2 Test de stabilité ---------- 173

4.7 Caractérisations après tests catalytiques ---------- 175
4.7.1 Caractérisations par MEB et EDX ---------- 175
4.7.2 Résultats DRX et ATG après tests catalytiques ---------- 177

4.8 Conclusion du chapitre ---------- 178

4.9 Bibliographie---------- 178

CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION PARTIELLE SUR LES SITES A ET B DE LA PEROVSKITE (SR,CE)(ZRNIFE)O_3 ---------- 183

5.1 Introduction---------- 183

5.2 Résultats DRX et analyse de la cristallinité de la structure---------- 184
5.2.1 Effet de la substitution sur le site B (SZNFx) ---------- 185
5.2.2 Effet de la substitution sur le site A (SCyZNF5)---------- 186

5.3 Caractérisation par MEB et cartographie élémentaire ---------- 187

5.4 Analyse de la réductibilité---------- 189
5.4.1 Réduction en température programmée (TPR-H2) et chimisorption d'hydrogène ---------- 189
5.4.1.1 Effet de la substitution sur le site B (SZNFx) ---------- 189
5.4.1.2 Effet de la substitution sur le site A (SCyZNF5)---------- 192
5.4.1.3 Caractérisation des propriétés de surface par Pulse-H2---------- 195
5.4.2 Désorption en température programmée de CO_2 (TPD-CO_2) ---------- 195
5.4.2.1 Effet de la substitution sur le site B (SZNFx) ---------- 196
5.4.2.2 Effet de la substitution sur le site A (SCyZNF5)---------- 198
5.4.3 Résultats DRX et analyse de la cristallinité de la structure après réduction- 199
5.4.4 Analyse XPS de la formulation SC3ZNF5 après réduction ---------- 200

5.5 Performance catalytique pour la réaction de DRM---------- 203
5.5.1 Influence de la température de réaction ---------- 203
5.5.2 Effet de la substitution sur le site B (SZNFx) ---------- 205
5.5.3 Effet de la substitution sur le site A (SCyZNF5)---------- 206
5.5.4 Test de stabilité ---------- 207

5.6 Caractérisation des catalyseurs après tests ---------- 208
5.6.1 Résultats DRX et analyse de la cristallinité de la structure ---------- 208
5.6.2 Analyse thermogravimétrique ---------- 210
5.6.3 Analyse XPS de la formulation SC3ZNF5 après test---------- 211

5.7 Conclusion du chapitre ---------- 214

5.8 Bibliographie---------- 216

CHAPITRE 6 : ANALYSE CINETIQUE DE LA REACTION DE REFORMAGE A SEC DU METHANE CATALYSEE PAR LES PEROVSKITES SZNF5 ET SC3ZNF5. ---------- 218

6.1 Introduction---------- 218

6.2 Etude cinétique de la réaction de reformage à sec du méthane ---------- 219

6.2.1 Etude de l'influence des paramètres réactionnels sur la réaction de DRM -- 219

6.2.1.1 Effet de la température ---------- 219

6.2.1.2 Energies d'activation apparentes ---------- 220

6.2.1.3 Effet des pressions partielles et détermination des ordres partiels de réaction 222

6.2.1.3.1 Influence de la pression partielle de CH_4 ---------- 222

6.2.1.3.2 Influence de la pression partielle de CO_2 ---------- 225

6.3 Analyse du modèle cinétique de type Langmuir-Hinshelwood ---------- 230

6.3.1 Méthodologie de régression ---------- 231

6.3.2 Diagramme de parité ---------- 232

6.3.3 Interprétation des paramètres cinétiques ---------- 234

6.3.4 Confrontation aux données expérimentales---------- 235

6.3.4.1 Effet de la température ---------- 236

6.3.4.2 Effet de la pression partielle de CH_4---------- 236

6.3.4.3 Effet de la pression partielle de CO_2---------- 237

6.4 Conclusion ---------- 239

6.5 Bibliographie---------- 240

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES---------- 242

ANNEXES ---------- 248

8.1 Vérification de l'absence de limitations diffusionnelles ---------- 248

8.2 Corrélations pour l'estimation des propriétés des gaz ---------- 252

RESUME ET ABSTRACT ---------- 256

Liste des Figures

Figure 1.1 Parcours du biogaz, de la production à l'utilisation. 5

Figure 1.2. Voies de valorisation et production du biogaz. 8

Figure 1.3. Mécanisme réactionnel proposé pour le reformage à sec du méthane [39].15

Figure 1.4. Mécanisme de réaction pour la conversion du DRM sur des sites Ni, Co et Ni-Co [25]. 16

Figure 1.5. Effet de la synergie acido-basique du support pour la réaction de DRM par Das et al [52]. 17

Figure 1.6. Représentation schématique de l'influence des lacunes d'oxygène sur un catalyseur Ni/$Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_2$ par Makri et al [64]. 18

Figure 1.7. Mécanisme de réduction de pérovskites proposé par Despoina et al [76] .. 22

Figure 1.8. Schéma de l'adsorption de carbonate bidentate et monodentate. 24

Figure 1.9. Schéma de la mobilité d'oxygène dans la pérovskite $LaCoO_3$ [88] 25

Figure 1.10. Schéma de changement de phase en fonction de l'avancement de la réduction de pérovskites ABO_3 [110] 27

Figure 1.11. Schéma et configurations de réacteurs à lit fluidisé/membranaires pour la réaction de DRM..... 34

Figure 1.12. Réacteurs membranaires pour la réaction de DRM. 36

Figure 2.1. Comparaison des données DRX et du profil DRX après raffinement Rietveld pour la pérovskite $SrZr_{0,5}(Ni_{4/5}Fe_{1/5})_{0,5}O_3$-P. 54

Figure 2.2 Quantité d'H_2 chimisorbé et non chimisorbé en fonction du nombre de pulses de la pérovskite $SrZr_{0,5}(Ni_{4/5}Fe_{1/5})_{0,5}O_3$-P. 58

Figure 2.3 Profil de température pour les tests de TPR, Pulses H_2 et TPD-H_2. 60

Figure 2.4 Profils de spectroscopie de masse (A) adsorption d'H_2, (B) désorption d'H_2 de la pérovskite $SrZr_{0,5}(Ni_{4/5}Fe_{1/5})_{0,5}O_3$-P. 61

Figure 2.5. Profil de température pour les tests de TPD-CO_2..... 62

Figure 2.6. Profils de spectroscopie de masse (A) adsorption de CO_2, (B) désorption de CO_2, et profil TCD (C) désorption de CO_2 de la pérovskite $SrZr_{0,5}(Ni_{4/5}Fe_{1/5})_{0,5}O_3$-P.. 63

Figure 2.7. Schéma du banc d'essais pour les tests catalytique au LRGP. 65

Figure 2.8. Diagramme de température pour les tests catalytiques sous conditions intégrales..... 67

Figure 3.1 Evolution des quantités molaires de CH_4, CO_2, CO, H_2 et H_2O en fonction de la température avec une alimentation CH_4 : CO_2 = 1 : 1 sans formation de carbone solide ($P = 1\ bar, ntotal = 2\ mol$)..... 79

Figure 3.2 Influence du rapport molaire CH_4/CO_2 de 1 à 3 (excès en CH_4) sur A) conversion de CH_4, B) Conversion de CO_2, C) rapport H_2/CO. 81

Figure 3.3 Influence du rapport molaire CH_4/CO_2 de 1 à 0,33 sur A) conversion de CH_4, B) Conversion de CO_2, C) rapport H_2/CO. 82

Figure 3.4 Evolution des quantités molaires de CH_4, CO_2, CO, H_2, H_2O et C(s) en fonction de la température avec une alimentation $CH_4 : CO_2 = 1 : 1$ (système réactionnel prenant en compte la formation de C(s) solide) (P=1 bar, $n_{total} = 2$ mol). 83

Figure 3.5 Effet de la variation du rapport d'alimentation CH_4/CO_2 de 1 à 3 sur A) la conversion de CH_4, B) Conversion de CO_2. 84

Figure 3.6 Effet de la variation du rapport d'alimentation CH_4/CO_2 de 1 à 3 sur A) la formation de C(s) et B) la formation de H_2O**.** 85

Figure 3.7 Effet de la variation du rapport d'alimentation CH_4/CO_2 de 1 à 3 sur le rapport H_2/CO**.** 86

Figure 3.8 Effet de la variation du rapport d'alimentation CH_4/CO_2 de 1 à 0 sur A) conversion de CH_4, B) Conversion de CO_2. 87

Figure 3.9 Effet de la variation du rapport d'alimentation CH_4/CO_2 de 1 à 0 sur A) la formation de C(s) et B) la formation de H_2O. 88

Figure 3.10 Effet de la variation du rapport d'alimentation CH_4/CO_2 de 1 à 0 sur le rapport H_2/ CO. 89

Figure 3.11 Schéma de principe du réacteur piston 1D supposé pseudo-homogène... 91

Figure 3.12 Comparaison des profils axiaux de conversion en méthane pour les modèles de reformage à sec du méthane. $\mathrm{T(e)} = 948\ \mathrm{K}$, $\mathrm{WHSV} = 40\ \mathrm{L\ h\text{-}1g\text{-}1}$, $\mathrm{P(e)} = 1\ \mathrm{bar}$. 98

Figure 3.13 Evolution des flux molaires en sortie de réacteur en fonction de la température. Les courbes (mod) correspondent au modèle cinétique de Richardson et al., et les courbes (eq) correspondent à l'équilibre thermodynamique sans formation de carbone. $\mathrm{WHSV} = 40\ \mathrm{L\ h\text{-}1g\text{-}1}$, $\mathrm{P(e)} = 1\ \mathrm{bar}$..... 99

Figure 3.14 Evolutions des conversions du CH_4 et du CO_2 en fonction de la température. de réacteur en fonction de la température. Les courbes (mod) correspondent au modèle cinétique de Richardson et al., et les courbes (eq) correspondent à l'équilibre thermodynamique sans formation de carbone. $\mathrm{WHSV} = 40\ \mathrm{L\ h\text{-}1g\text{-}1}$, $\mathrm{P(e)} = 1\ \mathrm{bar}$. 100

Figure 3.15 (A) Evolution du rapport H_2/ CO et (B) du flux de sortie de H_2O en fonction de la température en sortie de réacteur. $\mathrm{WHSV} = 40\ \mathrm{L\ h\text{-}1g\text{-}1}$,$\mathrm{P(e)} = 1\ \mathrm{bar}$.....101

Figure 3.16 Evolution (A) des flux molaires, (B) de la température et (C) de la pression le long du réacteur (cinétique de Richardson et al.) . $\mathrm{T(e)} = 973\ \mathrm{K}$, $\mathrm{T(p)} = 973\ \mathrm{K}$, $\mathrm{WHSV} = 40\ \mathrm{L\ h\text{-}1g\text{-}1}$, $\mathrm{P(e)} = 1\ \mathrm{bar}$. 103

Figure 4.1 Schéma illustrant les différentes étapes de la méthode auto-combustion.108

Figure 4.2 Diagrammes des rayons X des pérovskites SZNFx synthétisées par la méthode auto-combustion. (B) Zoom sur 2θ de 30,4° à 31,4°. 110

Figure 4.3 Spectres Raman des pérovskites SZ-AC (A) et SZNFx-AC(B) synthétisées par la méthode auto-combustion. 113

Figure 4.4 (A) Spectres FT-IR et (B) UV-visible des pérovskites SZ-AC et SZNFx-AC.(C) Graphiques de Tauc utilisés pour déterminer les valeurs de la bande interdite Eg de SZ-AC et SZNFx-AC.....115

Figure 4.5 Images MEB des pérovskites (A) SZ-AC, (B) SZNF2.5-AC, (C) SZNF5-AC, (D) SZNF7.5-AC. 117

Figure 4.6 Images MEB et images de cartographie élémentaire des rayons X (Mapping) des pérovskites SZ-AC, SZNF2.5-AC, SZNF5-AC, SZNF7.5-AC. 118

Figure 4.7 Spectres HR-XPS SZNF5-AC des éléments (A) Sr 3d, (B) Zr 3d, (C) O 1s, (D) Ni 2p et (E) Fe 2p. 120

Figure 4.8 (A) Profils de réduction en température programmée (TPR-H_2) de la pérovskite SZNF5-AC et déconvolution des zones de consommation d'hydrogène. (B) Quantité d'hydrogène chimisorbé et non chimisorbé pendant les pulses d'H_2 pour la pérovskite SZNF5-AC.....122

Figure 4.9 Diffractogramme des rayons X de la pérovskite SZNF5-AC après réduction (SZNF5-AC-R). (B) Zoom sur 2θ de 30,4° à 31,6°.....124

Figure 4.10 Désorption en température programmée de CO_2 (TPD-CO_2) pour la pérovskite SZNF5-AC.....125

Figure 4.11 Schéma illustrant les différentes étapes de la méthode Pechini [29] 128

Figure 4.12 Diagrammes des rayons X des pérovskites SZNFx synthétisées par la méthode Pechini. (B) Zoom sur 2θ de 30,4° à 31,6°. 130

Figure 4.13 Spectre Raman de la pérovskite SZ-P. 131

Figure 4.14 Spectres FT-IR des pérovskites SZ-P et SZNFx-P. 132

Figure 4.15 Image MEB et histogrammes des tailles de particules des pérovskites (A, A') SZ-P, (B, B') SZNF2.5-P, (C,C') SZNF5-P, (D,D') SZNF7.5-P. 133

Figure 4.16 Images MEB et cartographie élémentaires pour les pérovskites SZNF2.5-P, SZNF5-P, et SZNF7.5-P. 134

Figure 4.17 Spectres HR-XPS de SZNF5-P pour les éléments (A) Sr 3d, (B) Zr 3d, (C) O 1s, (D) Ni 2p et (E) Fe 2p. 136

Figure 4.18 (A) Profils de réduction en température programmée (TPR-H_2) de la pérovskite SZNF5-P et déconvolution des zones de consommation d'hydrogène. (B) Quantité d'hydrogène chimisorbé et non chimisorbé pendant les pulses H_2 pour la pérovskite SZNF5-P. 138

Figure 4.19 Diffractogrammes des rayons X de la pérovskite SZNF5-P après réduction (SZNF5-P-R). (B) Zoom sur 2θ de 30,4° à 31,6°. 139

Figure 4.20 Désorption en température programmée de CO_2 (TPD-CO_2) pour la pérovskite SZNF5-P. 141

Figure 4.21 (A) Difractogrammes des rayons X des pérovskites SZNFx synthétisées par la méthode citrate. (B) Zoom sur 2θ de 30,4 à 31,6°. 144

Figure 4.22 Spectre Raman de la pérovskite SZ-C.....146

Figure 4.23 Images MEB des pérovskites (A) SZ-C, (B) SZNF2.5-C, (C) SZNF5-C, (D) SZNF7.5-C. 147

Figure 4.24 Images MEB et cartographies élémentaires de la pérovskite SZNF5-C. 148

Figure 4.25 Spectres XPS-HR SZNF5-C des éléments (A) Sr 3d, (B) Zr 3d, (C) O 1s, (D) Ni 2p et (E) Fe 2p. 150

Figure 4.26 (A) Profils de réduction en température programmée (TPR-H_2) de la pérovskite SZNF5-P et déconvolution des zones de consommation d'hydrogène. (B) Quantité d'hydrogène chimisorbé et non chimisorbé pendant pulses H_2 pour la pérovskite SZNF5- P. 152

Figure 4.27 Diffractogramme des rayons X de la pérovskite SZNF5-C après réduction (SZNF5-C-R). (B) Zoom sur 2θ de 30,4° à 31,6°. 153

Figure 4.28 Désorption en température programmée de CO_2 (TPD-CO_2) pour la pérovskite SZNF5-C. 154

Figure 4.29 Diffractogrammes des rayons X des pérovskites SZ (A) et SZNF5 -B) obtenues par les méthodes (P), (C) et (AC). 156

Figure 4.30 (A) Diffraction des rayons X des pérovskites SZNF5 après réduction par les méthodes (P), (C) et (AC). (B) Zoom sur 2θ de 30,4° à 31,6°. 158

Figure 4.31 Spectres Raman de la pérovskite SZ synthétisée par la méthode (P), (AC) et (C). 159

Figure 4.32 Spectres XPS-HR des formulations SZNF5-C (a1-a5), SZNF5-AC (b1-b5) et SZNF5-P (c1-c5) avant réduction, montrant les états d'oxydation et la composition en surface des éléments Sr, Zr, Ni, Fe et O. Spectres Sr 3d (a1-c1), Zr 3d (a2-c2), Ni 2p (a4-c4), Fe 2p (a4-c4) et O 1s (a5-c5). 162

Figure 4.33 Profils de déconvolution H2-TPR des pérovskites SZNF5 synthétisées par les méthodes (P), (AC) et (C).....165

Figure 4.34 Profils TPD-CO_2 des pérovskites SZNF5 synthétisées par les méthodes (P), (AC) et (C). 167

Figure 4.35 Conversion du CH_4 (%) en fonction de la température pour SZNF5 synthétisé par les méthodes (P), (AC) et (C).15 mL min^{-1} CO_2, 15 mL min^{-1} CH_4, 3 mL min^{-1} N_2, 50 mg de catalyseur, WHSV = 40 L $h^{-1}g^{-1}$, P = 1 atm.....170

Figure 4.36 Conversion du CO_2 (%) en fonction de la température pour SZNF5 synthétisé par les méthodes (P), (AC) et (C).15 mL min^{-1} CO_2, 15 mL min^{-1} CH_4, 3 mL min^{-1} N_2, 50 mg de catalyseur, WHSV = 40 L $h^{-1}g^{-1}$, P = 1 atm.....171

Figure 4.37 Rapport H_2/CO en fonction de la température pour SZNF5 synthétisé par les méthodes (P), (AC) et (C).15 mL min^{-1} CO_2, 15 mL min^{-1} CH_4, 3 mL min^{-1} N_2, 50 mg de catalyseur, WHSV = 40 L $h^{-1}g^{-1}$, P = 1 atm. 172

Figure 4.38 Tests de stabilité pendant 25 h de la conversion du CH_4 pour les catalyseurs SZNF5 synthétisés par les méthodes (P), (AC) et (C). 15 mL min^{-1} CO_2, 15 mL min^{-1} CH_4, 3 mL min^{-1} N_2, 50 mg de catalyseur, WHSV = 40 L $h^{-1}g^{-1}$, P = 1 atm. 173

Figure 4.39 Tests de stabilité pendant 25 h de la conversion du CO_2 pour les catalyseurs SZNF5 synthétisés par les méthodes (P), (AC) et (C). 15 mL min^{-1} CO_2, 15 mL min^{-1} CH_4, 3 mL min^{-1} N_2, 50 mg de catalyseur, WHSV = 40 L $h^{-1}g^{-1}$, P = 1 atm. 174

Figure 4.40 Tests de stabilité pendant 25 h du rapport H_2/CO pour les catalyseurs SZNF5 synthétisés par les méthodes (P), (AC) et (C). 15 mL min^{-1} CO_2, 15 mL min^{-1} CH_4, 3 mL$min^{-1}N_2$, 50 mg de catalyseur, WHSV = 40 L $h^{-1}g^{-1}$, P = 1 atm. 175

Figure 4.41 Images SEM et cartographies élémentaires des formulations SZNF5-C (A-D), SZNF5-AC (E-H), SZNF5-P (I-L). Echantillons après synthèse : A, E, I. Echantillons après le test de stabilité : C,G,K. 176

Figure 4.42 Analyses DRX pour les catalyseurs SZNF5-P, SZNF5-AC et SZNF5-C après tests catalytiques. 177

Figure 5.1 Diagrammes des rayons X des pérovskites SZNFx (A) et SCyZNF5 (B). 185

Figure 5.2 Images MEB et cartographies élémentaires pour les formulations SZNF5, SC1ZNF5, SC2ZNF5, et SC3ZNF5. 188

Figure 5.3 L'énergie de formation de lacune d'oxygène (Eov) et la barrière d'énergie de diffusion de l'oxygène (Eb) sur : (a) $SrFeO_3$, (b) $SrFeO_3$ avec adsorption de CeO_2, (c) $SrFeO_3$ partiellement substitué par du Ce [1]. 189

Figure 5.4 Profils de déconvolution TPR-H_2 des formulations (A) SZNFx avec x = 0, 2.5, 5 et 7.5 et (B) SCyZNF5 avec y = 0, 1, 2, 3. 191

Figure 5.5 Profils TPD-CO_2 des formulations SZNFx avec x = 0, 2.5, 5 et 7.5 (A) et SCyZNF5 avec y = 0, 1, 2 et 3 (B). 196

Figure 5.6 Diffractogrammes des rayons X de la formulation SZNF5 après réduction (A), et de la formulation SC3ZNF5 (B). L'insert dans les deux figures correspond au zoom sur 2θ de 30,4° à 31,6°. 199

Figure 5.7 Spectres XPS-HR de SC3ZNF5 après réduction pour les éléments Sr 3d, Zr 3d, O 1s, Ce 3d, Ni 2p et Fe 2p. 201

Figure 5.8 Performance catalytique de SZNFx et SCyZNF5 dans la réaction de reformage à sec du méthane de 600 à 750 °C : (A) Conversion du CH_4 pour SZNFx, (B) Conversion du CH_4 pour SCyZNF5, (C) Conversion du CO_2 pour SZNFx, et (D) Conversion du CO_2 pour SCyZNF5. Conditions des tests catalytiques : 15 mL min-1 de CO_2, 15 mL min-1 de CH_4, 3 mL min-1 de N_2, 50 mg de catalyseur, $WHSV = 40\ L\ h\text{-}1g\text{-}1$, $P = 1\ atm$. 204

Figure 5.9 Rapport H_2/CO pour (A) la formulation SZNFx, (B) la formulation SCyZNF5 pour la réaction de reformage à sec du méthane. Conditions des tests catalytiques : 15 mL min-1de CO_2, 15 mL min-1 de CH_4, 3 mL min-1 de N_2, 50 mg de catalyseur, $WHSV = 40\ L\ h\text{-}1g\text{-}1$, $P = 1\ atm$. 205

Figure 5.10 Test de stabilité sur 22 h : Conversion du CH_4 en fonction du temps pour les formulations (A) SZNFx et (B) SCyZNF5. Conditions des tests de stabilités : 15 mL min-1 de CO_2, 15 mL min-1 de CH_4, 3 mL min-1 de N_2, 50 mg de catalyseur, $WHSV = 40\ L\ h\text{-}1g\text{-}1$, P = 1 atm, T = 750 °C. 207

Figure 5.11 Analyses DRX après test pour les formulations SZNF2.5-AT, SZNF5-AT et SZNF7.5-AT (A), ainsi que les formulations SC1ZNF5-AT et SC3ZNF5-AT. 209

Figure 5.12 Profils ATG des pérovskites SZNFx (A) et SCyZNF5 (B) après test de stabilité. 210

Figure 5.13 Spectres HR-XPS de SC3ZNF5 après test de stabilité pour les éléments Sr 3d, Zr 3d, O 1s, Ce 3d, Ni 2p, Fe 2p et C 1s. 212

Figure 6.1 Influence de la variation de température sur la vitesse de consommation du CH_4 ($rCH4$) pour SC3ZNF5 et SZNF5. Conditions opératoires : Conditions opératoires : $FCH4 = 20\ mL\ min\text{-}1$, $FCO2 = 20\ mL\ min\text{-}1$, $FN2 = 160\ mL\ min\text{-}1$, $mcat = 20\ mg_t$, $WHSV = 600\ L\ g\text{-}1h\text{-}1$, $T = 750\ °C$, $Ptot = 101\ kPa$.....220

Figure 6.2 Tracés d'Arrhenius (ln(ri) en fonction de 1/T) pour A) SC3ZNF5, et B) SZNF5. Les lignes en pointillé correspondent aux régressions linéaires des points expérimentaux. Conditions opératoires : $FCH4 = 20\ mL\ min\text{-}1$, $FCO2 = 20\ mL\ min\text{-}1$, $FN2 = 160\ mL\ min\text{-}1$, $mcat = 20\ mg_t$, $WHSV = 600\ L\ g\text{-}1h\text{-}1$, $T = 650\ à\ 750\ °C$, $Ptot = 101\ kPa$.....221

Figure 6.3 Effet de la pression partielle de CH_4 ($PCH4$) sur $rCH4$ (A,B) à $PCO2$ = 10 kPa sur les formulations A) SC3ZNF5 et B) SZNF5 à 650, 700 et 750 °C. Conditions opératoires : $FCH4 = 10\ à\ 70\ mL\ min\text{-}1$, $FCO2 = 20\ mL\ min\text{-}1$, $FN2 = 110\ à\ 170\ mL\ min\text{-}1$, $mcat = 20\ mg_t$, $WHSV = 600\ L\ g\text{-}1h\text{-}1$, $Ptot = 101\ kPa$. 223

Figure 6.4 Tracé de ln ($rCH4$) en fonction de ln($PCH4$) pour l'estimation des ordre partiels en méthane sur les deux pérovskites : A) SC3ZNF5 et B) SZNF5. Les lignes en pointillé correspondent aux régressions linéaires des points expérimentaux. Conditions opératoires : $FCH4 = 10\ à\ 70\ mL\ min\text{-}1$, $FCO2 = 20\ mL\ min\text{-}1$, $FN2 = 110\ à\ 170\ mL\ min\text{-}1$, $mcat = 20\ mg_t$, $WHSV = 600\ L\ g\text{-}1h\text{-}1$, $Ptot = 101\ kPa$. 224

Figure 6.5 Effet de la pression partielle de CO_2 ($PCO2$) sur $rCH4$ (A,B) à P_{CH4} = 10 kPa A) SC3ZNF5 et B) SZNF5. Conditions opératoires : $FCH4 = 20\ mL\ min\text{-}1$, $FCO2 = 10\ à\ 90\ mL\ min\text{-}1$, $FN2 = 100\ à\ 170\ mL\ min\text{-}1$, $mcat = 20\ mg_t$, $WHSV = 600\ L\ g\text{-}1h\text{-}1$, $Ptot = 101\ kPa$. F_{CH4} = 20 mL.min^{-1}, F_{CO2} = 10 à 90 mL.min^{-1}, F_{N2} = 100 à 170 mL.min^{-1}, m_{cat} = 20 mg, T = 650, 700 et 750 °C, P_{tot} = 101 kPa, $WHSV = 600\ L\ g\text{-}1h\text{-}1$. 226

Figure 6.6 Tracé de ln $rCH4$ en fonction de ln($PCO2$) pour l'estimation des ordre partiels en CO2 de A) SC3ZNF5 et B) SZNF5. Les lignes en pointillé correspondent aux régressions linéaires des points expérimentaux. Conditions opératoires : F_{CH4} = 20 mL.min^{-1}, F_{CO2} = 10 à 90 mL.min-1, F_{N2} = 100 à 170 mL.min^{-1}, m_{cat} = 20 mg, P_{tot} = 101 kPa ; $WHSV = 600\ L\ g\text{-}1h\text{-}1$. 228

Figure 6.7 Diagramme de parité entre les vitesses de consommation du CH_4 expérimentales et modélisées par le modèle LHHW (Eq (6.8))sur la formulation (A) SC3ZNF5 et (B) SZNF5. 233

Figure 6.8 Confrontation du modèle LHHW aux données expérimentales sur l'influence de la variation de température sur la vitesse de consommation du CH_4 ($rCH4$) pour (A) SC3ZNF5 et (B) SZNF5.....236

Figure 6.9 Confrontation du modèle LHHW sur la réaction de DRM aux données expérimentales sur l'influence de la pression partielle en CH_4 (5-35 kPa) sur la vitesse de consommation du CH_4 ($rCH4$) pour (A) SC3ZNF5 et (B) SZNF5.....237

Figure 6.10 Comparaison pour la réaction de DRM, des valeurs modélisées (LHHW) aux données expérimentales sur l'influence de la pression partielle en CO_2 (5-45 kPa) sur la vitesse de consommation du CH4 ($rCH4$) pour (A) SC3ZNF5 et (B) SZNF5. .238

Liste des Tableau

Tableau 1.1 Comparaison des technologies de génération de Syngas [10]. 9

Tableau 2.1 Résumé des critères de limitation du transfert de matière et de chaleur en condition intégrale et différentielle. 72

Tableau 3.1 Réactions chimiques pouvant être considérées dans le système. 76

Tableau 3.2 Résumé des conditions opératoires utilisées pour la modélisation de différentes cinétiques de DRM. 94

Tableau 4.1 Groupe, facteur de tolérance, surface spécifique et taille des cristallites pour les pérovskites SZNFx-AC. 112

Tableau 4.2 Comparaison des pourcentages atomiques théoriques (T) et expérimentaux (E) des éléments Fe, Ni, Sr et Zr dans différentes compositions de la pérovskite SZNFx-AC. 118

Tableau 4.3 Analyse XPS des éléments et phases de la pérovskite SZNF5-AC. 121

Tableau 4.4 Groupe, facteurs de tolérance, surfaces spécifiques et tailles des cristallites pour les pérovskites SZNFx-P. 130

Tableau 4.5 Comparaison des pourcentages atomiques théoriques (T) et expérimentaux (E) des éléments Fe, Ni, Sr et Zr dans les différentes compositions de pérovskites. 134

Tableau 4.6 Analyse XPS des éléments et phases de la pérovskite SZNF5-P.....137

Tableau 4.7 Groupe, facteur de tolérence, surface spécifique et taille des cristallites pour les pérovskites SZNFx-C. 145

Tableau 4.8 Comparaison des pourcentages atomiques théoriques (T) et expérimentaux (E) des éléments Fe, Ni, Sr et Zr dans différentes compositions de la pérovskite SZNFx-C. 148

Tableau 4.9 Analyse XPS des éléments et phases de la pérovskite SZNF5-C. 150

Tableau 4.10 Propriétés structurales et composition élémentaire des pérovskites SZ et SZNF5 après calcination par les méthodes (P), (C) et (AC). 157

Tableau 4.11 Bandes Raman pour les pérovskites SZ synthétisées par la méthode (P), (AC) et (C) et leur mode de vibrations. 160

Tableau 4.12 Analyse XPS des éléments et phases des pérovskites SZNF5-AC, SZNF5-P et SZNF5-C**.** 163

Tableau 4.13 Propriétés physico-chimiques des formulations SZNF5-C, SZNF5-AC et SZNF5-P après réduction 166

Tableau 4.14 Basicité TPD-CO_2 pour la pérovskite SZNF5 synthétisé par les méthodes (P), (AC) et (C). 168

Tableau 5.1 Propriétés structurales et composition élémentaire des échantillons calcinés. 184

Tableau 5.2 Propriétés physico-chimiques des échantillons réduits 191

Tableau 5.3 Contribution des zones de réduction en % de consommation d'hydrogène pour les formulations SZNFx et SCyZNF5. 192

Tableau 5.4 Basicité des pérovskites SZNFx et SCyZNF5 après réduction par TPD-CO_2 198

Tableau 5.5 Analyse XPS des éléments et phases de la pérovskite SC3ZNF5 après réduction. 203

Tableau 5.6 Evolution de la taille des cristallites avant et après test de stabilité 209

Tableau 5.7 Analyse XPS des éléments et phases de la pérovskite SC3ZNF5 après test de stabilité. 213

Tableau 6.1 Constantes préexponentielles apparentes (A_i) et énergies d'activation $Ea_{app,i}$ pour les formulations SC3ZNF5 et SZNF5 déduites des tracés d'Arrhénius pour la réaction de DRM et de RWGS. 222

Tableau 6.2 Ordres partiels apparents en CH_4 α_{app} (CH_4) pour SC3ZNF5 et SZNF5 de 650, 700 et 750 °C, $PCH4$: 5 à 30 kPa, $PCO2$ = 10 kPa. 224

Tableau 6.3 Ordres partiels apparents en CO_2 β_{app} (CO_2) pour SC3ZNF5 et SZNF5 de 650 à 750 °C. 229

Tableau 6.4 Paramètre cinétiques et d'adsorption sur les formulations SC3ZNF5, SZNF5 obtenus par régressions non linéaire de l'Eq (6.8). 234

Tableau 8.1 Paramètres liés au réacteur. 248

Tableau 8.2 Caractéristiques du catalyseur. 249

Tableau 8.3 Paramètres de transfert de matière. 250

Tableau 8.4 Paramètres de transfert de chaleur. 251

Tableau 8.5 Paramètre de limitation au transfert de chaleur. 251

Tableau 8.6 Paramètre pour l'estimation des propriétés des gaz. 252

Liste des abréviations

Abréviation	Définition
-AT	Suffixe utilisé pour un échantillon après test catalytique
-R	Suffixe utilisé pour un échantillon après réduction
AC	Méthode Auto-combustion
ATG/TGA	Analyse thermogravimétrique
BET	Brunauer Emmett Teller
BJH	Barett-Joyner-Halenda
C	Méthode Citrate
C(s)	Carbone solide
DFT	Théorie fonctionnelle de la densité
DRM	Reformage à sec du méthane (Dry Methane Reforming)
DRX	Diffraction des Rayons X
FBR	Réacteur à lit fixe (Fixed bed reactor)
FIBR	Réacteur à lit fluidisé (Fluidized bed reactor)
FT	Procédés de Fischer-Tropsch
FTIR	Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy)
GA	Algorithme génétique
GC	Chromatographie en phase gazeuse
HFMR	Réacteur membranaire à fibre creuse (Hollow fiber membrane reactor)
HR-XPS	Spectroscopie de photoélectrons X - haute résolution
JCPDS	Centre international pour les données de diffraction (Joint committee on powder diffraction standards)
LHHW	Modèle cinétique de Langmuir Hinshelwood Hougen Watson
MATLAB	Environnement MATrix LBoratory
MFC	Contrôleur de débit massique
MS	Spectroscopie de masse

P	Méthode Pechini
PDF	Base de données DRX (Powder diffraction file)
POX	Oxydation partielle du méthane (Partial Oxidation)
RDS	Etape cinétiquement limitante
RMC	Réacteur à membrane catalytique
RWGS	Réaction inverse du gaz à l'eau (Reverse Water Gas Shift)
SEM/MEB	Microscopie électronique à balayage
SiC	Carbure de silicium (diluant inerte du lit catalytique)
SMR	Vaporeformage du méthane (Steam Methane Reforming)
Syngaz	Gaz de synthèse ($CO + H_2$)
TCD	Détecteur à conductivité thermique
TEM	Microscopie électronique en transmission
TPD-CO_2	Désorption à température programmée de CO_2
TPD-H2	Désorption à température programmée de H_2
TPR	Réduction programmée en température
UV	Ultraviolet
WHSV	Vitesse spatiale horaire massique

Nomenclature

Symbole	Définition	Unité
$\mathbf{A}$	Section interne du tube du réacteur	m^2
$\mathbf{A, B, C, D, E}$	Coefficients de la corrélation de Shomate	Sans unité
$\mathbf{A_i}$	Facteur pré-exponentiel d'Arrhenius de la réaction i	$\mathrm{mol\ g^{-1}\ s^{-1}\ kPa^{-1}}$
$\mathbf{a_m}$	Surface occupée par un atome de Ni	m^2
$\mathbf{BIM}$	Nombre de Biot matière	$\mathrm{m\ s^{-1}}$
$\mathbf{BIT}$	Nombre de Biot thermique	Sans unité
$\mathbf{C_e}$	Concentration en entée du réacteur	$\mathrm{mol\ m^{-3}}$
$\mathbf{C_s}$	Concentration à la surface de la particule	$\mathrm{mol\ m^{-3}}$
$\mathbf{C_j}$	Concentration de l'espèce j	$\mathrm{mol\ m^{-3}}$
$\mathbf{C_p{}^0(T)}$	Capacité calorifique standard à la température T	$\mathrm{J\ mol^{-1}K^{-1}}$
$\mathbf{C_{p,mix}}$	Capacité calorifique molaire moyenne du mélange gazeux	$\mathrm{J\ mol^{-1}K^{-1}}$
$\mathbf{D_i}$	Diamètre interne du réacteur	m
$\boldsymbol{d_p}$	Diamètre des particules catalytiques	m
$\mathbf{D_{eff}}$	Dispersion métallique effective	Sans unité
$\mathbf{D_{A,eff}}$	Diffusivité effective de l'espèce A dans le catalyseur	$\mathrm{m^2\ s^{-1}}$
$\mathbf{dF_i/dz}$	Gradient du débit molaire de l'espèce i le long du réacteur	$\mathrm{mol\ s^{-1}m^{-1}}$
$\mathbf{dP/dz}$	Gradient de pression le long du réacteur (perte de charge)	$\mathrm{Pa\ m^{-1}}$
$\mathbf{dT/dz}$	Gradient de température le long du réacteur	$\mathrm{K\ m^{-1}}$
$\mathbf{D(\%)}$	Dispersion métallique	Sans unité
$\mathbf{Ea_{i,app}}$	Energie d'activation apparente de la réaction i	$\mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
$\mathbf{E_g}$	Energie de bande interdite	eV

$\mathbf{f}(\%)$	Degré de réduction du catalyseur	Sans unité
$\boldsymbol{f_e}$	Facteur de résistance externe au transfert de matière	Sans unité
$\mathbf{f_i}$	Fugacité de l'espèce i	bar
$\mathbf{f^\circ}$	Fugacité standard	bar
$\mathbf{F_i}$	Débit molaire de l'espèce i	$\mathrm{mol\ s^{-1}}$
$\mathbf{F_{tot}}$	Débit total des espèces	$\mathrm{mol\ s^{-1}}$
f(%)	Degré de réduction du catalyseur	Sans unité
$\mathbf{F_i}$	Débit molaire de l'espèce i	$\mathrm{mol\ s^{-1}}$
$\mathbf{F_{tot}}$	Débit total des espèces	$\mathrm{mol\ s^{-1}}$
$\mathrm{f_{obj}}$	Fonction objectif	Sans unité
$\mathbf{G^\circ(T)}$	Energie libre de Gibbs standard à la température T	$\mathrm{J\ mol^{-1}}$
$\mathbf{G_{total}}$	Energie libre de Gibbs totale	$\mathrm{J\ mol^{-1}}$
$\mathbf{h}$	Coefficient de transfert de chaleur	$\mathrm{W\ m^{-2}K^{-1}}$
$\mathbf{h}$	Constante de Planck	Sans unité
$\mathbf{H^0(T)}$	Enthalpie standard de formation à la température T	$\mathrm{J\ mol^{-1}}$
$\mathbf{k}$	Constante de vitesse de la réaction de DRM	$\mathrm{mol\ kg_{cat}{}^{-1}s^{-1}}$
$\mathbf{k_D}$	Coefficient de transfert de matière externe	$\mathrm{m\ s^{-1}}$
$\mathbf{K_i}$	Constante d'équilibre d'adsorption de l'espèce i	$\mathrm{atm^{-1}}$
$\mathbf{Kp_1}$	Constante d'équilibre de la réaction de DRM	$\mathrm{atm^2}$
$\mathbf{L}$	Longueur du lit catalytique	m
$\mathbf{L_p}$	Longueur caractéristique du catalyseur	m
$\mathbf{M}$	Critère de Mears	Sans unité
$\mathbf{M_i}$	Masse molaire de l'espèce i	$\mathrm{kg\ mol^{-1}}$
$\mathbf{m_{cat}}$	Masse du catalyseur	kg
$\mathbf{N}$	Nombre total d'espèce considérées	Sans unité
$\mathbf{n_i}$	Quantité de matière de l'espèce i à l'état d'équilibre	mol

$\mathbf{n_i, o}$	Quantité de matière initiale de l'espèce i	mol
$\mathbf{N_A}$	Nombre d'Avogadro	$\mathrm{mol^{-1}}$
$\mathbf{n_i}$	Quantité de matière de l'espèce i	mol
$\mathbf{Nu}$	Nombre de Nusselt	Sans unité
$\mathbf{P_i}$	Pression partielle de l'espèce i	atm
$\mathbf{P_{tot}}$	Pression totale	kPa
$\mathbf{Pe}$	Nombre de Péclet	Sans unité
$\mathbf{Pr}$	Nombre de Prandtl	Sans unité
$\mathbf{Q_t}$	Débit volumique total (25 °C, 1 atm)	$\mathrm{m^3.s^{-1}}$
$\mathbf{R}$	Constante universelle des gaz parfaits	$\mathrm{J\ mol^{-1}K^{-1}}$
$\mathbf{r_{app}}$	Vitesse apparente de la réaction	$\mathrm{mol\ s^{-1}}$
$\mathbf{r_{d,CH_4}}$	Vitesse de décomposition du $\mathrm{CH_4}$	$\mathrm{mol\ s^{-1}}$
$\mathbf{r_{v,CH_4}}$	Vitesse volumique de réaction du $\mathrm{CH_4}$	$\mathrm{mol\ m^{-3}s^{-1}}$
$\mathbf{Re_p}$	Nombre de Reynolds de particule	Sans unité
$\mathbf{S_{Ni^0}}$	Surface métallique spécifique du $\mathrm{Ni^0}$	$\mathrm{m^2\ g^{-1}}$
$\mathbf{S_{BET}}$	Surface spécifique (BET)	$\mathrm{m^2\ g^{-1}}$
$\mathbf{Sc}$	Nombre de Schmidt	Sans unité
$\mathbf{Sh}$	Nombre de Sherwood	Sans unité
$\mathbf{t}$	Temps réduit	Sans unité
$\mathbf{t}$	Facteur de tolérance de Goldschmidt	Sans unité
$\mathbf{T}$	Température	K
$\mathbf{T_c}$	Température au centre du catalyseur	K
$\mathbf{T_s}$	Température en surface du catalyseur	K
$\mathbf{T_p}$	Température de la paroi du réacteur	K
$\mathbf{T_0}$	Température à l'entrée du réacteur	K
$\mathbf{T_{out}}$	Température à la sortie du réacteur	K
$\mathbf{u}$	Vitesse en fût vide	$\mathrm{m\ s^{-1}}$
$\mathbf{V_{lit}}$	Volume du lit catalytique	$\mathrm{m^3}$
$\mathbf{V_p}$	Volume spécifique des pores du catalyseur (BJH)	$\mathrm{m^3kg^{-1}}$
$\mathbf{w_{Ni}}$	Fraction massique du Ni (%)	Sans unité

$\mathbf{X_i}$	Conversion du réactif i (%)	Sans unité
$\mathbf{y_i}$	Fraction molaire du constituant i.	Sans unité
$\boldsymbol{\alpha}$	Coefficient d'absorption	Sans unité
$\boldsymbol{\alpha_e}$	Différence relative maximum de température	Sans unité
$\boldsymbol{\alpha_{app}}$	Ordre apparent de réaction vis-à-vis du CH_4	Sans unité
$\boldsymbol{\beta}$	Largeur à mi-hauteur d'un rayon de diffraction	Sans unité
$\boldsymbol{\beta_{app}}$	Ordre apparent de réaction vis-à-vis du CO_2	Sans unité
$\boldsymbol{\beta_i}$	Critère de thermicité de Prater	Sans unité
$\boldsymbol{\Delta H_{r,j}}$	Enthalpie de la réaction j à la température T	$\mathrm{J\ mol^{-1}}$
$\boldsymbol{\Delta H_{r,j}}$	Enthalpie de la réaction j à la température T	$\mathrm{J\ mol^{-1}}$
$\boldsymbol{\Delta G_i^\circ}$	Energie libre standard de formation de l'espèce i	$\mathrm{J\ mol^{-1}}$
$\boldsymbol{\varphi_s'}$	Critère de Weisz-Prater	Sans unité
$\boldsymbol{\lambda_c}$	Conductivité thermique du catalyseur	$\mathrm{W\ m^{-1}K^{-1}}$
$\boldsymbol{\rho_{gaz}}$	Masse volumique du gaz	$\mathrm{kg\ m^{-3}}$
$\boldsymbol{\varepsilon_c}$	Porosité du catalyseur	Sans unité
$\boldsymbol{\varepsilon}$	Porosité du lit catalytique	Sans unité
$\boldsymbol{\rho_{cat}}$	Densité apparente du catalyseur	$\mathrm{kg\ m^{-3}}$
$\boldsymbol{\rho_{gaz}}$	Masse volumique du gaz	$\mathrm{kg\ m^{-3}}$
μ_i	Le potentiel chimique de l'espèce i	$\mathrm{J\ mol^{-1}}$
μ_{loc}	Viscosité dynamique locale du fluide	$\mathrm{Pa.s}$
$\boldsymbol{\nu_{i,j}}$	Coefficient stoechiométrique de l'espèce i dans la réaction j	Sans unité
$\boldsymbol{\Omega}$	Section de passage interne du réacteur	$\mathrm{m^2}$

Introduction générale

L'augmentation continue de la demande énergétique portée par l'industrialisation croissante et l'augmentation de la population mondiale, conjuguée aux impératifs environnementaux de réduction des énergies fossiles, constitue l'un des enjeux majeurs de notre époque. Dans ce contexte, le biogaz, un mélange principalement de méthane et de dioxyde de carbone, produit à partir de la digestion anaérobique de déchets organiques, apparait comme une ressource à fort potentiel. En effet, sa conversion en gaz de synthèse (mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone) peut permettre la production de carburant défossilisé à haute valeur ajoutée pour le transport maritime ou aérien.

Les principales voies de production du gaz de synthèse sont le vaporeformage, l'oxydation partielle du méthane (POX), le reformage à sec du méthane (DRM).

Le reformage à sec du méthane se distingue par l'utilisation directe du biogaz, évitant ainsi de passer par une étape de séparation du CO_2. Ceci permet la valorisation de deux gaz à effet de serre. Cependant, cette réaction catalytique endothermique ($\mathrm{CH_4} + \mathrm{CO_2} \leftrightarrow 2\mathrm{H_2} + 2\mathrm{CO}, \Delta \mathrm{rH}^{\circ}_{298\,\mathrm{K}} = 247\ \mathrm{kJ/mol}$) nécessite des températures de fonctionnement élevées (>700 °C) et la stabilité des catalyseurs peut poser problème notamment par la formation de carbone solide et par frittage des particules métalliques. Ces limitations imposent le développement de formulations catalytiques stables, économiques et sélectives pour l'obtention d'un gaz de synthèse ayant un ratio H_2/CO proche de 1.

De nombreux travaux ont été menés dans le but d'augmenter la résistance et la stabilité des catalyseurs pour la réaction de DRM, avec de nombreuses stratégies de formulation catalytiques notamment des catalyseurs à base de métaux nobles, de métaux de transitions, de bi-métallique, l'utilisation de supports oxydes, etc. Cependant, le développement de nouvelles formulations innovantes nécessite des recherches supplémentaires. C'est dans ce cadre que s'articule les travaux de cette thèse.

Une approche prometteuse repose sur l'utilisation de pérovskites qui sont des matériaux dont le motif cristallin est de type ABO_3 combinant généralement un alcalino-terreux (A) et un métal de transition (B). En effet, les pérovskites ont une structure

cristalline modulable par substitution des cations A et ou/B. Ils présentent d'excellentes propriétés redox, thermiques et catalytiques. Ils montrent une capacité d'exsolution[1] de nanoparticules métalliques dispersées en surface après réduction. Ils présentent également une forte mobilité de l'oxygène permettant la gazéification du carbone formé en surface, ainsi qu'une basicité de surface favorisant l'adsorption et l'activation du CO_2.

Le premier chapitre présente notamment une étude bibliographique des catalyseurs et des réacteurs pour le reformage à sec du méthane. Une présentation du biogaz et des procédés associés est réalisée, suivie par une brève description des différentes technologies de reformage avec leurs avantages et inconvénients. Par la suite, un état de l'art sur le développement de catalyseurs pour reformage à sec du méthane est effectué, suivi par un focus sur les propriétés des pérovskites, et leurs applications catalytiques. Enfin, la dernière section vise à présenter des exemples de la littérature sur l'influence de différentes configurations de réacteur sur l'efficacité (conversion, résistance au coke, rendement en hydrogène) de la réaction de DRM.

Le deuxième chapitre vise a présenter les techniques et méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse. Les différents protocoles de synthèse des pérovskites par différentes méthodes (auto-combusition, Pechini et citrate) sont détaillés. Les techniques de caractérisation physico-chimique sont par la suite présentées. La section suivante décrit le pilote expérimental ainsi que les tests catalytiques de performance, ainsi que la vérification des critères de transfert.

La troisième partie a pour but d'avoir une meilleure compréhension de la réaction de DRM pour ce faire, une première partie sur l'étude thermodynamique de la réaction de DRM sous différentes conditions d'alimentation est réalisé par la minimalisation des énergies de Gibbs. Par la suite, une seconde partie porte sur l'étude comparative de modèles cinétiques issues de la littérature sur un modèle de réacteur pseudo-homogène implémenté dans le logiciel MatLAB.

Par la suite, le chapitre 4 détaille les trois méthodes de synthèses étudiées. Une comparaison de leurs effets sur les propriétés structurales, la réductibilité et la basicité

[1] **« L'exsolution »** est la migration des cations réductibles en surface de la pérovskite après exposition à une atmosphère réductrice, modifiant ainsi sa structure cristalline et les propriétés de surface de la pérovskite.

des catalyseurs pérovskites est réalisé. Les performances catalytiques en DRM sont ensuite présentées, suivies des caractérisations après tests.

Le chapitre 5 étudie l'influence des substitutions sur les sites A et B des pérovskites synthétisées par la méthode présentant les meilleurs résultats, il présente les résultats des caractérisations des différentes formulations pour les deux familles de catalyseurs. Par la suite, les performances catalytiques et la stabilité des catalyseurs en DRM sont discutées, puis les catalyseurs sont caractérisés après tests.

Enfin, le chapitre 6 présente l'étude cinétique du reformage à sec du méthane sur les formulations les plus performantes identifiés lors des chapitres précédents. Dans une première partie, une étude sur l'influence de la variation des conditions opératoire est réalisé en condition différentielle (faible conversion, lit dilué, WHSV élevé). La deuxième partie du chapitre porte sur la détermination des paramètres cinétiques par régression d'un modèle de type Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Enfin, l'analyse des paramètres cinétiques met en évidence les différences de comportement entre les deux familles de catalyseurs.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1.1 Introduction

Ce premier chapitre a pour but de présenter l'état de l'art sur la réaction de reformage à sec du méthane (DRM). La première partie présente les différentes voies de production du biogaz à partir de la biomasse et de sa valorisation. Par la suite, les différentes technologies de reformage du CH_4 sont brièvement présentées (vaporeformage, oxydation partielle, reformage à sec) avec leurs avantages et leurs limites. Cette partie souligne l'intérêt du DRM sur la valorisation simultanée du CH_4 et CO_2 du biogaz, répondant aux objectifs de la transition énergétique. Elle met également en lumière les défis associés à ce procédé (réaction fortement endothermique, désactivation de catalyseurs), qui freinent encore sa mise en œuvre à l'échelle industrielle.

La deuxième partie de l'état de l'art se concentre sur les catalyseurs pour la réaction de DRM. Les différentes stratégies de formulation de catalyseurs sont présentées. Par la suite, une attention particulière est portée aux catalyseurs de type pérovskite identifiés dans la littérature comme des candidats prometteurs pour la DRM. Une présentation de leur structure et des propriétés physico-chimiques de surface est proposée puis leur application dans la réaction de DRM ainsi que les différentes stratégies de formulation sont rapportées.

1.2 Valorisation de la biomasse

La biomasse aspire à jouer un rôle majeur dans le mix énergétique de demain. Considérée comme une source d'énergie renouvelable, propre et potentiellement économique, elle pourrait couvrir jusqu'à 25% de la demande mondiale en énergie d'ici 2050 [1].

Le terme biomasse désigne l'ensemble des matières organiques d'origine végétale ou animale. Il englobe notamment les déchets, qui sont considérés comme valorisables : résidus agricoles (végétaux ou bois), algues, déchets organiques d'origine industrielle ou municipale [2]. Dans le cadre de la réduction de l'impact écologique de l'homme sur l'environnement, il est nécessaire d'optimiser l'exploitation de cette ressource. La

gestion, le tri, le recyclage et la valorisation des déchets constituent autant de leviers pour alimenter divers procédés de valorisation de la biomasse [1].

La biomasse peut être convertie en gaz vert utilisable pour la production d'énergie via différents procédés en fonction du type de matière première [3] : la méthanisation (pour

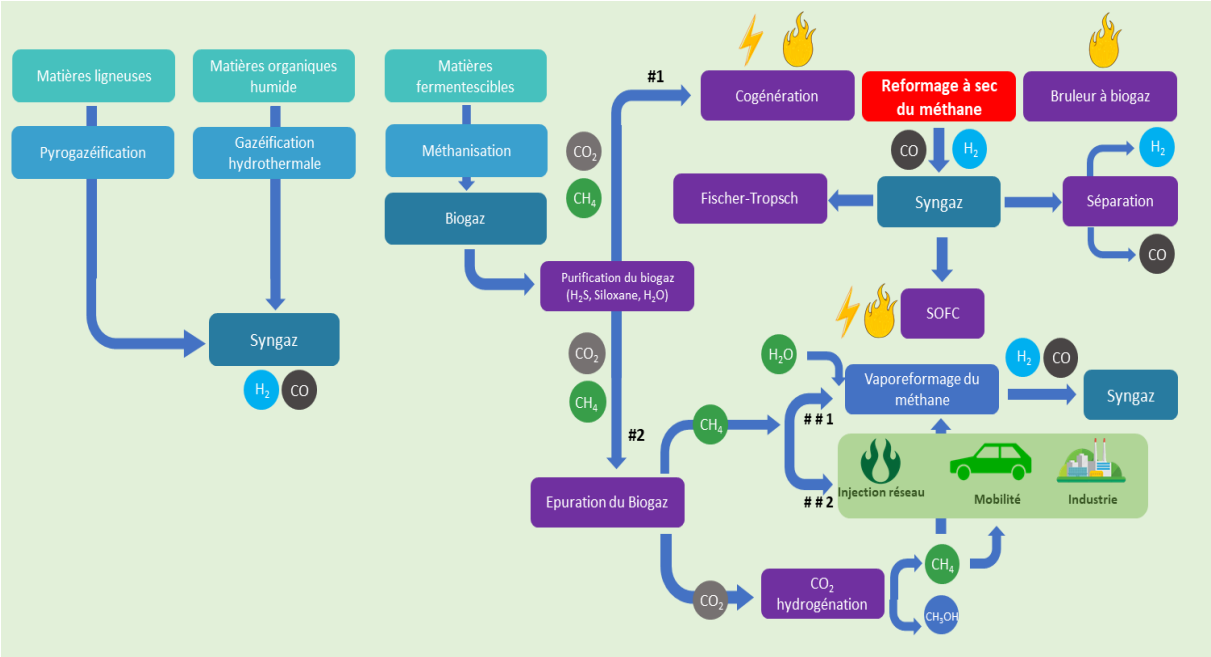


Figure 1.1. Parcours du biogaz, de la production à l'utilisation.

valoriser les matières fermentescibles), la pyrogazéification (pour valoriser les matières ligneuses) ou encore la gazéification hydrothermale (matières organiques humides) comme illustré sur la **Figure 1.1**.

La nature de la biomasse est un facteur important à considérer dans le choix de la technologie à mettre en œuvre. Elle peut être classée en trois catégories, les matières fermentescibles (ex. biodéchets, effluents d'élevage) alimentant les méthaniseurs, les matières organiques humides (ex. boues des stations d'épuration des eaux usées, STEU) utilisées comme source de biomasse pour la gazéification hydrothermale et les matières ligneuses et déchets secs qui sont adaptés à la pyrogazéification. La **Figure 1.1** résume le parcours de la biomasse au biogaz et son utilisation multisectorielle.

1.2.1 Procédés de conversion de la biomasse

1.2.1.1 Pyrogazéification

La pyrogazéification est une combinaison de deux procédés, la pyrolyse et la gazéification. La pyrolyse est un procédé thermochimique qui décompose la biomasse en absence ou en défaut d'oxygène. La pyrolyse conduit à la formation de charbon

biologique (biochar), de biohuile (liquide organique) et de gaz de pyrolyse (CO, H_2, CH_4) [4].

Pour accroitre la production de gaz, la gazéification fait suite à la pyrolyse. Elle convertit l'huile de pyrolyse et le biochar par un agent oxydant (air, O_2, vapeur d'eau) en gaz de synthèse, qui aura différents débouchés selon le besoin du marché.

1.2.1.2 Gazéification hydrothermale

La gazéification hydrothermale est également un procédé thermochimique, réalisé en milieu aqueux avec ou sans catalyseur [5]. Il permet de convertir la biomasse humide (algues, boues d'épuration, déchets agroalimentaires) en gaz de synthèse sans étape préalable de séchage [6]. Les conditions opératoires de la gazéification hydrothermale s'opèrent dans des conditions de haute pression et haute température, souvent en conditions supercritiques (pression > 20 bar, Température > 500 °C) [7].

Comparé à la pyrogazeification, ce procédé évite les opérations de séchage de la biomasse. Cependant, les défis technologiques autour de ce procédé limitent son utilisation à l'échelle industrielle (corrosion des réacteurs, précipitation de sels, traitement des effluents).

1.2.1.3 Méthanisation

La méthanisation est un processus biologique naturel permettant la production de biogaz par la digestion anaérobie de déchets par l'action de micro-organismes.

Le biogaz constitue une source d'énergie renouvelable et/ou de produits chimiques à valeur ajoutée. La composition de ce dernier dépend de la source de la biomasse ainsi que du procédé de prétraitement appliqué. Il est composé de CH_4 (50-60 % vol), CO_2 (35-40%), H_2 (1-5%), N_2 (0,3-3%) ainsi que de traces de vapeur d'eau et d'impuretés telles que NH_3, H_2S, CH_3SH ainsi que des silioxanes. Le résidu de la digestion est appelé digestat, il peut être utilisé en agriculture grâce à sa teneur en azote, ammonium, phosphore et potassium [8].

Les contaminants du biogaz (notamment les produits soufrés) sont sources de nombreux problèmes pour sa valorisation. Ils participent à la désactivation des catalyseurs pour la valorisation en gaz à valeur ajoutée [9]. L'élimination des impuretés est donc une étape nécessaire pour sa valorisation.

La valeur énergétique du biogaz varie de 15 à 30 MJ/m^3, proche de celle du gaz naturel (39 MJ/m^3). L'élimination du CO_2 et des impuretés contenues dans le biogaz permet de le substituer au gaz naturel, on parle alors de biométhane qui peut être mélangé au gaz naturel.

1.2.1.4 Conclusion

Les procédés de conversion de la biomasse offrent des solutions adaptées à la valorisation de différents types de biomasse. Ces procédés permettent la production de biogaz avec une composition variant en fonction de la nature des matières premières utilisées. Pour améliorer leur valorisation, convertir le biogaz en gaz de synthèse est une approche prometteuse, via différents procédés, tels que le vaporeformage, l'oxydation partielle du méthane et le reformage à sec du méthane. Le gaz de synthèse obtenu (mélange H_2/CO) à de nombreuses applications dans l'industrie chimique et énergétique.

Dans la section suivante, l'attention sera portée sur les principales technologies de reformage pour la production de gaz de synthèse à partir de biogaz, ainsi que sur les avantages et inconvénients associés à ces procédés.

1.3 Technologies de reformage

1.3.1 Introduction

Le gaz de synthèse (ou syngas) est un mélange de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H_2), il est la matière première de nombreux procédés chimiques à forte valeur ajoutée [10–12]. En fonction du rapport H_2/CO, il peut être utilisé pour la synthèse du méthanol, la synthèse de l'acide acétique ou des polyoléfines, et est aussi la matière première pour la réaction de Fisher-Tropsch pour la production d'oléfines. Il est également possible de séparer CO et H_2 pour produire de l'hydrogène comme vecteur énergétique et valoriser le CO en matière première [13].

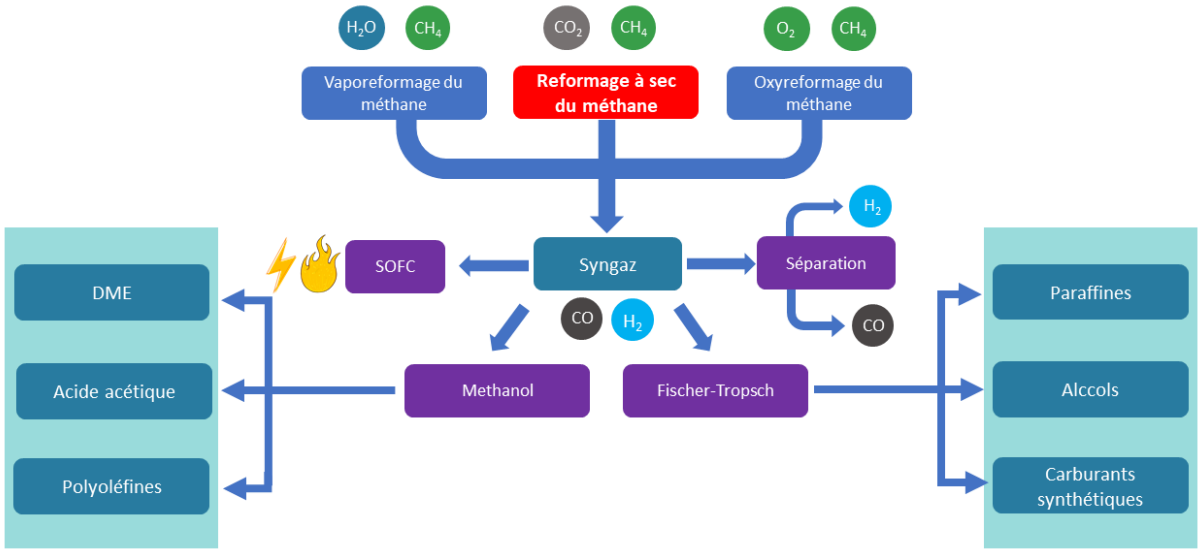


Figure 1.2. Voies de valorisation et production du biogaz.

La production de syngas (ou gaz de synthèse) à partir de biogaz est possible selon plusieurs voies de transformation. Les voies principales sont le vaporeformage **Eq.(1.1)**, l'oxydation partielle du méthane (POX) **Eq.(1.2)** et le reformage à sec du méthane (DRM) **Eq.(1.3)**, illustrés dans la **Figure 1.2**.

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta rH^{\circ}_{298\,K} = 225{,}4\ kJ/mol \qquad (1.1)$$

$$CH_4 + 1/2O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2 \qquad \Delta rH^{\circ}_{293\,K} = -22{,}6\ kJ/mol \qquad (1.2)$$

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2 \qquad \Delta rH^{\circ}_{298\,K} = 247\ kJ/mol \qquad (1.3)$$

Outre le vaporeformage, l'oxydation partielle du méthane ou le reformage à sec du méthane, la production de syngas à partir de biogaz peut également s'effectuer par bi-reformage et tri-reformage, des procédés qui combinent plusieurs sources d'agents oxydants. Des procédés hybrides permettent d'optimiser les performances énergétiques et de réduire les inconvénients des procédés individuels.

Cette section présente les différents procédés, le **Tableau 1.1** souligne leurs avantages, limitations et défis technologiques.

Tableau 1.1 Comparaison des technologies de génération de Syngas [10].

Technologie	Avantages	Inconvénients
Oxydation partielle (POX)	• La désulfuration de l'alimentation n'est pas nécessaire	• Température de fonctionnement très élevée • Nécessite généralement une purification de l'oxygène
Vaporeformage (SMR)	• Technologie mature • L'oxygène n'est pas requis, température de fonctionnement la plus basse • Meilleur ratio H_2/CO pour la production d'hydrogène	• Émissions atmosphériques les plus élevées • Plus coûteux que le POX
Reformage à sec (DRM)	• Valorisation du CO_2 • Conversion élevée en CH_4 et CO_2 • Meilleur ratio H_2/CO pour la synthèse par F-T	• Formation de coke sur le catalyseur • Réaction endothermique nécessitant des températures élevées (> 800 °C)
DRM + SRM	• Meilleur ratio H_2/CO pour la production de carburants liquides • Dépôt de coke considérablement réduit	• Séparation du méthane n'ayant pas réagi du gaz de synthèse par SMR • Coût d'installation

DRM + SRM + POX	• Utilisation directe des gaz de combustion, plutôt que du CO_2 pré-séparé et purifié des gaz de combustion • Conversion élevée en CH_4 et CO_2	• Nécessite une purification de l'oxygène

1.3.2 Vaporeformage

Le reformage à la vapeur ou vaporeformage du méthane (SMR), est la technologie la plus mature et actuellement la plus utilisée pour la production de syngas et d'hydrogène [14].

A partir du CH_4 et de la vapeur d'eau, la réaction endothermique **Eq.(1.1)** permet la production de gaz de synthèse avec un rapport $H_2/CO = 3$. La réaction du gaz à l'eau **Eq.(1.4) et (1.5)** peut augmenter le rapport H_2/CO. Quand ces deux réactions sont combinées, on obtient une réaction globale **Eq.(1.5)** de conversion du CH_4 en CO_2 et en hydrogène [15].

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta r\, H^{\circ}_{298\,K} = -41{,}1\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (1.4)$$

$$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2 \qquad \Delta r\, H^{\circ}_{298\,K} = 164{,}9\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (1.5)$$

Industriellement, le reformage à la vapeur utilise principalement du CH_4 d'origine fossile. Le biogaz peut cependant être utilisé mais nécessite des étapes de prétraitement (épuration, upgrading[2]) [16]. Dans les unités industrielles conventionnelles, la réaction est conduite dans des réacteurs multitubulaire de 700 à 1000 °C, et à pression modérée (3 à 25 bar). Le projet BioROPUR est un exemple de ce type de procédés, après épuration et upgrading membranaire, la concentration en CH_4 est enrichie à 95%. Le biogaz est ensuite utilisé comme alimentation dans des réacteurs SMR. Des catalyseurs adaptés

[2] L'**upgrading** du biogaz correspond aux procédés permettant d'augmenter la teneur en CH_4 du biogaz par séparation du CO_2 et des impuretés.

sont utilisés pour résister aux impuretés résiduelles. L'utilisation de biogaz en substitut du gaz entraine une baisse en rendement de H_2 et engendre un coût de prétraitement supplémentaire de 30 à 40% des coûts totaux [17].

1.3.3 L'oxydation partielle du méthane

L'oxydation partielle du méthane (POX) **Eq.(1.2)** est une réaction exothermique catalytique (Rh, Pt, Pd, Ni) opérant entre 800 et 1500 °C à pression atmosphérique [18]. L'oxydation partielle du méthane par l'oxygène permet de produire un gaz de synthèse avec un rapport $H_2/CO = 2$ [19]. Le mécanisme réactionnel suggère que le méthane subit une combustion totale **Eq. (1.6)**, et les produits de la réaction (H_2, CO_2 et H_2O) réagissent par la suite par un procédé de bi-reformage (DRM + SMR) pour la production de syngas.

$$CH_4 + O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2 \qquad \Delta r\ H^{\circ}_{298\,K} = -322\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \qquad (1.6)$$

1.3.4 Reformage à sec du méthane

Le reformage à sec du méthane (Dry Methane Reforming : DRM), est une réaction fortement endothermique, permettant la production de gaz de synthèse avec un rapport $H_2/CO = 1$. La réaction permet la production de gaz de synthèse directement à partir de biogaz (riche en méthane et en dioxyde de carbone), évitant ainsi de passer par une étape de séparation du CO_2. Ce qui permet la valorisation de deux gaz à effet de serre. De plus, le rapport $H_2/CO = 1$ permet de favoriser la production de longues chaines d'hydrocarbures ou de composés oxygénés [19–21].

Cependant, ces réactifs étant très stables thermodynamiquement, cela nécessite l'utilisation d'un catalyseur et d'une température très élevée de l'ordre de 700 à 1000°C pour favoriser cinétiquement (et thermodynamiquement) la réaction. La pression de travail favorisant le déplacement de l'équilibre est la pression atmosphérique. Cette réaction peut être accompagnée de réactions secondaires. La réaction du gaz à l'eau (Reverse Water Gas Shift : RWGS) **Eq.(1.7)** peut se produire simultanément et consomme une molécule d'hydrogène avec le CO_2 réduisant le rapport H_2/CO. La réaction de décomposition du méthane, qui est également favorisée dans ces conditions opératoires, est considérée comme la principale source de dépôt de coke. D'autres réactions exothermiques, comme la réaction de Boudouard **Eq.(1.8)**, l'hydrogénation du

CO_2 **Eq.(1.10)** et du CO **Eq.(1.11)** en carbone peuvent avoir lieu simultanément à des températures de réaction inférieures à 600 °C, (sous 1 atm) comme le suggère la thermodynamique de la réaction [22].

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \qquad \Delta r\, H^{\circ}_{298\,K} = 41\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (1.7)$$

$$2CO \leftrightarrow C(s) + CO_2 \qquad \Delta r\, H^{\circ}_{298\,K} = -173\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (1.8)$$

$$CH_4 \leftrightarrow C(s) + 2H_2 \qquad \Delta r\, H^{\circ}_{298\,K} = 75\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (1.9)$$

$$CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow C(s) + 2H_2O \qquad \Delta r\, H^{\circ}_{298\,K} = -131\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (1.10)$$

$$CO + H_2 \leftrightarrow C(s) + H_2O \qquad \Delta r\, H^{\circ}_{298\,K} = -90\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (1.11)$$

Les défis rencontrés pour la valorisation du biogaz par DRM, résident à la fois dans l'efficacité énergétique du procédé et le développement de catalyseurs permettant de limiter la formation de carbone solide, et compatibles avec l'utilisation de conditions plus douces pour éviter le frittage. Le dépôt de carbone sur le catalyseur lors de la réaction constitue le principal frein à son application industrielle [14,23].

1.3.5 Conclusion

Les différentes technologies de reformage permettent la conversion de biogaz en gaz de synthèse avec différents rapports H_2/CO adaptés à différentes applications industrielles. Toutefois, chaque procédé présente des avantages et des inconvénients (**Tableau 1.1**) limitant leur application industrielle dans la valorisation du biogaz.

Parmi les technologies de reformage abordées, le DRM se distingue comme un procédé clé dans la conversion du biogaz en gaz de synthèse. En effet, ce procédé permet l'utilisation directe du CO_2 contenu dans le biogaz, permettant ainsi de valoriser un gaz à effet de serre en plus du CH_4, conformément aux objectifs de décarbonation des procédés industriels.

Toutefois, ce procédé n'est pas encore développé à l'échelle industrielle, car il est freiné par plusieurs défis technologiques, notamment la durée de vie des catalyseurs sous les conditions sévères de reformage (frittage et formation de coke).

Le principal axe d'amélioration du procédé de DRM repose donc sur la conception de catalyseurs stables, résistants au frittage et à l'accumulation de carbone solide. La

section suivante est consacrée à l'état de l'art et les différentes stratégies sur le développement des catalyseurs pour la réaction de DRM.

1.4 Catalyseurs pour le reformage à sec

1.4.1 Introduction

La réaction de DRM est une alternative aux procédés de reformage à la vapeur, permettant de valoriser directement le CO_2. Cependant, le développement de ce procédé à l'échelle industrielle nécessite le développement de catalyseurs permettant d'opérer dans des conditions sévères. Cette partie explore les avancées de ces dernières années dans l'optimisation des catalyseurs et les stratégies utilisées pour limiter la formation de carbone solide ($C_{(s)}$).

La littérature fait mention de nombreux catalyseurs testés, et les problèmes majeurs rencontrés sont l'empoisonnement par le dépôt de carbone à la surface du catalyseur ainsi que le frittage [23–27].

Les métaux nobles tels que le Rh, Ru et l'Ir sont d'excellents candidats en raison de leur stabilité contre le dépôt de carbone et le frittage [28,29]. Cependant, ces métaux restent onéreux et il est donc nécessaire de s'orienter vers des métaux moins couteux, tels que les métaux de transition.

De nombreuses recherches ont été menées dans le but d'explorer la réactivité de métaux de transition tels que Ni, Co et Fe. Les catalyseurs à base de Ni présentent une forte activité. Cependant, les catalyseurs à base de Ni supportés sur des matériaux inertes (Al_2O_3, TiO_2), se désactivent très vite, conduisant à des dépôts de carbone et à la désactivation du catalyseur [21,23,24,26,28,30–32].

1.4.2 Catalyseur Bimétallique Ni-Second métal

Comme mentionné précédemment, les catalyseurs monométalliques à base de nickel sont traditionnellement utilisés pour la réaction de DRM. Cependant, ces catalyseurs sont souvent sujets à une désactivation rapide en raison de la formation de coke et du frittage sous les conditions sévères de reformage à sec.

Une des stratégies pour améliorer l'efficacité des catalyseurs de nickel consiste au développement de catalyseurs bimétalliques, combinant le nickel à d'autres métaux dans le but de créer des systèmes synergétiques.

L'ajout d'un second métal permet entre autres de modifier les propriétés électroniques et structurelles du nickel [33,34], ainsi que de stabiliser et réduire les particules de Ni [33,35]. L'objectif de ces travaux est d'offrir un meilleur équilibre entre activité, sélectivité et stabilité.

1.4.3 Catalyseurs Ni-Métaux nobles

Les catalyseurs de nickel dopés par des métaux nobles et supportés montrent des propriétés plus intéressantes que les catalyseurs à base de nickel supportés. L'effet catalytique de l'ajout de faibles quantités de métaux nobles tels que le Rh, Pt, Pd ou Au sur des catalyseurs à base de nickel se traduit par une augmentation de la réactivité, une meilleure stabilité et une meilleure résistance à la formation de coke [36].

Les catalyseurs à base de nickel ont un mécanisme réactionnel différent de ceux des métaux nobles, comme discuté dans les travaux de Foppa et al [37]. Le mécanisme réactionnel des catalyseurs de type Ni, Pd et Pt a été étudié à l'aide de calculs DFT. L'énergie de dissociation du CH_4 est indépendante du métal utilisé, contrairement à celle de la dissociation de CO_2, qui influence la formation de coke. Il est fait mention que la formation de $C_{(s)}$ par la réaction de Boudouard a un écart énergétique moins important que le craquage du méthane pour le Ni, en comparaison avec le Pt et le Pd. Ceci implique une formation de carbone moins réactif, issu de la réaction de Boudouard pour le Ni. L'idée serait donc de développer une synergie entre le Ni et des traces de métaux nobles afin de réduire la formation de coke impliquant une modification de la surface du catalyseur.

Pour étudier l'effet de l'ajout d'un métal noble sur un cluster de Nickel, Niu et al [38] ont étudié par DFT les modifications de surface engendrées. Leurs conclusions montrent que l'ajout de Pt comme promoteur permet de baisser la barrière énergétique de dissociation du CO_2. De même, Li et al [39] se sont intéressés aux changements de surface induits par l'addition du Pt au Ni avec une méthode de préparation inspirée de la catalyse homogène pour produire des clusters Ni/Pt. Les tests effectués associés aux calculs DFT ont montré l'intérêt de l'ajout de Pt sur la réduction de la formation de coke. Les résultats montrent que le chemin réactionnel (**Figure 1.3**) de l'oxydation du CH* est favorisé par rapport à la déshydrogénation (formation de carbone).

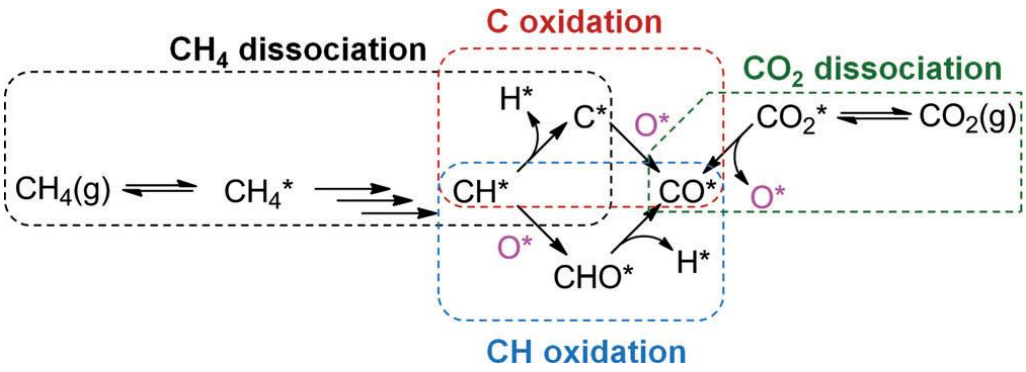


Figure 1.3. Mécanisme réactionnel proposé pour le reformage à sec du méthane [39].

L'augmentation de la réductibilité du nickel est un autre aspect important induit par l'effet de l'ajout d'un métal noble. Les travaux de Li et al [33] explorent cet aspect pour différents métaux nobles (Pt, Pd, Rh, Ru, Au et Ir) pour la réaction de vaporeformage.
Le Pt favorise la réduction de Ni, supprime la formation de points froids tout en offrant une résistance au dépôt de coke. Le Pd, moins efficace en termes de performance catalytique, présente les mêmes avantages que Pt. Le Rh permet la meilleure augmentation de réactivité permettant d'augmenter le nombre de sites actifs, le même constat est obtenu pour Ru. L'Ir et Au permettent une faible amélioration de la réductibilité avec des performances moindres en termes d'activité catalytique en comparaison de Pt, Pd, Rh et Ru.

D'autres travaux [40–42] corroborent les résultats de Li et al, l'augmentation de réductibilité est associée au « spillover » d'H_2.[3] Dans le cas du spillover d'H_2, l'adsorption dissociative de la molécule H_2 sur le métal noble (Rh, Pt, Ru, etc) permet la génération et diffusion de proton H^+ qui diffuse ensuite vers le nickel avoisinant ou par diffusion à la surface du support. Ce transfert favorise la réductibilité et la réactivité du nickel.

1.4.4 Catalyseurs Nickel-Métaux de transition

L'ajout de traces de métaux nobles aux catalyseurs à base de nickel apporte des améliorations significatives. Toutefois, l'usage de ces matériaux est en forte tension qui les rend donc très coûteux pour un usage à l'échelle industrielle.

Ces limitations expliquent le développement de catalyseurs bimétalliques de métaux de transition. Les recherches se sont focalisées sur l'effet du Cobalt (Co), du Fer (Fe) et

[3] Le « **spillover** » d'hydrogène correspond à la migration d'atomes d'hydrogène (H) activés (dissociation de H_2) à la surface de sites métalliques (nanoparticule de Ni, Pt, Rh, etc) vers un support oxydé (TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, etc).

du Cuivre (Cu). Contrairement aux métaux nobles qui présentent des synergies assez semblables avec le Ni, l'effet des métaux de transition dépend fortement du métal choisi.

Différents travaux récents sur les bimétalliques Ni-Fe [43–47] montrent la formation d'un alliage permettant une meilleure résistance au dépôt de coke et une stabilité catalytique améliorée, en comparaison avec les catalyseurs monométalliques correspondants [46]. Les travaux de Zhang et al [44] démontrent que les alliages Ni-Fe inhibent le frittage de Ni et ralentissent le dépôt de coke. Le mécanisme et les effets structuraux étudiés par Theofanidis et al [48] ainsi que Singh et al [49] montrent que la présence du Fe réduit l'accumulation du coke en surface grâce à l'interaction avec l'oxygène du support par un mécanisme d'oxydo-réduction ($Fe(+2)O_2/Fe(0)$). L'alliage Ni-Fe subit un désalliage lorsque Fe est oxydé. FeO réagit avec le carbone en surface, est réduit, ce qui permet de reformer l'alliage Ni-Fe [46,48,49].

Les catalyseurs hétérogènes à base de Co sont moins réactifs pour la réaction de DRM en comparaison avec le Ni, mais présentent une bonne affinité avec l'oxygène permettant de réduire le dépôt de coke [50]. Les travaux effectués par Turap et al [51] ont étudié l'effet du Ni/CeO_2, Co/CeO_2 et $Ni\text{-}Co/CeO_2$ pour déterminer l'effet d'un alliage Ni-Co. L'addition de Cobalt a permis une meilleure résistance à la formation de coke, passant de 17% en poids en coke pour le Ni/CeO_2 à 10% en poids pour le Ni-Co.

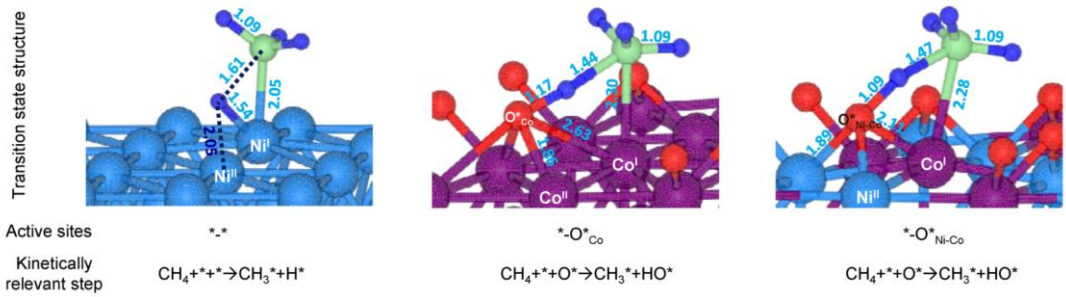


Figure 1.4. Mécanisme de réaction pour la conversion du DRM sur des sites Ni, Co et Ni-Co [25].

D'autres travaux [52–54] présentent globalement la même conclusion. Le travail de Tu et al [25] explore l'effet de l'addition de Co dans les clusters de Ni et leur impact sur l'activation du méthane (calcul DFT et tests expérimentaux). Les clusters de Ni activent la liaison C-H impliquant un état de transition CH_3-(s)-H. L'incorporation du Co entraine la formation d'un alliage Ni-Co qui modifie l'oxophilicité (affinité d'un matériau pour

l'oxygène) du cluster Ni-Co. Les atomes d'oxygène chimisorbés par l'alliage Ni-Co forment des sites métal-oxygène qui activent la liaison C-H via un chemin réactionnel alternatif, impliquant un état de transition CH_3-H-O, réduisant ainsi l'énergie d'activation (**Figure 1.4**).

1.4.5 Effet du support

L'optimisation des catalyseurs supportés pour le DRM repose en grande partie sur le choix du support et ses propriétés. Dans cette partie, le but sera de déterminer son influence dans la limitation du dépôt de coke et la diminution du frittage des particules actives. Dans cette optique, il sera utile d'aborder l'acidité/basicité, le transport d'oxygène et l'interaction métal-support.

Les supports acides inhibent la chimisorption dissociative du CO_2 et favorisent le dépôt de coke lié à la dissociation du méthane entrainant une désactivation du catalyseur. En revanche, les catalyseurs basiques favorisent la chimisorption du CO_2, facilitant la gazéification du coke de surface et évitant ainsi son dépôt sur le catalyseur. Bien que la basicité soit globalement reconnue comme bénéfique pour la réaction de DRM, un support avec une forte basicité favorise la réaction de RWGS [52,55,56], réduisant le rapport H_2/CO en consommant l'hydrogène produit.

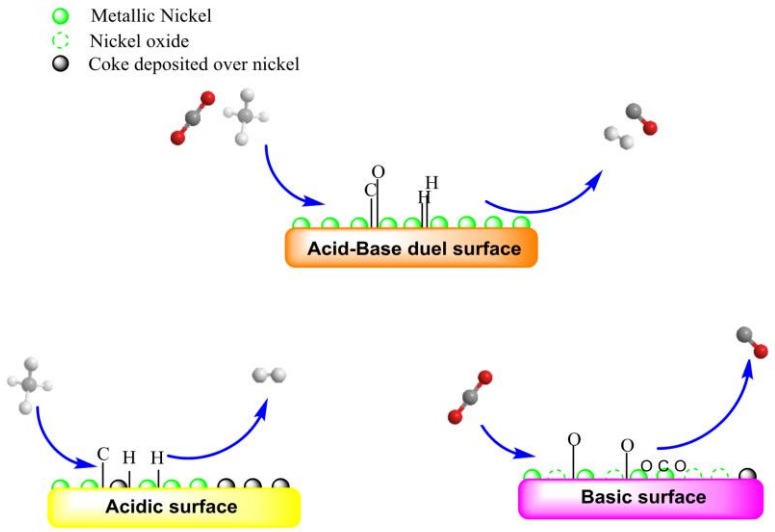


Figure 1.5. Effet de la synergie acido-basique du support pour la réaction de DRM par Das et al [52].

Das et al [52] ont étudié la corrélation entre acidité et basicité et la désactivation de catalyseurs Ni/Al_2O_3 et Ni/SiO_2. Ils ont relevé que le catalyseur acide favorise le craquage

du méthane, alors que la réaction de Boudouard et l'oxydation du Nickel sont favorisées à forte basicité, préconisant de ce fait une synthèse de catalyseur présentant une distribution homogène de sites acides et basiques comme schématisé sur **Figure 1.5**. Pour ces raisons, il est nécessaire de trouver un compromis entre l'acidité et la basicité des supports pour la réaction de DRM. De nombreux travaux ont été faits dans ce sens, en utilisant différentes stratégies. Celle de Das et al [52] consiste en une synthèse en plusieurs étapes pour une distribution uniforme des sites acido-basiques. L'ajout d'un dopant acide ou basique, comme évoqué dans les travaux de Titus et al [55] et Akpan et al [57], peut permettre d'ajuster la basicité du support ZrO_2 par le MgO et le CeO_2 respectivement. L'incorporation du promoteur MgO pour ajuster l'acidité de Al_2O_3 est proposée par Alipour et al [58].

La capacité de stockage d'oxygène d'un oxyde métallique peut être définie par sa capacité à stocker l'oxygène dans une atmosphère oxydante et à le libérer dans un environnement réducteur, permettant d'oxyder du carbone en surface et de créer des sites vacants d'oxygène pour l'activation du CO_2 [30,54,59,60]. Le CeO_2 est un exemple typique de matériau présentant une grande capacité à stocker l'oxygène permettant la génération de sites vacants [30,61–63].

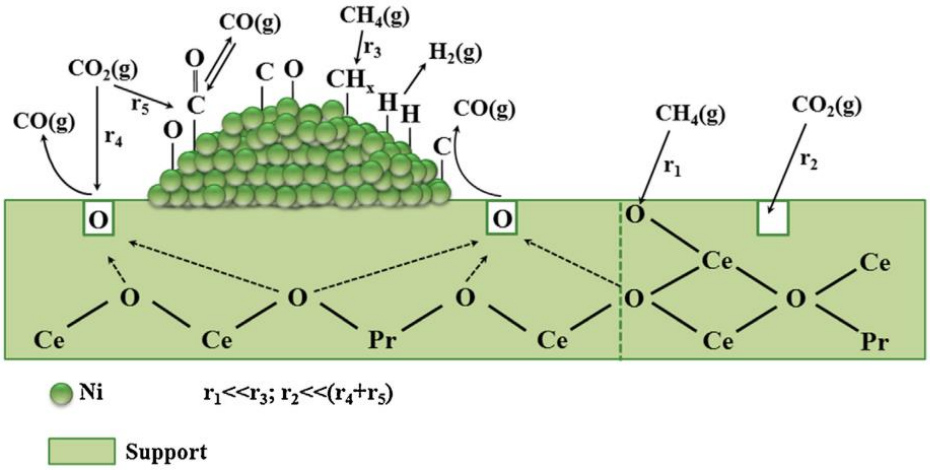


Figure 1.6. Représentation schématique de l'influence des lacunes d'oxygène sur un catalyseur $Ni/Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_2$ par Makri et al [64].

Makari et al [64] ont travaillé sur des catalyseurs de type $Ni/CeZrO_2$ et $Ni/CePrO_2$ pour étudier l'effet du dopage sur le support CeO_2. Les **Eqs.(1.12)** à **(1.16)** ci-dessous présentent le mécanisme réactionnel proposé par les auteurs et schématisé sur la

Figure 1.6 faisant intervenir les lacunes d'oxygène pour l'activation du CO_2 et la gazéification du carbone en surface.

$$CO_2(g) + 2s(Ni) \rightarrow + CO - s + O - s \quad (1.12)$$

$$CO_2(g) + \square - s \rightarrow + CO\ (g) + O - s\ (\text{oxygène du réseau cristalin}) \quad (1.13)$$

$$CO - s \rightarrow CO\ (g) + s \quad (1.14)$$

$$2CO - s + s \rightarrow C - s + O - s \quad (1.15)$$

$$2CO - s \rightarrow C - s + CO_2(g) + s(Ni) \quad (1.16)$$

1.4.6 Conclusion

Les recherches menées sur les catalyseurs pour la DRM ont permis d'identifier plusieurs facteurs influençant leur performance et stabilité.

- La nature du métal actif : Les catalyseurs à base de Ni sont largement étudiés pour leur forte réactivité, ils subissent cependant une accumulation de carbone rapide ainsi que le frittage des phases réduites. Cependant, les métaux nobles montrent une bonne stabilité et résistance au coke, mais leurs coûts restent élevés.
- Les catalyseurs bimétalliques : L'utilisation de catalyseurs bimétalliques permet d'améliorer leur résistance au coke et leur stabilité au frittage. L'ajout de petites quantités de métaux nobles permet d'améliorer la stabilité et la résistance au coke. L'ajout de métaux de transition (Fe,Co,Cu) permet également de modifier la réactivité du Ni, limitant la formation de coke et augmentant la gazéification.
- Le choix du support : La nature du support influence directement la stabilité des catalyseurs à base de Ni. Les supports basiques présentant une forte mobilité d'oxygène (CeO_2, ZrO_2, $CeZrO_2$) permettent d'augmenter la gazéification du carbone en surface et d'améliorer la stabilité du catalyseur.

L'une des voies prometteuses pour le développement de catalyseurs permettant de répondre aux défis de la réaction de reformage est l'utilisation de catalyseurs de type pérovskites. La section suivante s'intéresse à ces matériaux, leurs propriétés structurales, leur potentiel en catalyse et à leur application pour la réaction de DRM.

1.5 Catalyseurs de type Pérovskites

Cette partie vise à présenter les pérovskites en catalyse hétérogène pour la réaction DRM mais aussi leurs applications dans d'autres domaines. Elles sont en effet utilisées dans de nombreuses applications grâce à leurs structures permettant d'adapter leur composition.

1.5.1 Structure des pérovskites

Les pérovskites sont des oxydes métalliques cristallins de type ABO_3, A et B étant des cations métalliques. Il est cependant possible d'obtenir des pérovskites autres que des oxydes métalliques; des carbures, des nitrures, des halogénures peuvent également former des pérovskites [65]. Dans le reste de ce travail, seule la forme oxyde des pérovskites sera considérée.

Le cation A peut être un élément de la famille des lanthanides, un alcalin ou appartenir à la famille des métaux rares. Le cation B appartient généralement aux métaux avec une configuration 3d, 4d ou 5d. La particularité de ces oxydes est la possibilité d'adapter leur structure en fonction des éléments A et B, à condition de respecter la valence des éléments et le facteur de tolérance t (voir définition ci-dessous). Pour assurer l'électroneutralité de la pérovskite, les éléments dans les sites A et B doivent répondre aux critères suivants : $A^{+1}B^{+5}O_3$, $A^{+2}B^{+4}O_3$, ou $A^{+3}B^{+3}O_3$. Goldschmidt et al [66] a introduit le facteur de tolérance (**Eq.(1.17)**) en fonction des rayons atomiques des espèces A et B. La formulation de la pérovskite est donc stable, de structure cubique (Pm3m) pour une valeur du facteur de tolérance comprise entre 0,8 et 1 [67] avec un site A coordonné par 12 atomes d'oxygène et avec un site B octaédrique (BO_6). Il existe peu de pérovskites avec une structure parfaitement cubique, on peut citer à titre d'exemple $SrTiO_3$ ou $BaSnO_3$. Des structures orthorhombiques ou encore rhombohédrales sont plus couramment décrites.

