

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université 20 Août 1955-Skikda
Faculté : Technologie
Département : Génie des procédés
Réf : D012124031D

جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة
كلية : تكنولوجيا
قسم : هندسة الطرائق
المرجع: D012124031D



Thèse présentée en vue de l'obtention Du diplôme de
DOCTORAT en

GENIE DES PROCEDES

Titre :

**Élaboration et caractérisation des matériaux catalytiques
et leurs applications environnementales**

Présentée par :

Hayat HENNI

Soutenue publiquement le 28.11.2024

Devant le Jury

Mme. Chahrazed BENHAMIDACHE	Présidente	Professeur	Université de Skikda
M. Rafik BENRABAA	Directeur de thèse	Professeur	Université El Tarf
Mme. Nassima SALHI	Examinatrice	Professeur	Université de Blida
Mme. Nadia LALAOUI	Examinatrice	Professeur	USTHB-Alger
M. Aissat FARES	Examineur	Maître de Recherche	CRAPC-Alger
Mme. Daouia ZOUID	Examinatrice	Maître de Conférence A	Université de Skikda
Mme. Manel HALLASSI	Invitée	Maître de Conférence B	Université de Skikda

Année universitaire 2024-2025

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration entre les deux laboratoires de recherche (i) le laboratoire de physico-chimie des matériaux de l'Université Chadli BENDJEDID-El Tarf et (ii) le laboratoire de Chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari BOULEDIENNE-Bab Ezzouar sous la direction du Professeur Rafik BENRABAA, Vice-Recteur Chargé de la Formation Supérieure de Post-Graduation, de l'Habilitation Universitaire et de la Recherche Scientifique à l'Université Chadli BENDJEDID-El Tarf.

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur BENRABAA pour avoir inspiré et suivi avec beaucoup d'intérêt ce travail, pour la qualité de son encadrement, son esprit scientifique, son aide précieuse et conseils objectifs tout au long de cette thèse, surtout pour avoir été toujours disponible pour répondre à mes questions. Son soutien et sa confiance ont permis l'accomplissement de cette thèse.

Mes remerciements vont également à ma structure de rattachement l'Institut Algérien du Pétrole IAP/SONATRACH pour m'avoir permis de réaliser la synthèse des catalyseurs au niveau de l'IAP, et pour m'avoir accordé un stage à l'Université de Lille qui m'a permis de finaliser la partie expérimentale.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers Dr. Axel LÖFBERG, Responsable de l'Axe Catalyse Hétérogène de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide à l'Université de Lille, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et mis à ma disposition tout le matériel nécessaire à la réalisation des caractérisations et des tests de performance des catalyseurs synthétisés. Je le remercie pour m'avoir fait profiter de ses connaissances scientifiques, pour ses nombreux conseils avisés qui m'ont facilité les travaux de recherche et pour ses qualités humaines exceptionnelles. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je tiens à remercier particulièrement Dr. Pascal ROUSSEL, Directeur de Recherche du Centre National de la Recherche Scientifique de Lille, pour ses discussions toujours fructueuses, sa disponibilité et ses encouragements.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers Madame Chahrazed BENHAMIDACH, Professeur à l'Université de Skikda, qui a accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.

Je remercie chaleureusement Madame Nassima SALHI, Professeur à l'Université de Blida, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers Madame Nadia LALAOUI, Professeur à la l'Université des Sciences et de la Technologie Houari BOUMEDIENE, qui a accepté de juger ce travail.

Je remercie également Monsieur Aissat FARES, Maître de Recherche au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques d'Alger, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie sincèrement Madame Daouia ZOUID, Maître de Conférences l'Université de Skikda, pour avoir honoré mon jury de thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Madame Manel HALLASSI, Maître de Conférences à l'Université de Skikda, pour sa participation en tant que membre invitée.

Mes remerciements vont à toute l'équipe de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, et en particulier à M. Olivier GARDOLL, Mme Pardis SIMON, Mme Laurence BURYLO et Mme Martine TRENTESAUX pour leur assistance technique.

Je tiens à remercier particulièrement Dr. Hamza BOUKHLOUF, Sous-Directeur des Etudes de l'école de Hassi Messaoud/IAP, qui m'a prodigué de précieux conseils tout au long de mon parcours.

Je tiens à remercier mes collègues et ami(e)s, en particulier M. Nabil BOUKHALFA, M. Mohammed ZENAGUI, pour leur précieuse assistance technique lors des expériences. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je tiens à saluer l'ensemble des chercheurs de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide, notamment Amira, Grèce, Ibrahim... qui ont contribué à rendre les journées de travail plus agréables. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sympathie et de mon amitié.

Enfin, un grand merci à tous ceux qui ont croisé mon chemin au cours de ces cinq années, et dont la liste serait bien trop longue à énumérer, mais qui ont tous contribué à faire passer cette période très rapidement et dans les meilleures conditions possibles.

Résumé

Pour étudier l'influence du cuivre et de l'argent ainsi que la charge des espèces de nickel, des catalyseurs binaires (Cu-Ni et Ag-Ni) et ternaires (Ag-Cu-Ni) avec différents rapports molaires (*Ni/Cu*, *Ni/Ag* et *Ni/Ag+Cu*), respectivement, ont été élaborés via la méthode de coprécipitation par NaOH. Le rapport molaire a une grande influence sur : **(i)** la stabilité des précurseurs (évaluée par ATG-TD-SM et DRX après une calcination à des températures élevées), **(ii)** la stœchiométrie des catalyseurs (évaluée par ICP et EDX), **(iii)** les propriétés texturales et structurales des catalyseurs (évaluées par DRX, Raman, BET, MEB-EDX, XPS), **(iv)** leur réductibilité (estimée par TPR, DRX des catalyseurs réduits et ATG/H₂), **(v)** leur acidité (estimée par TPD-NH₃) et **(vi)** et leur réactivité en reformage sec de méthane pour la production de l'hydrogène.

Un mélange de phases a été identifié dans les différents catalyseurs, à savoir : les phases CuO et NiO dans les catalyseurs Cu-Ni, les phases Ag et NiO dans les catalyseurs Ag-Ni, et les phases Ag, CuO et NiO dans les catalyseurs Ag-Cu-Ni. La surface B.E.T dépend fortement du métal présent dans les catalyseurs et de sa proportion par rapport au nickel. Les meilleures surfaces sont obtenues pour le catalyseur 1CN600 (23 m²/g) et 1AN600 (20 m²/g).

Les catalyseurs Cu-Ni ont montré une bonne activité dans le reformage à sec, mais avec la formation inévitable de coke, tandis que l'introduction d'argent dans la formulation des catalyseurs a eu un effet positif sur l'activité catalytique. Les catalyseurs Ag-Ni, en particulier 1AN600, ont affiché une conversion élevée de CH₄ et CO₂ à 750°C, liée à leurs propriétés structurales et texturales. En ce qui concerne les catalyseurs ternaires, le solide 2ACN600 a montré la meilleure activité catalytique caractérisée par une haute sélectivité, lors des tests à 650°C et 750°C.

Mots-clés : Reformage au CO₂, conversion CH₄, catalyseur binaire, catalyseur Ag-Cu-Ni, sélectivité en H₂.

Abstract

To study the influence of copper and silver, as well as the loading of nickel species, binary catalysts (Cu-Ni and Ag-Ni) and ternary catalysts (Ag-Cu-Ni) with different molar ratios (Ni/Cu , Ni/Ag et $Ni/Ag+Cu$) were prepared using the coprecipitation method with NaOH. The molar ratio has a significant impact on: **(i)** the stability of the precursors (evaluated by TGA-DSC and XRD after calcination at high temperatures), **(ii)** the stoichiometry of the catalysts (evaluated by ICP and EDX), **(iii)** the textural and structural properties of the catalysts (evaluated by XRD, Raman, BET, SEM-EDX, XPS), **(iv)** their reducibility (estimated by TPR and XRD of the reduced catalysts, and TGA/H₂), **(v)** their acidity (assessed through TPD-NH₃), and **(vi)** their reactivity in dry methane reforming for hydrogen production.

A mixture of phases was identified in the different catalysts, namely CuO and NiO phases in Cu-Ni catalysts, Ag and NiO phases in Ag-Ni catalysts, and Ag, CuO, and NiO phases in Ag-Cu-Ni catalysts. The B.E.T surface strongly depends on the metal present in the catalysts and its proportion relative to nickel. The best surfaces were obtained for the 1CN600 catalyst (23 m²/g) and 1AN600 catalyst (20 m²/g).

Cu-Ni catalysts showed good activity in dry reforming but with the inevitable formation of coke, while the introduction of silver into the catalyst formulation had a positive effect on catalytic activity. Ag-Ni catalysts, especially 1AN600 catalyst, exhibited high conversion of CH₄ and CO₂ at 750°C, linked to their structural and textural properties. Regarding the ternary catalysts, 2ACN600 showed the best catalytic activity characterized by high selectivity during tests at 650°C and 750°C.

Keywords: CO₂ reforming, CH₄ conversion, binary catalyst, Ag-Cu-Ni catalyst, H₂ selectivity.

ملخص:

لدراسة تأثير النحاس والفضة وكذلك حمل أنواع النيكل، تم تحضير محفزات الثنائية (Ag-Ni و Cu-Ni) والثلاثية (Ag-Cu-Ni) بنسب مولية مختلفة (Ni/Cu ، Ni/Ag و Ni/Ag+Cu) على التوالي، باستخدام طريقة الترسيب المشترك بواسطة NaOH. النسبة المولية لها تأثير كبير على: (I) استقرار السلفات (تقييمها بواسطة ATG-TD-SM، DRX بعد حرقها في درجات حرارة عالية)، (II) التستويمترية للمحفزات (تقييمها بواسطة ICP و EDX)، (III) الخصائص النسجية والهيكلية للمحفزات (تقييمها بواسطة DRX، Raman، BET، MEB-EDX، XPS)، (IV) إمكانية الاختزال (تقديرها بواسطة TPR و DRX للمحفزات المختزلة و ATG/H₂)، (V) حموضتها (تقديرها بواسطة TPD-NH₃) و (VI) استجابتها في تحويل ثاني أكسيد الكربون إلى هيدروجين عند إجراء عمليات التفاعل الجاف للميثان.

تم تحديد خليط من المراحل في المحفزات المختلفة، وهي مراحل CuO و NiO في المحفزات Cu-Ni، ومراحل Ag و NiO في المحفزات Ag-Ni، ومراحل Ag، CuO، و NiO في المحفزات Ag-Cu-Ni. تعتمد المساحة B.E.T بشكل كبير على المعدن المتواجد في المحفزات ونسبته مقارنةً بالنيكل. تم الحصول على أفضل مساحات للمحفز 1CN600 (23 م²/جم) والمحفز 1AN600 (20 م²/جم).

أظهرت محفزات Cu-Ni فعالية جيدة في إعادة تشكيل الجاف، ولكن مع تكوين الكوك بشكل لا يمكن تجنبه، بينما كان لإدخال الفضة في صياغة المحفزات تأثير إيجابي على النشاط الحفازي. أظهرت محفزات Ag-Ni، خاصة 1AN600، تحويلًا عاليًا للميثان وثاني أكسيد الكربون عند 750 درجة مئوية، مرتبطًا بخصائصها الهيكلية والنسجية. فيما يتعلق بالمحفزات الثلاثية، أظهر 2ACN600 أفضل نشاط حفازي مميز بانتقائية عالية خلال الاختبارات عند 650 درجة مئوية و 750 درجة مئوية.

كلمات مفتاحية: إعادة تشكيل بثاني أكسيد الكربون، تحويل الميثان، محفز ثنائي، محفز Ag-Cu-Ni، انتقائية الهيدروجين.

Table des matières

Introduction générale

Chapitre I. Étude bibliographique

I.1. Reformage à sec du méthane	9
I.2. Considérations thermodynamiques et mécanisme réactionnel	9
I.3. Problèmes rencontrés dans le reformage à sec du méthane	12
I.3.1. Frittage métallique	12
I.3.2. Formation de carbone	12
I.4. Catalyseurs utilisés dans le reformage à sec du méthane	12
I.4.1. Catalyseurs à base de métaux nobles	13
I.4.2. Catalyseurs à base de métaux non nobles	13
I.5. Approche	16

Chapitre II. Catalyseurs binaires Cu-Ni : caractérisation et réactivité

II.1. Synthèse des catalyseurs binaires Cu-Ni	24
II.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs binaires Cu-Ni	26
II.2.1. Etude de la stabilité des précurseurs Cu-Ni	26
II.2.1.1. Analyse thermique ATG-ATD couplée à la spectroscopie de masse	26
II.2.1.2 Diffraction des rayons X après calcination à hautes températures	29
II.2.2. Étude de la stœchiométrie des catalyseurs Cu-Ni	31
II.2.3. Etude structurale des catalyseurs Cu-Ni	31
II.2.3.1. Diffraction des rayons X	32
II.2.3.2. Spectroscopie laser Raman	34
II.2.4. Etude texturale des catalyseurs Cu-Ni	36
II.2.4.1. Mesure des aires spécifiques par BET	36
II.2.4.2. Spectroscopie de photoémission X	37
II.3. Etude de la réactivité catalytique dans le reformage à sec du méthane	40
II.4. Conclusion du chapitre	46

Chapitre III. Catalyseurs binaires Ag-Ni : caractérisation et réactivité

III.1. Synthèse des catalyseurs binaires Ag-Ni	51
III.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs binaires Ag-Ni	52
III.2.1. Etude de la stabilité des précurseurs Ag-Ni	52
III.2.1.1. Analyse thermique ATG-ATD couplée à la spectroscopie de masse	52
III.2.1.2 Diffraction des rayons X après calcination à hautes températures	54
III.2.2. Étude de la stœchiométrie des catalyseurs Ag-Ni	56
III.2.2.1. Analyse élémentaire par ICP	56
III.2.2.2. Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie	56
III.2.3. Etude structurale des catalyseurs Ag-Ni	57

III.2.3.1. Diffraction des rayons X	57
III.2.3.2. Spectroscopie laser Raman	59
III.2.4. Etude texturale des catalyseurs Ag-Ni	60
III.2.4.1. Mesure des aires spécifiques par BET	61
III.2.4.2. Microscopie électronique à balayage	61
III.2.4.3. Spectroscopie de photoémission X	62
III.2.5. Etude de la réductibilité des catalyseurs Ag-Ni	64
III.2.5.1. Réduction en température programmée	65
III.2.5.2. DRX des catalyseurs réduits	67
III.2.5.3. Analyse thermique sous hydrogène	68
III.2.6. Etude de l'acidité des catalyseurs Ag-Ni	70
III.3. Etude de la réactivité catalytique dans le reformage à sec du méthane	72
III.3.1. Tests de montée en température	73
III.3.2. Tests en isotherme	76
III.3.2.1. Tests en isotherme à 650°C	77
III.3.2.2. Tests en isotherme à 750°C	80
III.3.3. Tests après réduction sous hydrogène	81
III.3.3.1. Test de montée en température après réduction sous hydrogène	82
III.3.3.2. Test en isotherme à 650°C après réduction sous hydrogène	83
III.4. Caractérisation des catalyseurs Ag-Ni après les tests catalytiques	84
III.4.1. Diffraction des rayons X	84
III.4.2. Spectroscopie laser Raman	86
III.5. Conclusion du chapitre	88

Chapitre IV. Catalyseurs ternaires Ag-Cu-Ni : caractérisation et réactivité

IV.1. Synthèse des catalyseurs ternaires Ag-Cu-Ni	95
IV.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs ternaires Ag-Cu-Ni	96
IV.2.1. Etude de la stabilité des précurseurs Ag-Cu-Ni	96
IV.2.2. Étude de la stœchiométrie des catalyseurs Ag-Cu-Ni	99
IV.2.2.1. Analyse élémentaire par ICP	99
IV.2.2.2. Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie	99
IV.2.3. Etude structurale des catalyseurs Ag-Cu-Ni	100
IV.2.3.1. Diffraction des rayons X	100
IV.2.3.2. Spectroscopie laser Raman	103
IV.2.4. Etude texturale des catalyseurs Ag-Cu-Ni	104
IV.2.4.1. Mesure des aires spécifiques par BET	104
IV.2.4.2. Microscopie électronique à balayage	105
IV.2.4.3. Spectroscopie de photoémission X	106
IV.2.5. Etude de la réductibilité des catalyseurs Ag-Cu-Ni	109
IV.2.5.1. Réduction en température programmée	109
IV.2.5.2. DRX des catalyseurs réduits	111

IV.2.5.3. Analyse thermique sous hydrogène	113
IV.2.6. Etude de l'acidité des catalyseurs Ag-Cu-Ni	114
IV.3. Etude de la réactivité catalytique dans le reformage à sec du méthane	115
IV.3.1. Tests de montée en température	115
IV.3.2. Tests en isotherme	118
IV.3.2.1. Tests en isotherme à 650°C	118
IV.3.2.2. Tests en isotherme à 750°C	120
IV.4. Caractérisation des catalyseurs Ag-Cu-Ni après les tests catalytiques	122
IV.4.1. Diffraction des rayons X	123
IV.4.2. Spectroscopie laser Raman	123
IV.5. Conclusion du chapitre	125
Discussions et Conclusion générale	131

Annexes

1. Contexte de la thèse

Au cours des dix dernières années, l'utilisation excessive des combustibles fossiles dans l'industrie a exacerbé les problèmes environnementaux, notamment la hausse rapide des émissions de gaz à effet de serre, avec une concentration croissante de dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère [1].

Face à cette situation critique et en réponse à l'initiative du Kyoto de 1997, les gouvernements ont intensifié leurs efforts pour réduire ces émissions. Cependant, l'Accord de Paris, qui fixe un objectif ambitieux de limiter le réchauffement climatique à moins de 2°C d'ici 2100, exige des mesures encore plus rigoureuses. L'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) estime que pour atteindre cet objectif, les émissions de CO₂ doivent être réduites à 13,3 milliards de tonnes d'ici 2050. La réduction des émissions de CO₂ est donc devenue une priorité mondiale pour atténuer l'impact environnemental [2].

Parallèlement, des stratégies de collecte et de conversion du CO₂, déjà présent dans l'atmosphère, émergent comme des solutions efficaces [3-4]. En effet, le concept de capture, d'utilisation et de stockage du carbone (Carbon Capture, Utilization And Storage CCUS) suscite un grand intérêt dans la recherche et l'innovation [5].

Outre le CO₂, le méthane est également considéré comme l'un des gaz à effet de serre préoccupant [6]. Bien que la concentration de méthane dans l'atmosphère soit plus faible que celle de dioxyde de carbone [7], il contribue à environ 20 % du réchauffement climatique global en raison de son potentiel de réchauffement global (PRG) beaucoup plus élevé. Par conséquent, la gestion des émissions de méthane est essentielle dans les efforts globaux pour freiner le changement climatique [8].

Au cours des dernières décennies, des recherches approfondies ont été menées pour trouver des moyens efficaces pour convertir le méthane et le dioxyde de carbone en d'autres produits de valeur. La méthode la plus courante consiste à capturer le CO₂ (séquestration) et à convertir le CO₂ et le CH₄ en gaz de synthèse, en raison de son coût abordable et de la maturité de la technologie [5].