Pour un facteur de tolérance (1,00 < t < 1,13), le cristal adopte une structure hexagonale symétrique alors que pour des valeurs en inférieures à 0,75, le cristal aura tendance à adopter une forme hexagonale Ileménite ($FeTiO_3$) [68].

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \tag{1.17}$$

La versatilité structurelle des pérovskites permet de générer une large gamme de formulations, 90% des métaux du tableau périodique étant compatibles avec cette structure [69], ce qui en fait des matériaux adaptés à de nombreuses applications. Il est également possible de substituer partiellement le site A et/ou B par d'autres cations métalliques. La possibilité de faire des substitutions partielles en préservant la structure accroit considérablement les formulations de pérovskites, et de ce fait, leur intérêt.

1.5.2 Caractérisation et propriétés des pérovskites

Les pérovskites présentent un panel important de propriétés physicochimiques. Ce paragraphe vise à apporter une vision globale des propriétés associées à ces matériaux pour faciliter la compréhension des phénomènes qui apparaissent lors des réactions catalytiques.

1.5.2.1 Propriétés physiques

Bien que cette partie soit peu liée au domaine de la catalyse, il est intéressant de décrire les propriétés physiques des pérovskites. En effet, elles présentent diverses particularités étendant leur domaine d'application selon la formulation. Elles peuvent présenter des propriétés ferromagnétiques [67,69–72] telles que la formulation $SrRuO_3$, ou faiblement ferromagnétiques telle que $LaFeO_3$. Ces propriétés rendent ces matériaux pertinents pour des dispositifs de mémoire [70].

Des propriétés électriques liées à la supraconductivité ont été mises en évidence Par exemple, $LaNiO_3$ montre une conductivité de type métallique en raison du comportement collectif des électrons d [73,74]. La pérovskite $LaCoO_3$ présente un comportement magnétique dépendant de la température, passant d'un caractère semi-conducteur à conducteur [67]. Elle présente également des transitions de phase et de la fluorescence liées à ses propriétés de spin.

1.5.2.2 Propriétés de Surface

1.5.2.2.1 Propriétés oxydoréductrices

L'activité d'un catalyseur hétérogène dépend fortement de ses propriétés oxydoréductrices. Dans les pérovskites de type ABO_3, l'activité catalytique est principalement déterminée par les propriétés de l'élément occupant le site B, le site A jouant principalement le rôle de promoteur.

Des études ont été consacrées aux mécanismes de réduction de ces matériaux. On peut citer un des premiers travaux sur la réductibilité des pérovskites par Futai et al [75], étude réalisée sur la pérovskite $RECoO_3$ (RE = La, Pr, Nd, Sm...) par H_2-TPR. Les résultats démontrent que les pérovskites de type $RECoO_3$ se réduisent en deux phases à différentes températures. L'analyse DRX montre que les phases obtenues après réduction correspondent à Re_2O_3 et à Co métallique. Il a aussi été observé que la phase Co_3O_4 se réduit à des températures inférieures.

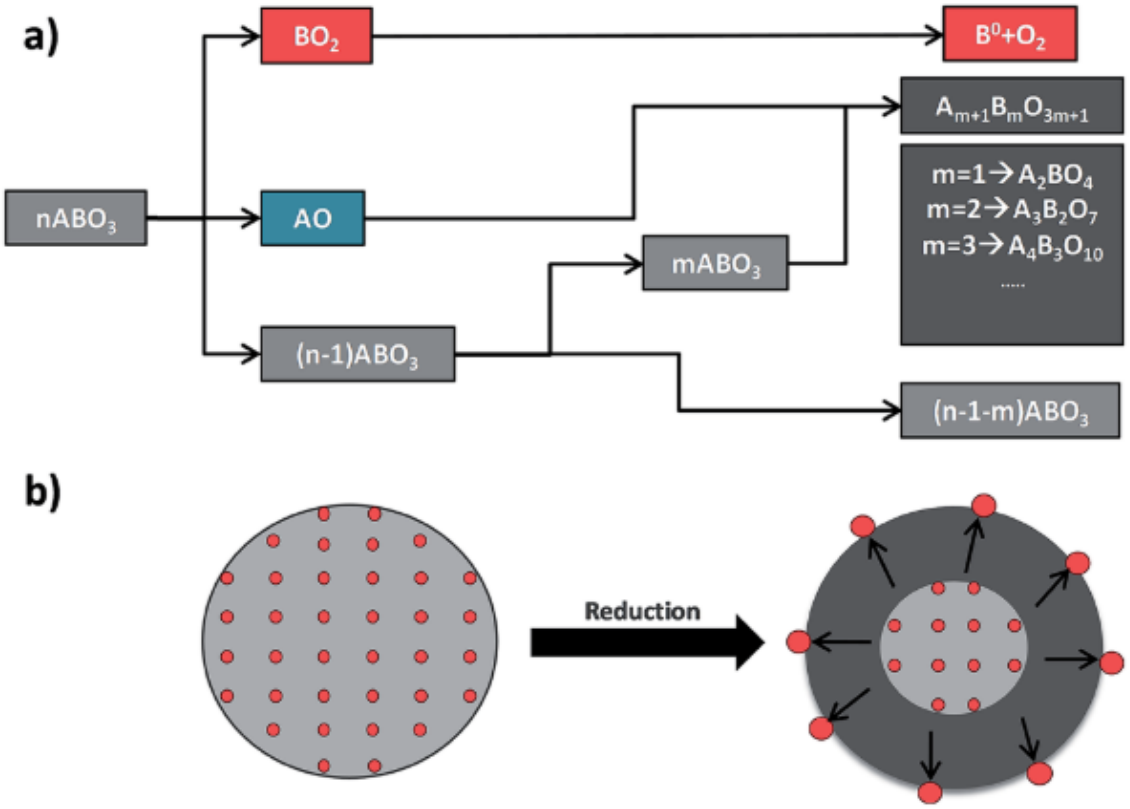


Figure 1.7. Mécanisme de réduction de pérovskites proposé par Despoina et al [76]

Les phases de réduction de $Co^{3+} \rightarrow Co^0$ de $ReCoO_3$ se déroulent en deux étapes **Eq. (10-11)** :

$$2RECoO_3 + H_2 \rightarrow RECoO_{2,5} + H_2O \quad (1.18)$$

$$2RECoO_{2.5} + H_2 \rightarrow RE_2O_3 + 2Co + H_2O \quad (1.19)$$

La première réduction se déroule vers 400 °C et la seconde vers 550 °C.

Nakamura et al. [77] ont étudié la stabilité des pérovskites $LaBO_3$ avec B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni dans une atmosphère réductrice à 1000 °C. L'ordre de stabilité des pérovskites a été déterminé : $LaCrO_3$ > $LaVO_3$ > $LaFeO_3$ > $LaMnO_3$ > $LaCoO_3$ > $LaNiO_3$. La pérovskite

$LaCrO_3$ n'a subi aucun changement structural en atmosphère réductrice. La réductibilité d'une pérovskite dépend des propriétés de réduction de son site B. D'autres pérovskites non réductibles sont recensées dans la littérature telles que $SrTiO_3$[70], ou $SrZrO_3$ [31,78].

Il est apparemment difficile de réoxyder et de régénérer la pérovskite après réduction. Crespin et al [79,80] ont étudié la réduction de $LaNiO_3$, les résultats obtenus concordent avec la discussion précédente sur la réduction de la pérovskite. Ils se sont également intéressés à la réoxydation sous atmosphère riche en O_2: les diffractogrammes des rayons X obtenus après réoxydation ont montré les phases suivantes : La_2O_3, NiO et $LaNiO_3$. Ces résultats indiquent que la régénération de la phase pérovskite n'était pas possible dans ces conditions. Des recherches complémentaires menées sous atmosphère diluée en O_2 ont été réalisées par Fierro et al [67]. Les résultats obtenus montrent qu'une oxydation très lente favorise la régénération de la pérovskite. Par ailleurs, il a été observé qu'un cycle réduction-oxydation-réduction permet d'obtenir des particules de cobalt métallique (Co^0) fortement dispersées, ce qui constitue une approche prometteuse pour la préparation de catalyseurs de type pérovskite à dispersion améliorée.

Dans les pérovskites de type ABO_3, l'activation se fait par réduction permettant d'exsolver les cations B à la surface du matériau, résultant en un catalyseur supporté avec une grande dispersion de la phase active [81], schématisé sur la **Figure 1.7**.

1.5.2.2.2 Propriétés basiques

Les propriétés acido-basiques d'un catalyseur hétérogène sont directement corrélées à l'activité catalytique du matériau [67]. La basicité d'un matériau catalytique est généralement déterminée par la désorption programmée d'une molécule acide, dans le cas du reformage, le CO_2 est généralement utilisé.

Margossian et al [82] et Alvarez-Galvan et al [83] ont étudié l'adsorption du CO_2 sur des pérovskites $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ et $LaCoO_3$ respectivement. Leurs études mettent en évidence la présence de deux types de sites basiques impliqué dans l'adsorption du CO_2. Ces sites sont associés à la formation de carbonates monodentates (100 à 150 °C) et bidentates (400 à 500 °C) et représentées dans la **Figure 1.8**.

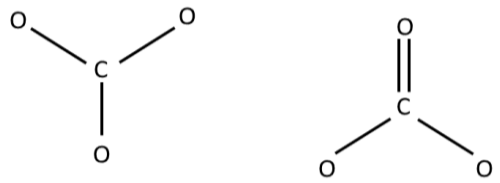


Figure 1.8. Schéma de l'adsorption de carbonate bidentate et monodentate.

La formation des carbonates monodentates implique une interaction simple entre une molécule de CO_2 et un site basique unique (site oxygène) à la surface de la pérovskite Eq.(1.20).

Les étapes sont l'adsorption de la molécule de CO_2, l'interaction avec le site basique et finalement la création d'une liaison entre le CO_2 et la surface de la pérovskite formant ainsi une espèce carbonate monodentate.

$$O^{2-} + CO_2 \rightleftharpoons CO_3^{2-} \quad (1.20)$$

Dans les travaux de Alvarez-Galvan et al., les carbonates monodentates sont associées à l'adsorption du CO_2 sur les sites Co(+2), qui peut être représenter par l'**Eq (1.21)**.

$$CO_2 + O^{2-} + M^{2+} \rightleftharpoons M^{2+} - CO_3 \quad (1.21)$$

Les carbonates bidentates se désorbent à des températures plus élevées. La molécule de CO_2 se lie à deux sites basiques à la surface de la pérovskite.
L'étape de l'adsorption de CO_2 se fait de la même façon que sur les carbonates monodentates, mais la molécule de CO_2 réagit avec deux sites de type oxygène basiques adjacents sur la surface de la pérovskite formant ainsi une espèce bidentate **Eq.(1.22)**, créant une liaison plus stable comparée au carbonate monodentate.

$$2O^{2-} + CO_2 \rightleftharpoons O_2C(O)O^{2-} \quad (1.22)$$

Dans l'étude de Alvarez-Galvan et al., les carbonates bidentates impliquent une liaison avec deux sites métal-oxygène avec les cations Co(+2) et La(+3).

1.5.2.2.3 Transport d'oxygène

Les réactions d'oxydation catalytique ou de déshydrogénation oxydante catalysées par des oxydes métalliques suivent un mécanisme de Mars van Krevelen, où l'oxygène de la maille du catalyseur joue le rôle d'oxydant lors de la réaction plutôt que l'oxydant

présent en phase gazeuse (O_2, CO_2, CO ...) [84]. Les matériaux permettant une grande mobilité d'oxygène en surface facilitent la migration des ions oxygène pour l'oxydation de molécules d'intérêt et se réoxydent par les atomes adsorbés en surface. Cette propriété est particulièrement importante pour favoriser l'oxydation du carbone solide déposé en surface du catalyseur lors de la réaction de reformage et craquage des liaisons C-H [85]. De nombreuses recherches sur les mécanismes de migration des ions oxygène ont été réalisées sur les pérovskites [86–88] et il est admis qu'elles présentent une forte mobilité en surface. En dehors de l'aspect catalytique, la mobilité de l'oxygène dans les pérovskites a permis des applications en tant que membranes semi-perméables à l'oxygène [89–92].

Une étude menée par Royer et al [88] sur la pérovskite $LaCoO_3$ pour la désorption programmée d'oxygène en utilisant l'isotope ^{18}O, a permis de mieux comprendre le mécanisme réactionnel et de distinguer les différents isotopes de l'oxygène impliqués dans le transfert à partir de leur réactivité.

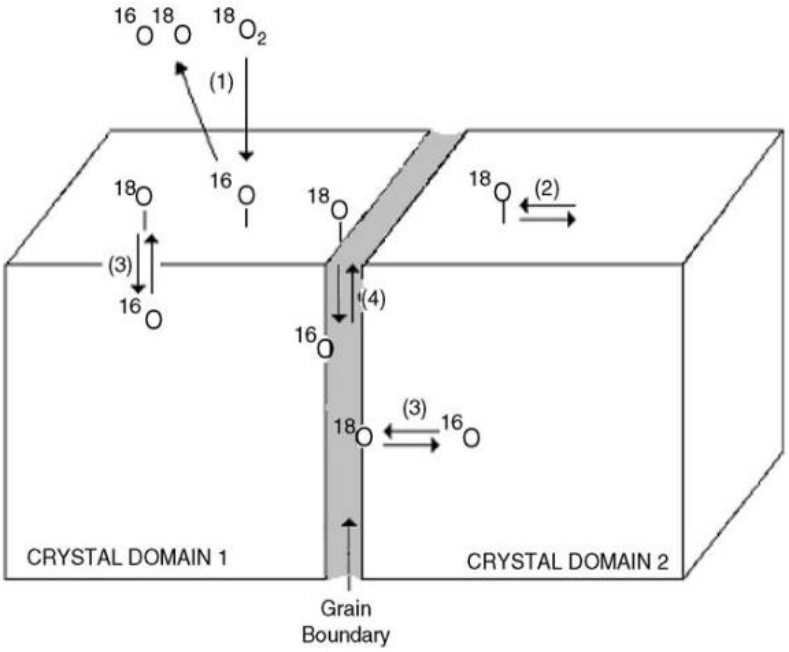


Figure 1.9. Schéma de la mobilité d'oxygène dans la pérovskite $LaCoO_3$ [88]

La **Figure 1.9**, qui résume les travaux de Royer et al., permet de distinguer 3 types d'oxygène dans la structure $LaCoO_3$: l'oxygène de surface, l'oxygène entre les grains et l'oxygène structurel de la pérovskite. Ces travaux montrent le déplacement de ces espèces oxygénées dans différentes zones mettant en évidence leur mobilité.

1.5.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons vu que les pérovskites démontrent un potentiel significatif pour des applications en catalyse hétérogène, notamment pour la réaction de DRM. Les pérovskites présentent une structure modulable, une stabilité thermique élevée et une haute dispersion des phases actives après réduction.

Les propriétés de surface des pérovskites présentent des caractéristiques catalytiques intéressantes. En effet, la réductibilité du site B permet l'exsolution des nanoparticules actives en surface, la basicité du support améliore l'adsorption du CO_2. Une autre caractéristique importante, est la capacité de transport d'oxygène facilité par la présence de défauts d'oxygène, permettant la gazéification du carbone solide en surface du matériau dans le cas de la réaction de reformage.

Les propriétés physiques des pérovskites montrent une bonne stabilité thermique, indispensable pour les réactions de reformages, leur capacité à maintenir leur intégrité structurale après différentes substitution permet d'optimiser leurs propriétés en ajustant leur formulation.

Ces caractéristiques font des pérovskites des candidats prometteurs pour remplacer les catalyseurs conventionnels à base de nickel supporté pour la réaction de reformage à sec du méthane.

Dans la section suivante, nous nous intéresserons à l'application des pérovskites et des pérovskites substituées en catalyse pour la réaction de DRM.

1.6 Pérovskites pour le reformage à sec du méthane

Les propriétés des pérovskites discutées dans la partie précédente leur permettent d'être des candidats idéaux pour de nombreuses applications. Dans cette partie, le but sera d'explorer leur intérêt en tant que catalyseurs hétérogènes pour la réaction de reformage à sec du méthane. Les recherches sur les pérovskites en catalyse hétérogène remontent à 1952 [69]. Depuis, de nombreuses formulations de pérovskite ont démontré des intérêts dans de nombreuses réactions.

Le travail de Royer et al [88] consiste en une synthèse bibliographique autour des pérovskites en catalyse hétérogène. Brièvement, on peut citer quelques réactions dont l'oxydation du CO [93–95], l'oxydation du méthane [96–98] ou encore la décomposition de NOx [99–101].

Le développement de pérovskite pour la réaction de DRM est relativement récent, les premiers articles datant des années 1990. En plus de la capacité des pérovskites à produire des catalyseurs dispersés après réduction, leur mobilité d'oxygènes joue un rôle important dans l'oxydation du carbone en surface, l'une des problématiques majeures de cette réaction.

1.6.1 Pérovskite ABO_3

La réduction des pérovskites ABO_3 avec un cation B réductible sous hydrogène entraine la destruction de la structure, produisant l'oxyde dérivé du métal occupant le site A qui fera office de support et le métal B à la surface du support. Cette méthodologie vise à avoir une dispersion de la phase active supérieure aux méthodes de préparation classiques des catalyseurs supportés. Ce procédé permet une meilleure interaction métal-support, une taille de particules réduite et une meilleure dispersion de la phase active. Des études ont été menées sur ce type de pérovskite pour la réaction de DRM telles que $CeNiO_3$ [102,103], $SmCoO_3$[104], $NdCoO_3$ [96], $LaCoO_3$ [105] et, plus particulièrement, la formulation $LaNiO_3$ qui a été largement référencée comme un précurseur prometteur [106–109].

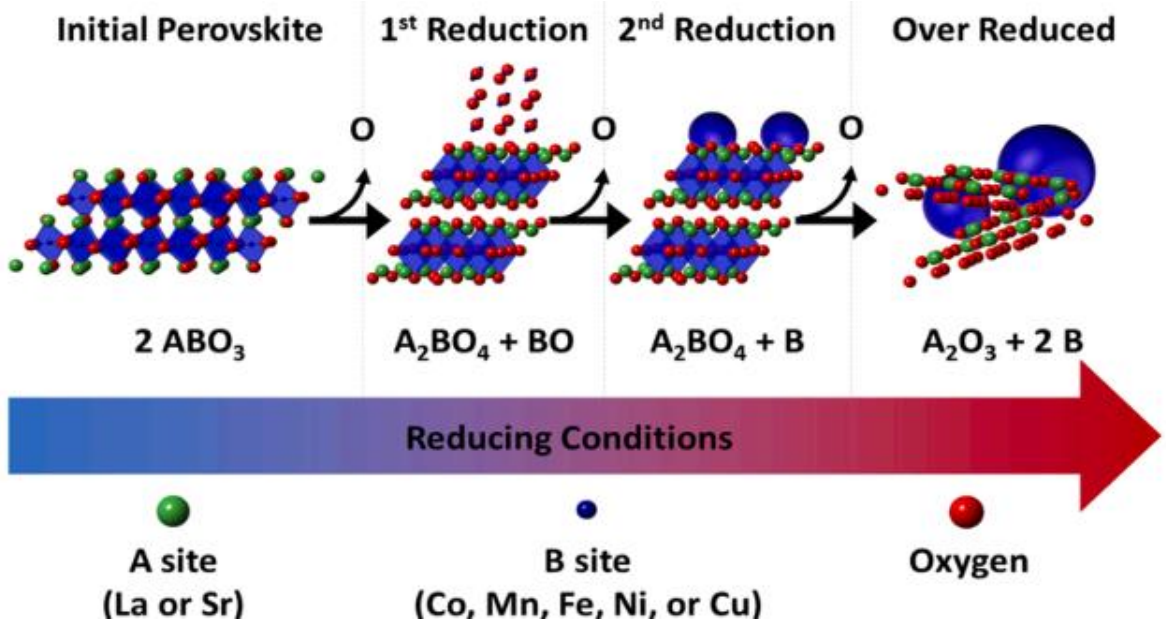


Figure 1.10. Schéma de changement de phase en fonction de l'avancement de la réduction de pérovskites ABO_3 [110]

Marin et al [110] ont étudié la réductibilité en fonction du temps de pérovskites $LaNiO_3$ ainsi que d'autres formulations du même type sous réduction assistée par micro-ondes.

La **Figure 1.10** montre deux phases majeures de réduction de ces oxydes, la réduction de Ni(+3) en Ni(+2) dispersé sur une phase La_2NiO_4 puis en Ni(0) produisant des particules métalliques Ni(0) hautement dispersées sur le support La_2O_3.

Les travaux de Manneerung et al [111] sur NiO/La_2O_3 et $LaNiO_3$ pour la réaction de craquage du méthane montrent les avancées significatives à l'utilisation des pérovskites comme précurseurs. Brièvement, les pérovskites restent actives à des températures plus élevées sans signe de désactivation avec une conversion du méthane de 90% contrairement à NiO/La_2O_3 qui se désactive dès 650 °C avec une conversion de 55%, en formant du carbone amorphe. La différence de comportement de ces deux catalyseurs est liée à la taille des particules produites : la réduction des pérovskites conduit à des particules de 20 nm alors qu'avec la méthode conventionnelle des tailles de particules de 40 nm sont observées. La forte interaction métal-support favorise également la stabilité, évitant un frittage de la particule de Ni (augmentation de la taille des particules dans le cas de NiO/La_2O_3).

1.6.2 Substitution partielle des pérovskites

La substitution partielle des pérovskites consiste au remplacement d'une fraction du site A et/ou du site B dans la structure ABO_3 par un (ou des) autre(s) élément(s). Ceci permet d'accéder à une grande variété de formulations, améliorant la dispersion, la mobilité d'oxygène ou encore l'interaction métal-support. En catalyse, le site A de la pérovskite joue généralement le rôle de promoteur permettant de modifier les propriétés physico-chimiques de la pérovskite, changeant les propriétés d'oxydo-réduction, acido-basique et les propriétés physiques des matériaux. L'introduction d'un autre élément A' dans la formulation $AA'BO_3$ peut affecter l'état d'oxydation du site B ou créer une sous-stœchiométrie en oxygène pour maintenir l'électroneutralité du solide. La nature du cation B joue un rôle plus important sur l'activation de la réaction catalytique et la substitution partielle du cation B aura un impact direct sur l'activité catalytique. Dans le cas de sites B et B' réductibles, la synergie entre les cations dans la formulation $ABB'O_3$ est comparable à celle décrit précédemment dans les catalyseurs bimétalliques, en plus du changement d'état d'oxydation, de la mobilité d'oxygène et des propriétés physico-chimique induites. Dans cette partie, l'objectif sera de faire l'inventaire de la littérature sur les différentes formulations avec substitution partielle.

Pour décrire au mieux l'influence des substitutions partielles et leur influence sur les propriétés physiques et catalytiques, la pérovskite $LaNiO_3$ sera prise comme exemple. $LaNiO_3$ a été largement étudiée pour la réaction de reformage à sec du méthane, notamment l'effet de substitution du site A par des alcalino-terreux (Sr, Ca, Ba) et des lanthanides (La, Ce, Pr, Nd) ainsi que la substitution partielle du site B par des métaux réductibles (Fe, Co, Mn) et non réductibles (Mg, Cr, Ti, Zn).

1.6.3 Substitution partielle du site A

1.6.3.1 Substitution par les Lanthanides

Comme évoqué précédemment, les lanthanides sont reconnus en tant que promoteurs pour les catalyseurs de Ni supportés sur des oxydes de Ce ou Pr, pour leur capacité d'oxydo-réductions et de créer des lacunes d'oxygène augmentant la mobilité des ions O^{2-} dans leur structure.

La capacité d'oscillation du Ce et du Pr en raison de leurs propriétés redox (Ce^{3+}/Ce^{4+}, Pr^{+3}/Pr^{+4}) en font de bons candidats pour la substitution partielle de La, permettant d'améliorer l'activation du CO_2 et la gazéification du carbone **Eq.(1.23)** et **(1.24)**.

$$Ce_2O_3 + CO_2 \leftrightarrow 2CeO_2 + CO \quad (1.23)$$

$$4CeO_2 + C \leftrightarrow 2Ce_2O_3 + CO_2 \quad (1.24)$$

Les recherches sur l'effet de la substitution par Ce et Pr ont été réalisées par Lima et al [112] ainsi que Gallego et al [113]. L'ajout de Ce a un effet bénéfique à faible taux de substitution permettant de réduire la quantité de coke déposée, de réduire la taille des particules de Ni après réduction permettant ainsi une meilleure dispersion sur la surface du catalyseur. Toutefois, pour x > 0,3, une ségrégation des phases CeO_2 et PrO_2 est observée, réduisant la conversion mais augmentant la gazéification du carbone en surface.

1.6.3.2 Substitution par les cations alcalino-terreux

Les métaux alcalino-terreux sont aussi des promoteurs permettant d'améliorer la stabilité thermique et la réductibilité des pérovskites $LaNiO_3$. La substitution de La(+3) par Sr(+2) pour la pérovskite $La_xSr_{1-x}NiO_3$ est rapportée dans la littérature [114–116] pour améliorer les performances globales du catalyseur. La substitution a pour effet d'augmenter les lacunes en oxygène [115] qui induisent une augmentation de la

réductibilité du nickel [114–116]. L'augmentation du nombre de lacunes d'oxygène permet aussi une augmentation de l'oxydation du méthane en surface et de la basicité du catalyseur [50]. Toutefois, les travaux de Rynkowski et al [114] montrent qu'une substitution avec x > 0,5 provoque la formation de phases indésirables (SrO, La_2NiO_4, $Sr_{0.5}La_{1.5}O_4$), la phase La_2NiO_4 est moins active alors que la phase SrO induit une augmentation de $SrCO_3$ qui inhibe les sites actifs à forte teneur.

Des observations similaires sont attribuées à la substitution partielle par Ca(+2) [116] pour la pérovskite $La_xCa_{1-x}NiO_3$. La substitution par Ca augmente la stabilité et la dispersion du Ni avec l'augmentation des lacunes d'oxygènes créées par la différence d'état d'oxydation de La(+3) et de Ca(+2). De Lima et al [112] ont obtenu des résultats similaires. La substitution de La(+3) par Ca(+2) augmente l'activité avec une meilleure résistance au coke. Les catalyseurs avec une substitution entre 0,3 et 0,5 présentent les meilleurs résultats, cependant pour x > 0,5, une diminution de l'activité catalytique est observée résultant de l'augmentation des phases secondaires moins actives qui inhibent les sites Ni.

1.6.3.3 Substitution partielle du site B

La réduction de la pérovskite $LaNiO_3$ induit une destruction de la phase pérovskite et la formation d'un catalyseur Ni(0)/La_2O_3. Dans le cas de la substitution partielle du site B dans les pérovskites $LaNi_xB_{1-x}O_3$, tout dépendra de la nature de ce dernier. Si l'élément B est réductible, l'ajout conduit à la formation d'alliages métalliques. Dans le cas contraire, la substitution partielle résulte en la formation de nanoparticules de Ni(0) supportées sur un oxyde mixte La_2O_3, $LaBO_3$.

1.6.3.3.1 Substitution partielle par un cation B' réductible

Les métaux réductibles, tels que Fe [112,117–119], Co et Mn [119], favorisent la formation d'alliages métalliques avec Ni, et augmentent la tolérance au carbone.
Comme vu précédemment, les catalyseurs bimétalliques Ni-Fe améliorent la stabilité et la résistance à la formation de coke dans la réaction de DRM. Ceci est possible en raison de l'affinité de l'oxygène pour Fe, motivant les recherches des pérovskites substituées de type $LaNi_xFe_{1-x}O_3$.

Le résumé des travaux de Lima et al [120], Provendier et al [118] ainsi que Janhangiri et al [117] pour déterminer le ratio Ni/Fe optimal pour la pérovskite $LaNi_xFe_{1-x}O_3$ converge vers l'ajout de petites quantités de Fe avec un optimum pour x = 0,2 [120]. Les travaux montrent également que l'ajout de petites quantités de Fe permet de garder une structure de pérovskite stable avant réduction. Les tests de TPR montrent également une meilleure réductibilité du Ni et la formation d'un alliage Ni-Fe pour des températures de réduction entre 600 et 800 °C. Les DRX après réduction pour x < 0,5 montrent une destruction de la phase pérovskite permettant de conclure sur la formation de bimétallique Ni-Fe/La_2O_3 [118].

1.6.3.3.2 Substitution partielle par un cation B' non réductible

Les métaux non réductibles comme Mg [113], Zn [121], Ti [122] et Cr [77,123,124] permettent de stabiliser la structure des pérovskites dans des conditions réductrices. Cette approche permet une meilleure interaction métal-support, avec des nanoparticules de Ni(0) dispersées sur un support pérovskite $LaB'O_3$.

Dans le cas du Cr, l'étude de Nakamura et al [77] précédemment citée sur la réduction de différentes pérovskites a montré que $LaCrO_3$ est stable dans les conditions de réduction. Kim et al [123] ont étudié la substitution partielle du Cr dans la pérovskite $LaNi_{1-x}Cr_xO_3$. La structure de la pérovskite après réduction est maintenue pour x > 0,4, permettant une meilleure résistance au coke et au frittage. Pour des valeurs de x < 0,4, la réduction de la pérovskite conduit à la destruction de la phase pérovskite et à la formation de La_2O_3. Les tests catalytiques ont montré que pour x > 0,4, l'activité catalytique est plus importante que pour x < 0,4 mais induit une désactivation du catalyseur par dépôt de coke. Une publication similaire par Odedairo et al [124] confirme les résultats précédemment évoqués, le meilleur ratio Cr/Ni est de 0,4 et permet d'avoir une phase active tout en préservant la phase pérovskite $LaCrO_3$.

1.6.4 Conclusion

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés au potentiel des pérovskites en tant que précurseurs catalytiques pour la réaction de DRM. Diverses formulations de pérovskite ABO_3, avec le cation B réductible, ont démontré une alternative aux catalyseurs conventionnels. Toutefois, après réduction, ces formulations présentent une structure de catalyseur conventionnelle.

Les recherches ont mis en évidence l'optimisation des formulations des pérovskites via la substitution partielle des cations A et B, modifiant significativement leurs propriétés catalytiques.

La substitution en site A améliore la mobilité d'oxygène en augmentant les lacunes d'oxygène favorisant la gazéification du carbone, et facilite l'exsolution des nanoparticules après réduction.

Dans le deuxième cas, la substitution en site B permet de modifier l'activité catalytique après réduction.

Dans les cas d'un site B réductible (Ni, Fe, Cu, etc), la substitution par un site B' réductible permet la formation d'alliage B-B' permettant de modifier l'activité du catalyseur et dans certain cas le mécanisme réactionnel. En revanche, la substitution d'un site B non réductible (Zr, Zn, Cr, etc), permet de garder la structure pérovskite après réduction, résultant en un catalyseur de type $B/AB'O_3$.

La combinaison de ces différentes stratégies de substitution permet de moduler la structure de la pérovskite, stable après réduction, résistante à la désactivation et active pour la réaction de DRM.

1.7 Type de réacteur

1.7.1 Introduction

La recherche autour de la thématique de reformage à sec se concentre sur le développement de catalyseurs résistants au frittage et permettant de minimiser le dépôt de carbone. Cependant, une attention moins importante se porte sur l'amélioration et l'optimisation de la conception des réacteurs. Cette section vise donc à retracer des exemples de la littérature sur l'influence du type de réacteur sur la réaction de DRM.

Différentes configurations ont été explorées avec une comparaison des performances par rapport au lit fixe (Fixed Bed Reactor : FBR). Parmi le type de réacteurs explorés, le réacteur à lit fluidisé (Fluidized Bed Reactor : FIBR) [125], membrane à fibre creuse (HFMR), les microréacteurs ainsi que des réacteurs à plaques.

1.7.2 Réacteur à lit fluidisé

Dans un article publié par Chen et al [126], les auteurs présentent leurs travaux sur un système de switch entre un réacteur à lit fixe (FBR) et un réacteur à lit fluidisé (FBIR),

permettant d'étudier le passage d'une configuration à l'autre au cours de la réaction sur un catalyseur NiO/Al_2O_3. Leur constat étant que le dépôt de carbone entre une configuration FBR et FBR/FIBR diminue drastiquement. Ils expliquent ceci par le mécanisme réactionnel. En effet, si la décomposition du méthane est plus rapide que la gazéification du C(s), une accumulation de ce dernier peut subvenir. L'avantage du lit fluidisé réside sur le passage rapide des particules de catalyseurs vers des zones riches en CO_2 ou H_2. Ils ont également constaté une réduction plus poussée du Ni métallique induit par une recirculation des particules dans le réacteur FIBR.

Les travaux de Jing et al [127] ont exploré l'influence de la fluidisation sur la régénération de catalyseur supporté $Ni/MgO\text{-}SiO_2$ pour la réaction de DRM en combinant la combustion du méthane avec de l'O_2 (**Figure 1.11A**). Leur conclusion est que dans un réacteur à lit fluidisé, les zones sans oxygène et celles contenant de l'oxygène permettent la re-réduction du catalyseur oxydé vers la zone de réduction, permettant de ce fait l'élimination du carbone par gazéification dans les zones riches en oxygène.

Dans la même idée, Zambrano et al [128] ont abordé le problème avec une proposition de trois configurations de réacteur à lit fluidisé à partir du modèle cinétique de la même équipe [129]. Dans les configurations étudiées : a) un FIBR conventionnel, b) un FIBR permettant la réaction et la régénération du catalyseur sur deux zones avec injection d'O_2, c) un FIBR à deux zones (b) avec membrane sélective à l'hydrogène (**Figure 1.11B**). Ils montrent l'influence de l'ajout de zones dédiées à la régénération du catalyseur ou l'utilisation de membranes pour contrer les limitations rencontrées en DRM.

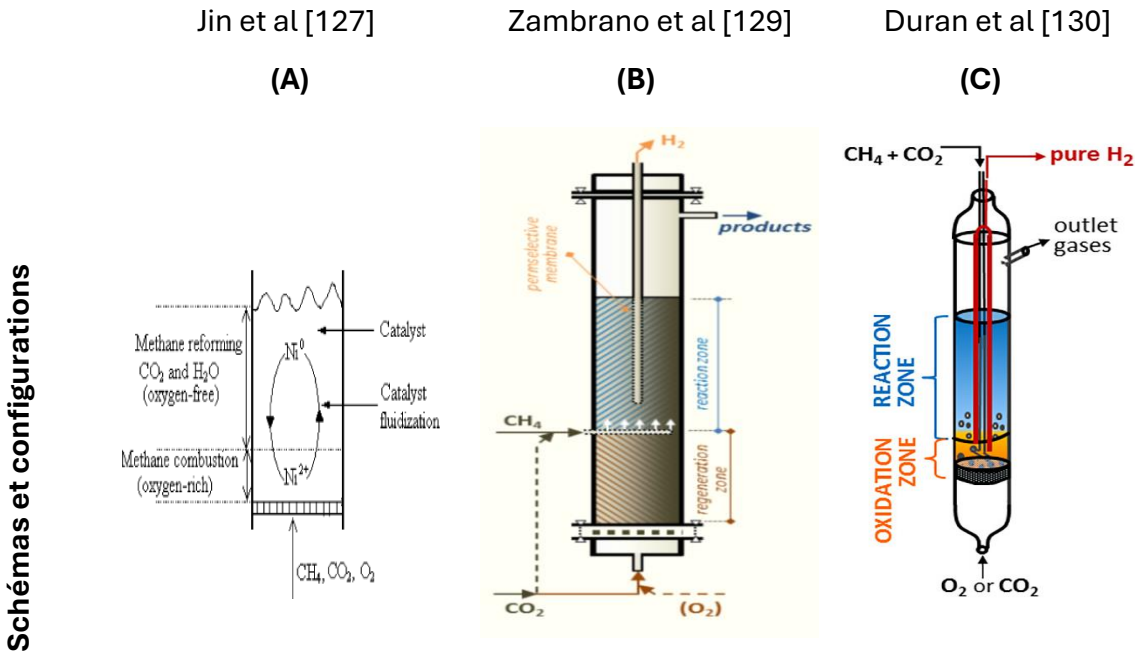


Figure 1.11. Schéma et configurations de réacteurs à lit fluidisé/membranaires pour la réaction de DRM

Duran et al [130] ont aussi étudié une configuration de FBIR à deux étages pour la réaction de DRM avec une membrane Pd/Ag sélective à l'hydrogène (TZFIBR + MB) pour un catalyseur Ni-Ce/Al_2O_3, repris des travaux de Ugarte et al [131] avec régénération de catalyseur à l'O_2 ou CO_2. L'intérêt de ce type de configuration consiste en la récupération d'hydrogène pur, permettant de déplacer l'équilibre pour augmenter la conversion. Les résultats montrent également que l'injection de CO_2 en Zone 1 favorise l'oxydation du C(s), ceci permet d'éviter les contraintes associées à la régénération par O_2 (**Figure 1.11C**).

1.7.3 Réacteur membranaire

La réaction de reformage à sec est une réaction endothermique et réversible impliquant des températures de réaction élevée pour atteindre des rendements en CO et H_2 acceptables. En lit fixe, la température de réaction est supérieure à 750 °C pour atteindre un taux de conversion suffisant, limitant fortement son efficacité énergétique. L'utilisation de réacteurs à membrane sélectifs à l'hydrogène permet de séparer sélectivement l'H_2 par membrane afin de déplacer l'équilibre de la réaction [29,132–137].

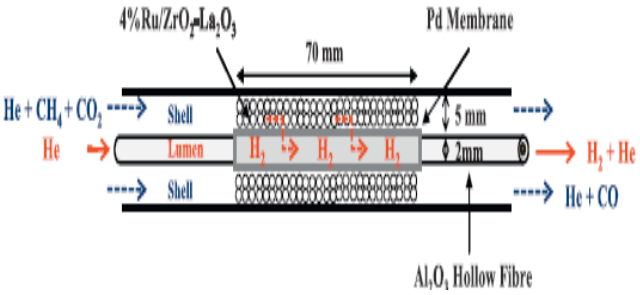
Les réacteurs à membrane intègrent la production et la purification de l'hydrogène. Selon le principe de Le Chatelier, l'extraction d'un produit de la réaction dans le milieu réactionnel pousse la réaction dans le sens de sa formation. Cette approche atténue les contraintes thermodynamiques rencontrées dans les réacteurs à lit fixe tout en diminuant également la réaction de RWGS en réduisant la concentration en hydrogène.
Les paramètres à prendre en compte dans la conception d'une membrane sont sa perméabilité et sa sélectivité [132]. Les membranes peuvent être classées selon leur mécanisme de séparation, on distingue deux catégories : les membranes métalliques denses [132,134,136–141] et membranes céramiques poreuses [138,144–150]. Les membranes métalliques denses offrent la plus haute sélectivité en H_2 mais présente une efficacité réduite en raison d'une faible perméabilité [140,150].

Les travaux de Garcia et al [136] sur les réacteurs à fibre creuse (HFMR, hollow fibre membrane reactor) en alumine enduite de palladium (Pd), comparant sa performance à celle d'une membrane dense en Pd. Leur étude a révélé qu'il n'y avait pas de différence significative en termes de conversion et sélectivité en H_2. Cette optimisation a permis de réduire de quinze fois la quantité de Pd nécessaire, comparé aux membranes traditionnelles Pd-Ag [134,140,141].

Les membranes en céramiques poreuses quant à elles, permettent d'atteindre une perméabilité plus importante au détriment de la sélectivité. On retrouve en particulier, la membrane Vycor, largement caractérisée [145,146,148,149] et particulièrement adaptée pour la réaction de DRM jusqu'à des températures de 1100 K [144,145,147,150]. Elle offre une taille de pore de 2 à 4 nm, qui correspond à la plus petite gamme de pores de la catégorie mésoporeuse.

Gracia et al [136]

(A)



Gavrilova et al [151]

(B)

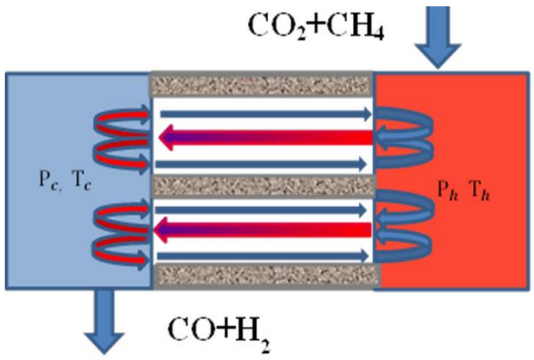


Figure 1.12. Réacteurs membranaires pour la réaction de DRM.

On retrouve généralement deux types de réacteur membranaires, à membrane inerte et à membrane catalytique. Les membranes inertes ne participent pas à la réaction en elle-même, le catalyseur est placé soit du côté de la coque, soit du côté du tube du réacteur. Dans le cas des réacteurs à membrane catalytique, la membrane sert à la séparation des composants, et également en tant que support de catalyseur ou de catalyseur imprégné dans les pores de la membrane [143,151].

Les recherches menées par Gavrilova et al [151] sur l'intensification de la réaction DRM par membrane catalytique (RMC) soulignent le potentiel de tels dispositifs pour accentuer le transfert de masse dans les canaux de la structure poreuse des membranes. Les résultats obtenus démontrent également la diminution significative de la RWGS permettant d'obtenir un rapport $H_2/CO = 1$.

Bien que les réacteurs membranaires offrent des avantages significatifs en termes d'efficacité énergétique, en conversion et en rendement, leur cout élevé reste un obstacle à leur adoption à l'échelle industrielle. De plus, les défis liés à la durabilité des membranes, notamment l'empoisonnement au souffre ou au coke, contribuent à l'augmentation des coûts de maintenance.

1.7.4 CONCLUSION

Dans cette section, nous avons exploré l'influence de différentes configurations de réacteur sur l'efficacité (conversion, résistance au coke, rendement en hydrogène) de la réaction de DRM en comparaison avec un réacteur à lit fixe.

L'étude des réacteurs à lit fluidisé a mis en avant une diminution du dépôt de coke, grâce à une meilleure homogénéisation de la température entre la phase solide (catalyse) et le fluide réactionnel, limitant l'apparition de zones froides. L'injection d'O_2 ou de CO_2 a permis de réoxyder le coke déposé en surface du catalyseur, augmentant sa durée de vie par rapport au réacteur à lit fixe.

L'intégration de membranes sélectives à l'H_2 dans les réacteurs à lit fixe a permis de déplacer l'équilibre réactionnel vers la conversion du méthane et du CO_2 en gaz de synthèse. Cette configuration permet de contourner les limitations thermodynamiques et d'augmenter le rendement en gaz de synthèse. Cependant, le coût des réacteurs échangeurs à membrane et leur stabilité thermique peuvent être un frein au développement de ce type de procédés.

1.8 Conclusion sur l'état de l'art

Ce chapitre a permis de résumer une partie de l'état de l'art autour de la réaction de reformage à sec du méthane, il a mis en lumière les nombreux travaux sur le sujet et les différentes stratégies appliquées pour augmenter la stabilité des catalyseurs.

La littérature montre que les métaux nobles (Rh, Ru, Pd, etc) présentent une bonne stabilité et activité pour la réaction de DRM même à petite teneur, cependant, le coût élevé oriente la recherche vers des métaux de transition (Ni, Co, Fe, etc). Le nickel présente la plus forte activité, cependant, les systèmes monométalliques Ni sur supports inertes montrent une rapide désactivation due à la formation de coke. Plusieurs études se sont concentrées sur la synergie entre le Ni et d'autres métaux, les résultats sur les catalyseurs bimétalliques Ni-Fe montrent une bonne résistance au frittage et au cokage grâce à la formation d'un alliage Ni-Fe et aux propriétés oxydo-réductice du Fe.

La littérature a également mis en évidence une approche innovante sur l'utilisation de catalyseurs pérovskites. La pérovskite non réductible $SrZrO_3$ présente une structure stable à haute température. La substitution partielle de Zr par des cations réductibles (tel que le Ni et le Fe) permet leur exsolution en surface de $SrZrO_3$ sous atmosphère réductrice, ce qui limite le frittage (forte interaction entre l'alliage Ni-Fe et la pérovskite) et l'accumulation de carbone.

1.9 Bibliographie

[1] Bennett P, Buckley P. International Energy Agency (IEA). Bioenergy Power Generation – Analysis. Rapport 2021. n.d.

[2] Lizundia E, Luzi F, Puglia D. Organic waste valorisation towards circular and sustainable biocomposites. Green Chem 2022;24:5429–59. https://doi.org/10.1039/D2GC01668K.

[3] Yan M, Afxentiou N, Fokaides PA. The State of the Art Overview of the Biomass Gasification Technology. Curr Sustainable Renewable Energy Rep 2021;8:282–95. https://doi.org/10.1007/s40518-021-00196-2.

[4] Bridgwater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass and Bioenergy 2012;38:68–94. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048.

[5] Guo Y, Yeh T, Song W, Xu D, Wang S. A review of bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algae. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2015;48:776–90. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.049.

[6] Toor SS, Rosendahl L, Rudolf A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. Energy 2011;36:2328–42. https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.013.

[7] Beims RF, Hu Y, Shui H, Xu C (Charles). Hydrothermal liquefaction of biomass to fuels and value-added chemicals: Products applications and challenges to develop large-scale operations. Biomass and Bioenergy 2020;135:105510. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105510.

[8] Weiland P. Biogas production: current state and perspectives. Appl Microbiol Biotechnol 2010;85:849–60. https://doi.org/10.1007/s00253-009-2246-7.

[9] Abatzoglou N, Boivin S. A review of biogas purification processes. Biofuels Bioprod Bioref 2009;3:42–71. https://doi.org/10.1002/bbb.117.

[10] Gangadharan P, Kanchi KC, Lou HH. Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane. Chemical Engineering Research and Design 2012;90:1956–68. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.04.008.

[11] Vita A, Pino L, Cipitì F, Laganà M, Recupero V. Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over NiCeO2 catalysts: Optimal operative condition and effect of nickel content. Fuel Processing Technology 2014;127:47–58. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.06.014.

[12] He G, Liang W, Tsai C-L, Xia X, Baumann S, Jiang H, et al. Chemical Environment-Induced Mixed Conductivity of Titanate as a Highly Stable Oxygen Transport Membrane. iScience 2019;19:955–64. https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.08.032.

[13] Yu J, Odriozola JA, Reina TR. Dry Reforming of Ethanol and Glycerol: Mini-Review. Catalysts 2019;9:1015. https://doi.org/10.3390/catal9121015.

[14] Ji M, Wang J. Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators. International Journal of Hydrogen Energy 2021;46:38612–35. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.142.

[15] LeValley TL, Richard AR, Fan M. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review. International Journal of Hydrogen Energy 2014;39:16983–7000. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.041.

[16] Bento C, Lopes TF, Rodrigues P, Gírio F, Silva C. Biogas reforming as a sustainable solution for hydrogen production: Comparative environmental metrics with steam-methane reforming and water electrolysis in the Portuguese context. International Journal of Hydrogen Energy 2024;66:661–75. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.113.
[17] Marzouk OA. Expectations for the Role of Hydrogen and Its Derivatives in Different Sectors through Analysis of the Four Energy Scenarios: IEA-STEPS, IEA-NZE, IRENA-PES, and IRENA-1.5°C. Energies 2024;17:646. https://doi.org/10.3390/en17030646.
[18] Smet C (Carlo) D. Partial oxidation of methane to synthesis gas : reaction kinetics and reactor modelling 2000. https://doi.org/10.6100/IR535178.
[19] Osat M, Shojaati F. Techno-economic-environmental evaluation of a combined tri and dry reforming of methane for methanol synthesis with a high efficiency CO2 utilization. International Journal of Hydrogen Energy 2022;47:9058–70. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.207.
[20] Mondal K. Dry reforming of methane to syngas: a potential alternative process for value added chemicals—a techno-economic perspective. Environ Sci Pollut Res n.d.
[21] Zain MM, Mohamed AR. An overview on conversion technologies to produce value added products from CH4 and CO2 as major biogas constituents. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018;98:56–63. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.003.
[22] Tung CY, Saidina Amin NA. Analysis of Carbon Dioxide Reforming of Methane via Thermodynamic Equilibrium Approach. Jurnal Teknologi 2005;43:31–50. https://doi.org/10.11113/jt.v43.785.
[23] Jang W-J, Shim J-O, Kim H-M, Yoo S-Y, Roh H-S. A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties. Catalysis Today 2019;324:15–26. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.032.
[24] Bhattar S, Abedin MdA, Kanitkar S, Spivey JJ. A review on dry reforming of methane over perovskite derived catalysts. Catalysis Today 2021;365:2–23. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.041.
[25] Tu W, Ghoussoub M, Singh CV, Chin Y-HC. Consequences of Surface Oxophilicity of Ni, Ni-Co, and Co Clusters on Methane Activation. J Am Chem Soc 2017;139:6928–45. https://doi.org/10.1021/jacs.7b01632.
[26] Gao X, Ashok J, Kawi S. Smart Designs of Anti-Coking and Anti-Sintering Ni-Based Catalysts for Dry Reforming of Methane: A Recent Review. Reactions 2020;1:162–94. https://doi.org/10.3390/reactions1020013.
[27] Usman M, Wan Daud WMA, Abbas HF. Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2015;45:710–44. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.026.
[28] Nagai M, Nakahira K, Ozawa Y, Namiki Y, Suzuki Y. CO2 reforming of methane on Rh/Al2O3 catalyst. Chemical Engineering Science 2007;62:4998–5000. https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.12.017.
[29] Ferreira-Aparicio P, Rodríguez-Ramos I, Anderson JA, Guerrero-Ruiz A. Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts. Applied Catalysis A: General 2000;202:183–96. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00525-1.

[30] Abdulrasheed A, Jalil AA, Gambo Y, Ibrahim M, Hambali HU, Shahul Hamid MY. A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2019;108:175–93. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.054.
[31] Singh N, Kim I-W, Watanabe S, Gundu Rao TK, Singh V. Trivalent gadolinium doped SrZrO3 perovskite ceramic: Sol-gel synthesis, paramagnetic centres, and luminescence studies. Ceramics International 2020;46:22108–15. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.261.
[32] Wu Y, Dujardin C, Lancelot C, Dacquin JP, Parvulescu VI, Cabié M, et al. Catalytic abatement of NO and N2O from nitric acid plants: A novel approach using noble metal-modified perovskites. Journal of Catalysis 2015;328:236–47. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.02.001.
[33] Li D, Nakagawa Y, Tomishige K. Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals. Applied Catalysis A: General 2011;408:1–24. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.09.018.
[34] Besenbacher F, Chorkendorff I, Clausen BS, Hammer B, Molenbroek AM, Nørskov JK, et al. Design of a Surface Alloy Catalyst for Steam Reforming. Science 1998;279:1913–5. https://doi.org/10.1126/science.279.5358.1913.
[35] García-Diéguez M, Pieta IS, Herrera MC, Larrubia MA, Alemany LJ. Nanostructured Pt- and Ni-based catalysts for CO2-reforming of methane. Journal of Catalysis 2010;270:136–45. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.12.010.
[36] Bian Z, Das S, Wai MH, Hongmanorom P, Kawi S. A Review on Bimetallic Nickel-Based Catalysts for CO_2 Reforming of Methane. ChemPhysChem 2017;18:3117–34. https://doi.org/10.1002/cphc.201700529.
[37] Foppa L, Silaghi M-C, Larmier K, Comas-Vives A. Intrinsic reactivity of Ni, Pd and Pt surfaces in dry reforming and competitive reactions: Insights from first principles calculations and microkinetic modeling simulations. Journal of Catalysis 2016;343:196–207. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.030.
[38] Niu J, Ran J, Ou Z, Du X, Wang R, Qi W, et al. CO2 dissociation over PtxNi4−x bimetallic clusters with and without hydrogen sources: A density functional theory study. Journal of CO2 Utilization 2016;16:431–41. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.10.008.
[39] Li L, Zhou L, Ould-Chikh S, Anjum DH, Kanoun MB, Scaranto J, et al. Controlled Surface Segregation Leads to Efficient Coke-Resistant Nickel/Platinum Bimetallic Catalysts for the Dry Reforming of Methane. ChemCatChem 2015;7:819–29. https://doi.org/10.1002/cctc.201402965.
[40] Tomishige K. Syngas production from methane reforming with CO2/H2O and O2 over NiO–MgO solid solution catalyst in fluidized bed reactors. Catalysis Today 2004;89:405–18. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.01.003.
[41] Nurunnabi M, Mukainakano Y, Kado S, Miyazawa T, Okumura K, Miyao T, et al. Oxidative steam reforming of methane under atmospheric and pressurized conditions over Pd/NiO–MgO solid solution catalysts. Applied Catalysis A: General 2006;308:1–12. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.054.
[42] Arenas-Alatorre J, Gómez-Cortés A, Avalos-Borja M, Díaz G. Surface Properties of Ni−Pt/SiO_2 Catalysts for N_2O Decomposition and Reduction by H_2. J Phys Chem B 2005;109:2371–6. https://doi.org/10.1021/jp048843q.

[43] Dhillon GS, Cao G, Yi N. The Role of Fe in Ni-Fe/TiO2 Catalysts for the Dry Reforming of Methane. Catalysts 2023;13:1171. https://doi.org/10.3390/catal13081171.
[44] Zhang T, Liu Z, Zhu Y-A, Liu Z, Sui Z, Zhu K, et al. Dry reforming of methane on Ni-Fe-MgO catalysts: Influence of Fe on carbon-resistant property and kinetics. Applied Catalysis B: Environmental 2020;264:118497. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118497.
[45] Wan C, Song K, Pan J, Huang M, Luo R, Li D, et al. Ni–Fe/Mg(Al)O alloy catalyst for carbon dioxide reforming of methane: Influence of reduction temperature and Ni–Fe alloying on coking. International Journal of Hydrogen Energy 2020;45:33574–85. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.129.
[46] Kim SM, Abdala PM, Margossian T, Hosseini D, Foppa L, Armutlulu A, et al. Cooperativity and Dynamics Increase the Performance of NiFe Dry Reforming Catalysts. J Am Chem Soc 2017;139:1937–49. https://doi.org/10.1021/jacs.6b11487.
[47] Yao X, Cheng Q, Attada Y, Ould-Chikh S, Ramírez A, Bai X, et al. Atypical stability of exsolved Ni-Fe alloy nanoparticles on double layered perovskite for CO2 dry reforming of methane. Applied Catalysis B: Environmental 2023;328:122479. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122479.
[48] Theofanidis SA, Batchu R, Galvita VV, Poelman H, Marin GB. Carbon gasification from Fe–Ni catalysts after methane dry reforming. Applied Catalysis B: Environmental 2016;185:42–55. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.006.
[49] Singh N, Kim I-W, Watanabe S, Gundu Rao TK, Singh V. Trivalent gadolinium doped SrZrO3 perovskite ceramic: Sol-gel synthesis, paramagnetic centres, and luminescence studies. Ceramics International 2020;46:22108–15. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.261.
[50] Rosli SNA, Abidin SZ, Osazuwa OU, Fan X, Jiao Y. The effect of oxygen mobility/vacancy on carbon gasification in nano catalytic dry reforming of methane: A review. Journal of CO2 Utilization 2022;63:102109. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102109.
[51] Turap Y, Wang I, Fu T, Wu Y, Wang Y, Wang W. Co–Ni alloy supported on CeO2 as a bimetallic catalyst for dry reforming of methane. International Journal of Hydrogen Energy 2020;45:6538–48. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.223.
[52] Das S, Sengupta M, Patel J, Bordoloi A. A study of the synergy between support surface properties and catalyst deactivation for CO 2 reforming over supported Ni nanoparticles. Applied Catalysis A: General 2017;545:113–26. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.044.
[53] Ruckenstein E, Wang HY. Carbon Deposition and Catalytic Deactivation during CO2 Reforming of CH4 over Co/γ-Al2O3 Catalysts. Journal of Catalysis 2002;205:289–93. https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3458.
[54] Ay H, Üner D. Dry reforming of methane over CeO2 supported Ni, Co and Ni–Co catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 2015;179:128–38. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.013.
[55] Titus J, Goepel M, Schunk SA, Wilde N, Gläser R. The role of acid/base properties in Ni/MgO-ZrO2–based catalysts for dry reforming of methane. Catalysis Communications 2017;100:76–80. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.06.027.

[56] Lalik E, Kosydar R, Tokarz-Sobieraj R, Witko M, Szumełda T, Kołodziej M, et al. Humidity induced deactivation of Al2O3 and SiO2 supported Pd, Pt, Pd-Pt catalysts in H2+O2 recombination reaction: The catalytic, microcalorimetric and DFT studies. Applied Catalysis A: General 2015;501:27–40. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.04.029.
[57] Akpan E, Sun Y, Kumar P, Ibrahim H, Aboudheir A, Idem R. Kinetics, experimental and reactor modeling studies of the carbon dioxide reforming of methane (CDRM) over a new Ni / CeO 2 – ZrO 2 catalyst in a packed bed tubular reactor. Chemical Engineering Science 2007;62:4012–24. https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.04.044.
[58] Alipour Z, Rezaei M, Meshkani F. Effect of Ni loadings on the activity and coke formation of MgO-modified Ni/Al2O3 nanocatalyst in dry reforming of methane. Journal of Energy Chemistry 2014;23:633–8. https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60194-7.
[59] Gambo Y, Jalil AA, Triwahyono S, Abdulrasheed AA. Recent advances and future prospect in catalysts for oxidative coupling of methane to ethylene: A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2018;59:218–29. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.027.
[60] Luisetto I, Tuti S, Romano C, Boaro M, Di Bartolomeo E, Kesavan JK, et al. Dry reforming of methane over Ni supported on doped CeO2: New insight on the role of dopants for CO2 activation. Journal of CO2 Utilization 2019;30:63–78. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.01.006.
[61] Radlik M, Adamowska-Teyssier M, Krztoń A, Kozieł K, Krajewski W, Turek W, et al. Dry reforming of methane over Ni/Ce0.62Zr0.38O2 catalysts: Effect of Ni loading on the catalytic activity and on H2/CO production. Comptes Rendus Chimie 2015;18:1242–9. https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.03.008.
[62] Laosiripojana N, Assabumrungrat S. Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria. Applied Catalysis B: Environmental 2005;60:107–16. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.03.001.
[63] Otsuka K, Wang Y, Sunada E, Yamanaka I. Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide. Journal of Catalysis 1998;175:152–60. https://doi.org/10.1006/jcat.1998.1985.
[64] Makri MM, Vasiliades MA, Petallidou KC, Efstathiou AM. Effect of support composition on the origin and reactivity of carbon formed during dry reforming of methane over 5wt% Ni/Ce1−xMxO2−δ (M=Zr4+, Pr3+) catalysts. Catalysis Today 2016;259:150–64. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.06.010.
[65] P. Carman, Flow of Gases Through Porous Media, Butterworth, London, UK, 1956. n.d.
[66] Goldschmidt, V. M. Skr. Nor. Viedenk.-Akad., Kl. I: Mater.-Naturvidensk. Kl., 1926; No. 8 n.d.
[67] Pena, M. A.; Fierro, J. L. G. Chem. Rev. 2001, 101, 1981. n.d.
[68] Rudman R. Functional and Smart Materials: Structural Evolution and Structure Analysis By Z. L. Wang and Z. C. Kang. Plenum Press: New York and London. 1998. $125.00. xxiii + 514 pp. ISBN 0-306-45651-6. J Am Chem Soc 1998;120:9976–7. https://doi.org/10.1021/ja9856351.
[69] Royer S, Duprez D, Can F, Courtois X, Batiot-Dupeyrat C, Laassiri S, et al. ChemInform Abstract: Perovskites as Substitutes of Noble Metals for

Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality. ChemInform 2014;45:chin.201450214. https://doi.org/10.1002/chin.201450214.
[70] Bhalla AS, Guo R, Roy R. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. Materials Research Innovations 2000;4:3–26. https://doi.org/10.1007/s100190000062.
[71] Keav S, Matam S, Ferri D, Weidenkaff A. Structured Perovskite-Based Catalysts and Their Application as Three-Way Catalytic Converters—A Review. Catalysts 2014;4:226–55. https://doi.org/10.3390/catal4030226.
[72] Khattak CP, Wang FFY. Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths. Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths. North-Holland Publisher, Amsterdam: 1979.
[73] Labbé J, Bok J. Superconductivity in Alcaline-Earth-Substituted La_2CuO_4 : A Theoretical Model. Europhys Lett 1987;3:1225–30. https://doi.org/10.1209/0295-5075/3/11/012.
[74] Gschneider KA, Eyring L. Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths, North-Holland Publishers, Amsterdam; 1979, p. 553.
[75] Futai M, Yonghua C, Louhui. Characterization of perovskite-type oxide catalysts RECoO3 by TPR. React Kinet Catal Lett 1986;31:47–54. https://doi.org/10.1007/BF02062510.
[76] Papargyriou D, Miller DN, Sirr Irvine JT. Exsolution of Fe–Ni alloy nanoparticles from (La,Sr)(Cr,Fe,Ni)O_3 perovskites as potential oxygen transport membrane catalysts for methane reforming. J Mater Chem A 2019;7:15812–22. https://doi.org/10.1039/C9TA03711J.
[77] Nakamura T, Petzow G, Gauckler LJ. Stability of the perovskite phase LaBO3 (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results. Materials Research Bulletin 1979;14:649–59. https://doi.org/10.1016/0025-5408(79)90048-5.
[78] Amisi S, Bousquet E, Katcho K, Ghosez P. First-principles study of structural and vibrational properties of SrZrO 3. Phys Rev B 2012;85:064112. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.064112.
[79] Crespin M, Levitz P, Gatineau L. Reduced forms of $LaNiO_3$ perovskite. Part 1.—Evidence for new phases: $La_2Ni_2O_5$ and $LaNiO_2$. J Chem Soc, Faraday Trans 2 1983;79:1181–94. https://doi.org/10.1039/F29837901181.
[80] Crespin M, Hall WK. The surface chemistry of some perovskite oxides. Journal of Catalysis 1981;69:359–70. https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90171-8.
[81] Shiozaki R, Andersen AG, Hayakawa T, Hamakawa S, Suzuki K, Shimizu M, et al. Sustainable Ni/BaTiO3 catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas. Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 110, Elsevier; 1997, p. 701–10. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)81032-4.
[82] Margossian T, Culver SP, Larmier K, Zhu F, Brutchey RL, Copéret C. Composition-dependent surface chemistry of colloidal $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ perovskite nanocrystals. Chem Commun 2016;52:13791–4. https://doi.org/10.1039/C6CC07298D.
[83] Álvarez-Galván MC, Constantinou DA, Navarro RM, Villoria JA, Fierro JLG, Efstathiou AM. Surface reactivity of LaCoO3 and Ru/LaCoO3 towards CO, CO2 and C3H8: Effect of H2 and O2 pretreatments. Applied Catalysis B: Environmental 2011;102:291–301. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.015.
[84] Chang H, Bjørgum E, Mihai O, Yang J, Lein HL, Grande T, et al. Effects of Oxygen Mobility in La–Fe-Based Perovskites on the Catalytic Activity and Selectivity of

Methane Oxidation. ACS Catal 2020;10:3707–19. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05154.
[85] Sutthiumporn K, Maneerung T, Kathiraser Y, Kawi S. CO2 dry-reforming of methane over La0.8Sr0.2Ni0.8M0.2O3 perovskite (M = Bi, Co, Cr, Cu, Fe): Roles of lattice oxygen on C–H activation and carbon suppression. International Journal of Hydrogen Energy 2012;37:11195–207. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.059.
[86] Mihai O, Chen D, Holmen A. Chemical looping methane partial oxidation: The effect of the crystal size and O content of LaFeO3. Journal of Catalysis 2012;293:175–85. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.06.022.
[87] Das S, Jangam A, Jayaprakash S, Xi S, Hidajat K, Tomishige K, et al. Role of lattice oxygen in methane activation on Ni-phyllosilicate@Ce1-xZrxO2 core-shell catalyst for methane dry reforming: Zr doping effect, mechanism, and kinetic study. Applied Catalysis B: Environmental 2021;290:119998. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119998.
[88] Royer S, Duprez D, Kaliaguine S. Oxygen mobility in LaCoO3 perovskites. Catalysis Today 2006;112:99–102. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.020.
[89] Zhou W, Fan Z, Jiang H, Wu Z, Liu Z, Zhang G, et al. Cold sintering of perovskite-based mixed conducting membrane for oxygen separation. AIChE Journal 2024;70:e18378. https://doi.org/10.1002/aic.18378.
[90] Schiestel T, Kilgus M, Peter S, Caspary KJ, Wang H, Caro J. Hollow fibre perovskite membranes for oxygen separation. Journal of Membrane Science 2005;258:1–4. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.03.035.
[91] Teraoka Y, Zhang HM, Okamoto K, Yamazoe N. Mixed ionic-electronic conductivity of La1−xSrxCo1−yFeyO3−δ perovskite-type oxides. Materials Research Bulletin 1988;23:51–8. https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90224-3.
[92] Teraoka Y, Nobunaga T, Okamoto K, Miura N, Yamazoe N. Influence of constituent metal cations in substituted LaCoO3 on mixed conductivity and oxygen permeability. Solid State Ionics 1991;48:207–12. https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90034-9.
[93] Zhang-Steenwinkel Y, Van Der Zande LM, Castricum HL, Bliek A. Step response and transient isotopic labelling studies into the mechanism of CO oxidation over La0.8Ce0.2MnO3 perovskite. Applied Catalysis B: Environmental 2004;54:93–103. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.02.008.
[94] Rossetti I, Buchneva O, Biffi C, Rizza R. Effect of sulphur poisoning on perovskite catalysts prepared by flame-pyrolysis. Applied Catalysis B: Environmental 2009;89:383–90. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.12.017.
[95] Royer S, Ayrault C, Carnevillier C, Epron F, Marécot P, Duprez D. Enthalpy recovery of gases issued from H2 production processes: Activity and stability of oxide and noble metal catalysts in oxidation reaction under highly severe conditions. Catalysis Today 2006;117:543–8. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.023.
[96] Choudhary TV, Banerjee S, Choudhary VR. Catalysts for combustion of methane and lower alkanes. Applied Catalysis A: General 2002;234:1–23. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00231-4.
[97] Baylet A, Royer S, Marécot P, Tatibouët JM, Duprez D. High catalytic activity and stability of Pd doped hexaaluminate catalysts for the CH4 catalytic combustion.

Applied Catalysis B: Environmental 2008;77:237–47. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.07.031.
[98] Chiarello G, Rossetti I, Forni L. Flame-spray pyrolysis preparation of perovskites for methane catalytic combustion. Journal of Catalysis 2005;236:251–61. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.10.003.
[99] Ivanov DV, Sadovskaya EM, Pinaeva LG, Isupova LA. Influence of oxygen mobility on catalytic activity of La–Sr–Mn–O composites in the reaction of high temperature N2O decomposition. Journal of Catalysis 2009;267:5–13. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.005.
[100] Ivanov DV, Pinaeva LG, Isupova LA, Nadeev AN, Prosvirin IP, Dovlitova LS. Insights into the Reactivity of La1−x Sr x MnO3 (x = 0 ÷ 0.7) in High Temperature N2O Decomposition. Catal Lett 2011;141:322–31. https://doi.org/10.1007/s10562-010-0503-0.
[101] Winter E. The decomposition of nitrous oxide on metallic oxides Part II*1. Journal of Catalysis 1970;19:32–40. https://doi.org/10.1016/0021-9517(70)90293-9.
[102] Ahmad N, Wahab R, Manoharadas S, Alrayes BF, Alam M, Alharthi FA. The Role of Strontium in CeNiO3 Nano-Crystalline Perovskites for Greenhouse Gas Mitigation to Produce Syngas. Molecules 2022;27:356. https://doi.org/10.3390/molecules27020356.
[103] Long DB, Hau BT, Thuy Van NT, Anh NP, Gia-Thien Ho T, Anh HC, et al. High active and coke-resistant CeNiO3-based catalyst for methane bi-reforming. Journal of Science: Advanced Materials and Devices 2023;8:100610. https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2023.100610.
[104] Osazuwa OU, Setiabudi HD, Abdullah S, Cheng CK. RETRACTED: Syngas production from methane dry reforming over SmCoO3 perovskite catalyst: Kinetics and mechanistic studies. International Journal of Hydrogen Energy 2017;42:9707–21. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.061.
[105] Chawl SK, George M, Patel F, Patel S. Production of Synthesis Gas by Carbon Dioxide Reforming of Methane over Nickel based and Perovskite Catalysts. Procedia Engineering 2013;51:461–6. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.01.065.
[106] Pereñiguez R, Gonzalez-delaCruz VM, Caballero A, Holgado JP. LaNiO3 as a precursor of Ni/La2O3 for CO2 reforming of CH4: Effect of the presence of an amorphous NiO phase. Applied Catalysis B: Environmental 2012;123–124:324–32. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.044.
[107] Pereñíguez R, González-DelaCruz VM, Holgado JP, Caballero A. Synthesis and characterization of a LaNiO3 perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 2010;93:346–53. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.040.
[108] Batiot-Dupeyrat C, Gallego GAS, Mondragon F, Barrault J, Tatibouët J-M. CO2 reforming of methane over LaNiO3 as precursor material. Catalysis Today 2005;107–108:474–80. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.014.
[109] Gallego GS, Mondragón F, Barrault J, Tatibouët J-M, Batiot-Dupeyrat C. CO2 reforming of CH4 over La–Ni based perovskite precursors. Applied Catalysis A: General 2006;311:164–71. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.024.
[110] Marin CM, Popczun EJ, Nguyen-Phan T-D, Tafen DN, Alfonso D, Waluyo I, et al. Designing perovskite catalysts for controlled active-site exsolution in the

microwave dry reforming of methane. Applied Catalysis B: Environmental 2021;284:119711. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119711.
[111] Maneerung T, Hidajat K, Kawi S. LaNiO3 perovskite catalyst precursor for rapid decomposition of methane: Influence of temperature and presence of H2 in feed stream. Catalysis Today 2011;171:24–35. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.080.
[112] De Lima SM, Peña MA, Fierro JLG, Assaf JM. La1−x Ca x NiO3 Perovskite Oxides: Characterization and Catalytic Reactivity in Dry Reforming of Methane. Catal Lett 2008;124:195–203. https://doi.org/10.1007/s10562-008-9484-7.
[113] Gallego GS, Marín JG, Batiot-Dupeyrat C, Barrault J, Mondragón F. Influence of Pr and Ce in dry methane reforming catalysts produced from La1−xAxNiO3−δ perovskites. Applied Catalysis A: General 2009;369:97–103. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.004.
[114] Rynkowski J, Samulkiewicz P, Ladavos AK, Pomonis PJ. Catalytic performance of reduced La2−xSrxNiO4 perovskite-like oxides for CO2 reforming of CH4. Applied Catalysis A: General 2004;263:1–9. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.11.022.
[115] Valderrama G, Goldwasser MR, Navarro CUD, Tatibouët JM, Barrault J, Batiot-Dupeyrat C, et al. Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides. Catalysis Today 2005;107–108:785–91. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.010.
[116] Khalesi A, Arandiyan HR, Parvari M. Effects of Lanthanum Substitution by Strontium and Calcium in La-Ni-Al Perovskite Oxides in Dry Reforming of Methane. Chinese Journal of Catalysis 2008;29:960–8. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(08)60079-0.
[117] Jahangiri A, Aghabozorg H, Pahlavanzadeh H. Effects of Fe substitutions by Ni in La–Ni–O perovskite-type oxides in reforming of methane with CO2 and O2. International Journal of Hydrogen Energy 2013;38:10407–16. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.080.
[118] Provendier H, Petif C, Estournes C, Kiennemann A. Dry reforming of methane. Interest of La-Ni-Fe solid solutions compared to LaNiO3 and LaFeO3. Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 119, Elsevier; 1998, p. 741–6. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80520-X.
[119] Komarala EP, Komissarov I, Rosen BA. Effect of Fe and Mn Substitution in LaNiO3 on Exsolution, Activity, and Stability for Methane Dry Reforming. Catalysts 2019;10:27. https://doi.org/10.3390/catal10010027.
[120] De Lima SM, Assaf JM. Ni–Fe Catalysts Based on Perovskite-type Oxides for Dry Reforming of Methane to Syngas. Catal Lett 2006;108:63–70. https://doi.org/10.1007/s10562-006-0026-x.
[121] Moradi GR, Rahmanzadeh M, Sharifnia S. Kinetic investigation of CO2 reforming of CH4 over La–Ni based perovskite. Chemical Engineering Journal 2010;162:787–91. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.006.
[122] Nuvula S, Sagar TV, Valluri DK, Sai Prasad PS. Selective substitution of Ni by Ti in LaNiO 3 perovskites: A parameter governing the oxy-carbon dioxide reforming of methane. International Journal of Hydrogen Energy 2018;43:4136–42. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.180.

[123] Kim J, Kim T, Yoo JW, Lee KB, Hong S-I. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over LaNi1−x Cr x O3 perovskite catalysts. Korean J Chem Eng 2012;29:1329–35. https://doi.org/10.1007/s11814-012-0057-5.
[124] Odedairo T, Ma J, Chen J, Zhu Z. Cr-Doped La-Ni-O Catalysts Derived from Perovskite Precursors for CH $_4$ -CO $_2$ Reforming under Microwave Irradiation. Chem Eng & Technol 2016;39:1551–60. https://doi.org/10.1002/ceat.201500702.
[125] Wurzel T, Malcus S, Mleczko L. Reaction enginineeari#nugidinizveedst-ibgeadtiorenasctoofrC&O reforming. Chemical Engineering Science 2000.
[126] Chen X, Honda K, Zhang Z-G. CO2CH4 reforming over NiO/γ-Al2O3 in fixed/fluidized-bed multi-switching mode. Applied Catalysis A: General 2005;279:263–71. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.10.041.
[127] Jing QS, Fei JH, Lou H, Mo LY, Zheng XM. Effective reforming of methane with CO2 and O2 to low H2/CO ratio syngas over Ni/MgO–SiO2 using fluidized bed reactor. Energy Conversion and Management 2004;45:3127–37. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004.02.002.
[128] Zambrano D, Soler J, Herguido J, Menéndez M. Conventional and improved fluidized bed reactors for dry reforming of methane: Mathematical models. Chemical Engineering Journal 2020;393:124775. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124775.
[129] Zambrano D, Soler J, Herguido J, Menéndez M. Kinetic Study of Dry Reforming of Methane Over Ni–Ce/Al2O3 Catalyst with Deactivation. Top Catal 2019;62:456–66. https://doi.org/10.1007/s11244-019-01157-2.
[130] Durán P, Sanz-Martínez A, Soler J, Menéndez M, Herguido J. Pure hydrogen from biogas: Intensified methane dry reforming in a two-zone fluidized bed reactor using permselective membranes. Chemical Engineering Journal 2019;370:772–81. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.199.
[131] Ugarte P, Durán P, Lasobras J, Soler J, Menéndez M, Herguido J. Dry reforming of biogas in fluidized bed: Process intensification. International Journal of Hydrogen Energy 2017;42:13589–97. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.124.
[132] Saracco G, Neomagus HWJP, Versteeg GF, Swaaij WPM van. High-temperature membrane reactors: potential and problems. Chemical Engineering Science 1999;54:1997–2017. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00009-3.
[133] Armor JN. Catalysis with permselective inorganic membranes. Applied Catalysis 1989;49:1–25. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81418-9.
[134] Coronel L, Múnera JF, Lombardo EA, Cornaglia LM. Pd based membrane reactor for ultra pure hydrogen production through the dry reforming of methane. Experimental and modeling studies. Applied Catalysis A: General 2011;400:185–94. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.04.030.
[135] Fan M, Abdullah AZ, Bhatia S. Utilization of Greenhouse Gases through Dry Reforming: Screening of Nickel-Based Bimetallic Catalysts and Kinetic Studies. ChemSusChem 2011;4:1643–53. https://doi.org/10.1002/cssc.201100113.
[136] García-García FR, Soria MA, Mateos-Pedrero C, Guerrero-Ruiz A, Rodríguez-Ramos I, Li K. Dry reforming of methane using Pd-based membrane reactors fabricated from different substrates. Journal of Membrane Science 2013;435:218–25. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.02.029.

[137] Onstot WJ, Minet RG, Tsotsis TT. Design Aspects of Membrane Reactors for Dry Reforming of Methane for the Production of Hydrogen. Ind Eng Chem Res 2001;40:242–51. https://doi.org/10.1021/ie0003685.
[138] Kikuchi E. Palladium/ceramic membranes for selective hydrogen permeation and their application to membrane reactor. Catalysis Today 1995;25:333–7. https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00085-T.
[139] Galuszka J, Pandey RN, Ahmed S. Methane conversion to syngas in a palladium membrane reactor. Catalysis Today 1998.
[140] Gallucci F, Tosti S, Basile A. Pd–Ag tubular membrane reactors for methane dry reforming: A reactive method for CO2 consumption and H2 production. Journal of Membrane Science 2008;317:96–105. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.03.058.
[141] Caravella A, Brunetti A, Grandinetti M, Barbieri G. Dry Reforming of Methane in a Pd-Ag Membrane Reactor: Thermodynamic and Experimental Analysis. ChemEngineering 2018;2:48. https://doi.org/10.3390/chemengineering2040048.
[142] Simakov DSA, Román-Leshkov Y. Highly efficient methane reforming over a low-loading Ru/γ-Al $_2$ O $_3$ catalyst in a Pd-Ag membrane reactor. AIChE Journal 2018;64:3101–8. https://doi.org/10.1002/aic.16094.
[143] Paturzo L, Gallucci F, Basile A, Vitulli G, Pertici P. An Ru-based catalytic membrane reactor for dry reforming of methane—its catalytic performance compared with tubular packed bed reactors. Catalysis Today 2003;82:57–65. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00202-5.
[144] Cooper CA, Lin YS. Microstructural and gas separation properties of CVD modified mesoporous ∥-alumina membranes. Journal of Membrane Science 2002.
[145] Prabhu AK, Radhakrishnan R, Oyama ST. Supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane in plug ¯ow and membrane reactors 1999.
[146] Li D, Seok DR, Hwang S-T. Gas permeability of high-temperature-resistant silicone polymer-vycor glass membrane. Journal of Membrane Science 1988;37:267–75. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82433-3.
[147] Phair JW, Badwal SPS. Materials for separation membranes in hydrogen and oxygen production and future power generation. Science and Technology of Advanced Materials 2006;7:792–805. https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.11.005.
[148] Qiu MM, Hwang S-T. Continuous vapor-gas separation with a porous membrane permeation system. Journal of Membrane Science 1991;59:53–72. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)81221-1.
[149] Shelekhin AB, Pien S, Ma YH. Permeability, surface area, pore volume and pore size of Vycor glass membrane heat-treated at high temperatures. Journal of Membrane Science 1995;103:39–43. https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00304-H.
[150] Kumar S, Kumar B, Kumar S, Jilani S. Comparative modeling study of catalytic membrane reactor configurations for syngas production by CO 2 reforming of methane. Journal of CO2 Utilization 2017;20:336–46. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.06.004.
[151] Gavrilova N, Gubin S, Myachina M, Sapunov V, Skudin V. Intensification of Dry Reforming of Methane on Membrane Catalyst: Confirmation and Development of the Hypothesis. Membranes 2022;12:136. https://doi.org/10.3390/membranes12020136.

Chapitre 2 : Méthodes et caractérisations

2.1 Introduction

Ce chapitre se concentre sur les méthodes de synthèse, les techniques de caractérisation et les tests catalytiques développés pour l'étude des pérovskites dans le cadre de la réaction de reformage à sec du méthane. Une première partie détaille les conditions de synthèse utilisées dans plusieurs méthodes, notamment les méthodes citrate, auto-combustion et Pechini.

Par la suite, ce chapitre présente les différentes méthodes de caractérisation employées, afin de déterminer les propriétés physiques, structurelles et de surface des matériaux. Enfin, le chapitre décrit les tests catalytiques réalisés pour évaluer la performance catalytique des matériaux synthétisés dans la réaction de reformage à sec du méthane.

Cette partie inclut une description détaillée du banc d'essais catalytiques, des conditions opératoires et une étude sur les limitations diffusionnelles éventuelles au sein du grain de catalyseur.

2.2 Protocoles de synthèse des pérovskites

Cette section présente les différentes méthodes de synthèse utilisées pour produire les pérovskites suivantes :

- Formulation de référence : $SrZrO_3$,
- Substitution du site B par le nickel et le fer $SrZr_{1-x}(Ni_{4/5}Fe_{1/5})_xO_3$
- Bisubstitution du site A par le cérium et du site B par le nickel et le fer $Sr_{1-y}Ce_yZr_{1-x}(Ni_{4/5}Fe_{1/5})_x O_3$.

Différents pourcentages de substitution sur les sites A et B de la pérovskite ABO_3 ont été explorés pour déterminer leurs effets sur les propriétés catalytiques.

Les méthodes Pechini (P), auto-combustion (AC) et citrate (C) ont été utilisées pour la synthèse des pérovskites dans ce travail. Ces procédés de synthèse constituent des méthodes dites de combustion, car elles utilisent un comburant et un combustible. Dans les trois méthodes, les comburants sont les nitrates métalliques utilisés comme précurseurs. La différence entre ces méthodes de synthèse réside dans le combustible et l'agent complexant utilisés.

La méthode (AC) aussi connue sous l'appellation procédé glycine-nitrate, implique l'utilisation de la glycine comme combustible et agent complexant. La méthode (C) utilise l'acide citrique comme combustible et agent complexant. La méthode (P) utilise également l'acide citrique comme complexant et combustible avec une étape de polymérisation supplémentaire par rapport à la méthode (C), avec de l'éthylène glycol comme agent de polyestérification.

2.2.1 Réactifs et précurseurs

Tous les réactifs utilisés sont de grade analytique de chez Merck, avec une pureté égale ou supérieure à 99,0 %.

2.2.2 Synthèse de $SrZrO_3$

La synthèse de la pérovskite $SrZrO_3$ a été réalisée en utilisant 2,00 g (9,45 mmol) de nitrate de strontium ($Sr(NO_3)_2$) et 4,04 g (9,45 mmol) de nitrate de zirconium pentahydraté ($Zr(NO_3)_2{\cdot}5H_2O$) comme précurseurs. Pour la méthode auto-combustion (AC), 2,9 g (38,7 mmol) de glycine ($C_2H_5NO_2$) ont été utilisée comme agent combustible. Dans le cas des méthodes (C) et (P), 10,9 g (d'acide citrique ($C_6H_8O_7$ - 10,9 g - 60 mmol) a été utilisé comme agent chélatant pour les méthodes (C) et (P). L'éthylène glycol ($C_2H_6O_2$ - 14,1 g - 230 mmol) a servi d'agent de polymérisation pour la méthode Pechini (P).

2.2.3 Synthèse de $SrZr_{0,5}(Ni_{4/5}Fe_{1/5})_{0,5}O_3$

Pour faciliter la lecture, la quantité de précurseur utilisée pour la synthèse de la pérovskite $SrZr_{0,5}(Ni_{4/5}Fe_{1/5})_{0,5}O_3$ est donnée comme exemple, et par la suite une généralisation pour les autres formulations de pérovskite est proposée.

La synthèse de cette formulation a été réalisée en utilisant 2,00 g (9,45 mmol) de nitrate de strontium ($Sr(NO_3)_2$), 2,09 g (9,45 mmol) de nitrate de zirconium pentahydraté ($Zr(NO_3)_2{\cdot}5H_2O$), 1,09 g (3,80 mmol) de nitrate de nickel hexahydraté ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$) et

0,044 g (0,68 mmol) de nitrate de fer nonahydraté ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$). L'acide citrique (10,9 g - 60 mmol) a été utilisé comme agent chélatant pour les méthodes (C) et (P). L'éthylène glycol (14,1 g - 230 mmol) a servi d'agent de polymérisation pour la méthode (P). La glycine (2,9 g, 38,7 mmol) a été utilisée comme agent combustible pour la méthode (AC).

2.2.4 Généralisation

Les proportions de réactifs sont réajustées pour les autres compositions de pérovskites. Pour les substitutions partielles du site B dans la formulation $SrZr_{1-x}(Ni_{4/5}Fe_{1/5})_xO_3$ avec x = 0 à 1 par pas de 0,125 , la quantité de Sr reste constante et le nombre de moles de Zr, Ni et Fe est calculé à partir des Eq (2.1), (2.2) et (2.8) respectivement.

$$n_{Zr} = (1 - x)\, n_{total} \tag{2.1}$$

$$n_{Ni} = (\frac{4}{5}x)\, n_{total} \tag{2.2}$$

$$n_{Fe} = (\frac{1}{5}x)\, n_{total} \tag{2.3}$$

Pour les substitutions partielles du site A dans la formulation $Sr_{1-y}Ce_yZr_{0,5}(Ni_{4/5}Fe_{1/5})_{0,5}O_3$ avec y = 0,1 ; 0,2 et 0,3, le calcul se fait selon les Eqs (2.4) et (2.5). Le précurseur de cérium utilisé est le nitrate de cérium hexahydraté ($Ce(NO_3)_3.6H_2O$)

$$n_{Sr} = (1 - y)\, n_{total} \tag{2.4}$$

$$n_{Ce} = y\, n_{total} \tag{2.5}$$

2.2.5 La méthode Citrate (C)

Pour la synthèse de la pérovskite $SrZr_{0,5}(Ni_{4/5}Fe_{1/5})_{0,5}O_3$ par la méthode citrate, des précurseurs dans des proportions molaires appropriées ont été utilisés suivant le protocole établi par Schön et al. [1] Initialement, le précurseur de Zr a été dissous dans

20 mL d'eau ultrapure dans un bain à ultrasons jusqu'à obtention d'une solution claire, suivie de l'ajout progressif, sous agitation, des autres précurseurs. La solution a été agitée pendant 30 minutes supplémentaires. L'acide citrique a été ajouté progressivement à un rapport molaire de 3 :1 avec les moles des espèces métalliques. La solution a été chauffée à 80 °C et agitée sur une plaque chauffante jusqu'à formation d'un gel, qui a été séché à 80 °C pendant 72 heures. Puis le gel séché est calciné en deux étapes : d'abord à 250 °C avec une rampe de $10\ °\mathrm{C\ min^{-1}}$, puis à 900 °C avec une rampe de $2\ °\mathrm{C\ min^{-1}}$ pendant 6 heures, avec broyage après chaque étape.

2.2.6 La méthode Auto-combustion (AC)

La synthèse de la pérovskite $SrZr_{0,5}(Ni_{4/5}Fe_{1/5})_{0,5}O_3$ avec la méthode (AC) commence par la dissolution des précurseurs de Zr et Sr dans 20 mL d'eau ultrapure sous sonication jusqu'à obtention d'une solution claire. Ensuite, les précurseurs de Ni et Fe ont été ajoutés successivement au mélange, qui a été agité pendant 15 minutes après chaque ajout. La solution obtenue a ensuite été agitée pendant 30 minutes supplémentaires. Ensuite, la glycine a été ajoutée à la solution pour obtenir un rapport molaire glycine sur NO_3^- de 1 :1. Le mélange a été agité pendant 30 minutes à température ambiante avant d'être chauffé à 80 °C sous agitation, jusqu'à formation d'un gel opaque. Le gel a été maintenu à 80 °C dans un four pendant 72 heures. Puis, le gel obtenu est chauffé sur une plaque chauffante à 250 °C pour initier la réaction d'auto-combustion [2]. Enfin, la poudre a été calcinée à 900 °C dans un four avec une rampe de $2\ °\mathrm{C\ min^{-1}}$ pendant 6 heures.

2.2.7 La méthode Pechini (P)

La méthode Pechini [3], comme pour la méthode (AC) et (C), commence par la pesée précise des précurseurs. L'acide citrique a été ajouté progressivement, en maintenant un rapport molaire acide citrique sur métal de 3:1. La solution a été agitée pendant 30 minutes et chauffée à 80 °C pendant 1 heure sous agitation, suivie de l'ajout goutte à goutte de l'éthylène glycol, en maintenant un rapport molaire acide citrique sur éthylène glycol de 4:1. La solution a été maintenue sous agitation à 90 °C jusqu'à formation d'un gel visqueux, qui a ensuite été séché dans un four à 90 °C pendant 72 heures. Le précurseur de pérovskite obtenu a été chauffé à 250 °C pendant 1 heure avec une rampe de température de $10\ °\mathrm{C\ min^{-1}}$, puis le solide a été broyé et calciné à

900 °C avec une rampe de $2\ ^{\circ}\mathrm{C\ min^{-1}}$ pendant 6 heures. Après calcination, le solide a été broyé à nouveau.

2.3 Techniques de caractérisation physico-chimique des pérovskites

Dans cette section, nous présentons les différentes méthodes de caractérisation des catalyseurs pérovskites utilisées dans ces travaux de thèse. Différentes techniques d'analyse sont mises en œuvre pour identifier la structure cristalline, la surface spécifique, la morphologie, ainsi que leur réductibilité et basicité.

L'objectif des méthodes de caractérisation est dans un premier temps, une meilleure compréhension de ces matériaux et d'établir un lien entre les propriétés physico-chimiques des catalyseurs et leur réactivité. Ces méthodes d'analyses permettront également d'identifier les transformations structurales après réduction et après les tests catalytiques pour mieux comprendre les mécanismes de dégradation, comme le frittage ou la formation de carbone solide.

2.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée pour déterminer les phases cristallines des pérovskites préparées, après réduction et après tests catalytiques.

La taille des cristallites a été par la suite déterminée par de l'équation de Scherrer [4](1.6).

$$\mathrm{d} = \frac{\mathrm{K}\lambda}{\beta \cos(\theta)} \tag{2.6}$$

Avec :

β : la largeur à mi-hauteur des rayons de diffraction, K : le facteur de forme pris égal à 0,9, λ : la longueur d'onde de la radiation, pour Cu Kα, λ = 0,15418 nm, et θ : l'angle de Bragg correspondant au rayon de diffraction le plus intense (en radians).

Les analyses ont été réalisées sur l'appareil Panalytical X'Pert Pro MPD utilisant une radiation Cu Kα à température ambiante. Les données ont été enregistrées pour des angles de diffraction (2θ) entre 10 et 80° par un intervalle de 0.02°.

Pour normaliser les intensités des pics de diffraction et permettre une comparaison cohérente, tous les rayons de diffraction obtenus ont été normalisés à une intensité de 1.