Parmi les différentes technologies, le reformage à sec du méthane se distingue comme étant particulièrement prometteur. Ce procédé utilise deux gaz à effet de serre abondants pour

produire du gaz de synthèse, essentiel à l'industrie, tout en réduisant l'émission de gaz à effet de serre dans l'environnement [9]. Le reformage à sec du méthane présente également des avantages économiques par rapport à d'autres méthodes car il simplifie la séparation des gaz produits [10]. Le processus génère un rapport H₂/CO de 1:1, idéal pour la synthèse de produits chimiques oxygénés [11] ainsi que pour la production d'hydrocarbures plus lourds via la synthèse Fischer-Tropsch [12]. De plus, il peut être étendu à l'utilisation du biogaz (CO₂, CO et CH₄) comme matière première pour produire des carburants propres et respectueux de l'environnement. [13]. Le gaz de synthèse issu du reformage est également considéré comme un vecteur de stockage de l'énergie solaire ou nucléaire [14].

Ces dernières années, le développement de catalyseurs hétérogènes pour la production de gaz de synthèse via le reformage à sec a suscité un intérêt croissant. Bien que des avancées significatives soient encore nécessaires pour une commercialisation à grande échelle, plusieurs tentatives ont été réalisées à l'échelle pilote, notamment celles menées par Haldor Topsoe [15].

2. Problématique

L'un des principaux défis associés au reformage à sec à l'échelle industrielle réside dans la faible activité catalytique et la formation du coke à des températures élevées (au-dessus de 600 °C). Étant donné que la formation du carbone est inévitable sur le plan thermodynamique à des températures élevées, il est impératif de mettre en place un contrôle cinétique, tel que le développement de catalyseurs qui ne favorisent pas la formation de coke, pour améliorer la stabilité du catalyseur.

Ainsi, l'accent a été mis sur la recherche d'un catalyseur amélioré, avec une activité accrue, une stabilité renforcée et une meilleure résistance à la formation de coke, au frittage des particules métalliques, à l'oxydation des métaux et à la création d'espèces chimiques inactives. Plusieurs métaux ont été identifiés comme actifs pour les catalyseurs de reformage à sec, notamment Ru, Rh, Pt, Ir, Ni et Co, supportés sur divers matériaux tels que ZrO₂, La₂O₃, Al₂O₃ et SiO₂ [16-21]. Parmi ces métaux, les métaux nobles tels que Ru et Rh se sont révélés être les catalyseurs les plus actifs et les plus résistants à la formation de coke. Cependant, l'application industrielle des catalyseurs à base de métaux nobles demeure difficile en raison de leur coût élevé et de leur disponibilité limitée.

En revanche, les catalyseurs à base de nickel sont largement préférés en raison de leur coût plus abordable et de leur disponibilité plus étendue. Cependant, ces catalyseurs souffrent de la désactivation due à la formation du coke, qui obstrue les sites actifs à la surface du catalyseur, et du frittage des particules métalliques, provoqué par la migration d'espèces atomiques ou moléculaires à la surface du catalyseur. De nombreuses études [22 -23] ont mis en évidence que l'ajout d'autres métaux peut améliorer les performances et la résistance au dépôt de carbone du catalyseur.

Par conséquent, il est impératif de développer un catalyseur économique capable de résister aux températures élevées et de prévenir la désactivation due à la cokéfaction et au frittage [2].

3. Objectifs

La thèse a pour objectif principal le développement de nanoparticules bimétalliques et tri-métalliques dans le domaine de la catalyse hétérogène, avec une emphase particulière sur la création de catalyseurs plus performants, durables et respectueux de l'environnement, en utilisant des métaux de transition.

Dans cette optique, le choix s'est porté sur des catalyseurs à base de nickel, d'argent et/ou de cuivre en raison des propriétés prometteuses de leurs oxydes obtenus par calcination. En effet, les propriétés de surface et la morphologie des nanoparticules bimétalliques jouent un rôle crucial dans leur activité, leur sélectivité et leur stabilité. L'interaction entre ces métaux peut favoriser la réaction étudiée par rapport aux particules monométalliques, créant ainsi une synergie bénéfique [24-30].

Les principaux objectifs de ce travail se concentrent sur le développement d'un catalyseur hautement performant pour la production d'hydrogène par reformage à sec du méthane. Le catalyseur doit être stable dans le temps, résistant aux conditions opératoires et à la désactivation par le coke.

L'introduction du cuivre vise à stabiliser la structure du site actif, prévenant ainsi la désactivation du catalyseur. L'incorporation de cuivre conduit également à la formation d'espèces Cu-Ni capables d'améliorer l'activité catalytique. Ces espèces "Cu-Ni" contribuent à

la réduction voire à l'élimination du coke en craquant le CO_2 et le CH_4 , tout en empêchant l'accumulation de carbone sur les particules de nickel [31-32].

Quant à l'argent, il est utilisé pour améliorer la stabilité à long terme en formant des alliages de surface [33-34]. En plus de son rôle dans l'inhibition du dépôt de coke, l'argent accélère également la combustion du coke déposé. Son effet promoteur sur la gazéification du coke s'explique par sa capacité à déstabiliser le coke formé, en inhibant sa nucléation et sa croissance.

Le but ultime de ce travail est donc la préparation de catalyseurs binaires et ternaires selon différents rapports pour la production d'hydrogène via le procédé du reformage à sec du méthane. Dans le cadre de ce projet, une part significative de nos efforts est consacrée à la synthèse et à l'optimisation de matériaux massiques binaires (Cu-Ni et Ag-Ni) ainsi que des ternaires (Ag-Cu-Ni). Ces matériaux élaborés sont caractérisés en utilisant diverses techniques physico-chimiques, notamment ATG-ATD-SM, DRX, Raman, ICP, BET, MEB-EDX, XPS, H_2 -TPR, H_2 -ATG et TPD- NH_3 , puis sont évalués dans la réaction de conversion du CH_4 et du CO_2 en H_2 et CO . Des corrélations entre la structure, la texture, la réductibilité, l'acidité des matériaux synthétisés et leur activité catalytique dans cette réaction sont établies.

4. Structure du manuscrit

Le présent manuscrit est structuré en quatre chapitres :

- Le premier chapitre offre une introduction aux principes du reformage à sec du méthane, en exposant ses avantages, les réactions impliquées, ainsi que les mécanismes réactionnels. Il explore également les systèmes catalytiques utilisés dans cette réaction et les raisons de leur désactivation.
- Le deuxième chapitre est consacré à la caractérisation physico-chimique et à l'étude de l'activité catalytique des catalyseurs binaires élaborés à base de nickel et de cuivre.
- Le troisième chapitre décrit les résultats des propriétés physico-chimiques et catalytiques obtenus sur ces matériaux catalytiques à base de nickel et d'argent et montre de l'effet de substitution du cuivre par l'argent sur le comportement de ces catalyseurs.
- Le quatrième chapitre porte sur la caractérisation et l'évaluation des performances catalytiques des catalyseurs ternaires afin d'étudier la combinaison du cuivre et de l'argent. Enfin, une discussion générale et les conclusions viennent clore ce manuscrit.

Références bibliographiques

- [1]. Aziz, M. A. A., Setiabudi, H. D., Teh, L. P., Anuar, N. H. R., & Jalil, A. A. (2019). A review of heterogeneous catalysts for syngas production via dry reforming. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 101, 139-158.
- [2]. Le Saché, E., & Reina, T. R. (2022). Analysis of Dry Reforming as direct route for gas phase CO₂ conversion. The past, the present and future of catalytic DRM technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 89, 100970.
- [3]. Erdogan, B., Arbag, H., & Yasyerli, N. (2018). SBA-15 supported mesoporous Ni and Co catalysts with high coke resistance for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(3), 1396-1405.
- [4]. Veiga, S., Faccio, R., Segobia, D., Apesteguía, C., & Bussi, J. (2017). Hydrogen production by crude glycerol steam reforming over Ni–La–Ti mixed oxide catalysts. *international journal of hydrogen energy*, 42(52), 30525-30534.
- [5]. Bahari, M. B., Phuc, N. H. H., Abdullah, B., Alenazey, F., & Vo, D. V. N. (2016). Ethanol dry reforming for syngas production over Ce-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 4830-4838.
- [6]. Noor, Z. Z., Yusuf, R. O., Abba, A. H., Hassan, M. A. A., & Din, M. F. M. (2013). An overview for energy recovery from municipal solid wastes (MSW) in Malaysia scenario. *Renewable and sustainable energy reviews*, 20, 378-384.
- [7]. Talyan, V., Dahiya, R. P., Anand, S., & Sreekrishnan, T. R. (2007). Quantification of methane emission from municipal solid waste disposal in Delhi. *Resources, conservation and recycling*, 50(3), 240-259.
- [8]. Wuebbles, D. J., & Hayhoe, K. (2002). Atmospheric methane and global change. *Earth-Science Reviews*, 57(3-4), 177-210.
- [9]. Selvarajah, K., Phuc, N. H. H., Abdullah, B., Alenazey, F., & Vo, D. V. N. (2016). Syngas production from methane dry reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst. *Research on Chemical Intermediates*, 42, 269-288.
- [10]. San-José-Alonso, D., Juan-Juan, J., Illán-Gómez, M. J., & Román-Martínez, M. C. (2009). Ni, Co and bimetallic Ni–Co catalysts for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 371(1-2), 54-59.
- [11]. Wurzel, T., Malcus, S., & Mleczko, L. (2000). Reaction engineering investigations of CO₂ reforming in a fluidized-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 55(18), 3955-3966.
- [12]. Nieva, M. A., Villaverde, M. M., Monzón, A., Garetto, T. F., & Marchi, A. J. (2014). Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 235, 158-166.
- [13]. Xu, J., Zhou, W., Li, Z., Wang, J., & Ma, J. (2009). Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(16), 6646-6654.

- [14]. Fraenkel, D., Levitan, R., & Levy, M. (1986). Solar thermochemical pipe based on the CO/sub 2/-CH/sub 4/(1: 1) system. *Int. J. Hydrogen Energy*; (United States), 11(4).
- [15]. Ross, J. R. H. (2012). How does a catalyst work. *Heterogeneous Catalysis*, 47-64.
- [16]. Margossian, T., Larmier, K., Kim, S. M., Krumeich, F., Fedorov, A., Chen, P., & Copéret, C. (2017). Molecularly tailored nickel precursor and support yield a stable methane dry reforming catalyst with superior metal utilization. *Journal of the American Chemical Society*, 139(20), 6919-6927.
- [17]. Whang, H. S., Choi, M. S., Lim, J., Kim, C., Heo, I., Chang, T. S., & Lee, H. (2017). Enhanced activity and durability of Ru catalyst dispersed on zirconia for dry reforming of methane. *Catalysis Today*, 293, 122-128.
- [18]. Polo-Garzon, F., Scott, J. K., & Bruce, D. A. (2016). Microkinetic model for the dry reforming of methane on Rh doped pyrochlore catalysts. *Journal of Catalysis*, 340, 196-204.
- [19]. Ma, Q., Sun, J., Gao, X., Zhang, J., Zhao, T., Yoneyama, Y., & Tsubaki, N. (2016). Ordered mesoporous alumina-supported bimetallic Pd–Ni catalysts for methane dry reforming reaction. *Catalysis Science & Technology*, 6(17), 6542-6550.
- [20]. Niu, J., Du, X., Ran, J., & Wang, R. (2016). Dry (CO₂) reforming of methane over Pt catalysts studied by DFT and kinetic modeling. *Applied Surface Science*, 376, 79-90.
- [21]. Wang, F., Xu, L., Shi, W., Zhang, J., Wu, K., Zhao, Y., & Chen, W. (2017). Thermally stable Ir/Ce_{0.9}La_{0.1}O₂ catalyst for high temperature methane dry reforming reaction. *Nano Research*, 10, 364-380.
- [22]. Muraza, O., & Galadima, A. (2015). A review on coke management during dry reforming of methane. *International Journal of Energy Research*, 39(9), 1196-1216.
- [23]. Dai, Y. M., Lu, C. Y., & Chang, C. J. (2016). Catalytic activity of mesoporous Ni/CNT, Ni/SBA-15 and (Cu, Ca, Mg, Mn, Co)–Ni/SBA-15 catalysts for CO₂ reforming of CH₄. *RSC advances*, 6(77), 73887-73896.
- [24]. Bian, Z., Das, S., Wai, M. H., Hongmanorom, P., & Kawi, S. (2017). A review on bimetallic nickel-based catalysts for CO₂ reforming of methane. *ChemPhysChem*, 18(22), 3117-3134.
- [25]. De, S., Zhang, J., Luque, R., & Yan, N. (2016). Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications. *Energy & environmental science*, 9(11), 3314-3347.
- [26]. Li, M. M. J., & Tsang, S. C. E. (2018). Bimetallic catalysts for green methanol production via CO₂ and renewable hydrogen: a mini-review and prospects. *Catalysis Science & Technology*, 8(14), 3450-3464.
- [27]. Dal Santo, V., Gallo, A., Naldoni, A., Guidotti, M., & Psaro, R. (2012). Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production. *Catalysis Today*, 197(1), 190-205.
- [28]. Guo, J., Xie, C., Lee, K., Guo, N., Miller, J. T., Janik, M. J., & Song, C. (2011). Improving the carbon resistance of Ni-based steam reforming catalyst by alloying with Rh: a computational study coupled with reforming experiments and EXAFS characterization. *Acs Catalysis*, 1(6), 574-582.

- [29]. Li, D., Nakagawa, Y., & Tomishige, K. (2011). Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals. *Applied Catalysis A: General*, 408(1-2), 1-24.
- [30]. Fan, M. S., Abdullah, A. Z., & Bhatia, S. (2009). Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas. *ChemCatChem*, 1(2), 192-208.
- [31]. Yentekakis, I. V., Panagiotopoulou, P., & Artemakis, G. (2021). A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 296, 120210.
- [32]. Chen, H. W., Wang, C. Y., Yu, C. H., Tseng, L. T., & Liao, P. H. (2004). Carbon dioxide reforming of methane reaction catalyzed by stable nickel copper catalysts. *Catalysis Today*, 97(2-3), 173-180.
- [33]. Vang, R. T., Honkala, K., Dahl, S., Vestergaard, E. K., Schnadt, J., Lægsgaard, E., & Besenbacher, F. (2005). Controlling the catalytic bond-breaking selectivity of Ni surfaces by step blocking. *Nature materials*, 4(2), 160-162.
- [34]. Lauritsen, J. V., Vang, R. T., & Besenbacher, F. (2006). From atom-resolved scanning tunneling microscopy (STM) studies to the design of new catalysts. *Catalysis Today*, 111(1-2), 34-43.

Étude bibliographique

Ces dernières années, en raison de son importance tant sur le plan environnemental qu'industriel, le reformage à sec du méthane (Dry Reforming of Methane DRM), également connu sous le nom de reformage du méthane par le dioxyde de carbone [1], a suscité un intérêt considérable. Cet intérêt en matière de recherche et de mise en œuvre par rapport au reformage à la vapeur [2] s'inscrit dans la perspective de la lutte contre le réchauffement climatique, la réduction des émissions de gaz à effet de serre et l'utilisation efficace de ces gaz [3].

Le reformage à sec du méthane constitue ainsi une solution efficace pour protéger l'environnement et exploiter de manière optimale les ressources énergétiques, offrant ainsi des opportunités de développement durable [4-6].

Cependant, le reformage à sec présente des défis majeurs liés à la réactivité des gaz et à la formation de carbone, qui peuvent entraîner l'encrassement des catalyseurs et la perte d'activité. Ainsi, une compréhension approfondie des mécanismes réactionnels, de la conception des catalyseurs et des conditions opératoires est essentielle pour améliorer l'efficacité et la sélectivité du reformage à sec.

Dans ce chapitre, nous examinerons en détail les aspects clés du reformage à sec. Nous commencerons par une description détaillée du reformage du méthane par le dioxyde de carbone et de ses avantages. Ensuite, nous discuterons des aspects thermodynamiques en mettant l'accent sur les réactions impliquées et des mécanismes réactionnels proposés. Nous aborderons également les problèmes rencontrés dans le reformage à sec et les défis actuels. Une revue de la littérature sur les catalyseurs utilisés sera présentée, mettant en évidence les avancées et les développements récents notamment en ce qui concerne l'amélioration de la stabilité des catalyseurs et la réduction de la formation de carbone. Nous nous intéresserons en particulier aux catalyseurs à base de nickel, d'argent et de cuivre, qui sont l'objet de notre étude. Enfin, nous présenterons notre approche pour remédier à ces problèmes de désactivation des catalyseurs.

I.1. Reformage à sec du méthane

Le reformage à sec du méthane est un processus chimique qui consiste à convertir le méthane et le dioxyde de carbone [3], en gaz de synthèse (hydrogène et monoxyde de carbone), avec un rapport molaire H_2/CO égal à 1 [7-8]. Le reformage à sec présente plusieurs avantages significatifs:

- 1) Élimination simultanée des émissions de méthane et de dioxyde de carbone, considérés comme les principaux gaz à effet de serre responsables du réchauffement et des changements climatiques majeurs [9],
- 2) Production de gaz de synthèse avec un rapport molaire H_2/CO proche de l'unité, ce qui est idéal pour l'industrie de Fischer-Tropsch pour la synthèse de produits chimiques oxygénés et d'hydrocarbures à longue chaîne [10-17],
- 3) Utilisation directe du biogaz, qui est principalement composé de CH_4 (50-70 %) et de CO_2 (25-50 %) [18].

Le reformage à sec est également l'une des alternatives attrayantes pour la capture, l'utilisation et le recyclage des émissions de CO_2 [10,9, 19]. De plus, le gaz de synthèse produit par le reformage à sec est considéré comme un moyen de stockage de l'énergie solaire ou nucléaire [20].

I.2. Considérations thermodynamiques et mécanisme réactionnel

Le comportement thermodynamique du reformage à sec est essentiel pour déterminer la température, la pression et le rapport d'alimentation les plus appropriés afin d'obtenir un rendement élevé en gaz de synthèse. Le reformage à sec nécessite une grande quantité d'énergie pour que la réaction puisse avoir lieu, car il s'agit d'une réaction réversible hautement endothermique [21]. Une température très élevée est nécessaire pour entraîner la réaction dans le sens direct afin d'obtenir une conversion élevée et produire du gaz de synthèse [22].

Comparé au reformage à la vapeur, le reformage à sec du méthane est la réaction la plus endothermique. Cela peut être attribué au fait que le CO_2 , l'agent oxydant, est plus stable par rapport à la vapeur d'eau utilisée dans le procédé du reformage à la vapeur [23-24]. Les réactions qui peuvent se produire dans le reformage à sec du méthane sont répertoriées dans le tableau I.1.

La réaction 1 est la réaction principale impliquée dans la formation du gaz de synthèse avec un rapport H_2/CO de 1:1, elle est favorisée à une température supérieure à $727^\circ C$. Cependant, si la

réaction inverse du gaz à l'eau (Reverse Water Gas Shift RWGS) se produit en même temps que la réaction principale, ça conduira à la diminution du rapport H_2/CO .

Comme la réaction principale est une réaction endothermique nécessitant des températures élevées, il y'a donc un risque élevé de dépôt de carbone, ce qui entraînera une désactivation rapide du catalyseur. La formation de carbone peut se produire via les réactions 3, 4, 5 et 6.