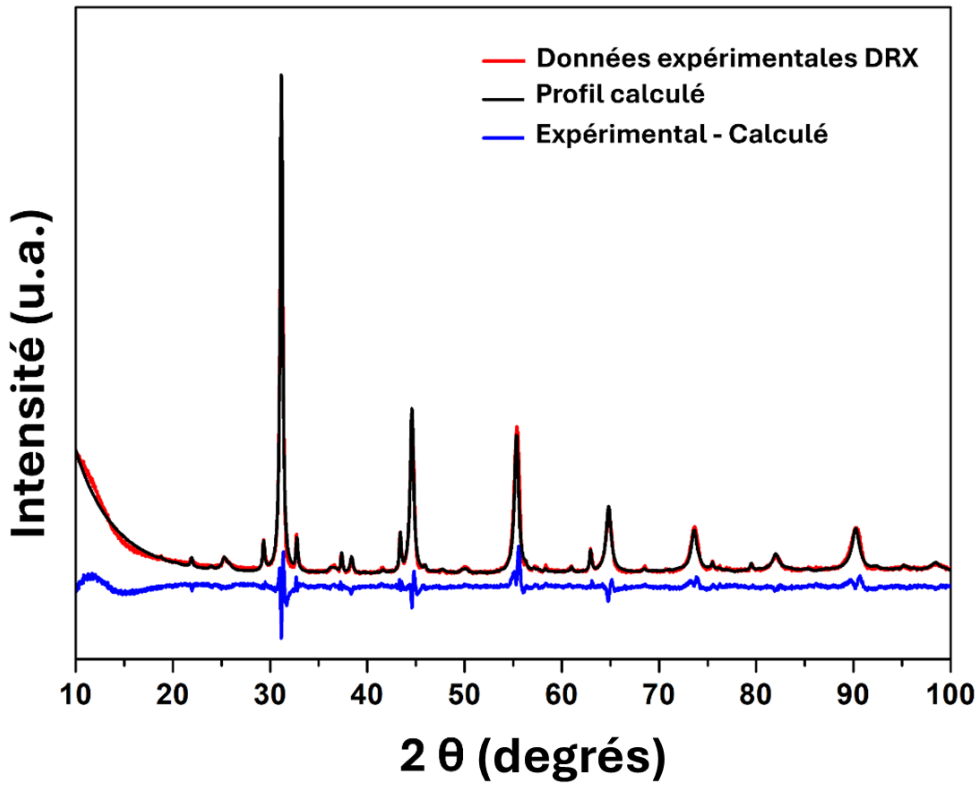


Figure 2.1. Comparaison des données DRX et du profil DRX après raffinement Rietveld pour la pérovskite $SrZr_{0,5}(Ni_{4/5}Fe_{1/5})_{0,5}O_3$-P.

L'identification des phases a été réalisée à l'aide du logiciel X'Pert Hight Score plus, et de la base de données ICCD PDF-5+. Le raffinement par la méthode de Rietveld a été effectué avec le logiciel DIFFRAC.TOPAS v.6. Le raffinement Rietveld [5] permet d'affiner les paramètres structuraux des matériaux à partir des données de la DRX en minimisant l'écart entre le profil expérimental DRX et le profil calculé. Un exemple de raffinement est présenté sur la **Figure 2.1**.

2.3.2 Adsorption d'azote (BET) :

Les surfaces spécifiques des échantillons ont été déterminées par adsorption d'azote à 77 K, en utilisant un appareil de type Micromeritics TRISTAR II Plus, la masse de pérovskite utilisée est approximativement 0,15 g. Avant les mesures, les échantillons ont été dégazés pendant 12 heures à 200 °C sous vide pour éliminer les traces d'impuretés et d'humidité.

Les isothermes d'adsorption-désorption ont été utilisées pour déterminer la surface spécifique ainsi que les volumes des pores. La théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

[6] a été utilisée pour calculer les surfaces spécifiques et la théorie de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [4] pour le calcul de la distribution des tailles et du volumes des pores.

2.3.3 Analyse Thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée à l'aide de l'appareil TGA/DSC 1 de Mettler Toledo pour quantifier les dépôts de carbone sur les précurseurs de pérovskites et les pérovskites après tests. Les tests ont été effectués avec une masse d'échantillon d'environ 10 mg. Dans tous les cas, l'échantillon a été placé dans un creuset en alumine. Une mesure à blanc dans les mêmes conditions que celle du creuset en alumine est systématiquement effectuée pour chaque test afin de corriger la ligne de base.

L'évaluation de la calcination lors de la synthèse des pérovskites et de la mesure de la quantité de carbone déposé après un test de réaction catalytique a été réalisée par une rampe de température de $30\ °C\ min^{-1}$ sous un flux de $50\ mL\ min^{-1}$ d'air. Par la suite, un palier isotherme à 900 °C pendant 1 heure est réalisé pour assurer une combustion complète des précurseurs nitrates et des composés organiques dans le cas des précurseurs pérovskites, et du dépôt de carbone dans le cas des tests après réaction catalytique.

2.3.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée pour analyser les modes de vibrations de différents échantillons. Les mesures ont été réalisées avec le spectromètre Horiba Xplora utilisant un laser Nd à 532 nm.

Les échantillons ont été préparés en déposant environ 10 mg de solide sur une lame de verre. Deux gouttes de méthanol ont été ajoutées pour disperser l'échantillon, qui a ensuite été séché à l'air libre.

2.3.5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

Les groupes fonctionnels présents à la surface des pérovskites avant et après tests ont été investigués en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) avec un spectromètre Bruker ALPHA II FT-IR.

2.3.6 Microscopie Electronique à Balayage (SEM/EDX/Mapping)

La morphologie des particules a été examinée à l'aide de la microscopie électronique à balayage (SEM). Les images, ont été acquises avec un instrument JEOL JSM-6490 LV. Avant de réaliser les images, les échantillons ont été recouverts d'une fine couche de palladium pour améliorer la conductivité électrique et obtenir des images de meilleure qualité. Le SEM permet d'analyser la morphologie de surface des matériaux à l'échelle micrométrique.

L'analyse élémentaire des échantillons a été réalisée par dispersion d'énergie de rayon X (EDX) couplée à la SEM. Les mesures ont été effectuées sur le même instrument. Cette analyse permet de vérifier la composition élémentaire des matériaux.

La cartographie élémentaire permet de visualiser la distribution spatiale des éléments dans les échantillons. Cette approche permet de localiser les éléments à la surface des échantillons. Le mapping des matériaux a été obtenu en combinant les images SEM et l'analyse EDX.

2.3.7 Microscopie électronique en Transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission (TEM) a été réalisée avec un équipement Philips CM200 fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV. Cette analyse permet de déterminer la morphologie de surface des particules des matériaux à l'échelle nanométrique.

En complément du TEM, une analyse par EDX a été réalisée sur les particules observées pour déterminer la composition élémentaire des zones analysées.

2.3.8 Spectrométrie de photoélectrons (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons X (XPS) a été réalisée avec un spectromètre gammadata Scienta SES 200-2 afin de déterminer la composition de surface et l'état de valence des éléments en surface du matériau.

2.3.9 Analyse de chimie de surface

Les analyses décrites dans cette section ont été réalisées au laboratoire ICPESS (Institut de Chimie et Procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé de Université de Strasbourg) dans le cadre d'une collaboration. Elles ont permis d'évaluer la

réductibilité, la chimisorption d'hydrogène et les propriétés acido-basiques des catalyseurs.

2.3.9.1 Réduction à température programmée (TPR-H_2)

Les tests de réduction à température programmée (TPR-H_2) ont été menés en utilisant l'appareil Micromeritics AutoChem II pour étudier la réductibilité des matériaux synthétisés. Les tests ont été effectués sur une masse de catalyseur d'environ 100 mg. Le catalyseur a été chargé dans un tube en quartz en forme de U. Les échantillons ont été chauffés de la température ambiante à 800 °C par une rampe de $10\ °C\ min^{-1}$ sous un flux de 10 vol% H_2/Ar à un débit total de $50\ mL\ min^{-1}$.

Le degré de réduction (f) en pourcentage est calculé pour chaque catalyseur, à partir des données obtenues lors de la TPR-H_2 en utilisant l'**Eq (2.7)**.

$$f(\%) = \frac{\text{Quantité d'}H_2\text{ consommée lors de la TPR}}{\text{Quantité théorique d'}H_2\text{ nécessaire pour réduire le métal}} \quad (2.7)$$

La quantité d'H_2 consommée lors de la TPR est mesurée par le détecteur à conductivité thermique (TCD), et la quantité théorique d'H_2 nécessaire pour réduire le métal est calculée à partir de la stœchiométrie des réactions de réduction.

Les courbes obtenues lors de la TPR-H_2 ont été déconvoluées pour identifier les différentes étapes de réduction à l'aide du logiciel Origin Pro 8.5 par la méthode gaussienne. La déconvolution permet d'isoler et de quantifier les zones de réductions correspondantes à chaque étape.

2.3.9.2 Chimisorption d'hydrogène (Pulses H_2)

La chimisorption d'hydrogène (H_2) a été utilisée pour caractériser la surface du nickel métallique (Ni°) sur le catalyseur. Les mesures ont été réalisées sur le Micromeritics AutoChem II. La chimisorption d'H_2 consiste à soumettre un échantillon de catalyseur réduit et à température fixe à des pulses d'H_2 de volume d'injection connu. L'hydrogène chimisorbé sur les sites actifs du catalyseur est mesuré par la différence entre la quantité d'hydrogène injectée et celle non adsorbée, jusqu'à saturation des surfaces métalliques du catalyseur (qui se manifeste par un plateau d'adsorption).

Le protocole expérimental suivant est appliqué à chaque test sur une masse d'échantillon d'environ 100 mg. Après réduction sous les conditions de TPR-H_2

précédemment détaillées, le catalyseur est purgé sous un flux d'argon (Ar) pour éliminer tout l'hydrogène chimisorbé résiduel à 50 °C.

A cette température, des pulses d'hydrogène ont été injectés à intervalle régulier. Chaque pulse possède un volume d'injection de 50 µL (10 vol% H_2/Ar), équivalent à 0,22 µmol d'H_2. Un total de 100 pulses est injecté à chaque test en s'assurant que le plateau d'adsorption est atteint. La consommation d'hydrogène est quantifiée par le TCD.

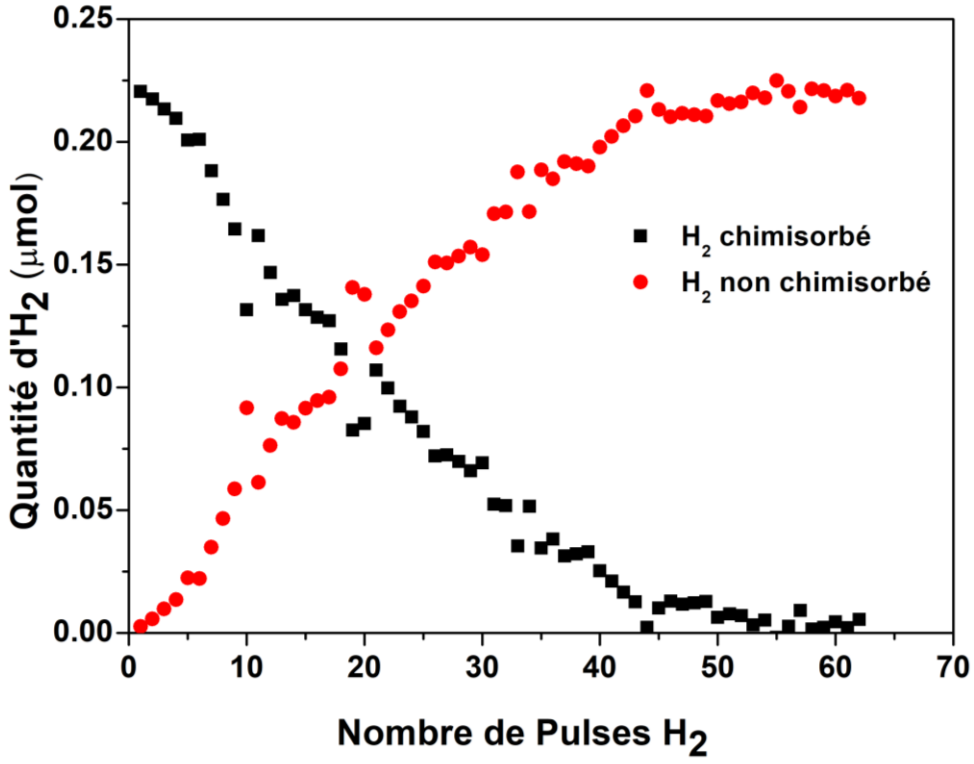


Figure 2.2 Quantité d'H_2 chimisorbé et non chimisorbé en fonction du nombre de pulses de la pérovskite $SrZr_{0,5}(Ni_{4/5}Fe_{1/5})_{0,5}O_3$-P.

Après réduction (test TPR-H_2), le catalyseur est exposé à un flux d'Ar pour éliminer tout l'hydrogène chimisorbé. La température a ensuite été abaissée à 50 °C. A ce moment, 100 pulses d'H_2 de 50 µL (10 vol% H_2/Ar) ont été introduits pour l'analyse de chimisorption. La consommation d'H_2 a été mesurée avec un détecteur TCD, fournissant des données quantitatives sur la chimisorption d'H_2 à la surface du catalyseur.

Après chaque injection d'H_2, l'aire du signal TCD est déterminée. Le plateau d'adsorption correspond au moment où la surface du catalyseur est saturée en H_2. L'aire du plateau d'adsorption est utilisée pour calibrer le signal TCD et quantifier le nombre de moles d'H_2 adsorbé. Ainsi, la quantité d'H_2 adsorbé peut etre déterminée à chaque pulse. La **Figure 2.2** montre l'évolution de la quantité d'H_2 chimisorbé et non chimisorbé en

fonction du nombre de pulses H_2 injectés. La quantité totale d'H_2 adsorbé (n_{H_2}) correspond à la somme des quantités d'H_2 chimisorbé à chaque pulse.

La surface métallique peut être déterminée à partir de l'Eq (2.8):

$$S_{Ni^0} = \frac{\nu\, n_{H_2} N_A a_m}{m_{cat}} \tag{2.8}$$

Avec :

S_{Ni^0} : la surface métallique de Nickel (m^2/g), ν : le coefficient stœchiométrique de chimisorption (égal à 2 pour une chimisorption dissociative de H_2 sur les sites de Ni^0-Fe^0), n_{H_2} : la quantité d'hydrogène chimisorbé (mol), N_A : le nombre d'Avogadro (mol^{-1}), a_m : la surface occupée par un atome de nickel, soit 6,51 10^{-20} (m^2), et m_{cat} : la masse de catalyseur (g).

En supposant que les particules sont sphériques, on peut également calculer la taille moyenne d'une particule à partir de l'Eq (2.9) :

$$d = \frac{6V}{S} = \frac{6(^{w_{Ni}}/_{100})(^{m}/_{\rho})}{S_{Ni^0}} \tag{2.9}$$

où d : le diamètre moyen des particules (m), w_{Ni} : le pourcentage en poids du Ni dans l'échantillon, ρ : la densité du Ni métallique (kg/m^3).

A partir de la chimisorption d'hydrogène, il est aussi possible de calculer la dispersion métallique (D) à partir de l'Eq (2.10).

$$D(\%) = \frac{n_{H_2} M_{Ni} \nu}{m_{cat} w_{Ni}} \tag{2.10}$$

La dispersion représente le pourcentage de la masse de nickel qui est exposée à la surface du catalyseur et disponible pour la réaction.

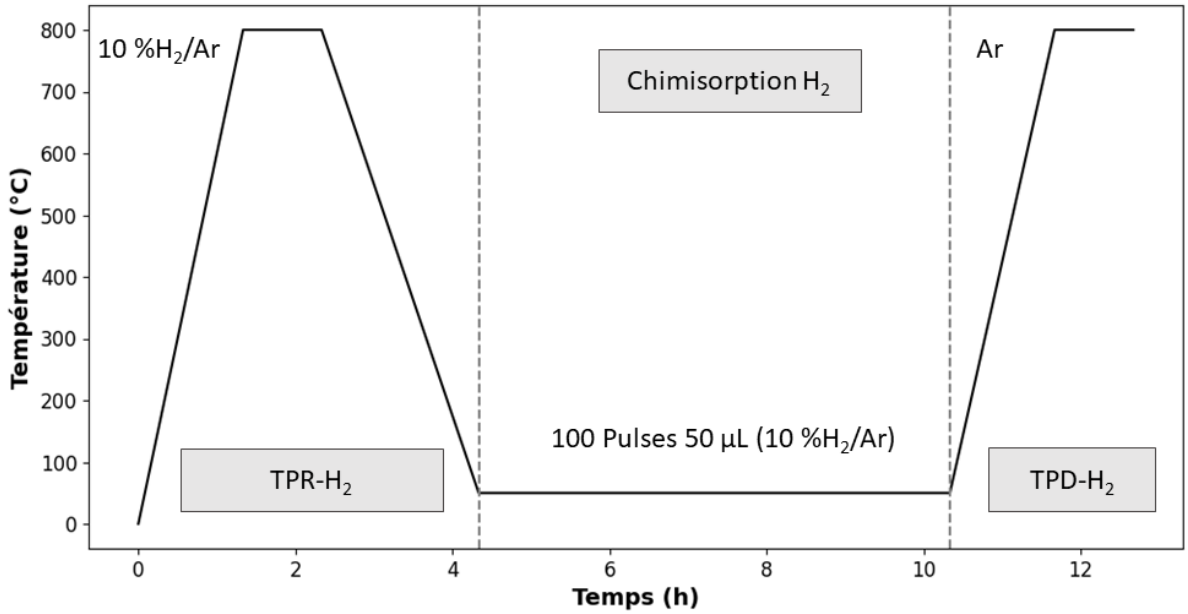


Figure 2.3 Profil de température pour les tests de TPR, Pulses H_2 et TPD-H_2.

La dispersion métallique effective D_{eff} (%) peut être calculée ensuite par l'Eq (2.11) à partir du rapport entre la dispersion (D) et le degré de réduction (f) défini précédemment.

$$D_{eff} = \frac{D}{f} \tag{2.11}$$

Ceci permet d'ajuster la dispersion métallique en fonction de la fraction du nickel réduit. La **Figure 2.3** résume le protocole expérimental de la TPR-H_2, les tests de pulses-H_2 et la TPD-H_2.

2.3.9.3 Désorption à température programmée d'hydrogène (TPD-H_2)

La désorption en température programmée est réalisée sur un catalyseur réduit et saturé en hydrogène afin de mesurer la quantité d'hydrogène désorbé soumis à une rampe de température sous un flux d'argon. Les mesures sont réalisées après les tests de chimisorption d'hydrogène (pulses H_2).

Pour chaque essai, l'échantillon de catalyseur a été initialement purgé sous un flux d'argon pour éliminer toute trace d'hydrogène faiblement adsorbé. Ensuite, une rampe de température de $10\ °C\ min^{-1}$ jusqu'à 800 °C sous un flux constant de $50\ mL\ min^{-1}$ d'Ar est appliquée. L'hydrogène désorbé a été analysé en continu à l'aide d'un détecteur TCD. La **Figure 2.4** illustre le profil de température utilisé pour caractériser la surface du nickel métallique sur le catalyseur pour les différentes phases de tests de TPR, de chimisorption

et de TPD-H_2. La succession des tests de Pulse-H_2 et TPD-H_2 permet de confirmer la quantité d'hydrogène chimisorbé.

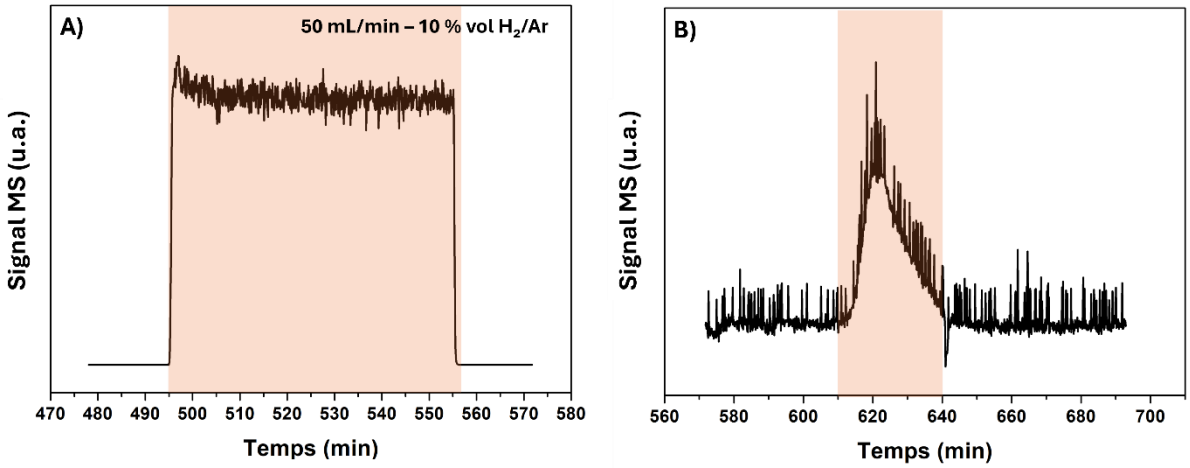


Figure 2.4 Profils de spectroscopie de masse (A) adsorption d'H_2, (B) désorption d'H_2 de la pérovskite $SrZr_{0,5}(Ni_{4/5}Fe_{1/5})_{0,5}O_3$-P.

La détermination de la quantité d'H_2 adsorbé et désorbé repose sur l'analyse du signal de spectroscopie de masse (MS) obtenu lors des étapes d'adsorption et de désorption :

1- **Quantification d'H_2 injecté lors de l'adsorption :** Pendant l'étape d'adsorption d'H_2, le signal MS est enregistré (**Figure 2.4**A). La quantité d'H_2 injectée est connue. L'aire obtenue par intégration est utilisée pour calibrer le signal MS.

2- **Quantification du CO_2 désorbé :** Lors de l'étape de désorption, le signal MS est à nouveau enregistré (**Figure 2.4**B). La quantification d'H_2 désorbé est effectuée en convertissant l'aire sous les courbes de désorption en nombre de moles d'H_2 désorbé.

2.3.9.4 Désorption à température programmée (TPD-CO_2)

Pour étudier la basicité de surface des pérovskites, une désorption à température programmée de CO_2 (TPD-CO_2) a été effectuée sur les matériaux synthétisés en utilisant l'appareil Micromeritics AutoChem II, équipé d'un TCD et couplé à un spectromètre de masse Pfeiffer. Cette analyse permet de déterminer la présence et la quantité de sites basiques faibles, modérés et forts à la surface du matériau.

La TPD repose sur l'adsorption initiale de CO_2 sur les sites basiques du matériau suivie de la désorption contrôlée par une augmentation progressive de la température. La force des sites basiques est déterminée par la température de désorption.

Préalablement à l'adsorption CO_2, une TPR-H_2 a été réalisée sur environ 200 mg de catalyseur pour exsoluer les particules réductibles et placer le catalyseur dans des conditions similaires à celles d'un test catalytique. Pour rappel, l'exsolution est la migration des cations réductibles en surface de la pérovskite après exposition à une atmosphère réductrice, modifiant ainsi sa structure cristalline et les propriétés de surface de la pérovskite.

Après réduction, le catalyseur est refroidi à 50 °C sous un flux d'Ar ($50\ \mathrm{mL\ min^{-1}}$) pour éliminer l'hydrogène adsorbé. Le catalyseur a ensuite été soumis à un flux de 10 %vol CO_2/He à un débit de $50\ \mathrm{mL\ min^{-1}}$ pendant 1 heure à 50 °C pour permettre l'adsorption du CO_2 sur les sites basiques de surface. Les différentes étapes de la TPD-CO_2 sont résumées sur la **Figure 2.5**.

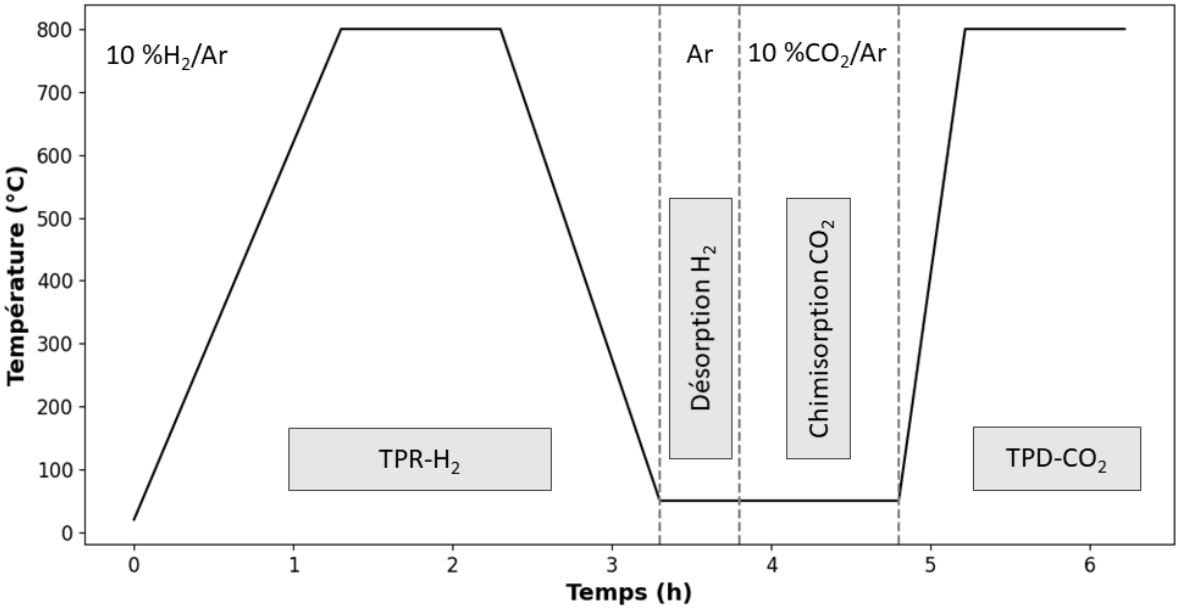


Figure 2.5. Profil de température pour les tests de TPD-CO_2.

Le CO_2 faiblement physisorbé est éliminé en purgeant le catalyseur sous He avec un débit de $50\ \mathrm{mL\ min^{-1}}$ à 50 °C pendant 10 minutes, jusqu'à stabilisation du signal MS.

La désorption du CO_2 adsorbé a été effectuée en chauffant le catalyseur de 50 °C à 800 °C avec une rampe de température de $30\ ^{\circ}\mathrm{C\ min^{-1}}$ sous un flux de $50\ \mathrm{mL\ min^{-1}}$ d'Ar. Les signaux TCD et MS ont été enregistrés en continu pour quantifier le CO_2 désorbé et identifier les températures de désorption correspondantes aux différents types de sites basiques.

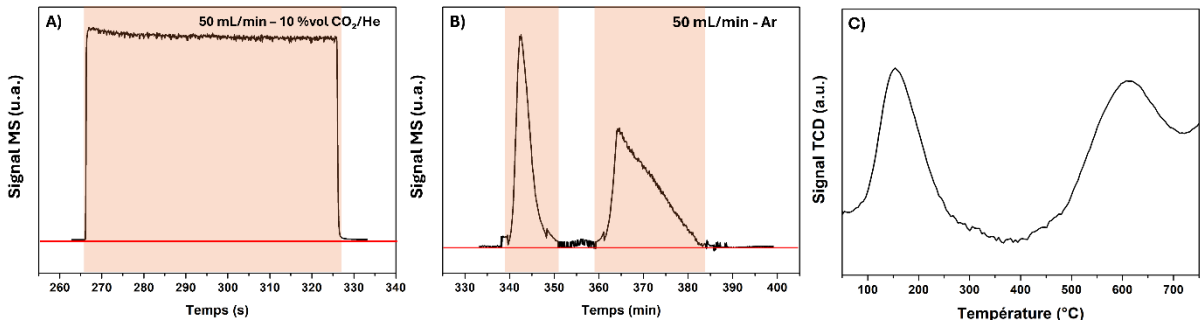


Figure 2.6. Profils de spectroscopie de masse (A) adsorption de CO_2, (B) désorption de CO_2, et profil TCD (C) désorption de CO_2 de la pérovskite $SrZr_{0,5}(Ni_{4/5}Fe_{1/5})_{0,5}O_3$-P.

De la même façon que pour les tests de TPD-H_2, la détermination de la quantité de CO_2 adsorbé et désorbé repose sur l'analyse du signal MS obtenu lors des étapes d'adsorption (**Figure 2.6**A) et de désorption (**Figure 2.6**B).

2.4 Evaluation de la réactivité catalytique

L'évaluation des propriétés catalytiques des formulations de pérovskites synthétisées s'est faite sur un banc de tests conçu et développé au LRGP durant cette thèse. Ce banc de tests permet de réaliser des essais catalytiques de performances et de cinétiques.
La section suivante décrit les différents composants et les protocoles mis en place pour les tests catalytiques, incluant les mesures de sécurité et les techniques analytiques pour quantifier les résultats.

2.4.1 Présentation du banc de tests catalytiques

Les tests de performance des pérovskites préparées ont été effectués sur un banc catalytique développé au LRGP dans le cadre de cette thèse, illustré par la **Figure 2.7**.
Le banc d'essais est divisé en quatre zones : un système d'introduction et de régulation des réactifs, le réacteur catalytique, un système de sécurité et un système analytique de détection et de quantification des espèces gazeuses.

Chaque ligne de gaz est équipée d'un débitmètre couplé à un contrôleur de débit massique (Mass Flow Controller : MFC) pour la régulation des débits de gaz, d'une soupape de sécurité réglée à 2 bars pour éviter les surpressions et d'un clapet anti-retour pour empêcher le retour de gaz et préserver les MFC.

Les lignes H_2 et CH_4 sont également équipées d'une électrovanne (V1) qui ferme la ligne en cas de détection de gaz par les détecteurs présents sous la hotte couplé avec l'électrovanne (V2) qui permet une injection d'azote au niveau du four en cas d'urgence.

Les tests catalytiques se déroulent dans un réacteur en quartz à lit fixe avec un diamètre interne (d_i) de 8mm, placé dans un four vertical. Pour les tests catalytiques, les particules de catalyseurs ont été broyées pour obtenir une taille de particules comprise entre 80 et 150 µm, la hauteur du lit fixe est égale à 0,5 cm. La température dans le lit catalytique est mesurée par le thermocouple, T4 avec une précision de $\pm 1\,℃$, la température du four est régulée par le thermocouple T5, afin de maintenir la température du lit catalytique à la valeur de consigne. Le four est également isolé par du papier de quartz pour éviter les pertes de chaleur. Les gaz en sortie du réacteur (CH_4, H_2, CO, CO_2 et H_2O) passent par un cryostat alimenté par un système de refroidissement Julabo F32, pour condenser la vapeur d'eau éventuellement produite.

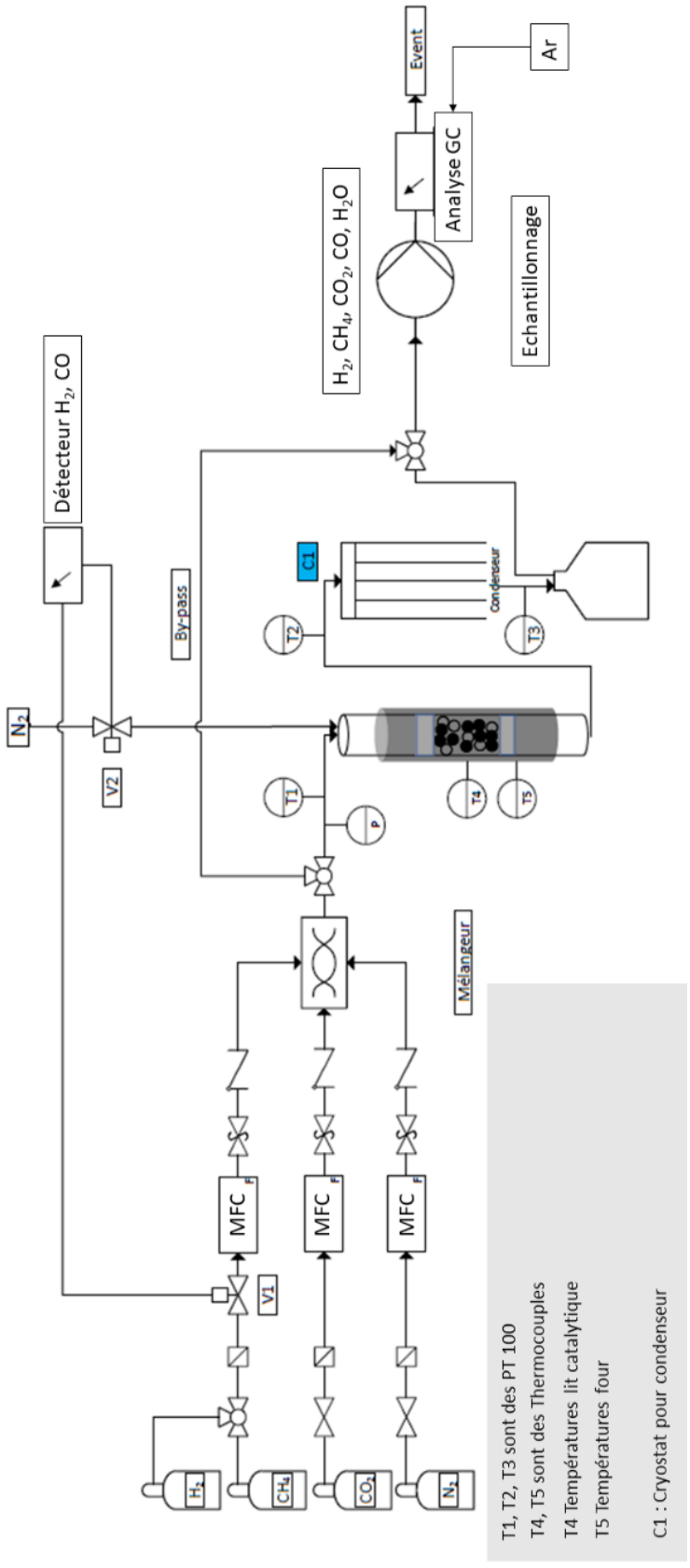


Figure 2.7. Schéma du banc d'essais pour les tests catalytique au LRGP.

La séparation du mélange de gaz en sortie et la quantification des espèces CO_2, CH_4, CO et H_2 sont effectuées par analyse chromatographique gaz (GC) avec l'appareil SHIMADZU gC-2030. Les réactifs et produits sont analysés avec un détecteur TCD. La GC est équipée d'un système de colonnes en série, incluant une colonne tamis moléculaire (Molseive) permettant une séparation des différents gaz. Le gaz vecteur utilisé est l'Ar.
La conversion des réactifs CH_4 et CO_2 a été calculé à partir des **Eqs (2.12)** et **(2.13)** respectivement, le développement détaillé est présenté en Annexe 3. Le rapport molaire H_2/CO est calculé à partir de l'**Eq (2.14)**.

$$X_{CH_4} = \frac{y_{(CH_4,e)} - y_{(CH_4,s)}}{y_{(CH_4,e)}(1 + 2y_{y_{(CH_4,s)}})} \quad (2.12)$$

$$X_{CO_2} = \frac{y_{(CO_2,e)} - y_{(CO_2,s)}}{y_{(CO_2,e)}(1 + 2y_{(CO_2,s)})} \quad (2.13)$$

$$H_2/_{CO} = \frac{y_{(H_2,s)}}{y_{(co,s)}} \quad (2.14)$$

où y_j représente la fraction molaire du constituant j.
Les vitesses spatiales horaires par unité de masse (WHSV) en L h^{-1} g^{-1} ont été calculées à partir de l'Eq (2.15) :

$$WHSV = \frac{Q_e}{m_{catalyseur}} \quad (2.15)$$

où Q_e correspond au débit volumique calculé dans les conditions d'entrée (T = 25 °C, P= 1 atm) et où $m_{catalyseur}$ représente la masse de catalyseur.

2.4.2 Tests sous conditions intégrales

Les tests de performance des catalyseurs ont été réalisés sous conditions intégrales pour permettre d'évaluer la conversion des réactifs et de stabilité sous des conditions à faible WHSV. Ces essais permettent d'analyser l'évolution de l'activité catalytique dans des conditions de catalyseur non dilué (absence de SiC) et d'identifier d'éventuels phénomènes de désactivation ou de dépôt de carbone solide. Le protocole opératoire pour un test classique consiste à placer 50 mg de catalyseur non dilué pour faciliter la caractérisation après test. Le catalyseur est placé entre deux bouchons en laine de quartz dans le réacteur.

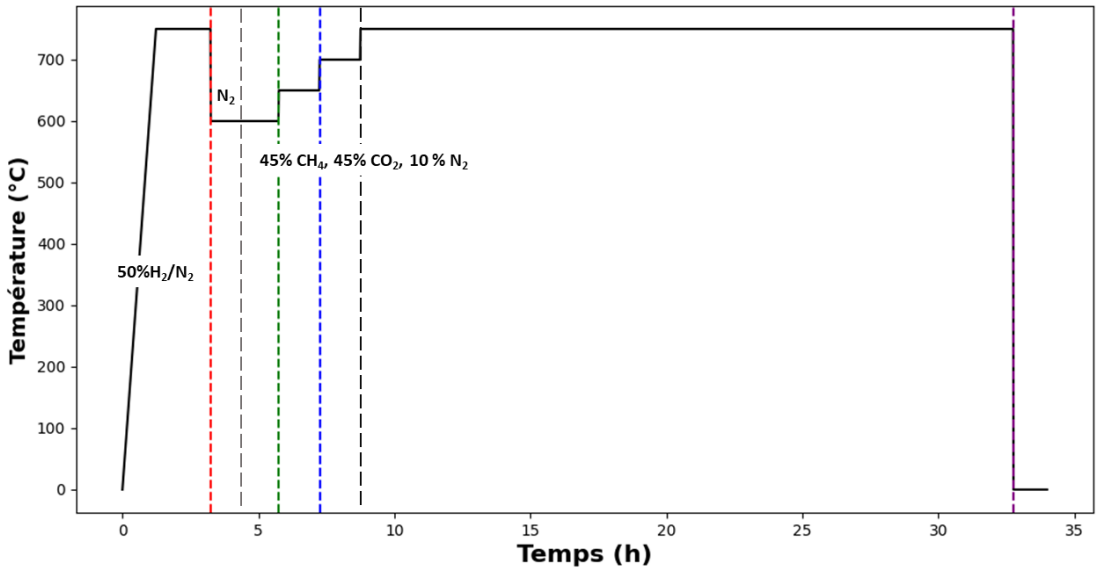


Figure 2.8. Diagramme de température pour les tests catalytiques sous conditions intégrales.

Avant chaque test catalytique, le catalyseur est réduit in-situ. La réduction permet d'exsoluer les sites catalytiques de la structure de la pérovskite et « d'activer » le catalyseur. La réduction est effectuée sous un mélange de 50 %vol H_2/N_2 avec un débit de $20\ \mathrm{mL\ min^{-1}}$ à 750 °C avec une rampe de $10\ \mathrm{°C\ min^{-1}}$ puis un maintien à la même température pendant 2 heures. Après réduction, la température est stabilisée à 600 °C sous un flux de N_2 pendant 1 heur. Ensuite, un mélange gazeux de $3\ \mathrm{mL\ min^{-1}}$ de N_2, $15\ \mathrm{mL\ min^{-1}}$ de CO_2 et $15\ \mathrm{mL\ min^{-1}}$ de CH_4 est introduit en entrée du réacteur. Le débit est maintenu constant pour la suite des tests en conditions intégrales. La température de réaction est maintenue constante pour des tests isothermes à 600, 650, 700 puis 750 °C. Chaque palier de température est stabilisé pendant 30 min pour s'assurer d'être en régime permanent, puis une série de trois tests avec intervalle de 20 min est effectuée. Les résultats des tests correspondent à la moyenne des trois essais réalisés dans des conditions similaires. Un test de stabilité de 23 heures est effectué pour vérifier l'absence de désactivation du matériau catalytique à 750 °C.

2.4.3 Test sous conditions différentielles

Les tests en conditions différentielles sont réalisés afin d'étudier la cinétique intrinsèque de la réaction. Pour cela, il est essentiel de travailler dans un régime a faible

conversion où l'équilibre thermodynamique n'influence pas la réaction. Dans ces conditions, la vitesse de réaction est contrôlée uniquement par la cinétique chimique [7].

Dans les tests en conditions différentielles, une masse de 20 mg de catalyseur est diluée avec 180 mg de carbure de silicium (SiC). Les petites quantités de catalyseur ainsi que la dilution permettent d'assurer une dispersion uniforme et de minimiser les gradients de concentration et de température dans le lit catalytique. Les tests en conditions différentielles se font en régime cinétique (c'est-à-dire loin de l'équilibre thermodynamique, l'absence de limitations diffusionnelles sera vérifié ultérieurement dans ce chapitre). Pour que la conversion soit maintenue loin de l'équilibre thermodynamique (conversion < 20 %), un temps de passage faible est utilisé en ajustant le débit total à $200\ \mathrm{mL\ min^{-1}}$. Dans ces conditions, le WHSV est de $600\ \mathrm{L\ h^{-1}\ g^{-1}}$ avec un temps de séjour $t_s = 0{,}30\ s$.

Le protocole expérimental suivi lors des tests sous conditions différentielles a pour objectif de déterminer les paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation, les ordres partiels de réaction pour le CO_2 et le CH_4. Un mélange réactionnel de $20\ \mathrm{mL\ min^{-1}}$ de CO_2, $20\ \mathrm{mL\ min^{-1}}$ de CH_4 et $160\ \mathrm{mL\ min^{-1}}$ de N_2 est injecté en entrée de réacteur à 750 °C. Ces conditions sont maintenues pendant 5 heures afin de garantir que le régime permanent est atteint. L'influence de la température de réaction sur la vitesse de réaction est étudiée sur une plage allant de 600 à 750 °C. Les pressions partielles de CH_4 et de CO_2 sont ajustées de 5 kPa à 40 kPa pour déterminer l'influence de la concentration des réactifs sur la vitesse de réaction et en déduire les ordres partiels de réaction respectifs. De plus, l'influence du WHSV est étudiée dans une plage de 300 à $600\ \mathrm{L\ h^{-1}g^{-1}}$.

2.4.4 Vérification de l'absence de limitations diffusionnelles

Pour étudier la cinétique intrinsèque de la réaction de reformage à sec du méthane, il est essentiel de s'assurer que la réaction est sous contrôle cinétique, c'est-à-dire que la vitesse de la réaction est déterminée uniquement par la réactivité chimique sans phénomènes de diffusion de matière ou de gradients de température. Pour ce faire, il est nécessaire de vérifier certains critères comparant les transferts de chaleur et de matière à la réaction chimique.

Les conditions expérimentales choisies sont donc adaptées pour éviter tout phénomène de transfert. Pour valider cette approche, des critères établis dans la littérature sont calculés :

- le critère de Weisz-Prater pour évaluer l'importance du transfert de matière interne [8];
- le critère de Mears pour évaluer l'importance du transfert de matière externe [9];
- le critère de thermicité de Prater pour évaluer l'importance du transfert de chaleur interne [10].

Ces critères permettent d'évaluer de manière quantitative si les limitations de transfert sont négligeables ou non dans les conditions opératoires choisies.

2.4.4.1 Critère de Weisz-Prater

Le critère de Weisz-Prater [8] (φ'_s) est utilisé pour évaluer les limitations aux transferts de matière entre la surface et le centre du grain de catalyseur. Ce critère est donné par l'Eq (2.16) :

	$$\varphi'_s = \frac{r_{app}\, {L_p}^2}{D_{A,eff} C_s}$$	(2.16)

Avec :

r_{app} : la vitesse apparente de la réaction (mol.m^{-3}s^{-1}), L_p : le diamètre caractéristique d'une particule, $D_{A,eff}$ la diffusivité effective de A dans le catalyseur m^2.s^{-1} et C_s la concentration de A à la surface du grain de catalyseur (mol m^{-3}).

Si $\varphi'_s < 1$ la réaction est en régime chimique et si $\varphi'_s > 3$ la réaction est sous régime diffusionnel.

2.4.4.2 Critère de Mears

Le critère de Mears (M) [9] permet de vérifier l'absence de limitations de diffusion externe. En effet, il permet d'estimer le transfert de matière de la phase gaz à la surface du grain de catalyseur (théorie du film). Le critère de Mears est estimé à partir de l'**Eq (2.17)**.

$$M = \frac{r_{app}\, L_p}{k_D C_e} \qquad (2.17)$$

Avec :

r_{app} : la vitesse apparente de la réaction (mol.m^{-3}s^{-1}), L_p : le diamètre caractéristique d'une particule, k_D : Coefficient de transfert de matière externe ($m\ s^{-1}$), C_e : Concentration en entrée du réacteur ($mol\ m^{-3}$).

Dans le cas où M < 0,15 les effets de transfert de matière externes peuvent être négligés.

2.4.4.3 Critère de thermicité de Prater

Le critère de thermicité de Prater (β_i) [10] permet d'estimer les limitations dues au transfert de chaleur à l'intérieur du grain du catalyseur. Il permet de déterminer la différence de température entre le centre du grain et la surface du grain du catalyseur selon l'Eq (2.18).

$$\beta_i = \frac{-\Delta H_{rx} D_{A,eff} C_s}{\lambda_c T_s} = \frac{T_c - T_s}{T_s} \quad (2.18)$$

Avec :

ΔH_{rx} : l'enthalpie de la réaction (J.mol^{-1}), λ_c : la conductivité thermique du catalyseur (W.m^{-1}.K^{-1}), T_c : la température au centre du grain (K) et T_s : la température à la surface du grain (K).

Si $|\beta_i| < 0.1$, le transfert de chaleur interne peut être supposé négligeable et si $|\beta_i| > 0{,}1$, cela indique une différence de température relative entre la surface du catalyseur et le centre du grain supérieur à 10 %.

2.4.4.4 Evaluation des limitations de transfert de matière et de chaleur en condition intégrale et différentielle

Dans le but d'évaluer les limitations diffusionnelle et thermique, deux conditions aux limites ont été évaluées. En effet, pour éviter un calcul sur l'ensemble des points expérimentaux, seuls deux conditions représentatives ont été considérées. La borne supérieure, correspondant aux conditions intégrales (50 mg, non diluée) pour le catalyseur ayant montré la meilleure conversion 73 %. La borne inférieure, correspond aux conditions des essais différentiels (20 mg de catalyseur dilué 1 : 10 dans le SiC).

Le résultat du calcul des trois critères sont résumés dans le **Tableau 2.1**. L'ensemble des conditions opératoires (paramètres liés au réacteur, caractéristiques du catalyseurs) ainsi que les détails des calculs (paramètre de transfert de matière et de

chaleur, paramètre de limitation au transfert de chaleur) ainsi que les corrélations pour l'estimation des propriétés des gaz sont rassemblées en Annexes.

Les résultats montrent que le transfert de matière interne et externe sont négligeables selon le critère de Wesz-Prater et Mears, respectivement.

Le critère de thermicité de Prater indique l'absence de limitation de transfert de chaleur.

En définitive, les conditions opératoires retenues (différentiels ou intégrales) indiquent que l'ensemble des essais sont sous contrôle cinétique.

Tableau 2.1 Résumé des critères de limitation du transfert de matière et de chaleur en condition intégrale et différentielle.

Paramètre	**Equation**	**Borne supérieure**	**Borne inférieure**	**Conclusion**
Critère de Wesz-Prater	$\varphi_s' = \frac{r_{app} {L_p}^2}{D_{A,eff} C_s}$	$2{,}04 \times 10^{-3}$	$1{,}39 \times 10^{-3}$	$\varphi_s' \ll 1$ Absence de limitation de diffusion interne
Critère de Mears	$M = \frac{r_{app} L_p}{k_D C_e}$	$3{,}39 \times 10^{-4}$	$8{,}78 \times 10^{-5}$	$M \ll 0{,}15$ Absence de limitation de diffusion externe
Critère de thermicité de Prater	$\beta_i = \frac{-\Delta H_{rx} D_{A,eff} C_s}{\lambda_c T_s}$	$1{,}83 \times 10^{-4}$	$1{,}05 \times 10^{-4}$	$\beta_i \ll 0{,}1$ Absence de limitation thermique interne

2.5 Conclusion

Ce chapitre a présenté l'ensemble des outils et protocoles expérimentaux employés dans ces travaux pour l'étude des catalyseurs pérovskites dans le reformage à sec du méthane. Les points abordés concernent :

- la présentation des différentes méthodes de synthèses (auto-combustion, citrate et Pechini) ;
- les techniques de caractérisation mises en œuvre (DRX, Raman, XPS, BET, MEB, EDX, TGA, TPR-H2, Pulses-H2, TPD-H2, TPD-CO2, FT-IR);
- la conception du banc d'essais catalytiques, ainsi que les conditions opératoires des tests en essais intégrales (performance) et différentiels (cinétique);
- la vérification de l'absence de limitations diffusionnelles (internes et externes), et thermiques (internes et externes) par le critère de Wesz-Prater (diffusion interne) et Mears (diffusion externe), et le critère de thermicité de Prater (thermicité interne). Les résultats ont montré que l'ensemble des essais se déroule en régime cinétique.

Ainsi, ce chapitre sert de référentiel pour les protocoles utilisés, les chapitres suivants discuteront de l'influence des méthodes de synthèse présentées, l'impact des substitutions en sites A et B sur les propriétés physico-chimiques et la réactivité des catalyseurs en DRM et RWGS, puis la régression d'un modèle cinétique.

2.6 Bibliographie

[1] Schiestel T, Kilgus M, Peter S, Caspary KJ, Wang H, Caro J. Hollow fibre perovskite membranes for oxygen separation. Journal of Membrane Science 2005;258:1–4. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.03.035.

[2] Chick LA, Pederson LR, Maupin GD, Bates JL, Thomas LE, Exarhos GJ. Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. Materials Letters 1990;10:6–12. https://doi.org/10.1016/0167-577X(90)90003-5.

[3] Pechini M. METHOD OF PREPARING LDEAD AND ALKALINE EARTH TITANATES AND NIOBATES AND COATING METHOD USING THE SAME . TO FORM A CAPACITOR. 3,330,697, n.d.

[4] Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachrichten von Der Gesellschaft Der Wissenschaften Zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse 1918:98–100.

[5] Rietveld HM. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J Appl Crystallogr 1969;2:65–71. https://doi.org/10.1107/S0021889869006558.

[6] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J Am Chem Soc 1938;60:309–19. https://doi.org/10.1021/ja01269a023.

[7] Walker S, Kolb T. Operation of a differential fixed bed reactor for investigations on micro-kinetics of heterogeneous gasification reactions. Fuel 2025;381:133561. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133561.

[8] Weisz PB, Prater CD. Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis. Advances in Catalysis, vol. 6, Elsevier; 1954, p. 143–96. https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60390-9.

[9] Mears DE. Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors. Ind Eng Chem Proc Des Dev 1971;10:541–7. https://doi.org/10.1021/i260040a020.

[10] Prater CD. The temperature produced by heat of reaction in the interior of porous particles. Chemical Engineering Science 1958;8:284–6. https://doi.org/10.1016/0009-2509(58)85035-6.

Chapitre 3 : Etude thermocinétique du reformage à sec du méthane

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions la réaction de reformage à sec du méthane (DRM) en commençant par une analyse thermodynamique, puis par une analyse cinétique en développant un modèle pseudo-homogène de réacteur pour la réaction concernée. Ce chapitre a pour vocation une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu ainsi que la détermination de l'influence des conditions opératoires sur l'équilibre thermodynamique et la cinétique des réactions.

Dans un premier temps, nous réalisons des calculs d'équilibre thermodynamique par minimisation de l'énergie libre de Gibbs avec différents cas d'études. Cette partie permet d'identifier les conditions opératoires favorables à la réaction de DRM.

Dans un second temps, nous étudions plusieurs modèles cinétiques issus de la littérature. Pour comparer ces cinétiques, un modèle de réacteur pseudo-homogène a été développé dans les conditions expérimentales du réacteur des essais expérimentaux menés au cours de cette thèse. Cette approche vise à évaluer et comparer les différentes cinétiques issues de la littérature, l'influence de la nature du catalyseur ainsi que les mécanismes de formation du carbone solide.

3.2 Etude thermodynamique de la réaction de reformage à sec du méthane

3.2.1 Introduction

L'étude permet d'analyser un système dans un état d'équilibre thermodynamique à partir d'un état initial dont les conditions opératoires sont définies (composition, température, pression). Cette analyse permet d'estimer les conditions opératoires optimales à appliquer pour favoriser la réaction de reformage à sec du méthane. Dans

cette section, une approche par minimisation de l'énergie libre de Gibss est utilisée pour déterminer la composition à l'équilibre des mélanges réactionnels sous différentes conditions opératoires. Dans une première partie, la méthodologie pour la détermination des propriétés thermodynamiques des espèces chimiques sera présentée. Selon les conditions opératoires, différentes réactions chimiques, répertoriées dans le **Tableau 3.1**, peuvent être prises en compte pour le calcul de l'équilibre (notamment la prise en compte de la formation potentielle du carbone solide). Lorsque le carbone solide n'est pas considéré, l'équilibre déterminé correspond à un système où seules les réactions de reformage à sec du méthane (DRM, r1) et de la réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS, r2) sont prises en compte.

Lorsque la formation de carbone est prise en compte, d'autres voies réactionnelles deviennent possibles. Mossad Assad M et al. [1] répertorient une liste des réactions possibles selon les conditions opératoires de reformage à sec, notamment le craquage du méthane (r3), la réaction de Boudouard (r4) et la gazéification du carbone à l'eau (r5). Il est ainsi possible d'évaluer les conditions opératoires pour lesquelles la formation de carbone est favorisée ou défavorisée thermodynamiquement.

Tableau 3.1 Réactions chimiques pouvant être considérées dans le système.

Réaction chimique	Numéro	Stœchiométries	$\Delta rH_{298K}(kJ\ mol^{-1})$
Reformage à sec du méthane (DRM)	(1)	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	+247
Réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS)	(2)	$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	+41,7
Craquage du méthane	(3)	$CH_4 \leftrightarrow C(s) + 2H_2$	+74,0
Réaction de Boudouard	(4)	$C(s) + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	+172,0
Gazéification du carbone à l'eau	(5)	$C(s) + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+131,3

3.2.2 Calcul d'équilibre par minimisation de l'énergie libre de Gibbs

La minimisation de l'énergie libre de Gibbs repose sur le principe qu'un système chimique évolue spontanément vers un état où son énergie libre de Gibbs totale (G_{total}) est minimale. L'énergie libre de Gibbs totale est donnée par l'**Eq (3.1)**.

$$G_{total} = \sum_{i=1}^{N} n_i \mu_i \tag{3.1}$$

où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i donné par l'**Eq (3.2)**, n_i est la quantité de matière de l'espèce i, avec $n_i \geq 0$. Le potentiel chimique d'une espèce i peut s'exprimer par l'Eq (2) :

$$\mu_i = \Delta G_i^{\circ} + RT \ln \frac{f_i}{f^{\circ}} \tag{3.2}$$

Avec :

ΔG_i° l'énergie libre standard de l'espèce i et f_i la fugacité de l'espèce i. Pour simplifier, il est possible d'utiliser l'hypothèse des gaz parfaits (hypothèse raisonnable étant donné que la pression de travail est inférieure à 10 bars), ainsi $f_i = p_i$ la pression partielle de l'espèce i et $f^{\circ} = p^0$= 1 bar, la pression standard.

L'énergie libre de Gibbs standard peut s'exprimer en fonction de l'enthalpie et de l'entropie standards selon l'Eq (3) :

$$G^{\circ}(T) = H^0(T) - TS^0(T) \tag{3.3}$$

avec :

$H^0(T)$ l'enthalpie standard et $S^0(T)$ l'entropie standard.

La corrélation de Shomate permet de calculer les propriétés thermodynamiques à partir de l'expression de la capacité calorifique standard ${C_p}^0(T)$ [2]:

$${C_p}^0(T) = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + \frac{E}{t^2} \tag{3.4}$$

Avec :

$t = \frac{T}{1000}$ et où A,B,C,D,E représentent des coefficients spécifiques relatifs à chaque composé disponible via le NIST WebBook [2]. Dans le cas du carbone solide**,** la capacité calorifique est estimée à partir de la table thermochimique NIST-JANAF [3].

Les expressions de l'enthalpie standard de formation et de l'entropie sont respectivement données par l'**Eq (3.5)** et **(3.6)** :

$$H^0(T) = H^0(298\ K) + \int_{298}^{T} {C_p}^0 dT \tag{3.5}$$

$$S^0(T) = S^0(298\ K) + \int_{298}^{T} {C_p}^0 \frac{dT}{T} \tag{3.6}$$

En appliquant l'**Eq (3.1)**, l'énergie libre de Gibbs totale est donc définie par l'Eq (3.7).

$$G_{total} = \sum_{i=1}^{N} n_i \Delta G_i^{\circ} + RT \sum_{i=1}^{N} n_i \ln \frac{P_i}{p^0} \tag{3.7}$$

L'énergie libre de Gibbs totale est considérée comme fonction objectif et a été minimisée sous MATLAB à l'aide de la fonction fmincon, tout en respectant les contraintes sur le bilan atomique pour la conservation de chaque élément **Eq (3.8)** à **(3.10) :**

Carbone :

$$n_{CH_4} + n_{CO_2} + n_{CO} + n_C = n_{CH_{4,0}} + n_{CO_{2,0}} + n_{C,0} \tag{3.8}$$

Hydrogène :

$$4n_{CH_4} + 2n_{H_2} + 2n_{H_2O} = 4n_{CH_{4,0}} + 2n_{H2,0} + 2n_{H_2O,0} \tag{3.9}$$

Oxygène :

$$2n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} = 2n_{CO_{2,0}} + n_{H_2O,0} \tag{3.10}$$

3.2.3 Analyse des résultats sans formation de carbone solide

L'évolution du nombre de moles des espèces CO_2, CH_4, CO, H_2 et H_2O en fonction de la température à P = 1 bar est présentée sur la **Figure 3.1** avec un état initial correspondant à un mélange stœchiométrique de ratio molaire $CH_4/CO_2 = 1$ et un nombre total de moles égal à 2. Le cas d'étude présenté est simulé en l'absence de carbone solide ; seules les réactions principales sont donc prises en compte : la réaction de DRM et la réaction de RWGS (voir **Tableau 3.1**).

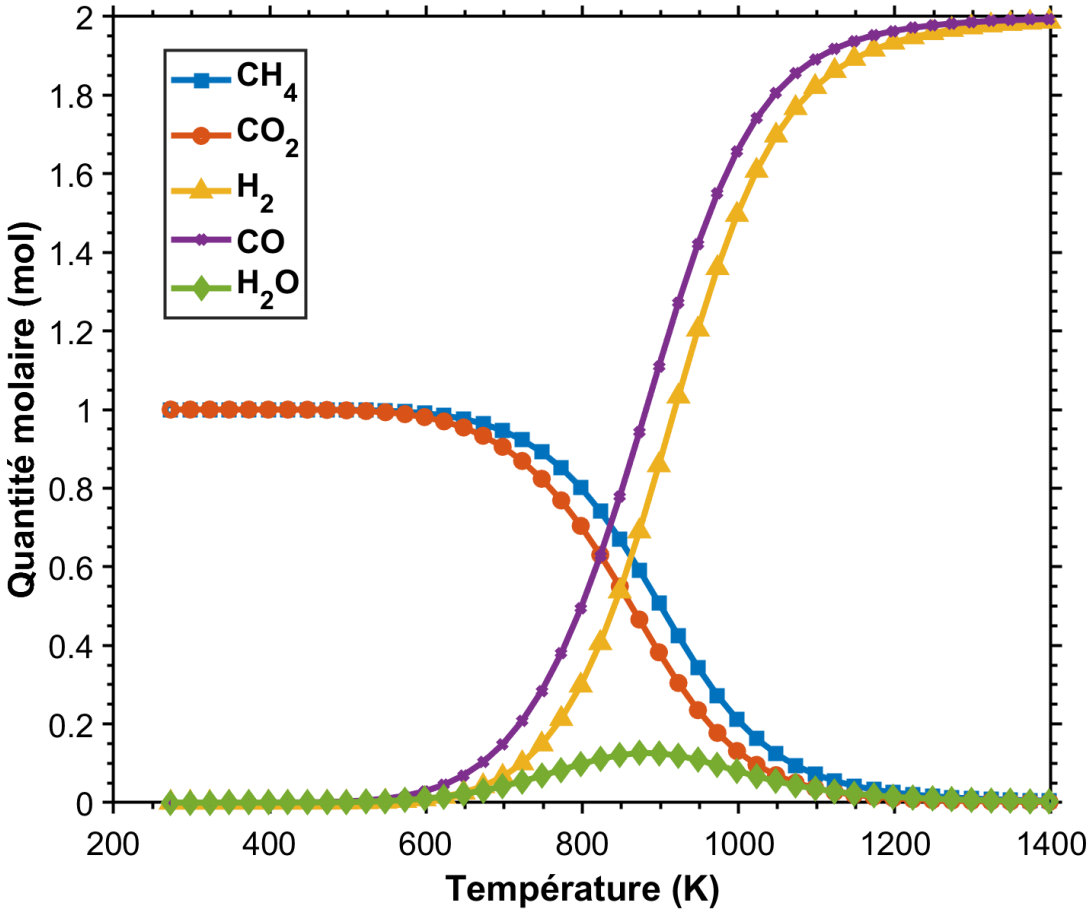


Figure 3.1 Evolution des quantités molaires de CH_4, CO_2, CO, H_2 et H_2O en fonction de la température avec une alimentation CH_4 : CO_2 = 1 : 1 sans formation de carbone solide ($P = 1\ bar, n_{total} = 2\ mol$).

A basse température (200 à 600 K), les deux réactions sont limitées thermodynamiquement (car étant endothermiques, les réactions sont défavorisées à basse température). Dans la plage de 600 à 1200 K, la quantité molaire de CH_4 et CO_2 décroit tandis que les quantités de H_2 et de CO augmentent avec la hausse de la température. En effet, sur cette plage de température, la réaction DRM devient thermodynamiquement favorable. La réaction de RWGS étant moins endothermique que la réaction de DRM, elle produit une quantité limitée de H_2O en convertissant une partie du H_2 produit, réduisant ainsi le rapport H_2/CO et augmentant la conversion du CO_2 par rapport à celle du CH_4. Enfin, pour une température supérieure à 1200 K, la consommation de CO_2 et CH_4 est presque totale et la quantité de H_2O formée est négligeable. Ceci est expliqué par la réaction de RWGS qui est thermodynamiquement

moins favorisée que la réaction de DRM étant donné les valeurs relatives des enthalpies de réactions

3.2.3.1 Variation du rapport CH_4/CO_2

La **Figure 3.2** présente les résultats obtenus en condition d'excès en CH_4, pour des rapports CH_4/CO_2 allant de 1 à 3. La **Figure 3.3** montre les résultats en excès de CO_2, pour des rapports CH_4/CO_2 allant de 0,33 à 1. Pour chaque cas, les figures A, B et C illustrent respectivement l'évolution de la conversion en CH_4, la conversion en CO_2 et le rapport H_2/CO en fonction de la température à P = 1 bar.

3.2.3.2 Excès stœchiométrique de CH_4

Dans le cas d'un excès de CH_4, (représenté par un ratio CH_4/CO_2 strictement supérieur à 1, **Figure 3.2**), on remarque que la conversion du CH_4 augmente progressivement avec la température, atteignant un palier de conversion de 99,8% à 1400 K. Pour un ratio $CH_4/CO_2 = 2$, la conversion du CH_4 atteint un plateau à 50 % (à partir d'une température avoisinant les 1100 K). La température ainsi que le plateau de conversion du CH_4 diminuent également dans le cas d'un ratio $CH_4/CO_2 = 3$, avec un plateau de 33% de conversion (obtenu à partir d'une température d'environ 1000 K). Cette diminution progressive de la conversion en méthane s'explique évidemment par une quantité de CO_2 sous-stœchiométrique.

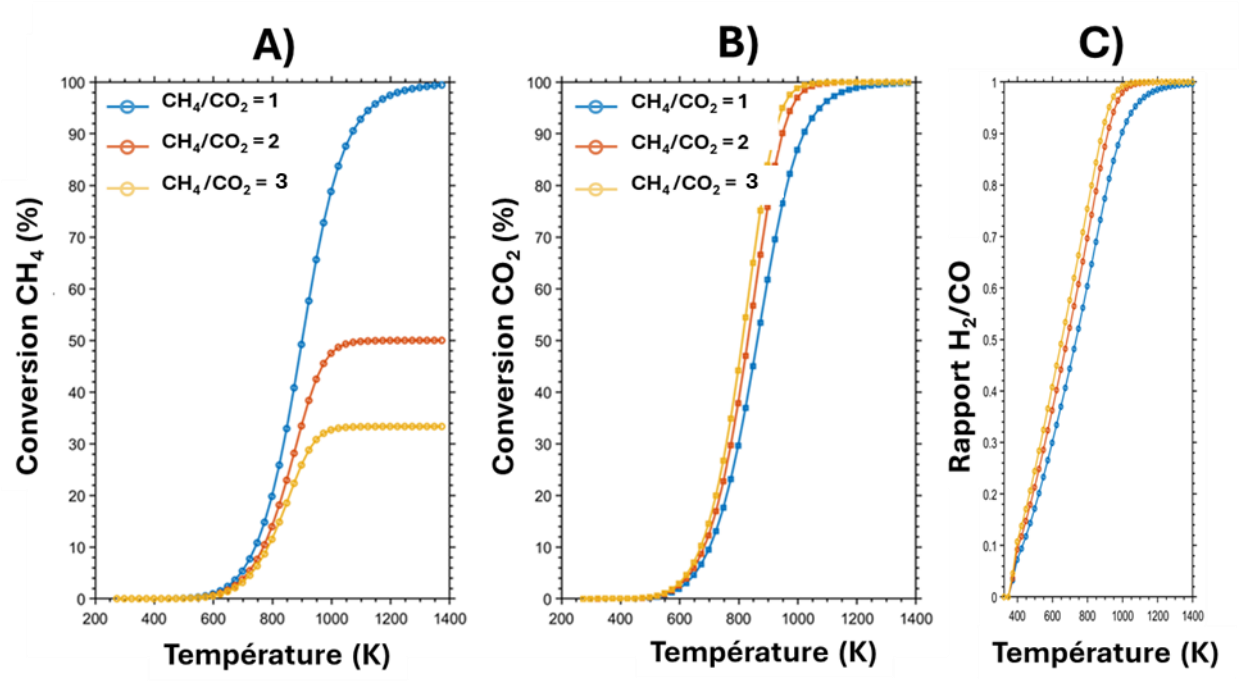


Figure 3.2 Influence du rapport molaire CH_4/CO_2 de 1 à 3 (excès en CH_4) sur A) conversion de CH_4, B) Conversion de CO_2, C) rapport H_2/CO.

L'impact de l'augmentation du rapport CH_4/CO_2 se traduit par une légère hausse du ratio H_2/CO. Un excès de CH_4 favorise la production supplémentaire de H_2 à plus basse température, une conséquence de la limitation de la disponibilité de CO_2 et donc de la réduction de la réaction de RWGS.

3.2.3.3 Excès stœchiométrique de CO_2

Dans le cas d'un excès en CO_2 avec un rapport CH_4/CO_2 entre 1 et 0,33 (**Figure 3.3**) on observe une augmentation de la conversion du CH_4 avec l'excès de CO_2 mais dans tous les cas, une conversion de 100% en CH_4 est atteinte Concernant la conversion en CO_2, elle est maximale pour un rapport stœchiométrique CH_4/CO_2 égal à 1 et diminue lorsque le rapport CH_4/CO_2 diminue. Cependant, la conversion en CO_2 n'atteint pas un plateau (qui serait attendu en présence de la réaction de DRM seule) mais on observe une augmentation de la conversion en CO_2 en fonction de la température. Ceci s'explique par la contribution de la réaction de RWGS qui continue à consommer le CO_2 présent en excès. En effet, l'excès de CO_2 favorise la réaction de RWGS (l'hydrogène ayant été formé par DRM), expliquant l'augmentation continue de la conversion du CO_2 en fonction de la température. Ce phénomène explique également la chute observée du ratio H_2/CO aux plus grandes températures en défaut stœchiométrique de méthane.

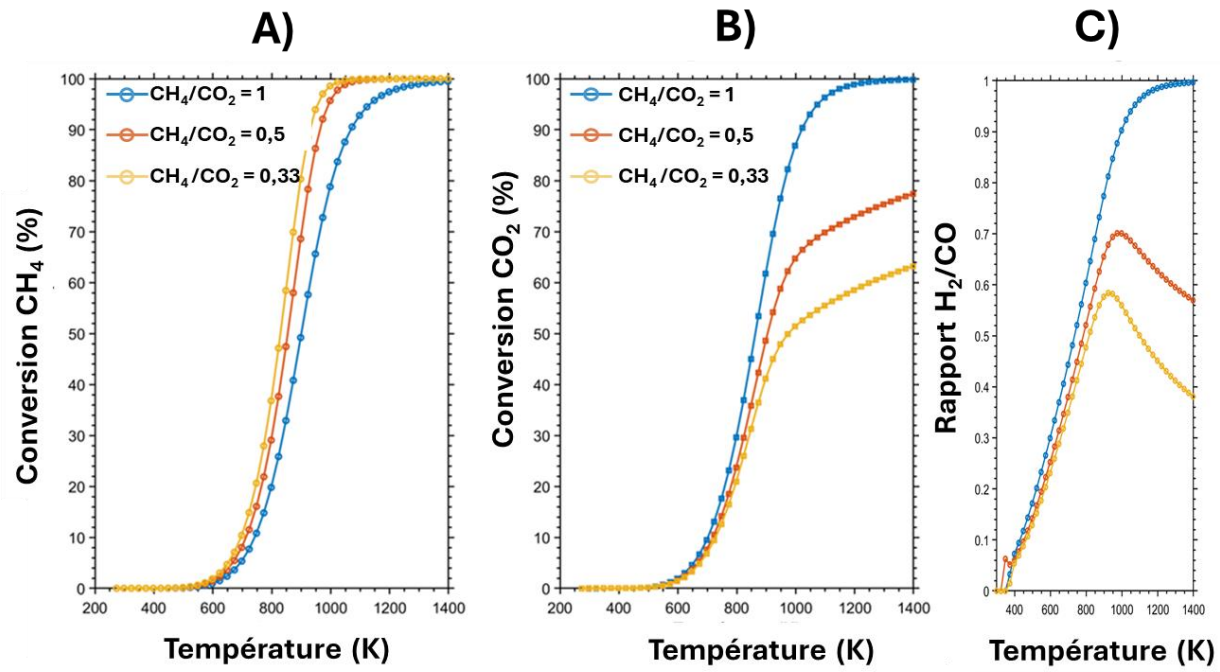


Figure 3.3 Influence du rapport molaire CH_4/CO_2 de 1 à 0,33 sur A) conversion de CH_4, B) Conversion de CO_2, C) rapport H_2/CO.

D'après les résultats de cette analyse préliminaire, on en conclut que l'augmentation du rapport CH_4/CO_2 contribue à limiter l'occurrence de la réaction de RWGS et permet de réduire la température de fonctionnement.

3.2.4 Analyse des résultats avec formation de carbone solide

Dans cette deuxième étude, la possibilité de formation de carbone solide ($C_{(s)}$) est prise en compte. La **Figure 3.4** présente les résultats de l'évolution des quantités de matière en fonction de la température pour le CH_4, CO_2, H_2, CO, H_2O et $C_{(s)}$ avec un état initial de CH_4 : CO_2 = 1 : 1 à P = 1 bar. Le résultat du calcul sous MATLAB est similaire à celui obtenu par le logiciel HSC Chemistry 6.0 présenté dans la littérature [1,4].

Les résultats montrent que la formation de carbone solide dans ces conditions opératoires est favorisée thermodynamiquement dans la partie la plus basse de la gamme de température considérée et sa présence est non négligeable jusqu'à des températures de l'ordre de 1100 K.

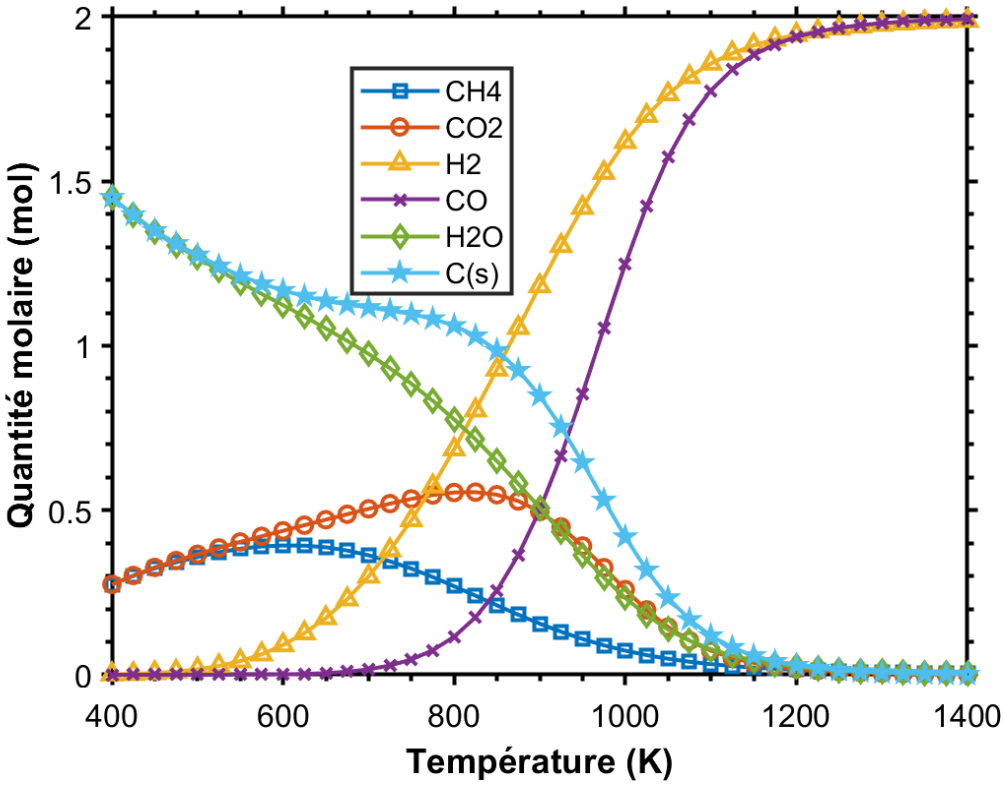


Figure 3.4 Evolution des quantités molaires de CH_4, CO_2, CO, H_2, H_2O et C(s) en fonction de la température avec une alimentation CH_4 : CO_2 = 1 : 1 (système réactionnel prenant en compte la formation de C(s) solide) (P=1 bar, n_{total} = 2 mol).

En effet, l'étude thermodynamique met en évidence que sous les conditions stœchiométriques, il existe un système complexe de réactions en parallèle, impliquant la formation et la consommation de carbone en plus des réactions de DRM et de RWGS (voir **Tableau 3.1** pour le système réactionnel complet).

La littérature recense plusieurs réactions impliquant la formation de carbone solide dans ce système. La réaction dominante pour la formation de $C_{(s)}$ est la réaction endothermique de craquage du méthane (r3, $\Delta H^0_{298} = +74{,}0\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$), qui est favorisée à basse et moyenne température. La réaction de Boudouard ($r_4, \Delta H^0_{298} = +172{,}0\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$) contribue à limiter la formation de C(s) à haute température en favorisant la consommation du carbone solide, réduisant son accumulation dans le système. De la même façon, la réaction de gazéification du $C_{(s)}$ à l'eau (r5, $\Delta H^0_{298} = +131{,}3\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$) consomme une partie de la vapeur d'eau produite par la réaction de RWGS et permet de réduire la quantité de carbone solide.

3.2.4.1 Variation du rapport molaire CH_4/CO_2 à l'alimentation

Dans cette partie, la présence en excès de méthane puis la présence en excès de dioxyde de carbone sera étudiée sur les conversions en CO_2 et CH_4, sur la formation de $C_{(s)}$ et de vapeur d'eau ainsi que sur le rapport H_2/CO.

3.2.4.1.1 Cas 1 : Excès stœchiométrique de CH_4

Dans une première partie, nous analysons les effets d'une alimentation en excès de CH_4 avec un rapport CH_4/CO_2 variant entre 1 et 3, les résultats des calculs sont présentés sur la **Figure 3.5**, **Figure 3.6** et **Figure 3.7**.

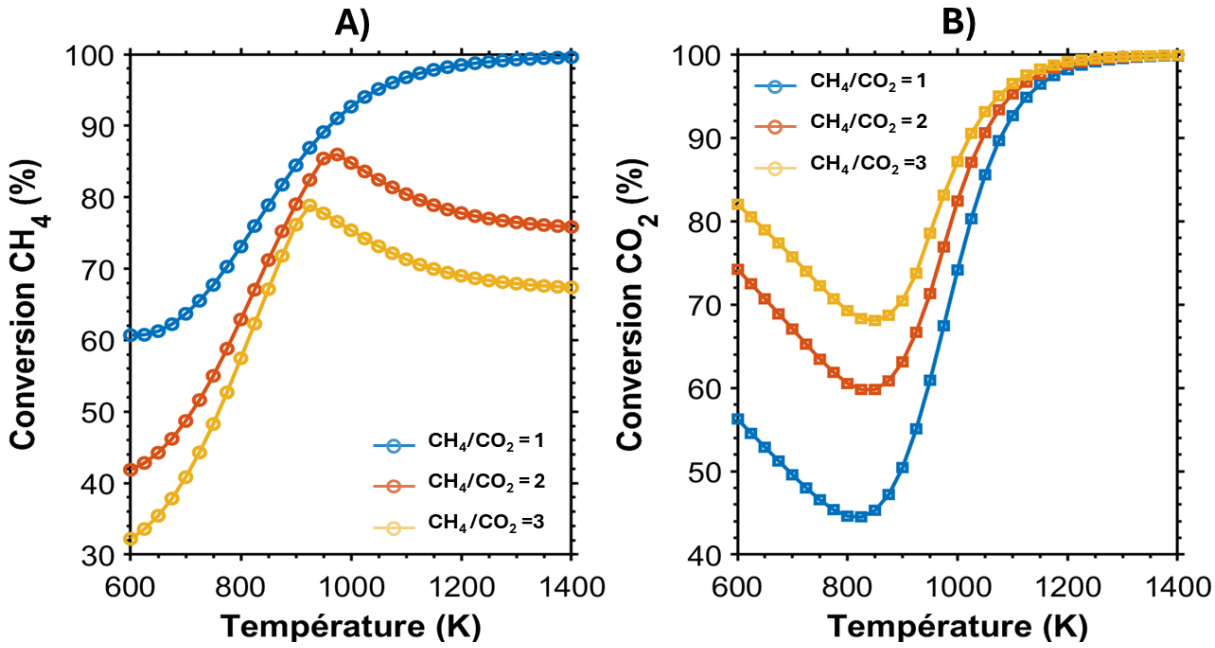


Figure 3.5 Effet de la variation du rapport d'alimentation CH_4/CO_2 de 1 à 3 sur A) la conversion de CH_4, B) Conversion de CO_2.

Les résultats présentés sur la **Figure 3.5**, montrent que dans le cas d'un excès de CH_4, sa conversion diminue avec l'augmentation du rapport CH_4/CO_2. Cependant, le plateau de conversion en CH_4 , observé précédemment pour un excès de CH_4 (lié à la présence en défaut du CO_2) et en ne considérant que les réactions de DRM et de RWGS, n'est plus observé cette fois. En effet, une partie du CH_4 continue à être convertie par la réaction de dépôt de coke, et ce, même à des températures élevées.

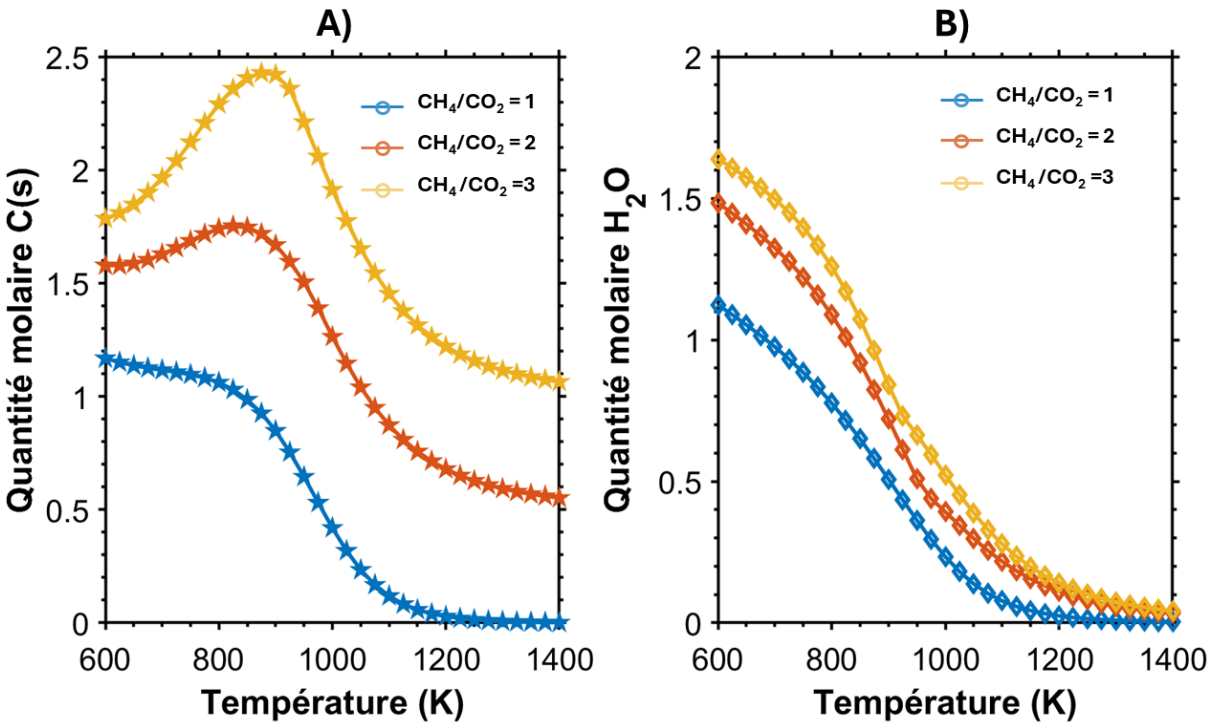


Figure 3.6 Effet de la variation du rapport d'alimentation CH_4/CO_2 de 1 à 3 sur A) la formation de C(s) et B) la formation de H_2O.

La formation de $C_{(s)}$ (**Figure 3.6**(A)) est d'autant plus importante que l'excès de méthane est élevé et atteint des pics vers 800 K, relatif à la dominance de la réaction de craquage du méthane. La quantité de $C_{(s)}$ formée diminue avec l'augmentation de la température. Dans le cas d'un état initial correspondant aux conditions stœchiométriques, la quantité de $C_{(s)}$ tend vers 0 à des températures supérieures à 1200 K, contrairement au cas d'un excès de CH_4.

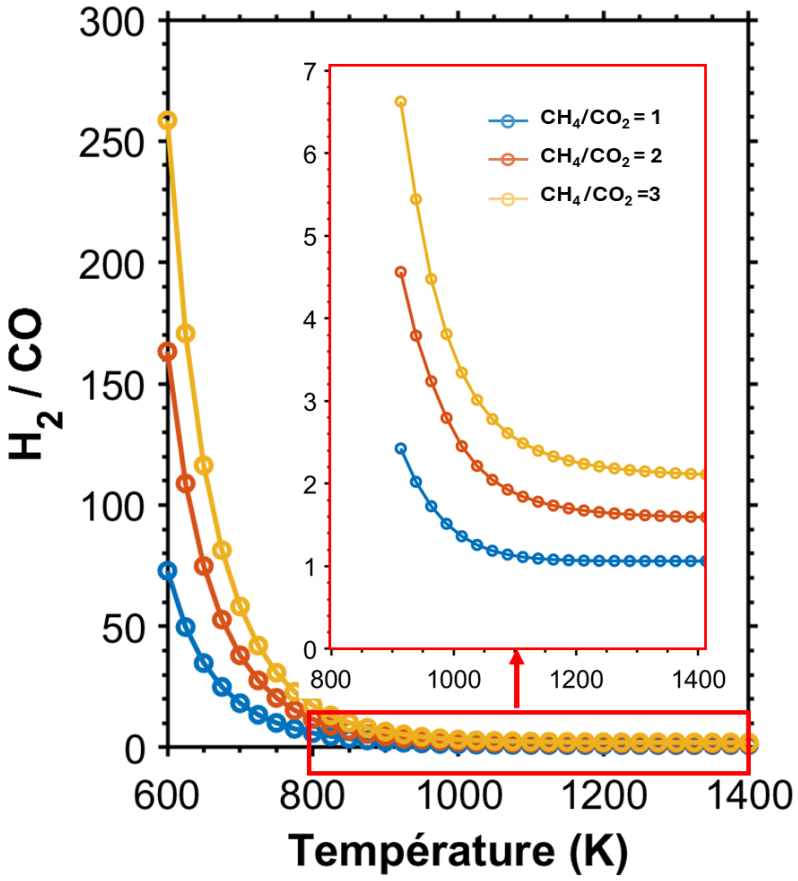


Figure 3.7 Effet de la variation du rapport d'alimentation CH_4/CO_2 de 1 à 3 sur le rapport H_2/CO.

En ce qui concerne le rapport H_2/CO (**Figure 3.7**) sous les conditions stœchiométriques et d'excès en CH_4, il reste supérieur ou égal à 1, avec une réduction du rapport en fonction de la température (limitation de la RWGS, entrainant une diminution de la quantité de H_2O formée, **Figure 3.6**(B)). Dans les conditions stœchiométriques, le rapport H_2/CO se stabilise vers 1 pour des températures supérieures à 1200 K. Cependant, pour les cas d'excès en CH_4 la tendance est à une augmentation du rapport H_2/CO causé par l'augmentation de la décomposition du méthane (r3), favorisant la production de H_2 et entrainant également une augmentation du C(s) formé.

Ce premier cas d'étude met en évidence qu'un excès en CH_4 favorise fortement la formation de $C_{(s)}$ par la réaction de craquage du méthane.

3.2.4.1.2 Cas 2 : Excès stœchiométrique de CO_2

L'objectif est à présent d'étudier l'effet de l'excès de CO_2 par rapport au CH_4 en variant le rapport CO_2/CH_4 entre 1 et 0. Les effets sur les conversions en CH_4 et en CO_2, la

formation de $C_{(s)}$, le rapport H_2/CO à l'état final ainsi que la formation de H_2O ont été étudiés. Les résultats sont résumés dans la **Figure 3.8**, **Figure 3.9** et **Figure 3.10**.

Les résultats présentés dans la **Figure 3.8**, montrent que la conversion du CH_4 diminue entre 300 et 600 K puis augmente à partir de 600 K avec la température (sauf en absence de CO_2 à l'état initial). Plus l'excès de CO_2 est important, plus le plateau de conversion en CH_4 est atteint à plus basse température (sauf en absence de CO_2 à l'état initial) comparé aux conditions stœchiométriques, liées à la présence en excès du CO_2, favorisant les réactions de DRM et RWGS.

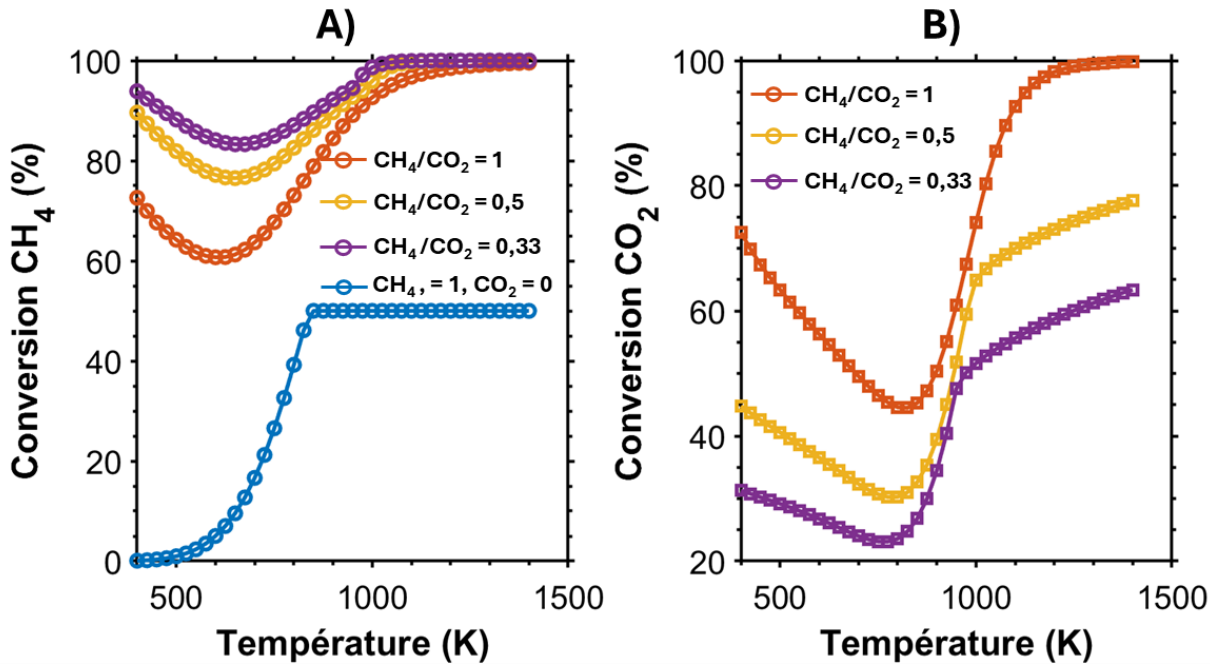


Figure 3.8 Effet de la variation du rapport d'alimentation CH_4/CO_2 de 1 à 0 sur A) conversion de CH_4, B) Conversion de CO_2.

En revanche, la conversion du CO_2 diminue avec la diminution du ratio CH_4/CO_2, la conversion n'atteint pas de plateau visible sur la plage de température étudiée, sauf pour le rapport $CH_4/CO_2 = 1$ avec un plateau de conversion à 99.8% à 1400 K. Cette diminution continue est due à la présence en défaut stœchiométrique du CH_4 qui limite progressivement la réaction de reformage. En l'absence de CO_2 (**Figure 3.8**(A)), la conversion du CH_4 se fait par la réaction de craquage du méthane (r3) avec comme produit principaux le $C_{(s)}$ et l'H_2.

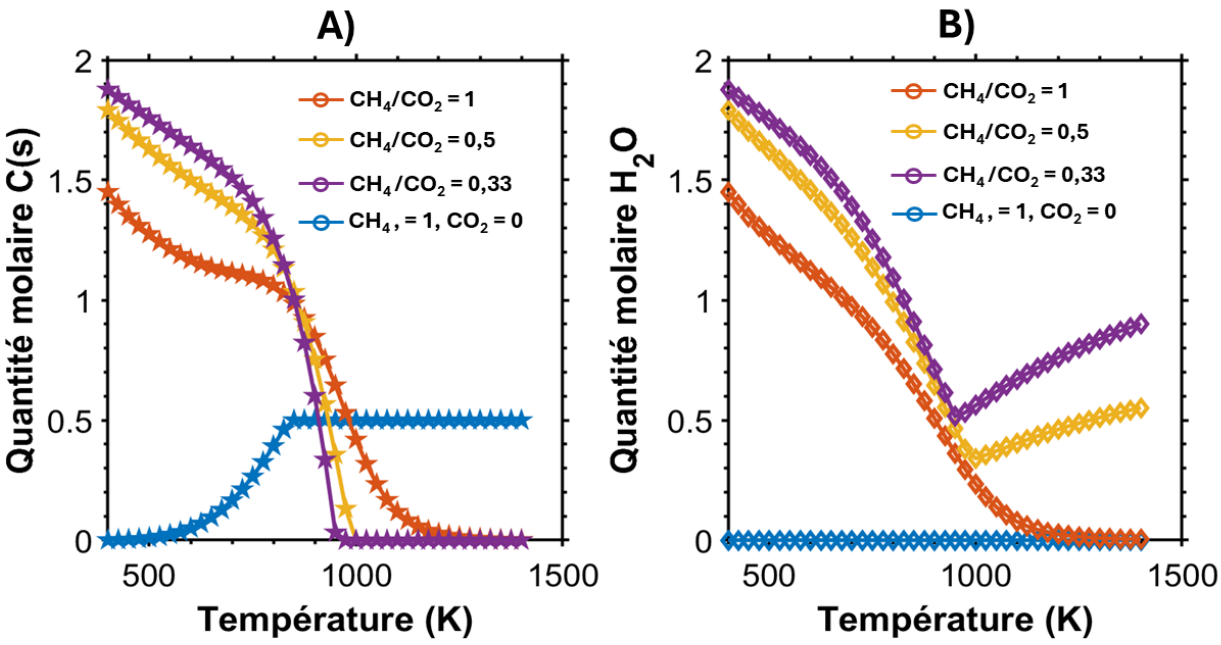


Figure 3.9 Effet de la variation du rapport d'alimentation CH_4/CO_2 de 1 à 0 sur A) la formation de C(s) et B) la formation de H_2O.