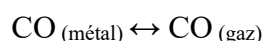
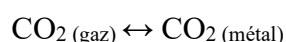
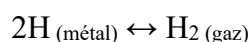
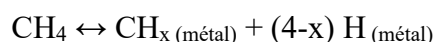
D'autres réactions secondaires peuvent se produire à savoir la déshydrogénation de l'éthane, l'hydrogénation du CO et du CO_2 en éthanol, la méthanation du CO et du CO_2 , etc [25].

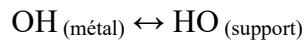
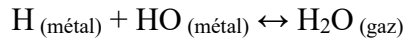
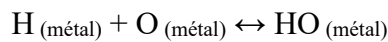
Tableau I.1. Réactions de reformage à sec du méthane [1, 26].

N°	Réaction	Equation	ΔH_{298K} (kJ/mol)
Réaction principale			
1	Reformage à sec du CH_4	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2 CO + 2 H_2$	+ 247
Réactions secondaires			
Conduisant à la diminution du rapport H_2/CO à < 1			
2	Réaction inverse du gaz à l'eau	$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	+41
Conduisant à la formation du coke			
3	Décomposition du CH_4	$CH_4 \leftrightarrow C + 2 H_2$	+75
4	Disproportion du CO (Boudouard)	$2 CO \leftrightarrow C + CO_2$	-172
5	Hydrogénation du CO_2	$CO_2 + 2 H_2 \leftrightarrow C + 2 H_2O$	-90
6	Hydrogénation du CO	$H_2 + CO \leftrightarrow H_2O + C$	-131

Malgré que les réactions impliquées dans le reformage à sec ont été largement étudiées, leurs cinétiques ne sont pas encore clairement établies car les étapes élémentaires du mécanisme restent encore mal définies. Deux types de mécanismes ont été proposés.

Le mécanisme monofonctionnel qui permet l'activation du CO_2 et CH_4 sur les sites métalliques grâce à un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood [27-28] dont les principales étapes sont comme suit :

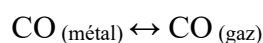
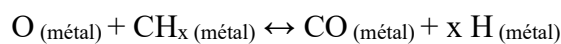
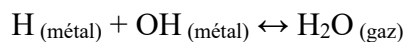
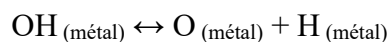
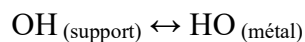
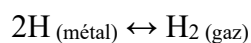
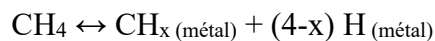




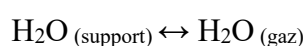
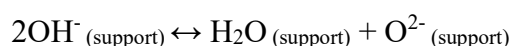
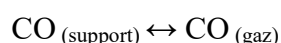
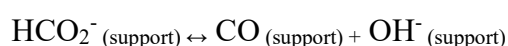
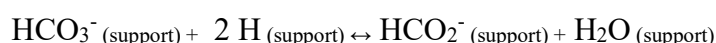
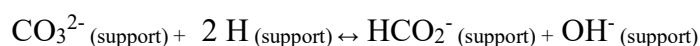
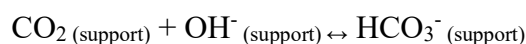
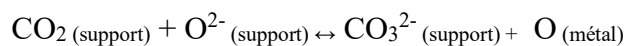
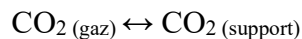
Sur une surface m\u00e9tallique active, le CH_4 est adsorb\u00e9 puis dissoci\u00e9 pour produire de l'hydrog\u00e8ne et des esp\u00e8ces d'hydrocarbures (CH_x). De m\u00eame, le CO_2 est adsorb\u00e9 sur les sites m\u00e9talliques et dissoci\u00e9 en CO et O . L'hydrog\u00e8ne adsorb\u00e9 se combine avec l'oxyg\u00e8ne adsorb\u00e9 pour former des groupements hydroxyles qui peuvent se fixer sur les sites m\u00e9talliques et/ou sur le support et \u00e9ventuellement se combiner avec un autre hydrog\u00e8ne adsorb\u00e9 conduisant \u00e0 la formation de mol\u00e9cules H_2O . L'hydrog\u00e8ne gazeux est lib\u00e9r\u00e9, le CH_x r\u00e9agit alors avec l'oxyg\u00e8ne adsorb\u00e9 \u00e0 la surface pour donner du CO qui se lib\u00e8re ensuite sous forme gazeuse.

Par contre, dans le **m\u00e9canisme bifonctionnel**, le CH_4 est activ\u00e9 sur la surface m\u00e9tallique et le CO_2 sur le support. Les \u00e9tapes d'activation du CH_4 et CO_2 sur le catalyseur $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont repr\u00e9sent\u00e9es ci-apr\u00e8s [29]:

(1) Activation du CH_4 sur les sites m\u00e9talliques :



(2) Activation du CO_2 sur le support :



Le CH₄ adsorbé se dissocie en CH_x et en hydrogène. Les groupements hydroxyles provenant du support peuvent être absorbés par les sites métalliques et se dissocient éventuellement en oxygène et en hydrogène. L'oxygène réagit alors avec le CH_x intermédiaire pour former l'hydrogène et le monoxyde de carbone [30].

I.3. Problèmes rencontrés dans le reformage à sec du méthane

Dans le reformage à sec, des températures élevées (> 800 °C) sont nécessaires pour la conversion complète des réactifs et cette contrainte énergétique présente deux défis pour le catalyseur de reformage : l'agglomération de la phase active et l'empoisonnement par le carbone initié par de nombreuses réactions secondaires [31].

I.3.1. Frittage métallique

Le frittage des catalyseurs est une désactivation thermique des catalyseurs entraînant une réduction de la surface catalytique due à la croissance des particules métalliques. Le frittage peut également être attribué à l'effondrement des pores du support sur les métaux de la phase active. Il est le résultat de la réduction de l'énergie de surface des cristallites et de leur déplacement sur le support du catalyseur [32]. Le frittage métallique se produit principalement à des températures élevées de réaction, généralement supérieures à 700 °C et est généralement favorisé par la présence d'humidité produite principalement à partir de la réaction RWSG.

I.3.2. Formation de carbone

La tendance à la désactivation par dépôt de carbone provenant du reformage à la vapeur du méthane et de le reformage à sec est estimée en fonction des rapports stœchiométriques O/C et/ou H/C dans l'alimentation [33-34]. Plus le rapport H/C et/ou O/C de l'alimentation est faible, plus la possibilité de dépôt de carbone est grande. Ainsi, le reformage à sec (H/C = 2, O/C = 1) est le plus susceptible de subir un dépôt de carbone que le reformage à la vapeur (H/C = 6, O/C = 1). De plus, la composition de l'alimentation, le type de catalyseur et les conditions du réacteur sont également très importants pour déterminer le taux de carbone formé pendant la réaction du reformage à sec [35].

I.4. Catalyseurs utilisés dans le reformage à sec du méthane

Le dioxyde de carbone est une molécule très stable, presque inerte chimiquement, avec une énergie libre de Gibbs de -394 kJ mol⁻¹. Par conséquent, l'activation du CO₂ est particulièrement difficile et nécessite une forte énergie et des catalyseurs très actifs. De plus, pour atteindre des conversions complètes, la réaction doit avoir lieu à des températures élevées. Cependant, dans de

telles conditions, les catalyseurs supportés ont tendance à agglomérer. De plus, le dépôt de carbone induit par la décomposition du méthane est également favorisé. Par conséquent, les catalyseurs conventionnels utilisés dans les réactions de reformage sont composés de plusieurs composants afin de créer des catalyseurs hautement actifs, sélectifs et stables. Une phase active métallique est généralement déposée sur un matériau de support pour former un catalyseur métallique supporté. Les matériaux de support sont généralement inactifs par eux-mêmes, mais jouent un rôle majeur dans les performances des catalyseurs [36].

I.4.1. Catalyseurs à base de métaux nobles

Les métaux nobles sont extrêmement performants pour les réactions de reformage et présentent une plus grande résistance au carbone que les métaux de transition. Ils bénéficient de constantes d'équilibre plus faibles pour le craquage du méthane et le carbone ne peut pas facilement se dissoudre dans leurs réseaux cristallins [37].

L'ordre décroissant de l'activité du catalyseur est comme suit [38] :

Ru > Rh > Ni > Pt > Pd sur un support SiO₂

Ru > Rh > Ni > Pd > Pt sur un support MgO

Rh > Ni > Pt > Ir > Ru > Co sur un support Al₂O₃

I.4.2. Catalyseurs à base de métaux non nobles

Bien que les métaux nobles soient très actifs et assez résistants au dépôt de carbone, leur prix élevé et leur disponibilité limitée encouragent la recherche vers l'utilisation de métaux de transition plus abordables [39-48]. Les métaux non nobles couramment utilisés dans le reformage à sec sont les métaux de transition tels que le nickel (Ni), le cobalt (Co), le cuivre (Cu) et le fer (Fe) [1], en raison de leur disponibilité et de leur coût abordable [25, 49]. Des recherches approfondies ont été réalisées sur les catalyseurs à base de nickel en raison de leurs performances élevées et de leur faible coût par rapport aux métaux nobles.

- **Catalyseurs à base de nickel**

Bien que les catalyseurs à base de Ni présentent une activité élevée dans le reformage à sec, ils ont tendance à subir un frittage métallique et un dépôt de carbone important qui recouvre les sites actifs et peut même bloquer le réacteur [25, 50, 1]. Étant donné que l'adsorption dissociative du méthane sur le métal est généralement considérée comme l'étape limitante de la vitesse, l'accent est mis sur la dispersion du métal et sa stabilité vis-à-vis de l'agglomération. L'agglomération du nickel entraîne la perte de surface active, c'est-à-dire des sites actifs et donc de l'activité. De plus,

la croissance du carbone est étroitement liée à la taille des particules, car elle se produit de préférence sur de grands agrégats [37]. La dispersion du nickel est donc d'une importance capitale pour la stabilité du catalyseur [23]. Plusieurs stratégies ont été mises en place pour éviter l'agglomération des particules de nickel et la formation de carbone. En effet, l'ajout de promoteurs à la formulation peut affecter les interactions électroniques entre les différents composants. Les promoteurs peuvent influencer les propriétés redox du catalyseur, la dispersion des particules et la mobilité de l'oxygène s'ils sont appliqués sur le support [36].

Ainsi, les catalyseurs à base de nickel promus par un autre métal de transition ont également été étudiés pour le reformage du méthane par le CO₂ [2]. Chen et al. [51] ont utilisé le cuivre comme promoteur sur un catalyseur à base de Ni supporté sur la silice. En effet, l'addition de Cu peut stabiliser la structure du site actif et empêcher le catalyseur de se désactiver. L'incorporation de Cu sur le catalyseur a conduit à la formation des espèces Cu-Ni qui peuvent modifier l'activité catalytique. Ces espèces "Cu-Ni" sont responsables de l'élimination du coke, par le craquage du CO₂ et du CH₄, et d'entraver l'accumulation de carbone sur les particules de Ni. Néanmoins, lorsque les espèces Cu-Ni sont enfermées dans une accumulation de carbone, elles sont toujours capables de catalyser l'étape principale d'activation du reformage à sec, c'est-à-dire la séparation des liaisons CH en espèces CH_x.

L'utilisation de l'argent en tant que promoteur a été proposée par Van et al. [52], démontrant sa capacité à améliorer la stabilité à long terme en formant des alliages de surface. L'argent a tendance à se nucléer sur les sites à la surface du Ni, conduisant à la formation d'îlots d'argent [53]. En plus de son rôle dans l'inhibition du dépôt de coke, l'argent accélère également la combustion du coke déposé. L'effet promoteur sur la gazéification du coke peut être attribué au fait que l'argent déstabilise le coke formé en inhibant sa nucléation et sa croissance.

Parizotto et al. [54] ont démontré que l'argent, tout comme l'or, réduit efficacement la formation de coke sur les catalyseurs Ni/Al₂O₃ pour le reformage du méthane à la vapeur. Des résultats similaires ont été rapportés pour les catalyseurs Ni/YSZ promus à l'argent utilisés dans le reformage interne pour les piles à combustible [55]. L'effet promoteur de l'argent dans les catalyseurs Ni/MgAl₂O₄ a également été exploré par Jeong et Kang [56] pour le reformage à la vapeur de butane et par Rovik et al. [57] pour le reformage à la vapeur d'éthane. Zhu et al. [58-59] ont réalisé des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory DFT) pour mieux comprendre le rôle de l'argent dans le reformage à sec du méthane, suggérant que l'argent peut agir comme promoteur en inhibant le dépôt de coke. Selon Yu et al. [60], l'argent a

montré une excellente stabilité du catalyseur, car il empêchait la formation et la croissance du coke.

- **Catalyseurs bimétalliques**

La combinaison de deux métaux pour former des systèmes bimétalliques est rapportée dans la littérature comme une approche pour améliorer les performances catalytiques par rapport aux dépôts inhibiteurs de carbone dans la production d'hydrogène par reformage [61]. Les systèmes bimétalliques leurs sont attribués plusieurs effets tels que :

- 1) Une augmentation de la concentration des sites actifs (effet coopératif).
- 2) Un effet électronique résultant du contact métal-métal, conduisant à une meilleure tolérance à la formation de carbone.
- 3) Le rôle sacrificiel joué par l'un des éléments au sein du système bimétallique, permettant au deuxième métal de rester disponible et non empoisonné [62].

Opter pour des métaux non nobles parmi les combinaisons bimétalliques est une décision rationnelle en raison de considérations économiques liées aux coûts. Dans les systèmes bimétalliques « Métal de transition - Ni », l'addition du cobalt, du fer et du cuivre peut influencer différemment la réaction du reformage à sec. Pour Co-Ni, une forte adsorption d'espèces oxygénées est observée. Pour Fe-Ni, une amélioration des propriétés redox est constatée. Quant à Cu-Ni, on observe une réduction de la formation de carbone sur le plan Ni-Cu Ni (111) [63-66].

Le système Cu-Ni a été largement étudié car le cuivre est relativement peu coûteux et possède une structure cristalline similaire à celle du nickel (métaux cubiques à faces centrées avec des paramètres de réseau similaires), ce qui peut donner un alliage Cu-Ni stable avec une grande résistance à la cokéfaction et une activité élevée [67-72]. Plus précisément, Chatla et al. [67] ont étudié l'effet de l'ajout de cuivre sur les catalyseurs Ni/Al₂O₃ pour le reformage du méthane en synthétisant une série de catalyseurs Cu-Ni avec des teneurs variables en cuivre. Il s'est avéré que l'ajout de cuivre a augmenté la réductibilité du NiO. La distribution spatiale superposée de Ni et Cu observée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a indiqué l'incorporation complète du Cu dans le réseau du Ni, ce qui a donné naissance à des particules distinctes d'alliage Ni-Cu. Un rapport Ni:Cu optimal de 8:1 a donné une activité élevée et une grande stabilité pour la production de gaz de synthèse, grâce à la formation de l'alliage Cu-Ni, qui facilite la réductibilité du NiO et élimine le dépôt de carbone.

Sharifi et al. [70] ont rapporté que l'ajout de Cu sur un catalyseur Ni/Al₂O₃-ZrO₂ synthétisé par une méthode sol-gel a donné de petites nanoparticules uniformes et compactes capables d'améliorer les conversions de CO₂ et CH₄ ainsi que le ratio H₂/CO par rapport au catalyseur monométallique Ni/Al₂O₃-ZrO₂. Enfin, Song et al. [72] ont trouvé une forte dépendance de l'activité et de la résistance à la cokéfaction par rapport au ratio Cu/Ni des catalyseurs à base d'alliage Ni-Cu/Mg(Al)O dérivés de l'hydrotalcite. Les rapports Cu/Ni optimaux se situaient entre 0,25 et 0,5, tandis que les catalyseurs avec des rapports inférieurs ou supérieurs étaient sujets à une cokéfaction sévère. Les auteurs ont conclu que les atomes de Cu dans les particules d'alliage Cu-Ni fournissent des sites pour la dissociation du CO₂, de sorte que les espèces d'oxygène produites gasifient le carbone. Le catalyseur bimétallique optimisé présentait jusqu'à 136 fois moins de carbone que le catalyseur monométallique Ni. Une réduction de la vitesse de décomposition du CH₄ a été observée sur les catalyseurs optimisés, ce qui était cohérent avec leur comportement anti-cokéfaction [2].

I.5. Approche

La formation de nanoparticules bimétalliques est un domaine de recherche très prometteur dans la catalyse hétérogène, comme conclu dans la revue de littérature [73]. Les propriétés de surface et la morphologie de ces nanoparticules jouent un rôle essentiel dans leur activité, leur sélectivité et leur stabilité. L'interaction entre les deux métaux peut favoriser la réaction étudiée par rapport aux particules monométalliques, créant ainsi une synergie bénéfique [74-80].

Dans le but de développer des systèmes catalytiques présentant des propriétés spécifiques telles que l'homogénéité, une surface spécifique importante et une bonne dispersion de la phase active, nous avons adopté une approche consistant à introduire du cuivre, un métal non noble, dans le métal principal (nickel), selon différentes proportions de Ni/Cu (1, 1.5 et 2). Cette méthode vise à remédier à la désactivation des catalyseurs à base de nickel et à améliorer les performances catalytiques dans la production d'hydrogène.

Ensuite, nous envisageons de substituer le cuivre par de l'argent en utilisant les mêmes ratios, c'est-à-dire Ni/Ag (1, 1.5 et 2). Cette substitution permettra d'évaluer l'impact de l'argent sur les propriétés catalytiques et d'explorer de nouvelles possibilités.

Enfin, nous prévoyons de combiner les trois métaux, nickel, argent et cuivre, selon différents rapports Ni/(Ag+Cu) (1, 1.5 et 2), afin d'étudier les synergies potentielles entre ces éléments et d'optimiser les performances catalytiques dans le contexte spécifique de notre recherche.