En ce qui concerne la formation du $C_{(s)}$, la diminution du rapport CH_4/ CO_2 réduit sa formation pour une température supérieure à 900 K. En effet, l'excès de CO_2 favorise la réaction de Boudouard qui consomme du $C_{(s)}$ pour la synthèse du CO. Comme on peut également le voir dans la **Figure 3.9**(A).

Au-delà de cette température, la conversion du CH_4 est quasi-totale, sa décomposition n'est plus possible. Ce résultat nous amène à dire que sous les conditions opératoires étudiées, le $C_{(s)}$ provient principalement du craquage de CH_4 (**Figure 3.10**). La réaction de Boudouard est ainsi un levier permettant le contrôle de l'accumulation de C(s) à haute température. On peut également observer un lien entre la **Figure 3.9** (A) et (B), qui montre respectivement l'évolution de la quantité molaire de C(s) et du H_2O. On remarque, qu'en l'absence de $C_{(s)}$, la quantité molaire de H_2O produite augmente après avoir subi un régime décroissant. Cela indique la contribution de la gazéification du carbone par l'eau (r5) à la conversion du $C_{(s)}$ en CO et H_2.

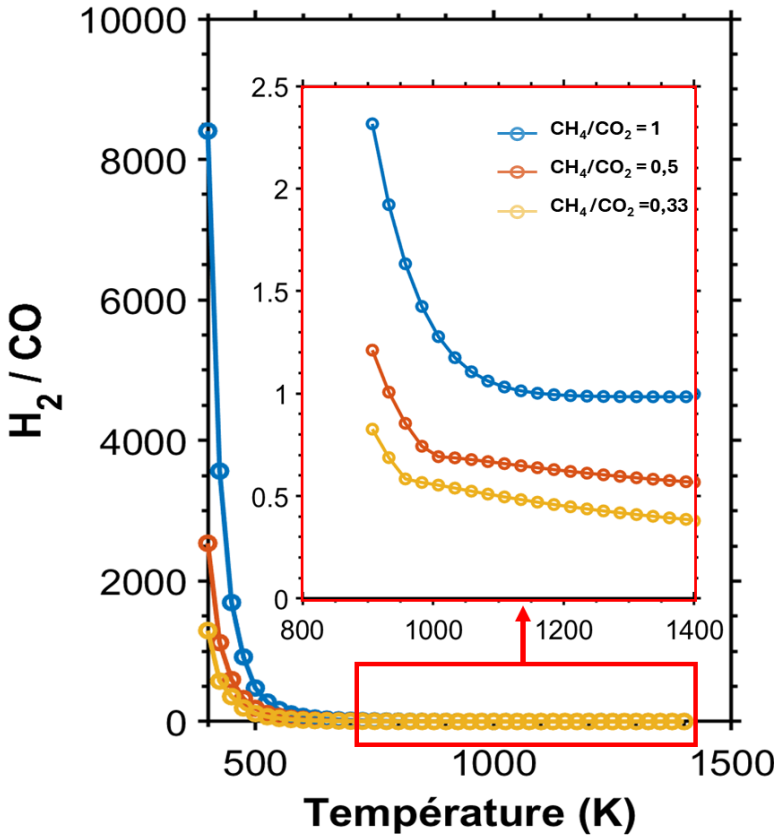


Figure 3.10 Effet de la variation du rapport d'alimentation CH_4/CO_2 de 1 à 0 sur le rapport H_2/ CO.

En conclusion, selon les résultats observés, un excès de CO_2 à l'état initial permet de réduire la quantité de $C_{(s)}$ formée, en particulier à haute température (T > 900K). Cette réduction est principalement due à deux réactions : la réaction de Boudouard (r4), qui consomme le C(s) pour former du CO, et la gazéification du carbone par l'eau (r5), où l'interaction entre le C(s) et la vapeur d'eau issue de la RWGS génère du CO et du H_2. Toutefois, dans les conditions d'excès en CO_2, cette diminution se fait au détriment du ratio H_2/ CO qui est alors inférieur à 1, en raison d'une occurrence plus importante de la réaction de RWGS limitant la production d'hydrogène.

3.2.5 Conclusion sur la partie thermodynamique

L'analyse thermodynamique a permis de mettre en évidence l'influence des conditions opératoires sur la conversion du CH_4 et du CO_2.

Dans un premier temps, l'étude a été faite sans prise en compte de la formation de carbone solide. Les résultats ont montré qu'à faible température, la conversion du CH_4 et du CO_2 est limitée en raison du caractère endothermique des réactions impliquées. Dans les conditions stœchiométriques, à moyenne température (800 à 1200 K) les

réactions de DRM et de RWGS sont favorisées conduisant à l'augmentation des quantités de H_2 et de CO avec un rapport H_2/ CO < 1 et la production de H_2O. A partir de 1200 K, la réaction de RWGS est moins favorisée thermodynamiquement, ce qui limite la production de H_2O et conduit à un rapport H_2/ CO tendant vers 1.

Dans une deuxième partie, nous avons intégré la possibilité de formation de carbone solide dans l'analyse thermodynamique. Elle a mis en évidence les conditions favorisant sa formation, à basse température par la réaction exothermique de Boudouard, et par la réaction de craquage du méthane. Les résultats ont également montré que, dans des conditions stœchiométriques (CH_4/ CO_2 = 1), les réactions de gazéification du carbone par H_2O et CO_2 deviennent thermodynamiquement favorables au-dessus de 1200 K, réduisant ainsi son accumulation. Par conséquent, opérer à une température supérieure à 1200 K permet de limiter la formation de C(s).

La variation du rapport d'alimentation en réactif a permis de mettre en évidence l'impact d'un excès en CH_4 ou en CO_2. Un excès en CH_4 favorise la réaction de craquage du méthane, augmente l'accumulation en C(s) et induit un rapport H_2/ CO > 1. Ce point montre clairement que l'excès en CH_4 n'est pas souhaitable pour éviter une formation excessive de carbone solide dans le réacteur.

Dans le cas d'un excès en CO_2, les calculs d'équilibre thermodynamique mettent en évidence une réduction de l'accumulation de C(s) pour les températures élevées. Toutefois, cet excès induit une réduction du rapport H_2/ CO < 1, limitant la production d'hydrogène dans ces conditions. Ce compromis entre réduction du C(s) et limitation de la production d'hydrogène doit donc être pris en compte dans l'optimisation des conditions opératoires.

3.3 Modèle pseudo-homogène de réacteur

Dans cette partie, le but est d'étudier les cinétiques issues de la littérature qui permettront de faire une comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus sur les essais de laboratoire et les résultats des calculs thermodynamiques. Dans une première étape, le modèle d'un réacteur piston pseudo-homogène unidimensionnel (1D) sera présenté. Par la suite, l'objectif du modèle consiste à représenter le réacteur expérimental en quartz fonctionnant dans les conditions opératoires correspondant aux essais en condition différentiel (chapitre 2) menés au cours de cette thèse.

Voici les hypothèses de travail considérées :

- Régime permanent,
- Ecoulement piston parfait sans dispersion axiale,
- Absence de gradients radiaux de température et de concentrations ($^{L}/_{dp} > 50$),
- Hypothèse du gaz parfait (hypothèse justifiée par le fait que la pression de travail est inférieure à 10 bars).

Le schéma de principe du réacteur considéré est représenté sur la **Figure 3.11**.

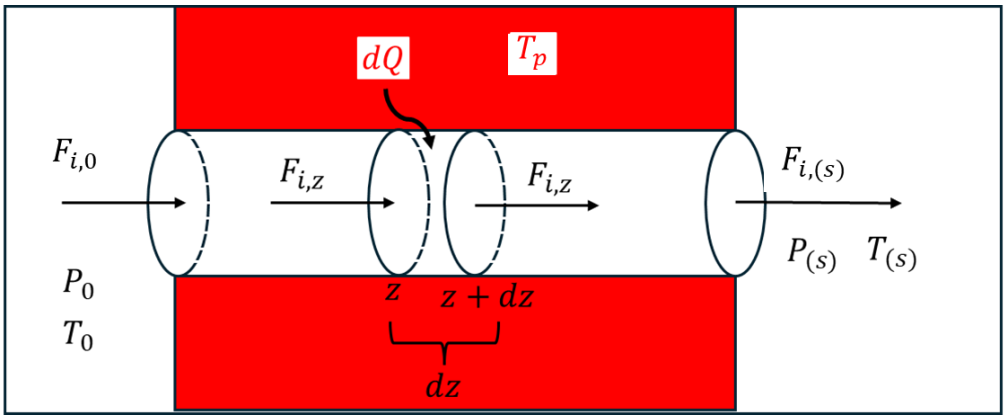


Figure 3.11 Schéma de principe du réacteur piston 1D supposé pseudo-homogène.

3.3.1 Bilan de matière

Pour chaque espèce i, le bilan de matière dans le réacteur piston est donné par l'Eq (3.11).

$$\frac{dF_i}{dz} = \sum_j \nu_{i,j} r_j (1-\varepsilon) \rho_{cat} \Omega \qquad (3.11)$$

Avec :
z : la coordonnée axiale le long du réacteur, dF_i : le débit molaire de l'espèce i à la position z, $\nu_{i,j}$: le coefficient stœchiométrique de l'espèce i de la réaction j, r_j : la vitesse intrinsèque de la réaction j ($mol\ kg_{cat}^{-1}\ s^{-1}$), ε : la porosité du lit, Ω : la section de passage interne du réacteur (m^2), ρ_{cat} : la densité apparente du catalyseur dans le lit.

3.3.2 Bilan d'énergie

Le bilan d'énergie pour une portion de réacteur de longueur élémentaire dz dans les conditions isopériboliques est donné par l'Eq (3.12).

$$\frac{dT}{dz} = \frac{-\sum_{j=1}^{5} (r_j (1-\varepsilon) \rho_{cat} \Omega) \Delta H_{r,j}(T) - U_w \pi D_i (T - T_p)}{F_{tot} C_{p,mix}} \qquad (3.12)$$

Avec :

$\frac{dT}{dz}$: la température de l'alimentation à la position (z) $(K\,m^{-1})$, F_{tot} : le débit total des espèces $(mol\,s^{-1})$, $\Delta H_{r,j}$ (T) : l'enthalpie de réaction de j à la température T $(J\,mol^{-1})$.

Le terme $U_w D_i (T - T_p)$ représente la quantité de chaleur transférée avec U_w : le coefficient global d'échange de chaleur $(W\,m^{-2}K^{-1})$ fixé à $300\,W\,m^{-2}K^{-1}$ [5], T la température du flux gazeux et enfin T_p la température de la paroi.

Dans les conditions isothermes, la température du lit est uniforme ce qui correspond à $\frac{dT}{dz} = 0$.

3.3.3 Bilan de la quantité de mouvement

La perte de charge dans un réacteur tubulaire pour des particules supposées sphériques peut être modélisée à partir de l'équation d'Ergun Eq (3.13), combinant les contributions visqueuses et inertielles.

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{150(1-\varepsilon)^2 \mu_{loc} u_m}{\varepsilon^3 dp^2} + \frac{1{,}74(1-\varepsilon)\rho_{gaz} u_m^2}{\varepsilon^3 dp} \qquad (3.13)$$

Avec :

$-\frac{dP}{dz}$: la perte de charge par unité de longueur $(Pa\,m^{-1})$, μ la viscosité dynamique locale du fluide, ρ_{gaz} la masse volumique du mélange gazeux, dp le diamètre des particules, u_m la vitesse superficielle du fluide dans le lit fixe.

La masse volumique du gaz (ρ_{gaz}) est calculée localement en fonction de la composition et de la température au sein du réacteur.

La viscosité dynamique locale du fluide (μ_{loc}) est calculée en chaque point du réacteur à partir de la méthode Chapman-Enskog, qui tient compte des interactions moléculaires entre les gaz constituants, les équations correspondantes sont résumées en Annexe.

Ce système d'équations différentielles ordinaires (ODE) est ensuite résolu numériquement par le solveur ODE23 dans l'environnement de calcul MATLAB.

3.3.4 Conditions des tests de simulation

Les conditions de simulation utilisées dans cette section visent à reproduire les conditions expérimentales en condition intégrale décrites dans le chapitre 2 de cette thèse.

Les paramètres géométriques et physiques du réacteur considèrent un diamètre interne (D_i) de $8\ mm$, un diamètre externe (D_{ex}) de $10\ mm$, et une longueur totale du lit catalytique (L_{lit}) de $5\ mm$. La masse de catalyseur (m_{cat}) est fixée à 50 mg, et le diamètre des particules (d_p) est de $100\ \mu m$.

La température d'entrée (T_0) varie selon les cas étudiés, la pression d'entrée (P_0) est fixée à 1 bar, les débits molaires d'alimentation sont fixés à $15\ mL\ min^{-1}$ de CH_4, $15\ mL\ min^{-1}$ de CO_2 et $3\ mL\ min^{-1}$ de N_2.

Les débits molaires en entrée de réacteur des produits de la réaction $F_{H_2,0}$, $F_{CO,0}$, $F_{H_2O,0}$, $n_{C_{(s)}}$ sont supposés nuls (10^{-30}).

Dans la section suivante, différents modèles cinétiques issus de la littérature permettant de décrire la réaction de DRM sont présentés. Il existe différents modèles en fonction des réactions considérées, du type de catalyseur, du mécanisme réactionnel ainsi que des conditions expérimentales mises en œuvre pour leur établissement.

3.3.5 Modèles cinétiques sans formation de carbone solide

Cette section a pour but de comparer plusieurs modèles cinétiques issus de la littérature. Aucun modèle cinétique de reformage à sec du méthane n'a été publié sur des pérovskites $SrZrO_3$ dopées au Ni, Fe et Ce étudiées dans ce travail au moment de la rédaction de cette thèse. Cependant, pour disposer d'une base de comparaison, des modèles de la littérature développés sur des catalyseurs partageant des similarités avec ces formulations sont étudiées.

Le

Tableau 3.2 présente une synthèse des modèles étudiés dans cette partie, les catalyseurs associés et les conditions opératoires mises en place pour leur développement.

Les modèles de Verykios et al.[5], Moradi et al.[6], Nandini et al.[7], et Das et al.[8], ont tous été développés pour des catalyseurs à base de nickel, partagent le même site actif avec les catalyseurs développés dans cette thèse, soit la nature redox du support (La_2O_3,

CeO_2, ZrO_2). Dans le cas du modèle de Richardson et al. [9], ce modèle est justifié pour la comparaison avec un site métallique noble de référence (Rh) et l'intégration de la réaction RWGS dans le modèle.

L'objectif est d'identifier les différences dans les mécanismes réactionnels selon la structure du catalyseur et de déterminer les performances catalytiques en utilisant ces cinétiques dans le modèle de réacteur considéré.

Tableau 3.2 Résumé des conditions opératoires utilisées pour la modélisation de différentes cinétiques de DRM.

Model	Richardson et al. [9]	Verykios et al. [5]	Moradi et al. [6]	Nandini et al. [7]	Das et al. [8]
Conditions	T = [600 –700] °C P= 1 atm P_{CO_2}=[0,25 – 0,55] at P_{CH_4}= [0,085 – 0,451] (2) T = 550, 600, 650 °C 250 µm < dp< 350 µm	T = [650 –750] °C P = 1 atm P_{CO_2}= [0,02 – 0,58] kPa P_{CH_4}= [0,02 – 0,50] kPa F_{tot} = [200–400] mL m_{cat}=5-10 mg dp = 40 µm	T = [650 –750] °C P = 1 atm P_{CO_2}= [0,04 – 0,26] kPa P_{CH_4}= [0,05 – 0,50] kPa F_{tot} = 180 mL min^{-1} m_{cat}=10 mg 250 µm < dp< 350 µm	T = [600 –800] °C P = 1 atm P_{CO_2}= [0,02 – 0,20] atm P_{CH_4}= [0,02 – 0,20] atm F_{tot} = 400 mL min^{-1} m_{cat}=50 mg 0,8 mm < dp< 1,2 m	T = [600 - 675] °C P = 1 atm P_{CO_2}= [3,4 – 0,26,7] kPa P_{CH_4}= [3,4 – 0,26,7] kPa F_{tot} = 150 mL min^{-1} m_{cat}=15 mg dp < 100 µm
Catalyseur	0,5 $\%_m Rh/Al_2O_3$	17 $\%_m Ni/La_2O_3$	$LaNiO_3$	13,5$\%_m$Ni-2$\%_{pds}$K/ CeO_2-Al_2O_3	Ni-PS / $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$
Modèle de cinétique	Langmuir-Hinshelwood	Langmuir-Hinshelwood	Langmuir-Hinshelwood	Langmuir-Hinshelwood	Mars-Van Krevelen
Réactions considérées	(1), (2)	(1)	(1)	(1)	(1)

Dans la section suivante, les caractéristiques des différents modèles sont présentées (type de catalyseur, loi de vitesse, paramètres du modèle).

3.3.5.1 Modèles cinétiques impliquant la réaction de DRM

3.3.5.1.1 Modèle de Verykios et al.

Verykios et al. [5] ont développé un modèle cinétique (voir Eq (3.14)), pour le catalyseur 17%pds Ni/La_2O_3. Le modèle cinétique repose sur un mécanisme réactionnel proposé à la suite de tests de caractérisation (FTIR in situ, XPS) afin d'analyser les espèces réactives adsorbées et d'identifier les intermédiaires dans les conditions du DRM.

$$r_1 = \frac{K_{CH_4} k_2 K_{CO_2} k_4 P_{CH_4} P_{CO_2}}{K_{CH_4} k_2 K_{CO_2} P_{CH_4} P_{CO_2} + K_{CH_4} k_2 P_{CH_4} + K_{CO_2} k_4 P_{CO_2}} \left(1 - \frac{(P_{H_2} P_{CO})^2}{K_{P_1} (P_{CH_4} P_{CO_2})}\right) \quad (3.14)$$

Avec :

K_i la constante d'adsorption de l'espèce i, k_2 la constante de vitesse de dissociation du CH_4, k_4 constante de vitesse entre le carbonate de lanthane ($La_2O_2CO_3$) et le carbone de surface, K_{P_1} la constante d'équilibre de la réaction de DRM.

Les réactions cinétiquement limitantes (RDS) supposées dans ce mécanisme sont la dissociation du CH_4 (k_2) et la réaction entre le carbonate de lanthane et le carbone de surface (k_4).

3.3.5.1.2 Modèle de Moradi et al.

Moradi et al. [6] ont également étudié la cinétique d'un catalyseur de type Ni/La_2O_3, synthétisé à partir du précurseur pérovskite $LaNiO_3$. Bien que la structure du catalyseur soit semblable à celle utilisée dans le modèle de Verykios et al., la composition de la pérovskite $LaNiO_3$ correspond à 25,7%pds de Ni, contre 17%pds dans le cas de l'étude menée par Verykios et al. D'autres différences liées à la méthode de synthèse, des propriétés de surface et physico-chimiques peuvent influencer l'activité du catalyseur (dispersion différente du nickel sur le support, meilleure stabilité à la formation de $C_{(s)}$). Le modèle développé est présenté dans l'**Eq (3.15)** :

$$r_1 = \frac{K_{CH_4} k_2 K_{CO_2} k_4 P_{CH_4} P_{CO_2}}{K_{CH_4} k_2 K_{CO_2} P_{CH_4} P_{CO_2} + K_{CH_4} k_2 P_{CH_4} + K_{CO_2} k_4 P_{CO_2}} \left(1 - \frac{(P_{H_2} P_{CO})^2}{K_{P_1} (P_{CH_4} P_{CO_2})}\right) \quad (3.15)$$

Ce modèle repose sur le meme mécanisme réactionnel que celui présenté par Verykios et al. Malgré une formulation mathématique identique, les paramètres cinétiques de ces modèles sont spécifiques au catalyseur étudié et ont été déterminés indépendamment dans chaque travail.

3.3.5.1.3 Modèle de Nandini et al.

Contrairement aux modèles précédents, le modèle de Nandini et al. [7] est réalisé sur un catalyseur $Ni_{(13,5\%pds=}$-$K_{(2\%pds)}$/ $CeO_{2(10\%pds)}$-Al_2O_3 synthétisé par imprégnations successives de CeO_2 sur γ-Al_2O_3, suivi d'un dépôt de nickel et de potassium par imprégnation.

Le modèle développé est présenté sur l'Eq (3.16) :

$$r_1 = \frac{k_{1L} P_{CH_4}}{\left(\frac{(k_{1L} P_{CH_4} P_{CO})}{k_{7L} K_a P_{CO_2}}\right) + \left(\frac{(K_b P_{CO_2} P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{CO}}\right) + \frac{k_{1L} P_{CH_4}}{k_{7L}} + 1} \left(1 - \frac{(P_{H_2} P_{CO})^2}{K_{P_1} (P_{CH_4} P_{CO_2})}\right) \quad (3.16)$$

Le modèle cinétique est de type Langmuir-Hinshelwood, et repose sur deux RDS : la dissociation du CH_4 ((k_{1L}) et la decomposition de l'intermédiarie CH_xO (k_{7L}).

3.3.5.1.4 Modèle de Das et al.

Das et al. [9] ont développé et synthétisé un catalyseur $Ni_{3.7\%pds}$-phyllosicilate/ $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$ avec une structure core-shell (noyau-coquille). Le noyau est constitué de Ni-PS (phyllosicilate) et la coquille de l'oxyde mixte $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$. La formulation y est optimisée pour augmenter la mobilité et le stockage de l'oxygène du support afin de limiter la formation de carbone solide.

Le modèle cinétique de Das et al. repose sur un mécanisme de type Mars-Van Krevelen, où l'oxygène du réseau joue un rôle actif dans l'activation du CO_2 et la prévention de l'accumulation de $C_{(s)}$. La décomposition de l'intermédiaire CH_xO en CO et H_2 constitue l'étape cinétiquement limitante de ce mécanisme [9].

$$r_1 = \frac{k_r P_{CH_4}}{\left(1 + K_a \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} + K_b P_{H_2}^{0,5}\right)^4 \left(1 + K_c P_{CH_4} + K_d \frac{P_{co}^2}{P_{CO_2}}\right)} \left(1 - \frac{(P_{H_2} P_{CO})^2}{K_{P_1} (P_{CH_4} P_{CO_2})}\right) \quad (3.17)$$

Avec :

K_a , K_b, K_c, K_d les constantes d'équilibre estimées à partir de l'équation de Van't Hoff [8].

3.3.5.1.5 Modèle de Richardson et al.

Richardson et al. [9] ont mené une étude sur la cinétique de reformage à sec du méthane analysant la réaction (1) à travers 64 points expérimentaux. La recherche inclut également l'étude de la réaction (2) pour laquelle ils ont examiné 60 points supplémentaires entre 550 et 700 °C, en faisant variée P_{H_2} et P_{CO_2}.

$$r_1 = \frac{k_1 K_{CO_2,1} K_{CH_4,1} P_{CH_4} P_{CO_2}}{(1 + K_{CO_2,1} P_{CO_2} + K_{CH_4,1} P_{CH_4})^2} \left(1 - \frac{(P_{H_2} P_{CO})^2}{K_{P_1} (P_{CH_4} P_{CO_2})}\right) \quad (3.18)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{CO_2,2} K_{H_2,2} P_{H_2} P_{CO_2}}{(1 + K_{CO_2,2} P_{CO_2} + K_{H_2,2} P_{H_2})^2} \left(1 - \frac{(P_{CO} P_{H_2O})}{K_{P_2}}\right) \quad (3.19)$$

Avec :

k_i les constantes de vitesse de r_i, $K_{CH_4,i}$ et $K_{CO_2,i}$ les constantes d'adsorption du CH_4 du CO_2 respectivement de r_i, K_{P_2}, K_{P_2} la constante d'équilibre de la réaction de RWGS.

Ce modèle est basé sur un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, avec une adsorption compétitive du CH_4 et du CO_2 sur un même site catalytique.

Le catalyseur considéré pour l'établissement des modèles cinétiques associés aux réactions 1 et 2 est le 0,5 %Rh/Al_2O_3. Bien que ce modèle cinétique ait été développé sur un catalyseur à métal noble (Rh), il constitue un bon élément de comparaison pour les catalyseurs développés dans les chapitres suivants.

3.3.5.1.6 Comparaison des modèles impliquant la réaction de DRM

La **Figure 3.12** compare en régime isotherme $(dT/dz = 0)$ à 948 K (correspondant à la limite haute du modèle de Das et al.), l'évolution de la conversion du CH_4 en fonction de la position axiale le long du réacteur pour la réaction de DRM (r1) pour les cinq modèles présentés précédemment (**Tableau 3.2**).

L'activité observée suit l'ordre suivant : Ni-PS/$CeZrO_2$ (Das et al) > 0.5 % pds Rh/Al_2O_3 (Richardson et al) > 10 % pds Ni-K/CeO_2 (Nandini et al) > Ni/La_2O_3 (Verykios et al) > $LaNiO_3$ (Moradi et al).

Le modèle de Das et al. ainsi que Richardson et al. atteignent l'équilibre sur la longueur du lit catalytique correspondant à 70 % de conversion en sortie de réacteur. Les deux modèles présentent de bonnes performances, malgré des différences notables de formulation. Dans le cas de Das et al, un support redox $Ce_{1-x}ZrO_2$ permet de facilité la dissociation de CH_4 et l'oxydation du C(s) permettant de limiter le dépôt de coke et le frittage des nanoparticules [8]. En ce qui concerne Richardson et al, il montre une cinétique rapide malgré une très faible charge catalytique (0.5 %pds) et un support inerte (Al_2O_3). Ces résultats montrent que dans ces conditions réactionnelles, un catalyseur

nickel sur un support redox (Ce,Zr) est capable de montrer une cinétique comparable à celle d'un métal noble.

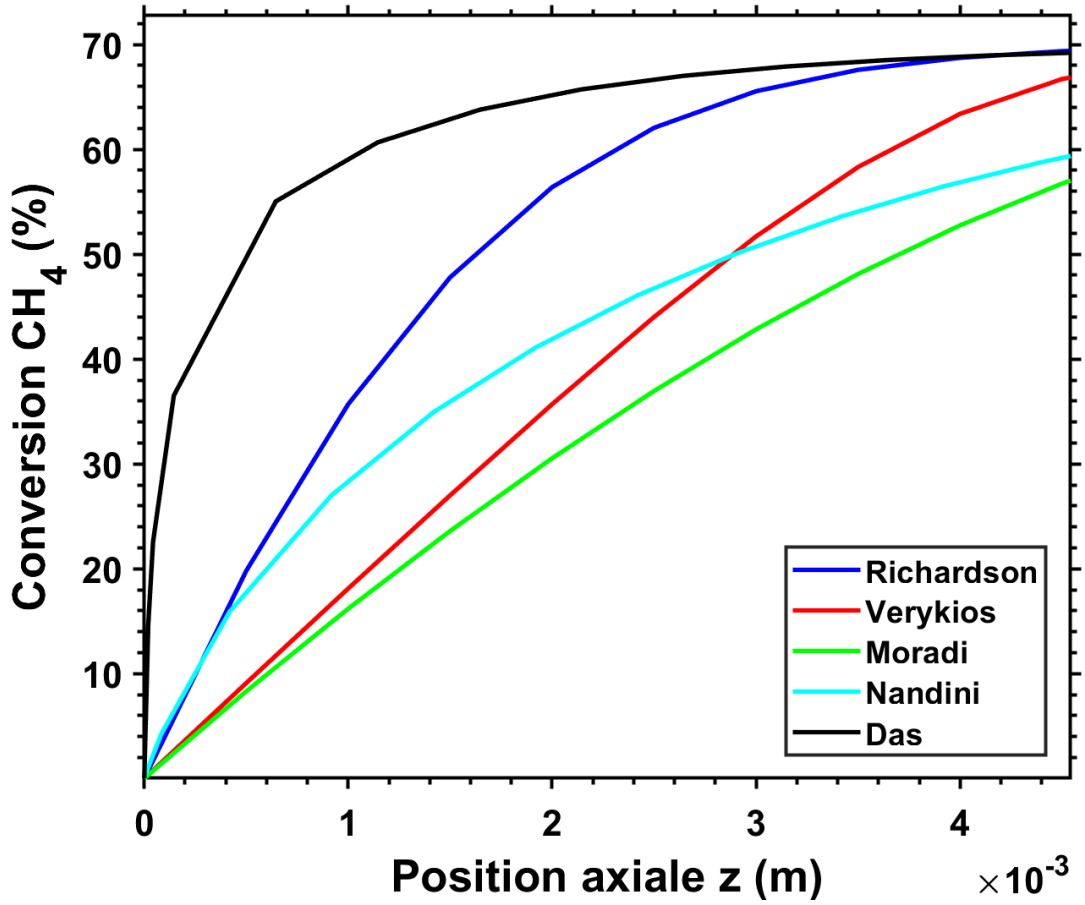


Figure 3.12 Comparaison des profils axiaux de conversion en méthane pour les modèles de reformage à sec du méthane. $T_{(e)} = 948\ K$, $WHSV = 40\ L\ h^{-1}g^{-1}$, $P_{(e)} = 1\ bar$.

Dans le cas de Verykios ($Ni_{(17\%pds)}/La_2O_3$) et Moradi (précurseur pérovskite $LaNiO_3$), on observe que la formulation par imprégnation (Verykios) présente une cinétique plus rapide malgré l'utilisation de précurseur pérovskite et d'une charge en nickel plus importante.

Dans les modèles présentés, la réaction de RWGS n'est pas considérée. Bien que pertinent pour décrire la réaction de DRM, en effet, ces modèles sont limités pour décrire les performances réelles attendues lorsque la RWGS joue un rôle significatif dans le rapport H_2/ CO et la conversion du CO_2.

Dans cette optique, la prochaine section considèrera le modèle cinétique de Richardson et al. incluant les réactions de DRM et de RWGS, ce qui permettra d'offrir une vision plus représentative des phénomènes réactionnels impliqués dans les conditions de la DRM.

3.3.5.2 Modèle cinétique impliquant les réactions de DRM et RWGS

Dans cette section, les deux expressions cinétiques de Richardson et al (r_1 : DRM et r_2 : RWGS) sont mises en application dans un réacteur pseudo-homogène sur leur domaine de validité (873 – 973 K). Dans cette partie, l'étude est en régime isopéribolique. L'analyse porte sur l'évolution, en fonction de la température et la position axiale, des profils des flux molaires en sortie, des conversions du CH_4 et CO_2, ainsi que du H_2/CO.

3.3.5.2.1 Profils des flux molaires en fonction de la température

Les **Figure 3.13** , **Figure 3.14** et **Figure 3.15** présentent l'évolution des flux molaires en sortie de réacteur ainsi que les conversions des réactifs et les ratios produits en fonction de la température.

Ces résultats présentent le modèle de réacteur pseudo-homogène avec la cinétique de Richardson et al. (noté mod.) avec l'intégration de la cinétique de RWGS (r_2), les résultats sont comparés aux prévisions de l'équilibre thermodynamique (noté eq.) sans formation de carbone**.**

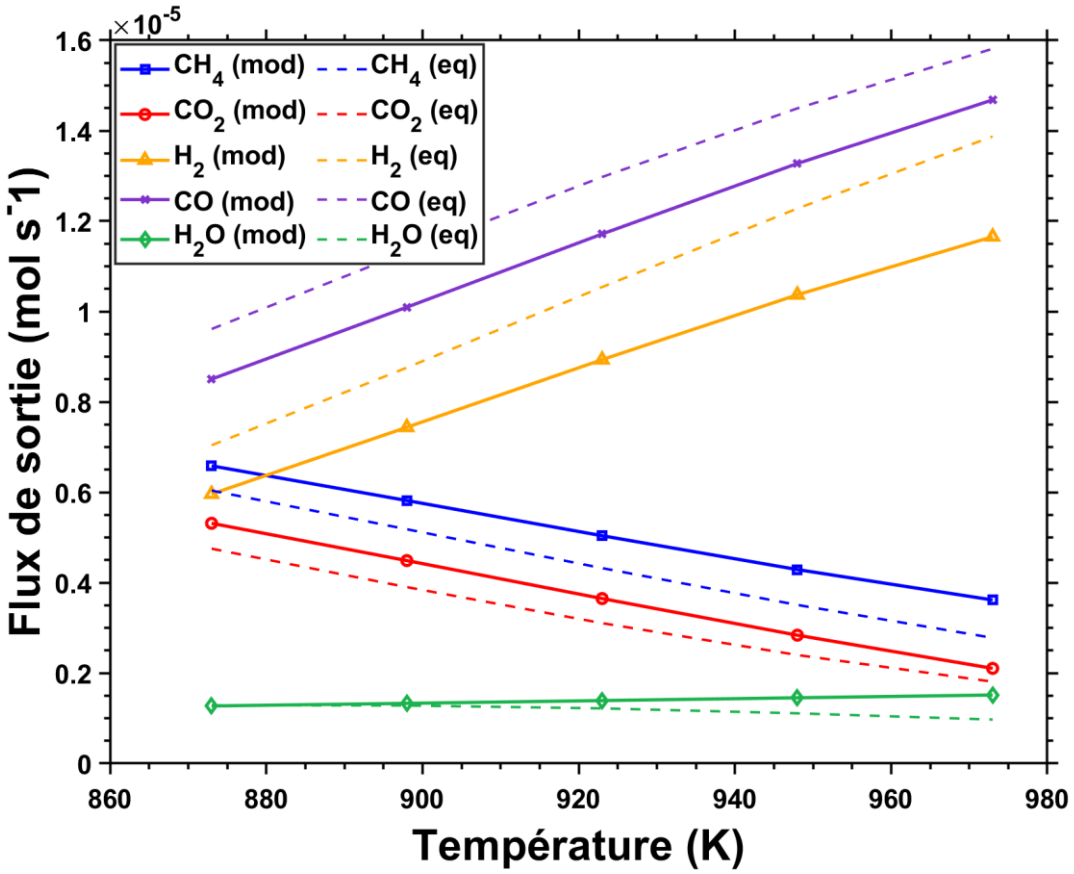


Figure 3.13 Evolution des flux molaires en sortie de réacteur en fonction de la température. Les courbes (mod) correspondent au modèle cinétique de Richardson et

al., et les courbes (eq) correspondent à l'équilibre thermodynamique sans formation de carbone. $WHSV = 40\ L\ h^{-1}g^{-1}, P_{(e)} = 1\ bar$.

La **Figure 3.13** présente l'évolution du flux de sortie des différentes espèces en fonction de la température. Dans les conditions expérimentales choisies, les flux de CH_4 et CO_2 diminuent rapidement entre 873 et 973 K, traduisant leur consommation avec la production de H_2 et CO les produits de la réaction de DRM ainsi que l'H_2O produit de la réaction de RWGS.

La **Figure 3.14** présente la conversion de CH_4 et CO_2, et montre une conversion supérieure du CO_2 par rapport à la conversion du CH_4. Cet écart représente l'implication de la réaction de RWGS (2), laquelle consomme une partie du CO_2 et du H_2 pour la production de CO et H_2O. Comparée aux calculs thermodynamiques, la conversion obtenue est plus faible dans les conditions opératoires similaires. L'écart observé entre les courbes modélisées et thermodynamiques indique une limitation de la cinétique induite par une faible charge catalytique et une hauteur de lit réduite.

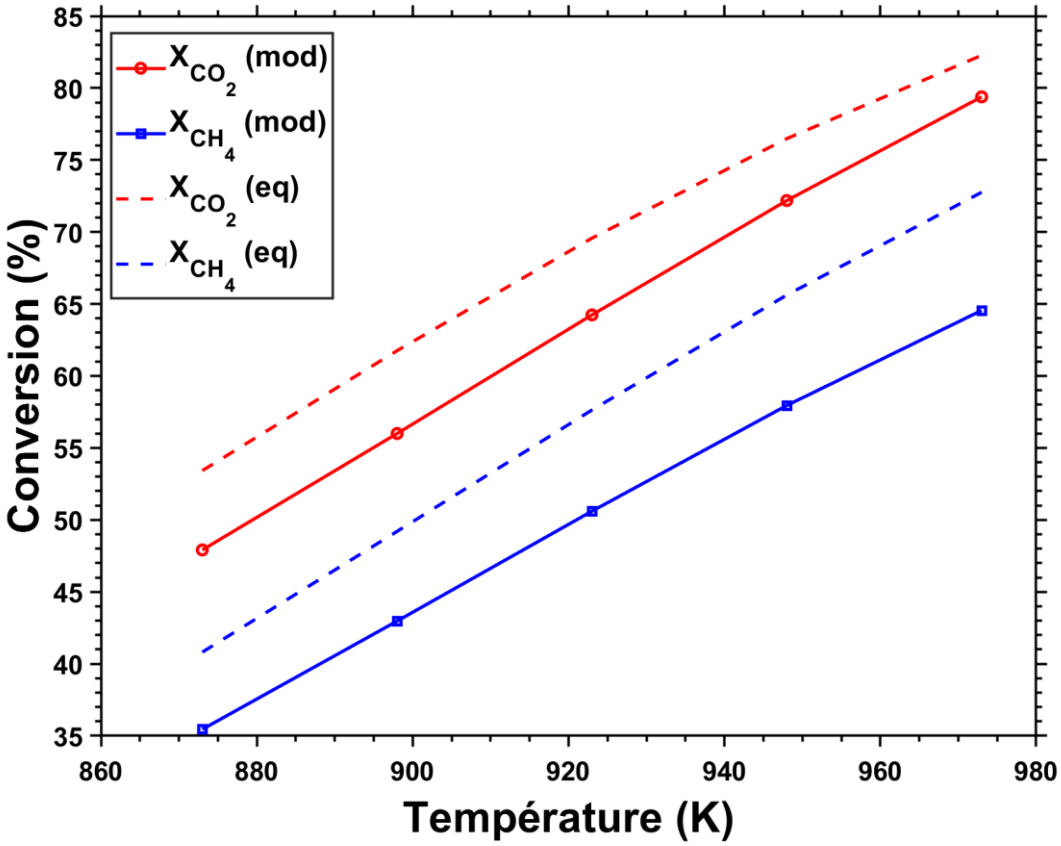


Figure 3.14 Evolutions des conversions du CH_4 et du CO_2 en fonction de la température. de réacteur en fonction de la température. Les courbes (mod) correspondent au modèle cinétique de Richardson et al., et les courbes

(eq) correspondent à l'équilibre thermodynamique sans formation de carbone. $WHSV = 40\ L\ h^{-1}g^{-1}, P_{(e)} = 1\ bar$.

La **Figure 3.15**(A) présente le rapport H_2/ CO en fonction de la température et indique que dans les conditions de la simulation, le rapport reste inférieur à 1. Ce comportement est cohérent avec les prédictions du modèle thermodynamique sans formation de carbone, confirmant une plus grande proportion de CO que de H_2 en sortie.

Enfin, la **Figure 3.15**(B), met en évidence une divergence entre le modèle cinétique et la thermodynamique pour le flux d'H_2O. Dans le modèle cinétique, le flux d'H_2O augmente avec l'augmentation de la température, traduisant une conversion supérieure de CO_2 et H_2 en H_2O par la cinétique (r2) de RWGS. Contrairement au modèle thermodynamique, qui indique une diminution de l'occurrence de cette réaction avec l'augmentation de la température dans la plage 873 – 973 K, les conditions ne sont plus favorables à la réaction de RWGS.

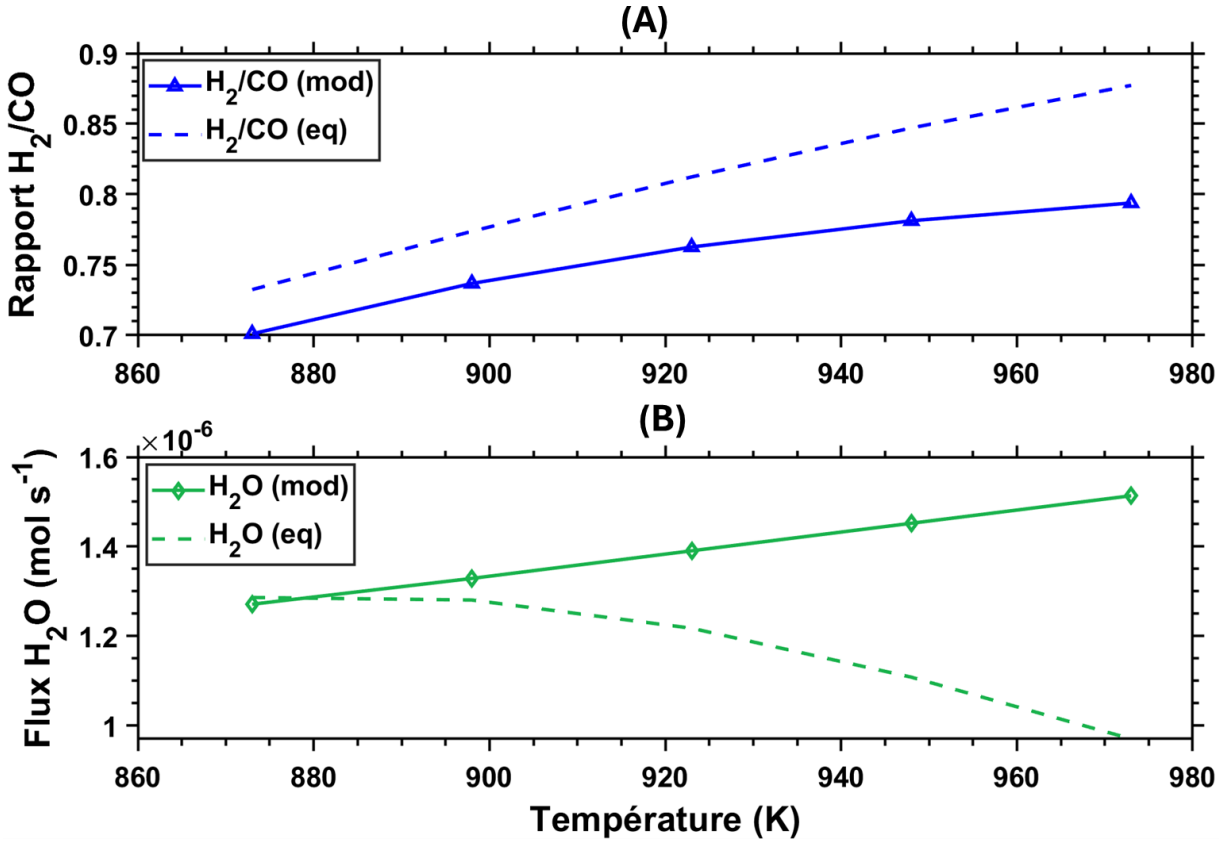


Figure 3.15 (A) Evolution du rapport H_2/ CO et (B) du flux de sortie de H_2O en fonction de la température en sortie de réacteur. $WHSV = 40\ L\ h^{-1}g^{-1}, P_{(e)} = 1\ bar$.

La divergence entre les courbes du modèle de réacteur et la thermodynamique, peut s'expliquer par le fait que les vitesses de DRM (r1) et de la RWGS ont été régressées séparément comme indiqué par Richardson et al. [9].

3.3.5.2.2 Evolution le long du réacteur

Dans le but d'avoir une meilleure compréhension de l'évolution de la réaction le long du lit fixe, nous avons réalisé une étude sur la longueur du lit catalytique. La **Figure 3.16** illustre les profils axiaux des réactifs et produits ainsi que l'évolution de la température et de la pression le long du réacteur pour une température d'entrée $T_{(e)}$ et de parois $T_{(p)}$ de 973K, une pression à l'entrée $P_{(e)}$ et un $\mathrm{WHSV} = 40\ \mathrm{L\,h^{-1}g^{-1}}$.

La **Figure 3.16**(A) montre l'évolution du flux molaire le long du réacteur, on constate une consommation linéaire des réactifs dans la zone $0 \leq z \leq 1\ \mathrm{mm}$, indiquant la présence de réactif en excès et un contrôle cinétique de la réaction. En effet, dans cette région, la réaction est loin de l'équilibre thermodynamique et la conversion augmente proportionnellement à la distance dans le lit avec l'apparition des produits. Au-delà de

cette zone, $z \geq 1\ mm$, la consommation des réactifs et l'apparition des produits ralentit progressivement vers une asymptote.

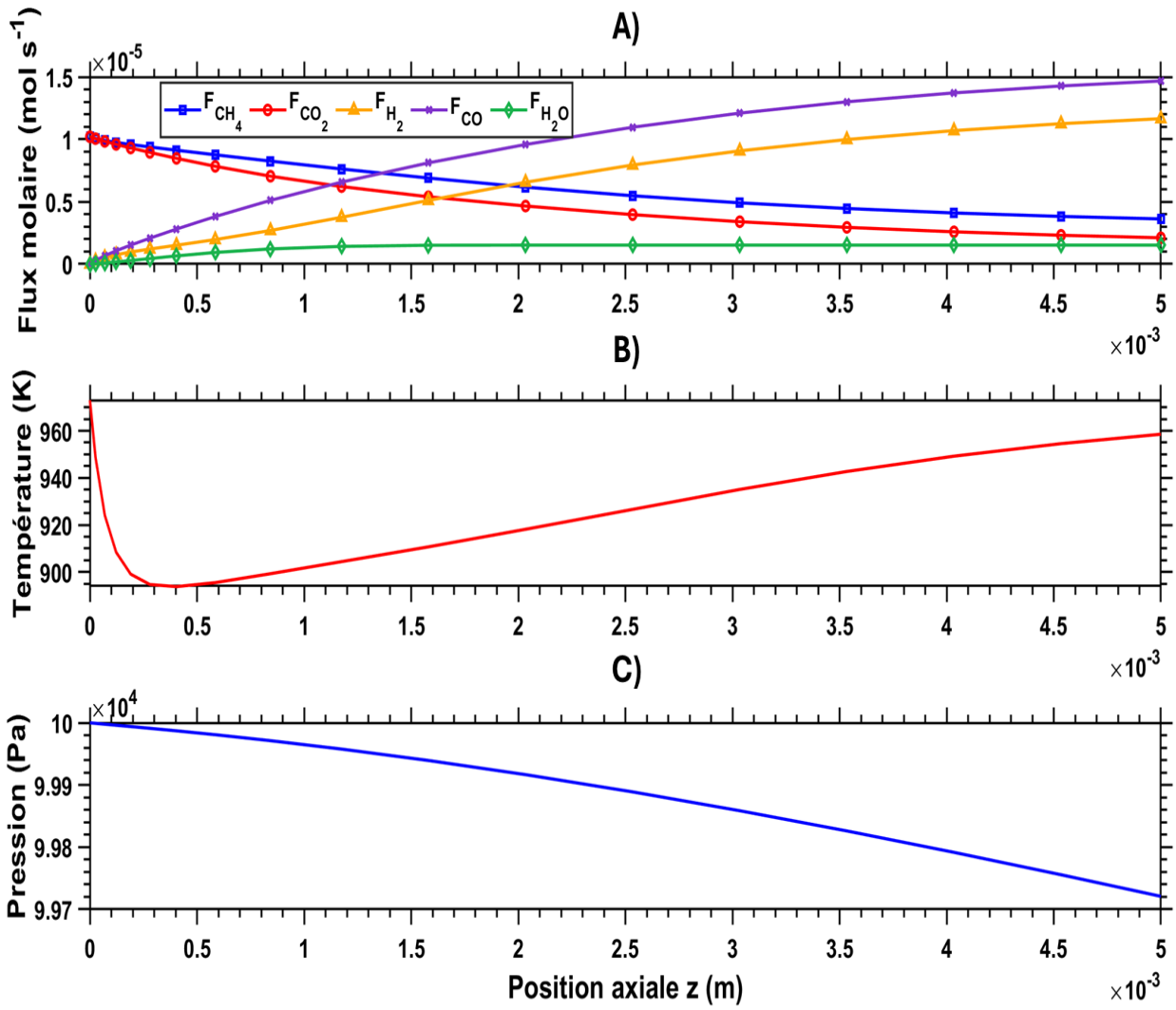


Figure 3.16 Evolution (A) des flux molaires, (B) de la température et (C) de la pression le long du réacteur (cinétique de Richardson et al.) . $T_{(e)} = 973\ K, T_{(p)} = 973\ K, WHSV = 40\ L\ h^{-1}g^{-1}, P_{(e)} = 1\ bar.$

L'évolution de la température le long du réacteur est représentée sur la **Figure 3.16** (B). On observe une chute initiale de température de 973 à 893 k en entrée de réacteur ($0 \leq z \leq 0{,}3\ mm$). Comme nous avions vu plus tôt dans ce chapitre, les réactions de DRM et de RWGS sont des réactions endothermiques, cette diminution traduit une forte absorption de la chaleur dans cette région dû à la cinétique rapide initiale. On en conclut que l'apport de chaleur $Q_{transfert}(T)$ dans ces conditions est insuffisant pour compenser

la consommation d'énergie. La température du lit remonte le long du lit fixe à mesure que les réactifs sont convertis en raison du maintien de la température de paroi à 973 K. A mesure de l'augmentation de position dans le lit, la diminution progressive des réactifs induit une augmentation de la température qui remonte progressivement et tend vers la température de la parois, $T_{(p)}$. Enfin, la **Figure 3.16**(C), présente l'évolution de la perte de charge le long du réacteur. Les résultats indiquant que les pertes de charge sont très faibles.

3.4 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis d'explorer deux approches complémentaires pour l'analyse de la réaction de reformage à sec du méthane, l'analyse thermodynamique et l'analyse cinétique de différents modèles issus de la littérature.

Dans la première partie, les calculs thermodynamiques ont mis en évidence l'impact du rapport CH_4/ CO_2 à l'état initial et de la température sur la conversion des réactifs et le rapport H_2/ CO des produits. La prise en compte de la formation de carbone solide a permis d'identifier les conditions permettant de limiter son accumulation. En effet, la thermodynamique montre que l'on limite la formation de carbone solide en maintenant une température au-delà de 1200 K et un rapport CH_4/ $CO_2 \leq 1$, condition où les réactions de gazéification par H_2O et CO_2 deviennent favorables et où le craquage du méthane ainsi que la réaction de Boudouard sont thermodynamiquement défavorisés.

Dans la seconde partie, nous avons étudié la réaction de reformage à sec du méthane en considérant une modélisation de réacteur de type piston 1D pseudo-homogène intégrant différents modèles cinétiques de la littérature. Le réacteur considéré est un réacteur à lit fixe tubulaire à échelle laboratoire, avec une masse de catalyseur de 50 mg, permettant d'évaluer l'activité catalytique de différentes formulations de catalyseurs sur l'évolution des flux molaires des réactifs et des produits de la réaction et la comparaison avec les résultats des calculs thermodynamiques.

Les modèles cinétiques investigués dans la première partie de cette étude sont ceux de Richardson, Verykios, Moradi, Nandini et Das ont mis en évidence l'impact de la formulation du catalyseur et du support sur l'activité catalytique. Les modèles incluant des supports de type CeO_2 et Ce-ZrO_2 ont montré des conversions similaires au

catalyseur de type Rhodium de Richardson et al, favorisant une meilleure activation du CO_2.

Le modèle de Richardson et al., qui inclut la réaction de RWGS, permet une meilleure représentation des interactions secondaires qui influencent la composition des produits (réduction du rapport H_2/ CO, présence d'H_2O). Par ailleurs, les cinétiques rapides de la réaction de DRM et de RWGS associées à la forte endothermicité de ces réactions induisent une chute de température en entrée de réacteur. La gestion thermique du réacteur est donc un paramètre clé pour cette réaction, particulièrement à l'échelle industrielle (réacteur multitubulaire, réacteur échangeur, lits fluidisés, zonage catalytique [10]).

Cependant, aucun de ces modèles n'intègre directement la formation potentielle du carbone solide. Or, celle-ci est un facteur critique influençant la stabilité des catalyseurs, particulièrement pour les formulations à base de Ni. La partie thermodynamique a permis d'établir une première estimation des conditions favorisant ou limitant la formation de carbone solide. Néanmoins, une modélisation plus réaliste nécessiterait d'inclure les cinétiques de dépôt et d'élimination du carbone.

En définitive, ce chapitre a permis une meilleure compréhension du système via l'étude des équilibres thermodynamiques et des mécanismes réactionnels principaux (et secondaires). Il constitue un socle essentiel pour aborder, la suite des travaux de cette thèse.

3.5 Bibliographie

[1] Mosaad Awad M, Kotob E, Ahmed Taialla O, Hussain I, Ganiyu SA, Alhooshani K. Recent developments and current trends on catalytic dry reforming of Methane: Hydrogen Production, thermodynamics analysis, techno feasibility, and machine learning. Energy Conversion and Management 2024;304:118252. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118252.

[2] Linstrom PJ, Mallard WG. The NIST Chemistry WebBook: A Chemical Data Resource on the Internet. J Chem Eng Data 2001;46:1059–63. https://doi.org/10.1021/je000236i.

[3] Thomas C. Allison. NIST-JANAF Thermochemical Tables - SRD 13 2013. https://doi.org/10.18434/T42S31.

[4] Bhattar S, Abedin MdA, Kanitkar S, Spivey JJ. A review on dry reforming of methane over perovskite derived catalysts. Catalysis Today 2021;365:2–23. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.041.

[5] Balzarotti R, Ambrosetti M, Beretta A, Groppi G, Tronconi E. Investigation of packed conductive foams as a novel reactor configuration for methane steam reforming. Chemical Engineering Journal 2020;391:123494. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123494.

[6] Verykios XE. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy 2003.

[7] Moradi GR, Rahmanzadeh M, Sharifnia S. Kinetic investigation of CO2 reforming of CH4 over La–Ni based perovskite. Chemical Engineering Journal 2010;162:787–91. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.006.

[8] Nandini A, Pant KK, Dhingra SC. Kinetic study of the catalytic carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-K/CeO2-Al2O3 catalyst. Applied Catalysis A: General 2006;308:119–27. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.04.014.

[9] Das S, Jangam A, Jayaprakash S, Xi S, Hidajat K, Tomishige K, et al. Role of lattice oxygen in methane activation on Ni-phyllosilicate@Ce1-xZrxO2 core-shell catalyst for methane dry reforming: Zr doping effect, mechanism, and kinetic study. Applied Catalysis B: Environmental 2021;290:119998. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119998.

[10] Richardson JT, Paripatyadar SA. Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium. Applied Catalysis 1990;61:293–309. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82152-1.

[11] Ertl G, Knözinger H, Schüth F, Weitkamp J, editors. Handbook of Heterogeneous Catalysis: Online. 1st ed. Wiley; 2008. https://doi.org/10.1002/9783527610044.

Chapitre 4 : Influence de la méthode de synthèse des pérovskites sur la réaction de reformage à sec du méthane

4.1 Introduction

Ce chapitre explore l'influence des méthodes de synthèses sur les propriétés des pérovskites substituées $SrZr_{1-x}(Ni_{0,8}Fe_{0,2})_xO_3$ et leur efficacité dans la réaction de reformage à sec du méthane.

Dans la partie bibliographique, la discussion sur l'intérêt des pérovskites en catalyse et, plus précisément, en reformage à sec du méthane a démontré le potentiel de ces matériaux. En effet, les pérovskites sont des candidats prometteurs pour la réaction de DRM en raison de leurs caractéristiques physiques et chimiques. Dans ce cadre, le chapitre 3 explore trois méthodes de synthèses citrate, Pechini et auto-combustion. Chaque méthode de synthèse présente des caractéristiques distinctes influençant les propriétés structurales, de réductibilité et de chimie de surface des pérovskites synthétisées.

Ce chapitre vise à éclaircir les effets de ces méthodes de synthèse sur les pérovskites bi-substituées en site B, notamment la substitution partielle du Ni et Fe dans la structure de la pérovskite $SrZrO_3$, et leur intérêt catalytique.

4.2 La méthode Auto-combustion

4.2.1 Introduction

La méthode auto-combustion, connue également sous le nom de méthode glycine-nitrate, est une méthode utilisée pour la synthèse de plusieurs matériaux nanocristallins, notamment les pérovskites [1]. Cette méthode a été introduite par Chick et al. [2] et repose sur une réaction exothermique entre la glycine et des nitrates métalliques. Tout

d'abord, la synthèse consiste à obtenir un précurseur après dissolution des nitrates métalliques correspondant aux cations A et B d'une formulation de pérovskite ABO_3, mélangés à la glycine qui jouera le rôle de combustible. Lorsque le précurseur est chauffé à environ 200 °C, une auto-inflammation a lieu produisant une forte réaction exothermique avec des températures de flamme de 1100 à 1400 °C, ce qui permet la formation rapide de structure cristallines nanométriques. Pour la synthèse de la pérovskite $SrZrO_3$, cette réaction est représentée par l'Eq (4.1) :

$$Sr(NO_3)_2 + Zr(NO_3)_4.5H_2O + C_2H_5NO_2 \xrightarrow{\text{chaleur}} SrZrO_3 + \text{sous} - \text{produits} \qquad (4.1)$$

où les sous-produits sont les gaz libérés lors de la réaction tels que H_2O, CO_2 et NOx.

Cette méthode montre de nombreux avantages, notamment une homogénéité des pérovskites synthétisées, en raison des températures élevées lors de l'auto-combustion, permettant une distribution uniforme des cations métalliques. Les conditions de synthèses sont aussi favorables à la formation de cristallites de faibles tailles en raison de la rapidité de la réaction d'auto-combustion. Yahia et al [3] ont exploré diverses méthodes de synthèse pour la préparation de $LaNiO_3$ par auto-combustion, citrate, co-précipitation et hydrothermale. Ils ont conclu que la pérovskite $LaNiO_3$ préparé via la méthode d'auto-combustion présentait les meilleures performances catalytiques et de résistance au dépôt de coke pour la réaction de DRM. Le schéma illustrant la méthode auto-combustion est présenté dans la **Figure 4.1**.

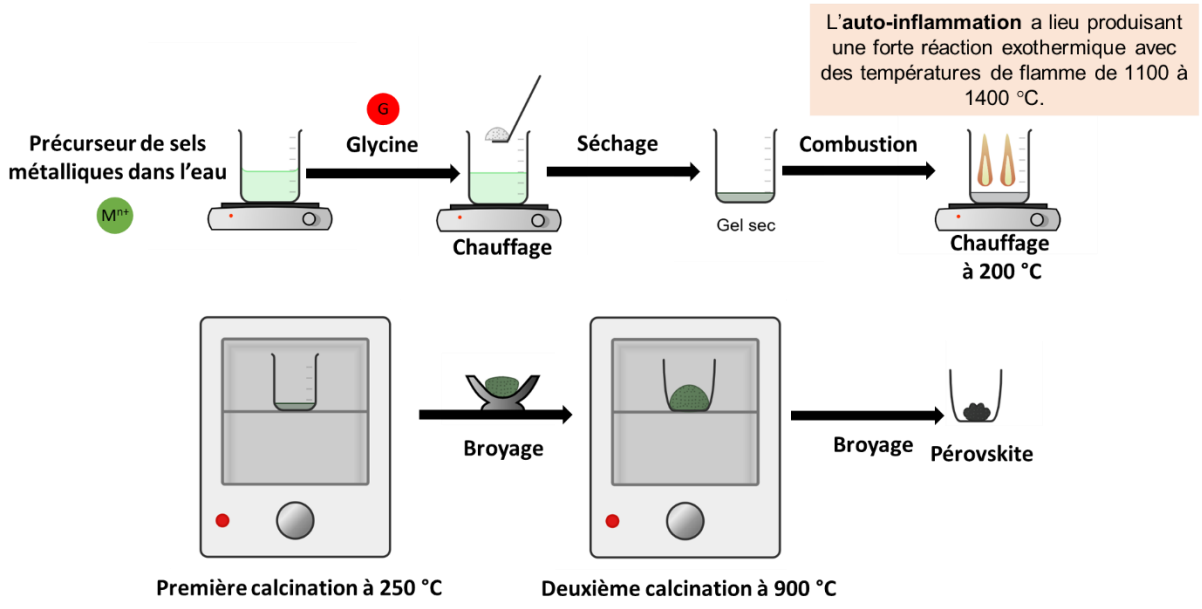


Figure 4.1 Schéma illustrant les différentes étapes de la méthode auto-combustion.

De nombreuses études se sont intéressées aux paramètres de synthèse de la réaction d'auto-combustion, en particulier le rapport glycine/nitrates pour le contrôle de l'exothermicité de la réaction et des propriétés physiques des pérovskites synthétisées. L'étude de Speechia et al. [5] s'est intéressée à différents combustibles comme le β-alanine et le glycérol comme substitut à la glycine. Les auteurs ont montré que la glycine permettait la production de pérovskites avec une activité supérieure et une meilleure résistance au dépôt de coke pour la réaction de combustion du méthane. Komova et al [6] ont exploré différentes méthodes de combustions (traditionnelle, pastille, solution). Les résultats obtenus montrent que la combustion de pastilles du précurseur AB-Gly permet d'obtenir des phases pures de pérovskites, limitant ainsi le risque lié à cette méthode de synthèse à échelle industrielle.

Gallego et al. ont utilisé la méthode auto-combustion pour la synthèses de pérovskites $LaNiO_3$ [7,8], ainsi que pour la substitution en site A de la pérovskite $La_{1-x}A_xNiO_3$ avec A = Pr, Ce pour la réaction de reformage à sec du méthane [9,10]. Dans une autre étude, Valderrama et al. ont synthétisé des pérovskites de type $La_{1-x}Sr_xNiO_3$ et $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ pour la même réaction [11,12]. Ces travaux ont montré une réactivité intéressante, montrant la diversité des formulations synthétisées par cette méthode et leur réactivité pour la réaction de DRM.

4.2.2 Résultats DRX et analyse de la cristallinité de la structure

Afin de s'assurer que les substitutions de Ni et Fe respectent le facteur de tolérance (t) de Goldsmith, les facteurs de tolérance pour les différentes compositions de $SrZr_x(Ni_{0,8}Fe_{0,2})_{1-x}O_3$ ont été déterminés à l'aide de l'Eq (4.2).

$$t = \frac{r_{Sr} + r_O}{(r_B + r_o) * \sqrt{2}} \quad (4.2)$$

Avec :

$r_B = x \times r_{Zr} + (1 - x) \times (0{,}8 \times r_{Ni} + 0{,}2 \times r_{Fe})$ qui correspond à la moyenne pondérée des rayons ioniques de Zr^{4+}, Ni^{3+} et Fe^{3+}, r_{Sr} est le rayon ionique du Sr^{2+} et r_O le rayon ionique de l'oxygène.

Les facteurs de tolérance obtenus varient entre 0,95 et 0,97, ce qui confirme que les substitutions de Ni et Fe sont compatibles avec la structure pérovskite (**Tableau 4.1**). La **Figure 4.2A** montre les diffractogrammes des pérovskites $SrZr_{1-x}(Ni_{0,8}Fe_{0,2})_xO_3$ avec x = 0, 0,25, 0,5 et 0,75 synthétisées par la méthode auto-combustion après calcination. Pour

faciliter la discussion des pérovskites synthétisées par la méthode AC, la notation SZNFx- AC sera adoptée pour le reste de la discussion avec SZ-AC pour $SrZrO_3$, SZNF2.5-AC pour x=0,25, SZNF5-AC pour x=0,5 et SZNF7.5-AC pour x=0,75.

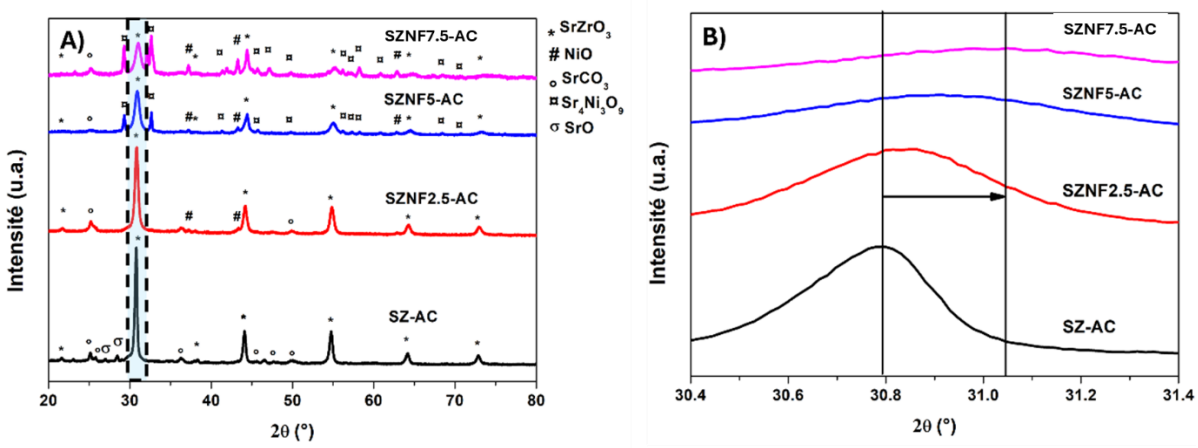


Figure 4.2 Diagrammes des rayons X des pérovskites SZNFx synthétisées par la méthode auto-combustion. (B) Zoom sur 2θ de 30,4° à 31,4°.

Les diffractogrammes montrent que la méthode auto-combustion permet la synthèse de la pérovskite SZ cubique (structure Pnm4, JCPDS N° 00-44-0161) mais la présence de carbonate de strontium $SrCO_3$ a été mise en évidence (JCPDS N° 04-013-9700).

L'analyse DRX met en évidence l'effet de la substitution en Ni et en Fe sur la structure de la pérovskite SZ. A faible taux de substitution pour SZNF2.5-AC, un rayon de diffraction de faible intensité montre la présence d'oxyde de nickel, NiO (JCPDS N° 01-089-7101). Cependant, l'hématite (Fe_2O_3) n'est pas détectable. Ce résultat suggère l'incorporation du Ni et Fe dans la maille cristalline de la pérovskite, avec de faible quantité de NiO en surface.

Cependant, pour la pérovskite SZNF5, la phase cristalline d'oxyde de nickel-strontium de formule $Sr_4Ni_3O_9$ (JCPDS N° 04-011-4561) est observée, avec une augmentation en intensité de NiO. Pour la pérovskite SZNF7.5-AC, les phases $Sr_4Ni_3O_3$ et pérovskite coexistent, comme le montre les clichés de diffraction associés. De nouveaux signaux de diffraction associés à NiO sont aussi observables. Ces résultats suggèrent que Ni n'est que partiellement substitué dans la structure de la pérovskite lors de l'augmentation du degré de substitution.

La **Figure 4.2B**, montre un agrandissement de la zone de 30,4 à 31,4° pour la pérovskite SZ-AC. Cet agrandissement confirme que le signal de diffraction principal

associé aux pérovskite SZNFx, se déplace progressivement vers des angles plus grands avec l'augmentation du degré de substitution. Ce déplacement indique une diminution de la taille du réseau cristallin due à la substitution des cartions Zr(+4) par des cations Ni(+3) et Fe(+3). En effet, Zr(+4) avec une coordination de six à un rayon ionique $r_{Zr} = 0{,}72\ \text{Å}$, alors que Ni(+3) et Fe(+3) avec une coordination de six ont des rayons ioniques respectivement de 0,69 Å et 0,585 Å [13].

Tableau 4.1 Groupe, facteur de tolérance, surface spécifique et taille des cristallites pour les pérovskites SZNFx-AC.

Formule	SZ-AC	SZNF2.5-AC	SZNF5-AC	SZNF7.5-AC
Groupe	Pnm4	Pnm4	Pnm4	Pnm4
Facteur de tolérance	0,95	0,95	0,96	0,96
Taille des cristallites (nm)	26	18	12	31
Surface spécifique ($m^2 g^{-1}$)	8,0	27,1	9,3	10,6

Le **Tableau 4.1** présente également la taille des domaines cristallins calculée avec la formule de Scherrer. Une diminution progressive de la taille est observée de SZ à SZNF5. Cependant, une augmentation de la taille des cristallites est observée pour SZNF7.5, probablement due à la présence d'un mélange de phases SZ et $Sr_4Ni_3O_9$. Cette diminution de la taille des cristallites est cohérente avec la substitution dans les matériaux pérovskites et suggère une incorporation partielle du Ni et Fe dans la structure qui modifie la structure cristalline.

4.2.3 Analyse Raman

Les résultats de la spectroscopie Raman (**Figure 4.3**) ont été utilisés pour examiner la structure des pérovskites SZ-AC (**Figure 4.3A**) et SZNFx-AC (**Figure 4.3B**) synthétisées par la méthode d'auto-combustion. Le spectre Raman de SZ-AC présente 13 modes de vibration, répartis dans une gamme de longueurs d'onde allant de 100 à 900 cm^{-1}, ces modes de vibration correspondant aux différentes liaisons dans la structure cristalline de $SrZrO_3$.

Pour faciliter la lecture du spectre Raman, une division en plusieurs « zone » est représentée dans la **Figure 4.3A** de SZ-AC :

Zone « a » (117, 144 et 168 cm^{-1}) : Ces modes de vibration sont liés aux torsions dans la structure Sr-Zr-O_3. Le pic à 117 cm^{-1} est attribué à une symétrie B2g, et les pics à 144 et 168 cm^{-1} sont respectivement associés aux symétries B2g et Ag, et sont cohérents avec

les modes décrits dans la littérature [14–17], confirmant la formation d'une structure typique de $SrZrO_3$.

Zone « b » (264 cm^{-1} à 444 cm^{-1}) : Cette zone est liée aux vibrations de déformation des octaèdres ZrO_6 et plusieurs signaux sont observés. Le pic à 264 cm^{-1} est présent dans le spectre de SZ-AC, alors qu'il est absent dans certains travaux de la littérature [14–16]. Il pourrait résulter de la convolution des pics voisins ou de la présence de défauts structurels dans les octaèdres ZrO_6, indiquant des distorsions spécifiques liées à la méthode d'auto-combustion. La zone b montre que la structure de l'octaèdre ZrO_6 est bien préservée mais présente des déformations notables.

Zone « c » (551 cm^{-1} et 590 cm^{-1}) : Ces pics sont associés aux vibrations d'étirement de l'oxygène dans les octaèdres ZrO_6. Le pic à 551 cm^{-1} bien documenté dans les études précédentes [16], présente une symétrie B3g ou B1g. Cependant, le pic à 593 cm^{-1}, uniquement observé dans SZ-AC, pourrait indiquer des défauts dans le sous-réseau oxygène.

Zone « d » (640 cm^{-1}) : Ce pic est lié à la présence de carbonate dans la structure. Il est plus intense dans SZ-AC comparé à la littérature, ce qui suggère une concentration plus élevée d'impuretés induites par la méthode d'auto-combustion.

Zone « e » (770 cm^{-1}) : Ce pic attribué à des défauts dans les octaèdres ZrO_6 est également observé dans SZ-AC.

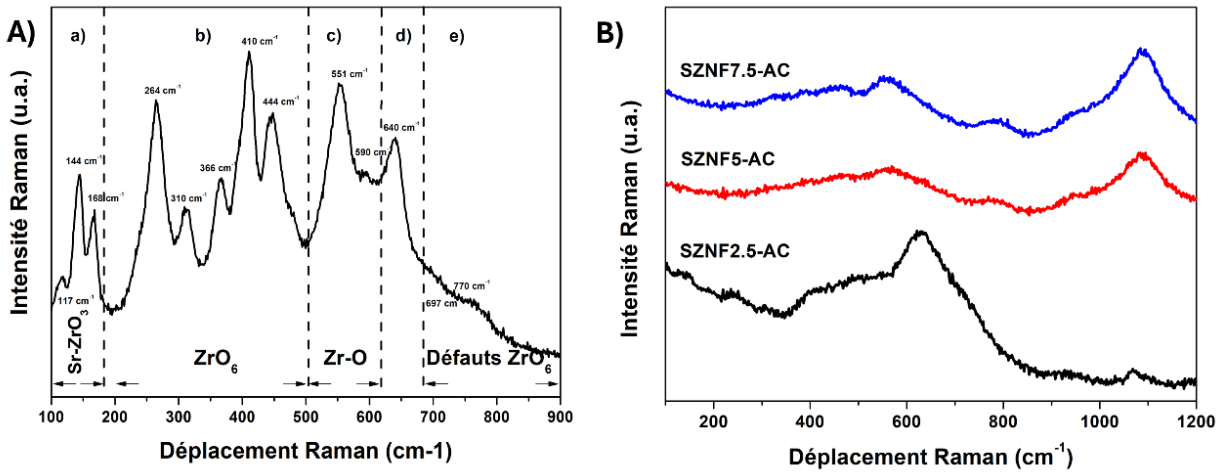


Figure 4.3 Spectres Raman des pérovskites SZ-AC (A) et SZNFx-AC(B) synthétisées par la méthode auto-combustion.

Les résultats de la spectroscopie Raman pour SZ-AC montrent une structure cristalline globalement cohérente avec les résultats de la littérature, avec des différences notables observés à 264 cm^{-1} et 590 cm^{-1} indiquant que cette méthode induit des distorsions dans le réseau oxygène de la pérovskite $SrZrO_3$.

4.2.4 Spectroscopies infrarouge et UV-visible

Les analyses FT-IR des pérovskites SZNFx-AC permettent de suivre l'évolution des vibrations liées aux liaisons métal-oxygène et les changements structuraux associés à la substitution par Ni et Fe (**Figure 4.4**). Pour SZ-AC, les signaux à 701 et 518 cm^{-1} sont associées aux liaisons O-Zr-O et aux vibrations d'étirement des liaisons Zr-O dans les octaèdres de ZrO_6. Le déplacement du pic à 518 cm^{-1} vers 532 cm^{-1} avec l'augmentation de la substitution en Ni et Fe et sa diminution d'intensité pourrait être lié à l'évolution de la structure de la pérovskite et à la solubilité maximale du Ni et du Fe. Un pic de faible intensité à 1447 cm^{-1} est également observé correspondant à $SrCO_3$, ce qui confirme les analyses DRX [18].

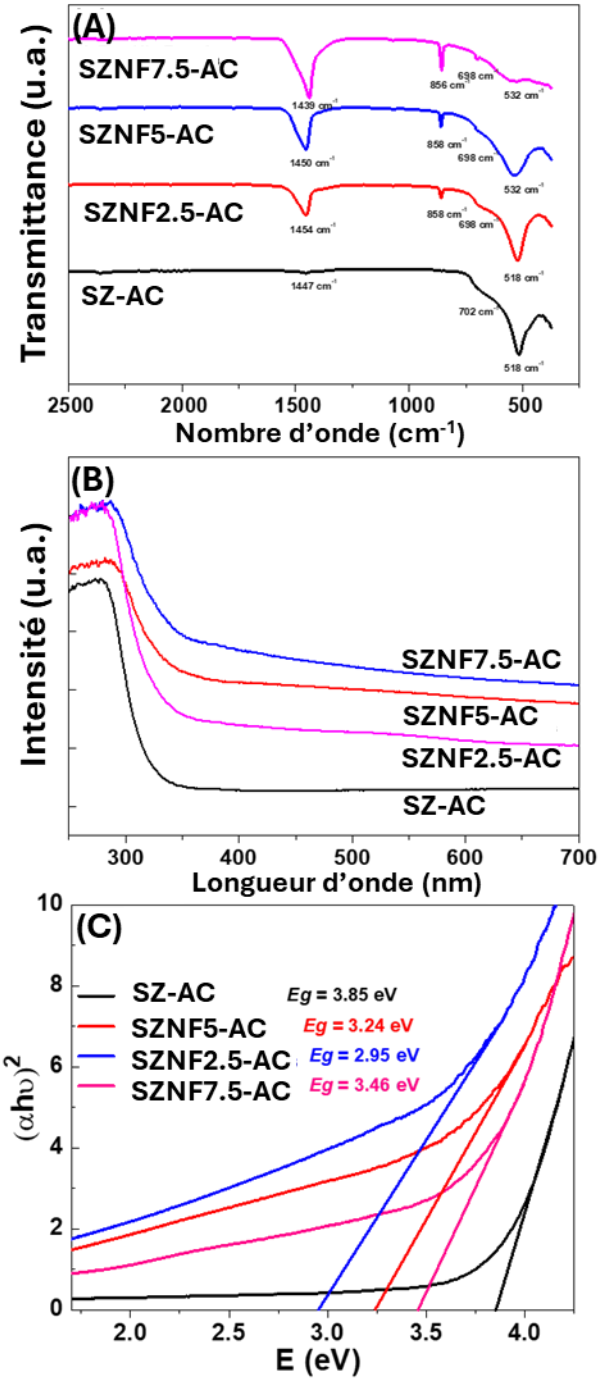


Figure 4.4 (A) Spectres FT-IR et (B) UV-visible des pérovskites SZ-AC et SZNFx-AC.(C) Graphiques de Tauc utilisés pour déterminer les valeurs de la bande interdite Eg de SZ-AC et SZNFx-AC.

Pour les pérovskites substituées, on observe une augmentation de l'intensité des pics liés aux ions nitrate à 1454 cm^{-1} (x = 0,2, y = 0,05) et 1450 cm^{-1} (x = 0,4, y = 0,1). Le pic à

858 cm^{-1} pourrait être attribué à des vibrations de liaisons mixtes Ni-O ou Fe-O, ce qui suggère l'incorporation de Ni et de Fe dans la structure de la pérovskite.

Comme le montre la **Figure 4.4B**, SZ-AC présente une amorce d'absorption optique à environ 350 nm, ce qui correspond bien à la littérature [19]. Avec l'augmentation de la teneur en Ni et Fe dans la pérovskite, l'absorption de la lumière augmente progressivement à la fois dans l'UV et dans le visible, ce qui valide la substitution de Zr par Ni et Fe. Cette augmentation de l'absorption optique peut être liée aux défauts du réseau cristallin $SrZrO_3$ (création de niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite des pérovskites substituées en raison d'un désordre structurel). Les énergies des bandes interdites ont été déterminées à partir des spectres d'absorption UV-visible en utilisant le tracé de Tauc, Eq (4.3) :

$$\alpha h\gamma = A(\alpha h\gamma - Eg)^2 \qquad (4.3)$$

Avec :

Eg : l'énergie de la bande interdite, h : la constante de Planck et α est le coefficient d'absorption. Les valeurs de Eg sont pour SZ-AC (3,85 eV), SZNF5-AC (3,24 eV), SZNF7.5-AC (2,95 eV), et SZNF7.5 (3,46 eV).

4.2.5 Caractérisations par MEB et EDX

Les images MEB présentées sur la **Figure 4.5** montrent la présence de macropores sur les pérovskites SZNFx synthétisées par la méthode auto-combustion. La morphologie est de structure alvéolaire et est caractérisée par un réseau de pores interconnectés. L'apparition de ces macropores est liée à la méthode de synthèse. En effet, la réaction d'auto-combustion génère du CO_2 lors de la décomposition du précurseur de pérovskite SZ-Gly. Ce dégagement gazeux entraine la formation de pores dans le matériau donnant naissance à la structure observée.

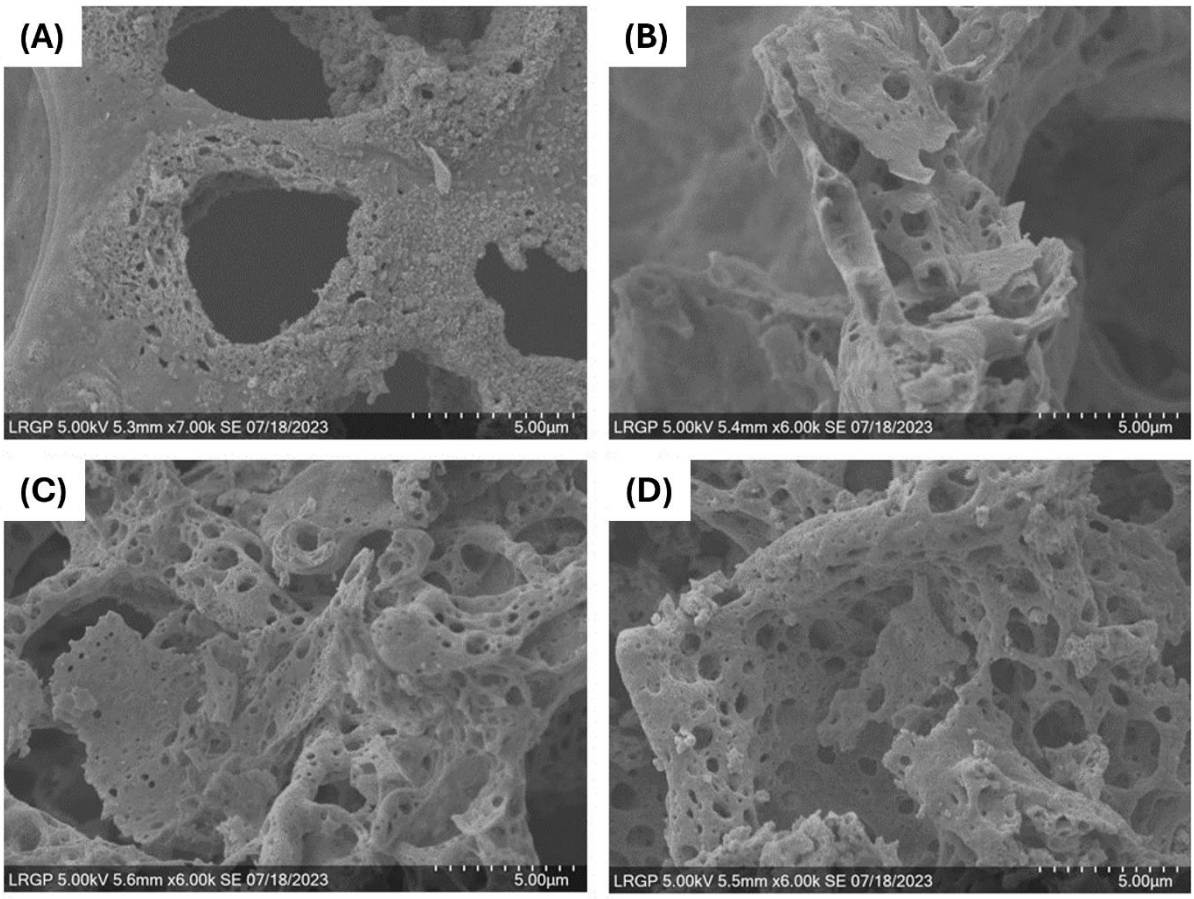


Figure 4.5 Images MEB des pérovskites (A) SZ-AC, (B) SZNF2.5-AC, (C) SZNF5-AC, (D) SZNF7.5-AC.

La **Figure 4.6** présente la cartographie élémentaire des pérovskites synthétisées par la méthode auto-combustion et montre la répartition des éléments Sr, Zr, Ni et Fe. Ces analyses montrent une distribution homogène des éléments à la surface des pérovskites, et cela indépendamment du degré de substitution.

Tableau 4.2 Comparaison des pourcentages atomiques théoriques (T) et expérimentaux (E) des éléments Fe, Ni, Sr et Zr dans différentes compositions de la pérovskite SZNFx-AC.

Formule	$SrZrO_3$		$SrZr_{O.75}Ni_{0.2}Fe_{0.05}O_3$		$SrZr_{O.5}Ni_{0.4}Fe_{0,15}O_3$		$SrZr_{O.25}Ni_{0.6}FeO_3$	
	T	E	T	E	T	E	T	E
%A Fe	~	~	2.5	2	5	4	7.5	7
%A Ni	~	~	10	7	20	14	30	25
%A Sr	50	48	50	47	50	50	50	53
%A Zr	50	53	37.5	44	25	33	12.5	16

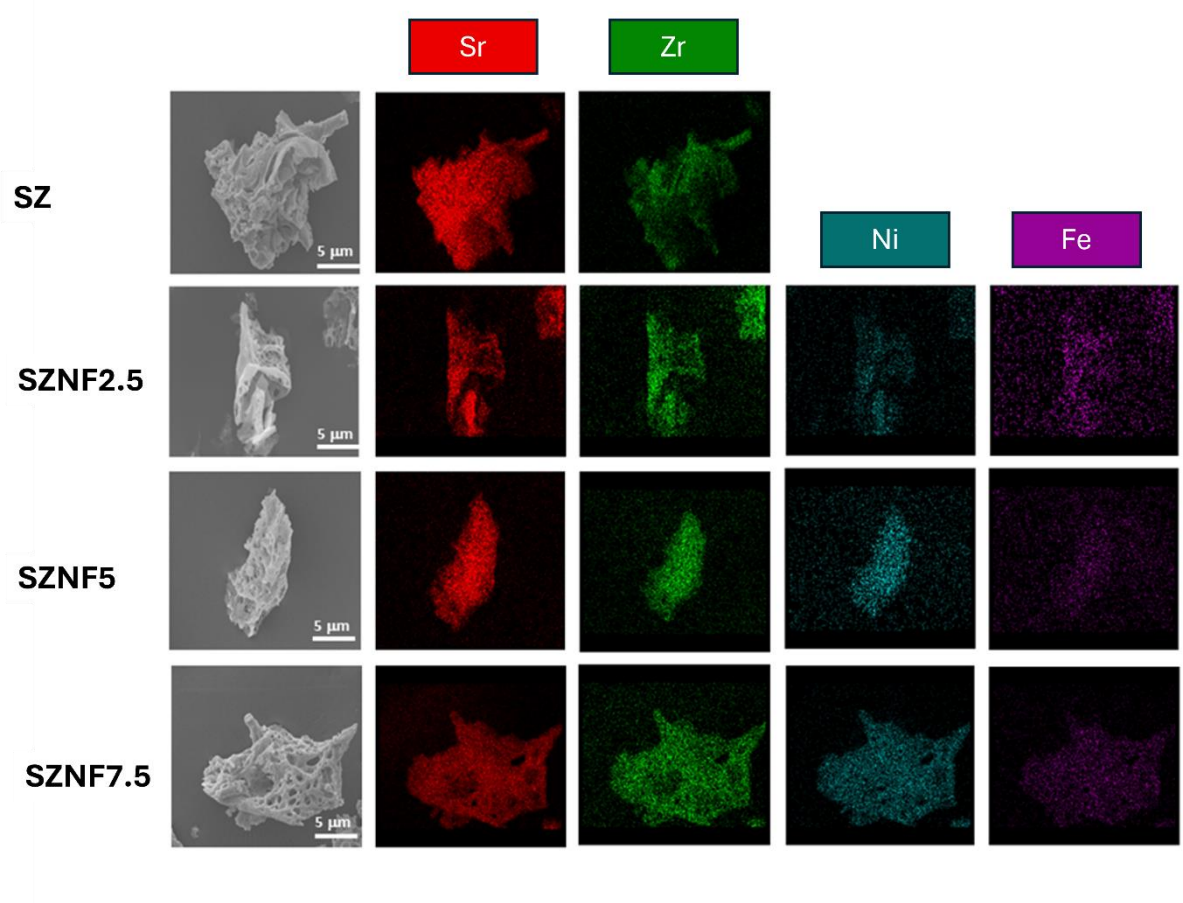


Figure 4.6 Images MEB et images de cartographie élémentaire des rayons X (Mapping) des pérovskites SZ-AC, SZNF2.5-AC, SZNF5-AC, SZNF7.5-AC.

Le **Tableau 4.2** présente les pourcentages atomiques théoriques (T) et les résultats des analyses EDX (E) des éléments Fe, Ni, Sr et Zr dans les pérovskites SZ et SZNFx. Les pourcentages atomiques expérimentaux de Sr et de Zr sont proches des valeurs

théoriques pour toutes les compositions. Cependant, les pourcentages atomiques expérimentaux des éléments Fe et Ni sont généralement inférieurs aux valeurs théoriques, ce qui indique une incorporation partielle de ces éléments dans la structure de la pérovskite. Cela peut être dû à des limitations de la solubilité du Ni et du Fe dans la structure de la pérovskite et à la présence de phases secondaires telles que $Sr_4Ni_3O_9$ ou NiO, comme l'indiquent les analyses DRX.

4.2.6 Analyse XPS de la formulation SZNF5-AC

La **Figure 4.7** illustre les états d'oxydation des éléments à la surface de la formulation SZNF5-AC obtenu par XPS-HR. L'analyse révèle que les éléments Sr, Zr, Ni, Fe et O sont présents dans différents états d'oxydation. Le spectre XPS de Sr 3d (**Figure 4.7**A) montre la présence de Sr $3d_{5/2}$ à 132,7 eV caractéristique de Sr(+2) dans la structure de $SrZrO_3$ [20]. Le pourcentage de phase indique que 40 % de Sr en surface est incorporé dans cette phase. Pour les pics de Sr $3d_{3/2}$ caractéristique de Sr(+2) dans la structure de $SrCO_3$, le pourcentage de phase indique que 60% de Sr est incorporé dans cette phase [19].

Le spectre Zr 3d (**Figure 4.7**B) indique la présence de Zr(+4) dans deux phases correspondant à 63% de Zr $3d_{5/2}$ à 181,0 eV associé à Zr(+4) dans la structure de $SrZrO_3$ et 37,9% de Zr $3d_{5/2}$ à 182,2 eV associé à Zr(+4) incorporé dans la phase ZrO_2 [21].

Le spectre O 1s (**Figure 4.7**C) présente deux pics significatifs. Le premier à 529,24 eV à hauteur de 37% est attribué aux atomes d'oxygène O(-2) dans la maille de $SrZrO_3$ [22]. Le deuxième à 531,34 eV à hauteur de 69% est associé aux espèces carbonates présentes en surface.