Références bibliographiques

- [1]. Abdullah, B., N.A. Abd Ghani, and D.-V.N. Vo, Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts. *Journal of Cleaner Production*, 2017. 162: p. 170-185.
- [2]. Yentekakis, I. V., Panagiotopoulou, P., & Artemakis, G. (2021). A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 296, 120210.
- [3]. Change, I. C. (2014). Mitigation of climate change. Contribution of working group III to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, 1454, 147.
- [4]. R. Dębek, M. Motak, T. Grzybek, M. Galvez, P.D. Costa, A. Short Review, On the catalytic activity of Hydrotalcite-derived materials for dry reforming of methane, *Catalysts* (2017).
- [5]. A. Unni Olsbye, L. Thomas Wurzel, Mleczko, kinetic and reaction engineering studies of dry reforming of methane over a Ni/La/Al₂O₃ catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5180–5188.
- [6]. H. Wu, V.L. Parola, G. Pantaleo, F. Puleo, A.M. Venezia, L.F. Liotta, Ni-based catalysts for low temperature methane steam reforming: recent results on Ni-Au and comparison with other bi-metallic systems, *Catalysts* 3 (2013) 563–583.
- [7]. Lercher JA, et al. Methane utilisation via synthesis gas generation – catalytic chemistry and technology: environmental catalysis. World Scientific Pub Co Pte Lt.; 1999. p. 103–26.
- [8]. Rostrup-Nielsen JR. Catalytic steam reforming—Catalysis. Springer Nature; 1984. p. 1–117.
- [9]. I.V. Yentekakis, F. Dong, Grand challenges for catalytic remediation in environmental and energy applications towards a cleaner and sustainable future, *Front. Environ. Chem.* 1 (2020) 5.
- [10]. Y. Song, E. Ozdemir, S. Ramesh, A. Adishev, S. Subramanian, A. Harale, M. Albuali, B.A. Fadhel, A. Jamal, D. Moon, S.H. Choi, C.T. Yavuz, Dry reforming of methane by stable Ni-Mo nanocatalysts on single-crystalline MgO, *Science* 367(2020) 777–781.
- [11]. I.V. Yentekakis, G. Goula, M. Hatzisymeon, I. Betsi-Argyropoulou, G. Botzolaki, K. Kousi, D.I. Kondarides, M.J. Taylor, C.M.A. Parlett, A. Osatiashtiani, G. Kyriakou, J.P. Holgado, R.M. Lambert, Effect of support oxygen storage capacity on the catalytic performance of Rh nanoparticles for CO₂ reforming of methane, *Appl. Catal. B: Environ.* 243 (2019) 490–501.
- [12]. D. Pakhare, J. Spivey, A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7813–7837,
- [13]. G. Zhang, J. Liu, Y. Xu, Y. Sun, A review of CH₄-CO₂ reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010–2017), *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 15030–15054.
- [14]. N.A.K. Aramouni, J.G. Touma, B.A. Tarboush, J. Zeaiter, M.N. Ahmad, Catalyst design for dry reforming of methane: analysis review, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 82 (2018) 2570–2585.
- [15]. A. Abdulrasheed, A.A. Jalil, Y. Gambo, M. Ibrahim, H.U. Hambali, M.Y. Shahul Hamid, A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: recent advances, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 108 (2019)175–193.

- [16]. M. Akri, S. Zhao, X. Li, K. Zang, A.F. Lee, M.A. Isaacs, W. Xi, Y. Gangarajula, J. Luo, Y. Ren, Y.-T. Cui, L. Li, Y. Su, X. Pan, W. Wen, Y. Pan, K. Wilson, L. Li, B. Qiao, H. Ishii, Y.-F. Liao, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, Atomically dispersed nickel as coke resistant active sites for methane dry reforming, *Nat. Comm.* 10 (2019) 5181.
- [17]. N.D. Charisiou, G. Siakavelas, L. Tzounis, V. Sebastian, A. Monzon, M.A. Baker, S.J. Hinder, K. Polychronopoulou, I.Y. Yentekakis, M.A. Goula, An in depth investigation of deactivation through carbon formation during the biogas dry reforming reaction for Ni supported on modified with CeO₂ and La₂O₃ zirconia catalysts, *Int. J. Hydrog. Energy* 43 (2018) 18955–18976.
- [18]. I.V. Yentekakis, G. Goula, Biogas management: advanced Utilization for Production of renewable energy and added-value chemicals, *Front. Environ. Sci.* 5 (2017) 7.
- [19]. E. Le Sache, L. Pastor-Perez, D. Watson, A. Sepulveda-Escribano, T.R. Reina, Ni stabilised on inorganic complex structures: superior catalysts for chemical CO₂ recycling via dry reforming of methane, *Appl. Catal. B: Environ.* 236 (2018) 458–465.
- [20]. Fraenkel, D., Levitan, R., Levy, M., 1986. A solar thermochemical pipe based on the CO₂-CH₄ (1:1) system. *Int. J. Hydrog. Energ.* 11 (4), 267-277.
- [21]. Lavoie, J.-M., 2014. Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation. *Front. Chem.* 2.
- [22]. Liu, D., Quek, X.-Y., Wah, H.H.A., Zeng, G., Li, Y., Yang, Y., 2009. Carbon dioxide reforming of methane over nickel-grafted SBA-15 and MCM-41 catalysts. *Catal. Today* 148 (3-4), 243-250.
- [23]. Bradford, M.C. and M.A. Vannice, Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics. *Applied Catalysis A: General*, 1996. 142(1): p. 97-122.
- [24]. James, O.O., et al., Towards reforming technologies for production of hydrogen exclusively from renewable resources. *Green Chemistry*, 2011. 13(9): p. 2272-2284.
- [25]. Aziz, M., et al., A review of heterogeneous catalysts for syngas production via dry reforming. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019. 101: p. 139-158.
- [26]. Nikoo, M.K. and N. Amin, Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. *Fuel Processing Technology*, 2011. 92(3): p. 678-691.
- [27]. Luntz, A. and H.F. Winters, Dissociation of methane and ethane on Pt (110): Evidence for a direct mechanism under thermal conditions. *The Journal of chemical physics*, 1994. 101(12): p. 10980-10989.
- [28]. Wei, J. and E. Iglesia, Reaction pathways and site requirements for the activation and chemical conversion of methane on Ru– based catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004. 108(22): p. 7253-7262.
- [29]. Ferreira-Aparicio, P., et al., Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2000. 202(2): p. 183-196.
- [30]. Álvarez, A., et al., CO₂ activation over catalytic surfaces. *ChemPhysChem*, 2017. 18(22): p. 3135-3141.

- [31]. Wolfbeisser A, Sophysicalun O, Bernardi J, Wittayakun J, Föttinger K, Rupprechter G. Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts. *Catal Today* 2016;277: 234–45.
- [32]. Tsakoumis NE, Rønning M, Borg Ø, Rytter E, Holmen A. Deactivation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: a review. *Catal Today* 2010;154:162–82.
- [33]. Usman M, Daud WMAW, Abbas HF. Dry reforming of methane : influence of process parameters — a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;45: 710–44.
- [34]. Németh M, Sáfrán G, Horváth A, Somodi F. Hindered methane decomposition on a coke-resistant Ni-In/SiO₂ dry reforming catalyst. *Catal Commun* 2019;118: 56–9.
- [35]. Sengodan S, Lan R, Humphreys J, Du D, Xu W, Wang H, et al. Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;82: 761–80.
- [36]. Le Saché, E., & Reina, T. R. (2022). Analysis of Dry Reforming as direct route for gas phase CO₂ conversion. The past, the present and future of catalytic DRM technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 89, 100970.
- [37]. Papadopoulou C, Matralis H, Verykios X. Utilization of Biogas as a Renewable Carbon Source: Dry Reforming of Methane Guenzi L, Erdˆohelyi A, editors. Utilization of Biogas as a Renewable Carbon Source: Dry Reforming of Methane. *Catal. Altern. Energy Gener.* 2012:57–127.
- [38]. P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 170 (1998) 177–187.
- [39]. Z. Hou, T. Yashima, Small amounts of Rh-promoted Ni catalysts for methane reforming with CO₂, *Catal. Lett.* 89 (2003) 193–197.
- [40]. K. Takanabe, K.I. Nagaoka, K. Aika, Improved resistance against coke deposition of titania supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Catal. Lett.* 102 (2005) 153–157.
- [41]. B. Pawelec, S. Damyanova, K. Arishtirova, J.L.G. Fierro, L. Petrov, Structural and surface features of PtNi catalysts for reforming of methane with CO₂, *Appl. Catal. A Gen.* 323 (2007) 188–201.
- [42]. J. Zhang, H. Wang, A.K. Dalai, Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *J. Catal.* 249 (2007) 300–310.
- [43]. B. Steinhauer, M.R. Kasireddy, J. Radnik, A. Martin, Development of Ni-Pd bimetallic catalysts for the utilization of carbon dioxide and methane by dry reforming, *Appl. Catal. A Gen.* 366 (2009) 333–341.
- [44]. D. San-José-Alonso, J. Juan-Juan, M.J. Illán-Gómez, M.C. Román-Martínez, Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane, *Appl. Catal. A Gen.* 371 (2009) 54–59.
- [45]. M. García- Diéguez, I.S. Pieta, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, Improved Pt-Ni nanocatalysts for dry reforming of methane, *Appl. Catal. A Gen.* 377 (2010) 191–199.
- [46]. I. Luisetto, S. Tuti, E.D. Bartolomeo, Co and Ni supported on CeO₂ as selective bimetallic catalyst for dry reforming of methane, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 15992–15999.

- [47]. S. Özkara-Aydınoğlu, A.E. Aksoylu, A comparative study of the kinetics of carbon dioxide reforming of methane over Pt-Ni/Al₂O₃ catalyst: effect of Pt/Ni ratio, *Chem. Eng. J.* 215–216 (2013) 542–549.
- [48]. H. Ay, D. Üner, Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni-Co catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 179 (2015) 128–138.
- [49]. Nair, M.M. and S. Kaliaguine, Structured catalysts for dry reforming of methane. *New Journal of Chemistry*, 2016. 40(5): p. 4049-4060.
- [50]. M.-S. Fan, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, Utilization of greenhouse gases through dry reforming: screening of nickel-based bimetallic catalysts and kinetic studies, *ChemSusChem* 4 (2011) 1643-1653.
- [51]. Chen, H.-W., et al., Carbon dioxide reforming of methane reaction catalyzed by stable nickel copper catalysts. *Catalysis Today*, 2004. 97(2-3): p. 173-180.
- [52]. Vang, R. T., K. Honkala, et al. (2005). "Controlling the catalytic bond-breaking selectivity of Ni surfaces by step blocking." *Nature materials* 4(2): 160-162.
- [53]. Lauritsen, J. V., R. T. Vang, et al. (2006). "From atom-resolved scanning tunneling microscopy (STM) studies to the design of new catalysts." *Catalysis Today* 111(1-2): 34-43.
- [54]. Parizotto, N., K. Rocha, et al. (2007). "Alumina-supported Ni catalysts modified with silver for the steam reforming of methane: effect of Ag on the control of coke formation." *Applied Catalysis A: General* 330: 12-22.
- [55]. Gavrielatos, I., D. Montinaro, et al. (2009). "Thermogravimetric and Electrocatalytic Study of Carbon Deposition of Ag-doped Ni/YSZ Electrodes under Internal CH₄ Steam Reforming Conditions." *Fuel Cells* 9(6): 883-890.
- [56]. Jeong, H. and M. Kang (2010). "Hydrogen production from butane steam reforming over Ni/Ag loaded MgAl₂O₄ catalyst." *Applied Catalysis B: Environmental* 95(3-4): 446-455.
- [57]. Rovik, A. K., S. K. Klitgaard, et al. (2009). "Effect of alloying on carbon formation during ethane dehydrogenation." *Applied Catalysis A: General* 358(2): 269-278.
- [58]. Xu, Y., C. Fan, et al. (2012). "Effect of Ag on the control of Ni-catalyzed carbon formation: A density functional theory study." *Catalysis Today* 186(1): 54-62.
- [59]. Zhu, Y.-A., D. Chen, et al. (2010). "First-principles calculations of C diffusion through the surface and subsurface of Ag/Ni (1 0 0) and reconstructed Ag/Ni (1 0 0)." *Surface Science* 604(2): 186-195.
- [60]. Yu, M., Zhu, Y. A., Lu, Y., Tong, G., Zhu, K., & Zhou, X. (2015). The promoting role of Ag in Ni-CeO₂ catalyzed CH₄-CO₂ dry reforming reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 43-56.
- [61]. Mohamedali, M., A. Henni, and H. Ibrahim, Recent advances in supported metal catalysts for syngas production from methane. *ChemEngineering*, 2018. 2(1): p. 9.
- [62]. Boldrin P, Ruiz-Trejo E, Mermelstein J, Bermúdez Menéndez JM, Ramírez Reina T, Brandon NP. Strategies for Carbon and Sulfur Tolerant Solid Oxide Fuel Cell Materials, Incorporating Lessons from Heterogeneous Catalysis. *Chem Rev* 2016;116: 13633–84.
- [63]. Ruckenstein, E. and H. Wang, Carbon deposition and catalytic deactivation during CO₂ reforming of CH₄ over Co/γ-Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 2002. 205(2): p. 289-293.

- [64]. Nagaoka, K., K. Takanabe, and K.-i. Aika, Modification of Co/TiO₂ for dry reforming of methane at 2 MPa by Pt, Ru or Ni. *Applied Catalysis A: General*, 2004. 268(1-2): p. 151-158.
- [65]. Theofanidis, S.A., et al., Carbon gasification from Fe–Ni catalysts after methane dry reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016. 185: p. 42-55.
- [66]. Sutthiumporn, K., et al., CO₂ dry-reforming of methane over La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}M_{0.2}O₃ 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(15): p. 11195-11207.
- [67]. A. Chatla, M.M. Ghouri, O.W. El Hassan, N. Mohamed, A.V. Prakash, N.O. Elbashir, An experimental and first principles DFT investigation on the effect of Cu addition to Ni/Al₂O₃ catalyst for the dry reforming of methane, *Appl. Catal. A Gen.* 602 (2020), 117699.
- [68]. A. Omran, S.H. Yoon, M. Khan, M. Ghouri, A. Chatla, N. Elbashir, Mechanistic insights for dry reforming of methane on Cu/Ni bimetallic catalysts: DFT-Assisted microkinetic analysis for coke resistance, *Catalysts* 10 (9) (2020) 1043.
- [69]. Y. Yang, Y.-A. Lin, X.Y. Yan, F. Chen, Q. Shen, L. Zhang, N. Yan, Cooperative atom motion in Ni-Cu nanoparticles during the structural evolution and the implication in the high-temperature catalyst design, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (12) (2019) 8894–8902.
- [70]. M. Sharifi, M. Haghghi, F. Rahmani, S. Karimipour, Syngas production via dry reforming of CH₄ over Co- and Cu-promoted Ni/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalysts synthesized via sequential impregnation and sol-gel methods, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 21 (2014) 993–1004.
- [71]. M. Sharifi, M. Haghghi, F. Rahmani, N. Rahemi, Reforming of biogas over Co and Cu-Promoted Ni/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalyst synthesized via sequential impregnation method, *J. Renew. Energy Environ.* 1 (2014) 53–63.
- [72]. K. Song, M. Lu, S. Xu, C. Chen, Y. Zhan, D. Li, C. Au, L. Jiang, K. Tomishige, Effect of alloy composition on catalytic performance and coke-resistance property of Ni-Cu/Mg(Al)O catalysts for dry reforming of methane, *Appl. Catal. B: Environ.* 239 (2018) 324–333.
- [73]. R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston, Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles, *Chem. Rev.* 108 (3) (2008) 845–910.
- [74]. Z. Bian, S. Das, M.H. Wai, P. Hongmanorom, S. Kawi, A review on bimetallic nickel-based catalysts for CO₂ reforming of methane, *ChemPhysChem* 18 (2017) 3117–3134.
- [75]. S. De, J. Zhang, R. Luque, N. Yan, Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 3314–3347.
- [76]. M.M.-J. Li, S.C.E. Tang, Bimetallic catalysts for green methanol production via CO₂ and renewable hydrogen: a mini-review and prospects, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 3450–3464.
- [77]. V.D. Santo, A. Gallo, A. Naldoni, M. Guidotti, R. Psaro, Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production, *Catal. Today* 197 (2012) 190–205.
- [78]. J. Guo, C. Xie, K. Lee, N. Guo, J.T. Miller, M.J. Janik, C. Song, Improving the carbon resistance of Ni-Based steam reforming catalyst by alloying with Rh: a computational study coupled with reforming experiments and EXAFS characterization, *ACS Catal.* 1 (2011) 574–582.

- [79]. D. Li, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals, *Appl. Catal. A Gen.* 408 (2011) 1–24.
- [80]. M.-S. Fan, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas, *ChemCatChem* 1 (2009) 192–208.

Catalyseurs binaires Cu-Ni : caractérisation et réactivité

Dans ce chapitre, nous détaillons la méthode de préparation utilisée pour la synthèse de notre première série de catalyseurs massiques à base de nickel, en intégrant un métal non noble, qui est le cuivre, selon diverses proportions, ensuite nous examinerons en détails les propriétés physicochimiques et enfin l'activité catalytique dans le procédé du reformage à sec du méthane. À cet effet, nous avons élaboré des catalyseurs à base de nickel et de cuivre par coprécipitation avec NaOH, en utilisant différents rapports molaires (Ni/Cu = 1 , 1.5 et 2). Les catalyseurs résultants ont été nommés 1CN600, 1.5CN600 et 2CN600.

La caractérisation physico-chimique joue un rôle essentiel dans la compréhension des propriétés intrinsèques d'un solide catalytique, que ce soit avant ou après la réaction (caractérisation ex-situ), ou pour suivre l'évolution de la phase active pendant la réaction (caractérisation in-situ). Une connaissance approfondie de ces propriétés physico-chimiques est essentielle pour interpréter les performances catalytiques et élaborer un schéma du mécanisme catalytique. Différentes techniques ont été employées pour mieux comprendre la stabilité des précurseurs synthétisés, ainsi que la stœchiométrie, les propriétés structurales et texturales de nos catalyseurs.

Par la suite, nous avons testés les catalyseurs Cu-Ni préparés et caractérisés dans le reformage à sec du méthane en fonction de plusieurs paramètres. La variation de ces paramètres nous a permis d'avoir une approche du comportement des systèmes catalytiques étudiés.

Les résultats obtenus à partir des caractérisations physico-chimiques réalisées avant la réaction et de l'étude de l'activité catalytique sont présentés dans ce chapitre.

II.1. Synthèse des catalyseurs binaires Cu-Ni

Les catalyseurs ont été préparés en utilisant une méthode de chimie douce appelée coprécipitation. C'est une méthode couramment utilisée dans la synthèse d'oxydes mixtes, impliquant une réaction en solution. La coprécipitation offre plusieurs avantages tels qu'une bonne homogénéité des matériaux obtenus et une granulométrie fine et uniforme.

- **Principe**

La méthode de coprécipitation implique la précipitation simultanée d'au moins deux composants métalliques (sous forme de sels métalliques) dans une solution en utilisant un agent précipitant. Pendant le processus de précipitation, il est nécessaire de mesurer le pH pour suivre son évolution, et cela se fait sous agitation magnétique (Fig II.1). Le précipité obtenu est ensuite filtré, lavé, séché, puis soumis à une décomposition thermique pour obtenir l'oxyde mixte correspondant.

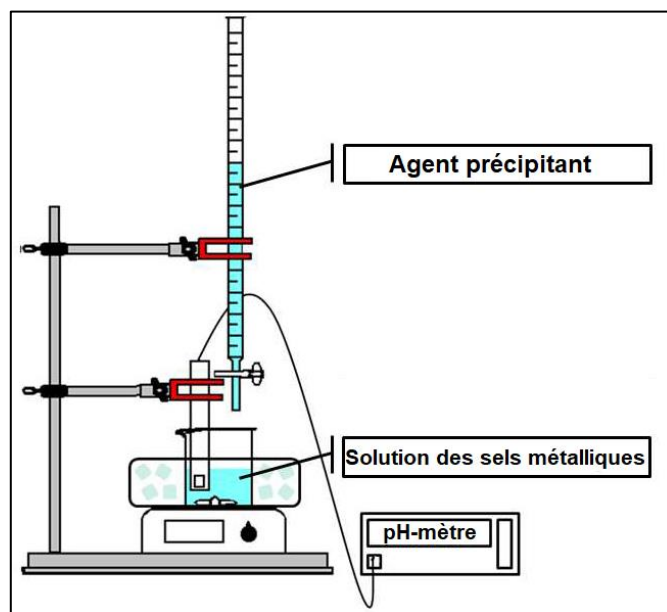


Figure II.1. Schéma du dispositif expérimental utilisé dans la co-précipitation.

- **Réactifs**

Les réactifs utilisés sont :

- Nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \geq 97\%$, Rectapur)
- Nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \geq 98\%$, Alfa Aesar)
- Hydroxyde de sodium ($\text{NaOH} \geq 99\%$, AnalaR NORMAPUR)
- Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \geq 99.8\%$, AnalaR NORMAPUR)

- **Protocole de synthèse**

Les sels de départ, tels que les nitrates de nickel et de cuivre ont été dissous individuellement dans de l'eau distillée à une concentration de 0.1M chacun. Les solutions ont ensuite été mélangées avec des rapports molaires spécifiques $R = Ni/Cu = 1, 1.5$ et 2.

Le mélange a été effectué sous agitation modérée. Tout en contrôlant le pH du milieu réactionnel, une solution de NaOH (2 M) a été ajoutée progressivement comme agent précipitant jusqu'à ce que le pH atteigne la valeur comprise entre 10 et 11.

Le précipité obtenu a été filtré, lavé à l'eau distillée et à l'éthanol, puis séché dans une étuve à 100°C pendant 16 heures. Ensuite, l'échantillon a été broyé puis calciné à 600 °C sous une atmosphère oxydante, pendant 4 heures, avec une vitesse de chauffage de 4 °C/min.

Dans la suite de ce travail, les catalyseurs obtenus ont été notés en fonction de leurs compositions, des rapports molaires, de la température de séchage ou de calcination. Les catalyseurs ont été notés **RCNT** où :

R : Rapport molaire,

C : Cuivre,

N : Nickel,

T : Température de séchage ou de calcination.

Les détails spécifiques de la synthèse catalytique sont récapitulés dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Notations des différents catalyseurs synthétisés

	Catalyseurs		
Rapport $\frac{Ni}{Cu}$	1	1.5	2
Séché à 100°C	1CN100	1.5CN100	2CN100
Calciné à 600°C	1CN600	1.5CN600	2CN600

II.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs binaires Cu-Ni

II.2.1. Etude de la stabilité des précurseurs Cu-Ni

La stabilité thermique des différents précurseurs a été suivie à l'aide de l'analyse thermique gravimétrique et différentielle couplée à la spectrométrie de masse (ATG-ATD-SM) et de la diffraction des rayons X (DRX) après calcination à des températures élevées. Cette étude nous a permis de suivre l'évolution des précurseurs en fonction de la température et de déterminer la température optimale de calcination. Le couplage ATG-ATD-SM a permis l'identification des espèces responsables des différentes pertes de masse.

II.2.1.1. Analyse thermique ATG-ATD couplée à la spectroscopie de masse

L'analyse a été réalisée sur un précurseur représentatif de la série Cu-Ni à savoir le 1CN100 sur une plage de températures s'étendant de la température ambiante jusqu'à 1000 °C. Les thermogrammes enregistrés et les signaux de l'analyse thermocinétique des différentes espèces dégagées et détectées par spectroscopie de masse sont représentés sur les figures II.2 et II.3. Les différentes pertes de masse et leurs températures respectives sont consignées dans le tableau II.2.

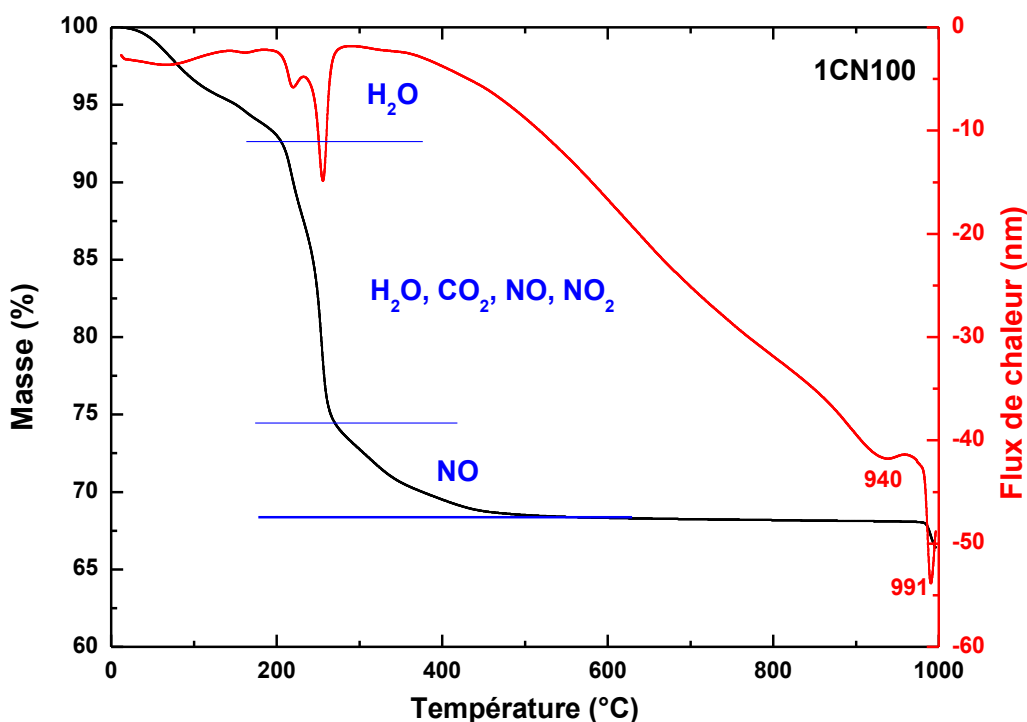


Figure II.2. ATG-ATD sous air du précurseur 1CN100.

L'évolution massique en fonction de la température du matériau est caractérisée par trois pertes de masse sur la courbe ATG qui présentent des pics endothermiques sur la courbe ATD (Fig II.2). Les espèces responsables de la perte de masse sont l'eau, les carbonates et les nitrates. Sur le spectrogramme de masse, les masses 18, 30, 44 et 46 correspondent respectivement à H_2O , NO , CO_2 et NO_2 .

La décomposition thermique du précurseur 1CN100 (Figure II.2) peut être interprétée comme suit :

- Au cours de la première étape, de la température ambiante jusqu'à 201 °C, a lieu une première perte de masse de l'ordre de 7.5 % causée par le départ de l'eau physiosorbée et celle des structures des nitrates de nickel et de cuivre [1-3]. Un phénomène endothermique présent dans la courbe ATD centrés à deux pics à 70°C et 168 °C confirme ainsi les hypothèses précédentes.
- La deuxième perte de masse de l'ordre de 17.5 % à des températures de 201 °C à 265 °C, est attribuée aux :

- Phénomène de décomposition des nitrates en NO et NO₂ (très faible quantité).
- Phénomène de déshydroxylation qui correspond à la libération d'eau [1,2,4,5].

Ces deux phénomènes entraînent la destruction de la structure de l'hydroxyde et la formation d'oxydes mixtes (NiO et CuO) [3]. Un phénomène endothermique présent dans la courbe ATD centré à un pic à 253°C accompagné d'une épaulement localisée à 218°C confirme ainsi les hypothèses précédentes.

- La troisième perte de masse s'effectue entre 265°C et 580°C. Cette perte de masse de 7 % peut être associée au départ simultané des espèces de nitrates (NO) (Figure II.3).

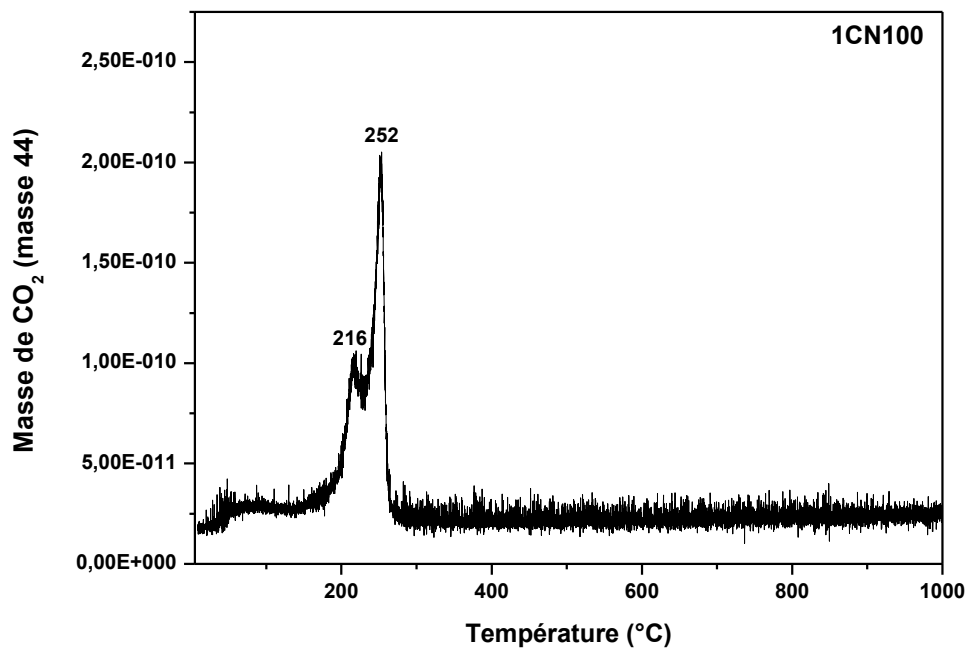
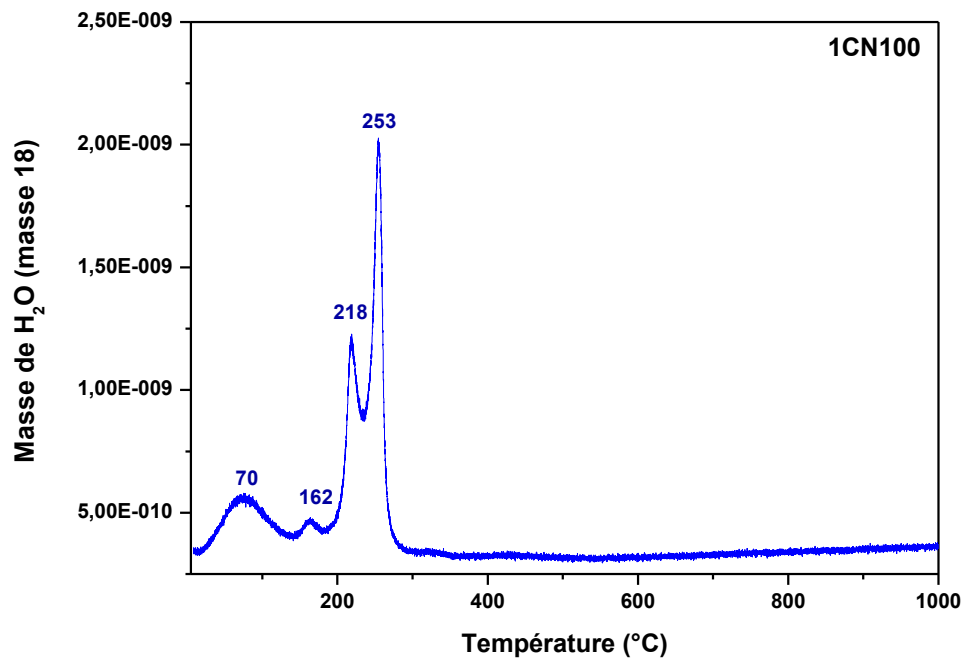
Un pic localisé vers 991 °C et accompagné d'un petit pic à 940°C ont été enregistré qui correspondent à un phénomène endothermique. Ce dernier peut être attribué à un changement structural des oxydes formés.

Tableau II.2. Résultats ATG-ATD-SM sous air du précurseur 1CN100.

Précurseur	Domaine de T° (°C)	Espèces dégagées	Perte de masse %	Perte de masse total %
1CN100	T _{amb} -201	H ₂ O	7.5	32
	201-265	H ₂ O, CO ₂ , NO, NO ₂	17.5	
	265-580	NO	7	
	580-1000			

Zahra et al. [1] ont observé à des températures comprises entre 400 et 800 °C, en plus de la perte de masse de 4 à 5 %, une perte de masse supplémentaire d'environ 4 % qu'elle attribué probablement aux changements structuraux des oxydes métalliques et de la déshydroxylation du groupe silanol. Topnani et ses collaborateurs ont également observé des pics intenses entre 900 °C et 1000 °C confirmant ainsi la présence de CuO et Cu₂O [6].

L'analyse thermique montre que le précurseur 1CN100 présente une certaine stabilité dans le domaine allant de 600°C jusqu'à 1000°C avec une perte de masse de 1.5% à 990°C.



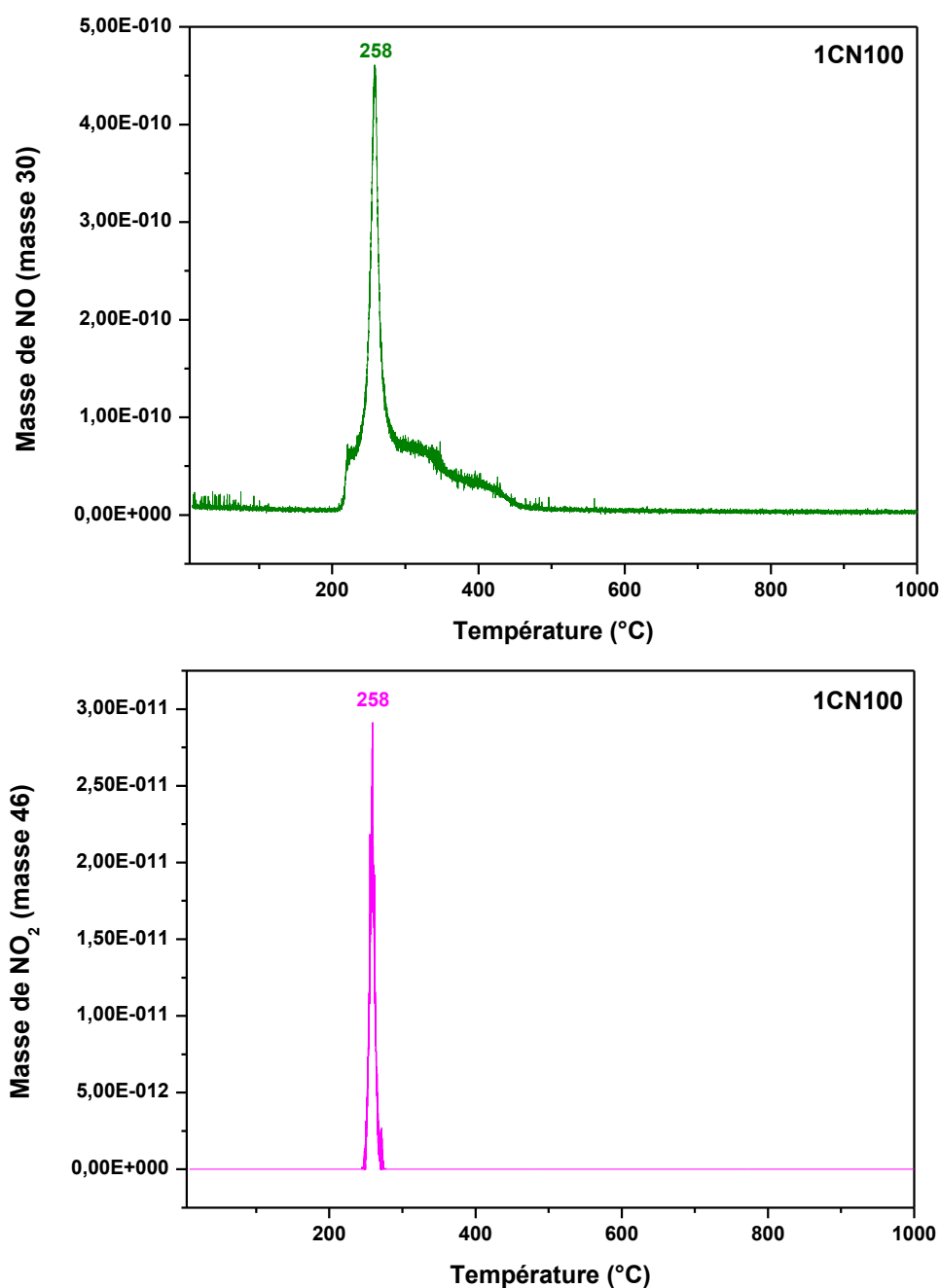


Figure II.3. Analyse par spectrométrie de masse des gaz dégagés du précurseur 1CN100.

II.2.1.2 Diffraction des rayons X après calcination à hautes températures

L'effet de la température de calcination sur l'évolution de la structure résultant de la combinaison du nickel et du cuivre selon différents rapports, a été examiné sur les catalyseurs Cu-Ni. Cette approche nous a permis d'évaluer l'influence de la température de calcination sur la composition des phases obtenues.

Les échantillons Cu-Ni ont été soumis à des processus de calcination à des températures de 600, 700 et 1000°C (avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min) sous un flux d'air constant

pendant une durée de 4 heures. Par la suite, ces échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X.

Les échantillons calcinés à diverses températures élevées ont donné des diffractogrammes (Figure II.4) quasi identiques qui révèlent que les principales phases obtenues sont les oxydes de cuivre et de nickel. La composition des catalyseurs Cu-Ni, avec différent rapport Ni/Cu, demeure stable après la calcination quelle que soit la température.

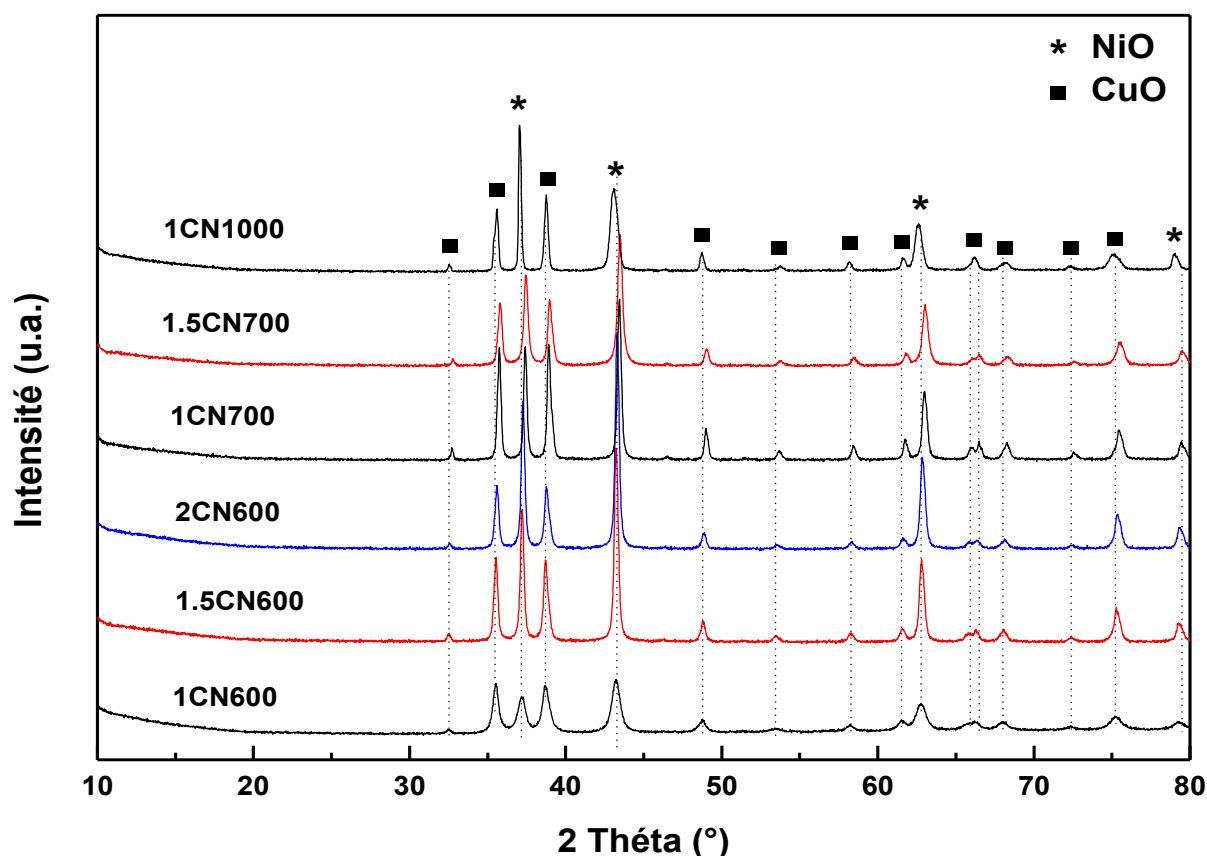


Figure II.4. DRX des catalyseurs Cu-Ni calcinés à hautes températures.