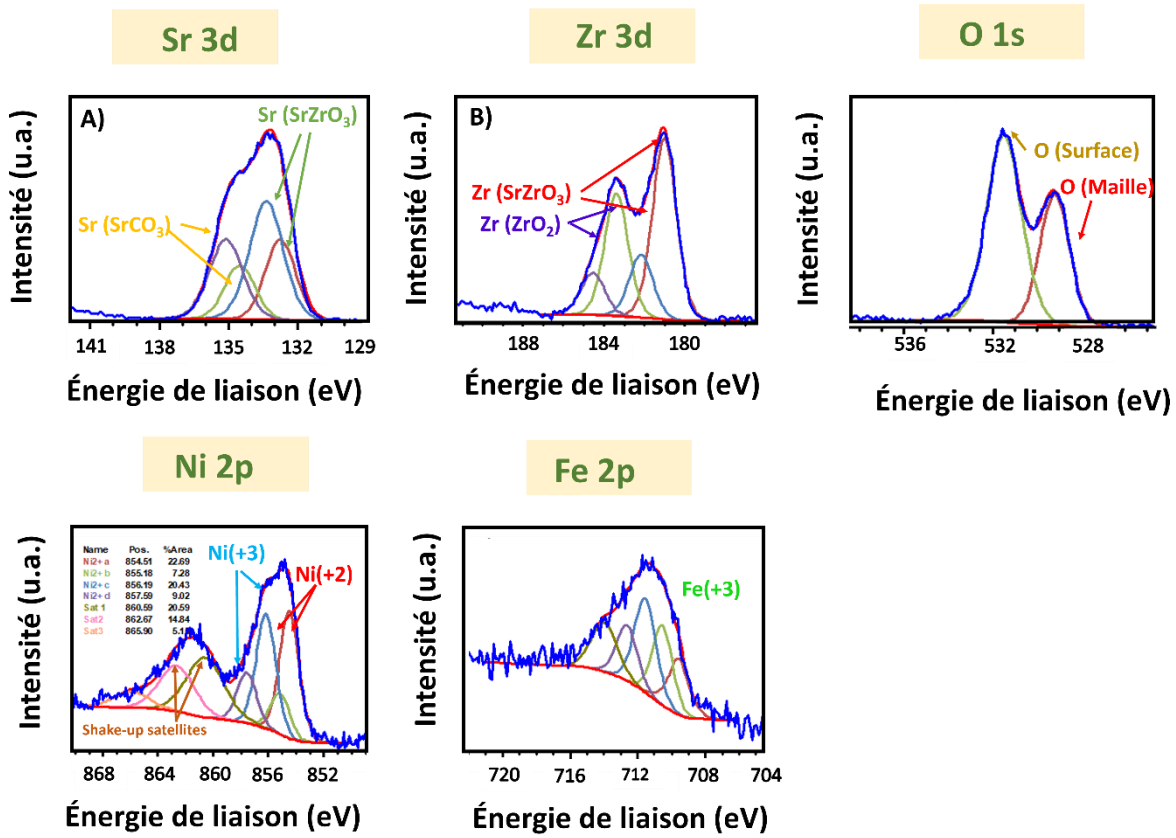


Figure 4.7 Spectres HR-XPS SZNF5-AC des éléments (A) Sr 3d, (B) Zr 3d, (C) O 1s, (D) Ni 2p et (E) Fe 2p.

Le spectre Ni 2p (**Figure 4.7**D) met en évidence la présence de Ni $2p_{3/2}$ en surface du matériau. Pour rappel, l'analyse DRX montre la présence de plusieurs phases secondaires d'oxydes de nickel (NiO, $Sr_4Ni_3O_9$) ainsi que l'incorporation partielle du Ni dans la structure de la pérovskite. Les résultats XPS montrent la présence de plusieurs états d'oxydation Ni(+2) à 854,62 et 855,20 eV ainsi que Ni(+3) à 856,18 et 857,58 eV. Les pourcentages révèlent que 40% du Ni en surface est présent sous forme Ni(+2), tandis que 60% est à l'état d'oxydation Ni(+3) (**Tableau 4.3**) [23].

Enfin, le spectre Fe 2p (**Figure 4.7**E) présente 5 pics distincts (**Tableau 4.3**), qui sont associés à un état d'oxydation Fe(+3). Ces résultats confirment la présence du Fe en surface du matériau SZNF5-AC dans différents environnements [24].

Tableau 4.3 Analyse XPS des éléments et phases de la pérovskite SZNF5-AC.

Elément	Nom	Position (eV)	% At Conc	% Phase
Sr3d	Sr $3d_{5/2}$ ($SrZrO_3$)	132,76	6,00	40
	Sr $3d_{5/2}$ ($SrCO_3$)	133,45	8,86	60
O1s	O(2-) (maille)	529,24	18,00	37
	O(2-) (CO_3)	531,54	30,46	63
Zr3d	Zr $3d_{5/2}$ ($SrZrO_3$)	181,07	6,00	62
	Zr $3d_{5/2}$ Zr(4+)	182,22	3,66	38
Ni2p3/2	Ni(2+) a	854,62	0,19	20
	Ni(2+) b	855,29	0,20	21
	Ni(3+) a	856,18	0,37	39
	Ni(3+) b	857,58	0,16	17
Fe2p3/2	Fe(3+) a	709,56	0,16	17
	Fe(3+) b	710,66	0,26	28
	Fe(3+) c	711,59	0,18	20
	Fe(3+) d	712,5	0,14	16
	Fe(3+) e	713,77	0,13	15

Les résultats XPS pour la formulation SZNF5-AC montrent la présence des phases secondaires NiO, ZrO_2 (non observée en DRX) et $SrCO_3$, ainsi que la détermination des états d'oxydation du Ni et Fe dans cette formulation. Les résultats montrent la présence majoritaire de Ni(+3) et la coexistence de Ni(+2) et Ni(+3) en surface, tandis que le Fe est entièrement présent à l'état d'oxydation Fe(+3). Cependant, la présence de $SrCO_3$ et ZrO_2 indique qu'une partie de ces éléments n'est pas intégrée dans la structure pérovskite.

4.2.7 Réduction en température programmée (TPR-H2) et chimisorption d'hydrogène (Pulses-H2)

La **Figure 4.8**A présente le profil de réduction obtenu par TPR-H_2 de la pérovskite SZNF5-AC, ainsi que les profils de déconvolution des différentes zones de consommation d'hydrogène déterminées à l'aide de fonctions gaussiennes appliquées au profil TPR-H2. L'intégration de l'aire sous la courbe permet de calculer la consommation d'H_2, ce qui est un indicateur de la réductibilité du catalyseur. La consommation mesurée est de 3,46 mmol.g^{-1}. Le calcul de réductibilité repose sur l'hypothèse que Ni et Fe sont initialement présents aux états d'oxydation Ni(+3) et Fe(+3), ce qui donne une réductibilité de $f = 93\,\%$. Ce résultat indique une réductibilité incomplète des sites de Ni et Fe en prenant en compte un état d'oxydation fixe. Cependant, il est important de noter que Ni et Fe peuvent adopter différents états d'oxydation en fonction des oxydes formés. La co-existence de Ni(+2)/Ni(+3) et Fe(+3)/Fe(+4) pourrait donc influencer les résultats de réductibilité calculés.

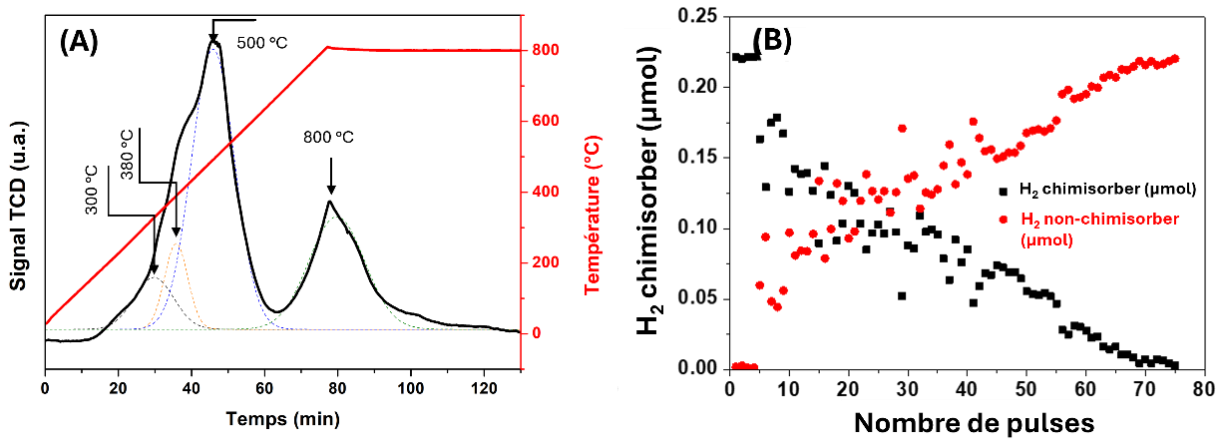


Figure 4.8 (A) Profils de réduction en température programmée (TPR-H_2) de la pérovskite SZNF5-AC et déconvolution des zones de consommation d'hydrogène. (B) Quantité d'hydrogène chimisorbé et non chimisorbé pendant les pulses d'H_2 pour la pérovskite SZNF5-AC.

La déconvolution des profils révèle quatre régions de consommation de H_2, ce qui indique la présence de plusieurs espèces réductibles à différentes températures. L'analyse DRX (**Figure 4.2**A) de SZNF5-AC a montré plusieurs oxydes de nickel réductibles, NiO, $Sr_3Ni_9O_3$ ainsi que la phase pérovskites substituée par Ni et Fe.

La première zone de consommation située entre 200 et 350 °C peut être attribuée à la réduction de NiO, comme observé dans les études relatives aux pérovskites substituées par Ni [25,26]. La deuxième zone de consommation d'hydrogène correspond à la réduction d'espèces de NiOx en surface de la pérovskite comme suggéré par Dama et al. [25] ou dans l'oxyde de strontium et de nickel ($Sr_3Ni_4O_9$). La troisième zone de consommation est attribuée à la réduction d'espèces intégrées dans la structure de la pérovskite, plus difficile à réduire, qui représente la zone de consommation d'hydrogène la plus importante. Enfin, la dernière zone à 800 °C, correspond à la réduction du Fe substitué dans la pérovskite. Ces résultats mettent en lumière la différence de réductibilité des oxydes de nickel en surface et dans la structure de la pérovskite lors de l'application de la méthode d'auto-combustion pour la synthèse de pérovskites.

La **Figure 4.8**B représente la quantité de H_2 chimisorbée et non chimisorbée lors des injections pulsées de H_2 pour la pérovskite SZNF5-AC et permet de déterminer la surface des particules accessibles à la surface du catalyseur. La consommation des impulsions H_2 est complète, puis diminue jusqu'à atteindre un maximum. Pour une masse de 0,25 g de catalyseur, l'adsorption totale d'hydrogène est de 11 µmol H_2 g_{cat}^{-1}. La surface métallique Ni-Fe (S_{Ni}^{0}) a été évaluée à 0,86 m^2/g, indiquant la présence de sites actifs pour l'adsorption de H_2 à la surface de la pérovskite.

4.2.8 Résultats DRX et analyse de la cristallinité de la structure après réduction

L'analyse DRX de la pérovskite SZNF5-AC après réduction à 800 °C pendant 1 h, notée SZNF5-AC-R, est présentée sur la **Figure 4.9**A. Elle révèle l'effet de la réduction sur les changements structurels et la stabilité de la structure pérovskite dans les conditions catalytiques.

Après réduction, les phases secondaires NiO et $Sr_4Ni_3O_9$ ne sont plus détectables par DRX. Ces phases sont réduites en Ni(0), comme observé sur la **Figure 4.9**A. Il faut également noter la conservation de la structure $SrZrO_3$ après réduction. La taille des cristallites de $SrZrO_3$ est calculée à 12 nm (valeur identique à celle avant réduction), indiquant que la réduction n'a pas induit de changement structurel sur la phase $SrZrO_3$. La taille des particules de Ni(0) formées après réduction est calculée à 9 nm.

La **Figure 4.9**B présente un zoom sur la plage de diffraction entre 30,4 et 31,6° pour les pérovskites SZ-P, SZNF5-P et SZNF5-P-R. Cette comparaison permet d'analyser les éventuels changements de la maille cristalline de la pérovskite SZNF5-AC après réduction. Dans la formulation SZNF5-AC, un déplacement vers la droite du rayon de diffraction principal indique une réduction de la taille de la maille cristalline, attribuée à l'incorporation partielle de Ni et Fe dans la structure de la pérovskite, par substitution partielle les cations Zr.

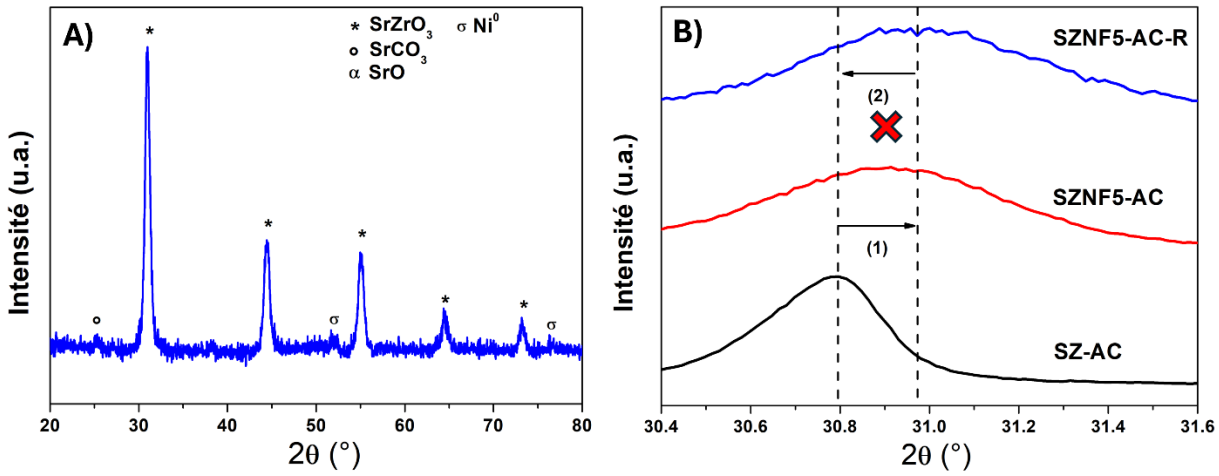


Figure 4.9 Diffractogramme des rayons X de la pérovskite SZNF5-AC après réduction (SZNF5-AC-R). (B) Zoom sur 2θ de 30,4° à 31,6°.

Lors de la réduction, le phénomène d'exolution, qui correspondant à une migration des cations réductibles vers la surface de la pérovskite, entraine des changements dans les paramètres de maille. Dans le cas de SZNF5-AC-R, aucun signal n'est observé, ce qui indique que les cations Ni(+3) et Fe(+3) ne migrent pas hors de la structure de la pérovskite pour former des sites métalliques en surface. En d'autres termes, l'exsolution n'est pas visible pour cette formulation et dans les conditions de réduction appliquées. La phase Ni(0) détectée après réduction provient vraisemblablement de la réduction des phases secondaires NiO et $Sr_4Ni_3O_9$.

4.2.9 Désorption en température programmée de CO_2 (TPD-CO2)

La **Figure 4.10** présente le profil de désorption obtenu par TPD-CO_2 pour la pérovskite SZNF5-AC. Comme mentionné dans le chapitre précédent, cette analyse est effectuée

sur un échantillon réduit à 800 °C pendant 1 h pour simuler des conditions d'utilisation dans la réaction de reformage à sec du méthane (DRM).

Le profil de désorption permet d'identifier les différents sites basiques présents à la surface du catalyseur. Trois zones de désorption à différentes températures sont identifiées, correspondantes à différents types de sites basiques.

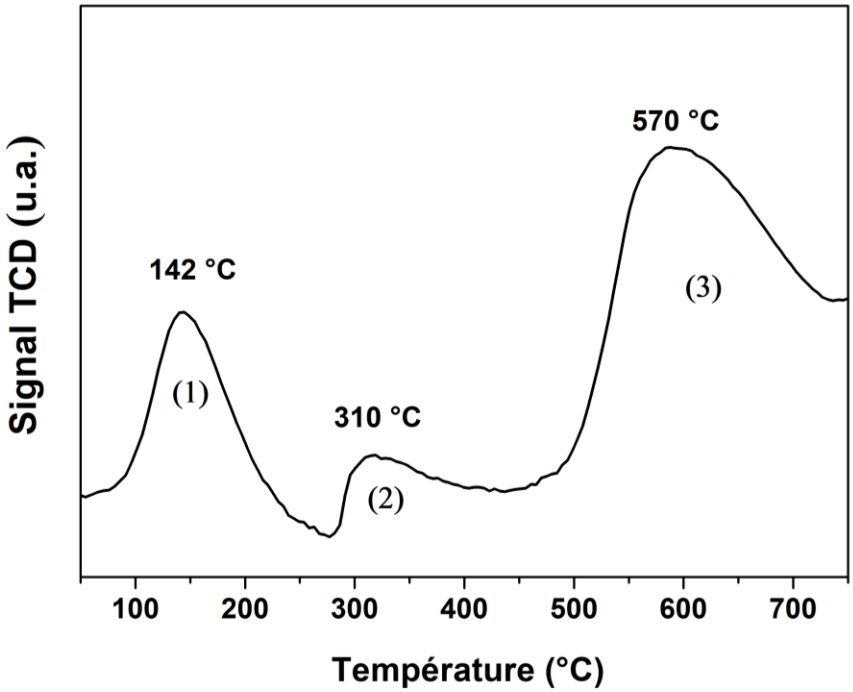


Figure 4.10 Désorption en température programmée de CO_2 (TPD-CO_2) pour la pérovskite SZNF5-AC.

Les sites basiques faibles correspondent aux désorptions à basse température (100 à 250 °C). Dans le profil TPD-CO_2 de SZNF5-AC, le premier pic de désorption est observé à 142 °C, la quantité de CO_2 adsorbé correspond à 31 µmol g_{cat}^{-1} soit 32 % de la basicité totale du catalyseur. La nature de ces sites est associée à la formation de carbonate monodentate **Eq (4.4)**, résultant de l'interaction de CO_2 avec un oxygène basique (O^{2-}) à la surface de la pérovskite.

$$O^{2-} + CO_2 \leftrightarrow CO_3^{2-} \qquad (4.4)$$

Les carbonates monodentates sont faiblement liés et se désorbent à basse température.

La seconde zone de désorption est attribuée aux « sites basiques moyens » entre 250 et 400 °C avec un pic de désorption à 310 °C. La quantité de CO_2 désorbé sur ces sites est de 8 µmol CO_2 g_{cat}^{-1} correspondant à 9% de la basicité totale. L'origine de ces sites est

attribuée à la formation de carbonates polydentates faiblement liés à la surface de la pérovskite.

La dernière zone de désorption correspond aux sites basiques forts entre 450 et 750 °C avec un pic de désorption à 570 °C. Cette zone correspond à la désorption de 56 µmol CO_2 g_{cat}^{-1} . Cette zone est associée à la formation de carbonates bidentates **Eq (4.5)** plus stables et impliquant deux oxygènes basiques adjacents à la surface de la pérovskite.

$$2O^{2-} + CO_2 \leftrightarrow O_2C(O)O^{2-} \quad (4.5)$$

Ces sites sont plus difficiles à désorber et restent stables à des températures élevées facilitant l'adsorption du CO_2 à la surface de la pérovskite. Les sites basiques forts jouent également un rôle important pour faciliter la gazéification du carbone (réaction de Boudouard) déposé sur la surface de la pérovskite (**Eq (4.6))** lors de la réaction de reformage à sec du méthane.

$$CO_2 + C \leftrightarrow 2CO \quad (4.6)$$

4.2.10 Conclusion sur la méthode Auto-combustion

Dans cette partie, l'étude des pérovskites $SrZrO_3$ substitués par Ni et Fe et synthétisées par la méthode auto-combustion a permis de caractériser l'impact des substitutions sur leurs propriétés physiques et structurales. Les analyses DRX ont montré que la structure pérovskite est maintenue après substitution, avec une contraction progressive du réseau cristallin, confirmant qu'une partie du Ni et Fe est intégrée dans la structure. Cependant, pour des substitutions élevées x ≥ 0,5 (SZNF5), des phases secondaires telles que $Sr_3Ni_4O_9$ et NiO apparaissent, montrant une limite dans la capacité d'intégration des cations dans la structure.

L'évaluation de la réductibilité (TPR) pour la formulation SZNF5 a confirmé une réductibilité élevée ($f = 106\%$ à 800 °C). Les tests de chimisorption par pulses-H_2 ont permis d'estimer la surface métallique exposée de Ni-Fe (S_{Ni}^0) à 1,42 m^2 g^{-1}, pour une surface spécifique de pérovskite faible ($\approx 10\ m^2.g^{-1}$).

L'étude des propriétés basiques (TPD-CO_2) a révélé la présence de site basiques faibles, moyens et forts avec une proportion élevée de sites basiques fort favorisant

l'adsorption du CO_2 par formation de carbonates bidentates et contribuant à la stabilité au détriment de la formation de coke.

Cependant, les résultats DRX après réduction ont mis en évidence l'absence d'exsolution des cations Ni et Fe de la structure pérovskite vers la surface. L'absence d'exsolution pourrait restreindre l'efficacité catalytique du matériau, ainsi qu'une faible résistance au dépôt de coke lié à la faible interaction des cations réduits à partir des phases secondaires (NiO, $Sr_4Ni_3O_9$).

4.3 La méthode Pechini

4.3.1 Introduction

La méthode Pechini est une méthode prometteuse pour la synthèse de matériaux nanostructurés, notamment les pérovskites. Cette méthode, aussi connue sous le nom de méthode sol-gel modifiée, a été introduite en 1967 par Pechini et al. [27]. et comprend trois étapes [28]:

1- La synthèse débute par la dissolution des nitrates métalliques (correspondant aux cations Sr et Zr d'une formulation pérovskite $SrZrO_3$) suivie de l'ajout d'acide citrique en excès comme agent complexant **Eq (4.7)**.

$$\mathrm{Sr(NO_3)_2 + Zr(NO_3)_4.5H_2O + C_6H_8O_7 \xrightarrow{Chaleur} SrZr(C_6H_4O_7)(NO_3)_6 + 5H_2O + 2\,H_2} \quad (4.7)$$

2- Par la suite, l'ajout d'éthylène glycol et l'augmentation de la température induisent une polymérisation via une réaction d'estérification **Eq (4.8)**, conduisant à la formation d'un gel visqueux.

$$\mathrm{SrZr(C_6H_5O_7)(NO_3)_6 + C_2H_6O_2 \xrightarrow{Chaleur} [-OC-(C_6H_4)-COO-CH_2CH_2O-]_2 - Sr - Zr + sous-produit} \quad (4.8)$$

Les sous-produits sont des gaz tels que H_2O, CO_2 et NO_x générés par la décomposition des résidus organiques lors de la calcination.

3- Le gel est ensuite séché puis calciné à haute température pour éliminer les phases organiques et volatiles, permettant la formation du matériau cristallin.

Le schéma résumant les étapes de la méthode Pechini est présenté dans la **Figure 4.11**.

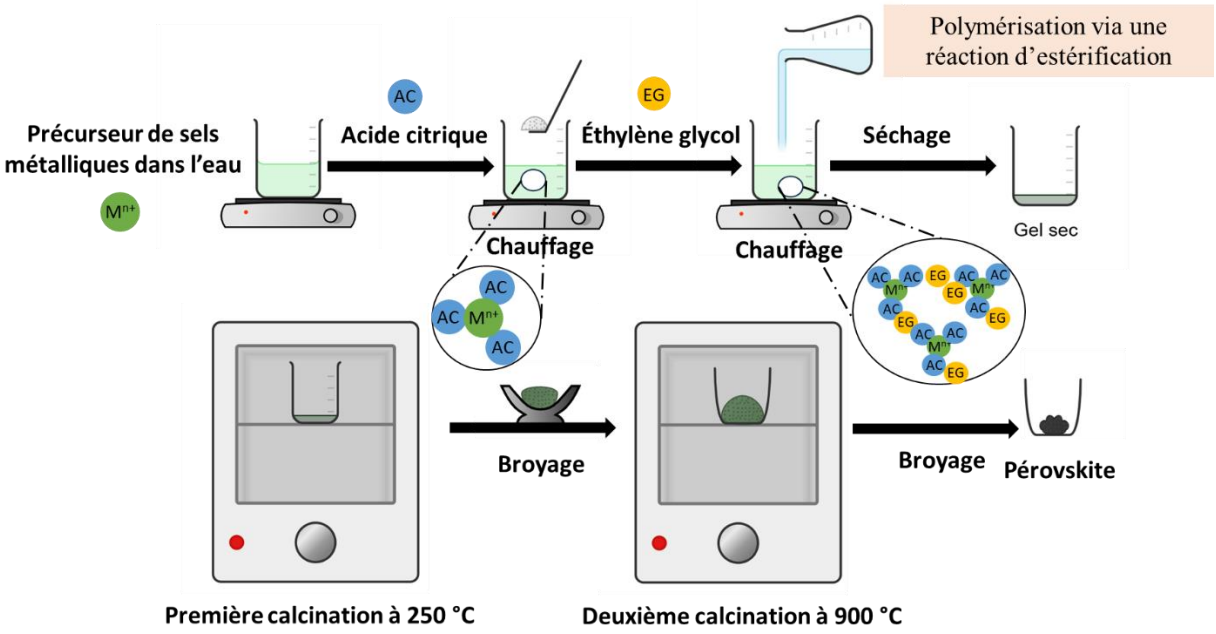


Figure 4.11 Schéma illustrant les différentes étapes de la méthode Pechini [29]

De nombreuses études décrivent l'utilisation de cette méthode pour la synthèse de pérovskites avec application catalytiques. Bai et al. [30] ont synthétisé la pérovskite $LaAlO_3$ substituée en site A par Mg. Les résultats obtenus montrent une incorporation homogène des cations dans la structure cristalline et une faible présence de phases secondaires. Par la suite, les auteurs ont déposé du nickel en surface de la pérovskite. Leurs travaux ont montré que les pérovskites substituées en site A présentaient une activité ainsi qu'une stabilité élevée pour la réaction de DRM.

La méthode Pechini offre une flexibilité dans l'ajustement des paramètres de synthèse, notamment le ratio molaire entre l'acide citrique et les cations métalliques, l'utilisation de différents agents complexant ou de polymérisation. Un excès d'acide citrique est généralement utilisé [27,28,31] avec un ratio de 3 :1, permettant une chélation complète des cations assurant leur distribution homogène [32]. D'autres agents complexant tels que l'acide tartrique [33], le glucose [32] ou l'acide oxalique [34,35] peuvent être utilisés comme alternative.

L'éthylène glycol est l'agent de polymérisation le plus couramment utilisé pour la méthode Pechini. D'autres agents de polymérisation comme le D-sorbitol [36], le

polyéthylène glycol [37] ou l'urée [38], permettent d'influencer la distribution des cations métalliques et donc les propriétés physiques et chimiques des matériaux synthétisés.

4.3.2 Résultats DRX et analyse de la cristallinité de la structure

Comme pour la méthode auto-combustion, la dénomination suivante est utilisée pour la formulation de pérovskites synthétisées par la méthode Pechini. La notation SZNFx-P sera adoptée avec SZ-P pour $SrZrO_3$, SZNF2.5-P pour x=0,25, SZNF5-P pour x=0,5 et SZNF7.5-P pour x=0,75. En raison des formulation semblables à celles des pérovskites préparées par auto-combusion, le facteur de tolérance reste identique (**Tableau 4.3**).

Les diagrammes de diffraction des rayon X des pérovskites SZNFx synthétisées par la méthode Pechini sont présentées sur **Figure 4.12A**. Les diffractogrammes confirment la synthèse de la pérovskite SZ-P avec une structure cubique Pnm4, avec des traces de phase $SrCO_3$. L'analyse DRX montre la présence de phases secondaires pour les pérovskites substituées par Ni et Fe. A faible taux de substitution, SZNF2.5-P montre des traces de NiO ainsi que la formation de la phase pérovskite. La formulation SZNF5-P montre la présence d'une faible quantité de la phase $Sr_4Ni_3O_9$ ainsi qu'une augmentation de l'intensité du diffractogramme de NiO. A mesure que la substitution augmente, une coexistence entre la phase pérovskite SZNF57.5 et la phase $Sr_4Ni_3O_9$ est observée ainsi qu'une intensification des pics associés à NiO.

La **Figure 4.12B** présente un agrandissement de la plage 2θ de 30,4° à 31,6°, montrant un déplacement progressif du signal caractéristique de la pérovskite SZ vers des angles plus élevés avec l'augmentation du degré de substitution. Ce déplacement indique une diminution de la taille de la maille cristalline et témoigne de la substitution des cations Zr(+4) par Ni(2+) et Fe(+3).

Le **Tableau 4.3** décrit la taille des cristallites et la surface spécifique des différentes composition SZNFx. Les résultats montrent une diminution de la taille des cristallites avec l'évolution du degré de substitution, passant de 41 nm pour SZ-P à 11 nm pour SZNF7.5. Cette diminution progressive de la taille des cristallites en fonction de la substitution est cohérente avec la substitution dans les matériaux pérovskites et suggère une incorporation partielle du Ni et Fe dans la structure.

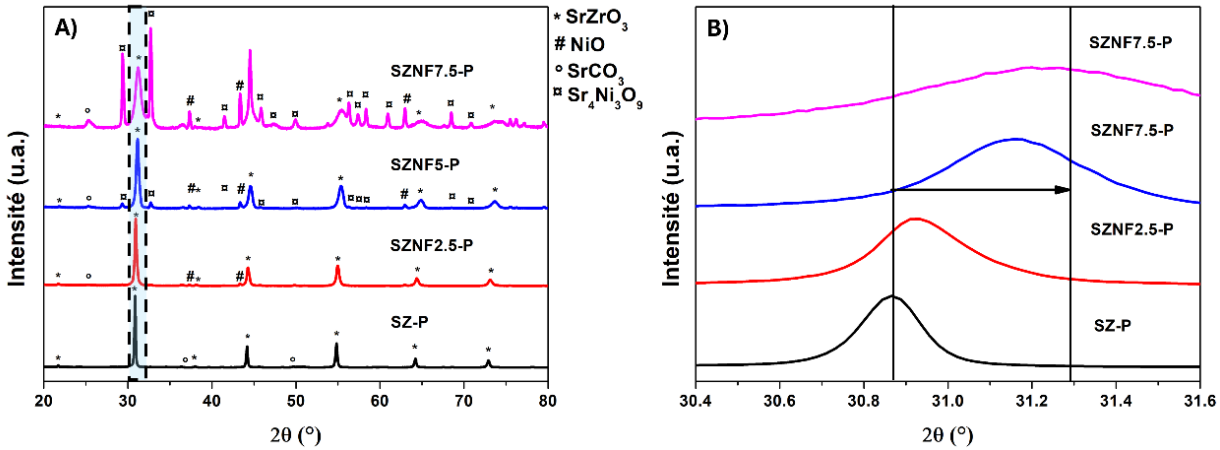


Figure 4.12 Diagrammes des rayons X des pérovskites SZNFx synthétisées par la méthode Pechini. (B) Zoom sur 2θ de 30,4° à 31,6°.

La **Figure 4.12B** présente un agrandissement de la zone de diffraction 2θ de 30,4 à 31,6°. Cette plage correspond au signal de diffraction le plus intense de la pérovskite $SrZrO_3$ et montre un déplacement du rayon de diffraction vers des angles plus élevés avec l'augmentation du taux de substitution P. Ce déplacement est indicatif de la diminution de la maille cristalline des matériaux. En effet, comme décrit précédemment, une substitution des cations Zr(+4) (rayon ionique $r_{Zr(+4)} = 0{,}72$ Å) par Ni(+2) ($r_{Ni(+2)} = 0{,}69$ Å) et Fe(+3) ($r_{Fe(+3)} = 0{,}585$ Å) plus petits induit une contraction de la maille cristalline des matériaux. Les surfaces spécifiques des échantillons SZNFx (**Tableau 4.4**), indiquent une augmentation de la surface spécifique après substitution partielle par Ni et Fe. Cette augmentation pourrait être attribuée à la présence de phases secondaires.

Tableau 4.4 Groupe, facteurs de tolérance, surfaces spécifiques et tailles des cristallites pour les pérovskites SZNFx-P.

Formule	**SZ-P**	**SZNF2.5-P**	**SZNF5-P**	**SZNF7.5-P**
Groupe	Pnm4	Pnm4	Pnm4	Pnm4
Facteur de tolérance	0,95	0,95	0,96	0,96
Taille des cristallites (nm)	41	33	21	11

Surface spécifique ($m^2\ g^{-1}$)	9.8	9.9	15.1	14.1

4.3.3 Analyse Raman

La **Figure 4.13** présente les résultats de l'analyse Raman de la pérovskite SZ-P. Le spectre Raman montre plusieurs modes de vibration de 100 à 900 cm^{-1}, correspondant aux différentes liaisons de la structure cristalline de SZ-P.

La zone « a » (117, 144 et 166 cm^{-1}) est associée aux torsions dans la structure $SrZrO_3$. Les modes de torsion sont observés à 117 cm^{-1} (B2g), 144 cm^{-1} (B2g) et 166 cm^{-1} (Ag). Ces vibrations sont conformes à ceux décrits dans la littérature [14–16].

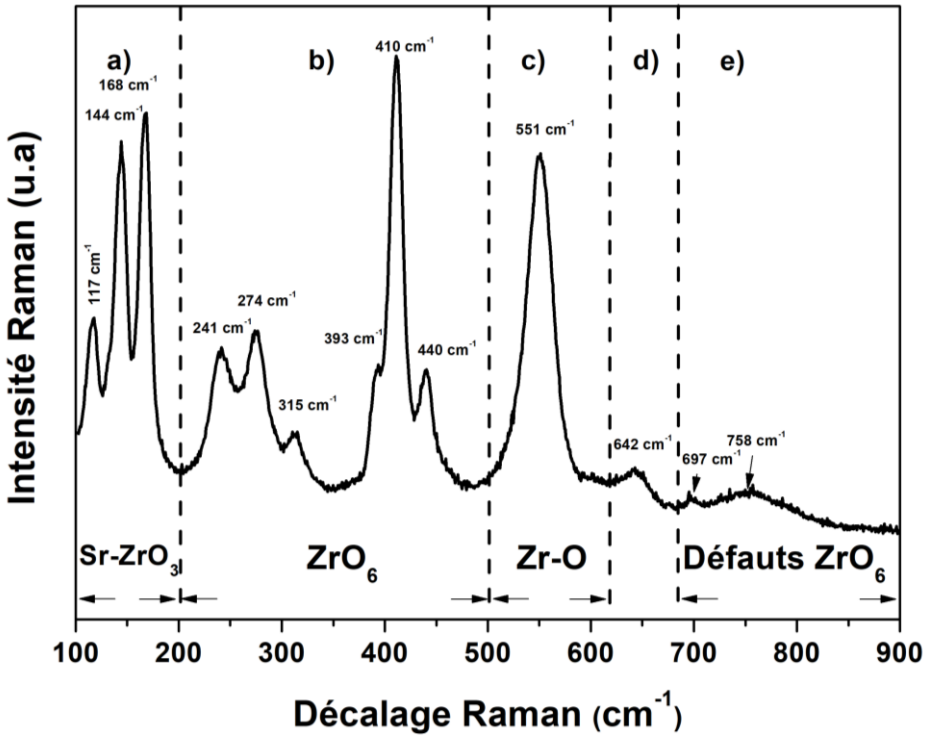


Figure 4.13 Spectre Raman de la pérovskite SZ-P.

La zone « b » (241 à 440 cm^{-1}) est liée aux vibrations de déformation de l'octaèdre ZrO_6. Les pics observés à 239 cm^{-1} (Ag), 277 cm^{-1} (Ag), 315 cm^{-1} (B3g/B1g), 393 cm^{-1} (B1g) et 440 cm^{-1} (B2g) sont conformes à la littérature pour la pérovskite $SrZrO_3$ synthétisée par la voie solide [14–16]. La présence de tous les modes de vibration montre que la structure octaédrique ZrO_6 est préservée dans SZ-P.

L**a zone « c », le pic à 551 cm^{-1}** correspond à l'étirement de la liaison Zr-O. La zone « d » avec le pic à 640 cm^{-1} indique la présence de carbonate. Enfin, le signal à 758 cm^{-1} montre

la présence de zones de distorsion des octaèdres ZrO_6, indiquant des défauts locaux dans la structure [15].

4.3.4 Spectroscopie infrarouge

Les analyses FT-IR des pérovskites SZNFx-P présentées sur la **Figure 4.14** permettent de suivre l'influence des substitutions partielle en Ni et en Fe sur les vibrations liées aux liaisons métal-oxygène. Pour la pérovskite SZ-P, les bandes à 702 cm^{-1} et 511 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux liaisons O-Zr-O et aux liaisons Zr-O dans les octaèdres ZrO_6. Ces bandes caractéristiques de $SrZrO_3$ confirment la formation de la pérovskite.

L'augmentation du degré de substitution induit un déplacement des bandes d'étirement Zr-O, avec un déplacement du pic de 511 cm^{-1} pour SZ-P à 528 cm^{-1} pour SZNF5-P et SZNF7.5-P. Ce déplacement est indicatif d'une modification de la structure cristalline, liée à l'incorporation du Ni et du Fe dans la matrice de la pérovskite. Une diminution d'intensité des signaux localisés vers 700 cm^{-1} avec l'augmentation de la substitution est également observée.

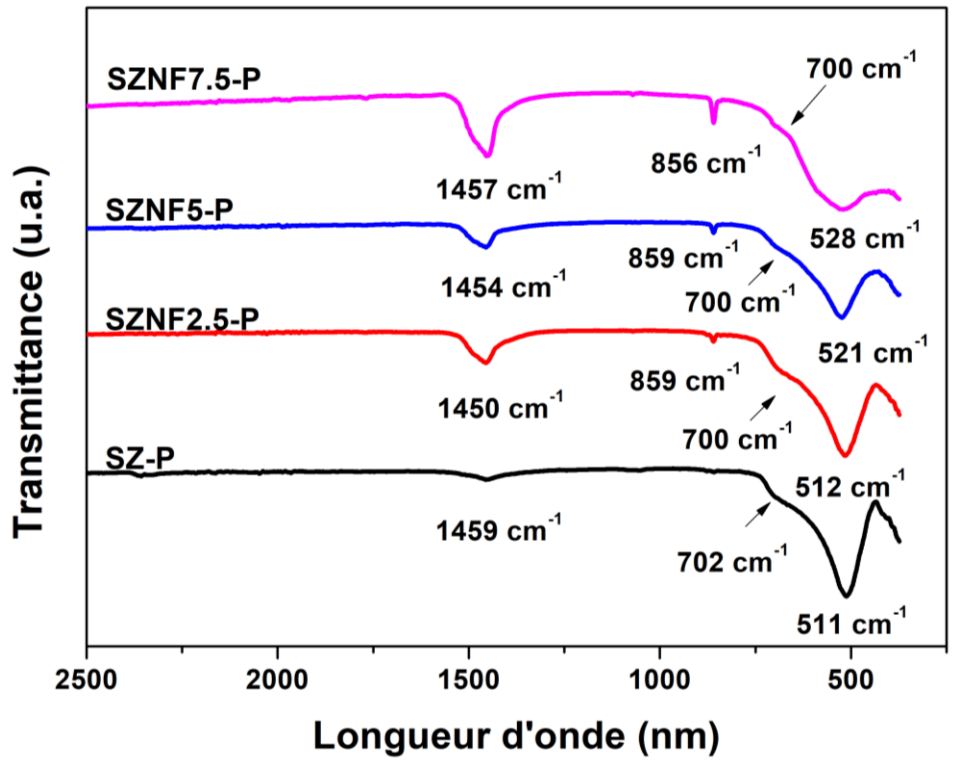


Figure 4.14 Spectres FT-IR des pérovskites SZ-P et SZNFx-P.

Le pic de faible intensité observé vers 1450 cm^{-1} est attribué à la présence de la phase secondaire $SrCO_3$. Les signaux apparaissant vers 860 cm^{-1} pour les pérovskites

substituées sont associés à la présence de vibration de Ni-O ou Fe-O, avec une augmentation en intensité avec le degré de substitution.

4.3.5 Caractérisations par MEB et EDX

La **Figure 4.15** présente les images MEB ainsi que les histogrammes de distribution de tailles de particules pour les pérovskites SZ-P, SZNF2.5-P, SZNF5-P et SZNF7.5-P. Les images MEB montrent que la surface des échantillons est granuleuse et hétérogène. Elle est caractérisée par des particules agglomérées de manière compacte avec un faible espace intergranulaire.

Les images MEB mettent en évidence de légères variations dans la morphologie des échantillons en fonction du degré de substitution en Ni et Fe. La pérovskite SZ-P montre une structure avec des grains bien définis, tandis que pour SZNF2.5-P, la surface devient plus compacte, avec des particules plus agglomérées et une diminution des interstices. La même observation est faite pour SZNF5-P et SZNF7.5-P où une morphologie encore plus compacte est observée.

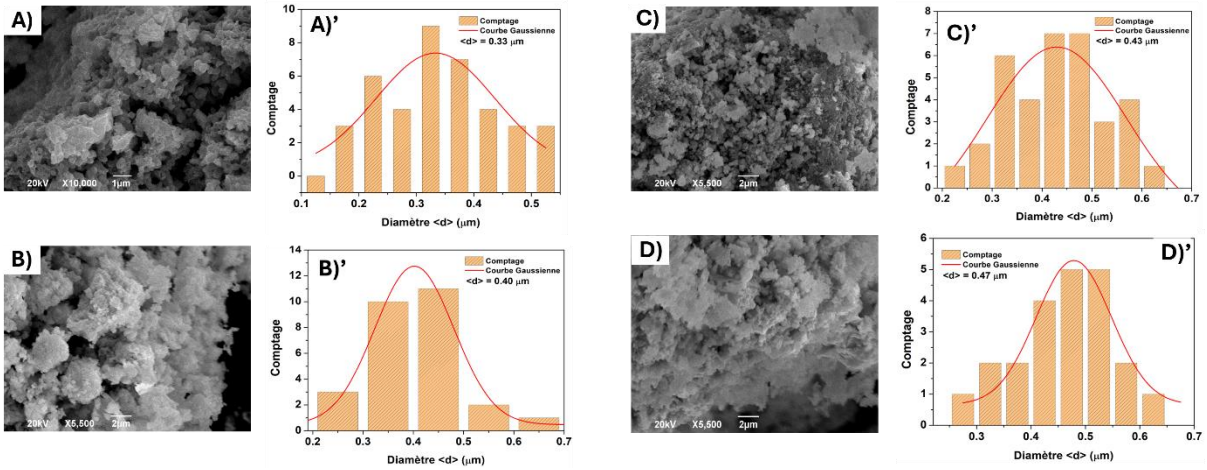


Figure 4.15 Image MEB et histogrammes des tailles de particules des pérovskites (A, A') SZ-P, (B, B') SZNF2.5-P, (C,C') SZNF5-P, (D,D') SZNF7.5-P.

Les histogrammes de distribution des tailles de particules confirment cette évolution. En effet, une augmentation progressive des diamètres moyens (de 33 à 47 nm) avec le taux de substitution est observée. Ce résultat indique l'agglomération de plusieurs cristallites avec l'augmentation du degré de substitution.

Tableau 4.5 Comparaison des pourcentages atomiques théoriques (T) et expérimentaux (E) des éléments Fe, Ni, Sr et Zr dans les différentes compositions de pérovskites.

Formule	$SrZrO_3$		$SrZr_{O.75}Ni_{0.2}Fe_{0.05}O_3$		$SrZr_{0.5}Ni_{0.4}Fe_{0,15}O_3$		$SrZr_{O.25}Ni_{0.6}FeO_3$	
	T	E	T	E	T	E	T	E
%A Fe	~	~	2.5	2.0	5	4.8	7.5	6.5
%A Ni	~	~	10	8.3	20	22.9	30	27.5
%A Sr	50	53.6	50	53.6	50	51.3	50	53.4
%A Zr	50	46.3	37.5	36.1	25	20.8	12.5	12.6

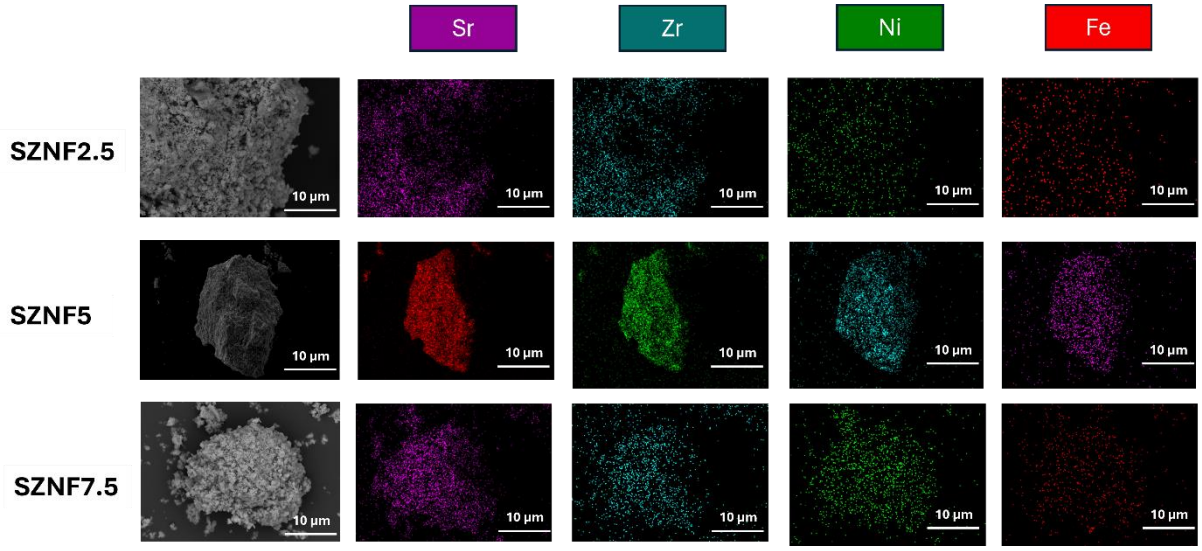


Figure 4.16 Images MEB et cartographie élémentaires pour les pérovskites SZNF2.5-P, SZNF5-P, et SZNF7.5-P.

La **Figure 4.16** représente le mapping élémentaire pour les pérovskites SZNF2.5-P, SZNF5-P et SZNF7.5-P. Les images montrent une répartition homogène des cations sur les particules observées, indiquant une incorporation uniforme des cations dans la structure de la pérovskite $SrZrO_3$. Cette répartition des éléments est confirmée par les analyses EDX présentées dans le **Tableau 4.4**. Les pourcentages en Zr et Sr sont proches des valeurs théoriques dans toutes les compositions. Cependant, pour Ni et Fe, des écarts sont observables. Cette légère déviation peut être attribuée à la formation de phases secondaires qui empêchent une distribution homogène de ces cations dans la structure de la pérovskite.

4.3.6 Analyse XPS de la formulation SZNF5-P

La détermination des états d'oxydations des éléments Sr, Zr, Ni et Fe en surface de la formulation SZNF5-P a été étudiée par analyse XPS HR (**Figure 4.17** et **Tableau 4.6**).

Le spectre Sr 3d (**Figure 4.17A**) montre la contribution de deux phases, la première phase à 132,77 eV correspond au Sr(+2) dans la structure de $SrZrO_3$ et représente 37% du Sr en surface. La seconde phase est majoritaire et correspond à 133,37 eV au Sr(+2) dans la structure $SrCO_3$ et représente 63% de Sr en surface. La présence de la phase $SrCO_3$ indique qu'une partie du Sr n'est pas intégrée dans la phase pérovskite.

Le spectre de Zr 3d (**Figure 4.17B**) montre que Zr est présent sous forme Zr(+4) dans la structure de $SrZrO_3$ à 74%, ainsi que dans la phase secondaire ZrO_2 à 26% indiquant également que l'incorporation dans la phase pérovskite n'est pas totale.

L'analyse du spectre de O 1s (**Figure 4.17C**) révèle que 36% des atomes O(-2) sont intégrés dans la maille cristalline $SrZrO_3$, tandis que 63% sont associés aux espèces OH et CO_3 en surface.

L'analyse du spectre Ni $2p_{3/2}$ montre une répartition équilibrée entre Ni(+2) et Ni(+3) en surface. 50% du nickel est présent sous forme de Ni(+2) (pics à 854,51 eV et 855,18 eV), et 50 % est présent sous forme de Ni(+3) (pics à 856,19 eV et 857,59 eV).

Enfin, le spectre Fe $2p_{3/2}$ montre la présence de Fe(+3) en surface, réparti sans plusieurs environnements chimiques.

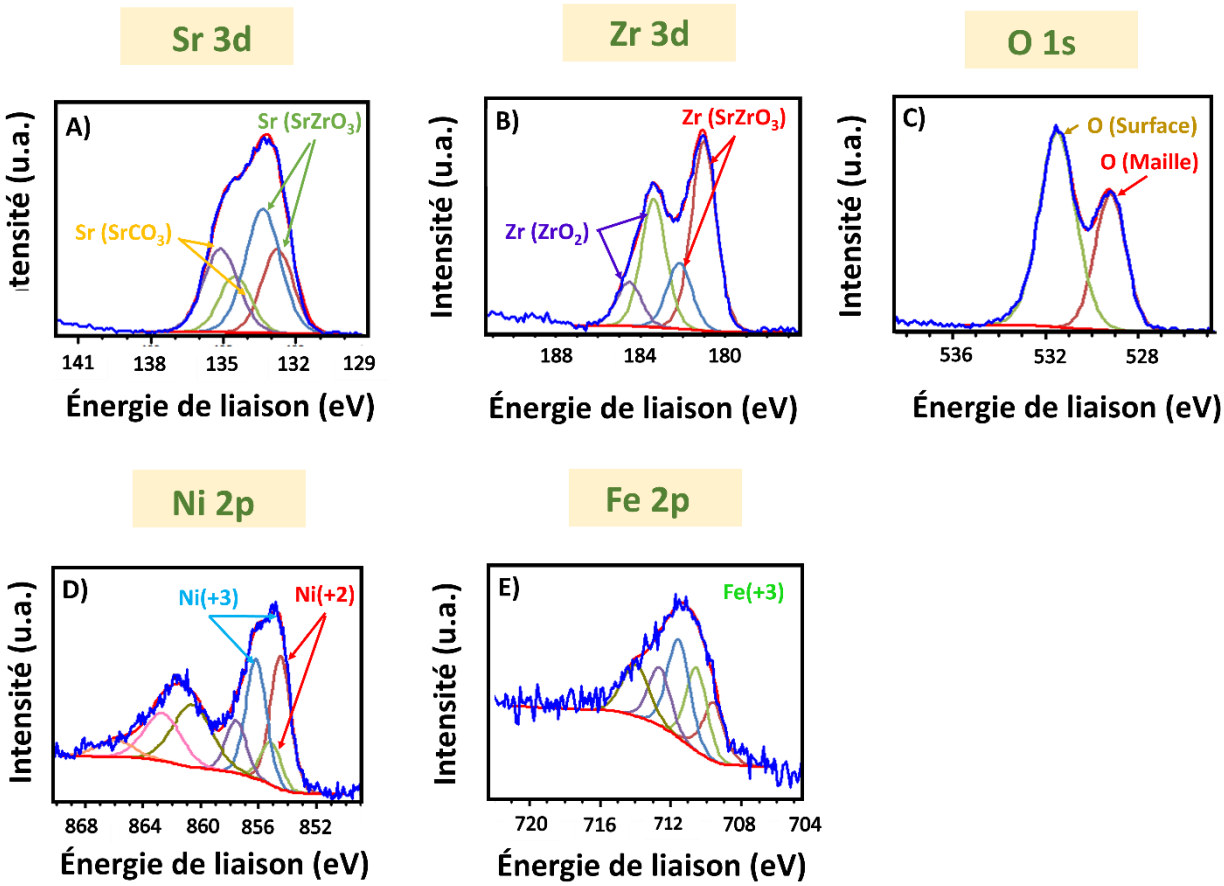


Figure 4.17 Spectres HR-XPS de SZNF5-P pour les éléments (A) Sr 3d, (B) Zr 3d, (C) O 1s, (D) Ni 2p et (E) Fe 2p.

Tableau 4.6 Analyse XPS des éléments et phases de la pérovskite SZNF5-P.

Elément	Nom	Position (eV)	% At Conc	% Phase
Sr3d	Sr $3d_{5/2}$ ($SrZrO_3$)	132,77	5,73	37,54
	Sr $3d_{5/2}$ ($SrCO_3$)	133,37	9,53	62,46
O1s	O(2-) (maille)	529,18	17,25	36,97
	O(2-) (CO_3)	531,47	29,41	62,73
Zr3d	Zr $3d_{5/2}$ ($SrZrO_3$)	181,00	5,74	74,32
	Zr $3d_{5/2}$ Zr(4+)	182,16	1,98	25,68
Ni2p3/2	Ni(2+) a	854,51	0,76	38,19
	Ni(2+) b	855,18	0,24	12,06
	Ni(3+) a	856,19	0,69	34,67
	Ni(3+) b	857,59	0,30	15,08
Fe2p3/2	Fe(3+) a	709,58	0,15	17,24
	Fe(3+) b	710,54	0,21	24,14
	Fe(3+) c	711,55	0,26	29,89
	Fe(3+) d	712,5	0,14	16
	Fe(3+) e	713,77	0,13	15

4.3.7 Réduction en température programmée (TPR-H2) et chimisorption d'hydrogène (Pulses-H2)

La **Figure 4.18A** présente le profil de réduction obtenu par TPR-H_2 de la pérovskite SZNF5-P ainsi que les déconvolutions des différentes zones de consommation d'hydrogène. La consommation d'H_2 mesurée est de 3,5 mmol g^{-1} correspondant à une réductibilité $f = 95\%$. Le calcul de la réductibilité repose sur la même hypothèse que pour la méthode auto-combustion, le Ni et Fe sont initialement dans les états d'oxydation Ni(+3) et Fe(+3). Ces résultats indiquent que la majorité des sites Ni et Fe sont réduits, bien que la coexistence de différents états d'oxydations pour le Ni et Fe puisse influencer ce résultat.

La déconvolution du profil de réduction montre la présence de quatre zones de consommation d'hydrogène, correspondant à différentes espèces réductibles. La zone

entre 150 et 300 °C, peut être attribuée à des espèces NiO en surface. La deuxième zone de consommation est située dans la plage 250 à 500 °C et correspond à la réduction d'espèces NiOx liées à la structure de la pérovskite en surface, où les cations Ni sont coordonnées aux oxygènes de la structure pérovskites. La troisième zone est associée à la réduction d'espèces NiOx intégrées dans la structure de la pérovskite, plus difficile à réduire, ainsi qu'à la réduction des espèces de la phase secondaire $Sr_3Ni_4O_9$. Enfin, pour la quatrième zone de réduction entre 600 et 800 °C, elle correspond à la réduction des cations Fe, réductibles à haute température.

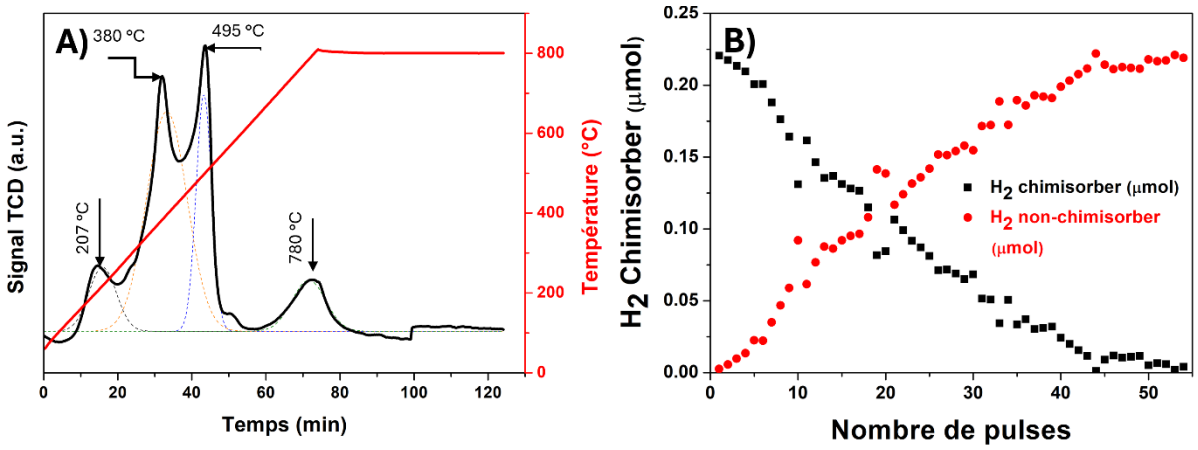


Figure 4.18 (A) Profils de réduction en température programmée (TPR-H_2) de la pérovskite SZNF5-P et déconvolution des zones de consommation d'hydrogène. (B) Quantité d'hydrogène chimisorbé et non chimisorbé pendant les pulses H_2 pour la pérovskite SZNF5-P.

La **Figure 4.18B** représente la quantité de H_2 chimisorbé et non chimisorbé lors des injections H_2 pour la pérovskite SZNF5-P, permettant de déterminer la surface des particules Ni-Fe en surface du matériau. Le profil de la courbe montre une adsorption initiale totale de l'hydrogène injecté puis diminue jusqu'à atteindre un plateau. Pour une masse de catalyseur réduite de 0,24 g, la consommation totale d'hydrogène est de $18\ \mu mol\ H_2 g_{cat}^{-1}$. La surface métallique accessible de Ni-Fe (S_{Ni^0}) a été calculée à $1{,}2\ \mu mol\ H_2\ g_{cat}^{-1}$. Ces résultats confirment la présence de sites actifs en surface de la pérovskite.

4.3.8 Résultats DRX et analyse de la cristallinité de la structure après réduction

L'analyse DRX après réduction à 800 °C pendant 1 h de la pérovskite SZNF5-P-R est présentée sur la **Figure 4.19A**. Le diffractogramme révèle des changements significatifs avec disparition des phases secondaires NiO et $Sr_3Ni_4O_9$ et l'apparition de nouvelles phases Ni(0) (JCPDS 96-901-2971), Ni-Fe [39] ainsi que la stabilité de la phase pérovskite $SrZrO_3$. En effet, les phases $Sr_3Ni_4O_9$ et NiO sont soit réduites soit amorphes et non détectables par DRX, indiquant une conversion de ces oxydes en phases métalliques Ni(0).

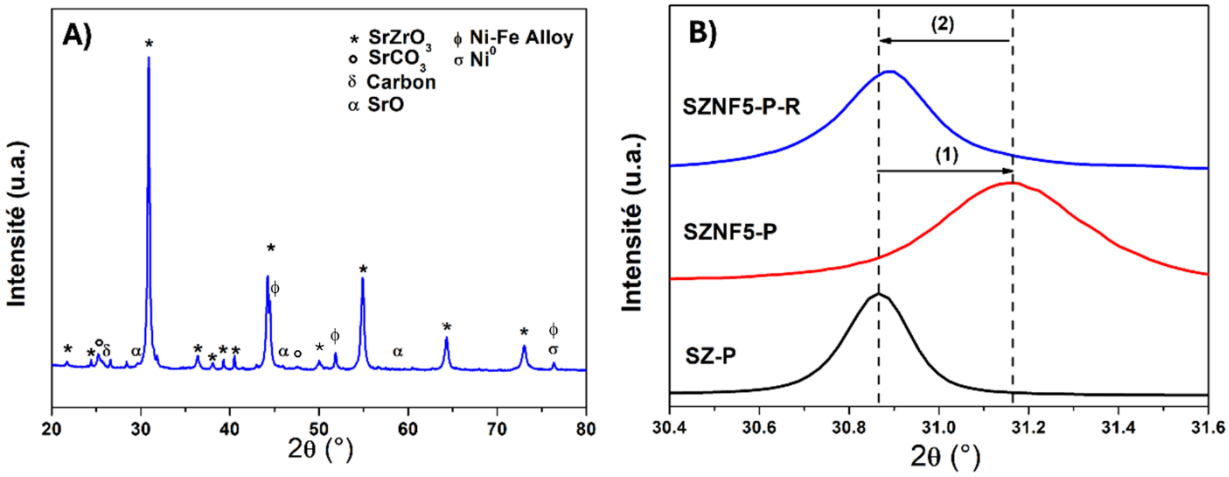


Figure 4.19 Diffractogrammes des rayons X de la pérovskite SZNF5-P après réduction (SZNF5-P-R). (B) Zoom sur 2θ de 30,4° à 31,6°.

Le zoom présenté sur la **Figure 4.19B** de SZ-P, SZNF5-P et SZNF5-P-R fournit des informations complémentaires. Comme évoqué dans l'analyse DRX avant réduction, l'introduction des cations Ni(+3) et Fe(+3) dans la structure de la pérovskite provoque un décalage vers des angles plus élevés (1), indiquant une contraction de la maille. Ce décalage est attribué à la substitution partielle des cations Zr(+4) par les cations Ni(+3) et Fe(+3) de tailles plus faibles. Après réduction, un retour du signal de diffraction principal de SZNF5-P vers la position de SZ-P (pérovskite sans substitution) est observé. Ce retour indique l'exsolution des cations Ni(+3) et Fe(+3) introduits initialement dans la phase pérovskite vers la surface sous forme de nanoparticules métalliques. Le phénomène d'exsolution permet donc de libérer des clusters métalliques actifs à la surface tout en maintenant la structure pérovskite comme support.

Les résultats indiquent également une évolution de la taille des cristallites de $SrZrO_3$ après réduction. Avant réduction, la taille des cristallites pour SZNF5-P était de 21 nm, et 41 nm pour SZ-P, contre 34 nm après réduction. Ce résultat indique une réorganisation de la structure après exsolution, ce qui montre que la structure cristalline de $SrZrO_3$ n'est pas totalement rétablie après réduction.

De plus, l'analyse DRX après réduction montre la présence d'alliage Ni-Fe (correspondant à l'awaruite Ni_3Fe PDF 96-152-4834). La taille des particules de cet alliage Ni-Fe est de 36 nm (calculée à partir du signal de diffraction à 51,8 °). La présence de cet alliage renforce la résistance au carbone dans la réaction de DRM comme évoquée dans de nombreuses recherches sur le bimétallique Ni-Fe [39–42]. En effet, selon le mécanisme proposé par Théofanidis et al [40], la présence de Fe permet de réduire la formation de coke par un mécanisme d'oxydo-réduction $Fe(+2)O_2/Fe(0)$.

4.3.9 Désorption en température programmée de CO_2 (TPD-CO2)

La **Figure 4.20** présente l'analyse TPD-CO_2 réalisée sur un échantillon réduit à 800 °C de la pérovskite SZNF5-P. Le profil de désorption montre la présence de deux zones distinctes. Une première zone de désorption située entre 100 et 250 °C, correspond à des sites basiques faibles avec un pic à 154 °C. Une seconde zone de désorption apparait entre 400 et 700 °C avec un pic à 610 °C. La première zone de consommation correspond à la présence de sites basiques faibles, associés à la formation de carbonates monodentates, la seconde zone correspond aux sites basiques forts avec la formation de carbonates bidentates.

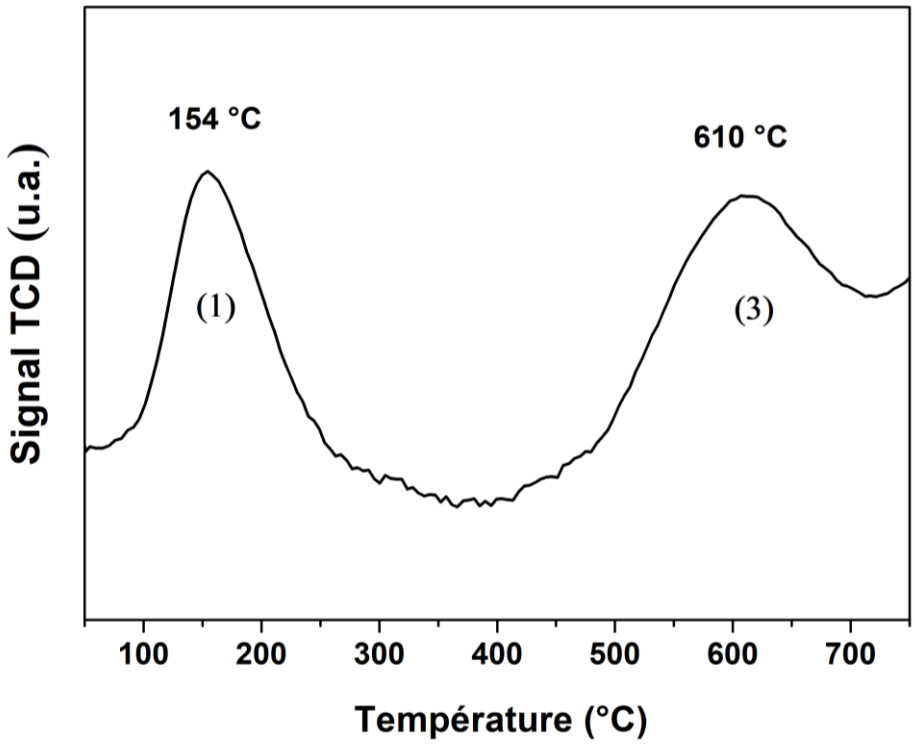


Figure 4.20 Désorption en température programmée de CO_2 (TPD-CO_2) pour la pérovskite SZNF5-P.

L'analyse quantitative par spectroscopie de masse (MS) montre une basicité totale de $169\ \mu mol\ CO_2\ g_{cat}^{-1}$ répartie entre $46\ \mu mol\ CO_2 g_{cat}^{-1}$ pour les sites basiques faibles et $123\ \mu mol\ CO_2 g_{cat}^{-1}$ pour les sites basiques forts. La dominance des sites basique forts joue un rôle essentiel dans la réactivité de surface pour la réaction de reformage à sec du méthane (adsorption et réaction du CO_2), contribuant également à la réduction du carbone en surface.

La forte contribution des sites basiques fort suggère également la présence de lacunes d'oxygène dans la structure de la pérovskite. Ces lacunes créent des défauts dans le réseau cristallin augmentant la mobilité des anions O^{2-} favorisant l'adsorption du CO_2.

4.3.10 Conclusion sur la méthode Pechini

La méthode Pechini a permis de synthétiser les pérovskites $SrZrO_3$ ainsi que des formulations à différents degrés de substitution en Ni et Fe, Les analyses DRX ont montré la formation d'une structure pérovskite pour les différentes formulations, avec l'apparition de phases secondaires (NiO, $Sr_3Ni_4O_9$) pour les substitutions supérieures à

x = 0,5. L'incorporation de Ni et Fe entraine une contraction de la maille de $SrZrO_3$, ainsi que le déplacement des signaux de diffraction vers de plus grand angles.

Les analyses FT-IR ont également montré un déplacement des bandes caractéristiques des liaisons Zr-O et une déformation du réseau cristallin de ZrO_6, soulignant la modification de la structure induite par la substitution.

Les images MEB des différents échantillons mettent en évidence une morphologie granuleuse, caractéristique des pérovskites, avec une augmentation de la taille des particules de 33 nm pour SZ-P à 47 nm pour SZNF7.5-P, indiquant une agglomération des cristallites rendant la structure plus compacte.

Les résultats de TPR-H_2 ont révélé la présence de zones réductibles à différentes températures. Ces différentes zones de réduction sont attribuées à NiO en surface, NiOx liées à la surface de la pérovskite, NiOx et FeOx dans le cœur de la pérovskite ainsi que la phase secondaire $Sr_3Ni_4O_9$.

Enfin, les résultats de DRX après réduction ont mis en évidence le phénomène d'exsolution lié à la migration de Ni et Fe vers la surface sous forme de nanoparticules métalliques permettant de former de nouveaux sites catalytiques.

4.4 La méthode Citrate

4.4.1 Introduction

La méthode citrate, également connue sous le nom de méthode sol-gel citrate ou méthode combustion, est largement utilisée pour la synthèse de pérovskites possédant une activité catalytique. La méthode citrate repose sur la formation d'un gel précurseur, l'acide citrique jouant le rôle de chélatant pour les ions métalliques. Bien qu'elle partage des similitudes avec la méthode Pechini, notamment l'utilisation de l'acide citrique comme agent complexant, la principale différence réside dans l'absence d'une étape de polymérisation, simplifiant ainsi le procédé.

La synthèse débute par la dissolution des nitrates métalliques correspondant aux cations A et B d'une pérovskite de type ABO_3 (Sr et Zr pour $SrZrO_3$) dans une solution aqueuse. L'acide citrique stabilise les cations métalliques en formant des complexes. Cette étape est représentée par l'**Eq (4.7)**. Une fois le gel formé, celui-ci est séché et soumis à une calcination à haute température pour la décomposition des produits organiques et la formation de la phase cristalline pérovskite $SrZrO_3$, **Eq (4.9)**.

$$\mathrm{SrZr(C_6H_5O_7)(NO_3)_x} \xrightarrow{\text{Chaleur}} \mathrm{SrZrO_3} + \text{sous} - \text{produit} \tag{4.9}$$

Plusieurs travaux ont exploré les performances catalytiques des pérovskites synthétisées par la méthode citrate. Khazaal et al. [26] ont rapporté que la pérovskite $SrZr_{0,84}Ni_{0,13}Fe_{0,03}O_3$ préparée par cette méthode présentaient une distribution homogène des cations, une activité catalytique et une bonne stabilité pour la réaction de DRM.
Comme pour la méthode Pechini, différents agents complexants peuvent être utilisés pour moduler les propriétés physico-chimiques de la pérovskite (acide oxalique, glucose, acide tartique, etc).

4.4.2 Résultats DRX et analyse de la cristallinité de la structure

Les résultats de la diffraction des rayons X pour les pérovskites SZNFx-C synthétisées par la méthode citrate sont présentés dans la **Figure 4.21A**. Les diffractogrammes confirment la synthèse de la pérovskite $SrZrO_3$ avec une structure Pnm4 cubique pour les différentes formulations. Pour la formulation SZ-C, des traces de $SrCO_3$ sont détectées sur le diffractogramme. Pour les formulations incluant du Ni et du Fe, des phases secondaires apparaissent. A partir de la formulation SZNF2.5-C, les phases secondaires

identifiées correspondent à ZrO_2 (JCPDS N° 96-152-5707), Fe_2O_3 (JCPDS N° 01-079-1741) ainsi que $Sr_3Ni_4O_9$ et NiO. Les signaux relatifs à ces phases s'intensifient avec l'augmentation du pourcentage de Ni et Fe, comme le montrent les diffractogrammes de SZNF5-C et SZNF7.5-C.

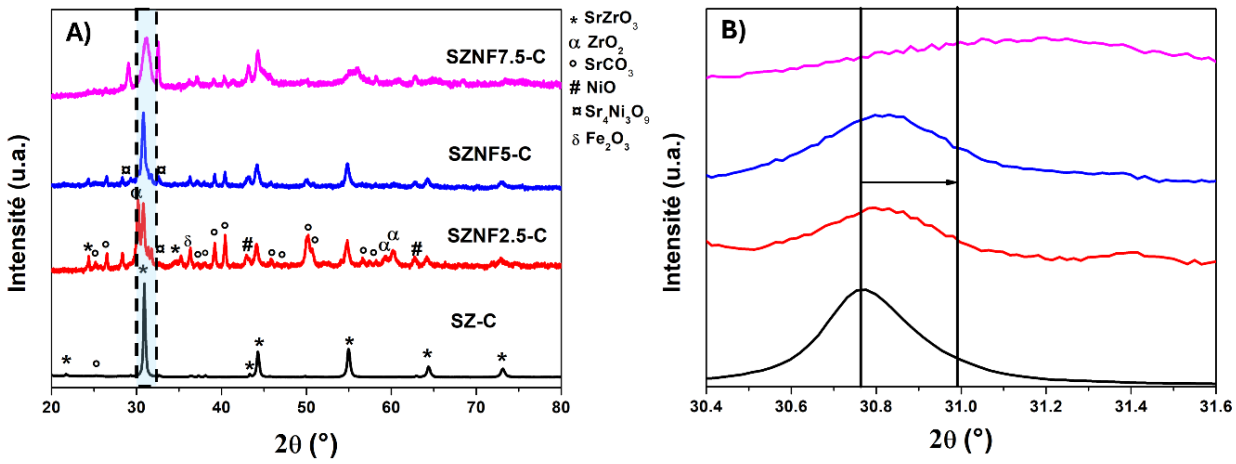


Figure 4.21 (A) Difractogrammes des rayons X des pérovskites SZNFx synthétisées par la méthode citrate. (B) Zoom sur 2θ de 30,4 à 31,6°.

Le zoom sur la plage 2θ de 30,4 à 31,6°, présenté sur la **Figure 4.21B**, montre un léger déplacement du pic principal de diffraction associé à $SrZrO_3$, ce qui suggère une faible contraction de la maille cristalline, ce qui est généralement observé pour la substitution de cations B par des cations B plus petits dans les pérovskites de type ABO_3. Ce résultat pourrait indiquer que les cations substitués ne sont que partiellement incorporés dans la structure pérovskite, ce qui est confirmé par les phases secondaires observables même à faible degré de substitution (NiO, $Sr_3Ni_4O_9$, Fe_2O_3).

Toutefois, une diminution de la taille des cristallites calculée par l'équation de Scherrer est observée à mesure que le taux de substitution en Ni et Fe augmente. Comme présenté sur le

Tableau 4.*7*, la taille des cristallites passe de 32 nm pour SZ-C à 9 nm pour SZNF7.5-C.

Tableau 4.7 Groupe, facteur de tolérence, surface spécifique et taille des cristallites pour les pérovskites SZNFx-C.

Formule	**SZ-C**	**SZNF2.5-C**	**SZNF5-C**	**SZNF7.5-C**
Groupe	Pnm4	Pnm4	Pnm4	Pnm4
Facteur de tolérance	0,95	0,95	0,96	0,96
Taille des cristallites (nm)	32	23	20	9
Surface spécifique ($m^2 g^{-1}$)	4,5	4,9	4,1	5,2

4.4.3 Analyse Raman

Le spectre Raman de SZ-C présenté sur la **Figure 4.22** montre les bandes caractéristiques de la pérovskite $SrZrO_3$, confirmant la formation de la structure. La zone « a » des torsions Sr-Zr-O_3 (116, 143 et 166 cm^{-1}) est bien définie. Les vibrations de l'octaèdre ZrO_6 (239 cm^{-1} à 440 cm^{-1}) montrent également la présence d'une structure sans défauts structurels ou de distorsions. La bande à 540 cm^{-1}, caractéristique de l'étirement des liaisons Zr-O, est aussi observable. La présence de carbonate dans la zone « d » à 650 cm^{-1} indique la présence d'impuretés. Les pics à 697 et 758 cm^{-1} indiquent la présence de défauts ponctuels dans les octaèdres ZrO_6 [16].

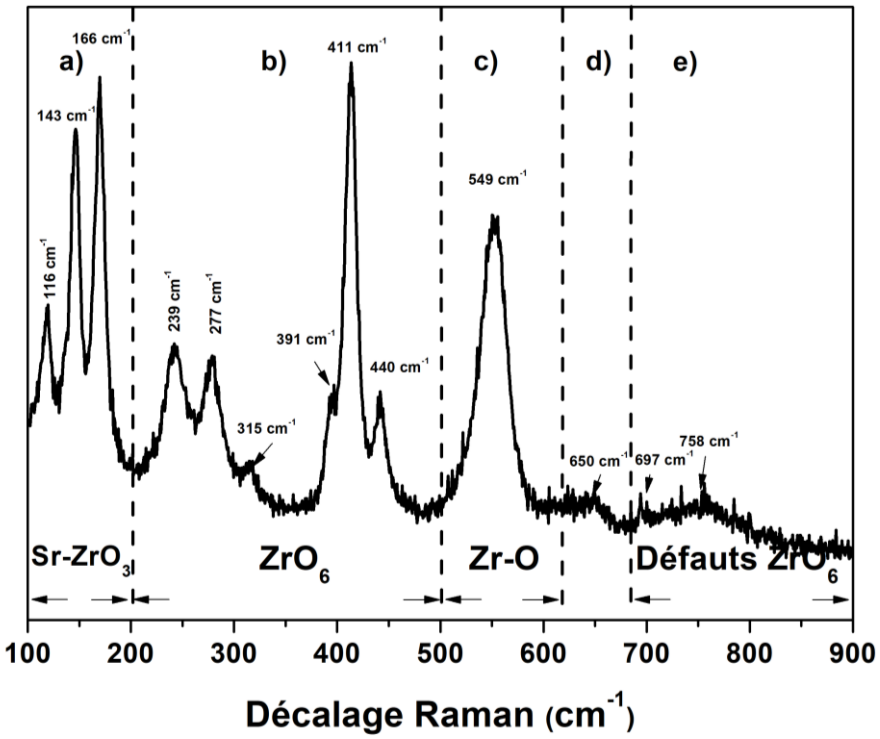


Figure 4.22 Spectre Raman de la pérovskite SZ-C.

4.4.4 Caractérisations par MEB et EDX

La **Figure 4.23** présente les images MEB des pérovskites SZ-C (A), SZNF2.5-C (B), SZNF5-C(C) et SZNF7.5 (D) synthétisées par la méthode citrate. Les différents échantillons présentent une morphologie lamellaire compacte avec une surface lisse, particulièrement pour l'échantillon SZ-C.

Après l'ajout de Ni et Fe, la morphologie évolue vers une structure plus granuleuse et irrégulière. Ces différentes structures pourraient être associées aux phases secondaires détectées par DRX, recouvrant la surface des pérovskites et favorisant l'agglomération des particules.

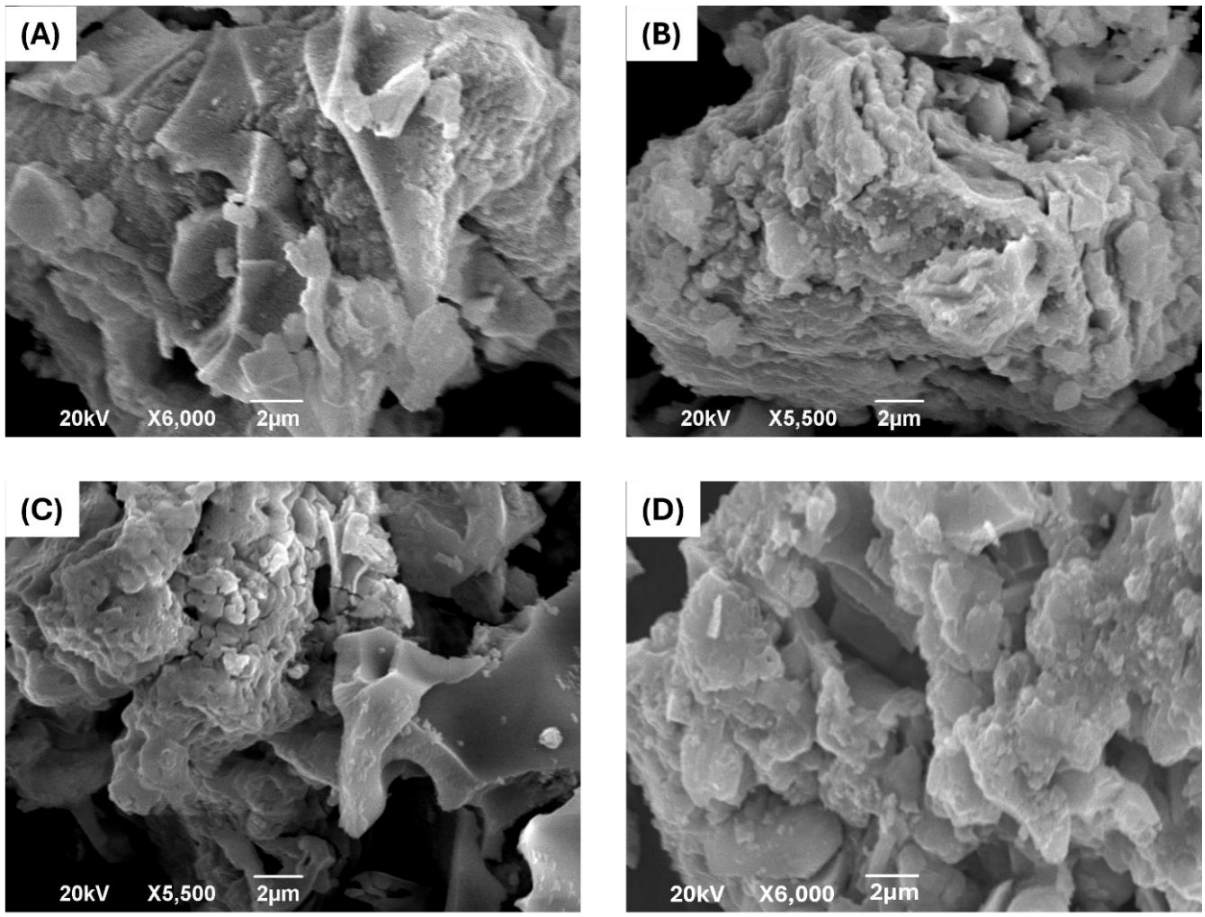


Figure 4.23 Images MEB des pérovskites (A) SZ-C, (B) SZNF2.5-C, (C) SZNF5-C, (D) SZNF7.5-C.

Le **Tableau 4.8** présente les pourcentages atomiques déterminée par EDX pour les différentes formulations SZNFx-C. Les écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales sont significatifs, particulièrement pour Sr et Zr. En effet, la présence de la phase $SrCO_3$ altère la distribution homogène des cations. Pour Ni et Fe, des écarts significatifs sont aussi observables, notamment une sous-incorporation du Ni dans les différentes formulations. De la même façon, la présence de différentes phases conduit à une distribution non homogène des cations dans la structure des matériaux obtenus.

Tableau 4.8 Comparaison des pourcentages atomiques théoriques (T) et expérimentaux (E) des éléments Fe, Ni, Sr et Zr dans différentes compositions de la pérovskite SZNFx-C.

Formule	$SrZrO_3$		$SrZr_{O.75}Ni_{0.2}Fe_{0.05}O_3$		$SrZr_{O.5}Ni_{0.4}Fe_{0,15}O_3$		$SrZr_{O.25}Ni_{0.6}FeO_3$	
	T	E	T	E	T	E	T	E
%A Fe	~	~	2.5	2.4	5	3.4	7.5	6.4
%A Ni	~	~	10	8.8	20	13.3	30	27.2
%A Sr	50	45.7	50	50.7	50	59.0	50	54.6
%A Zr	50	54.3	37.5	38.1	25	24. 3	12.5	11.8

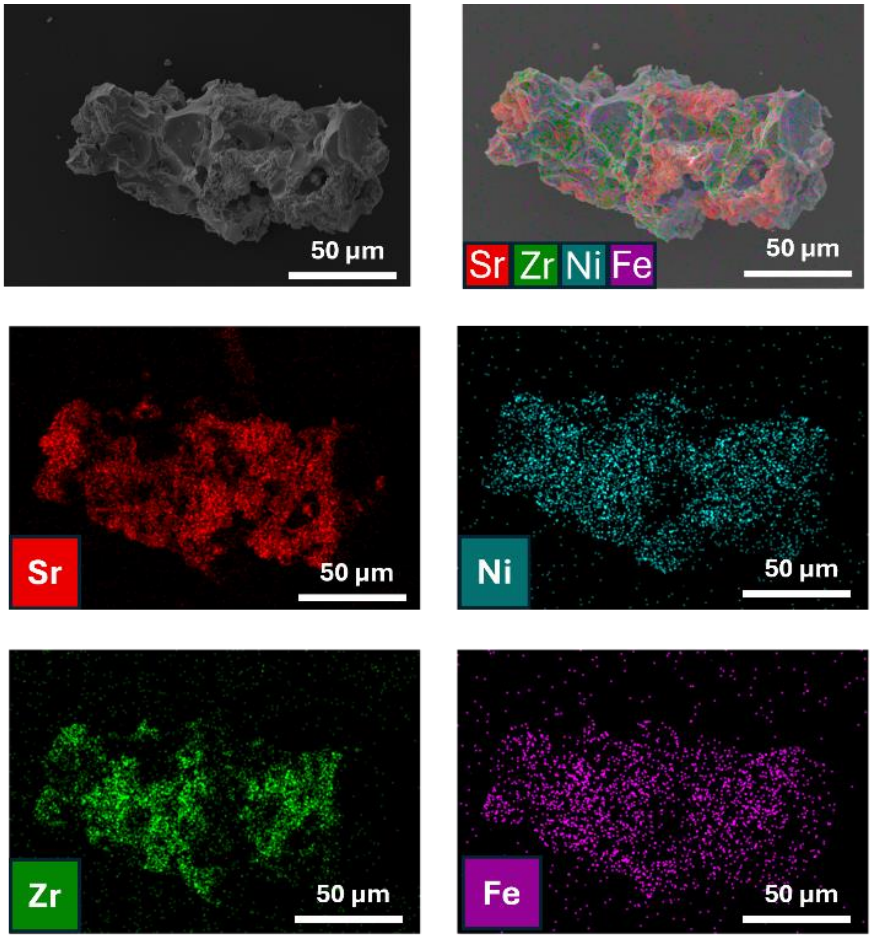


Figure 4.24 Images MEB et cartographies élémentaires de la pérovskite SZNF5-C.

4.4.5 Analyse XPS de la formulation SZNF5-C

La **Figure 4.25** présente les analyse XPS-HR pour la formulation SZNF5-C, les détails de l'analyse sont représentés sur le **Tableau 4.9**. L'analyse a permis de caractériser les états d'oxydation des éléments en surface, ainsi que leur répartition en différentes

phases. L'étude montre que les éléments Sr, Zr, Ni et Fe sont présents dans divers états d'oxydation.

Le spectre Sr 3d montre deux composantes principales. Le premier pic à 132,8 eV est associé à Sr(+2) dans la structure de $SrZrO_3$ avec 12 % du Sr en surface. Le second pic à 133,66 eV représente 87% de Sr(+2) dans $SrCO_3$, résultat éloigné des attentes théoriques pour la pérovskite $SrZrO_3$ [20].

Le spectre O 1s montre également deux composantes à 529,01 eV pour O(-2) dans la structure de $SrZrO_3$, représentant 14 % en surface et le second pic à 531,74 eV qui représente 86% de l'O(-2) associé aux espèces carbonatées présentes en surface (SrCO3).

Le spectre Zr 3d présente deux composantes, confirmant la présence de Zr (+4) dans la phase pérovskite à 67% ainsi que dans une phase secondaire à 32% (oxyde de zirconium, ZrO_2) à 180,8 eV.

Pour Ni $2p_{3/2}$, le spectre XPS montre la répartition du Ni(+2) à 44% aux positions 854,33 eV et 855,25 eV ainsi que Ni(+3) à 56 % pour les signaux à 856,19 et 857,59 eV. Ces résultats montrent la coexistence des deux états d'oxydation en surface.

Le spectre Fe $2p_{3/2}$ montre que Fe est présent sous forme Fe(+3) dans plusieurs environnements chimiques.

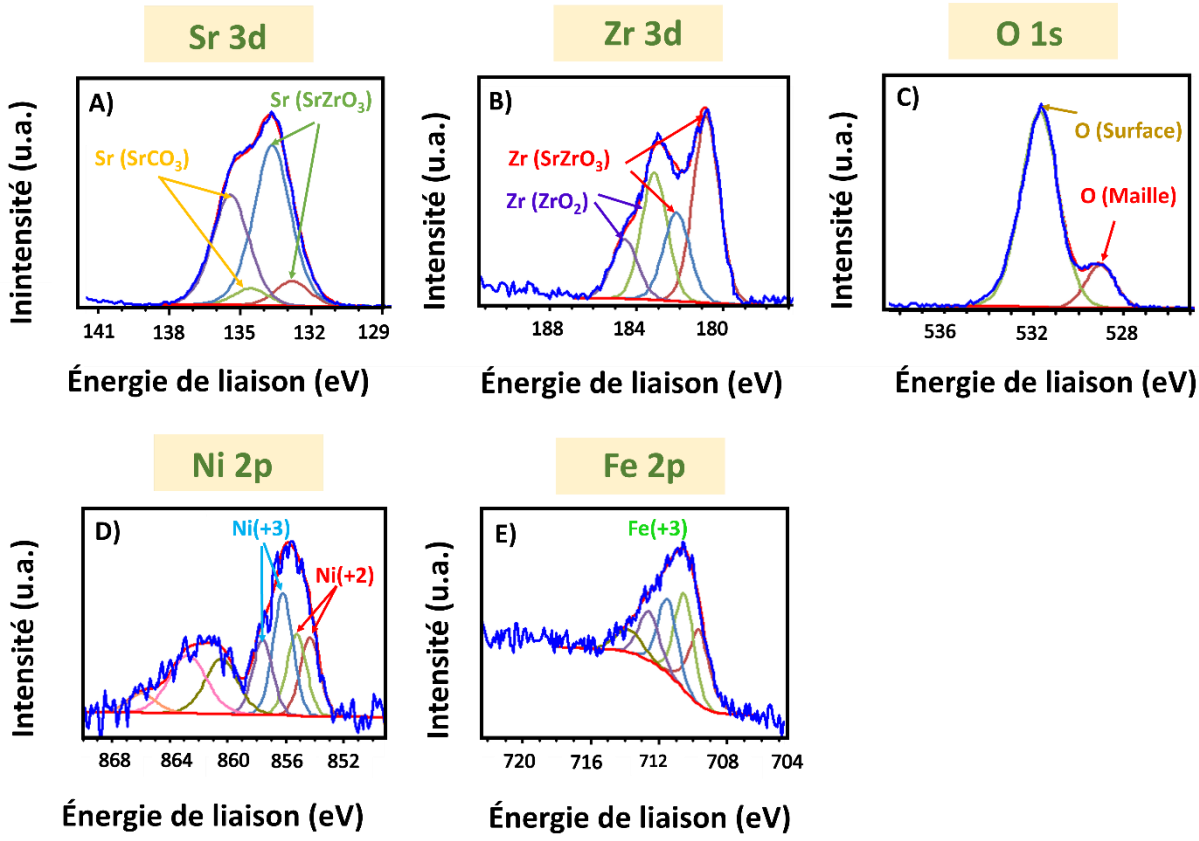


Figure 4.25 Spectres XPS-HR SZNF5-C des éléments (A) Sr 3d, (B) Zr 3d, (C) O 1s, (D) Ni 2p et (E) Fe 2p.

Tableau 4.9 Analyse XPS des éléments et phases de la pérovskite SZNF5-C.

Élément	Nom	Position (eV)	% At Conc	% Phase
Sr 3d	Sr $3d_{5/2}$ ($SrZrO_3$)	132,80	2,33	11,99
	Sr $3d_{5/2}$ ($SrCO_3$)	133,66	17,05	88,01
O 1s	O(2-) (maille)	529,01	7,17	14,14
	O(2-) (CO_3)	531,74	42,55	85,86
Zr 3d	Zr $3d_{5/2}$ ($SrZrO_3$)	180,80	2,31	67,34
	Zr $3d_{5/2}$ Zr(4+)	182,16	1,10	32,66
Ni 2p	Ni(+2) a	854,33	0,09	21,95
	Ni(+2) b	855,25	0,09	21,95
	Ni(+3) a	856,19	0,14	34,15

	Ni(+3) b	857,59	0,09	21,95
Fe 2p	Fe(+3) a	709,64	0,20	25,64
	Fe(+3) b	710,52	0,22	28,21
	Fe(+3) c	711,49	0,17	21,79
	Fe(+3) d	712,58	0,12	15,38
	Fe(+3) e	713,76	0,07	8,97

Les résultats XPS pour la formulation SZNF5-C montrent la présence des phases secondaires NiO, ZrO_2 (non observée en DRX) et $SrCO_3$. La majeure partie du Sr en surface est présent sous forme de $SrCO_3$ et une partie du Zr sous forme de ZrO_2, ce résultat indique qu'une partie de ces éléments n'est pas intégrée dans la structure de la pérovskite.

4.4.6 Réduction en température programmée (TPR-H2) et chimisorption d'hydrogène (Pulses-H2)

La **Figure 4.26**A présente le profil de réduction obtenu par TPR-H_2 pour la pérovskite SZNF5-C synthétisée par la méthode citrate. L'intégration indique une consommation d'H_2 de 3.1 mmol H_2 g_{cat}^{-1} correspondant à une réductibilité de $f = 86\ \%$. Trois pics de consommation sont observés à 470, 570 et 780 °C.