Pour tous les échantillons calcinés, les résultats obtenus concordent avec ceux de l'analyse ATG-ATD-SM. Ces diffractogrammes démontrent que la calcination modifie la composition de nos systèmes catalytiques par déshydroxylation, entraînant la formation d'un mélange d'oxydes contenant CuO et NiO.

Les résultats des diverses analyses thermiques (ATG-TD-SM et DRX après calcination à des températures élevées (600, 700 et 1000 °C) concordent et démontrent que la composition du catalyseur demeure stable à des températures élevées. Étant donné que la réaction de reformage à sec du méthane se produit dans une plage de température de 600 à 800 °C, nous avons choisi une température de calcination de 600 °C.

II.2.2. Étude de la stœchiométrie des catalyseurs Cu-Ni

Une étude de la stœchiométrie des catalyseurs Cu-Ni calciné à 600°C a été réalisée grâce à l'analyse élémentaire par la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP), ce qui nous a permis d'obtenir leur composition réelle. Cette analyse a été entreprise pour quantifier la teneur en nickel et en cuivre présente dans nos échantillons. Les résultats obtenus sont regroupés au moyen du tableau II.3.

D'après ces résultats, on constate, une grande similitude entre la composition réelle et la composition théorique fixée lors de la préparation du catalyseur. Ces résultats valident les synthèses effectuées pour la série Cu-Ni. De plus, l'analyse révèle la présence de traces de sodium se situant entre 0,01 - 0,02% pour l'ensemble des catalyseurs Cu-Ni élaborés.

Les rapports molaires Ni/Cu des catalyseurs synthétisés ne correspondent pas exactement aux ratios souhaités. Cela peut être dû à la basse température de calcination (600°C pendant 4 heures) ou à une précipitation incomplète de Ni(OH)₂ au cours du processus de synthèse.

Tableau II.3. Résultats de l'analyse élémentaire par ICP des catalyseurs Cu-Ni.

Catalyseur	Cu (%)	Ni (%)	Na (%)	Rapport		
				Formule	Théorique	ICP
1CN600	41	37.4	0.02	$\frac{Ni}{Cu}$	1	0.9
1.5CN600	34.2	49.8	0.02		1.5	1.4
2CN600	27.4	51.3	0.01		2	1.9

Les résultats indiquent que la synthèse des catalyseurs Cu-Ni est conforme aux attentes théoriques. De plus, les analyses révèlent des traces d'impuretés, principalement du sodium, dans les échantillons, mais cela n'affecte pas significativement la composition globale des catalyseurs.

II.2.3. Etude structurale des catalyseurs Cu-Ni

Nous avons examiné la structure de nos catalyseurs Cu-Ni en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) et la Spectroscopie Laser Raman (SLR) à la température ambiante. Ces techniques nous ont permis d'explorer en détail les propriétés structurales de nos catalyseurs dans des conditions expérimentales proches de l'environnement ambiant.

II.2.3.1. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X effectuée a permis l'identification des phases présentes dans les échantillons élaborés. Leurs paramètres cristallographiques ont été déterminés par l'affinement Rietveld.

La figure II.5 représente les diffractogrammes en fonction de la teneur en nickel pour les trois solides Cu-Ni après une calcination à 600°C sous un flux d'air pendant 4 heures.

En examinant les diffractogrammes des trois échantillons, on peut noter qu'ils présentent une allure similaire avec des différences mineures dans l'intensité de certains pics. Ces diffractogrammes exhibent des pics presque identiques et quelque uns sont fins, indiquant une certaine cristallisation des matériaux élaborés.

Les diffractogrammes enregistrés révèlent la présence seulement de deux structures de NiO et de CuO. Les pics situés à $2\theta \sim 37.2^\circ, 43.3^\circ, 62.9^\circ$ et 79.4° correspondent aux plans cristallins (111), (200), (220) et (222) du NiO (référence PDF 47-1049), ce qui reflète parfaitement sa phase cubique [7]. De même, les pics caractéristiques de diffraction à $\sim 32.5^\circ, 35.5^\circ, 38.7^\circ, 48.7^\circ, 53.4^\circ, 58.3^\circ, 61.5^\circ, 65.9^\circ, 66.2^\circ, 68.1^\circ, 72.4^\circ$ et 75.2° appartiennent aux plans (-110), (002), (111), (-202), (020), (202), (-113), (022), (-311), (-220), (311) et (-222) du CuO (référence PDF 45-0937), révélant sa structure cubique.

Il est à noter que l'augmentation du rapport Ni/Cu dans le processus de préparation montre peu d'effet sur les structures des matériaux obtenus, comme en témoigne cette étude. Par contre, l'intensité des pic NiO situés à $2\theta = 37.2^\circ, 43.3^\circ$ et 62.9° augmente avec l'augmentation du rapport Ni/Cu. Idem pour CuO dont l'intensité des pic situés à $2\theta = 35.5^\circ, 38.7^\circ$ et 75.2° augmente avec l'augmentation du rapport Ni/Cu. Aussi Chatla et al. [8] ont noté que les intensités des pics de diffraction correspondant au NiO ($2\theta = 43,3^\circ, 64,3^\circ$ et $75,3^\circ$) diminuent tandis que l'intensité du pic à $45,5^\circ$ augmente avec l'ajout de Cu. Cela suggère une diminution du NiO libre et une augmentation de la formation de la solution solide NiO-CuO, qui à son tour stabilise le NiO et empêche la formation de cristaux plus grands lors de la calcination. Quant à Lee et al. [9], ils ont observé que l'augmentation de la quantité de Cu dans Ni/Al₂O₃ a induit la formation d'oxydes Cu-Ni, CuO et CuAl₂O₄. D'après De Rogatis et al. [10], l'ajout de Cu entraîne un décalage de tous les pics de diffraction du NiO.

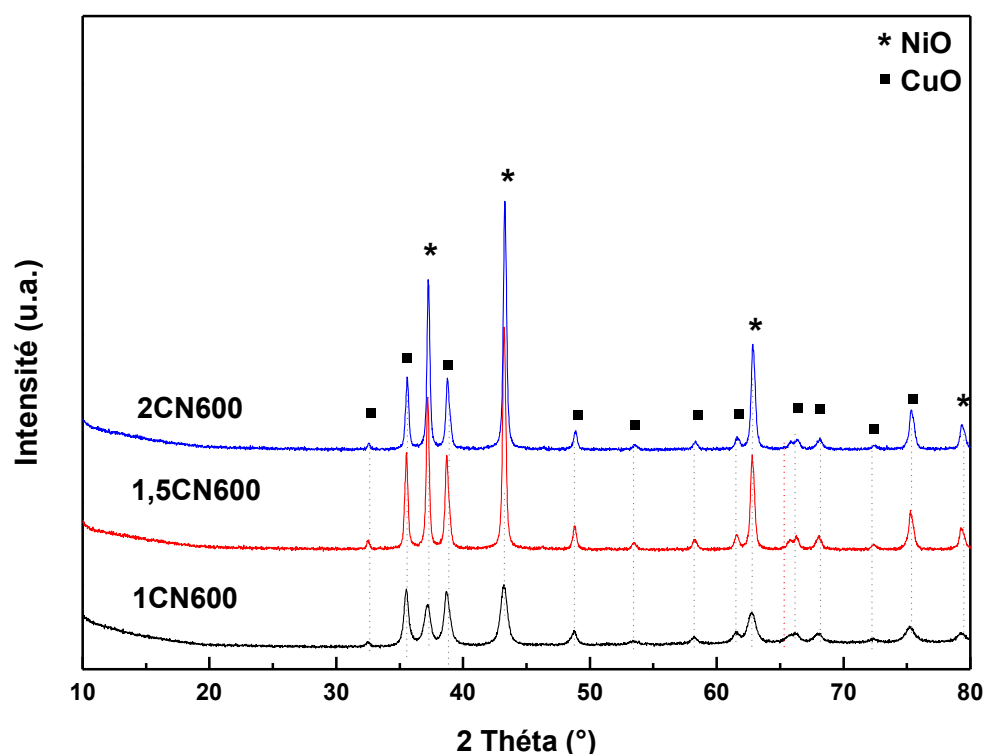


Figure II.5. DRX à température ambiante des catalyseurs Cu-Ni calcinés à 600 °C.

- **Détermination des paramètres cristallographiques par Affinement Rietveld**

Après avoir identifié les phases constituantes de nos échantillons, nous avons procédé à l'affinement Rietveld pour déterminer divers paramètres cristallographiques tels que le paramètre de maille, le volume de la maille, la densité, la taille des cristallites ainsi que la proportion de chaque phase cristalline présente dans l'échantillon. Ces données sont consignées dans le tableau II.4.

L'affinement Rietveld révèle que l'oxyde de nickel est identifié comme la phase prédominante avec un pourcentage massique qui augmente en fonction de l'accroissement du rapport Ni/Cu. Par ailleurs, les résultats de l'affinement ont permis d'établir les conclusions suivantes :

- La taille des cristallites de NiO augmente avec l'augmentation du rapport Ni/Cu pour les catalyseurs binaires Cu-Ni.
- La taille des cristallites de CuO est identique pour les échantillons 1.5CN600 et 2CN600, mais elle est deux fois plus grande pour 1CN600.
- La taille moyenne des cristallites varie de 11 à 15 nm pour 1CN600, et de 31 à 34 nm pour 1.5CN600 et 2CN600, ce qui indique une bonne dispersion des particules métalliques.

Les valeurs du paramètre de maille, du volume et de la densité de NiO et CuO demeurent cohérentes pour tous les catalyseurs, se présentant dans un ordre décroissant comme suit :

$$\text{Paramètre de maille : } 4.7 \text{ \AA (CuO)} > 4.2 \text{ \AA (NiO)}.$$

Volume de la maille: 81.2 \AA^3 (CuO) > 73.1 \AA^3 (NiO).

Densité : 6.8 g/cm^3 (NiO) > 6.5 g/cm^3 (CuO).

Aussi, le paramètre de maille et le volume de la maille sont en accord entre eux.

La littérature montre que Chatla, [8] a trouvé que les catalyseurs binaires Ni-Cu calcinés présentent des pics de diffraction plus larges du NiO à $2\theta = 43,3^\circ$, $64,3^\circ$ et $75,3^\circ$ correspondant à une taille de cristallite moyenne de 6,5 à 8,4 nm, ce qui est inférieur à celui du catalyseur monométallique. Il a supposé que le CuO pourrait aider à stabiliser le NiO via la formation d'une solution solide NiO-CuO lors de la calcination, empêchant ainsi l'agglomération et la formation de cristaux plus grands. D'après Freitas et al et aussi Gandarias et al [11,12], le CuO et le NiO ont des structures de réseau similaires et peuvent donc facilement former une solution solide homogène NiO-CuO. Cette solution solide se transforme ensuite en un alliage Ni-Cu lors de la réduction sous hydrogène et joue un rôle crucial dans l'amélioration des performances et de la stabilité du catalyseur.

Tableau.II.4. Paramètres cristallographiques des catalyseurs Cu-Ni.

Catalyseur	Phase (%) ^a	Tc (nm) ^b	a (Å) ^c	V (Å ³) ^d	d (g/cm ³) ^e	S _{BET} (m ² /g)
1CN600	NiO (55)	11	4.2	73.4	6.7	23
	CuO (45)	15	4.7	81.5	6.5	
1.5CN600	NiO (65)	32	4.2	73.2	6.8	10
	CuO (35)	31	4.7	81.3	6.5	
2CN600	NiO (72)	34	4.2	73.2	6.8	10
	CuO (28)	31	4.7	81.3	6.5	

^aPhase massique (%), ^bTaille des cristallites, ^cParamètre de maille, ^dVolume, ^eDensité.

II.2.3.2. Spectroscopie laser Raman

Nos échantillons ont également fait l'objet d'une caractérisation par Spectroscopie laser Raman. Cette technique fournit des informations sur les niveaux d'énergie rotationnels et vibratoires des molécules présentes dans l'échantillon. Dans certains cas, ces informations peuvent renforcer ou compléter les analyses par diffraction des rayons X. Pour chaque échantillon, l'analyse Raman a été menée en prenant en compte plusieurs cristallites. Pour attribuer les différents pics, nous avons fait référence aux travaux de la littérature portant sur des études spectroscopiques Raman des oxydes mixtes.

Les spectres obtenus sont illustrés dans la figure II.6 confirmant la formation des oxydes de nickel et de cuivre dans les échantillons dans la plage spectrale de 200 à 800 cm^{-1} .

Les bandes observées à 283, 278 et 292 cm^{-1} pour les échantillons 1CN600, 1.5CN600 et 2CN600, respectivement, sont attribuables au CuO qui sont proches de ceux rapportés dans la littérature [13-16]. La présence de l'oxyde de nickel est soulignée par les très faibles pics à environ 342, 330 et 341 cm^{-1} et par les pics intenses (due au mode d'étirement Ni-O) à environ 529, 518 et 529 cm^{-1} [17] pour les échantillons 1CN600, 1.5CN600 et 2CN600, respectivement.

L'oxyde de nickel pur présente une bande Raman de faible intensité située à environ 492 cm^{-1} , correspondant au mode LO (optique longitudinal) résultant de l'étirement Ni-O. En comparaison avec la valeur typique de 492 cm^{-1} observée pour le NiO pur [17-18], le déplacement de la bande vers d'autres fréquences témoigne de l'impact de l'ajout de cuivre et du rapport Ni/Cu.

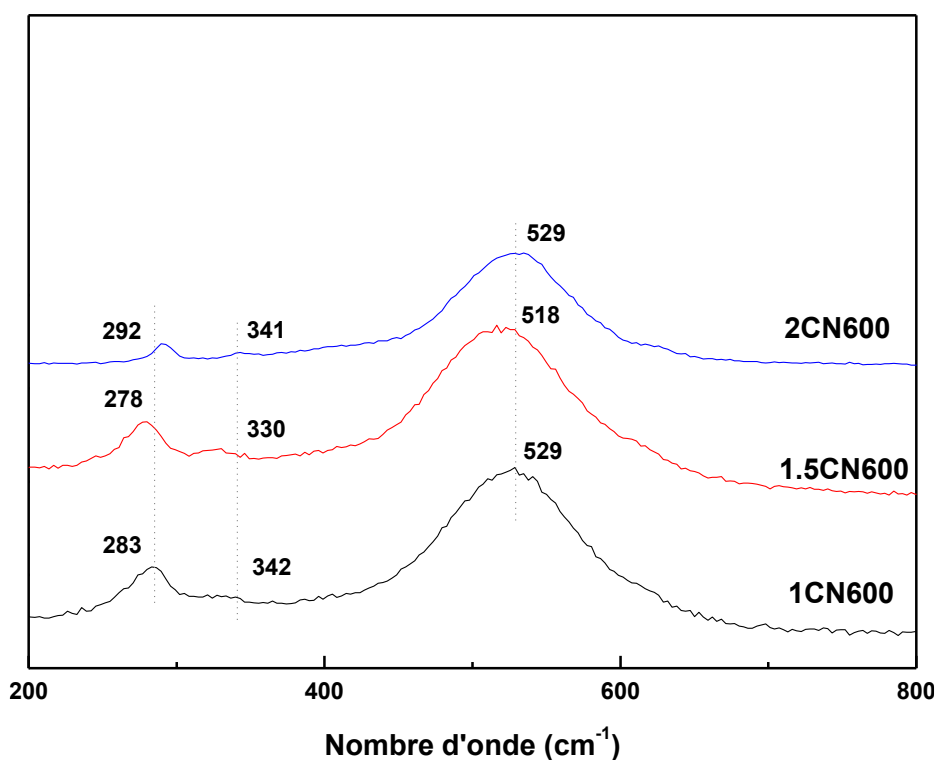


Figure II.6. Spectres Raman des catalyseurs Cu-Ni.

L'ensemble des systèmes Cu-Ni a fait l'objet d'une analyse approfondie à l'aide de la spectroscopie laser Raman, confirmant de manière concluante les résultats obtenus par la diffraction des rayons X. Les systèmes Cu-Ni se manifestent sous forme de mélanges de phases, comprenant principalement CuO et NiO. Ainsi, pour tous les catalyseurs élaborés, la phase NiO a été clairement identifiée comme étant majoritaire.

II.2.4. Etude texturale des catalyseurs Cu-Ni

Les propriétés catalytiques des matériaux dépendent à la fois de leurs caractéristiques structurales et texturales. Par conséquent, une compréhension approfondie du comportement catalytique des solides nécessite la connaissance des divers paramètres qui définissent leur texture. A cet effet, nous avons examiné nos échantillons en utilisant : la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) pour déterminer leur surface spécifique et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) pour analyser la composition élémentaire et l'état chimique des matériaux.

II.2.4.1. Mesure des aires spécifiques par BET

La figure II.7 représente les variations des surfaces spécifiques en fonction de la teneur en nickel pour l'ensemble des solides préparés. Comme illustré, les valeurs typiques de la surface spécifique varient de 10 à 23 m²/g pour les catalyseurs Cu-Ni. En d'autres termes, la surface spécifique diminue quand le pourcentage de nickel augmente par rapport au cuivre.

La formation de particules de tailles différentes suivant le rapport peut expliquer les variations des surfaces spécifiques obtenues pour les différents solides. En effet, la valeur relativement élevée de surface spécifique du catalyseur 1CN600 (23 m²/g) concorde avec la petite taille cristalline de NiO (11 nm) calculée par affinement Rietveld.

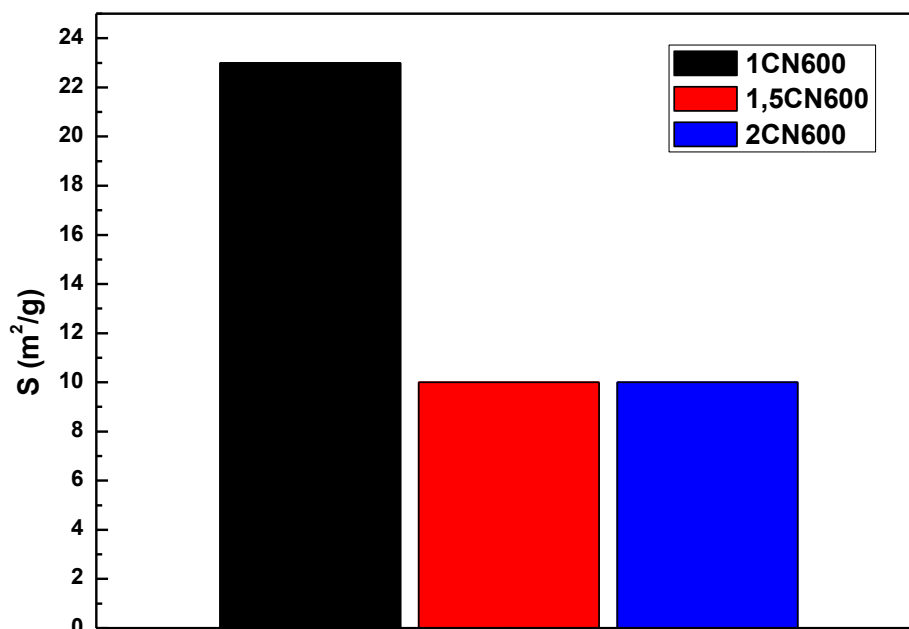


Figure II.7. Résultats de l'analyse BET des catalyseurs Cu-Ni.

II.2.4.2. Spectroscopie de photoémission X

La réaction catalytique est un phénomène de surface. Pour mieux comprendre ce phénomène et expliquer la distribution des produits obtenus, il est donc important de connaître l'état de surface de nos systèmes catalytiques. Dans cette optique, le catalyseur 1CN600 a été étudié par spectroscopie de photoémission induite par rayons X.

Cette étude nous a permis de déterminer la composition superficielle de notre échantillon ainsi que les degrés d'oxydation des différents éléments présents à la surface.

Les figures II.8 à II.10 représentent les spectres de photoémission des niveaux $2p$ du nickel (raie Ni $2p_{3/2}$), $2p$, du cuivre (raie Cu $2p_{3/2}$) et $1s$ de l'oxygène ($O1s$) obtenus sur la formulation analysée 1CN600. Les valeurs des énergies de liaison des raies Ni $2p_{3/2}$, Cu $2p_{3/2}$ et O $1s$ ainsi que les résultats de la quantification (Rapport atomique Ni/Cu calculé à partir des intensités des photopics) sont regroupés dans le tableau II.5.

La composition superficielle déterminée par le rapport Ni/Cu (Tableau II.5), calculée pour l'échantillon analysé 1CN600, est très loin de la composition nominale (Ni/Cu = 1) témoignant d'une certaine hétérogénéité de l'échantillon. Pour ce système, le nickel est plus localisé en surface que dans le volume (Ni/Cu = 4).

Tableau II.5. Résultats de l'analyse de surface par XPS pour le système 1CN600.

Espèce	Energie de Liaison (eV)	Ni/Cu
Cu (16%)	931.8 (Cu ²⁺)	4
Ni (84% dont 20% métallique et 64% II+)	852 (Ni ⁰)	
	858.1 (Ni ⁰)	
	853.7 (Ni ²⁺)	
	855.4 (Ni ²⁺)	
	860.8 (Ni ²⁺)	
	863.9 (Ni ²⁺)	
O	866.3 (Ni ²⁺)	
	527.6 (O ₂ du réseau)	
	529.8 (O ₂ adsorbé)	

La raie 2p du cuivre

Le spectre de photoémission du cuivre (Figure II.8) se présente sous forme d'un pic photoélectronique $Cu2p_{3/2}$ à 931.8 eV. Cette valeur est une excellente indication des espèces Cu dans l'oxyde libre CuO détecté par nos analyse DRX et Raman confirmant ainsi la présence seulement du cuivre à l'état d'oxydation (II+).

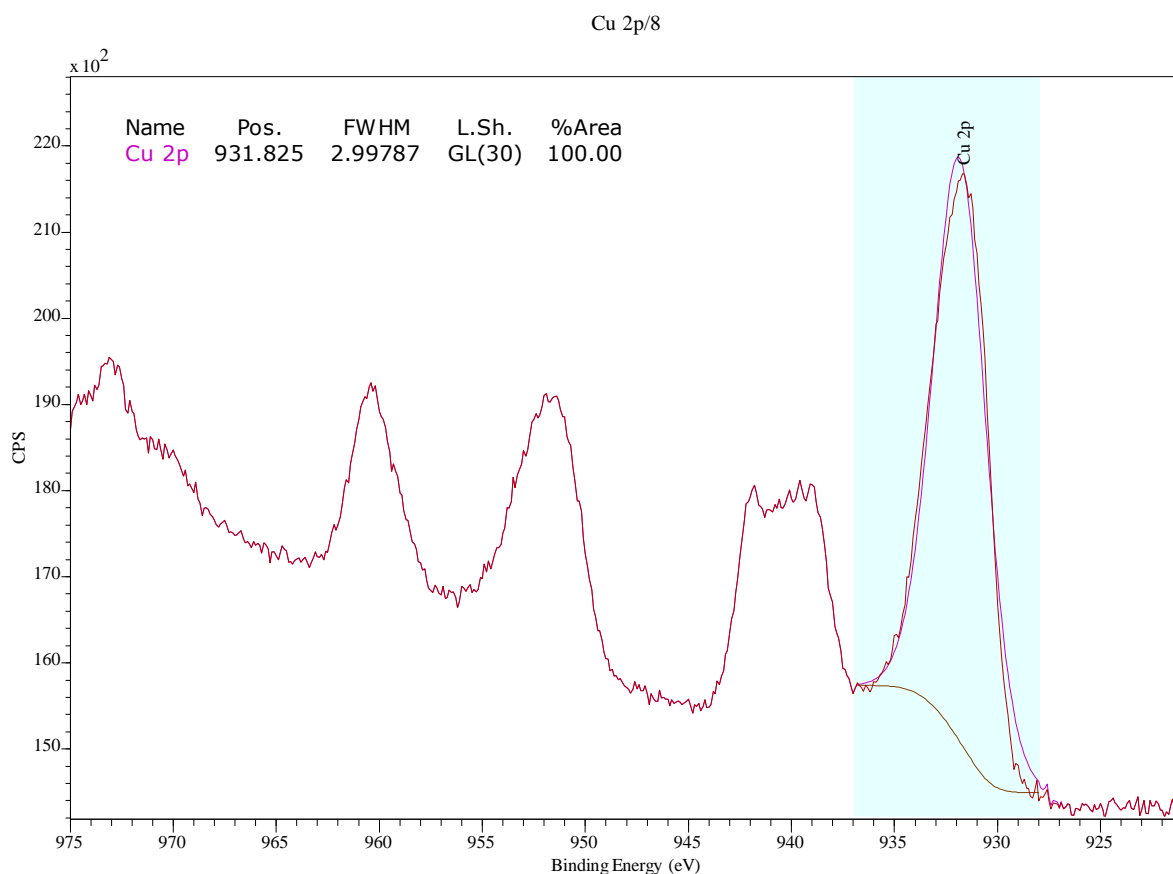


Figure. II.8. Spectre XPS de de la raie 2p du cuivre pour la formulation 1CN600.

La raie 2p du nickel

On note que, le spectre XPS des espèces Ni enregistré (Figure II.9) est plus complexe comparé à celui des espèces Cu (Figure II.8, présentant une seule composante). Pour le spectre du nickel (Figure II.9), on remarque, en plus du doublet $Ni 2p_{3/2}$ caractéristique à l'espèce Ni^{2+} , l'apparition d'un nouveau doublet vers les plus basses et les hautes énergies de liaison et dont la composante $Ni 2p_{3/2}$ est située entre 852 et 858.1 eV [19]. Les positions en énergie de cette raie est en très bon accord avec la présence du nickel métallique Ni^0 . Ce dernier (Ni^0) n'a pas été complètement observé par analyse DRX. Nous pensons que le nickel métallique Ni^0 formé est soit sous forme amorphe (ou ayant une faible cristallinité) soit sous forme de petites cristallites fortement dispersés et ne possédant pas une taille suffisante pour diffracter les rayons X.

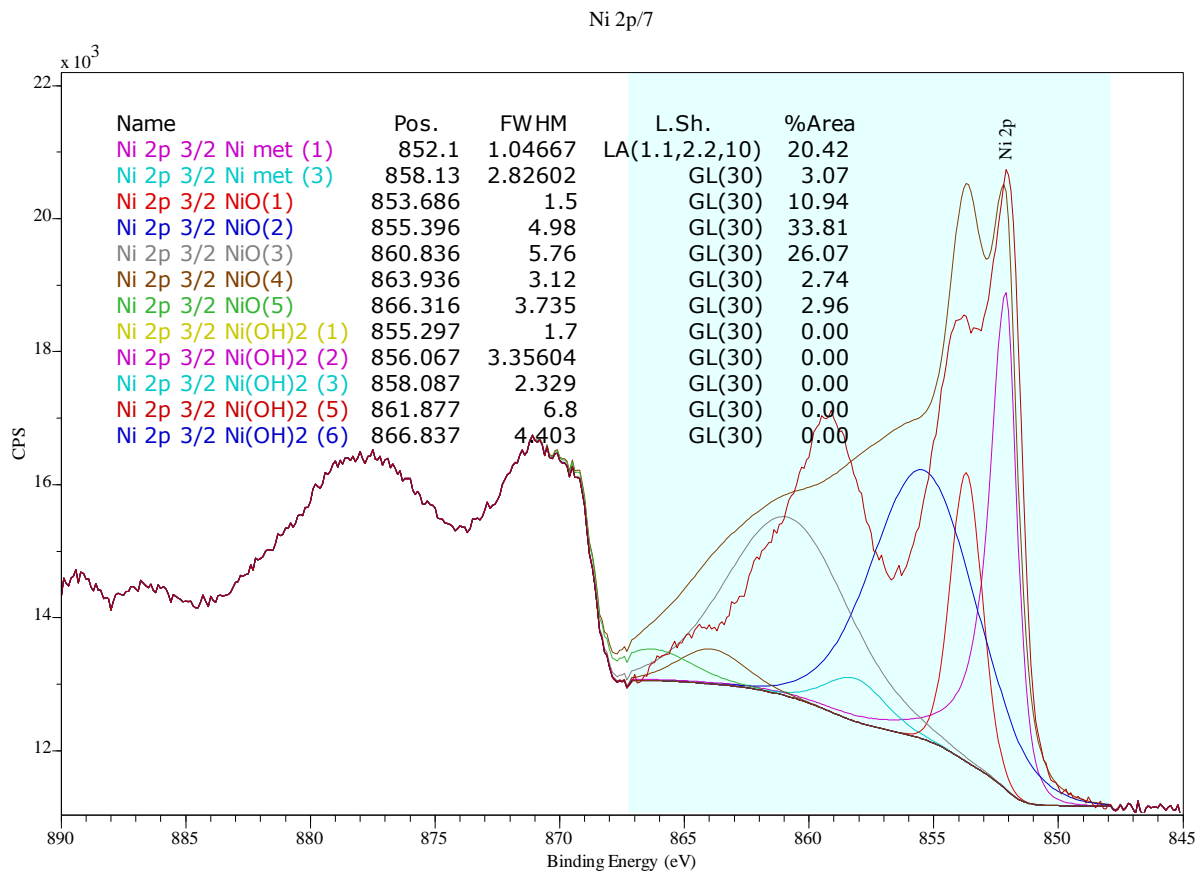


Figure. II.9. Spectre XPS de la raie 2p du Nickel pour la formulation 1CN600.

La raie 1s de l'oxygène

La raie 1s de l'oxygène (Figure II.10) comporte, pour la formulation analysée 1CN600, deux composantes dont l'énergie de liaison est totalement différente. La première composante, correspondant à la plus faible énergie de liaison (~ 527.6 eV), est associée à l'oxygène du réseau cristallin O^{2-} et la seconde composante, d'énergie plus élevée (~ 529.8 eV), est due à la présence de l'oxygène localisé sur la couche externe du solide et appartenant aux groupements -OH ou probablement à H_2O adsorbés à la surface solide.

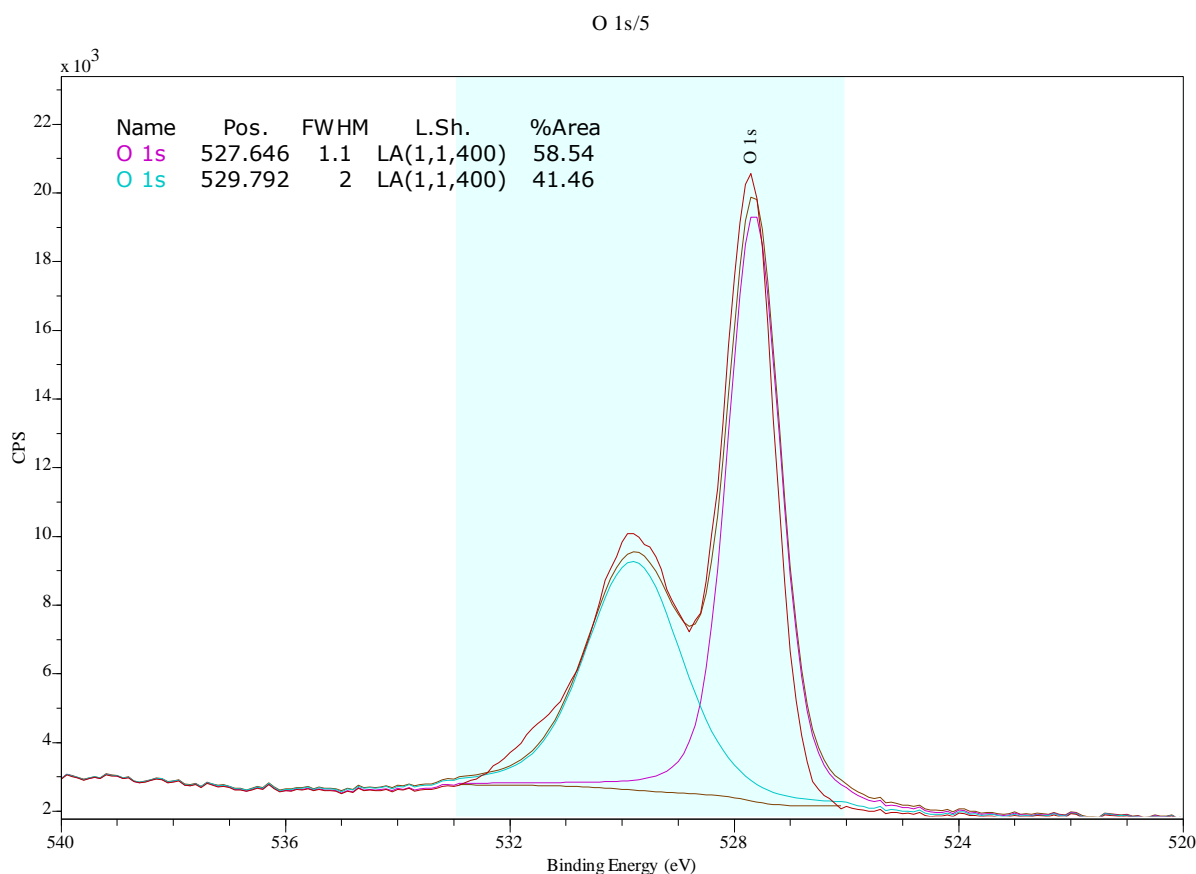


Figure. II.10. Spectre XPS de la raie 1s de l'oxygène pour la formulation 1CN600.

II.3. Etude de la réactivité catalytique dans le reformage à sec du méthane

Il est bien établi dans la littérature que le métal réduit (Ni^0) constitue l'espèce active dans le reformage à sec du méthane, où se produit l'adsorption dissociative du méthane, générant de l'hydrogène et des espèces de carbone chimisorbées. La présence d'un deuxième élément peut atténuer la formation de carbone [20]. Afin de déterminer les paramètres influençant l'activité et la sélectivité de nos systèmes catalytiques, nous avons étudié leur réactivité en fonction de deux principaux facteurs :

- **Température de réaction** : Nous avons exploré un domaine de températures compris entre 600 et 800°C, évaluant l'effet de la température de réaction sur le comportement catalytique.
- **Teneur en nickel** : Nous avons examiné l'impact du rapport molaire Ni/Cu, cherchant à comprendre comment ce rapport influe l'activité catalytique.

Les paramètres étudiés dans cette étude comprennent l'activité catalytique, évaluée par le pourcentage de conversion des réactifs, le rapport H_2/CO , et la sélectivité en hydrogène. Les détails du montage du test catalytique utilisé dans la réaction de reformage sec du méthane, ainsi que les

conditions opératoires, sont minutieusement exposés en annexe 1. Pour chaque expérience, la charge catalytique est mélangée au carbure de silicium (SiC) pour augmenter le temps de contact et assurer une dispersion optimale de la phase active. Les tests de réactivité ont été conduits sur les catalyseurs dans une plage de températures allant de 600 à 800 °C, dans le but de déterminer l'effet de la température de réaction sur le comportement catalytique de ces solides. La température maximale atteinte lors des essais a été de 800°C, une valeur couramment utilisée dans la littérature [21,22], et suffisante pour obtenir une conversion quasi totale du méthane en gaz de synthèse avec des catalyseurs performants.

Les catalyseurs élaborés sont soumis à des tests à pression atmosphérique dans une plage de températures allant de 600 à 800 °C. Ils sont progressivement chauffés de la température ambiante jusqu'à 800 °C avec une vitesse de 5 °C/min. Le mélange réactionnel est constitué de CH₄ : CO₂ : Ar dans un rapport de 20 : 20 : 60, avec un débit total de 100 mL/min. L'évolution des conversions de CH₄ et CO₂, le rapport H₂/CO, ainsi que la sélectivité en hydrogène, a été suivie par spectrométrie de masse. Il est important de noter que les catalyseurs étudiés n'ont subi aucun prétraitement avant d'être exposés au mélange réactionnel.

Les figures II.11 et II.12 illustrent les graphiques d'activité, incluant les conversions de CH₄ et CO₂, la sélectivité en hydrogène et le rapport H₂/CO, obtenus sur les catalyseurs à base de cuivre et de nickel en fonction de la température.

A 600°C la conversion du CH₄ est de 47, 34 et 43% pour les catalyseurs 1CN600, 1.5CN600 et 2CN600, respectivement, tandis la conversion du CO₂ est de 32, 25 et 30% pour les catalyseurs 1CN600, 1.5CN600 et 2CN600, respectivement. Le rapport H₂/CO est égal à 1.5, 1.3 et 1.5 et la sélectivité en hydrogène est égale à 54, 52 et 54% pour les catalyseurs 1CN600, 1.5CN600 et 2CN600, respectivement. Ces résultats suggèrent que la conversion du CH₄ et CO₂ a commencé avant 600°C. Un comportement similaire des réactifs est observé à 600°C, même si la surface de 1CN600 (23 m²/g) est supérieure à celle de 2CN600 (10 m²/g) et la taille des cristallites de 1CN600 (11 nm) est inférieure à celle de 2CN600 (34 nm).

Au-delà de 600°, les conversions du CH₄ et CO₂, le rapport H₂/CO et la sélectivité en hydrogène des catalyseurs augmentent pour les catalyseurs 1CN600 et 2CN600, ce qui est en accord avec les travaux de Sharifi et al. [23]. La même chose est observée pour la conversion du CH₄ de 1.5CN600. En revanche les autres paramètres diminuent pour 1.5CN600.