Aucune réduction de la phases NiO n'est observée à basse température (150 à 300 °C). Cela pourrait s'expliquer par l'encapsulation de NiO dans les phases $SrZrO_3$ et/ou $Sr_4Ni_3O_9$, l'empêchant de réagir avec l'hydrogène en surface.

En tenant compte des températures de réduction relativement élevées et des résultats DRX, il est probable que la réduction correspondant aux deux premiers pics soit associée à la réduction du Ni dans la phase secondaire $Sr_4Ni_3O_9$. Le dernier pic à 780 °C, est attribué à la réduction du Fe(+3).

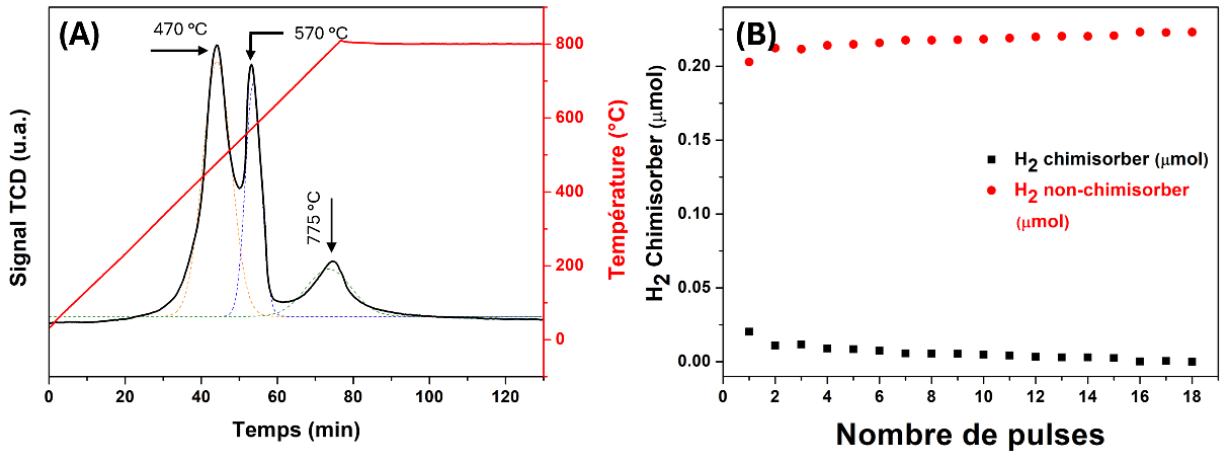


Figure 4.26 (A) Profils de réduction en température programmée (TPR-H_2) de la pérovskite SZNF5-P et déconvolution des zones de consommation d'hydrogène. (B) Quantité d'hydrogène chimisorbé et non chimisorbé pendant pulses H_2 pour la pérovskite SZNF5- P.

La **Figure 4.26B** présente les résultats de la chimisorption d'hydrogène par pulses H_2. La quantité d'hydrogène chimisorbé diminue rapidement à chaque pulse et tend vers un palier, ce qui indique que les sites disponibles en surface sont rapidement recouverts. Au total, la quantité d'hydrogène chimisorbé est de 0,49 µmol g_{cat}^{-1}, correspondant à une surface métallique accessible de $S_{Ni^0\text{-}Fe^0}$=0,04 $m^2g_{cat}^{-1}$. Cette valeur indique une faible dispersion du Ni et Fe réduit en surface du catalyseur. Le faible niveau de surface métallique pourrait être dû à l'agglomération des phases $Sr_4Ni_3O_9$ et NiO réduisant l'accessibilité des sites actifs.

4.4.7 Résultats DRX et analyse de la cristallinité de la structure après réduction

L'analyse DRX de la pérovskite SZNF5-C après réduction, notée SZNF5-C-R est présentée sur la **Figure 4.27A.** Les résultats montrent que la structure de $SrZrO_3$ reste stable après réduction et que les phases NiO et $Sr_4Ni_3O_9$ disparaissent, avec l'apparition de nouvelles phases correspondant à la phase métallique Ni(0) et l'alliage Ni-Fe.

La **Figure 4.27B** montre un zoom du rayon caractéristique de $SrZrO_3$ pour la formulation SZ-C, SZNF5-C et SZNF5-C-R. Cette figure permet d'évaluer les modifications de la maille cristalline avant substitution, après substitution et après réduction. Après réduction, aucun déplacement significatif du signal de diffraction de

$SrZrO_3$ n'est observé, indiquant que la structure cristalline de la pérovskite reste inchangée après réduction. La taille des cristallites de la pérovskite $SrZrO_3$ calculée par l'équation de Scherrer après réduction est de 18 nm, contre 19 nm avant réduction, indiquant peu de changement de taille des cristallites avant et après réduction.

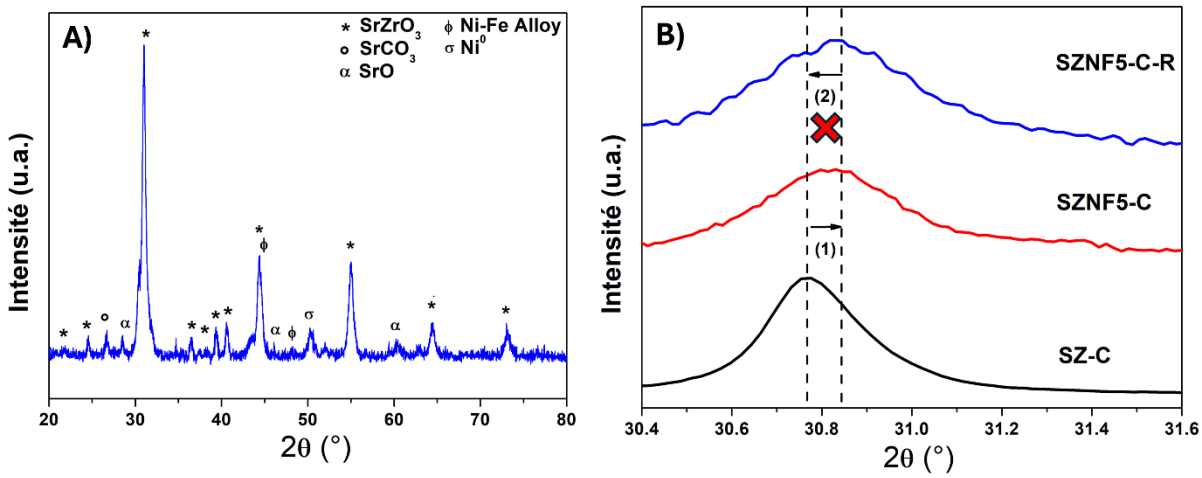


Figure 4.27 Diffractogramme des rayons X de la pérovskite SZNF5-C après réduction (SZNF5-C-R). (B) Zoom sur 2θ de 30,4° à 31,6°.

La taille des particules de Ni-Fe formées après réduction est d'environ 21 nm, valeur déterminée à l'aide de l'équation de Scherrer.

Ces résultats suggèrent que la réduction des phases secondaires NiO et $Sr_4Ni_3O_9$ est la principale source des phases métalliques observées en DRX après réduction, avec une exsolution limitée des cations Ni et Fe depuis la structure de la pérovskite.

4.4.8 Désorption en température programmée de CO_2 (TPD-CO2)

L'analyse TPD-CO_2 réalisée sur la pérovskite SZNF5-C réduite à 800 °C est présentée sur la **Figure 4.28**. Le profil montre deux zones de désorptions avec un premier pic à 145 °C pour les sites basiques faibles associées à la formation de carbonates monodentates, et un second à 517 °C pour les sites basiques forts associées à la formation de carbonates bidentates. L'analyse quantitative révèle une basicité totale de 45 µmol CO_2 g_{cat}^{-1}, répartie entre 7 µmol CO_2 g_{cat}^{-1} pour les sites bidentates et 38 µmol CO_2 g_{cat}^{-1} pour les sites bidentates.

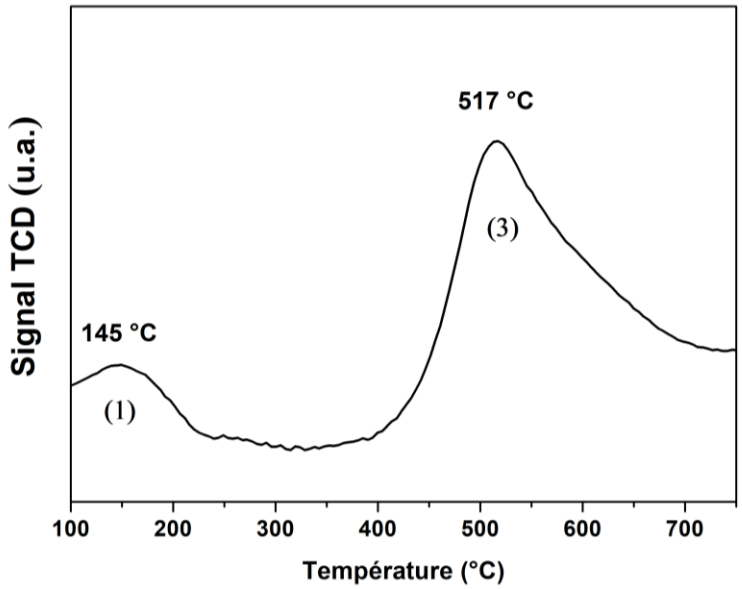


Figure 4.28 Désorption en température programmée de CO_2 (TPD-CO_2) pour la pérovskite SZNF5-C.

Les résultats montrent une faible adsorption du CO_2, indiquant une disponibilité limitée des sites basiques de surface. Ce résultat indique également la présence de faibles lacunes d'oxygène dans la structure de la pérovskite synthétisée par la méthode citrate ainsi qu'une possible encapsulation de la phase pérovskite, la rendant inaccessible en surface.

4.4.9 Conclusion sur la méthode Citrate

La méthode citrate a été utilisée pour la synthèse de différentes formulations de pérovskites $SrZrO_3$ avec différents degrés de substitution en Ni et Fe. Les résultats montrent que cette méthode permet la synthèse de la pérovskite $SrZrO_3$ sans substituions, mais les différentes méthodes de caractérisations révèlent certaines limites à cette méthode.

Les analyses DRX confirment la synthèse de la pérovskite $SrZrO_3$ sur les différentes formulations, mais aussi l'apparition de phases secondaires dès les faibles substitutions. Il faut également remarquer que le zoom sur la plage allant de 30,4 à 31,6° n'indique pas de contraction significative de la maille cristalline pour les formulations contenant le Ni et Fe, suggérant une faible incorporation de ces éléments dans la structure cristalline. De plus, l'analyse Raman confirme la formation de structure $SrZrO_3$ avec la présence de distorsion dans l'octaèdre ZrO_6.

Les observations MEB révèlent une structure lamellaire compacte pour les différentes formulations, avec l'apparition de phases secondaires granuleuses irrégulières après introduction de Ni et Fe. Les analyses EDX ont également montré une non-homogénéité des cations métalliques dans la structure.

Les analyses TPR montrent une absence de réduction à basse température, ainsi que trois zones de consommations à 470, 570 et 780 °C. La chimisorption d'hydrogène révèle une faible surface métallique disponible en surface malgré une réduction calculée à 86%, indiquant une encapsulation des phases réduites.

4.5 Comparaison des trois méthodes de synthèse et discussion

4.5.1 Comparaison des résultats de DRX avant et après réduction

Les résultats DRX des formulations SZ et SZNF5 fraichement synthétisées par les méthodes (P), (AC) et (C) sont présentés sur la **Figure 4.29**. Cette comparaison met en évidence les différences structurales associées aux méthodes de synthèse, notamment sur la formulation de phases secondaires et la substitution partielles des cations dans la matrice $SrZrO_3$.

L'analyse DRX de SZ-P, SZ-AC et SZ-C présentées sur la **Figure 4.29**A confirme la synthèse de la phase pérovskite cubique $SrZrO_3$ avec un groupe spatial Pnm4. Par la méthode AC, la présence de la phase secondaire $SrCO_3$ est observée, indiquant qu'une partie du Sr n'est pas incorporé dans la pérovskite. En revanche, une phase plus pure de la pérovskite $SrZrO_3$ est obtenue par les méthodes (P) et (C) et seules des traces de $SrCO_3$ sont détectées.

Les paramètres de maille (**Tableau 4.10**) montrent que les trois méthodes conduisent à des structures similaires avec de faibles variations des paramètres a, b et c. Cependant, une différence notable sur la taille des cristallites synthétisés est observée. La méthode (P) permet de former les plus grandes cristallites de 37 nm par rapport à la méthode (C) à 33 nm et (AC) à 25 nm. La taille des cristallites plus faibles obtenus par la méthode (AC) est attribuée à la réaction rapide et très exothermique.

L'analyse DRX de SZNF5-P, SZNF5-AC et SZNF5-C, présentée sur la **Figure 4.29**B, montre l'effet de la substitution en Ni et Fe sur la pérovskite $SrZrO_3$. Dans les trois

échantillons, l'ajout de Ni et Fe entraine l'apparition des phases secondaires NiO et $Sr_4Ni_3O_9$, toutefois l'intensité de ses phases dépend de la méthode de synthèse.

L'intensité des pics de diffraction liés aux phases secondaires NiO et $Sr_3Ni_4O_9$ est la plus faible pour la méthode (P). La méthode (AC) conduit à la proportion la plus élevée des phases secondaires. Par ailleurs, l'introduction de Ni et Fe entraine un déplacement du signal de diffraction principal de $SrZrO_3$ (Zoom **Figure 4.29B**) pour les trois méthodes de synthèses. Ce déplacement reflète la contraction de la maille cristalline comme évoqué dans les paragraphes précédents. Ce déplacement est particulièrement prononcé pour la méthode (P), suggérant une meilleure incorporation des cations Ni et Fe. La méthode (AC) conduit à un résultat intermédiaire alors que la méthode (C) ne permet qu'une faible substitution par les cations Ni et Fe.

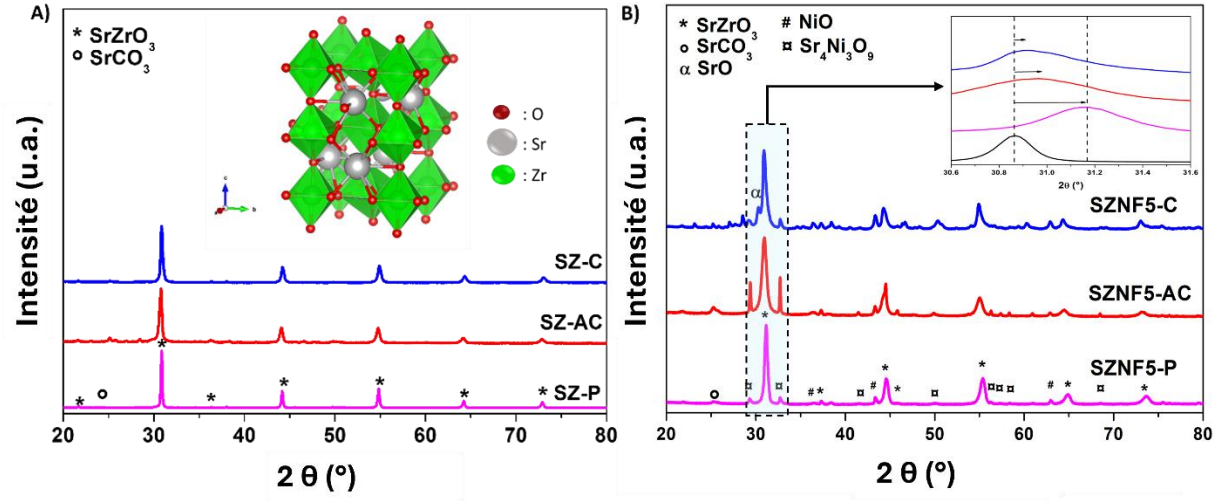


Figure 4.29 Diffractogrammes des rayons X des pérovskites SZ (A) et SZNF5 -B) obtenues par les méthodes (P), (C) et (AC).

Les paramètres de maille (a, b, c) des pérovskites SZNF5 synthétisées par les différentes méthodes confirment cette observation. En effet, les résultats indiquent une diminution du volume de la maille des formulation substituées par rapport à la structure de leur homologue non substituée. Dans le cas de la méthode (P), la contraction est plus significative passant de 69,17 $Å^3$ pour SZ-P à 67,84 $Å^3$ pour SZNF5-P, suivie de la méthode (AC) avec une légère diminution du volume de la maille. Cependant, pour la méthode (C), aucune diminution significative du volume de la maille n'est observée.

La comparaison des résultats DRX permet de mettre en évidence des différences structurales notables entre les méthodes (P), (AC) et (C) principalement liées à la

formation de phases secondaires et l'introduction de cation Ni et Fe dans la phase pérovskite. La méthode (P) permet une meilleure introduction des cations Ni et Fe dans la maille cristalline, ce qui est démontré par la faible intensité des signaux de diffraction des phases secondaires ainsi que par la contraction du volume de la maille. La méthode (AC) favorise la formation des phases secondaires, cependant les résultats obtenus pour la méthode (C) indiquent une faible incorporation des cations dans la structure de la pérovskite SZNF5-C.

Tableau 4.10 Propriétés structurales et composition élémentaire des pérovskites SZ et SZNF5 après calcination par les méthodes (P), (C) et (AC).

Échantillon	**SZ-P**	**SZ-C**	**SZ-AC**	**SZNF5-P**	**SZNF5-C**	**SZNF5-AC**
Paramètres de maille						
a/Å	4.1020	4.0909	4.0957	4.0789	4.1033	4.0889
b/Å	4.1020	4.0909	4.0957	4.0789	4.1033	4.0889
c/Å	4.1111	4.1000	4.1118	4.0788	4.0785	4.0896
Volume de la maille ($Å^3$)	69.1760	68.5886	68.9776	67.8479	68.6723	68.3763
Surface spécifique (m^2/g)	9.8	10.1	8.0	9.3	4.1	15.1
Taille des cristallites (nm)	37	33	25	22	19	13
Composition élémentaire						
%Sr	53	46	48	51	59	50
%Zr	47	54	55	21	24	33
%Ni	-	-	-	23	14	14
%Fe	-	-	-	5	3	3

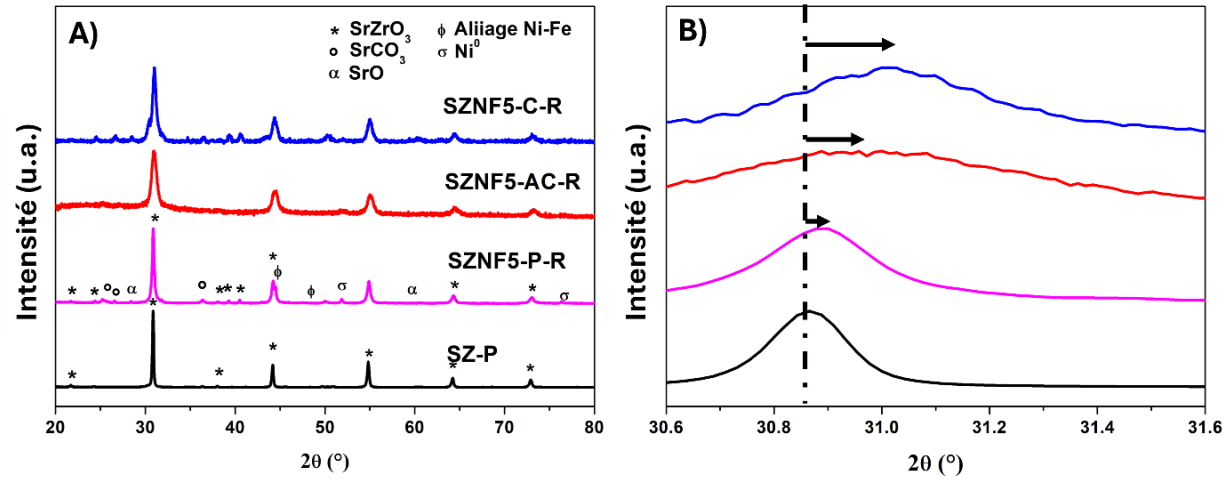


Figure 4.30 (A) Diffraction des rayons X des pérovskites SZNF5 après réduction par les méthodes (P), (C) et (AC). (B) Zoom sur 2θ de 30,4° à 31,6°.

Les résultats DRX après réduction sont résumées sur la **Figure 4.30A**. Comme décrit précédemment, les trois méthodes montrent la stabilité de la structure $SrZrO_3$ après réduction, la disparition des phases secondaires NiO et $Sr_4Ni_3O_9$ et l'apparition de signaux de diffraction caractéristiques des phases métalliques Ni(0) et alliage Ni-Fe pour les trois méthodes.

Le zoom présenté sur la **Figure 4.30B** permet de mieux distinguer le déplacement du signal de diffraction principal de $SrZrO_3$ après la réduction pour les différentes méthodes. Dans le cas de la méthode (P), un retour du pic principal vers la position de la pérovskite non substitué (SZ-P) est observé, indiquant une exsolution des cations Ni(+3) et Fe(+3) de la phase $SrZrO_3$. En revanche, pour les méthodes (AC) et (C), un faible changement de la taille de la maille cristalline de $SrZrO_3$ est observé, suggérant une faible exsolution des cations métalliques. La phase Ni(0) présente dans ces échantillons semble provenir de la réduction des phases secondaires NiO et $Sr_4Ni_3O_9$ avec une faible migration des cations métalliques depuis la structure pérovskite.

4.5.2 Comparaison des résultats RAMAN

La spectroscopie Raman a été utilisée pour déterminer les différences structurales induites par les méthodes (P), (AC) et (C). Les spectres Raman des pérovskites SZ-P, SZ-AC et SZ-C sont présentés sur la **Figure 4.31** et les bandes Raman ainsi que l'attribution de leur mode de vibrations sont résumés sur le

Tableau 4.11. Les spectres SZ-P et SZ-C montrent des modes de vibration superposables indiquant une structure similaire. Cependant, quelques différences sont notables pour le spectre de SZ-AC pour les modes de vibration à 238, 278 et 315.

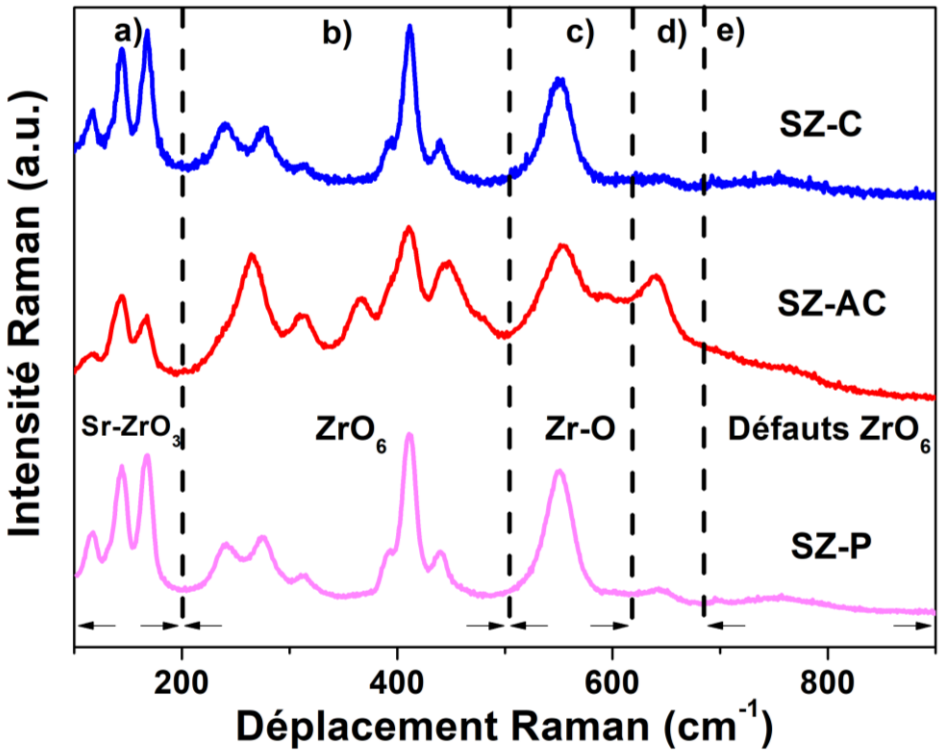


Figure 4.31 Spectres Raman de la pérovskite SZ synthétisée par la méthode (P), (AC) et (C).

Tableau 4.11 Bandes Raman pour les pérovskites SZ synthétisées par la méthode (P), (AC) et (C) et leur mode de vibrations.

Mode	SZNF5-P	SZNF5-AC	SZNF5-C	Shkerin et al. [14]	Amisi et al. [15]	Kamishima et al. [16]
Ag	–	–	–	94	94	96
Ag	–	–	–	107	110	107
B2g	116	116	116	116	119	117
B1g	–	–	–		128	133
B2g	–	–	–	134	136	–
B3g	–	–	–		140	138
B2g	143	143	143	144	145	146
B3g	–	–	–	–	155	–
Ag	166	166	166	167	174	169
Ag	239	240	239	239	254	242
–	–	264	–	–	–	–
Ag	277	–	277	276	278	278
B1g	–	–	–	–	281	–
B3g or B1g	315	315	315	313	310	315
na	–	366	–	–	–	–
B1g	391	392	391	392	390	392
Ag	411	411	411	411	398	413
B2g	438	447	440	441	426	441
B3g	–	–	–	–	528	–
B1g	–	–	–	–	537	547
Ag	549	553	549	551	na	556
na	–	593	–	–	–	–
na	645	640	650			
B3g	–	–	–	708	708	–
B2g	–	–	–	750	750	–
B1g	757	770	754	777	777	–

4.5.3 Comparaison des résultats XPS

L'analyse de la composition élémentaire et des états d'oxydation en surface des pérovskites SZNF5-P, SZNF5-AC et SZNF5-C ont été réalisés par spectroscopie XPS (**Figure 4.32**), et les résultats sont résumés dans le **Tableau 4.12**.

Le spectre HR-XPS du Sr 3d peut être déconvolué en quatre signaux, assignés à Sr $3d_{5/2}$ (132,7 et 133,6 eV) et Sr $3d_{3/2}$ (134,5 et 135,4 eV), confirmant ainsi la présence de Sr à l'état d'oxydation +2 (**Figure 4.32** a1, b1, c1). La séparation spin-orbite de 1,8 eV est conforme aux valeurs rapportées dans la littérature. Les rapports de surface spécifiques Sr $3d_{5/2}$/Sr $3d_{3/2}$ (0,67 pour SZNF5-AC, 0,6 pour SZNF5-P) sont proches de la valeur théorique (0,66), tandis que celui de l'échantillon SZNF5-C (0,13) s'en écarte significativement, indiquant la présence d'une phase secondaire, ce qui est en accord avec les résultats DRX [19].

Le spectre Zr 3d montre deux signaux à environ 181,0 et 183,4 eV, correspondant respectivement à Zr $3d_{5/2}$ et Zr $3d_{3/2}$ dans la structure de $SrZrO_3$, indiquant que le Zr est présent au degré d'oxydation Zr(+4) [21]. Deux autres signaux, observés à environ 182,2 et 184,5 eV, sont attribués à des oxydes de zirconium (ZrO_2) présents en surface sous forme amorphe. Le spectre Ni 2p présente deux doublets (854,5, 855,2, 856,2 et 857,5 eV) correspondant aux espèces Ni(+2) et Ni(+3) dans les structures NiO et $Sr_3Ni_4O_9$. Des pics satellites à 860,4, 862,7 et 865,9 eV sont également observés, suggérant une oxydation partielle du Ni(+2) en Ni(+3) lors de la calcination réalisée à l'air. Cinq signaux ont été détectés pour le Fe (709,6, 710,5, 711,5, 712,5 et 713,7 eV), représentant des ions Fe(+3) intégrés dans la structure $SrZrO_3$ dans divers environnements (interstitiel, substitution, etc.). Le spectre O 1s présente deux signaux à 529,1 et 531,5 eV, attribués respectivement aux atomes d'oxygène O(-2) dans la maille cristalline de $SrZrO_3$ et aux espèces oxygénées de surface telles que les hydroxyles ou les carbonates. Notons que la contribution des atomes d'oxygène de la maille est significativement plus élevée pour les échantillons synthétisés par les méthodes P et AC.

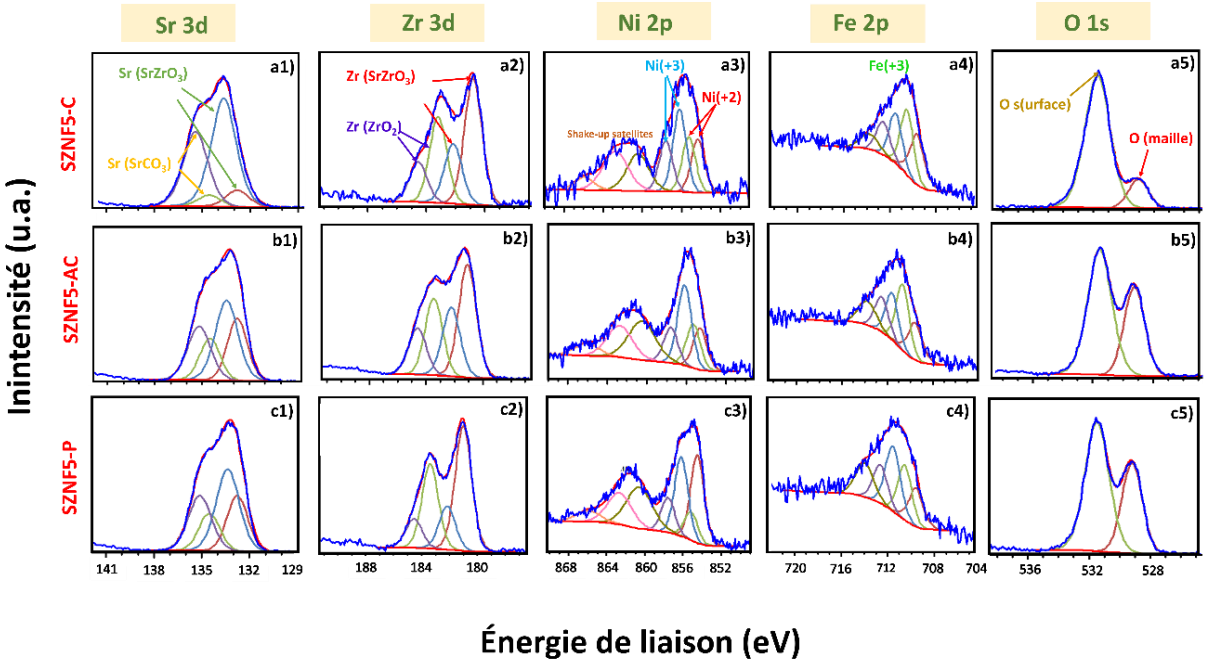


Figure 4.32 Spectres XPS-HR des formulations SZNF5-C (a1-a5), SZNF5-AC (b1-b5) et SZNF5-P (c1-c5) avant réduction, montrant les états d'oxydation et la composition en surface des éléments Sr, Zr, Ni, Fe et O. Spectres Sr 3d (a1-c1), Zr 3d (a2-c2), Ni 2p (a4-c4), Fe 2p (a4-c4) et O 1s (a5-c5).

Les variations observées dans les signaux Sr 3d et O 1s pour SZNF5-C, par rapport aux échantillons SZNF5-P et SZNF5-AC, soulignent l'impact des méthodes de synthèse sur la chimie de surface des pérovskites. Ces observations suggèrent qu'une proportion notable de Sr dans SZNF5-C n'est pas intégrée dans la structure pérovskite, comme confirmé également par les résultats de DRX.

Tableau 4.12 Analyse XPS des éléments et phases des pérovskites SZNF5-AC, SZNF5-P et SZNF5-C.

Élément	Nom	Position (eV)	% Phase (SZNF5-AC)	Position (eV)	% Phase (SZNF5-P)	Position (eV)	% Phase (SZNF5-C)
Sr3d	Sr $3d_{5/2}$ ($SrZrO_3$)	132,76	40	132,77	37,54	132,8	11,99
	Sr $3d_{5/2}$ ($SrCO_3$)	133,45	60	133,37	62,46	133,66	88,01
O1s	O(2-) (maille)	529,24	37	529,18	36,97	529,01	14,14
	O(2-) (CO_3)	531,54	63	531,47	62,73	531,74	85,86
Zr3d	Zr $3d_{5/2}$ ($SrZrO_3$)	181,07	62	181	74,32	180,8	67,34
	Zr $3d_{5/2}$ Zr(4+)	182,22	38	182,16	25,68	182,16	32,66
Ni2p$_{3/2}$	Ni(2+) a	854,62	19	854,51	38,19	854,33	21,95
	Ni(2+) b	855,29	21	855,18	12,06	855,25	21,95
	Ni(3+) a	856,18	39	856,19	34,67	856,19	34,15
	Ni(3+) b	857,58	17	857,59	15,08	857,59	21,95
Fe2p$_{3/2}$	Fe(3+) a	709,56	17	709,58	17,24	709,64	25,64
	Fe(3+) b	710,66	28	710,54	24,14	710,52	28,21
	Fe(3+) c	711,59	20	711,55	29,89	711,49	21,79
	Fe(3+) d	712,5	16	712,5	16	712,58	15,38
	Fe(3+) e	713,77	15	713,77	15	713,76	8,97

4.5.4 Comparaison des résultats de TPR-H2 et chimisorption

La **Figure 4.33** présente les profils TPR-H_2 pour les catalyseurs SZNF5 synthétisés par les trois méthodes et le **Tableau 4.13** résume les résultats des caractérisations physico-chimique après réduction. Les tests TPR-H_2 montrent que le profil de réduction dépend fortement de la méthode de synthèse utilisée. Les méthodes (P) et (AC) présentent respectivement une réductibilité de 94 et 93 % contre une réductibilité de 86 % pour la méthode (C).

La déconvolution des profils permet de déterminer les zones de consommation d'hydrogène observées. SZNF5-P et SZNF5-AC présentent plusieurs zones de consommation d'hydrogène indiquant la présence de diverses espèces réductibles. Pour SZNF5-P, la première et la deuxième zone de consommation se situent entre 100 et 300 °C, tandis que pour la méthode SZNF5-AC, elle couvre la plage de température de 100 à 360 °C. Ces zones sont attribuées à la réduction de NiO en surface [25,26,43]. La deuxième zone de réduction entre 300 et 500 °C correspond à la réduction d'espèce NiOx en surface de la pérovskite, comme proposé par Dama et al. [25] sur des matériaux similaires. Cette zone représente la plus forte consommation pour SZNF5-P, tandis qu'elle constitue une plus petite part de la consommation de SZNF5-AC. La région entre 350 et 550 °C pour SZNF5-P et entre 400 à 600 °C pour SZNF5-AC pourrait être attribuée à la réduction des espèces NiOx intégrées dans la structure de la pérovskite [44] ou à la réduction d'espèces Ni(+3) de la phase $Sr_4Ni_3O_9$ comme discuté précédemment. Cette zone représente la plus forte consommation pour SZNF5-AC, ce qui correspond aux résultats observés par DRX sur la présence majoritaire de la phase secondaire $Sr_4Ni_3O_9$ par rapport à la méthode (P).

En revanche, la méthode (C) présente un profil de réductibilité différent. Notons l'absence de réduction à faible température correspondant à la réduction de NiO et la présence de deux zones de réduction à haute température entre 400 et 600 °C. Ces observations peuvent être attribuées à l'encapsulation des phases NiO dans les structures telles que $SrCO_3$, $SrZrO_3$ et $Sr_4Ni_3O_9$, rendant ces sites moins accessibles et limitant ainsi leur réduction.

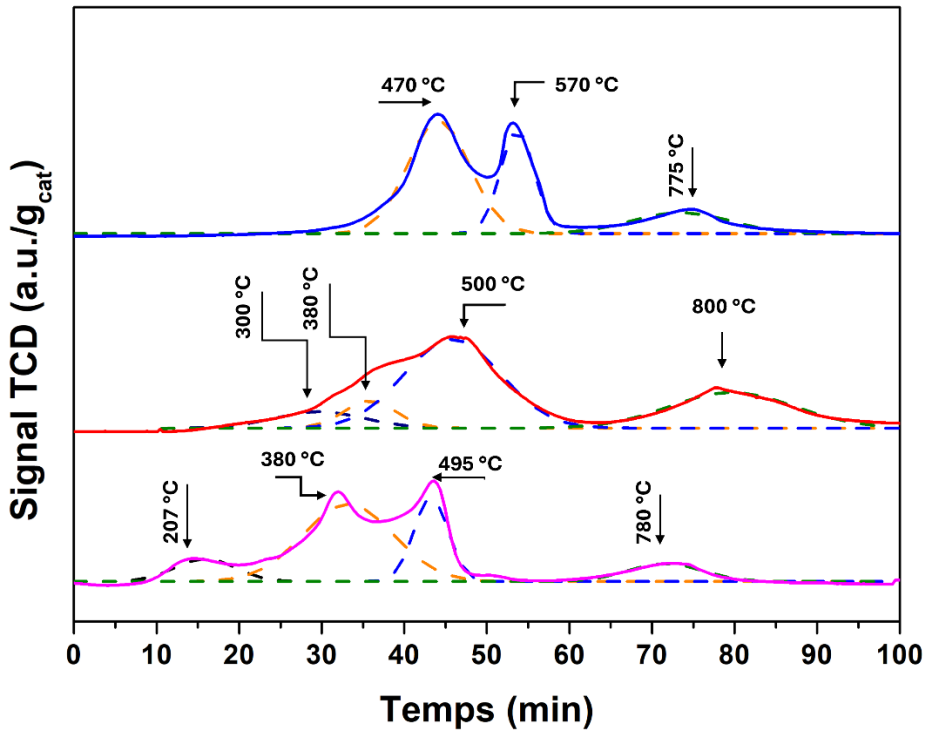


Figure 4.33 Profils de déconvolution H2-TPR des pérovskites SZNF5 synthétisées par les méthodes (P), (AC) et (C).

Les tests de chimisorption d'hydrogène résumés dans le **Tableau 4.13** montrent également des différences notables pour les trois méthodes de synthèses. La méthode (P) montre la présence de phase actives en surface du matériau, avec une surface métallique accessible de 1,2 m^2 g^{-1}. La méthode (AC) montre une surface métallique en surface de 0,86 m^2 g^{-1} alors que cette valeur n'est que de 0,04 m^2 g^{-1} pour la méthode (C), ce qui provient vraisemblablement d'une encapsulation des phases réduites par des phases inertes en surface.

Tableau 4.13 Propriétés physico-chimiques des formulations SZNF5-C, SZNF5-AC et SZNF5-P après réduction

Échantillon	Réductibilité (%)	Consommation H_2 (mmol H_2 g^{-1})	Chimisorption H_2 (µmol g^{-1})	Surface métallique accessible (S^0_{Ni} m^2 g^{-1})
SZNF5-C	86	3,1	0,5	0,04
SZNF5-AC	93	3,4	11	0,86
SZNF5-P	95	3,5	18	1,2

4.5.5 Comparaison des résultats TPD-CO2

Les profils TPD-CO_2 des catalyseurs SZNF5 après réduction à 800 °C pendant 1 h sont présentés dans la **Figure 4.33**. La basicité de surface d'un catalyseur est liée à la disponibilité de l'oxygène de surface et la TPD-CO_2 permet l'identification et la quantification des sites basiques.

Trois zones de désorption distinctes sont identifiées : (I) les sites basiques faibles (100 à 250 °C) correspondant à la formation de carbonate monodentate (**Eq (4.4)**) , (II) les sites basiques de Lewis de force moyenne (250-350 °C) correspondant aux carbonates polydentates, et (III) les anions oxygène de faible coordination comme sites basiques forts (450 à 750 °C) sont attribués à la formation de sites basiques bidentates (**Eq (4.5)**). L'importance de quantifier la basicité pour la réaction de reformage à sec du méthane (DRM) est corrélée avec le mécanisme de la réaction. Selon la réaction de Boudouard inverse (**Eq (4.6)**, la production de CO dépend de la réaction entre le carbone de surface, résultant de la décomposition de CH_4, et la dissociation de CO_2 sur des sites basiques qui fournissent de l'oxygène mobile sur la surface du catalyseur. Cette réaction permet la gazéification du carbone de surface, augmentant ainsi la stabilité et l'activité du catalyseur. Par conséquent, la réduction du carbone de surface est directement corrélée avec la basicité du catalyseur.

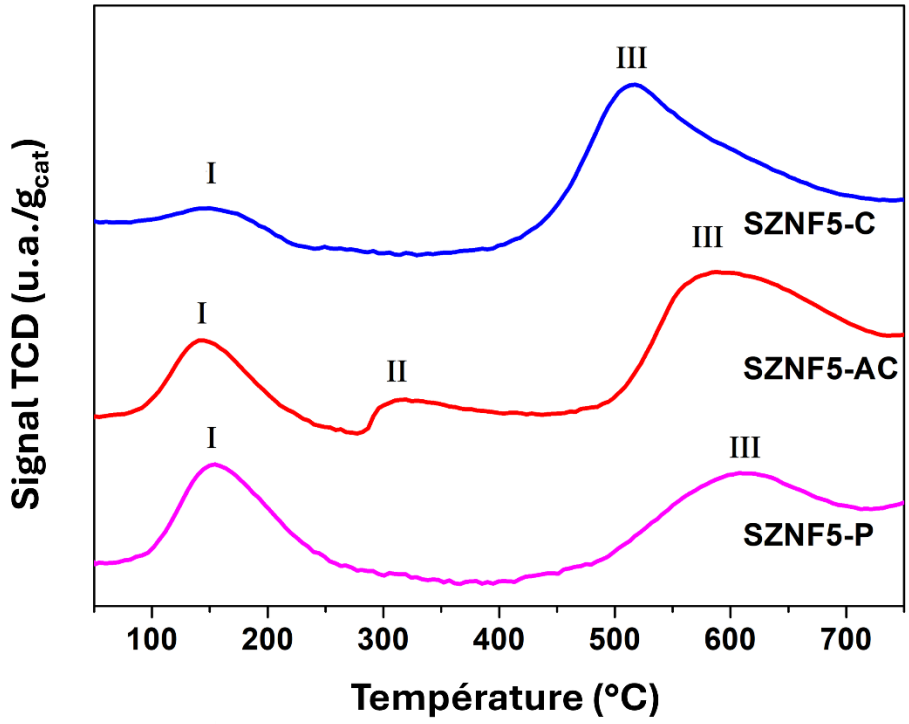


Figure 4.34 Profils TPD-CO_2 des pérovskites SZNF5 synthétisées par les méthodes (P), (AC) et (C).

Les résultats de l'analyse par spectroscopie de masse du CO_2 désorbé sont résumés dans le

Tableau 4.*14*. Les profils de désorption des pérovskites SZNF5 synthétisées par les différentes méthodes montrent des différences significatives. Les méthodes C et P présentent deux types de sites basiques (I) et (III), tandis que la méthode AC montre les trois types de sites. En considérant la quantité de CO_2 désorbé, SZNF5-P affiche la basicité totale la plus élevée, avec 27 % attribués aux sites faibles et 73 % aux sites forts, suivi de SZNF5-AC (96 µmol $CO_2\,g^{-1}$) où 32 % des sites sont faibles et 59 % forts, et enfin, SZNF5-C (45 µmol $CO_2\,g^{-1}$), qui possède principalement des sites forts à 86 % et des sites faibles à 14 %.

Tableau 4.14 Basicité TPD-CO_2 pour la pérovskite SZNF5 synthétisé par les méthodes (P), (AC) et (C).

Échantillon	Basicité (µmol CO_2/g_{cat})			
	Faible (I)	Moyen (II)	Fort (III)	Basicité totale (µmol CO_2/g_{cat})
SZNF5-P	46	0	123	169
SZNF5-AC	31	8	56	96
SZNF5-C	7	0	38	45

La présence de sites basiques forts peut être attribuée à la formation de carbonates bidentates sur la surface des pérovskites, qui présentent une grande stabilité et une forte affinité pour le CO_2. Les sites basiques forts contribuent à la gazéification du carbone déposé à haute température [25]. Il est également rapporté que la basicité faible améliore l'activation du CO_2 à basse température en raison des carbonates monodates, qui se forment par interaction du CO_2 avec un seul site oxygène basique à la surface de la pérovskite [45].

La voie P est considérée comme la méthode de synthèse offrant la plus grande basicité. La présence à la fois de sites basiques faibles et forts pour l'activation du CO_2 et la gazéification du carbone offre un avantage significatif pour la réaction de DRM par rapport aux catalyseurs SZNF5-C et SZNF5-AC. Ainsi, le catalyseur SZNF5-P présente un fort potentiel pour améliorer l'efficacité et la durabilité dans la réaction de DRM.

4.5.6 Discussion générale

La comparaison des trois méthodes de synthèses met en évidence l'influence significative de la méthode de synthèse sur les propriétés structurales, texturales et de surface des pérovskites SZNF5.

Les analyses DRX et XPS montrent que la méthode Pechini favorise une meilleure incorporation des cations Ni et Fe dans la maille de la pérovskite $SrZrO_3$. En effet, cette méthode montre la contraction la plus importante de la maille cristalline et limite la formation des phases secondaires.

Les analyses XPS confirment ce résultat : SZNF5-P et SZNF5-AC présentent des proportions plus élevées d'oxygène dans la maille et une meilleure intégration du Sr dans la structure pérovskite. En revanche, une proposition plus élevée de phase $SrCO_3$ est observée pour SZNF5-C, indiquant une cristallisation incomplète de la phase $SrZrO_3$.

Par ailleurs, les tests de TPR-H_2 et pulses-H_2 (voir section 5.4) montrent une meilleure réductibilité de SZNF5-P (94 %) et SZNF5-AC (93 %) en comparaison avec SZNF5-C (85 %). Les tests de pulses-H_2 ont également montré une surface métallique accessible de 1,2 $m^2\ g^{-1}$ pour la méthode SZNF5-P, contre 0,86 $m^2\ g^{-1}$ pour SZNF5-AC et une très faible surface métallique (0,04 $m^2\ g^{-1}$) accessible pour la formulation SZNF5-C.

Enfin, les analyses TPD-CO_2 (voir section 5.5) ont montré que la formulation SZNF5-P présente la basicité la plus élevée avec une majorité de sites basiques forts.

4.6 Performance catalytique pour la réaction de reformage à sec du méthane

4.6.1 Influence de la température

Les catalyseurs SZNF5 (P, AC, C) ont été évaluées pour la réaction de reformage à sec du méthane (DRM) Eq **(4.10)** afin de déterminer l'influence de la méthode de synthèse sur la réactivité de la pérovskite $SrZr_{0.5}Ni_{0.4}Fe_{0.1}O_3$. Des tests isothermes ont été réalisés à pression atmosphérique avec un mélange stœchiométrique de 15 mL min^{-1} de CH_4, 15 mL min^{-1} de CO_2 et 3 mL min^{-1} de N_2 à l'entrée du réacteur avec une masse de catalyseur de 50 mg. Le WHSV a été maintenu constant à 40 L $h^{-1}\ g^{-1}$.

Les conversions de CO_2 et de CH_4 sont illustrées respectivement sur la **Figure 4.35** et la **Figure 4.36**, et les analyses du rapport H_2/CO sont présentées sur la **Figure 4.37**.

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2\ (\Delta H^{\circ}_{r,298K} = +247\ kJ/mol) \quad (4.10)$$

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O\ (\Delta H^{\circ}_{r,298K} = +40.6\ kJ/mol) \quad (4.11)$$

La conversion de CH_4 en fonction de la température pour les catalyseurs SZNF5 augmente en fonction de la température dans la plage 600 à 750 °C. La catalyseur SZNF5- P présente des conversions plus élevées en comparaison avec les autres méthodes de synthèse à toutes les températures, atteignant 68 % à 750 °C, contre 52% pour SZNF5-AC et 43 % pour SZNF5-C.

AC et 42% pour SZNF5-C.

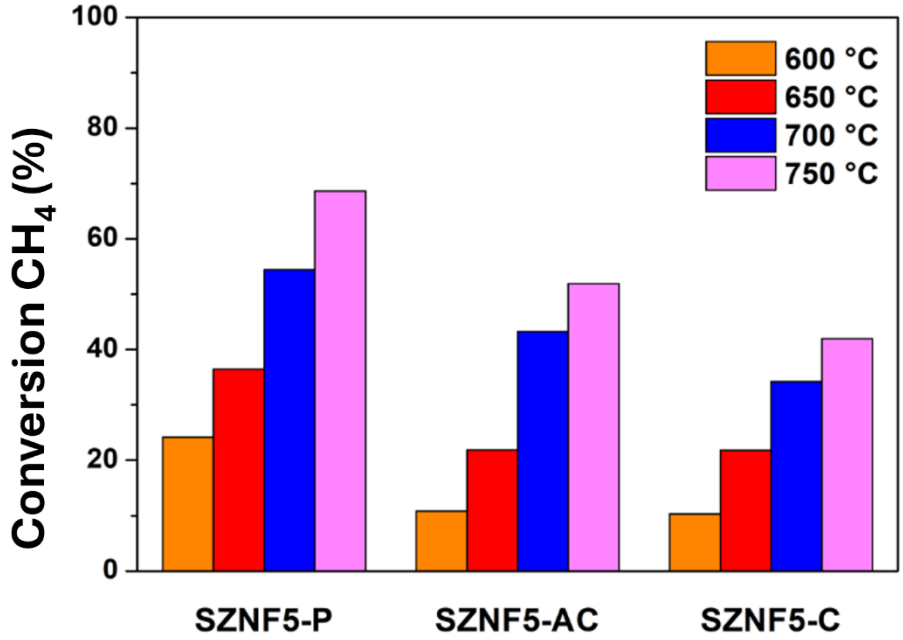


Figure 4.35 Conversion du CH_4 (%) en fonction de la température pour SZNF5 synthétisé par les méthodes (P), (AC) et (C).15 mL min^{-1} CO_2, 15 mL min^{-1} CH_4, 3 mL min^{-1} N_2, 50 mg de catalyseur, WHSV = 40 L $h^{-1}g^{-1}$, P = 1 atm.

La conversion du CO_2 en fonction de la température montre qu'à une température donnée, la conversion du CO_2 est plus élevée que celle du CH_4. Ce qui peut être expliqué par la réaction secondaire de déplacement inverse du gaz à l'eau (RWGS) **Eq (4.11)**, qui consomme davantage de CO_2 et produit du CO supplémentaire, conduisant à un rapport H_2/CO inférieur à 1.

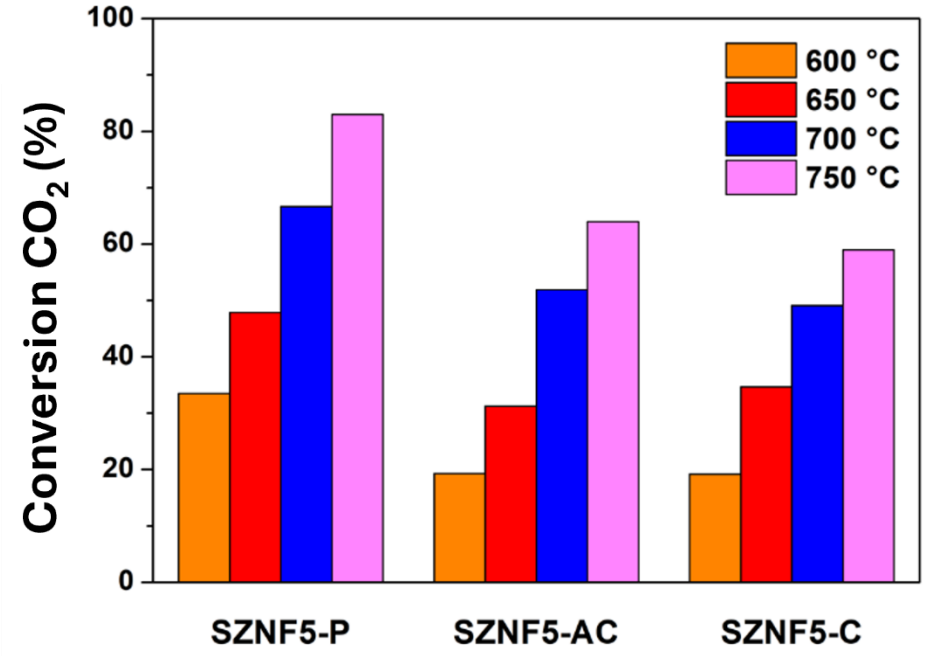


Figure 4.36 Conversion du CO_2 (%) en fonction de la température pour SZNF5 synthétisé par les méthodes (P), (AC) et (C).15 mL min^{-1} CO_2, 15 mL min^{-1} CH_4, 3 mL min^{-1} N_2, 50 mg de catalyseur, WHSV = 40 L $h^{-1}g^{-1}$, P = 1 atm.

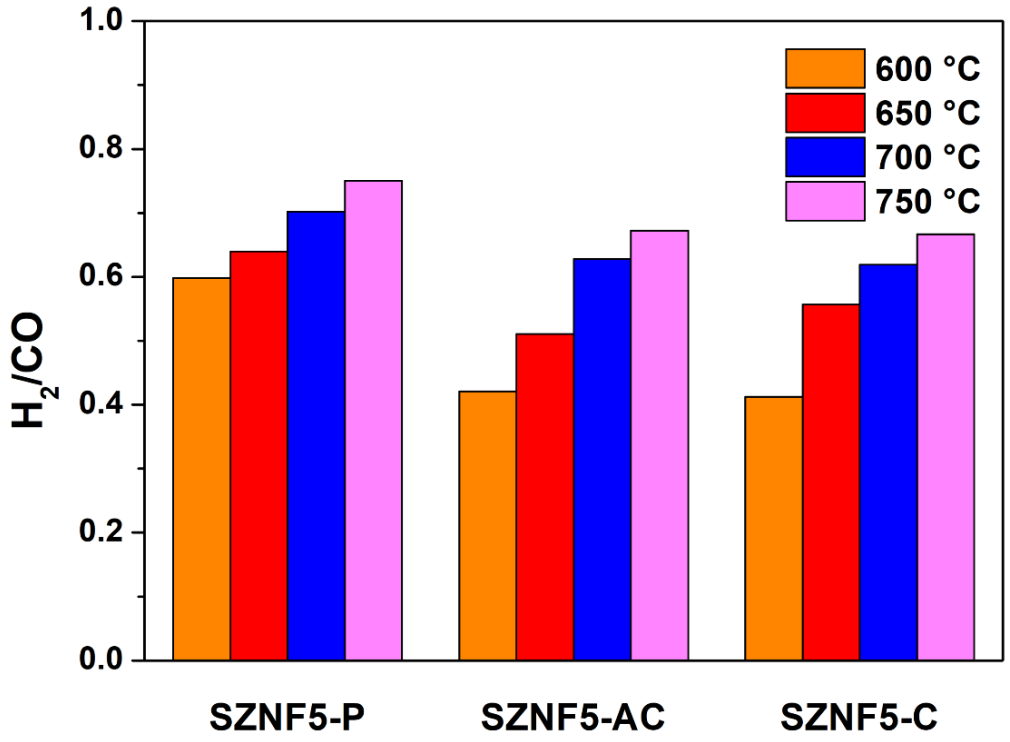


Figure 4.37 Rapport H_2/CO en fonction de la température pour SZNF5 synthétisé par les méthodes (P), (AC) et (C).15 mL min^{-1} CO_2, 15 mL min^{-1} CH_4, 3 mL min^{-1} N_2, 50 mg de catalyseur, WHSV = 40 L $h^{-1}g^{-1}$, P = 1 atm.

La **Figure 4.37** confirme le résultat précédent, avec un rapport H_2/CO toujours inférieur à 1 dans la plage de température étudiée. Il faut également noter que l'augmentation de la température de réaction améliore le rapport H_2/CO. En effet, la réaction la plus endothermique, ici la réaction de DRM, est favorisée thermodynamiquement et cinétiquement à haute température par rapport à la réaction de RWGS. A haute température, davantage de H_2 est formé par rapport à CO, ce qui correspond à une diminution de la RWGS au profit de la réaction de DRM. Il est aussi observé que SZNF5-P montre un rapport plus élevé à chaque température. A 600 °C, le rapport H_2/CO pour SZNF5-P est de 0,6, comparé à 0,4 pour SZNF5-AC et SZNF5-C, cette tendance se maintient à 750 °C avec un rapport H_2/CO pour SZNF5-P de 0,75 contre 0,67 pour SZNF5-AC et SNZF5-C. Ces résultats, couplés à ceux de la conversion du CO_2 en fonction de la température, montrent que la méthode Pechini favorise la réaction de DRM en minimisant la réaction de RWGS.

4.6.2 Test de stabilité

Un des défis majeurs du reformage à sec du méthane à échelle industrielle est la désactivation des catalyseurs à base de Ni, principalement en raison du dépôt de coke et au frittage du métal actif à haute température. Les dépôts de coke sont causés par la formation de carbone généré par des réactions secondaires comme la décomposition du méthane **Eq (4.12)** et la réaction de Boudouard, **Eq (4.13)**.

$$CH_4 \rightarrow C(s) + 2H_2 \ (\Delta H_r^\circ = +75 \text{ kJ mol}^{-1}) \quad (4.12)$$

$$2CO \rightarrow C(s) + CO_2 \ (\Delta H_r^\circ = -171 \text{ kJ mol}^{-1}) \quad (4.13)$$

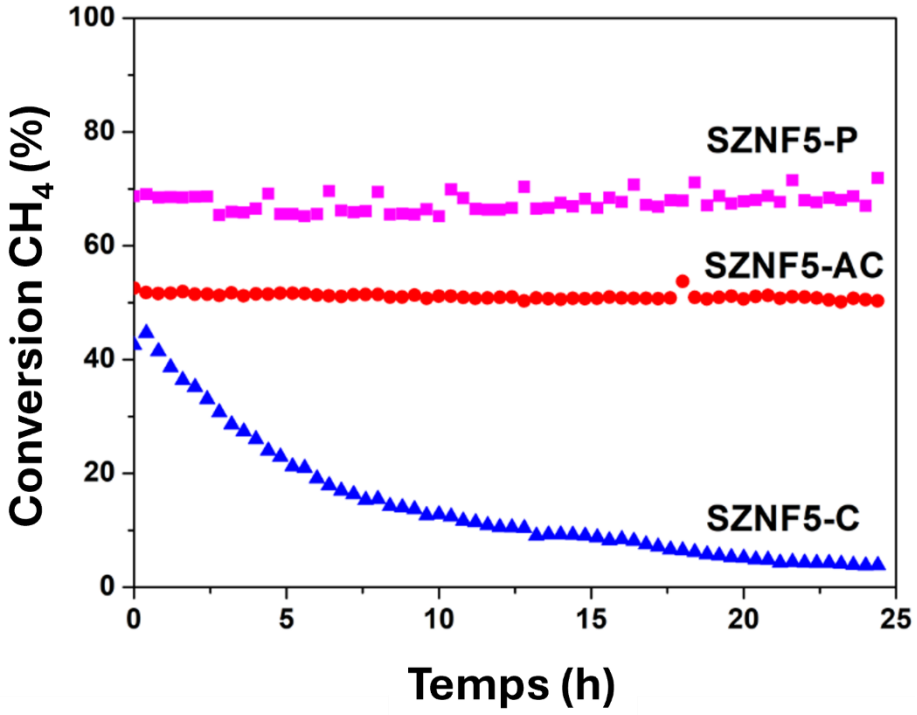


Figure 4.38 Tests de stabilité pendant 25 h de la conversion du CH_4 pour les catalyseurs SZNF5 synthétisés par les méthodes (P), (AC) et (C). 15 mL min^{-1} CO_2, 15 mL min^{-1} CH_4, 3 mL min^{-1} N_2, 50 mg de catalyseur, WHSV = 40 L $h^{-1}g^{-1}$, P = 1 atm.

Après le test de variation de température, les catalyseurs ont été maintenus à 750 °C pendant 25 h pour détecter d'éventuelles variations dans les performances catalytiques, comme montré dans les **Figure 4.38** et **39** pour respectivement les conversions de CH_4 et de CO_2. Les résultats indiquent une stabilité apparente pour les formulations SZNF5-P et SZNF5-AC sur la durée des tests. Cependant, la formulation SZNF5-C montre une baisse continue de la conversion en fonction du temps de réaction, indiquant une

désactivation évidente. Cette désactivation pourrait trouver son origine dans le frittage et/ou la formation de coke, désactivant les sites actifs.

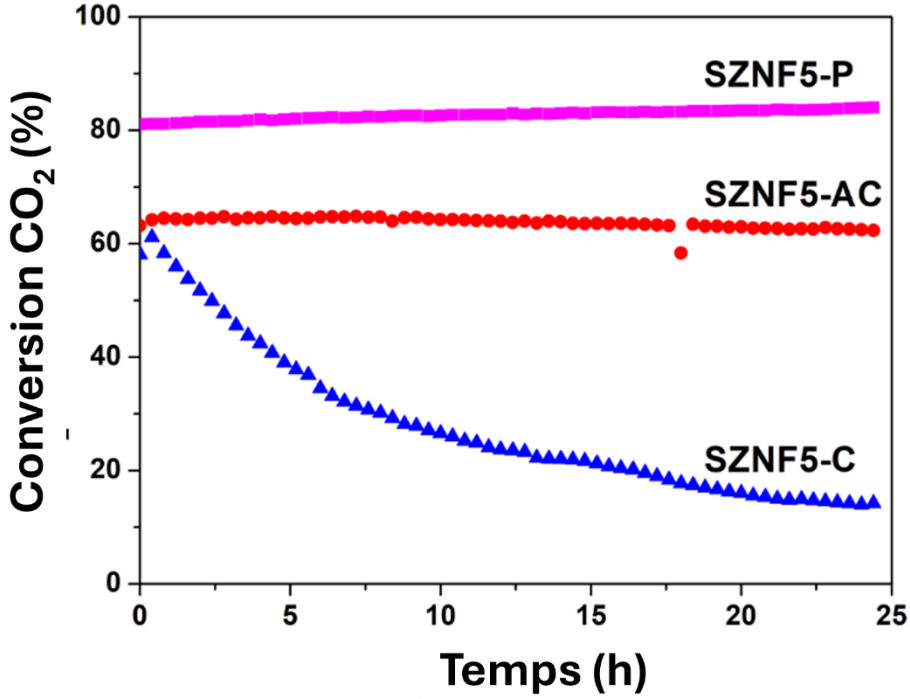


Figure 4.39 Tests de stabilité pendant 25 h de la conversion du CO_2 pour les catalyseurs SZNF5 synthétisés par les méthodes (P), (AC) et (C). 15 mL min^{-1} CO_2, 15 mL min^{-1} CH_4, 3 mL min^{-1} N_2, 50 mg de catalyseur, WHSV = 40 L $h^{-1}g^{-1}$, P = 1 atm.

Enfin, la **Figure 4.40** montre l'évolution du rapport H_2/CO pendant les tests de stabilité. Comme pour les tests de conversion, le rapport H_2/CO est stable pour SZNF5- P et SZNF5-AC, tandis que la formulation SNF5-C montre une diminution progressive du rapport H_2/CO.

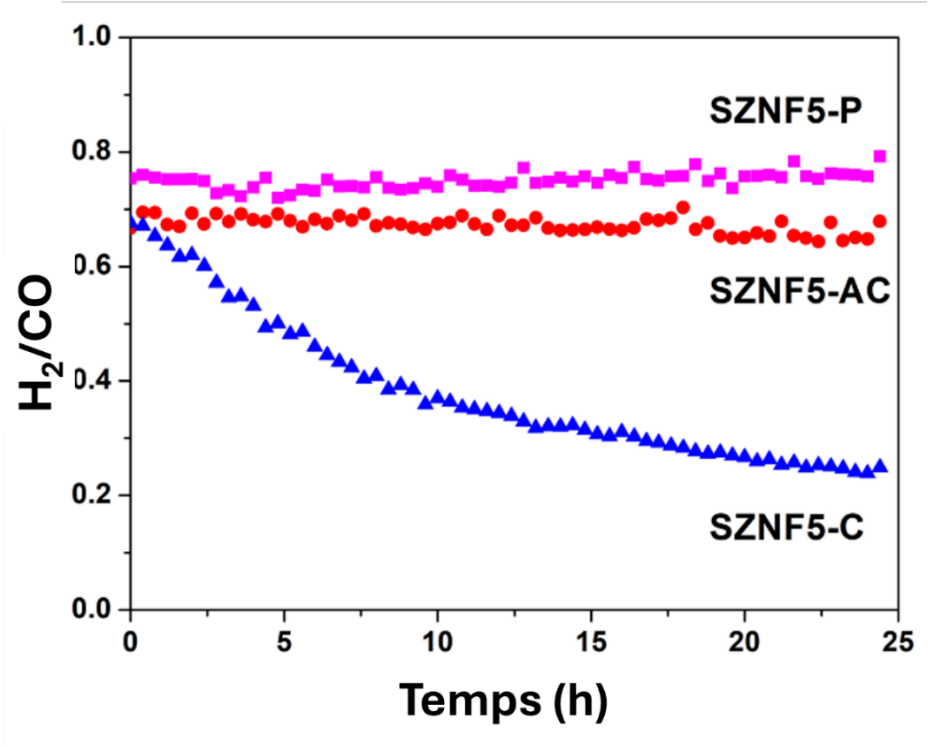


Figure 4.40 Tests de stabilité pendant 25 h du rapport H_2/CO pour les catalyseurs SZNF5 synthétisés par les méthodes (P), (AC) et (C). 15 mL min^{-1} CO_2, 15 mL min^{-1} CH_4, 3 mL$min^{-1}N_2$, 50 mg de catalyseur, WHSV = 40 L $h^{-1}g^{-1}$, P = 1 atm.

4.7 Caractérisations après tests catalytiques

4.7.1 Caractérisations par MEB et EDX

La **Figure 4.41** présente les images SEM des échantillons SZNF5 synthétisés. Les images dans la **Figure 4.41**A, E, I démontrent que la méthode de synthèse a un effet significatif sur la morphologie du catalyseur. La formulation SZNF5-P présente une morphologie lamellaire avec des particules en surface, probablement de NiO. La morphologie du SZNF5-C est lamellaire et présente des zones rugueuses comme observé précédemment [57]. Pour la méthode SZNF5-AC, la morphologie est alvéolaire lisse, comme documentée dans la littérature [2,9,10]. Cette structure particulière provient du CO_2 libéré pendant la synthèse. La cartographie élémentaire après synthèse fournit de plus amples informations concernant la composition de surface. Pour SZNF5- C, des zones distinctes de Sr et Zr sont observées, suggérant la formation de phases secondaires. Au contraire, une distribution homogène des éléments est observée pour SZNF5-P et le SZNF5-AC, indiquant une composition plus uniforme. Ces résultats sont en accord avec les analyses détaillées XPS et XRD, qui ont également mis en

évidence des différences de cristallinité et de distributions élémentaires en fonction de la méthode de synthèse.

Après réaction, de nombreuses particules sont visibles à la surface de la formulation SZNF5-P en raison de l'exsolution de l'alliage Ni-Fe. Pour SZNF5-C, des particules sphériques sont observées à la surface, vraisemblablement des agglomérats de Ni et Fe ayant subi un frittage à la suite du test catalytique. La cartographie élémentaire post-réaction montre la présence prédominante de Sr en surface de SZNF5-C. Pour le SZNF5- AC, la morphologie alvéolaire est conservée et aucun changement morphologique significatif n'est observé après utilisation. Les catalyseurs SZNF5-P et SZNF5-AC montrent une distribution homogène de Sr, Zr, Ni et Fe après réaction, indiquant l'absence de phases secondaires. Il faut remarquer que l'élément carbone n'a pas été analysé car le support utilisé pour réaliser la cartographie contient du carbone.

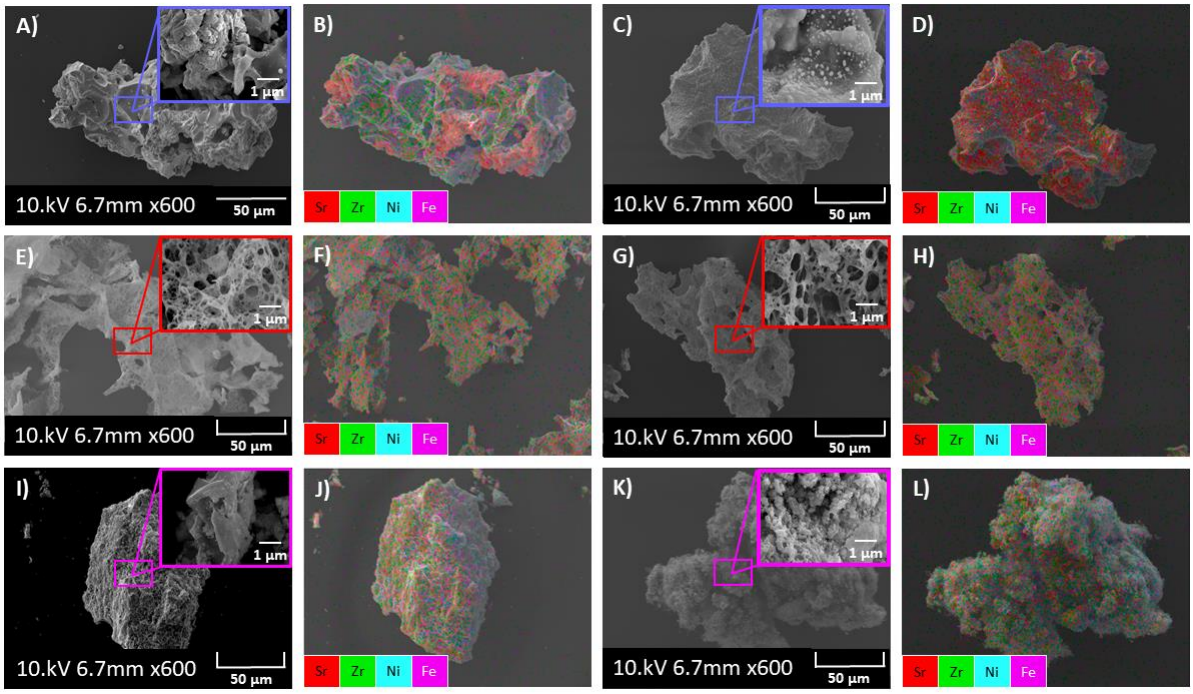


Figure 4.41 Images SEM et cartographies élémentaires des formulations SZNF5-C (A-D), SZNF5-AC (E-H), SZNF5-P (I-L). Echantillons après synthèse : A, E, I. Echantillons après le test de stabilité : C,G,K.

4.7.2 Résultats DRX et ATG après tests catalytiques

La **Figure 4.42** montre les diffractogrammes des catalyseurs après les tests de stabilité. Les résultats indiquent que la structure de la pérovskite $SrZrO_3$ est maintenue, résultat en accord avec de précédentes recherches sur le même type de pérovskites [25,26,45]. Cette stabilité structurale s'explique par la substitution partielle au site B dans la formule générale $AB_xB'_{1-x}O_3$, où A = Sr, B = Zr et B' = Ni, Fe. Pendant la réduction, les cations Ni et Fe s'exsolvent depuis les sites B' vers la surface sous forme de Ni(0) ou d'un alliage Ni-Fe. En revanche, le Zr est non réductible dans les conditions de réduction et de reformage, et est donc maintenu dans la structure pérovskite. Pour compenser l'exsolution de Ni et Fe, une partie de Sr migre vers la surface, formant des phases secondaires telles que SrO et $SrCO_3$, comme l'indiquent les diffractogrammes. La présence de carbone solide est également détectée sur les trois catalyseurs.

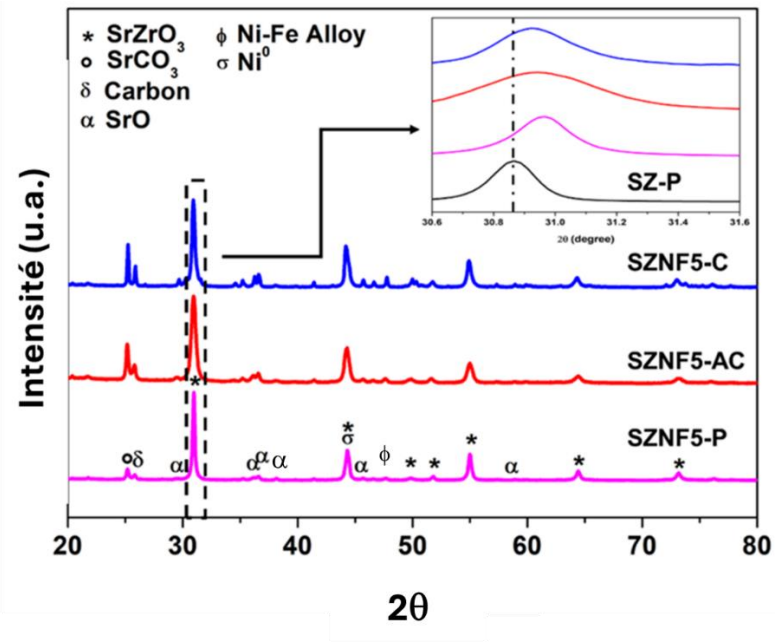


Figure 4.42 Analyses DRX pour les catalyseurs SZNF5-P, SZNF5-AC et SZNF5-C après tests catalytiques.

Les mesures ATG réalisées après les tests de stabilité confirment la formation de carbone après réaction. Pour SZNF5-P, la quantité de carbone déposée est estimée à 0,2 mgC/g_{cat}, pour SZNF5-AC et SZNF5-C, les valeurs sont respectivement de 0,49 mgC/g_{cat} et 0,5 mgC/g_{cat}. La faible quantité de dépôt de carbone suggère que la désactivation rapide observé pour SZNF5-C n'est pas due à un empoisonnement par le carbone mais à la faible densité de sites actifs en surface du catalyseur, comme montré

dans les tests de chimisorption, ainsi qu'au frittage des particules de Ni(0) (voir **Figure 4.41**).

4.8 Conclusion du chapitre

Ce chapitre met en évidence l'influence des méthodes de synthèse Pechini, auto-combustion et citrate sur les propriétés structurales, physico-chimiques et catalytiques des pérovskites $SrZrO_3$ substituées au Ni et Fe. Les résultats obtenus montrent que la méthode de synthèse impacte significativement la structure cristalline, la formation de phases secondaires ainsi que la dispersion et la réactivité des métaux actifs.

Les diffractogrammes révèlent que la méthode Pechini favorise une meilleure incorporation du Ni et Fe dans la structure pérovskite, limitant la formation de phases secondaires, contrairement aux méthodes auto-combustion et citrate qui montrent une proportion plus importante de phase secondaires non désirées. De plus, la méthode Pechini conduit à la formation de cristallites plus grands, tandis que la méthode auto-combustion génère des cristallites plus petites.

Les analyses TPR-H_2 et Pulses-H_2 indiquent que les matériaux synthétisés par la méthode Pechini présentent une meilleure exsolution de l'alliage Ni-Fe, comme en témoignent une réductibilité plus élevée et une surface métallique active plus importante après réduction. L'analyse TPD-CO_2 met également en évidence une basicité de surface plus importante avec cette méthode, facilitant l'activation du CO_2 dans la réaction DRM.

Ces différences de surface et de structure induisent des différences de réactivité. Dans le cas de la méthode Pechini, le catalyseur SZNF5-P présente les meilleures conversions en CH_4 et CO_2 ainsi que le rapport H_2/CO le plus élevé. En termes de stabilité, les tests de moyenne durée sur 25 h à 750 °C ne montrent pas de désactivation pour les méthodes Pechini et auto-combustion, contrairement au catalyseur issu de la méthode citrate qui subit une désactivation rapide, probablement due au frittage.

4.9 Bibliographie

[1] Royer S, Duprez D, Can F, Courtois X, Batiot-Dupeyrat C, Laassiri S, et al. ChemInform Abstract: Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality. ChemInform 2014;45:chin.201450214. https://doi.org/10.1002/chin.201450214.

[2] Chick LA, Pederson LR, Maupin GD, Bates JL, Thomas LE, Exarhos GJ. Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. Materials Letters 1990;10:6–12. https://doi.org/10.1016/0167-577X(90)90003-5.

[3] Ahmad YH, Mohamed AT, El-Sayed HA, Kumar A, Al-Qaradawi SY. Design of Ni/La2O3 catalysts for dry reforming of methane: Understanding the impact of synthesis methods. International Journal of Hydrogen Energy 2022;47:41294–309. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.190.
[4] Deganello F. Nanomaterials for environmental and energy applications prepared by solution combustion based-methodologies: Role of the fuel. Materials Today: Proceedings 2017;4:5507–16. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.006.
[5] Specchia S, Civera A, Saracco G. In situ combustion synthesis of perovskite catalysts for efficient and clean methane premixed metal burners. Chemical Engineering Science 2004;59:5091–8. https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.08.028.
[6] Komova O, Mukha S, Ozerova A, Odegova G, Simagina V, Bulavchenko O, et al. The Formation of Perovskite during the Combustion of an Energy-Rich Glycine–Nitrate Precursor. Materials 2020;13:5091. https://doi.org/10.3390/ma13225091.
[7] Batiot-Dupeyrat C, Gallego GAS, Mondragon F, Barrault J, Tatibouët J-M. CO2 reforming of methane over LaNiO3 as precursor material. Catalysis Today 2005;107–108:474–80. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.014.
[8] Gallego GS, Mondragón F, Barrault J, Tatibouët J-M, Batiot-Dupeyrat C. CO2 reforming of CH4 over La–Ni based perovskite precursors. Applied Catalysis A: General 2006;311:164–71. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.024.
[9] Gallego GS, Batiot-Dupeyrat C, Barrault J, Florez E, Mondragón F. Dry reforming of methane over LaNi1−yByO3±δ (B=Mg, Co) perovskites used as catalyst precursor. Applied Catalysis A: General 2008;334:251–8. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.10.010.
[10] Gallego GS, Marín JG, Batiot-Dupeyrat C, Barrault J, Mondragón F. Influence of Pr and Ce in dry methane reforming catalysts produced from La1−xAxNiO3−δ perovskites. Applied Catalysis A: General 2009;369:97–103. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.004.
[11] Valderrama G, Goldwasser MR, Navarro CUD, Tatibouët JM, Barrault J, Batiot-Dupeyrat C, et al. Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides. Catalysis Today 2005;107–108:785–91. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.010.
[12] Valderrama G, Urbina De Navarro C, Goldwasser MR. CO2 reforming of CH4 over Co–La-based perovskite-type catalyst precursors. Journal of Power Sources 2013;234:31–7. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.142.
[13] Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Cryst A 1976;32:751–67. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551.
[14] Shkerin SN, Rudakova AV, Bulanin KM, Khaliullina AS, Meshcherskikh AN, Vovkotrub EG, et al. Raman spectroscopy of SrZrO3 based proton conducting electrolyte: Effect of Y-doping and Sr-nonstoichiometry. International Journal of Hydrogen Energy 2021;46:17007–18. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.236.
[15] Amisi S, Bousquet E, Katcho K, Ghosez P. First-principles study of structural and vibrational properties of SrZrO 3. Phys Rev B 2012;85:064112. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.064112.

[16] Kamishima O, Hattori T, Ohta K, Chiba Y, Ishigame M. Raman scattering of single-crystal $SrZrO_3$. J Phys: Condens Matter 1999;11:5355–65. https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/27/311.
[17] Suriyayothin NP. Structure and electrical properties of strontium zirconate 1984. https://doi.org/10.6083/M4QV3JQ4.
[18] Singh N, Kim I-W, Watanabe S, Gundu Rao TK, Singh V. Trivalent gadolinium doped SrZrO3 perovskite ceramic: Sol-gel synthesis, paramagnetic centres, and luminescence studies. Ceramics International 2020;46:22108–15. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.261.
[19] Tian Q, Zhang L, Liu J, Li N, Ma Q, Zhou J, et al. Synthesis of MoS_2 /$SrZrO_3$ heterostructures and their photocatalytic H_2 evolution under UV irradiation. RSC Adv 2015;5:734–9. https://doi.org/10.1039/C4RA11135D.
[20] Gu J, Sun X, Jiang L, Zhang Z, Norby T, Han D. Surface protonic conduction in porous alkaline earth zirconate perovskites $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, and $BaZrO_3$. J Mater Chem A 2024:10.1039.D4TA04438J. https://doi.org/10.1039/D4TA04438J.
[21] Alharbi FF, Aman S, Ahmad N, Ejaz SR, Manzoor S, Khosa RY, et al. Design and fabrication of novel MnCr2O4 nanostructure: electrochemically deposited on stainless steel strip with enhanced efficiency towards supercapacitor applications. J Mater Sci: Mater Electron 2022;33:7256–65. https://doi.org/10.1007/s10854-022-07909-3.
[22] Ji X, Yang F, Du Y, Li J, Li J, Hu Q. Highly active and durable La0.6Ca0.4(CrMnFeCo2Ni)O3 high entropy perovskite oxide as electrocatalyst for oxygen evolution reaction in alkaline media. Journal of Materials Science & Technology 2024;168:71–8. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.04.064.
[23] Islam MdB, Yanagida M, Shirai Y, Nabetani Y, Miyano K. NiO_x Hole Transport Layer for Perovskite Solar Cells with Improved Stability and Reproducibility. ACS Omega 2017;2:2291–9. https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00538.
[24] Carrera K, Huerta V, Orozco V, Matutes J, Fernández P, Graeve OA, et al. Formation of vacancy point-defects in hydroxyapatite nanobelts by selective incorporation of Fe3+ ions in Ca(II) sites. A CL and XPS study. Materials Science and Engineering: B 2021;271:115308. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115308.
[25] Dama S, Ghodke SR, Bobade R, Gurav HR, Chilukuri S. Active and durable alkaline earth metal substituted perovskite catalysts for dry reforming of methane. Applied Catalysis B: Environmental 2018;224:146–58. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.048.
[26] Khazaal MH, Staniforth JZ, Alfatlawi ZA, Ormerod RM, Darton RichardJ. Enhanced Methane Reforming Activity of a Hydrothermally Synthesized Codoped Perovskite Catalyst. Energy Fuels 2018;32:12826–32. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02848.
[27] Pechini M. METHOD OF PREPARING LDEAD AND ALKALINE EARTH TITANATES AND NIOBATES AND COATING METHOD USING THE SAME . TO FORM A CAPACITOR. 3,330,697, n.d.
[28] Muñoz HJ, Korili SA, Gil A. Progress and Recent Strategies in the Synthesis and Catalytic Applications of Perovskites Based on Lanthanum and Aluminum. Materials 2022;15:3288. https://doi.org/10.3390/ma15093288.

[29] George G, Ede SR, Luo Z. Fundamentals of Perovskite Oxides: Synthesis, Structure, Properties and Applications. 1st ed. CRC Press; 2020. https://doi.org/10.1201/9780429351419.
[30] Bai X, Xie G, Guo Y, Tian L, El-Hosainy HM, Awadallah AE, et al. A highly active Ni catalyst supported on Mg-substituted LaAlO3 for carbon dioxide reforming of methane. Catalysis Today 2021;368:78–85. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.12.033.
[31] Nyamdavaa E, Altantsog P, Uyanga E, Bumaa B, Chen TY, Lee CH, et al. Crystal structure study of Perovskite-type LaCoO3 electro-catalyst synthesized by Pechini method. Proceedings of 2011 6th International Forum on Strategic Technology, Harbin, Heilongjiang, China: IEEE; 2011, p. 61–4. https://doi.org/10.1109/IFOST.2011.6020966.
[32] Klein L. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. n.d.
[33] Wang X, Zhang Y, Wu Z. Magnetic and optical properties of multiferroic bismuth ferrite nanoparticles by tartaric acid-assisted sol–gel strategy. Materials Letters 2010;64:486–8. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.11.059.
[34] Andrei F, Zăvoianu R, Marcu I-C. Complex Catalytic Materials Based on the Perovskite-Type Structure for Energy and Environmental Applications. Materials 2020;13:5555. https://doi.org/10.3390/ma13235555.
[35] Ghosh S, Dasgupta S, Sen A, Maiti HS. Low temperature synthesis of bismuth ferrite nanoparticles by a ferrioxalate precursor method. Materials Research Bulletin 2005;40:2073–9. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.07.017.
[36] Garcia ABS, Bispo-Jr AG, Lima SAM, Pires AM. Effects of the Pechini's modified synthetic route on structural and photophysical properties of Eu3+ or Tb3+-doped LaAlO3. Materials Research Bulletin 2021;143:111462. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111462.
[37] Wang H, Zhang L, Hu C, Wang X, Lyu L, Sheng G. Enhanced degradation of organic pollutants over Cu-doped LaAlO3 perovskite through heterogeneous Fenton-like reactions. Chemical Engineering Journal 2018;332:572–81. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.058.
[38] Shaik EB, Pindiprolu SKSS, Phanikumar CS, Samuel T, Kumar BVN, Santhoshi PM, et al. Optical emissions of chitosan modified LaAlO3: Bi3+, Tb3+ nanoparticles for bio labeling and drug delivery to breast cancer cells. Optical Materials 2020;107:110162. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110162.
[39] Wang L, Li D, Koike M, Koso S, Nakagawa Y, Xu Y, et al. Catalytic performance and characterization of Ni-Fe catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas. Applied Catalysis A: General 2011;392:248–55. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.11.013.
[40] Theofanidis SA, Batchu R, Galvita VV, Poelman H, Marin GB. Carbon gasification from Fe–Ni catalysts after methane dry reforming. Applied Catalysis B: Environmental 2016;185:42–55. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.006.
[41] Sutthiumporn K, Maneerung T, Kathiraser Y, Kawi S. CO2 dry-reforming of methane over La0.8Sr0.2Ni0.8M0.2O3 perovskite (M = Bi, Co, Cr, Cu, Fe): Roles of lattice oxygen on C–H activation and carbon suppression. International Journal of Hydrogen Energy 2012;37:11195–207. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.059.

[42] Tomishige K, Li D, Tamura M, Nakagawa Y. Nickel–iron alloy catalysts for reforming of hydrocarbons: preparation, structure, and catalytic properties. Catal Sci Technol 2017;7:3952–79. https://doi.org/10.1039/C7CY01300K.
[43] Song X, Dong X, Yin S, Wang M, Li M, Wang H. Effects of Fe partial substitution of La 2 NiO 4 /LaNiO 3 catalyst precursors prepared by wet impregnation method for the dry reforming of methane. Applied Catalysis A: General 2016;526:132–8. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.07.024.
[44] Bhattar S, Abedin MdA, Kanitkar S, Spivey JJ. A review on dry reforming of methane over perovskite derived catalysts. Catalysis Today 2021;365:2–23. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.041.
[45] Tsiotsias AI, Charisiou ND, AlKhoori A, Gaber S, Sebastian V, Hinder SJ, et al. Towards maximizing conversion of ethane and carbon dioxide into synthesis gas using highly stable Ni-perovskite catalysts. Journal of CO2 Utilization 2022;61:102046. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102046.

Chapitre 5 : Influence de la substitution partielle sur les sites A et B de la pérovskite (Sr,Ce)(ZrNiFe)O_3

5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, l'influence de la méthode de synthèse (auto-combustion, citrate et Pechini) sur les propriétés structurales, physico-chimiques et catalytiques des pérovskites $SrZrO_3$ substituées en Ni et Fe a été étudiée. La méthode Pechini a permis la synthèse de pérovskites substituées, en réduisant la formation de phases secondaires, présentant les meilleures performances catalytiques. Dans ce chapitre, cette méthode de synthèse sera utilisée pour les différentes formulations présentées.

L'objectif principal de ce chapitre vise à évaluer l'influence des substitutions partielles sur les sites A et B de la structure de la pérovskite $SrZrO_3$, les différentes formulations sont résumées sur le **Tableau 5.1**.

Dans un premier temps, l'effet de la substitution partielle de Zr par les cations Ni et Fe a été étudiée sur la série $SrZr_{1-x}(Ni_{0.8}Fe_{0.2})_xO_3$, noté SZNFx.

Dans un second temps, la substitution partielle du Sr par le Ce est réalisée sur la formulation SZNF5 sur la série $Sr_{1-y}Ce_yZr_{0.5}(Ni_{0.8}Fe_{0.2})_{0.5}O_3$, noté SCyZNF5. L'ajout de Ce dans la structure répond à plusieurs objectifs. D'une part, compenser les déséquilibres de charges introduits par les substitutions en site B par le Ni et le Fe, et permettre d'augmenter leur solubilité. D'autre part, l'augmentation de la basicité de surface par l'incorporation de Ce dans la formulation de la pérovskite, devrait faciliter l'adsorption du CO_2 et la gazéification du carbone solide.

Dans les paragraphes suivants, nous présentons les résultats de caractérisation structurales, physico-chimiques ainsi que les performances catalytiques pour la réaction de DRM des différentes formulations.

5.2 Résultats DRX et analyse de la cristallinité de la structure

L'analyse DRX des pérovskites SZNFx et SCyZNF5 vise à évaluer les effets structuraux induits par la substitution partielle de Zr par Ni et Fe sur le site B et de Sr par Ce sur le site A de la pérovskite $SrZrO_3$ synthétisée par la méthode Pechini.

Les facteurs de tolérance (t) des différentes compositions ont été calculés par l'**Eq (5.1)**, une version modifiée de l'équation présentée dans le chapitre précédent pour inclure les substitutions sur les sites A et B.

$$t = \frac{[(1-y).r_{Sr} + y.r_{Ce}] + r_O}{[(1-x).r_{Zr} + 0.8.x.r_{Ni} + 0.2.x.r_{Fe}] + r_O.\sqrt{2}} \quad (5.1)$$

Avec :

r_{Sr}, r_{Ce}, r_O, r_{Zr}, r_{Ni} et r_{Fe} correspondent respectivement aux rayons ioniques de Sr(XII), Ce(XII), O(VI), Zr(IV), Ni(IV) et Fe(IV) et où y et x représentent respectivement la substitution en Sr et Zr .

Tableau 5.1 Propriétés structurales et composition élémentaire des échantillons calcinés.

Echantillon	Formulation théorique	Formulation expérimentale	Surface spécifique (m^2/g)	Volume des pores (cm^3/g)	Taille des cristallites (nm)	Facteur de tolérance (t)
SZ	$SrZrO_3$	$Sr_{1.06}Zr_{0.94}O_{3-\gamma}$	9,8	0,0632	41	0,95
SZNF2.5	$SrZr_{0.75}Ni_{0.2}Fe_{0.075}O_3$	$Sr_{0.92}Zr_{0.78}Ni_{0.22}Fe_{0.06}O_{3-\gamma}$	9,9	0,0721	33	0,95
SZNF5	$SrZr_{0.5}Ni_{0.4}Fe_{0.1}O_3$	$Sr_{0.97}Zr_{0.46}Ni_{0.4}Fe_{0.11}O_{3-\gamma}$	15,1	0,0847	21	0,95
SZNF7.5	$SrZr_{0.25}Ni_{0.6}Fe_{0.15}O_3$	$Sr_{0.92}Zr_{0.78}Ni_{0.22}Fe_{0.06}O_{3-\gamma}$	14,1	0,0901	11	0,96
SC1ZNF5	$SrCe_{0.1}Zr_{0.5}Ni_{0.4}Fe_{0.1}O_3$	$Sr_{0.86}Ce_{0.08}Ni_{0,4}Fe_{0.1}O_{3-\gamma}$	11,3	0,0224	36	0,94
SC2ZNF5	$SrCe_{0.2}Zr_{0.5}Ni_{0.4}Fe_{0.1}O_3$	$Sr_{0.78}Ce_{0.16}Ni_{0.38}Fe_{0.09}O_{3-\gamma}$	11,1	0,0214	25	0,92
SC3ZNF5	$SrCe_{0.3}Zr_{0.5}Ni_{0.4}Fe_{0.1}O_3$	$Sr_{0.67}Ce_{0.28}Ni_{0,41}Fe_{0.1}O_{3-\gamma}$	10,4	0,0216	14	0,91

Le **Tableau 5.1** résume les formules expérimentales obtenues par EDX, les surfaces spécifiques BET, les volumes des pores ainsi que les tailles des cristallites de $SrZrO_3$ pour les différentes formulations. Les facteurs de tolérance calculés sont compris entre 0,96 et 0,91, confirmant que la structure reste stable pour les différentes formulations théoriques.

5.2.1 Effet de la substitution sur le site B (SZNFx)

Comme discuté dans le chapitre 4 pour ces formulations, les diffractogrammes des pérovskites SZNFx présentés sur la **Figure 5.1**A, montrent que la structure pérovskite cubique $SrZrO_3$ est présente pour toutes les formulations. L'incorporation de Ni et Fe dans la structure de la pérovskite entraine la formation de phases secondaires, notamment NiO et $Sr_4Ni_3O_9$.

L'intensité des signaux de diffraction des phases secondaires augmente avec le taux de substitution, indiquant que l'incorporation du Ni et Fe dans la maille de la pérovskite est limitée au-delà d'un certain seuil. Effectivement, dès SZNF5, une coexistence entre les phases pérovskites et $Sr_4Ni_3O_9$ est observée et pour SZNF7.5, la proportion des phases secondaires est la plus importante.

Comme vu dans le chapitre précédent, le diamètre des cristallites de $SrZrO_3$ diminue progressivement de 41 nm pour la formulation $SrZrO_3$ non substituée à 11 nm pour SZNF7.5 (**Tableau 5.1**). La réduction de la taille des cristallites indique une limitation de la croissance cristalline induite par la substitution en Ni et Fe. Il a aussi été mis en évidence qu'avec l'augmentation du taux de substitution de Zr par Ni et Fe, un déplacement progressif du pic principal de diffraction de $SrZrO_3$ vers des angles plus élevés est observé, indiquant une réduction de la maille cristalline de $SrZrO_3$. Ceci peut être attribué à la substitution de Zr(4+)(0,72 Å) par de plus petits cations Ni(2+)(0,69 Å), Ni(+3)(0,7 Å) et Fe(3+)(0,645 Å).

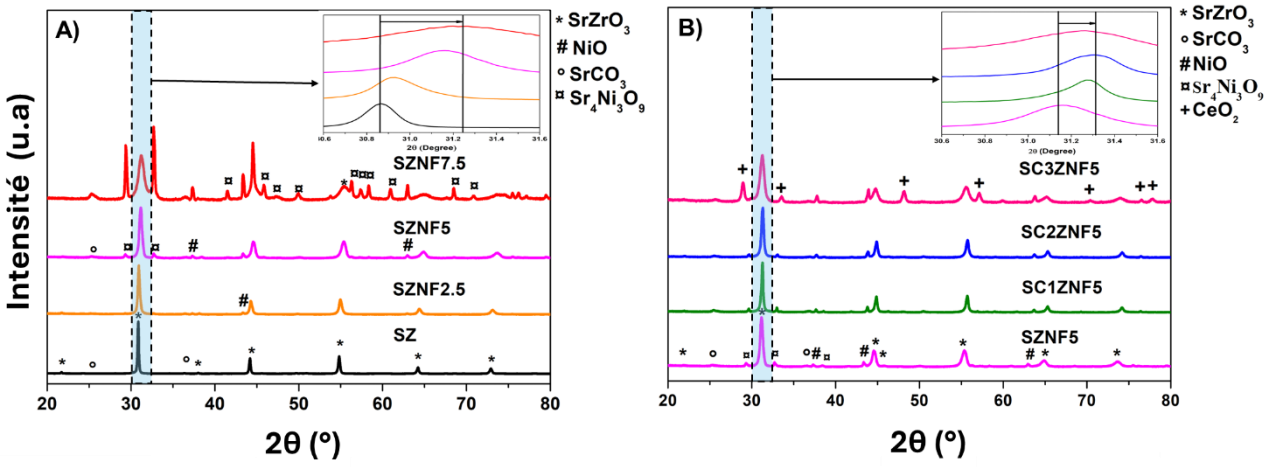


Figure 5.1 Diagrammes des rayons X des pérovskites SZNFx (A) et SCyZNF5 (B).

En ce qui concerne l'évolution de la surface spécifique, les résultats présentés sur le **Tableau 5.1** pour la famille de pérovskites SZNFx montrent que la surface spécifique

reste quasiment stable. Ces résultats suggèrent que l'introduction de Ni et Fe dans la maille pérovskite ne modifie que faiblement la surface spécifique, avec une variation allant de 9,8 m^2/g pour SZ à 15,1 m^2/g pour SZNF5.

Les résultats présentés montrent que SZNF5 représente un compromis entre l'incorporation des cations dans la structure pérovskite et la formation de phases secondaires. Ainsi, cette formulation a été choisie comme référence pour déterminer l'influence de la substitution sur le site A par le cérium pour les formulations SCyZNF5 avec y = 1, 2 et 3.

5.2.2 Effet de la substitution sur le site A (SCyZNF5)

Dans la série des formulations SCyZNF5, les diagrammes de diffraction des rayons X des substitutions partielles de Sr par Ce pour y = 0, 1, 2 et 3 sont présentés sur la **Figure 5.*1***B. Les résultats montrent que pour les formulations, la phase pérovskite $SrZrO_3$ est présente. Toutefois, des phases secondaires apparaissent selon le degré de substitution. Pour les formulations SC1ZNF5 et SC2ZNF5, les phases NiO et $Sr_4Ni_3O_9$ sont toujours présentes. Néanmoins, on remarque une baisse de l'intensité des pics de diffraction de la phase $Sr_4Ni_3O_9$. En ce qui concerne la formulation SC3ZNF5, la phase CeO_2 (JCPDS 34-0394) apparait en faible proportion, indiquant qu'à une teneur élevée en Ce, la solubilité maximale est atteinte et que l'excès de Ce précipite sous forme de CeO_2.

De plus, le diffractogramme de SC3ZNF5 montre l'absence de la phase secondaire $Sr_4Ni_3O_9$ dans cette formulation, ce qui pourrait être lié à plusieurs facteurs. Une première hypothèse serait une meilleure incorporation de Ni dans la maille de la pérovskite, augmentant sa solubilité maximale. La présence de CeO_2 pourrait également favoriser la dispersion de NiO limitant son interaction avec Sr(+2). Enfin, il est possible que $Sr_4Ni_3O_9$ soit toujours présent sous forme amorphe ou intégré dans la phase CeO_2 sous forme de nanoparticules, ce qui rendrait sa détection par DRX plus difficile.

Le zoom sur la plage 30,6-31,6° correspond au signal de diffraction principal de $SrZrO_3$ présenté sur l'insert de la **Figure 5.1**B. Dans le cas de y = 0,1, le pic de diffraction présente un déplacement vers des angles plus grands en comparaison avec SZNF5 (y = 0), suggérant une contraction de la maille cristalline en raison de la substitution d'une partie de Sr(+2)(rayon ionique de 1,44 Å) par Ce(+3) ayant un rayon ionique plus petit (1,14 Å). La figure indique également l'absence de déplacement significatif avec l'augmentation

du degré de substitution pour y = 2 et 3, indiquant une absence de contraction supplémentaire. Cette observation suggère que la substitution de Sr par Ce atteint une limite, au-delà de laquelle le cérium n'est plus soluble dans la structure de la pérovskite SZNF5. Ce résultat concorde avec l'apparition de la phase CeO_2 pour y = 3.

Concernant l'effet de la substitution partielle du Sr par le Ce sur la surface spécifique, les résultats du **Tableau 5.1** indiquent une faible variation avec le changement du degré de substitution. La surface BET des différents échantillons est d'environ 10 m^2/g et la présence de la phase secondaire CeO_2 dans la formulation SC3ZNF5 n'entraine pas de changement significatif.

5.3 Caractérisation par MEB et cartographie élémentaire

La **Figure 5.2** présente les images MEB ainsi que le mapping élémentaire des formulations SZNF5, SC1ZNF5, SC2ZNF5 ainsi que SC3ZNF5. Pour rappel, dans le chapitre 4, nous avons étudié l'effet de la substitution en Ni et Fe sur la formulation SZNFx, les conclusions indiquent une répartition homogène des éléments Sr, Zr, Ni et Fe dans les différents matériaux. Les formulations SCyZNF5 sont également homogènes pour les cations Sr, Zr, Ni et Fe. Le cérium est également réparti de façon homogène dans les différentes formulations. Bien que ce résultat ne permette pas d'affirmer la réussite de la substitution partielle du site A, il indique l'absence de ségrégation de la phase CeO_2.

Cette observation est en accord avec l'analyse DRX de la formulation SC3ZNF5 qui montre la présence de la phase cristalline CeO_2 et indique qu'elle est probablement adsorbée sur la pérovskite $SrZrO_3$ favorisant la création de lacunes d'oxygène [1].

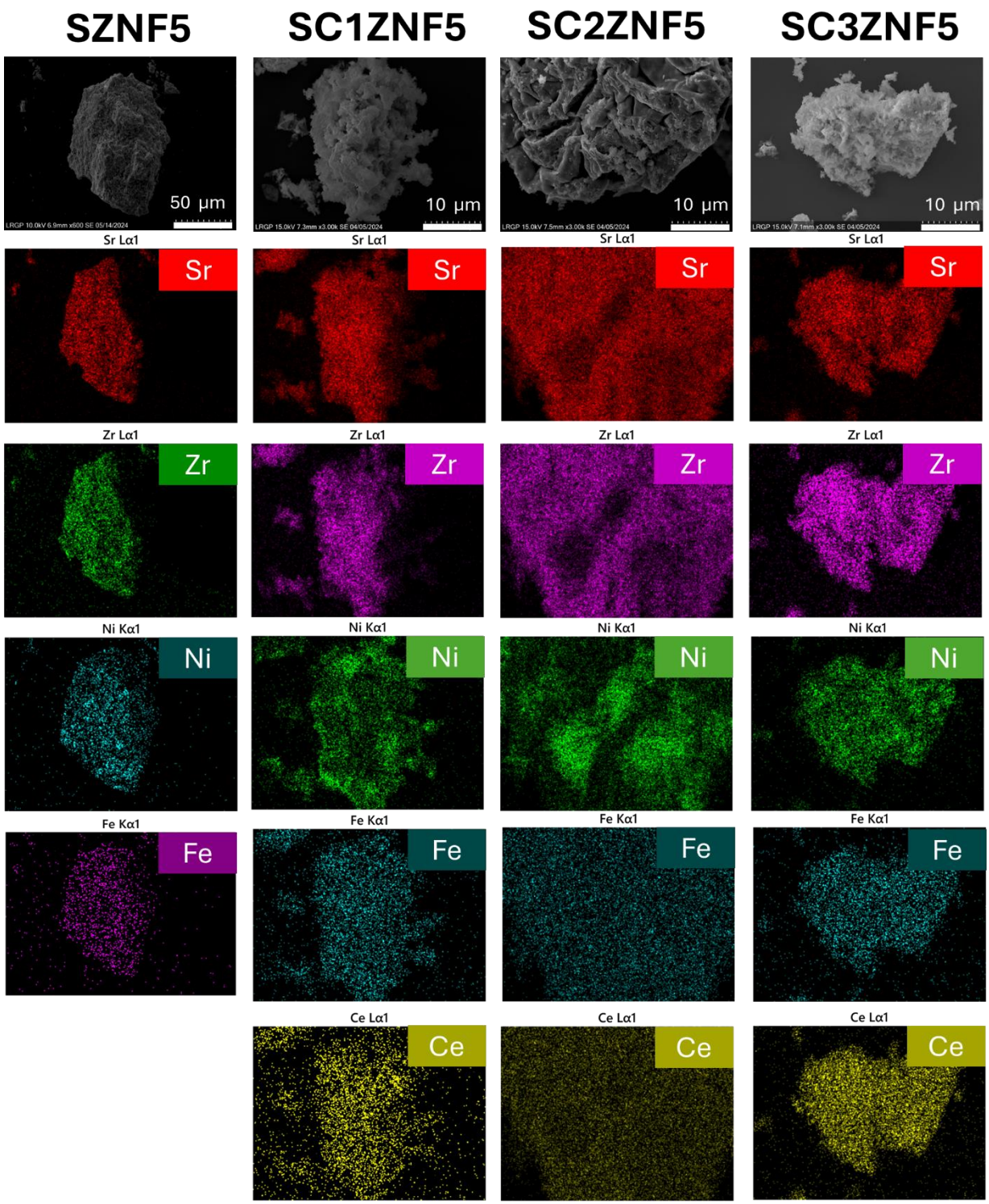


Figure 5.2 Images MEB et cartographies élémentaires pour les formulations SZNF5, SC1ZNF5, SC2ZNF5, et SC3ZNF5.

Ce résultat est en accord avec les recherches de Tian et al. [1], concernant la substitution de Ce dans la pérovskite $SrFeO_3$. Les résultats des calculs DFT montrent que le cérium se trouve dans deux environnements chimiques, en substitution partielle de Sr

par Ce, ainsi que sous forme d'oxyde de cérium (CeO_2) adsorbé en surface de $SrFeO_3$, avec la formation de lacunes d'oxygène comme illustré sur la **Figure 5.3**.

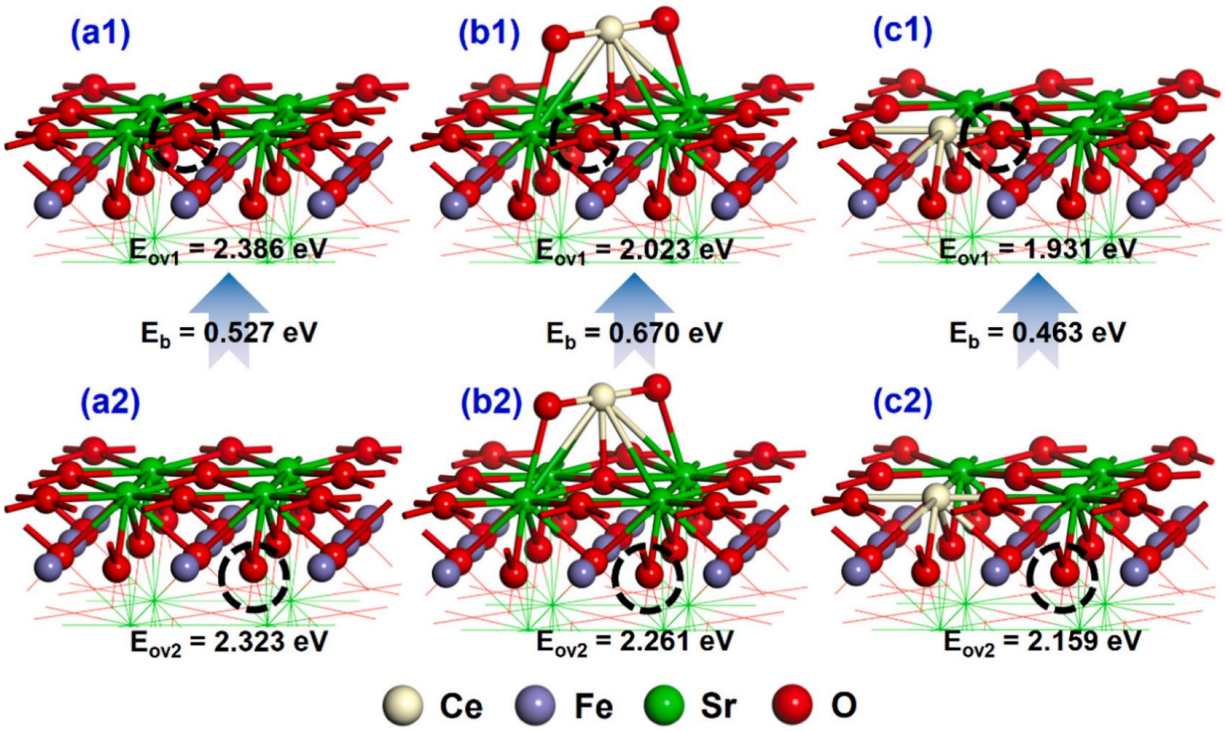


Figure 5.3 L'énergie de formation de lacune d'oxygène (Eov) et la barrière d'énergie de diffusion de l'oxygène (Eb) sur : (a) $SrFeO_3$, (b) $SrFeO_3$ avec adsorption de CeO_2, (c) $SrFeO_3$ partiellement substitué par du Ce [1].

5.4 Analyse de la réductibilité

5.4.1 Réduction en température programmée (TPR-H2) et chimisorption d'hydrogène

Une étude de réductibilité des différentes formulations des pérovskites SZNFx et SCyZNF5 a été réalisée par TPR-H_2 afin d'évaluer l'impact des substitutions sur la réductibilité des cations Ni et Fe.

5.4.1.1 Effet de la substitution sur le site B (SZNFx)

Les profils de réduction des formulations SZ, SZNF2.5, SZNF5 et SZNF7.5 sont présentés en fonction du temps et de la température sur la **Figure 5.4**A. Le choix de cette représentation permet de mieux discerner l'isotherme à 800 °C. Le profil de réduction de la formulation SZ (sans substitution) ne montre aucune consommation d'hydrogène dans la plage de température étudiée. Ce résultat confirme la stabilité de la pérovskite

$SrZrO_3$ dans une atmosphère réductrice. Ce résultat est en accord avec des études de réductibilité pour la même formulation, indiquant que la pérovskite $SrZrO_3$ ne contient pas de cations réductibles en l'absence de substitution [2,3].

La substitution des cations Zr par des cations réductibles (Ni et Fe) dans la structure de $SrZrO_3$ modifie la réductibilité du matériau. Les profils TPR-H_2 des formulations SZNFx montrent plusieurs zones de consommation d'hydrogène indiquant la présence de différentes espèces réductibles. L'intégration des aires sous les courbes permet de quantifier la consommation d'hydrogène comme résumé dans le **Tableau 5.2**. Il est évident que l'augmentation de la teneur en cations Ni et Fe dans la formulation conduit à une augmentation de la consommation d'hydrogène, passant de 2,9 mmol H_2/g_{cat} pour SZNF2.5 à 4,6 mmol H_2/g_{cat} pour SZNF7.5. En ce qui concerne la réductibilité, les résultats montrent que pour la formulation SZNF2.5 et SZNF5, la réductibilité est respectivement de 86 et 89 %. En ce qui concerne SZNF7.5, elle atteint 112 % dépassant la réductibilité théorique. Ce résultat peut indiquer la présence d'un effet « spillover » surestimant la consommation d'hydrogène.

L'analyse détaillée des profils de réduction présentés dans la **Figure 5.4**A permet d'identifier plusieurs « zones » de consommation d'hydrogène dans différentes gammes de températures (**Tableau 5.3**), avec une contribution qui varie en fonction du taux de substitution (**Tableau 5.2**).

La zone 1 représente la consommation d'hydrogène à basse température (150-290 °C) et correspond à la réduction de NiO en surface. La contribution de cette zone varie légèrement, passant de 15 % pour SZNF2.5 à environ 10 % pour SZNF5 et SZNF7.5.

Tableau 5.2 Propriétés physico-chimiques des échantillons réduits

Echantillon	Consommation H_2-TPR (mmole/g_{cat})	Réductibilité f (%)	Surface métallique S_{Ni^0} (m^2/g_{cat})	Hydrogène chimisorbé (µmole/g_{cat})	Dispersion effective $D_{effective}$(%)
SZNF2.5	2,9	86 %	0,46	5,29	2,30
SZNF5	3,5	89 %	1,2	15,77	3,31
SZNF7.5	4,6	112 %	1,78	22,67	3,06
SC1ZNF5	3,5	89 %	0,64	8,18	1,76
SC2ZNF5	3,6	93 %	0,7	9,40	2,08
SC3ZNF5	3,7	106 %	0,94	12,00	2,71

Dans la plage de température de 290 à 420 °C, nous remarquons une diminution progressive de la consommation en hydrogène avec l'augmentation du degré de substitution (**Tableau 5.3**), passant de 44% pour SZNF2.5, 36 % pour SZNF5 et 25 % pour SZNF7.5. Cette zone de consommation correspond à la réduction de NiOx situé à la surface de la pérovskite, suggérant qu'avec l'augmentation du degré de substitution la proportion de NiOx réductible en surface diminue.

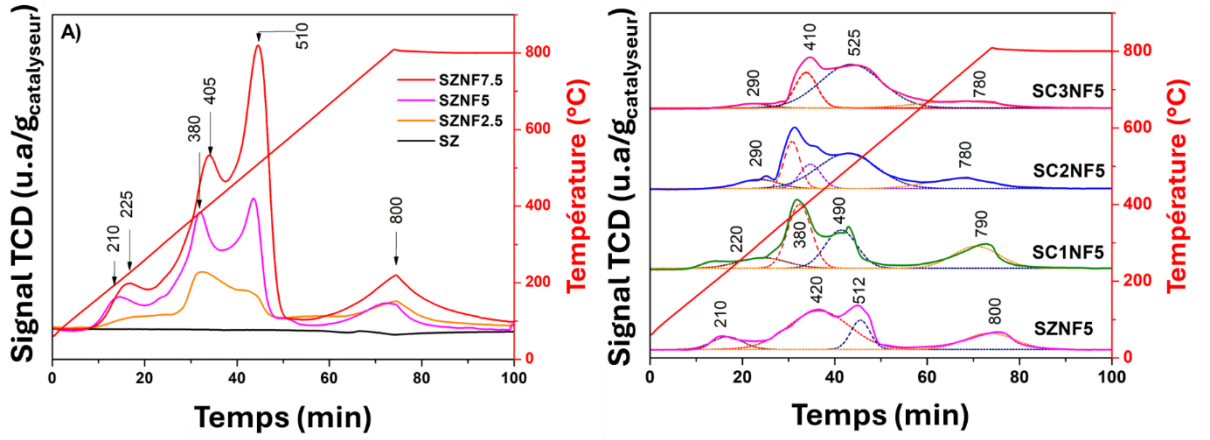


Figure 5.4 Profils de déconvolution TPR-H_2 des formulations (A) SZNFx avec x = 0, 2.5, 5 et 7.5 et (B) SCyZNF5 avec y = 0, 1, 2, 3.

A des températures plus élevées (zone 4, 420-560 °C), l'effet inverse est observé avec une augmentation du pourcentage de consommation d'hydrogène, passant de 20% pour SZNF2.5 à 48% pour SZNF7.5. Cette zone est associée à la réduction des espèces NiOx

intégrées plus profondément dans la structure de la pérovskite ainsi qu'à la réduction de la phase $Sr_4Ni_3O_9$. Ce résultat est cohérent avec les analyses DRX qui montrent une augmentation de cette phase avec le degré de substitution. Etant donnée que la phase secondaire $Sr_4Ni_3O_9$ n'est pas observée par DRX pour la formulation SZNF2.5, il est probable que la contribution de la zone 4 à la consommation d'hydrogène dans cette formulation soit principalement liée à la réduction des espèces NiOx dans la structure de la pérovskite $SrZrO_3$.

Tableau 5.3 Contribution des zones de réduction en % de consommation d'hydrogène pour les formulations SZNFx et SCyZNF5.

Echantillon	Zone 1 (150-290 °C)	Zone 2 (290-420 °C)	Zone 3 (420°C)	Zone 4 (420-560 °C)	Zone 5 (600-800 °C)
SZNF2.5	15%	44%	0%	20%	21%
SZNF5	11%	36%	0%	33%	20%
SZNF7.5	9%	25%	0%	48%	18%
SC1ZNF5	10%	42%	0%	24%	23%
SC2ZNF5	8%	17%	12%	48%	15%
SC3ZNF5	3%	19%	0%	64%	14%

Enfin, dans la zone 5 correspondant à des températures de 600 à 800 °C (avec une isotherme de 1 h à 800 °C), une contribution d'environ 20 % sur la consommation d'hydrogène est observée. Cette zone est attribuée à la réduction des espèces Fe(+3), le pourcentage de 20 % correspond au Fe dans les formulations SZNFx ($SrZr_{1-x}(Ni_{0,8}Fe_{0,2})_xO_3$). Ce résultat suggère que dans les différentes formulations, le Fe est presque entièrement réduit, qu'il soit incorporé dans la phase pérovskite ou sous forme de phase secondaire (non observé en DRX).

5.4.1.2 Effet de la substitution sur le site A (SCyZNF5)

La **Figure 5.4**B illustre les changements du profil de réduction lié la substitution partielle de Sr par Ce dans la structure de la pérovskite SZNF5. L'introduction de Ce modifie significativement la réductibilité des formulations SCyZNF5 avec y = 1, 2 et 3, comparé à SZNF5 (y = 0), mettant en évidence une modification des zones de consommation d'hydrogène et des températures de réduction.

L'intégration des aires sous les courbes montre une légère augmentation de la consommation totale d'hydrogène avec l'augmentation du degré de substitution, passant de 3,5 mmol H_2/g_{cat} pour y=0 et y=1 à 3,7 mmol H_2/g_{cat} pour y = 3. Cette augmentation induit également celle de la réductibilité passant de 89% pour y = 0, 1 à 106% pour y = 3. Cette augmentation de la réductibilité est probablement associée à la réduction du Ce(+4) en Ce(+3) expliquant également une réductibilité supérieure à 100 % dans le cas de y = 3.

L'analyse des profils de réduction permet de détailler davantage ces résultats et l'influence de la substitution en Ce dans les différentes zones de consommation d'hydrogène.

On remarque que dans la zone de faibles températures (150 à 290 °C) qui est attribuée à la réduction de NiO en surface [4,5], une diminution progressive de la contribution est observée, passant de 11% pour y = 0 à 3% pour y = 3. Ce résultat suggère la diminution de la phase facilement réductible en surface, indiquant que la présence de Ce favorise l'incorporation du Ni dans la structure pérovskite, limitant la formation d'oxyde facilement réductible en surface.

Dans la plage de température entre 290 et 420 °C, une augmentation de la consommation d'hydrogène est observée (pour y = 0 de 36% à y = 1 de 42%). Cette zone correspondant à la réduction de NiOx en surface de la pérovskite $SrZrO_3$, ce résultat indique une augmentation de la teneur en cette espèce [4]. Cependant, pour y = 2 et y = 3, on note une diminution de cette contribution passant respectivement à 17 et 19 %. Il est néanmoins nécessaire de souligner que l'analyse quantitative de la zone 2 n'est pas représentative pour les formulations y = 2 et 3. En effet, la déconvolution des courbes dans cette plage n'épouse pas de manière satisfaisante le profil expérimental, induisant une grande incertitude. Visuellement, on remarque que la zone 2 pour les formulations y = 2 et y = 3 a une proportion supérieure à la zone 4, indiquant également une augmentation de la réduction des NiOx en surface pour ces formulations.

Dans la même zone de consommation, on remarque également une variation significative de la température à laquelle apparait le pic principal de consommation d'hydrogène. Pour la formulation SZNF5 (y = 0), le pic se situe à environ 420 °C et il est décalé à 380 °C pour les formulations y = 1 et y = 2. La baisse de la température de

réduction pourrait être associée à une réduction facilitée de NiOx en présence de cérium dans la structure de la pérovskite.

On remarque une nouvelle zone de consommation pour la formulation SC2ZNF5, la zone 3, correspondant à un pic autour de 460 °C avec une contribution de 12 % de la consommation en hydrogène. Cette zone est associée à la réduction du Ce(+4) en Ce(+3), ce qui est en accord avec des résultats obtenus pour les catalyseurs utilisant CeO_2 comme support et leur profil TPR-H_2. En effet, dans la littérature, des travaux se focalisant sur la réductibilité de CeO_2 et résumés par Trovarelli et al. [6], deux zones de consommation d'hydrogène sont répertoriées [7]. La première zone de réduction aux alentours de 500 °C correspond à la réduction du Ce(4+) en surface et la seconde zone de consommation à environ 830 °C est associée à la réduction du Ce(4+) dans le cœur du réseau. Dans le cas d'une réduction incomplète du cérium à des températures inférieures à 830 °C, les résultats montrent la présence d'oxyde de cérium comportant des lacunes d'oxygènes (CeO_{2-x}). En effet, l'hydrogène réagit avec CeO_2 pour former l'intermédiaire CeO_2Hx, **Eq (5.2)**. Par la suite, l'intermédiaire se décompose pour former un oxyde de Cérium déficient en oxygène CeO_{2-x}, **Eq (5.3)**.

$$CeO_2 + \frac{x}{2} H_2 \rightarrow CeO_2H_x \quad (5.2)$$

$$CeO_2H_x \rightarrow CeO_{2-x} + \frac{x}{2}H_2O \quad (5.3)$$

A plus haute température, une réduction de CeO_2 en Ce_2O_3 est observé [6], Eq (5.4).

$$CeO_2 + H_2 \leftrightarrow Ce_2O_3 + H_2O \quad (5.4)$$

La zone de réduction du Ce(+4) n'est pas directement visible sur la TPR-H_2 des autres formulations (y = 1 et 3) et il est probable que cette zone soit masquée par celles de Ni qui sont plus larges (zones 2 et 3).

Concernant la zone 4 (420 °C à 560 °C), elle a été présentée précédemment (SZNFx) comme étant reliée à la réduction des espèces NiOx dans la structure de la pérovskite ainsi qu'à la réduction de la phase secondaire $Sr_4Ni_3O_9$. Dans le cas des pérovskites SCyZNF5 une contribution de la réduction Ce(+4) à Ce(+3) est également envisageable.

Enfin, une diminution de la zone 5 correspondant à la réduction des espèces Fe(+3) est observée avec l'augmentation du taux de Ce. Cette baisse correspond à la réaction supplémentaire induite par la réduction du Ce(+4) en Ce(+3).

5.4.1.3 Caractérisation des propriétés de surface par Pulse-H2

Les résultats des Pulses-H_2 sont présentés dans le **Tableau 5.2**. La quantité d'hydrogène chimisorbé couplée aux calculs de la surface de métal actif (S_{Ni^0}) et à la dispersion effective fournit des informations complémentaires sur l'efficacité du catalyseur et l'accessibilité des sites actifs. SZNF5 se distingue comme le catalyseur optimal de la série SZNFx, présentant le meilleur équilibre entre la dispersion métallique, la surface spécifique et l'accessibilité des sites actifs, ce qui conduit à un potentiel catalytique plus élevé. En effet, la surface métallique augmente avec l'augmentation du taux de substitution de Ni et de Fe dans les formulations SZNFx, favorisant la formation de sites actifs supplémentaires. Cependant, la dispersion effective n'augmente pas proportionnellement, passant de 2,30 % pour SZNF2.5 à 3,31 % pour SZNF5 mais baisse légèrement pour SZNF7.5 atteignant 3,06 %. Cette observation suggère que même si la quantité de sites actifs augmente avec la substitution, leur dispersion à la surface du catalyseur n'est pas significativement améliorée, ce qui pourrait influencer l'efficacité globale du catalyseur. En effet, bien que SZNF7.5 présente la plus forte chimisorption d'hydrogène en raison de la quantité supérieure en Ni (17 % pds), sa dispersion inférieure suggère que les sites métalliques ne sont pas pleinement accessibles.

Pour la famille d'échantillon SCYZNF5, une tendance différente est observée. Bien que la consommation d'hydrogène augmente avec la quantité de cérium, son ajout réduit la capacité de chimisorption de H_2, la surface métallique de Ni et la dispersion effective comparé à SZNF5. Ceci indique un nombre moindre de sites actifs pouvant entraîner une activité globale plus faible.

5.4.2 Désorption en température programmée de CO_2 (TPD-CO_2)

Afin d'évaluer la basicité des formulations SZNFx et SCyZN5, une analyse par TPD-CO_2 a été réalisée. Les tests ont été effectués après réduction dans les conditions de la TPR-H_2 afin de tenir compte des modifications structurales induites par le traitement à l'hydrogène. La TPD-CO_2 permet de visualiser les profils de désorption. Couplée à la spectrométrie de masse pour la quantification de CO_2 désorbé, elle donne accès à des informations complémentaires sur la chimie de surface, mettant en évidence les changements induits par la substitution partielle (Ni, Fe et Ce) sur la basicité des matériaux.

Comme mentionné dans les chapitres précédents, les pérovskites présentent différents sites basiques : les sites basiques faibles associées à l'adsorption des carbonates monodentates qui se désorbent à faible température (100 à 250 °C), les sites basiques moyens associés à l'adsorption de carbonates polydentates avec une désorption dans la plage de température allant de 250 à 400 °C et les sites basiques forts de type polydentates avec des températures de désorption supérieures à 400 °C.

5.4.2.1 Effet de la substitution sur le site B (SZNFx)

Les profils TPD-CO_2 des pérovskites SZNFx après réduction avec x = 0, 2.5, 5 et 7,5 sont présentés sur **Figure 5.5**A. En premier lieu, nous avons réalisé la TPD-CO_2 de la pérovskite $SrZrO_3$ (SZ) réduite pour déterminer l'impact de l'introduction de Ni et Fe dans la structure de la pérovskite. Le profil de désorption montre une désorption totale de 33 µmolCO_2/g_{cat} ne présentant que des sites faibles. Cela indique une faible interaction du matériau avec CO_2.

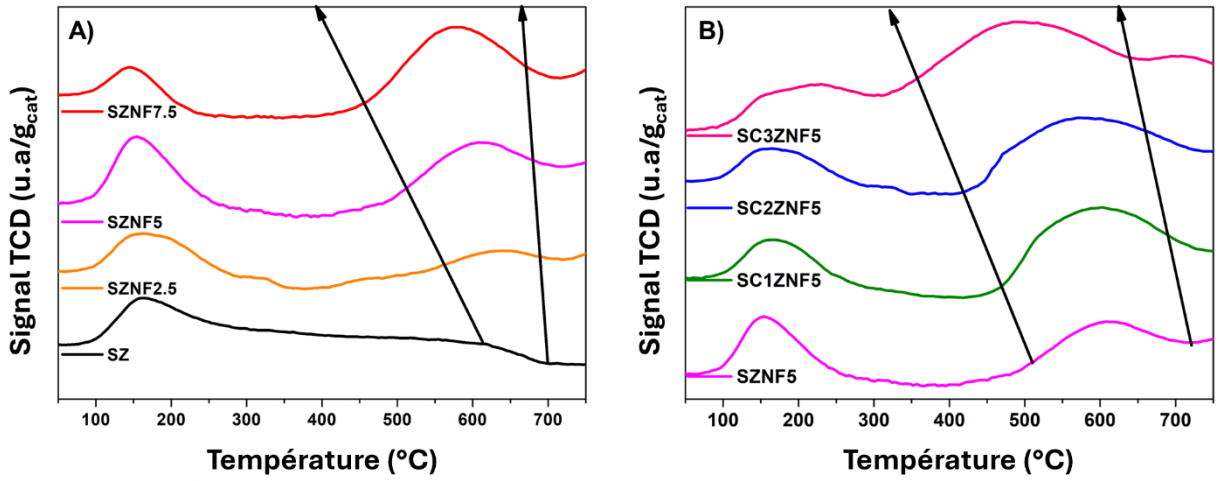


Figure 5.5 Profils TPD-CO_2 des formulations SZNFx avec x = 0, 2.5, 5 et 7.5 (A) et SCyZNF5 avec y = 0, 1, 2 et 3 (B).

La substitution partielle progressive de Ni et Fe dans la pérovskite induit une différence notable des profils de désorption CO_2. Pour la formulation SZNF2.5, la basicité totale augmente à 48 µmolCO_2/g_{cat} avec l'apparition de sites basiques forts (18 µmolCO_2/g_{cat}). Pour SZNF5, l'augmentation de la quantité de Ni et Fe dans la formulation accroit la basicité totale du matériau avec une augmentation en sites basiques faibles (46 µmolCO_2/g_{cat}) et en sites basiques forts (123 µmolCO_2/g_{cat}). Cette augmentation de basicité peut avoir deux origines :

- L'augmentation de la phase secondaire SrO formant du carbonate de strontium ($SrCO_3$) qui est associé à la désorption à haute température.
- La formation de lacunes d'oxygène en surface de la pérovskite induit par la différence de valences entre le Zr, Ni et Fe. Ces lacunes favorisent l'apparition de sites pour l'adsorption du CO_2.

Tableau 5.4 Basicité des pérovskites SZNFx et SCyZNF5 après réduction par TPD-CO_2

Echantillon	Sites basiques (µmol CO_2/g_{cat})		
	Faibles	Forts	Basicité totale
SZ	33	0	33
SZNF2.5	30	18	48
SZNF5	46	123	169
SZNF7.5	18	110	128
SC1ZNF5	25	67	93
SC2ZNF5	35	181	216
SC3ZNF5	33	317	350

Pour la formulation SZNF7.5, la quantification montre une baisse de la basicité totale par rapport à SZNF5 (169 µmolCO_2/g_{cat} à 128 µmolCO_2/g_{cat}). Cette baisse est associée à celle de la phase pérovskite. En effet, cette formulation étant à haute teneur en Ni et Fe, la formation de phase pérovskite $SrZrO_3$ est moins favorable et induit la formation de phases secondaires, notamment $Sr_4Ni_3O_9$ et $SrCO_3$. Cette tendance confirme l'apparition de lacunes d'oxygènes en surface de SZNF5, et donc une augmentation significative de la basicité induite par la phase $SrCO_3$.

5.4.2.2 Effet de la substitution sur le site A (SCyZNF5)

Les profils TPD-CO_2 des formulations SCyZNF5 avec y = 0, 1, 2 et 3 sont présentés sur la **Figure 5.5**B.

Le profil TPD-CO_2 de la composition SC1ZNF5 montre une augmentation de l'intensité des sites forts en comparaison de SZNF5. Cependant, sur la quantification réalisée par SM, on remarque une diminution du CO_2 désorbé (110 µmolCO_2/g_{cat} à 67 µmolCO_2/g_{cat}). Il est donc difficile de tirer une conclusion fiable pour cette formulation, une erreur possible dans la mesure MS pouvant fausser les résultats. Dans le cas de la pérovskite SC2ZNF5, une meilleure concordance entre les profils TPD-CO_2 et MS est observée. Dans cette formulation, on observe une augmentation de l'intensité du signal TCD, couplée à une augmentation de la basicité totale (216 µmolCO_2/g_{cat}) et à une forte contribution des sites basiques forts (181 µmolCO_2/g_{cat}). Cette tendance se poursuit avec la formulation

SC3ZNF5 avec une basicité totale de 350 µmolCO_2/g_{cat} avec une contribution majoritaire de sites basiques forts (317 µmolCO_2/g_{cat}).

Les résultats de la TPD-CO_2 sur les formulations SCyZNF5 mettent en évidence la contribution du cérium dans l'augmentation de la basicité du matériau. L'augmentation de la basicité est corrélée avec la présence de Ce(+3) en surface du matériau facilitant l'adsorption du CO_2. En effet, le Ce(+3) est décrit dans la littérature comme un site d'activation du CO_2 [8,9].

5.4.3 Résultats DRX et analyse de la cristallinité de la structure après réduction

Dans le but de déterminer l'influence de l'ajout de Ce sur l'exsolution des cations réductibles dans la formulation SC3ZNF5, nous avons réalisé une analyse DRX de l'échantillon après le test TPR-H_2. La **Figure 5.6** présente les diffractogrammes des rayons X après réduction des formulations SZNF5-AT (A) et SC3ZNF5-AT (B).

Dans le chapitre précédent (**Figure 5.6**A), nous avons montré qu'après réduction, le retour du signal de diffraction principal de SZNF5 vers la position correspondant à la pérovskite $SrZrO_3$ indiquait l'exsolution des cations Ni et Fe de la structure.

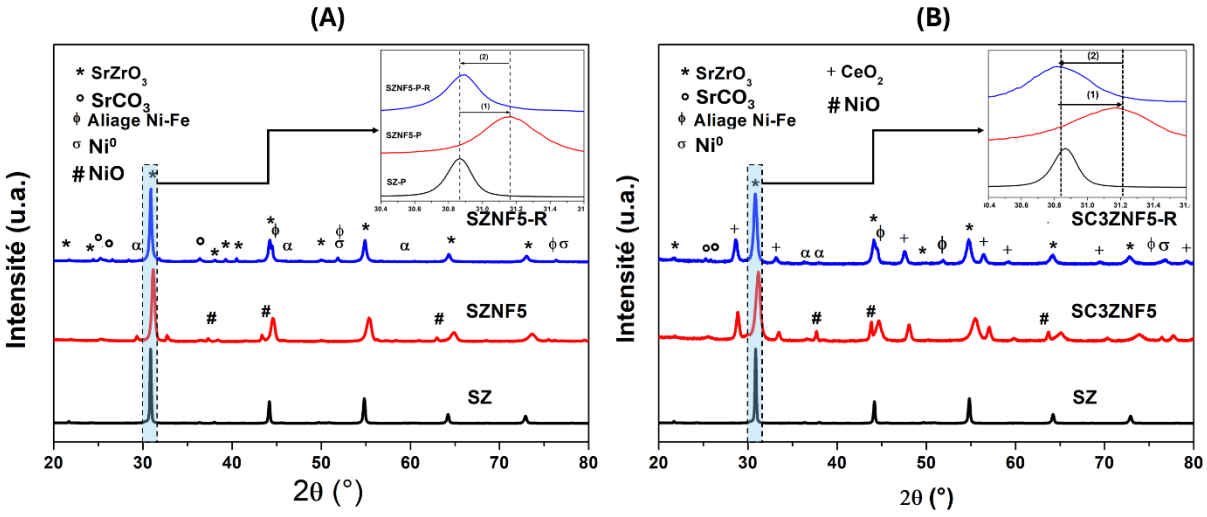


Figure 5.6 Diffractogrammes des rayons X de la formulation SZNF5 après réduction (A), et de la formulation SC3ZNF5 (B). L'insert dans les deux figures correspond au zoom sur 2θ de 30,4° à 31,6°.

Dans le cas de la formulation SC3ZNF5, un résultat comparable est observé. En effet, la (**Figure 5.6**B) montre également une expansion de la maille correspondante à

une exsolution des cations réductibles. Ce résultat indique que l'ajout de cérium ne limite pas le phénomène d'exsolution.

De plus, on remarque une légère baisse de la taille des particules de l'alliage Ni-Fe passant de 36 nm pour la formulation SZNF5 à 32 nm pour la formulation SC3ZNF5.

5.4.4 Analyse XPS de la formulation SC3ZNF5 après réduction

Afin de déterminer l'état d'oxydation des métaux après réduction, une analyse HR-XPS a été réalisée sur la formulation SC3ZNF5. L'échantillon a été exposé à l'air pendant le transfert et pendant l'analyse XPS et la surface du matériau a donc subi une oxydation partielle. Les spectres XPS ainsi que leurs déconvolutions pour les éléments Sr, Ce, Zr, Ni, Fe et O sont présentés sur la **Figure 5.7**. Le pourcentage atomique (% At) et le pourcentage de chaque phase (% phase) sont résumés sur le **Tableau 5.5**.

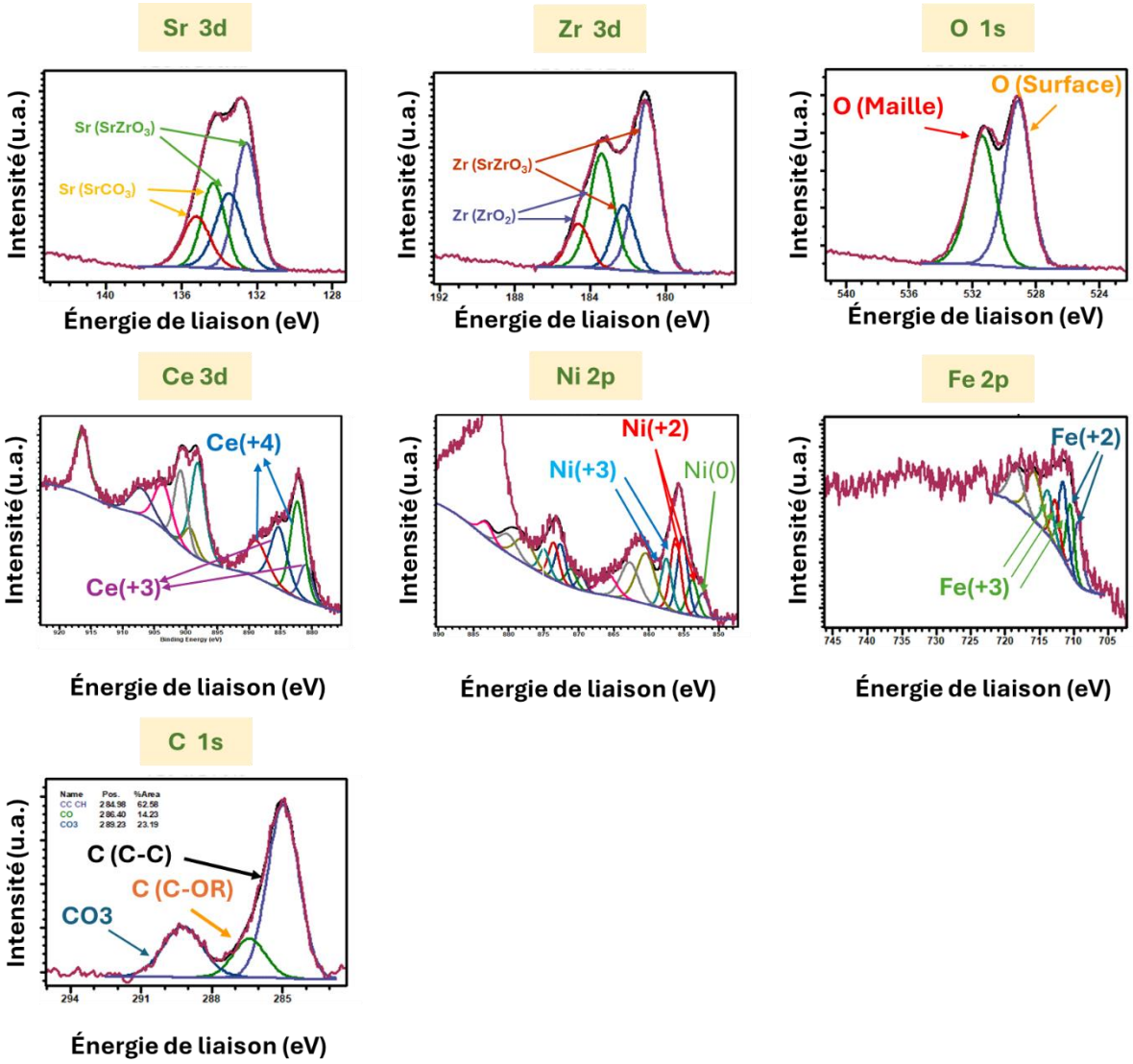


Figure 5.7 Spectres XPS-HR de SC3ZNF5 après réduction pour les éléments Sr 3d, Zr 3d, O 1s, Ce 3d, Ni 2p et Fe 2p.

Le spectre Sr 3d montre la contribution de deux phases. La phase majoritaire en surface correspond à Sr(+2) dans la structure de la pérovskite $SrZrO_3$ à hauteur de 58%, la deuxième phase correspond à Sr(+2) pour la phase $SrCO_3$. Ce résultat indique que Sr est majoritairement présent dans la phase pérovskite. Le signal correspondant à Zr 3d montre également la présence de deux phases. La phase majoritaire de Zr(+4) à 180 eV caractéristique du Zr dans structure de la pérovskite $SrZrO_3$, correspondant à 75 % de l'environnement chimique du Zr, ainsi que la composante à 182,16 eV caractéristique de la phase ZrO_2. Les résultats obtenus pour Sr et Zr confirment la stabilité de la structure $SrZrO_3$ après réduction, ce qui est cohérent avec les résultats TPR-H_2 de la formulation SZ. Ce résultat indique également que le Zirconium est présent majoritairement dans la

structure de la pérovskite et qu'une fraction de strontium en surface n'est plus dans la structure de la pérovskite mais sous forme de carbonate. Le spectre O 1s confirme ces observations. En effet, deux composantes, une majoritaire (55 % de la phase) à 529 eV peut être attribuée aux oxygènes du réseaux de la pérovskite et une composante minoritaire à 531 eV correspond à l'oxygène faiblement lié en surface (-OH, CO_3).

Le spectre XPS de Ce 3d montre la coexistence de Ce(+3) et Ce(+4) en surface. Les composantes à 881,00 eV et 885,30 eV sont caractéristiques du Ce(+3), et celles à 882,35 eV et 898,10 eV du Ce(+4) [10,11]. Dans l'échantillon analysé, une proportion supérieure en Ce(+4) à hauteur de 70 % est détecté par rapport au Ce(+3) à hauteur de 30 %, indiquant une réduction partielle du Ce, ou une réoxydation dû au contact de l'air. Pfau et al. [10] décrivent la structure électronique de CeO_2. Le spectre XPS-HR est celui d'un échantillon déficient en oxygène CeO_{2-x} partiellement réduit. L'exposition à l'air n'affecte pas le degré d'oxydation de Ce. Cependant, ce résultat ne permet pas d'affirmer qu'une portion du Ce se trouve dans la structure de la pérovskite en substitution partielle à l'état d'oxydation Ce(+3).

Pour Ni 2p, le spectre XPS-HR permet d'identifier la présence de Ni(0), signal à 852,27 eV, à hauteur de 10%. Par ailleurs, des composantes attribuées au Ni(+2) sont également présentes à 853,80 et 855,21 eV. D'autres pics attribuables au Ni(+3) sont également observés à 856,19 et 857,59 eV [12]. La présence de nickel oxydé et réduit indique que le nickel initialement incorporé dans la structure de la pérovskite a été en grande partie réduit en nickel métallique, ce dernier ayant été partiellement réoxydé à la surface avec formation de NiO.

Le spectre de Fe 2p révèle la présence de Fe(+2) à 709,64 et 710,52 eV, ainsi que la présence de signaux attribuable à Fe(+3) 711-713 eV [13]. La déconvolution révèle une contribution proche pour les deux états d'oxydation. Aucune composante relative au Fe(0) à environ 706-707 eV n'est observée, suggérant soit une réduction incomplète soit une réoxydation due à l'exposition du Fe(0) en surface. Cette seconde hypothèse est favorisée en raison des résultats TPR-H_2 qui indiquent une consommation d'hydrogène à 800 °C (réduction de Fe(+2) en Fe(0)).

Pour C 1s, le spectre montre la présence d'une couche de carbone à 284,34 eV à hauteur de 21% de la composition en surface. Ce résultat est en corrélation avec la présence de carbonate en surface due à une exposition à l'air.

Tableau 5.5 Analyse XPS des éléments et phases de la pérovskite SC3ZNF5 après réduction.

Élement	Nom	Position (eV)	% At Conc	% Phase
Sr 3d	Sr $3d_{5/2}$ ($SrZrO_3$)	132,57	7,45	58
	Sr $3d_{5/2}$ ($SrCO_3$)	133,48	5,36	42
Ce3d	Ce $3d_{5/2}$ (+3)	881,00 + 885,30	0,75	30
	Ce $3d_{5/2}$ (+4)	882,35 + 898,10	1,75	70
O 1s	O(2-) (maille)	529,01	26,78	55
	O(2-) (CO_3)	531,28	21,60	45
Zr 3d	Zr $3d_{5/2}$ ($SrZrO_3$)	180,80	7,45	75
	Zr $3d_{5/2}$ Zr(4+)	182,16	2,51	25
Ni 2p	Ni(0) métallique	852,27	0,22	10
	Ni(+2) a	853,80	0,28	13
	Ni(+2) b	855,21	0,60	29
	Ni(+3) a	856,19	0,60	28
	Ni(+3) b	857,59	0,40	19
Fe 2p	Fe $2p_{3/2}$ (+2)	709,64	0,17	21
	Fe(+2)	710,52	0,17	21
	Fe $2p_{3/2}$ (+3)	711,49	0,20	25
	Fe (+3)	712,58	0,12	15
	Fe(+3)	713,76	0,13	16
C 1s	Csp^2 (C-C)	284,34	13,40	62
	C-OR	286,09	3,05	14
	CO_3	289,23	4,97	23

5.5 Performance catalytique pour la réaction de DRM

5.5.1 Influence de la température de réaction

La performance catalytique des formulations SZNFx et SCyZNF5 a été évaluée dans la réaction de reformage à sec du méthane afin de déterminer l'influence des différentes substitutions sur la réactivité et ainsi déterminer la formulation optimale. Des tests en

isotherme ont été réalisés à pression atmosphérique avec une alimentation en entrée de réacteur composée de $15\ \mathrm{mL\ min^{-1}}$ de CH_4, $15\ \mathrm{mL\ min^{-1}}$ de CO_2 et $3\ \mathrm{mL\ min^{-1}}$de N_2 et avec une masse de catalyseur de $50\ \mathrm{mg}$. Le WHSV durant tout le test est constant à $40\ \mathrm{L\ h^{-1}g^{-1}}$, la plage de température étudiée est de 600 à 750 °C par pas de 50 °C.

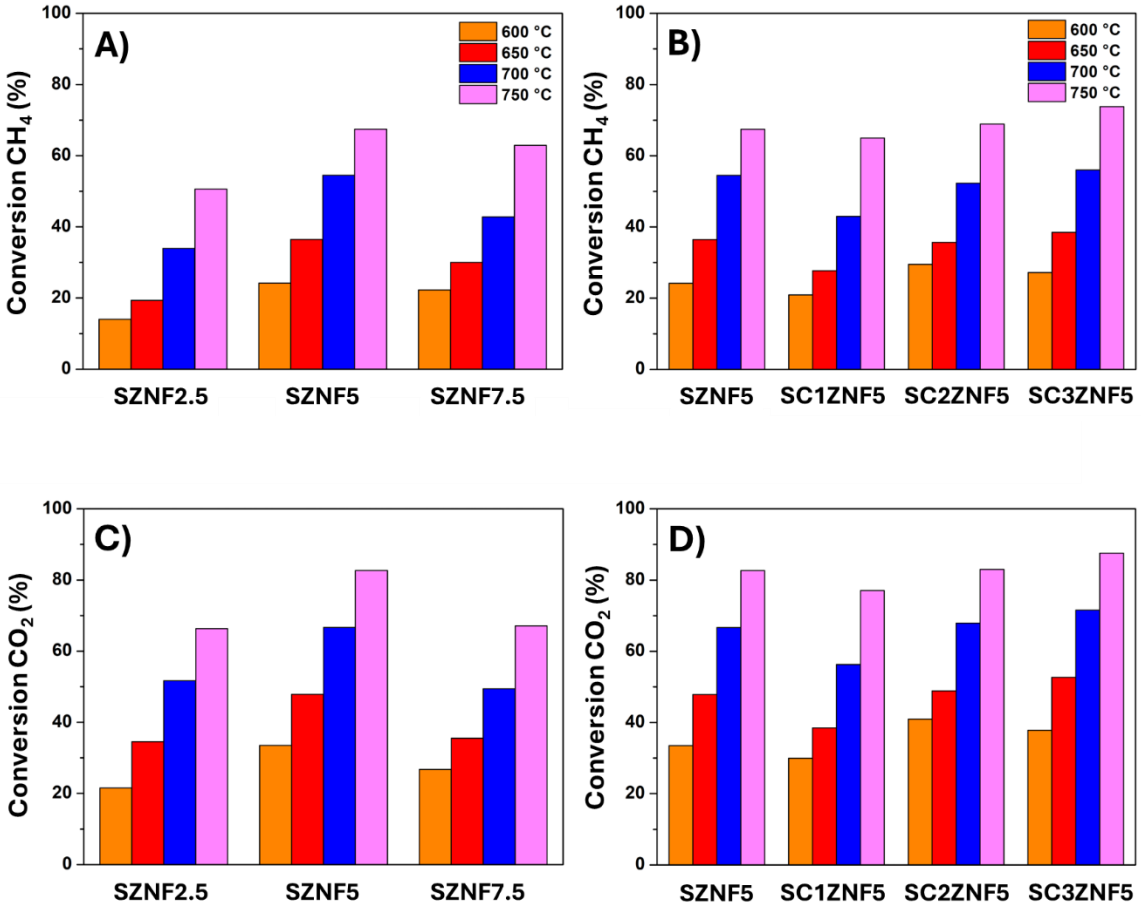


Figure 5.8 Performance catalytique de SZNFx et SCyZNF5 dans la réaction de reformage à sec du méthane de 600 à 750 °C : (A) Conversion du CH_4 pour SZNFx, (B) Conversion du CH_4 pour SCyZNF5, (C) Conversion du CO_2 pour SZNFx, et (D) Conversion du CO_2 pour SCyZNF5. Conditions des tests catalytiques : $15\ mL\ min^{-1}$ de CO_2, $15\ mL\ min^{-1}$ de CH_4, $3\ mL\ min^{-1}$ de N_2, $50\ mg$ de catalyseur, $WHSV\ =\ 40\ L\ h^{-1}g^{-1}$, $P\ =\ 1\ atm$.

Les résultats de conversion indiquent qu'indépendamment de la formulation du catalyseur, la conversion en CH_4 et en CO_2 augmente avec la température dans la plage 600 à 750 °C. Pour rappel, la réaction de DRM est fortement endothermique ($\Delta_r H^{\circ}_{298\,k} = +243\ kJ/mol$) et est donc thermodynamiquement et cinétiquement favorisée par une augmentation de la température.

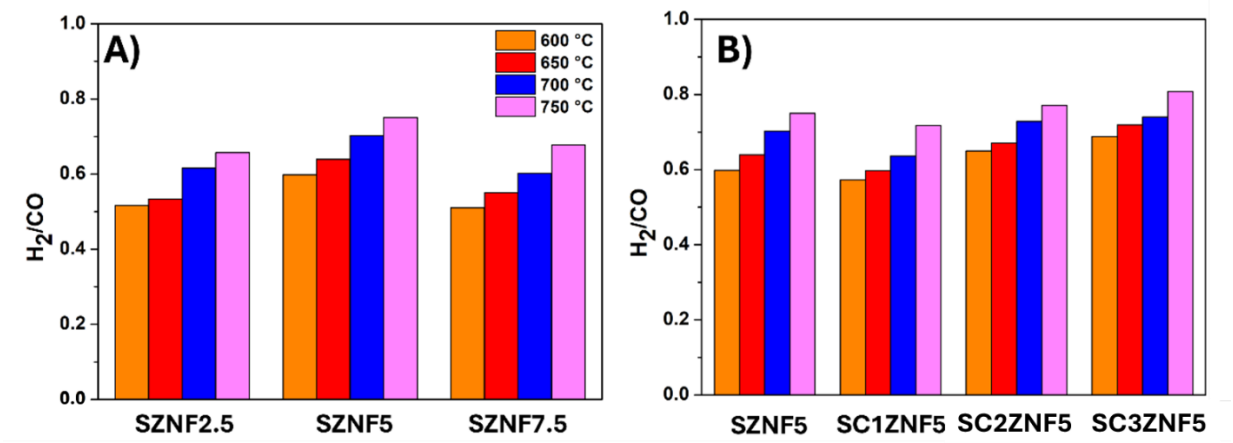


Figure 5.9 Rapport H_2/CO pour (A) la formulation SZNFx, (B) la formulation SCyZNF5 pour la réaction de reformage à sec du méthane. Conditions des tests catalytiques : $15\ mL\ min^{-1}$de CO_2, $15\ mL\ min^{-1}$ de CH_4, $3\ mL\ min^{-1}$ de N_2, $50\ mg$ de catalyseur, $WHSV = 40\ L\ h^{-1}g^{-1}, P = 1\ atm$.

La **Figure 5.9** reporte le rapport molaire H_2/CO obtenus pour les séries SZNFx et SCyZNF5 dans la plage 600 à 750 °C. Le rapport H_2/CO produit reste inférieur à 1 pour les différentes formulations, ce qui indique que la réaction de RWGS a lieu simultanément (consommation du CO_2 et de l'H_2 pour produire du CO supplémentaire).

5.5.2 Effet de la substitution sur le site B (SZNFx)

Les conversions de CH_4 et CO_2 pour la série SZNFx sont respectivement présentées dans la **Figure 5.8**(A) et (C), et le rapport H_2/CO sur la **Figure 5.9** (A). La formulation SZNF5, contenant une teneur en Ni-Fe à 13,8 % en masse, présente les meilleures performances catalytiques pour la série SZNFx, les conversions en CH_4 et CO_2 à 750 °C, atteignant respectivement 67 et 82 %, contre 50 et 66 % pour SZNF2.5 et 62 et 67 % pour SZNF7.5.

L'analyse DRX (**Figure 5.1**A) montre que SZNF5 conserve une structure cristalline stable avec une taille moyenne de cristallites de 21 nm et une formation limitée des phases secondaires, ce qui témoigne d'une meilleure incorporation du Ni et Fe dans la structure de la pérovskite. Cette incorporation traduit une meilleure dispersion métallique (1,56 %) et une surface spécifique des métaux actifs la plus élevée de la série (1,2 m^2/g). Par ailleurs, SZNF5 présente une capacité d'adsorption du CO_2 plus élevée (169 µmolCO_2/g_{cat}), ce qui favorise l'activation du CO_2.

En revanche, la formulation SZNF7.5, malgré une teneur plus élevée en Ni-Fe (21,4% massique), présente une activité catalytique inférieure. Si on se reporte aux analyses précédentes, la DRX a montré une augmentation de la formation de phases secondaires, notamment la phase $Sr_4Ni_3O_9$, moins actives catalytiquement. La présence de phases secondaires entraine une diminution de la surface métallique (0,78 m^2/g), indiquant une accessibilité réduite des sites actifs, impactant négativement la réactivité de la formulation.

Concernant la formulation SZNF2.5, elle présente la plus faible teneur en Ni-Fe (7,2% en masse), son activité catalytique est limitée par la faible quantité de métaux actifs et une surface métallique réduite, malgré une faible présence de phase secondaire.

5.5.3 Effet de la substitution sur le site A (SCyZNF5)

L'effet de l'ajout du cérium sur la formulation SZNF5 a été évalué pour la réaction de DRM.

Malgré une teneur en Ni-Fe en masse qui ne varie que légèrement entre les formulations SC1ZNF5 (13,5%), SC2ZNF5 (13,1%), SC3ZNF5 (12,9%) par rapport à la formulation SZNF5 (13,8%), des différences de performance catalytique sont observées. Comme le montre la **Figure 5.8**(B) et (D), la formulation SC3ZNF5 présente la plus haute activité catalytique, avec des conversions de CH_4 et de CO_2 atteignant respectivement 73 et 87 % à 750 °C. Cette amélioration des performances est attribuée à la présence d'une faible quantité de CeO_2 en surface comme indiqué par les analyses DRX (**Figure 5.1**B). La phase CeO_2 favorise l'adsorption et l'activation du CO_2, ce qui améliore l'activité globale. De plus, l'absence de la phase secondaire $Sr_3Ni_4O_9$ dans la formulation SC3ZNF5, contrairement aux autres formulations, suggère une incorporation plus efficace du Ni et Fe dans le réseau de la pérovskite.

Enfin, le rapport H_2/CO augmente légèrement pour la formulation SC3ZNF5, atteignant 0,8 à 750 °C, indiquant un changement de mécanisme réactionnel diminuant l'importance de la réaction de RWGS par rapport aux autres formulations.

5.5.4 Test de stabilité

La stabilité en fonction du temps sous flux réactionnel des formulations SZNFx et SCyZNF5 pour la conversion du CH_4 sur une durée de 22 h à 750 °C est présentée dans les **Figure 5.10**(A) et (B).

Dans la série SZNFx, les trois formulations montrent une bonne stabilité, avec des conversions constantes au cours des 22 h de réaction. Cela indique qu'indépendamment de leur teneur en Ni-Fe, les formulations SZNFx maintiennent une performance stable dans les conditions de DRM.

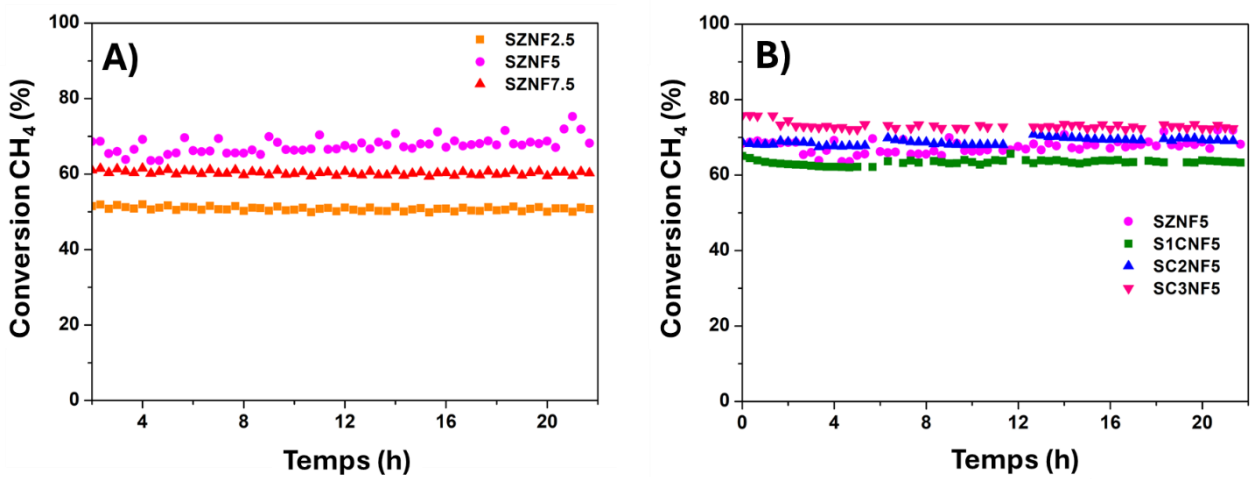


Figure 5.10 Test de stabilité sur 22 h : Conversion du CH_4 en fonction du temps pour les formulations (A) SZNFx et (B) SCyZNF5. Conditions des tests de stabilités : 15 $mL\ min^{-1}$ de CO_2, 15 $mL\ min^{-1}$ de CH_4, 3 $mL\ min^{-1}$ de N_2, 50 mg de catalyseur, $WHSV = 40\ L\ h^{-1}g^{-1}$, P = 1 atm, T = 750 °C.

De même, dans la série SCyZNF5, les formulations présentent une bonne stabilité sur toute la durée du test. Toutefois, une légère désactivation initiale pour la formulation SC1ZNF5 suivie d'une stabilisation sont observées.

Dans les deux séries de formulation SZNFx et SC3ZNF5, les catalyseurs étudiés montrent une conversion constante de CH_4 et CO_2 au cours des 22 h de réaction.

Notons également qu'aucun blocage ou de perte de charge n'a été observé tout au long du test catalytique la longueur du lit catalytique est également restée constante dans l'ensemble des formulations.

5.6 Caractérisation des catalyseurs après tests

5.6.1 Résultats DRX et analyse de la cristallinité de la structure

Pour évaluer les changements liés à la structure cristalline des formulations après les tests catalytiques, les diffractogrammes de rayons X des formulations SZNFx (A) et SCyZNF5 (B) ont été enregistrés (**Figure 5.11**). Les résultats montrent qu'après le test de stabilité, la structure de la pérovskite $SrZrO_3$ reste stable.

Dans le cas des formulations SZNFx, les résultats montrent la disparition des phases secondaires $Sr_3Ni_4O_9$ et NiO indiquant leur réduction et l'apparition d'alliage Ni-Fe et de Ni(0), ainsi que l'exsolution des cations réductibles (Ni, Fe) hors de la maille de la pérovskite. Nous observons également la présence de la phase $SrCO_3$ dans les différentes formulations, indiquant qu'une fraction de Sr n'a pas été introduite dans la maille de la pérovskite. L'augmentation de $SrCO_3$ après réduction et après test catalytique provient vraisemblablement de la réduction de la phase $Sr_4Ni_3O_9$. Ce résultat est confirmé avec la formulation SZNF7.5, avec une phase majoritaire correspondant à $SrCO_3$.

Les diffractogrammes de SC1ZNF5-AT et SC3ZNF5-AT montrent également la présence majoritaire de $SrZrO_3$ et le maintien de la structure CeO_2 dans la formulation SC3ZNF5 confirme qu'une partie du cérium reste à l'état CeO_2 adsorbé à la surface de la pérovskite. De la même façon que pour la formulation SZNF5, on observe la présence de la phase $SrCO_3$, signe qu'une partie de Sr n'est pas intégré dans la phase pérovskite. La formation de graphite (PDF 96-901-1578) pour la formulation SC1ZNF5, peut également être notée alors que le graphite est absent des autres formulations.

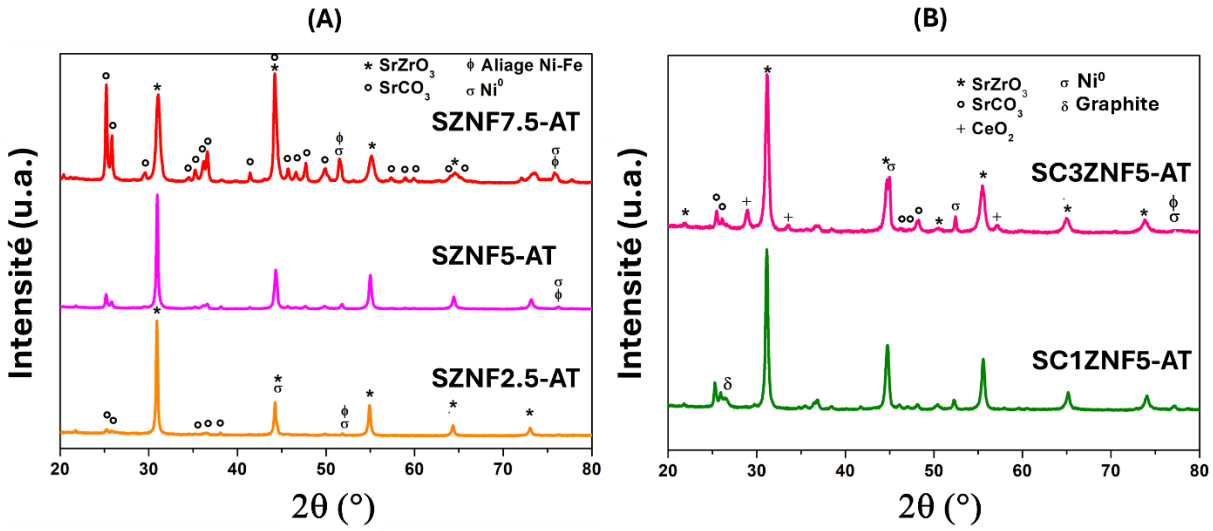


Figure 5.11 Analyses DRX après test pour les formulations SZNF2.5-AT, SZNF5-AT et SZNF7.5-AT (A), ainsi que les formulations SC1ZNF5-AT et SC3ZNF5-AT.

Le **Tableau 5.6** résume l'évolution de la taille des cristallites en utilisant l'équation de Scherrer. L'analyse DRX avant test montre que la taille des cristallites baisse avec le degré de substitution. Après test catalytique, une augmentation de la taille des cristallites de $SrZrO_3$ pour les différentes formulations SZNFx est observée. Pour les formulations SCyZNF5, l'influence sur la taille des cristallites est plus marquée en comparaison avec la formulation SZNF5, passant de 38 nm (SZNF5) à 26 et 16 nm pour y = 1 et 2, respectivement.

En ce qui concerne les particules de l'alliage Ni-Fe, la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la substitution pour les formulations SZNFx. Dans le cas de l'ajout de cérium à la formulation SZNF5, la taille des particules augmente légèrement par rapport à SZNF5.

Tableau 5.6 Evolution de la taille des cristallites avant et après test de stabilité

Echantillon	**Echantillon frais** d_{SrZrO_3} **(nm)**	**Apres test** d_{SrZrO_3} **(nm)**	**Apres test** d_{Ni-Fe} **(nm)**
SZ	41	-	-
SZNF2.5	34	40	30
SZNF5	21	38	22
SZNF7.5	11	16	21
SC1ZNF5	36	26	25

SC2ZNF5	25	-	-
SC3ZNF5	14	19	29

5.6.2 Analyse thermogravimétrique

Les profils de perte de masse des formulations SZNFx et SCyZNF5 après les tests de stabilité de 22 h sont présentés dans la **Figure 5.12**. Les pertes de masse pour les différentes formulations sont variables : SZNF2.5 (15 %), SZNF5 (25%), SC1ZNF5 (12 %), SC2ZNF5 (12 %) et SC3ZNF5 (33%).

Les tests d'ATG montrent ce qui est apparenté à un dépôt de carbone après les tests de stabilité. Cependant, aucune perte notable d'activité catalytique n'est observée. Cela indique que l'accumulation de carbone en surface ne bloque pas les sites actifs pendant les 22 h de test.

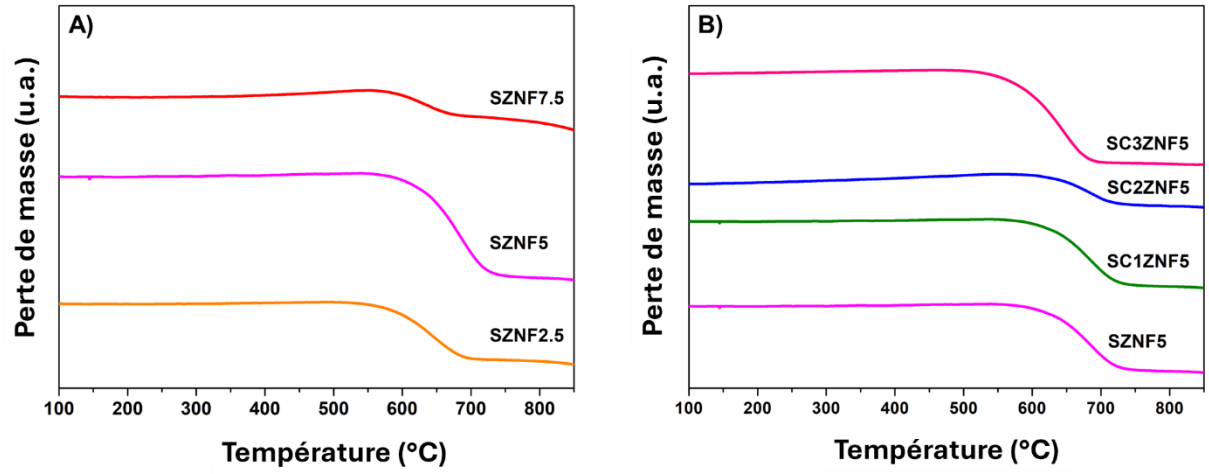


Figure 5.12 Profils ATG des pérovskites SZNFx (A) et SCyZNF5 (B) après test de stabilité.

La formulation SC3ZNF5 présente la plus forte perte de masse. Toutefois, l'oxydation du carbone dans cette formulation a lieu à des températures plus faibles comparées aux autres formulations. Cette observation suggère que le carbone formé sur SC3ZNF5 est plus réactif. La diminution de la température d'oxydation est probablement liée à la présence de CeO_2 en surface. Afin de mieux comprendre la baisse de température et la détermination du type de carbone déposé pendant le test de stabilité, une analyse XPS- HR de la formulation SC3ZNF5 après test a été réalisée.

5.6.3 Analyse XPS de la formulation SC3ZNF5 après test

L'analyse XPS-HR après le test catalytique apporte des informations supplémentaires sur l'évolution de la composition en surface et l'état d'oxydation des éléments après le test de stabilité de la formulation SC3ZNF5, les spectres HR-XPS sont présentés sur la **Figure 5.13**. De la même façon que pour l'analyse XPS après réduction, l'échantillon a été exposé à l'air avant d'être mis en atmosphère inerte, ce qui a causé une passivation de la surface du matériau.

En ce qui concerne les éléments de la structure pérovskite, les résultats restent équivalents à ceux que nous avons pu voir dans l'analyse XPS après réduction. Le Sr 3d est présent dans deux environnements chimiques correspondant à $SrZrO_3$ (132,57 eV) et $SrCO_3$ (133,48 eV), sans signe de migration de Sr(+2) de la phase pérovskite à la phase carbonate. De la même façon, Zr(+4) est présent dans la phase pérovskite (180,88 eV) ainsi que sous forme ZrO_2 (182,19 eV). Ces résultats indiquent le maintien de la structure du matériau après test catalytique.

Pour l'analyse du spectre O1s, la déconvolution montre la présence de trois environnements chimiques. Le pic majoritaire correspond à l'oxygène de la maille de la pérovskite O (-2) (529,01 eV). Le second correspond à la formation de carbonate ($-CO_3$) (531,28 eV), provenant de la phase $SrCO_3$. Enfin, l'oxygène associé aux liaisons C-O et C=O (533,00 eV) correspond au carbone graphique en surface du matériau [14].

En ce qui concerne les éléments réductibles (Fe, Ni et Ce), l'analyse XPS montre des résultats comparables aux états d'oxydation avant réduction. La répartition des phases est équivalente à ce qu'on a pu voir précédemment. Ce résultat indique le maintien des états d'oxydation et leur proportion après le test de stabilité. Cependant, le carbone est dominant en surface de la formulation SC3ZNF5 à hauteur de 79%, ce qui explique la faible détection de Ni (0,4%), Fe (0,14%) et Ce (0,51 %) en surface.

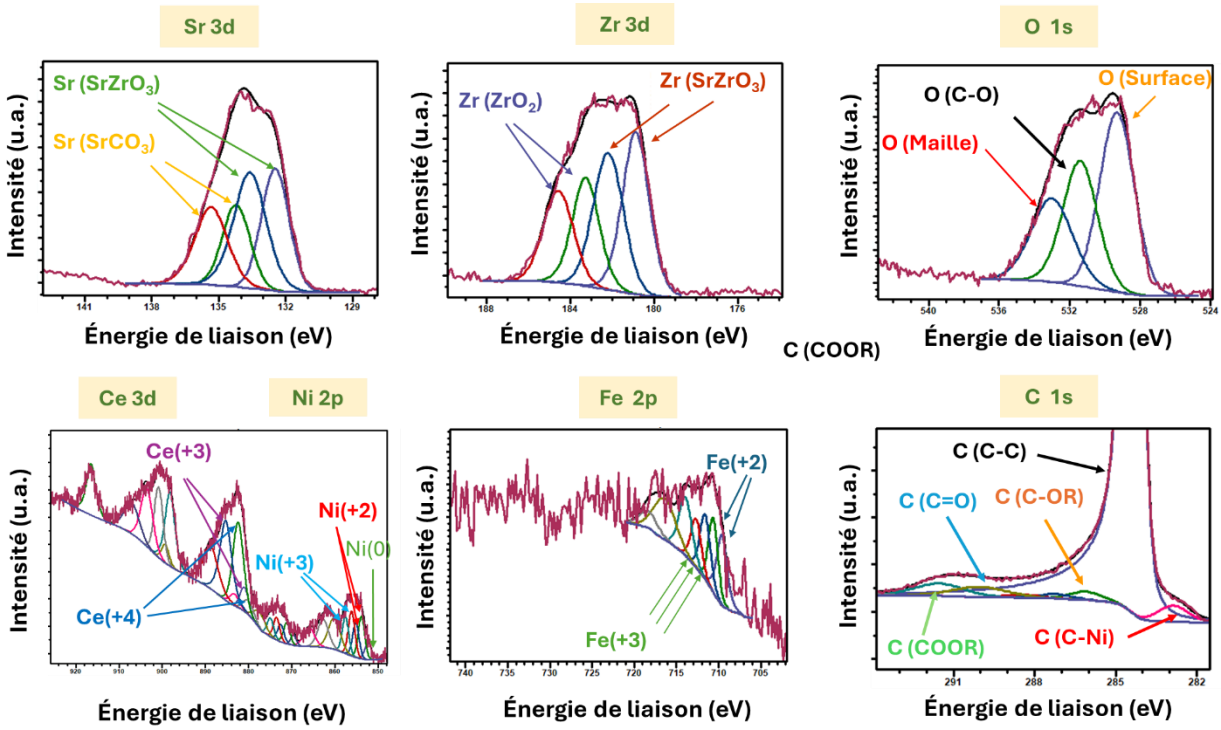


Figure 5.13 Spectres HR-XPS de SC3ZNF5 après test de stabilité pour les éléments Sr 3d, Zr 3d, O 1s, Ce 3d, Ni 2p, Fe 2p et C 1s.

L'évolution de la teneur en carbone après 22 h de test en DRM montre une forte augmentation par rapport à la teneur après réduction (augmentation de 21 à 78 % en surface).Il est cependant utile de rappeler que le carbone est un intermédiaire réactionnel. En effet, durant la réaction de DRM, différents types de carbone en surface peuvent se former. Idéalement, la cinétique de craquage du méthane (CH_4 => C + $2H_2$) est compensée par la réaction de gazéification du carbone par CO_2 (C + CO_2 => 2CO) et par la vapeur d'eau (C + H_2O => H_2 + CO) Le Cα (carbone réactif) issu du craquage du méthane est rapidement réoxydé en surface tandis que le Cβ (carbone amorphe) moins réactif s'accumule en surface et polymérise sur les sites Ni(0), conduisant ainsi à la formation de carbone filamenteux (Cα) désactivant les sites actifs [15].

Tableau 5.7 Analyse XPS des éléments et phases de la pérovskite SC3ZNF5 après test de stabilité.

Élement	Nom	Position (eV)	% At Conc	% Phase
Sr 3d	Sr $3d_{5/2}$ ($SrZrO_3$)	132,57	1,00	47
	Sr $3d_{5/2}$ ($SrCO_3$)	133,48	1,14	53
Ce3d	Ce $3d_{5/2}$ (+3)	881,00	0,17	33
	Ce $3d_{5/2}$ (+4)	882,35	0,34	67
O 1s	O(-2) (maille)	529,01	4,86	44
	O(-2) (CO_3)	531,28	3,41	31
	O (-2)(C-O/C=O)	533,00	2,73	25
Zr 3d	Zr $3d_{5/2}$ ($SrZrO_3$)	180,88	1,01	52
	Zr $3d_{5/2}$ Zr(4+)	182,19	0,94	48
Ni 2p	Ni(0) métallique	852,27	0,04	10
	Ni(+2) a	853,80	0,09	24
	Ni(+2) b	855,21	0,07	19
	Ni(+3) a	856,19	0,09	24
	Ni(+3) b	857,59	0,08	21
Fe 2p	Fe(+3) a	709,64	0,03	16
	Fe(+3) b	710,52	0,03	16
	Fe(+3) c	711,49	0,03	16
	Fe(+3) d	712,58	0,03	10
	Fe(+3) e	713,76	0,03	15
C 1s	Csp^2 (C-C)	284,34	74,57	94
	C-Ni	282,87	1,98	3
	C-OR	286,09	1,09	1
	C=O	287,24	0,57	1
	COOR	288,44	0,41	1

Dans notre cas, le signal à 284,34 eV est représentatif de carbone amorphe Cβ recouvrant majoritairement la surface à hauteur de 74% et représentant 97% de la phase carbone. La phase C-Ni, représentative du carbone filamenteux (Cα), reste minoritaire

avec une contribution de 2% du carbone total, indiquant une encapsulation modérée des sites actifs.

Cependant, il est intéressant de noter que malgré le dépôt de carbone observé par XPS, la formulation SC3ZNF5 est stable après 22 h de réaction pour un $WHSV = 40\ L\ h^{-1}g^{-1}$ avec une alimentation $15\ mL\ min^{-1}$ de CH_4 et CO_2. Ce résultat indique que le catalyseur est stable avec une surface majoritairement carbonée et qu'un équilibre est atteint entre le dépôt de carbone et la gazéification.

5.7 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, l'influence des substitutions partielle en site B et en site A sur la structure de la pérovskite $SrZrO_3$ a été étudiée en vue de déterminer les performances des différentes formulations de catalyseur pour le reformage à sec du méthane.

Pour les formulations $SrZr_{1-x}(Ni_{0.8}Fe_{0.2})_xO_3$ notées SZNFx, les résultats des tests de caractérisations et de performance ont mis en évidence l'influence du taux de substitution. Les résultats ont montré que la formulation SZNF5 présente les meilleures performances en DRM par rapport à SZNF2.5 et SZNF7.5. En effet, la formulation SZNF7.5 présente une quantité excessive en Ni-Fe qui engendre la formation de phases secondaires (principalement $Sr_4Ni_3O_9$) moins actives, résultant en une activité inférieure. Au contraire, la formulation SZNF2.5 présente peu de phases secondaires, mais la teneur plus faible en Ni-Fe limite la performance catalytique. La formulation SZNF5 montre un bon compromis pour la teneur en Ni-Fe, bien que des phases secondaires moins actives soient présentes. En effet, la formulation SZNF5 conserve une structure pérovskite avec peu de phases secondaires par rapport à SZNF7.5. De plus, cette formulation présente une forte capacitée d'adsorption de CO_2 (169 µmol/g_{cat}) induite par la création de lacunes d'oxygène sur la structure pérovskite.

Afin d'augmenter la basicité du matériau ainsi que solubilité du Ni-Fe dans la structure de la formulation SZNF5, la série de formulations $SrCe_yZr_{0.5}(Ni_{0.8}Fe_{0.2})_{0.5}O_3$, noté SCyZNF5 a été étudiée. Les résultats des analyses DRX ont montré la présence de la phase CeO_2 et l'absence de la phase secondaire $Sr_4Ni_3O_9$ pour la formulation SC3ZNF5.

L'augmentation de la basicité du matériau est également observable (principalement des sites forts) passant à 350 µmol/g_{cat}. On note cependant une baisse de la surface métallique de Ni en surface (1,2 m^2/g_{cat} pour SZNF5 à 0,94 m^2/g_{cat} pour SC3ZNF5), cette

baisse pourrait être causée par des phases secondaires riches en Ni en surface (NiO, $Sr_4Ni_3O_9$), conduisant à une fraction plus importante du Ni dans la maille après réduction. L'autre hypothèse implique un recouvrement de nanoparticules de Ni-Fe en surface par la phase CeO_2 (phénomène observé pour SC3ZNF5). La première hypothèse est favorisée en vue du changement du profil de réduction entre SZNF5 et SC3ZNF5, d'autant que la surface métallique de Ni et la dispersion effective augmentent avec l'augmentation de la teneur en Ce. Néanmoins, la baisse en dispersion de Ni ne réduit pas significativement la conversion catalytique du CH_4 et CO_2 pour SC1ZNF5. Dans le cas de SC2ZNF5, la conversion est légèrement supérieure à celle de SZNF5. La formulation SC3ZNF5 montre les conversions les plus élevées (73 % en CH_4 et 87 % en CO_2 à 750 °C) par rapport à SZNF5 (67% en CH_4, 82% en CO_2) et augmentation du rapport H_2/CO (SZNF5 : 0.75, SC3ZNF5 : 0,8).

Sur le plan de la stabilité, les formulations étudiées ne présentent pas de désactivation notable pendant le test de 22 h à 750 °C, ce qui indique la résistance au coke et au frittage de ces matériaux. Les analyses après tests confirment la stabilité de la structure pérovskite $SrZrO_3$ (XPS, DRX) mais montrent la présence de carbone (XPS, ATG). Ce résultat indique la formation d'un équilibre entre dépôt et gazéification du carbone solide.

5.8 Bibliographie

[1] Tian X, Zheng C, Zhao H. Ce-modified SrFeO3- for ethane oxidative dehydrogenation coupled with CO2 splitting via a chemical looping scheme. Applied Catalysis B: Environmental 2022;303:120894. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120894.

[2] Amisi S, Bousquet E, Katcho K, Ghosez P. First-principles study of structural and vibrational properties of SrZrO 3. Phys Rev B 2012;85:064112. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.064112.

[3] Singh N, Kim I-W, Watanabe S, Gundu Rao TK, Singh V. Trivalent gadolinium doped SrZrO3 perovskite ceramic: Sol-gel synthesis, paramagnetic centres, and luminescence studies. Ceramics International 2020;46:22108–15. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.261.

[4] Dama S, Ghodke SR, Bobade R, Gurav HR, Chilukuri S. Active and durable alkaline earth metal substituted perovskite catalysts for dry reforming of methane. Applied Catalysis B: Environmental 2018;224:146–58. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.048.

[5] Khazaal MH, Staniforth JZ, Alfatlawi ZA, Ormerod RM, Darton RichardJ. Enhanced Methane Reforming Activity of a Hydrothermally Synthesized Codoped Perovskite Catalyst. Energy Fuels 2018;32:12826–32. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02848.

[6] Trovarelli A. Catalytic Properties of Ceria and CeO_2 -Containing Materials. Catalysis Reviews 1996;38:439–520. https://doi.org/10.1080/01614949608006464.

[7] Yao H. Ceria in automotive exhaust catalysts I. Oxygen storage. Journal of Catalysis 1984;86:254–65. https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90371-3.

[8] Zhang F, Liu Z, Chen X, Rui N, Betancourt LE, Lin L, et al. Effects of Zr Doping into Ceria for the Dry Reforming of Methane over Ni/$CeZrO_2$ Catalysts: In Situ Studies with XRD, XAFS, and AP-XPS. ACS Catal 2020;10:3274–84. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04451.

[9] Liu H, Da Costa P, Hadj Taief HB, Benzina M, Gálvez ME. Mg-promotion of Ni natural clay-supported catalysts for dry reforming of methane. RSC Adv 2018;8:19627–34. https://doi.org/10.1039/C8RA02615G.

[10] Pfau A, Schierbaum KD. The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO2 surfaces: an XPS, UPS and HREELS study. Surface Science 1994;321:71–80. https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90027-2.

[11] Vazirov RA, Sokovnin SY, Ilves VG, Bazhukova IN, Pizurova N, Kuznetsov MV. Physicochemical characterization and antioxidant properties of cerium oxide nanoparticles. J Phys: Conf Ser 2018;1115:032094. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/3/032094.

[12] Islam MdB, Yanagida M, Shirai Y, Nabetani Y, Miyano K. NiO_x Hole Transport Layer for Perovskite Solar Cells with Improved Stability and Reproducibility. ACS Omega 2017;2:2291–9. https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00538.

[13] Graat PCJ, Somers MAJ. Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra. Applied Surface Science 1996;100–101:36–40. https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00252-8.

[14] Li L, Chen J, Zhang Q, Yang Z, Sun Y, Zou G. Methane dry reforming over activated carbon supported Ni-catalysts prepared by solid phase synthesis. Journal of

Cleaner Production 2020;274:122256. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122256.

[15] Ali S, Khader MM, Almarri MJ, Abdelmoneim AG. Ni-based nano-catalysts for the dry reforming of methane. Catalysis Today 2020;343:26–37. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.066.

Chapitre 6 : Analyse cinétique de la réaction de reformage à sec du méthane catalysée par les pérovskites SZNF5 et SC3ZNF5.

6.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de développer des modèles cinétiques permettant le dimensionnement de réacteurs pour la réaction de reformage à sec du méthane sur des catalyseurs de type pérovskite. Les formulations étudiées correspondent aux pérovskites $SrZrO_3$, dopées respectivement au Ni et Fe pour ($SrZr_{0,5}(Ni_{0,8}Fe_{0,2})_{0,5}O_3$) notée SZNF5 et au Ni, Fe et Ce pour $Sr_{0,7}Ce_{0,3}Zr_{0,5}(Ni_{0,8}Fe_{0,2})_{0,5}O_3$ notée SC3ZNF5. Ces formulations ont été retenues en raison de leur performances élevées, liées à leurs propriétés physico-chimiques et leur réactivité, précédemment détaillées dans le chapitre 5.

En effet, dans le chapitre précédent, la formulation SZNF5 a montré la meilleure performance parmi la série $SrZr_{1-x}(Ni_{0,8}Fe_{0,2})_xO_3$, et l'ajout de Ce, a permis d'augmenter la basicité du matériau et sa réactivité. La conversion en méthane est ainsi passée de 67 % (sur SZNF5) à 73 % (sur SC3ZNF5) à 750 °C, 1 atm et pour une vitesse spatiale horaire massique (WHSV) de 40 L h^{-1} g^{-1} sur des essais de 22 h sans dilution, en maintenant la stabilité catalytique tout au long des tests.

Les tests cinétiques présentés dans ce chapitre ont été réalisés sous conditions différentielles. Les expériences ont été menées à un WHSV = 600 $L.h^{-1}.g^{-1}$, avec une dilution du lit catalytique par un facteur 10 à l'aide du carbure de silicium (SiC), et une taille des particules catalytiques de 100 µm (le montage expérimental est détaillé dans le chapitre 2). L'objectif est de rester à des faibles conversion ($X_{CH_4} \leq 25\ \%$). En effet, le fonctionnement à des conversions limitées, éloignées de l'équilibre thermodynamique, favorise une meilleure caractérisation des paramètres cinétiques intrinsèques. Le SiC est

thermiquement conducteur et chimiquement inerte, permet de limiter les gradients de température dans le lit catalytique et d'assurer une meilleure homogénéité du milieu réactionnel. Par ailleurs, l'absence de limitations aux transferts de matière et de chaleur internes a été vérifiée en calculant respectivement le critère de Weisz et le critère de thermicité de Prater.

Ce chapitre a donc pour premier objectif d'étudier l'influence de différents paramètres opératoires (température, ratio d'alimentation méthane/dioxyde de carbone) afin de développer un modèle cinétique valide sur une large gamme opératoire pour les deux formulations. Le second objectif, consiste à déterminer les paramètres cinétiques d'un modèle de type Langmuir Hinshelwood Hougen Watson (LHHW) pour la réaction de DRM, obtenus pas régression non linéaire.

6.2 Etude cinétique de la réaction de reformage à sec du méthane

6.2.1 Etude de l'influence des paramètres réactionnels sur la réaction de DRM

Afin d'avoir une meilleure compréhension du comportement des catalyseurs pérovskites dans les conditions de la réaction de Dry Methane Reforming (DRM), et de déterminer la cinétique intrinsèque des formulations de SC3ZNF5 et SZNF5, une étude sur une série de paramètres opératoires a été réalisée. Ces tests permettent en premier lieu de valider l'absence de limitations de transfert de matière et de chaleur pour, in fine, déterminer les ordres apparents à différentes températures pour le CO_2 et le CH_4 et par la suite le développement d'un modèle cinétique de type LHHW.

6.2.1.1 Effet de la température

La **Figure 6.1** présente l'effet de la température sur la vitesse de consommation du CH_4 (r_{CH_4}) pour les deux catalyseurs SC3ZNF5 et SZNF5 entre 650 et 750 °C à un WHSV de 600 $L.h^{-1}.g^{-1}$. On remarque que pour les deux courbes que r_{CH_4} augmente avec la température conformément à la loi d'Arrhénius.

La comparaison entre les deux formulations montre que SC3ZNF5 a une activité supérieure sur la plage de température étudiée. On remarque également une différence

de vitesse plus marquée à haute température (750 °C), par rapport à basse température (650 °C).

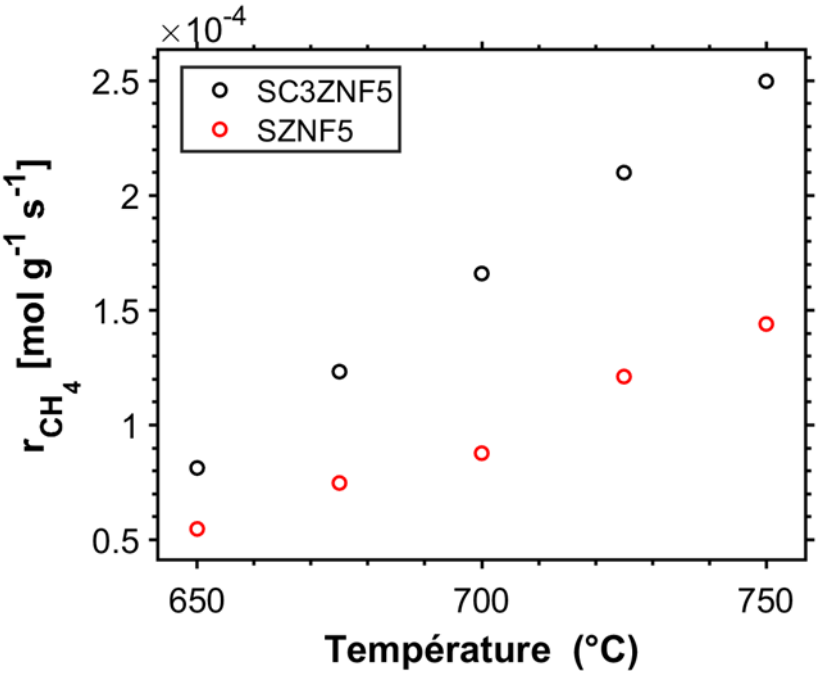


Figure 6.1 Influence de la variation de température sur la vitesse de consommation du CH_4 (r_{CH_4}) pour SC3ZNF5 et SZNF5. Conditions opératoires : Conditions opératoires : $F_{CH_4} = 20\ mL\ min^{-1}$, $F_{CO_2} = 20\ mL\ min^{-1}$, $F_{N_2} = 160\ mL\ min^{-1}$, $m_{cat} = 20\ mg_t$, $WHSV = 600\ L\ g^{-1}h^{-1}$, $T\ = 750\ °C$, $P_{tot} = 101\ kPa$.

6.2.1.2 Energies d'activation apparentes

Les énergies d'activation apparentes des réactions de DRM ($Ea_{DRM,app}$) et de RWGS ($Ea_{RWGS,app}$)ainsi que les constantes pré-exponentielles (A_i) ont été déterminées à partir des pentes des tracés d'Arrhenius (ln r_i en fonction de 1/T), présentées dans la **Figure 6.2**, et résumées dans le **Tableau 6.1**. Les tracés d'Arrhenius sont obtenus à partir de $r_{DRM} = r_{CH_4}$ et $r_{RWGS} = r_{DRM} - r_{CO_2}$.

Tout d'abord, on observe que les tracés d'Arrhenius dans les conditions opératoires sont linéaires pour les deux réactions.

Nous observons que l'énergie d'activation apparente de DRM ($Ea_{DRM,app}$) de SC3ZNF5 est de 87 kJ.mol^{-1}, contre 76 kJ.mol^{-1} pour SZNF5. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature pour les catalyseurs de type Ni [1,2].

En effet, Sandoval et al. [3] ont montré, sur un catalyseur Ni/La_2O_3, c'est-à-dire sans oxyde de cérium, que la dissociation du CO_2 pouvait entraîner un recouvrement du Ni par des atomes d'oxygène adsorbés (O*). Ce recouvrement diminue l'énergie d'activation apparente nécessaire à la dissociation du CH_4, l'oxygène adsorbé facilitant la rupture de la liaison C-H selon l'**Eq (6.1)**).

$$CH_4 + O^* \leftrightarrow CH_3^* + OH^* \quad (6.1)$$

La même hypothèse peut être avancée pour les travaux présentés ici sur la pérovskite SZNF5 (sans cérium): en l'absence de phase mobile de CeO_2, l'oxygène issu de la dissociation du CO_2 a tendance à s'accumuler sur les sites Ni de SZNF5. Cela pourrait conduire à la formation d'espèces Ni-O* actives, capables d'abaisser la barrière énergétique de dissociation du CH_4.

À l'inverse, sur SC3ZNF5, la présence du support CeO_2 permet une plus grande mobilité d'oxygène, maintenant une surface Ni plus libre. Ainsi sur ce type de catalyseur, la rupture de la liaison C-H nécessiterait un apport énergétique plus important, en l'absence d'oxygène adsorbé. Cette différence de comportement est bien reflétée dans les énergies d'activation apparentes déterminées (**Tableau 6.1**).

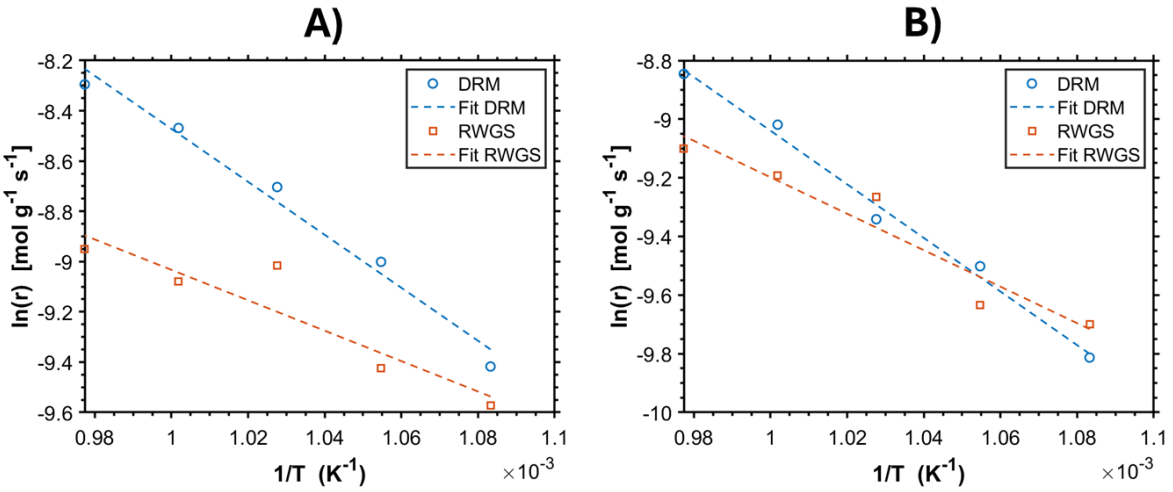


Figure 6.2 Tracés d'Arrhenius (ln(ri) en fonction de 1/T) pour A) SC3ZNF5, et B) SZNF5. Les lignes en pointillé correspondent aux régressions linéaires des points expérimentaux. Conditions opératoires : $F_{CH_4} = 20\ mL\ min^{-1}$, $F_{CO_2} = 20\ mL\ min^{-1}$, $F_{N_2} = 160\ mL\ min^{-1}$, $m_{cat} = 20\ mg_t$, $WHSV = 600\ L\ g^{-1}h^{-1}$, $T = 650$ à $750\ °C$, $P_{tot} = 101\ kPa$.

En ce qui concerne la réaction de RWGS, les deux formulations présentent des valeurs très proches en énergie d'activation apparente ($Ea_{app,RWGS} \approx 50\ kJ\ mol^{-1}$), et de facteur pré-exponentiel ($A_i \approx 5{,}0 \times 10^{-2} mol\ g^{-1}\ s^{-1}\ kPa^{-1}$).

Le rapport $\frac{r_{RWGS}}{r_{DRM}}$ permet d'estimer l'occurrence de RWGS par rapport à la réaction de DRM. Pour la formulation SC3ZNF5, ce rapport vaut $0{,}52$ contre $0{,}77$ pour SZNF5. Ce résultat indique clairement que la réaction de RWGS est moins favorisée dans le cas de SC3ZNF5, ce qui se traduit par une meilleure sélectivité en hydrogène. En effet, une valeur plus faible de ce rapport suggère que moins de H_2 est reconsommé par la RWGS, ce qui améliore le rendement global en hydrogène.

Tableau 6.1 Constantes préexponentielles apparentes (A_i) et énergies d'activation $Ea_{app,i}$ pour les formulations SC3ZNF5 et SZNF5 déduites des tracés d'Arrhénius pour la réaction de DRM et de RWGS.

Réaction	**SC3ZNF5**		**SZNF5**	
	A_i (mol g^{-1} s^{-1} kPa^{-1})	**$Ea_{app,i}$ (kJ mol^{-1})**	**A_i (mol g^{-1} s^{-1} kPa^{-1})**	**$Ea_{app,i}$ (kJ mol^{-1})**
DRM	7,9	87	1,1	76
RWGS	$5{,}0 \times 10^{-2}$	50	$5{,}1 \times 10^{-2}$	51

6.2.1.3 Effet des pressions partielles et détermination des ordres partiels de réaction

6.2.1.3.1 Influence de la pression partielle de CH_4

Dans le but de déterminer l'impact de la variation de la pression partielle en CH_4 sur r_{CH_4}, une série de tests a été effectuée en faisant varier P_{CH_4} de 5 à 35 kPa avec P_{CO_2} fixée à 10 kPa, tout en maintenant une conversion de CH_4 inférieur à 25 %. Les résultats sont présentés sur la **Figure 6.3** pour les formulations SC3ZNF5 (A) et SZNF5 (B) à 650, 700 et 750 °C. Aux différentes températures et pour les deux formulations, on observe une augmentation de la vitesse de consommation du méthane r_{CH_4} en fonction de l'augmentation de P_{CH_4}.

On observe que, pour les deux formulations de catalyseurs, l'augmentation de la pression partielle en méthane, P_{CH_4} entraine une hausse de la vitesse de consommation

du méthane r_{CH_4}. Ce résultat montre que la réaction de reformage à sec du méthane DRM est favorisée par une concentration plus élevée en CH_4, ce qui conduit à une augmentation simultanée de la consommation de CH_4 et de CO_2. Cela suggère que l'ordre apparent par rapport au CH_4 est positif.

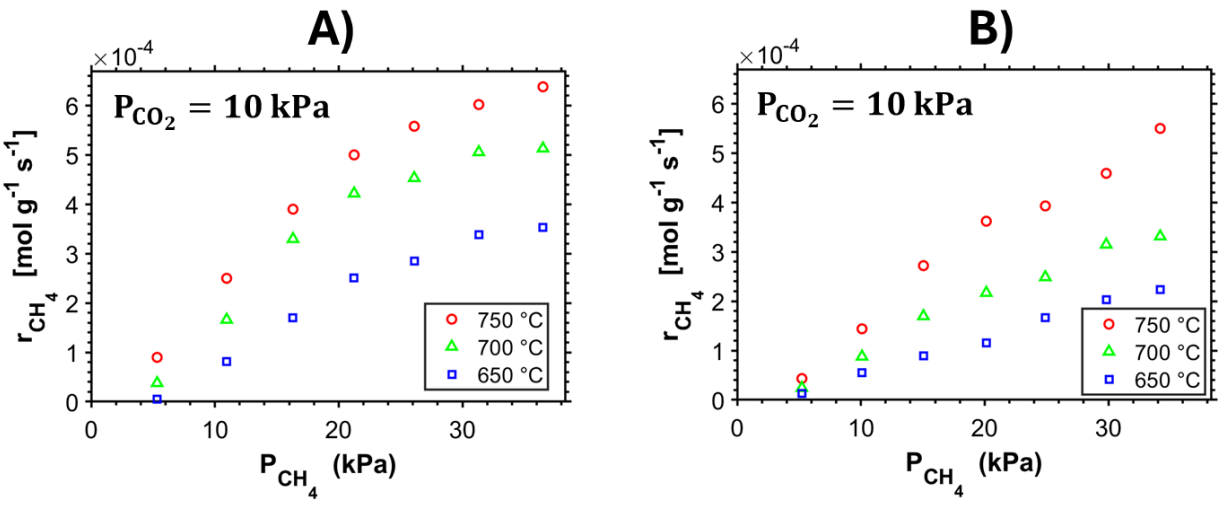


Figure 6.3 Effet de la pression partielle de CH_4 (P_{CH_4}) sur r_{CH_4} (A,B) à P_{CO_2} = 10 kPa sur les formulations A) SC3ZNF5 et B) SZNF5 à 650, 700 et 750 °C. Conditions opératoires : $F_{CH_4} = 10$ à $70\ mL\ min^{-1}$, $F_{CO_2} = 20\ mL\ min^{-1}$, $F_{N_2} = 110$ à $170\ mL\ min^{-1}$, $m_{cat} = 20\ mg_t$, $WHSV = 600\ L\ g^{-1}h^{-1}$, $P_{tot} = 101\ kPa$.

Afin de quantifier l'influence de la P_{CH_4} sur r_{CH_4} à P_{CO_2} constante (P_{CO_2} = 10 kPa), nous avons déterminé l'ordre de réaction apparent de CH_4 noté α_{app} (CH_4) à différentes températures. Pour éviter de prendre en considération la saturation des sites de Ni à P_{CH_4} élevée, on garde les points de 5 à 30 kPa. On peut alors écrire une forme simplifiée de l'expression r_{CH_4} à P_{CO_2} constante selon l'**Eq (6.2)**.

$$r_{CH_4} = kP_{CH_4}^{\alpha_{app}} P_{CO_2} \qquad (6.2)$$

En linéarisant l'**Eq (6.2)** par le logarithme népérien, on obtient l'**Eq (6.3)**. L'ordre apparent α_{app} (CH_4) est ensuite déterminé à partir de la pente de la droite de régression issue des séries de points à 650, 700 et 750 °C présentées dans la **Figure 6.4** et résumées dans le **Tableau 6.2**.

$$ln\,(r_{CH_4}) = \alpha_{app}\ln\,(P_{CH_4}) + ln\,(k) + \ ln\,(P_{CO_2}) \qquad (6.3)$$

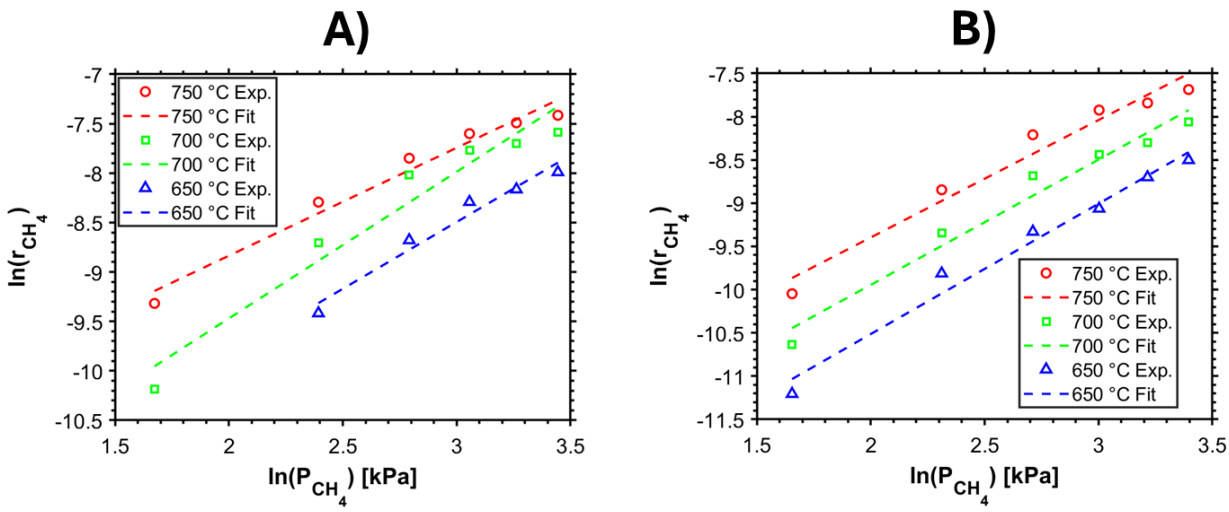


Figure 6.4 Tracé de ln (r_{CH_4}) en fonction de ln(P_{CH_4}) pour l'estimation des ordre partiels en méthane sur les deux pérovskites : A) SC3ZNF5 et B) SZNF5. Les lignes en pointillé correspondent aux régressions linéaires des points expérimentaux. Conditions opératoires : $F_{CH_4} = 10$ à $70\ mL\ min^{-1}$, $F_{CO_2} = 20\ mL\ min^{-1}$, $F_{N_2} =$ 110 à $170\ mL\ min^{-1}$, $m_{cat} = 20\ mg_t$, $WHSV = 600\ L\ g^{-1}h^{-1}$, $P_{tot} = 101\ kPa$.

Les résultats montrent que dans les conditions de test, α_{app} (CH_4) varie entre 0,8 à 1,3 selon la formulation et la température, indiquant une dépendance de r_{CH_4} par rapport à P_{CH_4} proche d'un premier ordre. Ce résultat concorde avec les études cinétiques réalisées sur des catalyseurs à base de Ni [1–3].

Tableau 6.2 Ordres partiels apparents en CH_4 α_{app} (CH_4) pour SC3ZNF5 et SZNF5 de 650, 700 et 750 °C, P_{CH_4} : 5 à 30 kPa, P_{CO_2} = 10 kPa.

Température (°C)	**SC3ZNF5**	**SZNF5**
	α_{app} (CH_4)	**α_{app} (CH_4)**
750	0,85	1,04
700	1,04	1,12
650	1,35	1,21

En comparant les ordres apparents pour les deux formulations, on remarque qu'à T = 700 et 750 °C que de $\alpha_{app,SC3ZNF5}$ est légèrement inférieur à $\alpha_{app,SZNF5}$. Ce résultat peut être expliqué par la surface métallique de Ni-Fe en surface pour SC3ZNF5 ($0{,}94\ m^2\ g_{cat}^{-1}$), qui est légèrement inférieure à celle de SZNF5 ($1{,}2\ m^2\ g_{cat}^{-1}$).

6.2.1.3.2 Influence de la pression partielle de CO_2

Dans une seconde étape, l'étude s'est intéressée au rôle de la variation de P_{CO_2} dans la cinétique de DRM. Pour ce faire, P_{CO_2} a été variée de 5 à 45 kPa avec P_{CH_4} fixée à 10 kPa en maintenant une conversion en CH_4 inférieure à 25 %. La **Figure 6.5** illustre les résultats expérimentaux de l'effet de P_{CO_2} sur r_{CH_4} à 650, 700 et 750 °C pour SC3ZNF5 (A) et SZNF5 (B).

Les résultats montrent que l'effet de l'augmentation de P_{CO_2} tend à diminuer la vitesse de consommation du méthane r_{CH_4} pour les deux formulations, indiquant un effet inhibiteur du CO_2 sur l'activité catalytique dans ces conditions. Ce résultat est à l'inverse de ce qui a été observé précédemment concernant l'effet du méthane. En effet, à température fixée, l'augmentation de P_{CO_2} induit une baisse de la vitesse de consommation du méthane, jusqu'à attendre un plateau aux alentours de 30 kPa pour les deux formulations. On note que cette baisse est plus prononcée pour SZNF5, en comparaison avec SC3ZNF5. Ces résultats semblent démontrer un effet inhibiteur du CO_2 sur la réaction de DRM.

De la même façon que pour les tests de variation de P_{CH_4}, on a déterminé les ordres apparents en CO_2 noté β_{app} (CO_2) dans le but de quantifier l'effet de la P_{CO_2} sur la consommation de CH_4. Pour éviter de considérer les points de saturation en CO_2 (P_{CO_2} > 35 kPa), nous n'avons considéré que les 6 premiers points. Dans le cas d'une pression partielle en CH_4 fixée, la variation de P_{CO_2} est décrite par l'**Eq (6.4)** et permet une représentation simplifiée de l'évolution de r_{CH_4}.

$$r_{CH_4} = kP_{CH_4}P_{CO_2}^{\beta_{app}} \tag{6.4}$$

Comme précédemment, le passage au logarithme népérien de l'**Eq (6.4)** permet d'obtenir l'**Eq (6.5)**, dont la pente est l'ordre partiel apparent de P_{CO_2}, noté β_{app}, les tracés sont présentés dans la **Figure 6.6**.

$$ln\,(r_{CH_4}) = \beta_{app} \ln\,(P_{CO_2}) + ln\,(k) + \; ln\,(P_{CH_4}) \qquad (6.5)$$

Les valeurs de β_{app} obtenues à 650, 700 et 750 °C pour les deux catalyseurs sont présentées sur le **Tableau 6.3** (à l'exception de SZNF5 à 650 °C, où la forte inhibition ne permet pas d'avoir une droite de régression représentative). Les résultats montrent effectivement un ordre apparent négatif pour les deux formulations à 650, 700 et 750 °C, confirmant le rôle inhibiteur du CO_2 sur la vitesse de consommation du CH_4. Cet effet a également été reporté dans plusieurs études sur les catalyseurs Ni [3,4], Ni-Pt [5], CO et Ni-Co [6].

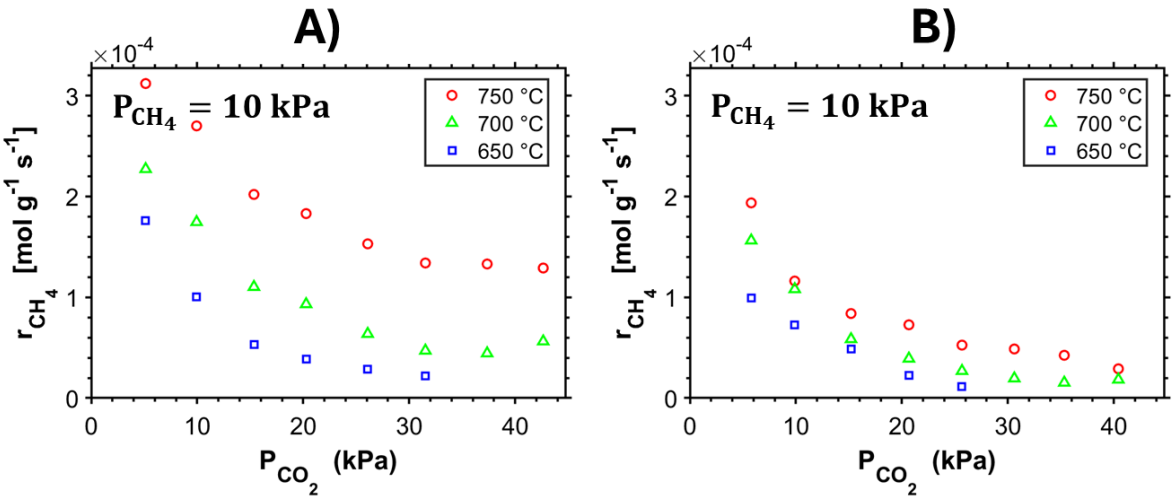


Figure 6.5 Effet de la pression partielle de CO_2 (P_{CO_2}) sur r_{CH_4} (A,B) à P_{CH_4} = 10 kPa A) SC3ZNF5 et B) SZNF5. Conditions opératoires : $F_{CH_4} = 20\ mL\ min^{-1}$, $F_{CO_2} = 10$ à $90\ mL\ min^{-1}$, $F_{N_2} = 100$ à $170\ mL\ min^{-1}$, $m_{cat} = 20\ mg_t$, $WHSV = 600\ L\ g^{-1}h^{-1}$, $P_{tot} = 101\ kPa$. F_{CH4} = 20 mL.min^{-1}, F_{CO2} = 10 à 90 mL.min^{-1}, F_{N2} = 100 à 170 mL.min^{-1}, m_{cat} = 20 mg, T = 650, 700 et 750 °C, P_{tot} = 101 kPa, $WHSV = 600\ L\ g^{-1}h^{-1}$.

L'inhibition dans les cas d'une pression partielle en CO_2 supérieure à celle du CH_4 peut être expliquée par différents phénomènes ou combinaisons de ceux-ci. En effet, dans les travaux de Bobrova et al.[5], un comportement similaire a été reporté pour un catalyseur

bimétallique Pt + Ni /PrSmCeZrO_2/YSZ. Dans cette formulation, le Pt est en faible quantité qui agit pour favoriser la dispersion du Ni. Le support fluorite (CeO_2 dopé en Pr, Sm et Zr) présente des propriétés proches de celles observées pour les catalyseurs à base de pérovskite. Plusieurs hypothèses ont été avancées par les auteurs pour expliquer cette tendance :

- L'oxydation partielle et réversible du nickel par l'oxygène issu de la dissociation du CO_2.
- La mobilité d'oxygène du réseau (lattice) et la présence de lacunes dans le support fluorite, qui facilite l'oxydation du Ni en le rendant plus oxyphile.
- La forte interaction du Ni avec le support, facilitant également son oxydation.

Dans une autre étude cinétique de Sandoval et al.[3] sur le précurseur $LaNiO_3$, un effet inhibiteur du CO_2 a également été observé dans les tests de variation de P_{CO_2} à P_{CH_4} constant. Les auteurs ont attribué cet effet à l'oxydation partielle de la surface du Ni par le CO_2, conduisant à une couverture en O* qui réduit le nombre de site métalliques disponibles pour l'activation du CH_4. En d'autres termes, ce mécanisme d'empoisonnement est lié à l'adsorption dissociative du CO_2 en O* et CO*. Une autre hypothèse complémentaire indique la formation d'une couche de carbonate de Lanthane ($La_2O_2CO_3$) à la surface du Ni, qui peut agir comme une barrière physique empêchant l'activation du CH_4.

Tu et al. [7] ont rapporté une étude sur différentes formulations de catalyseurs Ni, Ni- Co et Co déposées sur MgO-ZrO_2 pour l'étude de l'oxyphilicité[4] des différentes formulations sur la réaction de DRM. Les différentes formulations ont effectivement montré un effet inhibiteur du CO_2 sur la r_{CH_4}, avec un effet inhibiteur qui s'accentue avec l'augmentation du dopage en Co. Les résultats de ces travaux indiquent une corrélation de l'oxyphilicité du catalyseur et de l'effet inhibiteur du CO_2 dans des conditions non stœchiométriques en CH_4 et CO_2. En effet, une corrélation claire apparait entre le dopage en Co et le caractère inhibiteur du matériau, le cobalt étant plus oxyphile que le Ni.

Les études thermodynamiques menées par Sandoval et al [3] et Tu et al [7], confirment qu'en présence d'un excès de CO_2, Ni et Co restent métalliques en volume, mais leurs

[4] **« Oxyphilicité »** : L'affinité d'un site catalytique pour l'oxygène.

atomes de surface peuvent être peuvent recouvert d'adatome[5] d'oxygène (O*) Car dans les conditions riches en CO_2, la pression partielle d'oxygène issue de la dissociation du CO_2 n'est pas suffisamment élevée mais forme un film NiO en surface qui est réversible.

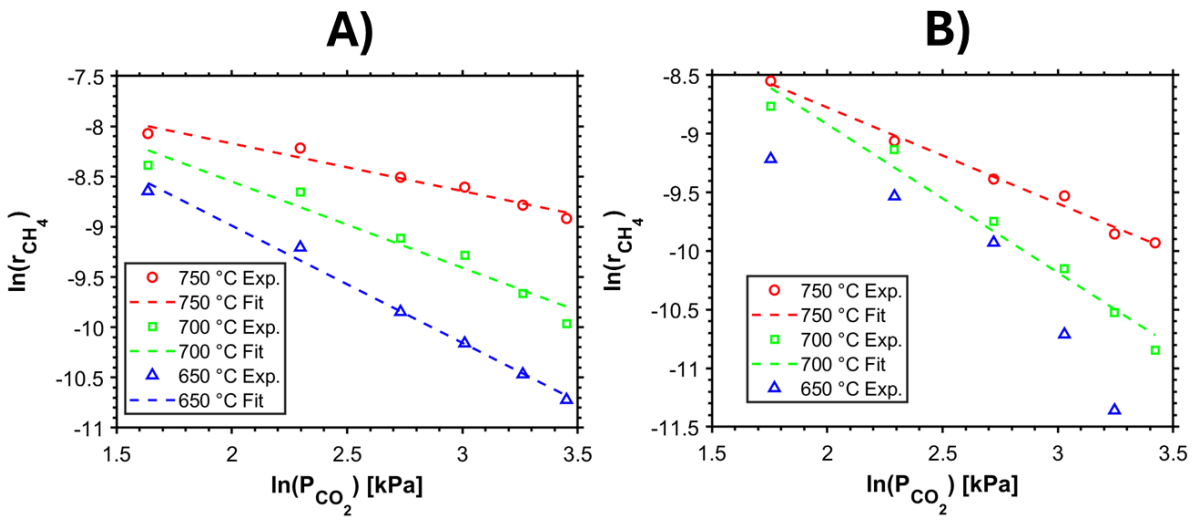


Figure 6.6 Tracé de ln (r_{CH_4}) en fonction de ln(P_{CO_2}) pour l'estimation des ordre partiels en CO2 de A) SC3ZNF5 et B) SZNF5. Les lignes en pointillé correspondent aux régressions linéaires des points expérimentaux. Conditions opératoires : F_{CH4} = 20 mL.min^{-1}, F_{CO2} = 10 à 90 mL.min-1, F_{N2} = 100 à 170 mL.min^{-1}, m_{cat} = 20 mg, P_{tot} = 101 kPa ; $WHSV = 600\ L\ g^{-1}h^{-1}$.

En ce qui concerne les formulations développées dans ce travail, on remarque que l'inhibition augmente avec la baisse de température (les valeurs de β_{app} augmentant avec la diminution de T). A température constante, l'effet inhibiteur du CO_2 est plus marqué sur SZNF5 que sur SC3ZNF5. En effet, à 750 °C, on obtient β_{app} = -0,47 pour SC3ZNF5 et -0,82 pour SZNF5. De même, à 700 °C, β_{app} pour SC3ZNF5 est de -0,86 contre -1,26 pour SZNF5 (**Tableau 6.3**). Cette observation suggère que la présence de Ce dans la formulation SC3ZNF5 réduit l'effet d'inhibition du CO_2.

Ce résultat peut sembler contre-intuitif au vu des caractéristiques mises en évidence par d'autres tests de ces formulations. En effet, les résultats de TPD-CO_2 ont montré que SZNF5 possède une capacité d'adsorption en CO_2 plus faible ($169\ \mu mol\ g_{cat}^{-1}$) que

[5] « **Adatome** » : Atome isolé au contact de la surface d'un cristal

SC3ZNF5 $(350\ \mu mol\ g_{cat}^{-1})$, ce qui suggère que tous les sites d'adsorption du CO_2 ne conduisent pas à une inhibition.

Pour la formulation SZNF5, la conclusion dans le chapitre 5 est que la substitution du Zr par le Ni et Fe dans $SrZrO_3$ conduit à formation de lacunes d'oxygène qui favorisent un mécanisme de Mars-van Krevelen (MvK). En effet, ces lacunes d'oxygène en surface facilitent l'adsorption dissociative du CO_2 à la surface de la pérovskite en augmentent la mobilité d'oxygène. Les sites bimétalliques Ni-Fe étant exsolués et supposés fortement interagir avec le support pérovskite, se recouvrent alors d'espèces O*, ce qui oxyde une fine couche de Ni exposée en surface [3,7]. Dans le cas de SC3ZNF5, on suppose un mécanisme similaire à SZNF5, sauf qu'une part significative du CO_2 s'adsorbe sur des sites CeO_2 de surface, **Eq (6.6)**. Dans ce schéma réactionnel, le CeO_2 joue le rôle de réservoir d'oxygène.

$$CO_2 + CeO_2 \leftrightarrow CO + CeO_{2-x} \tag{6.6}$$

L'activation du CH_4 peut donc se faire sur des sites de Ni non oxydés, générant un C* qui sera oxydé en CO à l'interface Ni-CeO_{2-x}, **Eq (6.7)**.

$$CeO_{2-x} + C^* \rightarrow CeO_2 \tag{6.7}$$

Cette proposition de mécanisme permet de formuler une hypothèse expliquant pourquoi la formulation SC3ZNF5 présente un β_{app} (CO_2) moins négatif que SZNF5. Toutefois, des éléments de preuve supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette interprétation.

Tableau 6.3 Ordres partiels apparents en CO_2 β_{app} (CO_2) pour SC3ZNF5 et SZNF5 de 650 à 750 °C.

Température (°C)	SC3ZNF5	SZNF5
	β_{app} (CO_2)	β_{app} (CO_2)
750	$-0{,}473$	$-0{,}82$
700	$-0{,}858$	$-1{,}26$
650	$-1{,}166$	na

6.3 Analyse du modèle cinétique de type Langmuir-Hinshelwood

Dans le but de modéliser la cinétique de DRM sur les formulations SC3ZNF5 et SZNF5, un modèle de type Langmuir-Hinshelwood (L-H), inspiré des travaux de Richardson et al [8] a été appliqué, **Eq (6.8)** :

$$r_{CH_4,Mod} = \frac{k_1 K_{CO_2,1} K_{CH_4,1} P_{CH_4} P_{CO_2}}{(1 + K_{CO_2,1} P_{CO_2} + K_{CH_4,1} P_{CH_4})^2} \quad (6.8)$$

Avec :

k_1 : Constante de vitesse de la réaction de DRM, elle suit une loi d'Arrhenius de la forme : $k_1(T) = A_{k_1} exp(-\frac{E_{k1}}{RT})$.

- A_{k_1} : facteur préexponentiel d'Arrhenius ($mol\ g_{cat}^{-1}.s^{-1}.kPa^{-1}$),
- E_{k1} : Energie d'activation ($kJ\ mol^{-1}$),

$K_{CO_2,1}$, $K_{CH_4,1}$: constantes d'équilibre d'adsorption du CO_2 et du CH_4 (kPa^{-1}), respectivement, elles suivent une loi de Van't Hoff de la forme :

$$K_{i,1}(T) = A_{k_{i,1}} exp\left(-\frac{H_{K,i}^{\circ}}{RT}\right).$$

- A_{K_i} : facteur préexponentiel de Van't Hoff de l'espèce i,
- $H_{K,i}^{\circ}$: enthalpie d'adsorption de l'espèce i ($kJ\ mol^{-1}$),

Les hypothèses du modèle de L-H impliquent :

- Tous les sites d'adsorption sont identiques et équivalent,
- Les réactifs adsorbés occupent les mêmes types de sites,
- Adsorption et désorption des réactifs est quasi-équilibrée,
- La réaction chimique entre espèces adsorbées constitue l'étape cinétiquement limita (RDS),
- Désorption rapide des produits par rapport aux réactions de surface.

Ce modèle repose sur le mécanisme réactionnel décris par les Eq (6.9) à (6.16). Le modèle considère donc une adsorption compétitive du CH_4 et CO_2 sur des sites uniques.

Adsorption dissociative du CH_4 sur un site catalytique (S) :	$CH_4 + 2S \overset{S}{\rightarrow} CH_3^S + H^S$	(6.9)
Adsorption du CO_2 :	$CO_2 + S \overset{S}{\rightarrow} CO_2^S$	(6.10)
Craquage du CH_4 :	$CH_3^S \rightarrow CH_2^S + H^S$	(6.11)
	$CH_2^S \rightarrow CH^S + H^S$	(6.12)
	$CH^S \rightarrow C^S + H^S$	(6.13)
Dissociation du CO_2 :	$CO_2^S \rightarrow CO^S + O^S$	(6.14)
Réaction entre le carbone adsorbé (C^S) et l'oxygène adsorbé (O^S) et désorption du CO :	$C^S + O^S \rightarrow CO^S \rightarrow CO$	(6.15)
Formation de l'hydrogène par recombinaison des atomes de d'hydrogène adsorbé (H^S) et désorption du H_2 :	$2H^S \rightarrow H_2^S \rightarrow H_2$	(6.16)

6.3.1 Méthodologie de régression

L'estimation des paramètres cinétiques a été réalisée par régression non linéaire sous MATLAB. La procédure hybride utilisée combine un algorithme génétique (via la fonction GA de MATLAB), suivie d'une optimisation par la méthode Levenberg-Marquardt (via la fonction fmincon de MATLAB) [9].

L'intérêt d'utiliser une régression hybride est d'éviter des minimas locaux. En effet, une fois qu'un ensemble de paramètres est estimé par l'algorithme GA lors d'une exploration globale, la fonction fmincon permet de trouver un minimum local plus précis.

La fonction objectif à minimiser $f_{obj}(P)$ est la somme des carrés des résidus, présenté sur l'**Eq (6.17)**.

$$f_{obj}(Param) = \sum_{i=1}^{N} \left(r_{CH_4,Exp}^{(i)} - r_{CH_4,Mod}^{(i)} \right)^2 \quad (6.17)$$

Avec : $Param = \left[ln(A_{k1}),\ E_{k_1}, ln\left(A_{K_{CO_2,1}}\right), \Delta H^{\circ}_{K_{CO_2},1}, ln\left(A_{K_{CH_4,1}}\right), \Delta H^{\circ}_{K_{CH_4},1} \right]$ le vecteur des paramètres à estimer, N : le nombre de points expérimentaux, $r_{CH_4,Exp}^{(i)}$: vitesse expérimentale de consommation de CH_4 et $r_{CH_4,Mod}^{(i)}$: Vitesse modélisé de consommation de CH_4.

Les données utilisées pour la régression correspondent aux tests de variation de température, de pression partielle en CO_2 et de pression partielle en CH_4.

6.3.2 Diagramme de parité

La **Figure 6.7** illustre le diagramme de parité, qui confronte les résultats de $r_{CH_4,Exp}^{(i)}$ avec $r_{CH_4,Mod}^{(i)}$ calculées par le modèle de LHHW présentée sur l'**Eq (6.18)** pour la formulation (A) SC3ZNF5 et (B) SZNF5. Les résultats montrent que les points sont majoritairement regroupés sur la diagonale x=y, indiquant une bonne représentation des points expérimentaux par le modèle.

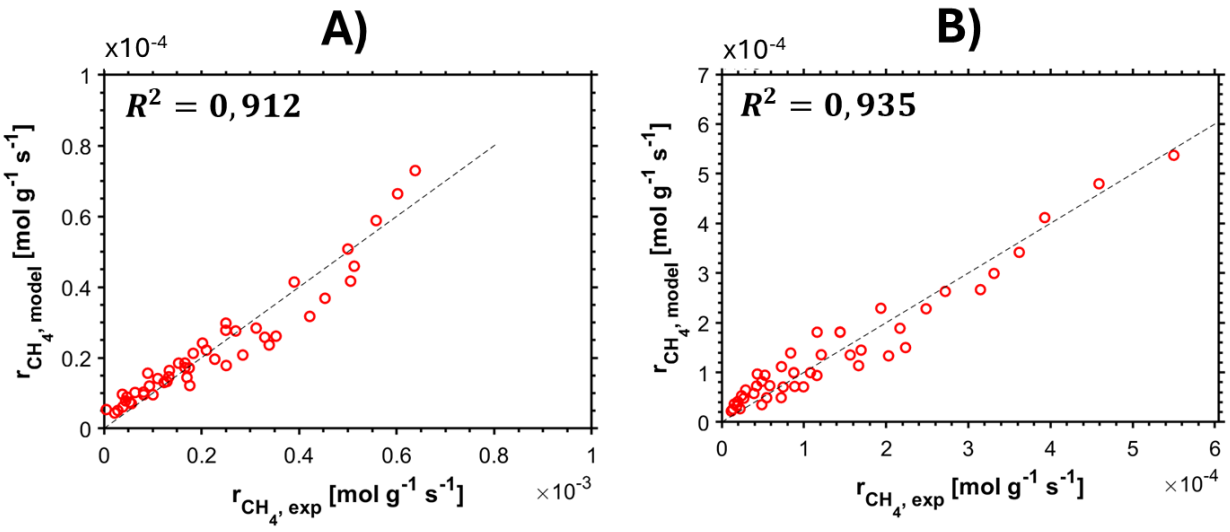


Figure 6.7 Diagramme de parité entre les vitesses de consommation du CH_4 expérimentales et modélisées par le modèle LHHW (Eq (6.8))sur la formulation (A) SC3ZNF5 et (B) SZNF5.

Le coefficient de régression (R^2) est calculé par l'**Eq (6.18)**.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(r_{CH_4,i}^{Exp} - r_{CH_4,i}^{Mod}\right)^2}{\sum_{i=1}^{N}\left(r_{CH_4,i}^{Exp} - \overline{r_{CH_4,i}^{Exp}}\right)^2} \quad (6.18)$$

Les deux régressions montrent des valeurs de R^2 de 0,912 et 0,936 respectivement, reflétant un bon ajustement pour une régression d'un modèle cinétique comportant 6 paramètres.

Cependant, on observe quelques dispersions pour SC3ZNF5 pour les vitesses élevées, ce résultat n'est néanmoins pas observé pour SZNF5. On peut conclure du diagramme de parité que le modèle s'ajuste de manière cohérente sur les deux formulations, malgré l'effet d'inhibition du CO_2 mis en évidence précédemment. La comparaison complète des vitesses de réaction expérimentales et modélisées est présentée dans la section suivante.

6.3.3 Interprétation des paramètres cinétiques

Les constantes du modèle LHHW sont présentées dans le **Tableau 6.4** pour les deux formulations.

Les résultats montrent que les énergies d'activations sont autour de $93\ kJ\ mol^{-1}$ pour SC3ZNF5 et SZNF5. Dans la littérature, on retrouve le même ordre de grandeur pour les catalyseurs Ni ($80 - 150\ kJ\ mol^{-1}$) [10–12]. Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse selon laquelle l'activation du CH_4 sur la surface du Ni (**Eq (6.9)**) est l'étape cinétiquement limitante, car l'énergie d'activation correspond à la valeur théorique obtenue par DFT sur une surface de Ni [12,13].

Concernant le facteur pré exponentiel A_{k_1}, la formulation SZNF5 montre une valeur supérieure à celle de SC3ZNF5 ($4{,}71 \times 10^2$ contre $3{,}79 \times 10^2$, respectivement). Ce résultat pourrait être corrélé à la surface métallique accessible (S_{Ni}) mesurée par Pulse-H_2, supérieur pour SZNF5 ($1{,}2\ m^2\ g_{cat}^{-1}$) comparé à SC3ZNF5 ($0{,}94\ m^2\ g_{cat}^{-1}$).

Tableau 6.4 Paramètre cinétiques et d'adsorption sur les formulations SC3ZNF5, SZNF5 obtenus par régressions non linéaire de l'Eq (6.8).

Catalyseur	**SC3ZNF5**	**SZNF5**
$\boldsymbol{A_{k_1}}$ $(\boldsymbol{mol\ g_{cat}^{-1} s^{-1} kPa^{-1}})$	$3{,}79 \times 10^2$	$4{,}71 \times 10^2$
$\boldsymbol{E_{k1}}$ $(\boldsymbol{kJ\ mol^{-1}})$	92,8	93,1
$\boldsymbol{A_{K_{CO_2,1}}}$ $(\boldsymbol{kPa^{-1}})$	$1{,}5 \times 10^{-4}$	$2{,}6 \times 10^{-4}$
$\boldsymbol{\Delta H^{\circ}_{CO_2,1}}$ $(\boldsymbol{kJ\ mol^{-1}})$	$-60{,}1$	$-61{,}3$
$\boldsymbol{A_{K_{CH_4,1}}}$ $(\boldsymbol{kPa^{-1}})$	$4{,}3 \times 10^{-4}$	$3{,}4 \times 10^{-4}$
$\boldsymbol{\Delta H^{\circ}_{CH_4,1}}$ $(\boldsymbol{kJ\ mol^{-1}})$	$-32{,}7$	$-31{,}1$

En ce qui concerne les enthalpies d'adsorptions, on observe dans les deux formulations que $\left|\Delta H^{\circ}_{CO_2,1}\right| > \left|\Delta H^{\circ}_{CH_4,1}\right|$, ce résultat est thermodynamiquement cohérent, il indique que le CO_2 est plus fortement adsorbé que le CH_4.

Dans les deux formulations, $\Delta H^{\circ}_{CO_2,1}$ est exothermique, autour de $-60\ kJ\ mol^{-1}$. Ces résultats sont en accord avec celle présentée dans les travaux de Sandoval et al. [3] dans une étude micro-cinétique sur le catalyseur Ni/La_2O_3.

Quant aux enthalpies d'adsorptions du CH_4 ($\Delta H^{\circ}_{CH_4,1}$), les résultats obtenus sur les deux formulations sont autour de $-30\ kJ\ mol^{-1}$. Elles se situent dans une plage acceptable pour des catalyseurs à base de Ni. En effet, dans les travaux micro cinétique de Sandoval et al. [3] l'enthalpie d'adsorption dissociative de CH_4 assisté par oxygène du réseau (Eq (6.1)) a été estimé à $-10\ kJ\ mol^{-1}$.

Dans les deux formulations, les résultats présentent des valeurs proches en termes d'énergie d'activation et d'enthalpie d'adsorption du CO_2 et CH_4. Toutefois, la principale différence entre les deux formulations réside dans les facteurs pré-exponentiels de Van't Hoff.

En effet, pour SC3ZNF5, $A_{K_{CO_2,1}} = 1{,}5 \times 10^{-4}\ kPa^{-1}$, contre $A_{K_{CO_2,1}} = 2{,}6 \times 10^{-4}\ kPa^{-1}$ pour SZNF5. Cette augmentation du facteur préexponentiel de SZNF5 par rapport à SC3ZNF5 conduit à une valeur de la constante de $K_{CO_2,1}$ plus élevée d'un facteur de 1,7 ($\frac{A_{K_{CO_2,SZNF5}}}{A_{K_{CO_2,SC3ZNF5}}} \approx 1{,}7$) ce qui explique l'ordre de réaction apparent en CO_2 (β_{app}) est plus négatif pour SZNF5 que celui de SC3ZNF5 (voir **Tableau 6.3**).

L'interprétation mathématique de l'inhibition apparait dans le dénominateur de l'Eq (6.8). En effet, une augmentation de la constante $K_{CO_2,1}$ accroit le terme $(1 + K_{CO_2,1}P_{CO_2} + K_{CH_4,1}P_{CH_4})^2$, ce qui diminue r_{CH_4}.

Ce résultat permet de modéliser mathématiquement l'inhibition accentuée sur la formulation SZNF5. Comme discuté dans la section précédente, le support pérovskite $SrZrO_3$ est plus oxyphile et favorise l'adsorption d'O* sur la surface Ni-Fe, l'O* agit ainsi comme un inhibiteur compétitif vis-à-vis de l'activation du CH_4. Sur SC3ZNF5, la présence de CeO_2 adsorbé en surface permet une adsorption/désorption d'oxygène par le cycle Ce^{+4}/Ce^{+3} limitant l'adsorption de l'oxygène sur les sites de Ni-Fe et par conséquent la compétition sur les sites d'activation du CH_4.

6.3.4 Confrontation aux données expérimentales

Dans cette section nous évaluons le modèle de LHHW sur les données expérimentales selon les différents paramètres opératoires : effet de la température, de la pression partielle de CH_4 et de CO_2.

6.3.4.1 Effet de la température

La **Figure 6.8** permet de confronter le modèle de LHHW aux tests de variations de températures précédemment discutés pour les (A) SC3ZNF5 et (B) SZNF5. Les résultats montrent que le modèle cinétique reproduit de manière satisfaisante la vitesse de consommation de CH_4 avec l'évolution de la température pour les deux formulations. Les vitesses modélisées sont du même ordre de grandeur pour les deux formulations. Cependant, on peut noter une légère surestimation du modèle pour SC3ZNF5 à 750 °C. En ce qui concerne SZNF5, on observe une surestimation à 725 et 750 °C. Cela-dit, les écarts demeurent faibles et ne remettent en cause la qualité générale de l'ajustement.

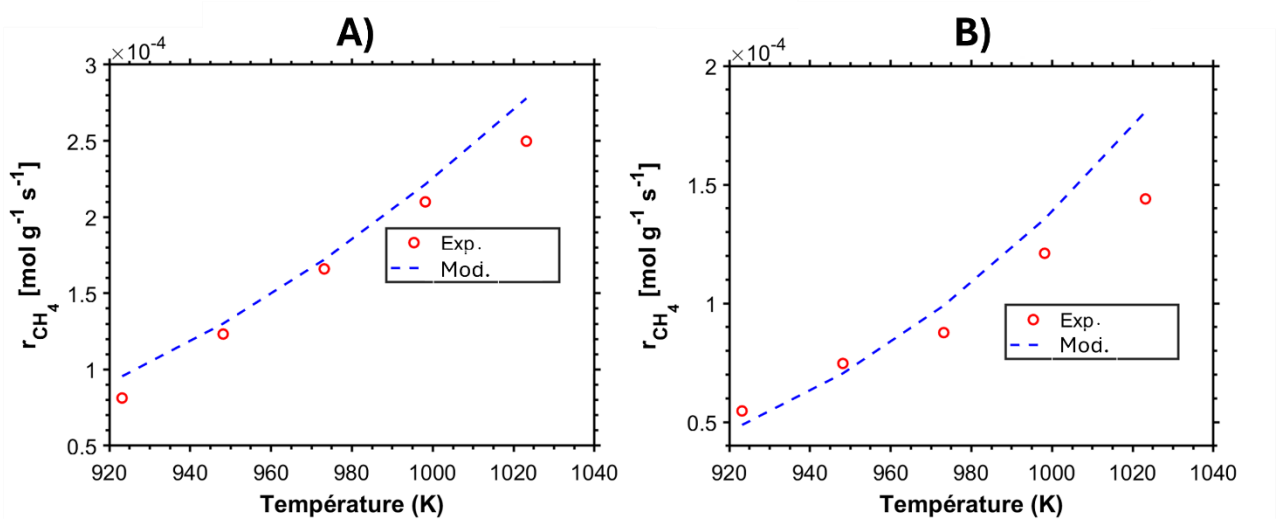


Figure 6.8 Confrontation du modèle LHHW aux données expérimentales sur l'influence de la variation de température sur la vitesse de consommation du CH_4 (r_{CH_4}) pour (A) SC3ZNF5 et (B) SZNF5.

6.3.4.2 Effet de la pression partielle de CH_4

La **Figure 6.9** confronte les prédictions du modèle LHHW aux vitesses expérimentales mesurées entre 5 et 35 kPa de CH_4, à P_{CO_2} = 10 kPa pour (A) SC3ZNF5 et (B) SZNF5.

Les résultats montrent que le modèle suit bien les tendances observées à chaque température pour les deux formulations. Dans les deux cas, le modèle représente une augmentation progressive de la vitesse de consommation de CH_4 en fonction de P_{CH_4}. Dans le cas de SZNF5, la **Figure 6.9**(B) montre que le modèle permet une bonne

représentation des valeurs expérimentales, avec une progression quasi linéaire sur l'intervalle, indiquant que les sites ne sont pas saturés.

Dans le cas du modèle de SC3ZNF5, la **Figure 6.9**(A) montre que le modèle reproduit correctement l'augmentation de r_{CH_4}, à haute pression, la vitesse de consommation de CH_4 tend à former un plateau de saturation qui est reproduit par le modèle, malgré quelques écarts.

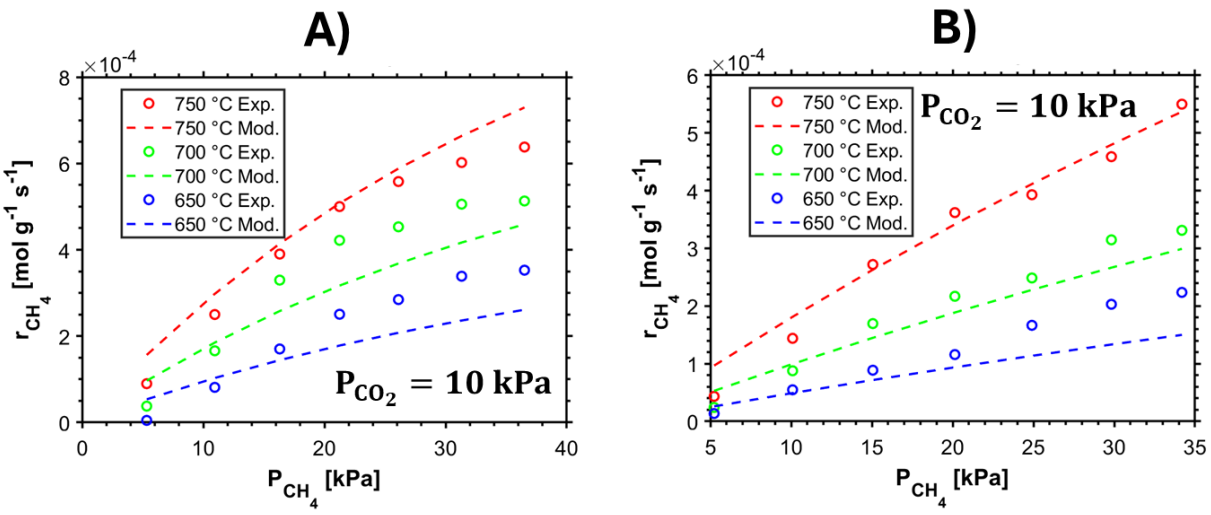


Figure 6.9 Confrontation du modèle LHHW sur la réaction de DRM aux données expérimentales sur l'influence de la pression partielle en CH_4 (5-35 kPa) sur la vitesse de consommation du CH_4 (r_{CH_4}) pour (A) SC3ZNF5 et (B) SZNF5.

Ainsi, les expériences sont globalement bien représentées par le modèle LHHW dans le cas de la variation de P_{CH_4} entre 5 et 35 kPa ; le modèle permet de bien représenter le cas d'une saturation progressive des sites actifs à haute pression (SC3ZNF5, $\alpha_{app} < 1$), mathématiquement en raison d'un $A_{K_{CH_4},1}$ de SC3ZNF5 légèrement supérieur à celui de SZNF5.

6.3.4.3 Effet de la pression partielle de CO_2

En ce qui concerne l'effet de la pression partielle de CO_2, la **Figure 6.10** compare les résultats expérimentaux aux prédictions du modèle de LHHW (Eq (6.8))pour P_{CO_2} entre 5 et 45 kPa à P_{CH_4}= 10 kPa.

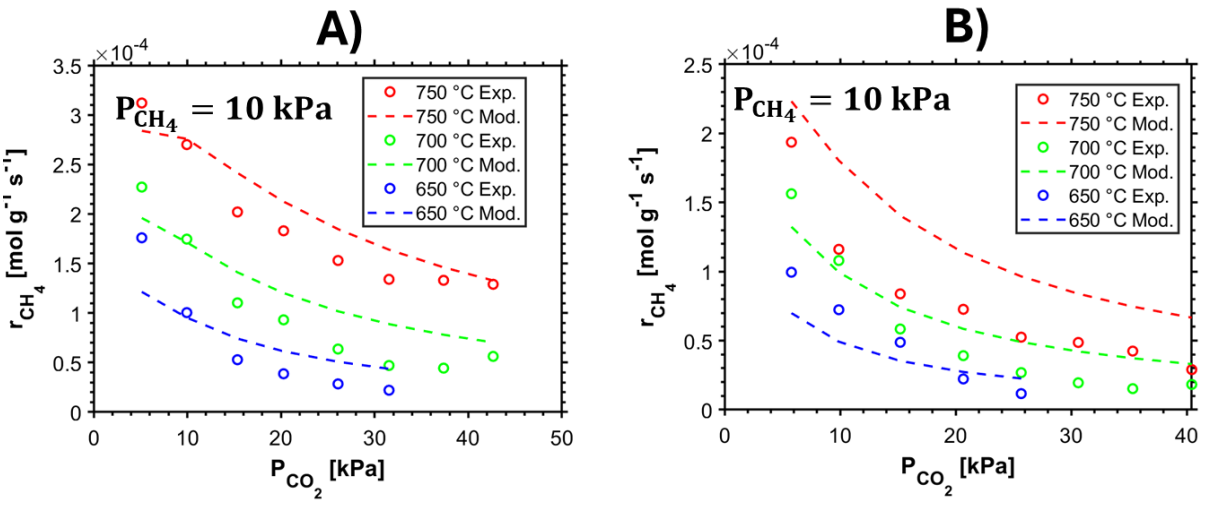


Figure 6.10 Comparaison pour la réaction de DRM, des valeurs modélisées (LHHW) aux données expérimentales sur l'influence de la pression partielle en CO_2 (5-45 kPa) sur la vitesse de consommation du CH4 (r_{CH_4}) pour (A) SC3ZNF5 et (B) SZNF5.

Dans le cas de SC3ZNF5 **Figure 6.10**(A), le modèle reproduit fidèlement la tendance de l'effet d'inhibition de r_{CH_4} avec l'augmentation de P_{CO_2}. Au-delà de P_{CO_2} > 30 kPa, le modèle tend vers un palier, indiquant que la surface atteint un équilibre entre activation du CH_4 et saturation en O*.

En ce qui concerne SZNF5, la **Figure 6.10**(B) montre une inhibition plus marquée, comme vu précédemment, cela se traduit comme indiqué précédemment par un facteur préexponentiel ($A_{K_{CO_2,1}}$) plus élevée **Tableau 6.4**.

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé un modèle cinétique afin de caractériser, en régime intrinsèque, le comportement des deux formulations pérovskites SZNF5 et SC3ZNF5.

Dans une première partie, nous avons étudié l'effet de la composition des gaz réactifs en entrée du réacteur dans différentes conditions de température et de temps de passage. Les tests de variation de la température (650 à 750 °C) ont permis de déterminer les énergies d'activations apparentes et le facteur préexponentiel à partir des tracés d'Arrhenius.

Par la suite, nous avons étudié la variation de la pression partielle en P_{CH4} (5-35 kPa) à P_{CO2} = 10 kPa, et P_{CO2} (5 – 45 kPa) à P_{CH4} = 10 kPa à 750, 700 et 650 °C.

Dans les tests de variation de P_{CH4}, les deux formulations ont présenté un ordre apparent positif. A 700 et 750 °C, α_{app} est légèrement plus faible pour SC3ZNF5 (0,85 et 1,04 respectivement), que pour SZNF5 (1,04 et 1,12 respectivement), ce qui traduit une saturation plus rapide des sites CH_4 sur SC3ZNF5.

En ce qui concerne les tests de variation de P_{CO_2}, une inhibition marquée est observée. Ce résultat est reflété par β_{app} négatif pour les deux formulations aux différentes températures. Cependant, les résultats ont montré que l'inhibition est moins importante pour SC3ZNF5 (-0,47 pour SC3ZNF5 contre -0,82 pour SZNF5 à 750 °C). Ce résultat est associé au caractère redox du Ce, qui joue le rôle de tampon pour l'oxygène, limitant la formation d'une monocouche de NiO en surface.

La seconde partie de ce chapitre portait sur la régression des points expérimentaux avec un modèle cinétique de type Langmuir Hinshelwood Hougen Watson (LHHW) pour les deux formulations.

La confrontation du modèle développé aux points expérimentaux montre que les modèles permettent une bonne représentation sur l'ensemble de la plage opératoire étudiée.

6.5 Bibliographie

[1] Wang L, Li D, Koike M, Koso S, Nakagawa Y, Xu Y, et al. Catalytic performance and characterization of Ni-Fe catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas. Applied Catalysis A: General 2011;392:248–55. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.11.013.

[2] Nandini A, Pant KK, Dhingra SC. Kinetic study of the catalytic carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-K/CeO2-Al2O3 catalyst. Applied Catalysis A: General 2006;308:119–27. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.04.014.

[3] Sandoval VS, Morales EM, Ballesteros LM, Baldovino VG. Kinetic Assessment of the Dry Reforming of Methane Over a Ni–La2O3 Catalyst n.d.

[4] Das S, Jangam A, Jayaprakash S, Xi S, Hidajat K, Tomishige K, et al. Role of lattice oxygen in methane activation on Ni-phyllosilicate@Ce1-xZrxO2 core-shell catalyst for methane dry reforming: Zr doping effect, mechanism, and kinetic study. Applied Catalysis B: Environmental 2021;290:119998. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119998.

[5] Bobrova LN, Bobin AS, Mezentseva NV, Sadykov VA, Thybaut JW, Marin GB. Kinetic assessment of dry reforming of methane on Pt + Ni containing composite of fluorite-like structure. Applied Catalysis B: Environmental 2016;182:513–24. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.049.

[6] AlSabban B, Falivene L, Kozlov SM, Aguilar-Tapia A, Ould-Chikh S, Hazemann J-L, et al. In-operando elucidation of bimetallic CoNi nanoparticles during high-temperature CH4/CO2 reaction. Applied Catalysis B: Environmental 2017;213:177–89. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.076.

[7] Tu W, Ghoussoub M, Singh CV, Chin Y-HC. Consequences of Surface Oxophilicity of Ni, Ni-Co, and Co Clusters on Methane Activation. J Am Chem Soc 2017;139:6928–45. https://doi.org/10.1021/jacs.7b01632.

[8] Richardson JT, Paripatyadar SA. Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium. Applied Catalysis 1990;61:293–309. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82152-1.

[9] Park T-Y, Froment GF. A hybrid genetic algorithm for the estimation of parameters in detailed kinetic models. Computers & Chemical Engineering 1998;22:S103–10. https://doi.org/10.1016/S0098-1354(98)00043-X.

[10] Pino L, Italiano C, Laganà M, Vita A, Recupero V. Kinetic study of the methane dry (CO_2) reforming reaction over the $Ce_{0.70}La_{0.20}Ni_{0.10}O_{2-\delta}$ catalyst. Catal Sci Technol 2020;10:2652–62. https://doi.org/10.1039/C9CY02192B.

[11] Bradford MCJ, Vannice MA. CO_2 Reforming of CH_4. Catalysis Reviews 1999;41:1–42. https://doi.org/10.1081/CR-100101948.

[12] Wei J, Iglesia E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH4 with CO2 or H2O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. Journal of Catalysis 2004;224:370–83. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.032.

[13] Jansen APJ, Burghgraef H. MCTDH study of CH4 dissociation on Ni(111). Surface Science 1995;344:149–58. https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)80003-3.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux menés au cours de cette thèse s'inscrivent dans le contexte de la valorisation du biogaz, par la réaction de reformage à sec du méthane. Cette réaction permet de convertir deux gaz à effet de serre, le CH_4 et CO_2 en gaz de synthèse, permettant la synthèse de produits à haute valeur ajoutée. Cependant, bien que cette réaction présente des avantages certains d'un point de vue environnemental et énergétique, elle reste fortement limitée industriellement. En effet, sa mise en œuvre à grande échelle se heurte à plusieurs défis, notamment la forte endothermicité de la réaction et la désactivation des catalyseurs par dépôt de coke. Le développement de catalyseurs performants ayant des formulations résistantes à la désactivation, l'établissement de modèles cinétiques précis et le design de nouveaux réacteurs sont les points clés pour son industrialisation.

C'est dans cette optique que cette thèse a été consacrée au développement de nouveaux catalyseurs permettant une forte réactivité et une bonne stabilité. Pour ce faire, l'objectif a été de se focaliser sur la synthèse, la caractérisation et les tests de différentes formulations de type pérovskites (ABO_3) et l'analyse de leur réactivité pour la réaction de reformage à sec du méthane.

Pour ce faire, des pérovskites de formule $SrZrO_3$ partiellement substituées par des métaux actifs (Ni, Fe) sur le site B et par un promoteur (Ce) sur le site A ont été développées.

Différentes méthodes de synthèse ont été mises en œuvre pour préparer ces catalyseurs (Pechini, Auto-Combustion et Citrate) dans le but d'optimiser les propriétés structurales et de surface. Les formulations des pérovskites bisubstituées (Ni, Fe) en site B, $SrZr_x(Ni_{0,8}Fe_{0,2})_{1-x}O_3$, notées SZNFx, avec différents taux de substitutions ont servi de cas d'étude. Après synthèse, les poudres catalytiques obtenues ont été caractérisées par DRX, BET, Raman, IR, MEB, EDX, XPS, TPR-H2, Pulses-H_2 et TPD-CO_2, afin de déterminer l'influence de la méthode de synthèse sur les caractéristiques physico-

chimiques et les performances catalytiques. Ces dernières ont été déterminées pour différentes formulations sur un banc d'essai contenant un réacteur de type lit fixe, développé au laboratoire dans le cadre de cette thèse.

Au préalable, une étude thermodynamique a été réalisée au chapitre 3, qui a permis une meilleure compréhension des conditions opératoires requises et des limites de la réaction de reformage à sec du méthane. Cette analyse a mis en évidence l'influence des conditions opératoires sur la conversion des CH_4/CO_2 et sur la formation de coke à l'équilibre. Les conclusions de l'étude montrent l'intérêt d'opérer à haute température et avec un ratio CH_4/CO_2 non excessif en CH_4 pour minimiser le cokage.

Les premiers résultats expérimentaux (chapitre 4) ont souligné l'influence de la méthode de synthèse des pérovskites sur les changements structuraux et sur l'activité catalytique de la réaction de reformage à sec. La méthode Pechini a permis une meilleure incorporation des métaux Ni et Fe dans la maille de la pérovskite $SrZrO_3$, limitant la formation de phases secondaires moins actives ($Sr_4Ni_3O_9$, NiO, etc.). En conséquence, les pérovskites synthétisées par la voie Pechini ont montré globalement une meilleure exsolution de l'alliage Ni-Fe après réduction, ainsi qu'une plus grande basicité de surface (favorable à l'adsorption et l'activation du CO_2). Ces différences de structure et de chimie de surface se traduisent par de meilleures performances en termes de conversion et de stabilité pour la formulation SZNF5-P ($SrZr_{0,5}(Ni_{0,8}Fe_{0,2})_{0,5}O_3$ synthétisée par Pechini), par rapport aux formulations équivalentes synthétisées par les autres méthodes.

Dans la continuité de cette étude, l'influence de la composition des pérovskites synthétisées par la méthode Pechini a été étudiée plus en détail au chapitre 5, en faisant varier d'une part la teneur en Ni-Fe (site B) et d'autre part la teneur en Ce (site A). Deux formulations ont été retenues, la pérovskite $SrZr_{0,5}(Ni_{0,8}Fe_{0,2})_{0,5}O_3$ (SZNF5) et une formulation dopée avec 30 % de Ce sur le site A, à savoir la pérovskite $Sr_{0,7}Ce_{0,3}Zr_{0,5}(Ni_{0,8}Fe_{0,2})_{0,5}O_3$ (SC3ZNF5).

Ces formulations ont été sélectionnées après avoir fait varier la teneur en Ni-Fe dans la série de formulations $SrZr_{1-x}(Ni_{0,8}Fe_{0,2})_xO_3$ (SZNFx) avec x = 0,25 (SZNF2.5) ; x=0,5 (SZNF5) et x=0,75 (SZNF7.5). Les résultats ont montré qu'une teneur élevée en Ni-Fe (SZNF7.5) engendre la formation de phases secondaires riches en Ni (notamment $Sr_4Ni_3O_9$), diminuant de ce fait l'activité globale. Dans le cas d'une teneur trop faible en

Ni-Fe (SZNF2.5), une diminution de l'activité a été observée, attribuée au manque de sites actifs. Un optimum a été observé pour la formulation SZNF5.

Dans un second temps, l'ajout de Ce sur le site A a été étudié en substituant le Sr par le Ce dans la formulation SZNF5 avec 10, 20 et 30 %mol de cérium (SC1ZNF5, SC2ZNF5 et SC3ZNF5). L'introduction de Ce(4+) visait d'une part à compenser les déséquilibres de charge induits par le Ni et le Fe sur le site B (en stabilisant ainsi la structure et permettre ainsi une meilleure incorporation du Ni-Fe dans la maille de la pérovskite $SrZrO_3$) et d'autre part à l'augmentation de la basicité de surface.

Les résultats de caractérisation après test confirment le maintien de la structure pérovskite $SrZrO_3$ (DRX, XPS), et la présence de carbone solide sur les différentes formulations (ATG, XPS). Sur le plan de la stabilité, l'ensemble des formulations pérovskites synthétisées par la voie Pechini n'ont pas montré de signes de désactivation durant 22 h de réaction à 750 °C sous un mélange stœchiométrique de CH_4 et CO_2 à WHSV = 40 L h^{-1} g^{-1}. Ces résultats suggèrent l'établissement d'un équilibre entre la formation et la gazéification du carbone réduisant son accumulation et par conséquent la désactivation des catalyseurs.

Enfin, la dernière partie de cette thèse (chapitre 6) porte sur l'étude cinétique de la réaction de reformage à sec sur les deux formulations les plus performantes identifiées de chaque série, SZNF5 et SC3ZNF5. Des essais sous conditions différentielles (faibles conversions, lit catalytique diluer) ont permis de faire varier les conditions opératoires et de déterminer des paramètres cinétiques. Dans les conditions stœchiométriques et éloignées de l'équilibre thermodynamique, les résultats montrent que SC3ZNF5 présente une vitesse de consommation de CH_4 supérieure à celle de SZNF5 dans les mêmes conditions confirmant l'intérêt de la substitution par le cérium. Dans le cas de la variation des pressions partielles en CH_4 et CO_2 l'ordre apparent par rapport au CH_4 est déterminé : il est positif dans le cas d'un excès en CH_4 (autour de 1), et négatif en excès de CO_2 (autour de -1), traduisant une inhibition. Les résultats ont notamment montré que l'inhibition en CO_2 est moins importante dans la formulation SC3ZNF5. Ce résultat pourrait indiquer la capacité du Ce à jouer le rôle de tampon d'oxygène dans la formulation SC3ZNF5, en effet, la mobilité de l'oxygène dans la phase CeO_2 pourrait contribuer à limiter la formation de couches passivantes de NiO en surface en présence de CO_2.

Les travaux présentés ici permettent d'ouvrir la voie à de nouvelles perspectives sur la formulation et préparation de catalyseurs de type perovskites, la compréhension des mécanismes réactionnels sur le plan cinétique, utiles pour le design de réacteurs.

En ce qui concerne la formulation des catalyseurs, l'exploration d'autres degrés de substitutions pourrait s'avérer pertinent. Les travaux présentés ont montré des substitutions avec un rapport Ni:Fe constant de 4:1 dans toutes les formulations. Il serait intéressant de faire une comparaison entre une formulation ne contenant que du Ni comme site actif et des formulations à différents ratio de Ni:Fe pour mieux identifier le rôle du fer (notamment concernant la gazéification du carbone) et de l'alliage Ni-Fe. Par ailleurs, l'effet du dopage au Ce mériterait d'être approfondi. En effet, les travaux se sont arrêtés à la formulation SC3ZNF5 correspondant à une substitution partielle du Sr. Cependant, il pourrait être intéressant d'utiliser le CeO_2 comme support pour la pérovskite permettant d'augmenter la surface spécifique de ces matériaux. Par ailleurs, l'influence d'autre cations en substitution du site A (La, Pr, etc) et B (Co, Cu, petites quantités de métaux nobles, etc) pourrait être étudiée pour moduler les propriétés du matériau. Il faudrait également tester la résistance de ces formulations sur une composition de biogaz contenant des impuretés (telles que H_2S) pour estimer leur résistance.

En ce qui concerne la préparation des catalyseurs, l'optimisation des paramètres de synthèse de la méthode Pechini (précurseurs, précipitants, nature des agents complexants ou de polymérisation, ratios de concentration) pourrait être réalisée. De plus, la mise en forme de pérovskites supportées tout en conservant les propriétés catalytiques constitue une perspective de recherche intéressante. Plusieurs pistes peuvent être étudiées concernant l'influence de la nature du support : l'extrusion de pérovskites sur support inerte, l'imprégnation de pérovskites sur des supports structurés ou encore adapter la méthode de synthèse Pechini pour la synthèse de pérovskites supportées.

Il est également important de réaliser une étude complémentaire operando pour déterminer les mécanismes réactionnels afin de proposer une modélisation de la cinétique plus finement adaptée au type de catalyseur. En effet, une meilleure compréhension mécanistique pour les formulations développées permettrait de

renforcer la robustesse du modèle cinétique. De plus, l'étude cinétique s'est limitée à une alimentation en CH_4 et CO_2 sans prise en compte de l'effet des produits de la réaction (CO, H_2 ou H_2O) sur le modèle cinétique. De plus, une étude cinétique en présence de craquage du méthane et de gazéification du carbone par le CO_2 et par l'H_2O permettrait d'adapter le modèle pour tenir compte de ces réactions secondaires. Enfin, inclure un terme de désactivation pour prédire l'activité catalytique en fonction du temps pourrait s'avérer pertinent. Ceci impliquerait des tests de stabilité de longue durée, une caractérisation après test de la structure et de la chimie de surface des catalyseurs (ATG, XPS, TPO, Pulses-H_2 et TPD-CO_2) afin de prédire la désactivation en fonction des changements des propriétés de surface.

Annexes

8.1 Vérification de l'absence de limitations diffusionnelles

Tableau 8.1 Paramètres liés au réacteur.

Paramètre	Eq	Condition intégrale	Condition différentielle	Unité
Température du lit catalytique	T	1023	1023	K
Pression totale	P_{tot}	100	100	kPa
Mélange gazeux en entrée de réacteur	$CH_4 : CO_2 : N_2$	0,45: 0,45: 0,1	0,1: 0,1: 0,8	
Concentration en CH_4 en entrée du réacteur	$C_{e,CH_4} = \frac{y_{CH_4} \times P}{R \times T}$	5,34	1,17	$mol.m^{-3}$
Débit total (25 °C, P = 1 atm)	Q_t	$5{,}50 \times 10^{-7}$	$3{,}33 \times 10^{-6}$	$m^3.s^{-1}$
Section du tube	A	$5{,}03 \times 10^{-5}$	$5{,}03 \times 10^{-5}$	m^2
Longueur du lit catalytique	L	5×10^{-3}	2×10^{-2}	m
Volume du lit catalytique	$V_{lit} = A \times L$	$2{,}51 \times 10^{-7}$	$1{,}00 \times 10^{-6}$	m^3
Temps de séjour	$t_s = \frac{V_{lit}}{Q_t}$	0,46	0,30	s
Vitesse en fut vide	$u = \frac{Q_t}{A}$	$0{,}01 \times 10^{-3}$	$6{,}63 \times 10^{-2}$	$m\,s^{-1}$
Vitesse de décomposition du CH_4	$r_{d,CH_4} = \frac{n_{CH_{4,0}} X_{CH_4}}{t_s}$	$4{,}69 \times 10^{-6}$	$3{,}25 \times 10^{-6}$	$mol\,s^{-1}$

Vitesse volumique	$r_{v,CH_4} = \frac{r_{d,CH_4}}{V_{lit} \times (1 - \varepsilon_c)}$	20,99	3,63	$mol\ m^{-3}s^{-1}$

Tableau 8.2 Caractéristiques du catalyseur.

Paramètre	**Eq**	**Résultat**	**Unité**
Diamètre des particule	d_p	100×10^{-4}	m
Longueur caractéristique d'une particule	L_p	$1{,}67 \times 10^{-5}$	m
Densité du catalyseur	D	3×10^3	$kg\ m^{-3}$
Volume des pores des catalyseurs	V_p	$3{,}3 \times 10^{-5}$	$m^3 kg^{-1}$
Porosité du catalyseur	$\varepsilon_c = \frac{d}{V_p}$	0,1	(Sans unité)
Tortuosité du catalyseur	$\tau_c = 1 - ln(1 - \varepsilon_c)$	2,8	(Sans unité)

Tableau 8.3 Paramètres de transfert de matière.

Paramètre	Eq	Condition intégrale	Condition différentielle	Unité
Diffusivité du CH_4 dans le gaz	$D_{CH_4,i}$ (Chapman-Enskog)	$1{,}52 \times 10^{-5}$	$1{,}75 \times 10^{-5}$	$m^2\ s^{-2}$
Diffusivité effective du CH_4 dans le catalyseur	$D_{CH_4,eff} = \frac{\varepsilon_c}{\tau_c \times D_{CH_4,i}}$	$5{,}36 \times 10^{-7}$	$6{,}19 \times 10^{-7}$	$m^2\ s^{-2}$
Nombre de Reynolds	$R_{ep} = \frac{d_p u_s \rho_g}{\mu_g}$	$1{,}00 \times 10^{-3}$	$5{,}66 \times 10^{-3}$	$(Sans\ unité)$
Nombre de Schmidt	$Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g \mathcal{D}_{CH_4,g}}$	6,69	6,68	$(Sans\ unité)$
Nombre de Peclet	$Pe = \frac{d_p u_s}{\mathcal{D}_{CH_4,g}}$	0,072	0,38	$(Sans\ unité)$
Nombre de Sherwood	$Sh = 2 + 1{,}8{R_{ep}}^{1/2} Sc^{1/3}$	2,35	2,8	$(Sans\ unité)$
Conductance de transfert de matière	$k_D = \frac{Nu\mathcal{D}_{CH_4,g}}{dp}$	0,35	0,49	$m\ s^{-1}$

Tableau 8.4 Paramètres de transfert de chaleur.

Paramètre	Eq	Condition intégrale	Condition différentielle	Unité
Nombre de Prandtl	$Pr = \frac{C_{p,g}}{\lambda_g}$	35,35	35,82	$(Sans\ unité)$
Nombre de Nusselt	$Nu = 2 + 1{,}8{R_{ep}}^{1/2} Pr^{1/3}$	2,61	3,41	$(Sans\ unité)$
Conductance au transfert de chaleur	$h = \frac{Nu\lambda_g}{dp}$	54355	57448	$W\ m^{-2}K^{-1}$
Nombre de Biot massique	$BIM = \frac{k_D L}{\mathcal{D}_{CH_4,g}}$	0,39	0,47	$m\ s^{-1}$
Nombre de Biot thermique	$BIT = \frac{hL}{\lambda_g}$	0,43	0,57	$(Sans\ unité)$

Tableau 8.5 Paramètre de limitation au transfert de chaleur.

Paramètre	Eq	Condition intégrale	Condition différentielle	Unité
Facteur de résistance externe	$fe = \frac{r_{v,CH_4} L}{k_D C_{e,CH_4}}$	$1{,}8 \times 10^{-5}$	$1{,}0 \times 10^{-4}$	(Sans unité)
Concentration en surface de la particule	$C_{S,CH_4} = (1 - fe) \times C_{e,CH_4}$	5,34	1,17	$mol\ m^{-3}$
Différence maximum de température	$\alpha_e = \frac{Ts - Te}{Te}$	$1{,}53 \times 10^{-6}$	$2{,}50 \times 10^{-6}$	(Sans unité)

Température en surface de la particule	$Ts = \alpha_e + Te$	1023	1023	K
Température au centre de la particule	$Tc = (s \times Te) \times \beta i$	1022,6	1022,9	K

8.2 Corrélations pour l'estimation des propriétés des gaz

Tableau 8.6 Paramètre pour l'estimation des propriétés des gaz (NIST Chemistry WebBook).

Composé	**M_i**	**ϵ_i/κ**	**σ_i (Å)**	**a**	**b (10^{-2})**	**c (10^{-5})**	**d (10^{-9})**
CH_4	16.043	148.6	3.758	19.89	5.0240	1.2690	–11.0100
CO_2	44.010	195.2	3.941	22.26	5.9810	–3.5010	7.4690
H_2	2.016	59.7	2.827	29.11	–0.1916	0.4003	–0.8704
CO	28.011	91.7	3.690	28.16	0.1675	0.5372	–2.2220
H_2O	18.015	809.1	2.641	32.24	0.1923	1.0550	–3.5950
N_2	28.013			28.90	–0.1571	0.8081	2.8730

Diffusivité du CH_4 dans le mélange gazeux ($D_{\boldsymbol{CH_4,i}}$) $m^2\ s^{-1}$ (Chapman–Enskog) et diffusivité effective du CH_4 dans le catalyseur ($D_{CH_4,eff}$).

La diffusivité des gaz à faible densité peut être estimé à partir de l'Eq. de Chapman–Enskog,

$$D_{CH_4,i} =* \ 1{,}858 \times 10\text{^} - 7\ \frac{T^{1,5} * \left(\frac{M_{CH_4} + M_i}{M_{CH_4} \times M_i}\right)^{0,5}}{\left(\frac{\sigma_A + \sigma i}{2}\right)^2 \times \Omega_{\mathcal{D}} \times P}$$

Avec :

$$\Omega_{\mathcal{D}} = \frac{1{,}06036}{(T_{Ai}^*)^{0,1561}} + \frac{0{,}193}{exp\ (0{,}47635 \times T_{Ai}^*} + \frac{1{,}03587}{exp\ (1{,}52996 \times T_{Ai})} + \frac{1{,}76474}{exp\ (3{,}89411 \times T_{Ai}^*)}$$

$$T_{Ai}^{*} = \frac{T}{\frac{\epsilon_A}{K} * \frac{\epsilon_i}{K}^{1/2}}$$

La diffusivité du CH_4 dans le mélange gazeux s'obtient par la corrélation suivante, en considérant que le mélange gazeux diffuse à la même vitesse :

$$D_{CH_4,g} = \frac{1 - y_{CH4}}{\sum \frac{yi}{D_{CH_4,i}}}$$

La diffusivité effective à l'intérieur des pores du catalyseur est ensuite calculée avec l'Eq.ci-dessous :

$$D_{CH_4,eff} = \frac{\boldsymbol{\varepsilon_c}}{\boldsymbol{\tau_c}} \boldsymbol{D_{CH_4,g}}$$

Capacité calorifique des gaz (Cp_g) (kJ mol^{-1} K^{-1}) :

$$Cp_i = a + bT + cT^2 + dT^3$$

$$Cp_g = \sum Cp_i \times y_i$$

Evaluation de la viscosité da l'alimentation (μ_g) (Champan-Enskog) :

La viscosité de l'alimentation en entrée du réacteur à été calculée avec l'Eq. suivante :

$$\mu_g = \frac{\sum \mu_i y_i \sqrt{M_i}}{\sum y_i \sqrt{M_i}}$$

La viscosité d'un gaz pur (i) a été calculé à partir des Eq.s suivantes :

$$\mu_g = 2{,}66993 \times 10^{-6} \frac{(TM_i)^{0,5}}{\sigma_i^2 \Omega_\mu}$$

$$\Omega_\mu = \frac{1{,}16145}{(T_{Ai}^*)^{0,14874}} + \frac{0{,}52487}{exp\,(0{,}7732 \times T_{Ai}^*)} + \frac{2{,}16178}{exp\,(0{,}7732 \times T_{Ai})} + \frac{1{,}76474}{exp\,(3{,}89411 \times T_{Ai}^*)}$$

Calcul de la conductivité thermique en phase gaz (λ_g) Eucken :

La conductivité thermique d'un gaz (i) est calculée à partir de la relation suivante :

$$\lambda_i = \left(Cp_i + \frac{5 \times R}{4\, M_i}\right) \mu_i$$

La conductivité thermique du mélange gazeux de l'alimentation est calculée par la relation suivante :

$$\lambda_g = \frac{\sum \lambda_i y_i \sqrt{M_i}}{\sum y_i \sqrt{M_i}}$$

8.3 Développement des expressions de conversion

Les réactions prises en compte pour le calcul des conversions sont :

$$H_4 + CO_2 \leftrightarrow 2H_2 + 2CO \quad \text{(r1)}$$

$$H_2 + CO_2 \leftrightarrow H_2O + CO \quad \text{(r2)}$$

L'avancement molaire associés aux réactions (r1) et (r2) sont notés respectivement x et z $(mol\ s^{-1})$.
A partir de la stœchiométrie des réactions, les flux molaires de sortie s'écrivent :

$$F(CH_4, s) = F(CH_4, e) - x$$

$$F(CO_2, s) = F(CO_2, e) - x - z$$

$$F(H_2, s) = 2x - z$$

$$F(CO, s) = 2x + z$$

$$F(H_2O, s) = z$$

Le flux molaire total de sortie est donné par :

$$F(T, s) = F(T, e) + 2x$$

Les fractions molaires à l'entrée et à la sortie sont définies par :

$$y_{j,e} = \frac{F(j,e)}{F(T,e)} \quad \text{et} \quad y_{j,s} = \frac{F(j,s)}{F(T,s)}$$

Avec : j le constituant considéré.

La conversion du méthane est définie par :

$$X_{CH_4} = \frac{F(CH_4, e) - F(CH_4, s)}{F(CH_4, e)}$$

En combinant les expressions précédentes, l'avancement x s'écrit :

$$x = \frac{F(CH_4, e) - y_{CH_{4,s}} F(T, e)}{1 + 2y_{CH_{4,s}}}$$

Avec : $F(T, e) = \frac{F(CH_4, e)}{y_{CH_{4,e}}}$

On obtient :

$$X_{CH_4} = \frac{y_{CH_{4,e}} - y_{CH_{4,s}}}{y_{CH_{4,e}}(1 + 2y_{CH_{4,s}})}$$

Cette expression correspond à l'**Eq (2.12).**

De la même façon, l'expression de la conversion du CO_2 ((X_{CO_2}) est donnée par l'**Eq (2.13)** :

$$X_{CO_2} = \frac{y_{CO_{2,e}} - y_{CO_{2,s}}}{y_{CO_{2,e}}(1 + 2y_{CO_{2,s}})}$$

Développement de catalyseurs pour la production d'hydrogène par reformage à sec du biométhane.

Résumé : Face à l'importance de la valorisation du biogaz en gaz à valeur ajouté, le reformage à sec du méthane apparait comme une voie réactionnelle prometteuse permettant la valorisation biométhane sans étape de séparation du CO_2. Toutefois, l'industrialisation de ce procédé nécessite le développement de nouveaux catalyseurs actifs et résistants au dépôt de carbone solide.

C'est dans ce contexte que cette thèse s'inscrit, avec comme objectif principal le développement de différentes formulations de catalyseurs à base de pérovskites pour le reformage à sec du méthane.

Dans une première partie, une étude thermodynamique permettant de déterminer les conditions de formation du carbone solide est menée. Par la suite, la modélisation d'un réacteur homogène a permis de comparer différents modèles cinétiques issus de la littérature.

Dans une seconde partie, différentes méthodes de synthèse de catalyseurs pérovskites ont été développées. La première étape a consisté à déterminer l'influence de différentes méthodes de synthèse (Auto-combustion, Pechini, Citrate) sur les propriétés de pérovskites substituées. Les différentes formulations ont été caractérisées par des méthodes physico-chimiques afin d'évaluer l'impact de la méthode de synthèse sur la structure, la cristallinité et la chimie de surface des matériaux. La seconde partie a porté sur l'impact des substitutions partielles sur les sites A et B des pérovskites. Les différentes formulations ont été caractérisées et évaluées.

Enfin, une étude cinétique a été réalisée afin de mieux comprendre l'influence des conditions opératoires et d'établir un modèle préliminaire.

Mots clefs : Biogaz, Reformage à sec du méthane, Gaz de synthèse, Pérovskites, Méthodes de synthèse, Caractérisation, Cinétique hétérogène.

Development of catalysts for the production of hydrogen by dry reforming of biomethane.

Abstract : Given the importance of valorizing biogas, into value added gases, dry reforming of methane (DRM) appears as a promising pathway, as it enables biomethane upgrading without a CO_2 separation step. However, the industrialization of this process requires the development of new catalysts that are both active and resistant to solid carbon deposition.

In this context, this thesis focuses on developing different perovskites based catalyst formulations for DRM.

In the first part, a thermodynamic study was conducted to determine the conditions under which solid carbon forms. Subsequently, a pseudo-homogeneous plug flow reactor model was used to compare different kinetic models reported in the literature.

In the second part, different synthesis methods of perovskite catalysts were investigated. The first step focused on assessing the influence of different synthesis methods (Auto-combustion, Pechini, Citrate,) on the properties of substituted perovskites. The different formulations were characterized by physicochemical methods to evaluate the impact of the synthesis route on the materials structure, crystallinity, and surface chemistry. The second step examined the impact of partial substitutions at the A and B sites of the perovskites. The formulations were then characterized and evaluated in the DRM reaction.

Finally, a kinetic study was carried out to better understand the influence of operating conditions and to establish a preliminary kinetic model.

Key words : Biogas, Dry reforming of methane (DRM), Syngas, Perovskites, Synthesis methods, Characterization, Heterogenous Kinetics.