Pour 1CN600, la pression a augmenté jusqu'à 300 mbar à 658°C, ce qui a déclenché le système de sécurité en arrêtant le chauffage au niveau du réacteur. Il en va de même pour 2CN600, où à 631°C, la pression a atteint 300 mbar provoquant le déclenchement du système de sécurité et l'arrêt du chauffage. L'alimentation en CH₄ et CO₂ a été interrompue. Cette augmentation de pression est due au dépôt de coke sur le catalyseur.

En revanche, pour le solide 1.5CN600, avant que la pression n'atteigne 300 mbar (~644°C), l'alimentation en CH₄ a été coupée, provoquant une chute brutale d'hydrogène, suivie d'une augmentation du CO qui se traduit par la réduction du dioxyde de carbone par le carbone déposé en monoxyde de carbone gazeux ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$) jusqu'à 750°C. Au-delà, il n'y a pas eu de conversion du CO₂. Ensuite, la température a été réduite jusqu'à 700°C et l'alimentation en CH₄ a été rétablie. La chauffe a été poursuivie jusqu'à 800°C. Comme illustré dans la figure II.11, une faible conversion de CH₄ et CO₂ et une faible production en H₂ et CO ont été obtenues malgré l'élimination du coke, ce qui démontre la désactivation du catalyseur.

Le comportement des catalyseurs peut s'expliquer par un dépôt de carbone important, en accord d'une part, avec la présence en quantité importante du nickel métallique détecté par analyse de surface par XPS (20%) et d'autre part, avec l'effet synergique favorable du Cuivre (Cu) et du Nickel (Ni) sur la formation de coke, comme rapporté par Halliche et al. [24].

Pour les trois catalyseurs non réduits préalablement, on a remarqué une combustion du méthane en CO₂ et H₂O à partir d'environ de 330-328-370°C, qui devient importante à 435-473-485°C pour 1CN600, 1.5CN600 et 2CN600. Cette combustion est due à une réduction par le mélange réactionnel au cours du test catalytique et à la formation du nickel métallique et du cuivre métallique.

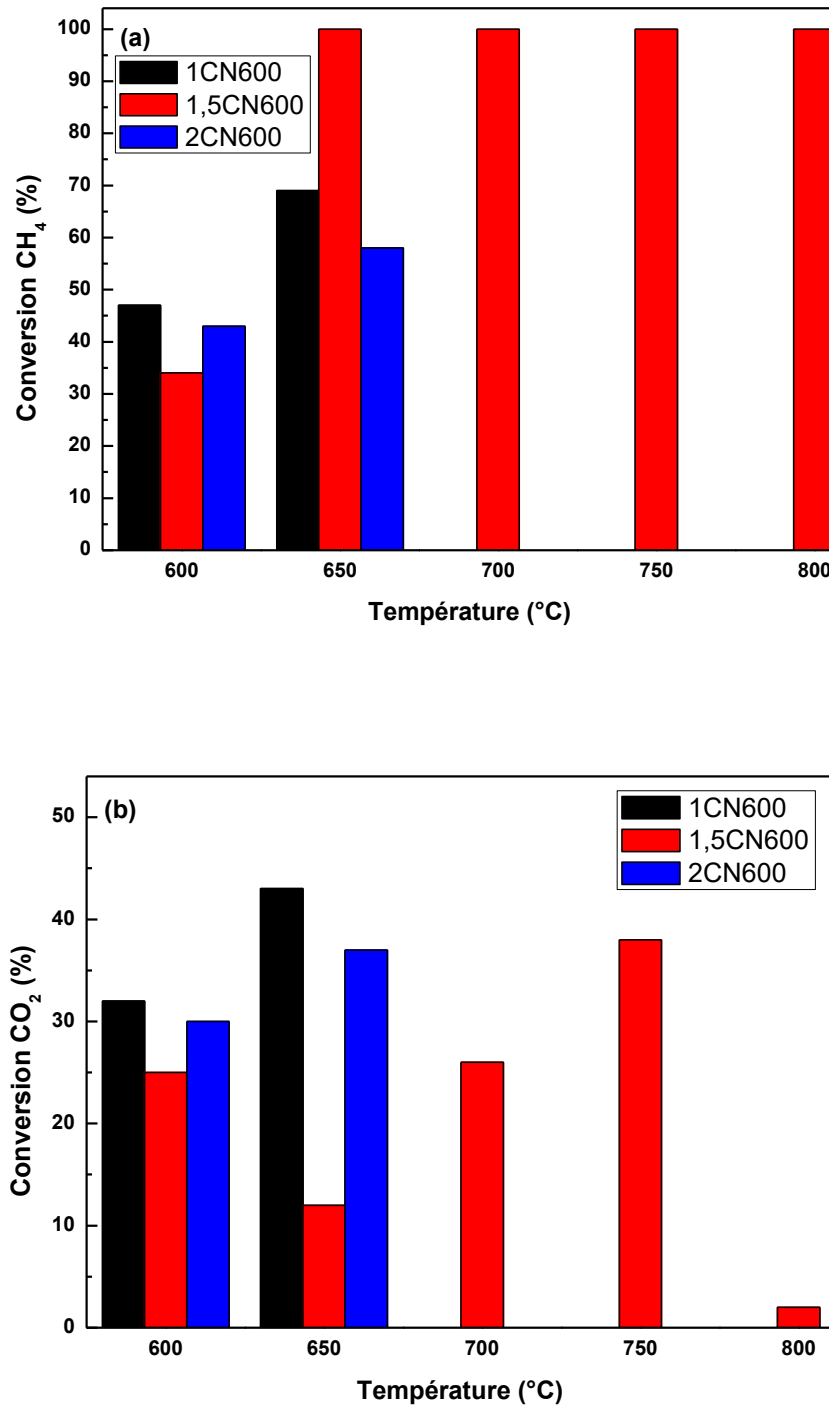


Figure. II.11. Evolution de la conversion de CH₄ (a) et de CO₂ (b) en fonction de la température de réaction obtenue sur les catalyseurs Cu-Ni.

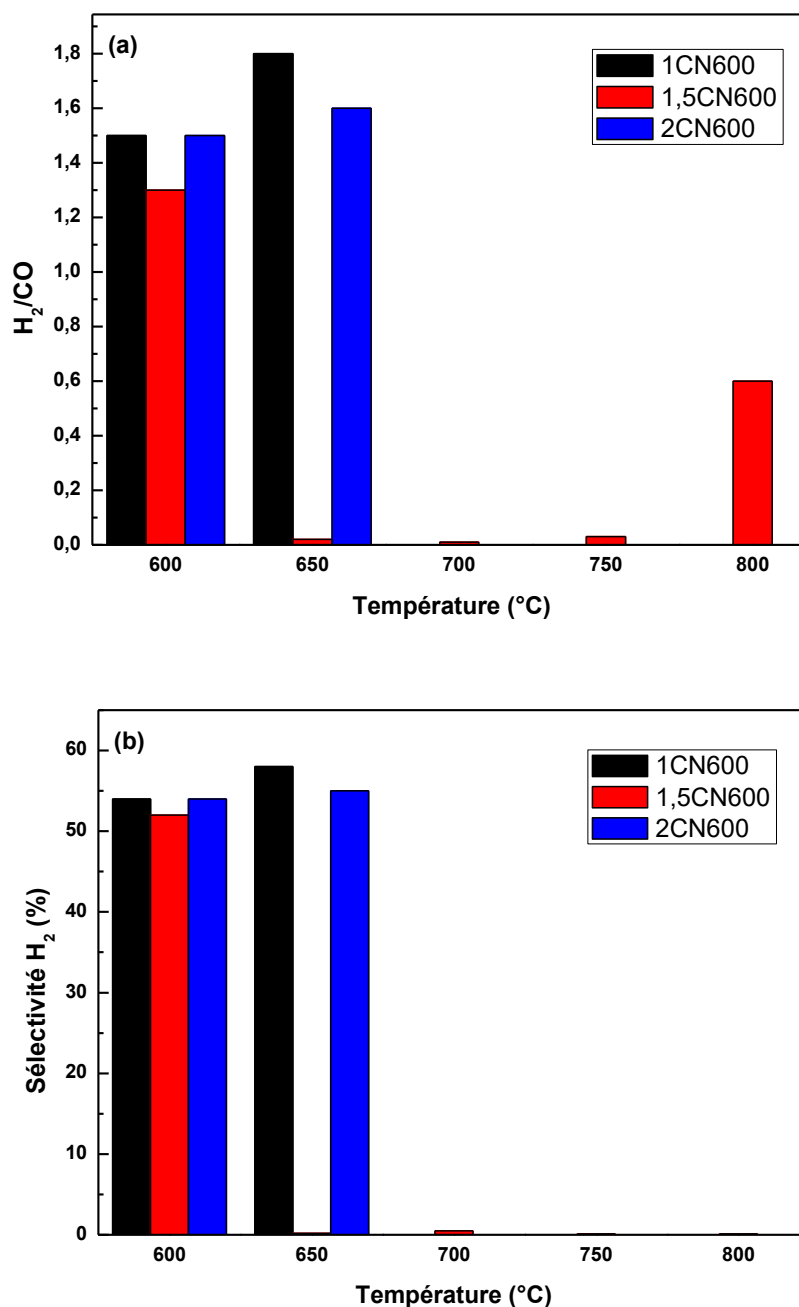


Figure. II.12. Evolution du rapport H₂/CO (a) et de la sélectivité en hydrogène (b) en fonction de la température de réaction pour les catalyseurs Cu-Ni.

A 600°C, le rapport H₂/CO est supérieur à la valeur théorique, ce qui pourrait indiquer une conversion de CO via la réaction de Boudouard ou une surproduction de l'hydrogène due au craquage du méthane. La réaction de Boudouard est thermodynamiquement favorable dans nos conditions réactionnelles (<700) et pourrait donc contribuer à la conversion du CO. Cependant, la décomposition de CH₄, qui devient favorable à partir de 640°C, ne semble pas être la réaction secondaire la plus probable sur nos catalyseurs.

Il convient également de noter que la présence de cuivre favorise la conversion du gaz à l'eau ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), ce qui tend à augmenter la concentration de l'hydrogène dans le mélange réactionnel, justifiant un rapport H_2/CO supérieur à 1.

Des études antérieures ont établi un lien entre la forte activité en reformage à sec des catalyseurs Ni-Cu et la formation potentielle de l'alliage Ni-Cu au cours de la réaction, comme l'ont rapporté Suetsuna et al. [25]. De plus, l'ajout de cuivre limite la désactivation en formant un alliage Ni-Cu qui améliore la réductibilité du NiO et réduit la tendance du site actif à former du coke, comme suggéré par des études de DFT (Density Functional Theory) menées par Chatla et al. [26] et par Yang et al. [27].

Cependant, selon les travaux de Rogatis et al. [28], l'influence du cuivre sur les dépôts de carbone ne peut pas non plus être exclue. Dans ce contexte, il est connu que le cuivre peut migrer à la surface des particules de NiCu à température ambiante en raison de son énergie de surface plus basse par rapport au nickel, ce qui favorise la formation de carbone [29].

En d'autres termes, selon Lee et al. [30], un catalyseur composé de 10 % en poids de Ni - 1 % en poids de Cuivre/ Al_2O_3 peut former un alliage Ni-Cu et prévenir la formation de carbone par dissociation du CO. Cependant, l'ajout ultérieur du cuivre peut augmenter la taille des particules de Ni et accélérer la formation de carbone à partir du reformage du méthane [27], ce qui semble être le cas dans notre situation.

Dans l'ensemble, les tests de montée en température ont été réalisés sur des catalyseurs sans prétraitement préalable. Les résultats obtenus suggèrent que la conversion du CH_4 et du CO_2 commence avant 600°C . Ces catalyseurs ont subi une réduction qui a engendré une combustion du CH_4 avec la formation du CO_2 et H_2O puis un reformage à sec du méthane. Le reformage s'est arrêté avant d'atteindre la température de 800°C . Ces catalyseurs sont actifs mais entraînent inévitablement des dépôts de carbone.

Ces résultats montrent aussi que la composition des catalyseurs, leur surface spécifique et leur taille de cristallites ont un impact significatif sur leurs performances catalytiques.

II.4. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons développé une technique de la chimie douce pour la synthèse de nos systèmes catalytiques, à savoir la coprécipitation par NaOH, suivie par un traitement thermique. Plusieurs techniques de caractérisation en mode normal ont été utilisées pour évaluer la stabilité thermique, la stœchiométrie, les propriétés structurales et texturales des différents matériaux synthétisés. Avant calcination, la stabilité des précurseurs a été étudiée par analyse thermique gravimétrique et différentielle couplée à la spectroscopie de masse (ATG-ATD-SM) et diffraction des rayons X après différentes températures de calcination. Après calcination, la stœchiométrie et les propriétés structurales et texturales des catalyseurs obtenus sont caractérisées par : analyse élémentaire par la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie laser Raman (SLR), mesure des aires spécifiques par BET, spectroscopie des photons électrons induits par rayons X (XPS). Les catalyseurs caractérisés ont été testés dans le reformage à sec du méthane en fonction de plusieurs paramètres à la pression atmosphérique dans le domaine de températures 600-800 °C.

L'étude des catalyseurs binaires Cu-Ni a permis de tirer plusieurs conclusions importantes à savoir :

-Les résultats des techniques (ATG-ATD-SM et DRX après différentes températures de calcination) vont dans le même sens. Ces techniques nous ont permis de préciser la température de calcination qui a été fixée à 600 °C. Cette température permet d'assurer une réaction chimique complète lors de la décomposition thermique des précurseurs et favoriser la formation des phases cristallines désirées. Ainsi, les précurseurs ont été calcinés à 600°C.

-La composition réelle des catalyseurs Cu-Ni, estimée par ICP ne présente pratiquement aucun écart avec la composition théorique fixée lors de la préparation. Les rapports sont quasiment identiques à ceux fixés au départ, ce qui témoigne des bonnes conditions de préparation. Par ailleurs, des traces de sodium ont été détectées par ICP dans l'ensemble des catalyseurs.

-Pour l'ensemble des systèmes élaborés, les analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman, vont dans le même sens. Elles mettent en évidence la présence des phases CuO et NiO qui ont une structure cubique.

-L'affinement Rietveld a permis de quantifier le pourcentage de chaque phase cristalline et déterminer la taille des cristallites. L'oxyde de nickel est la phase prédominante dans tous les échantillons. Aussi, le pourcentage massique de NiO dans les catalyseurs Cu-Ni augmente en

fonction de l'accroissement du rapport Ni/Cu. Aussi, la taille des cristallites de NiO augmente avec l'augmentation du rapport Ni/Cu pour les catalyseurs binaire Cu-Ni.

-Les surfaces B.E.T, comprises entre 10 et 23 m²/g, dépendent fortement du métal présent dans les catalyseurs et de sa proportion par rapport au nickel. La meilleure surface est obtenue pour le catalyseur 1CN600 (23 m²/g).

-La composition superficielle du système 1CN600 est différente de la composition nominale mise lors de la synthèse (Ni/Cu = 1). Pour ce système, le nickel est plus localisé en surface que dans le volume (Ni/Cu = 4). L'analyse XPS a montré pour cette formulation que le cuivre est dans un état d'oxydation (II+) alors que le nickel dans deux états différents : Ni métallique (20%) et Ni²⁺ (64%).

-L'activité catalytique dans la réaction du reformage à sec a montré que le processus de conversion du CH₄ commence avant 600°C. Le CH₄ est réduit en CO₂ et H₂O, puis subit un reformage à sec du méthane, s'arrêtant avant 800°C.

En conclusion, les catalyseurs sont très actifs, mais des dépôts de carbone sont inévitablement observés. A cet effet, le cuivre va être remplacé par l'argent afin d'étudier sa performance dans le reformage à sec du méthane.

Références bibliographiques

- [1] Zahra, S., & Rehman, M. Z. U. (2020). Characterization of sol-gel prepared silica supported NiO-CuO composites. *Journal of the chemical society of Pakistan*, 42(2), 164-170.
- [2] Dussault, L., Dupin, J. C., Dumitriu, E., Auroux, A., & Guimon, C. (2005). Microcalorimetry, TPR and XPS studies of acid-base properties of NiCuMgAl mixed oxides using LDHs as precursors. *Thermochimica acta*, 434(1-2), 93-99.
- [3] Ashok, J., Subrahmanyam, M., & Venugopal, A. (2008). Hydrotalcite structure derived Ni-Cu-Al catalysts for the production of H₂ by CH₄ decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(11), 2704-2713.
- [4] Nandy, S., Mallick, S., Ghosh, P. K., Das, G. C., Mukherjee, S., Mitra, M. K., & Chattopadhyay, K. K. (2008). Impedance spectroscopic studies of nickel nanocluster in silica matrix synthesized by sol-gel method. *Journal of alloys and compounds*, 453(1-2), 1-6.
- [5] TOUHIDI, S., Grigoryan, G., Sarkeziyan, V., & ZIAEI, F. (2010). EFFECT OF CONCENTRATION AND THERMAL TREATMENT ON THE PROPERTIES OF SOL-GEL DERIVED CUO/SIO₂O₂ NANOSTRUCTURE.
- [6] Topnani, N., Kushwaha, S., & Athar, T. (2010). Wet synthesis of copper oxide nanopowder. *International journal of green nanotechnology: materials science & engineering*, 1(2), M67-M73.
- [7] Wang, L., & Qin, X. Y. (2014). Effect of calcination methods on electrochemical performance of NiO used as electrode materials for supercapacitor. *Bulletin of Materials Science*, 37, 649-654.
- [8] Chatla, A., Ghouri, M. M., El Hassan, O. W., Mohamed, N., Prakash, A. V., & Elbashir, N. O. (2020). An experimental and first principles DFT investigation on the effect of Cu addition to Ni/Al₂O₃ catalyst for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 602, 117699.
- [9] Lee, J. H., Lee, E. G., Joo, O. S., & Jung, K. D. (2004). Stabilization of Ni/Al₂O₃ catalyst by Cu addition for CO₂ reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 269(1-2), 1-6.
- [10] De Rogatis, L., Montini, T., Lorenzuti, B., & Fornasiero, P. (2008). Ni_xCu_y/Al₂O₃ based catalysts for hydrogen production. *Energy & Environmental Science*, 1(4), 501-509.
- [11] Freitas, I. C., Manfro, R. L., & Souza, M. M. (2018). Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol in continuous system without hydrogen addition over Cu-Ni catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 220, 31-41.
- [12] Gandarias, I., Requies, J., Arias, P. L., Armbruster, U., & Martin, A. (2012). Liquid-phase glycerol hydrogenolysis by formic acid over Ni-Cu/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 290, 79-89.
- [13] Tran, T. H., Nguyen, M. H., Nguyen, T. H. T., Dao, V. P. T., Nguyen, Q. H., Sai, C. D., ... & Nguyen, V. T. (2020). Facile fabrication of sensitive surface enhanced Raman scattering substrate based on CuO/Ag core/shell nanowires. *Applied Surface Science*, 509, 145325.
- [14] Xu, J. F., Ji, W., Shen, Z. X., Li, W. S., Tang, S. H., Ye, X. R., ... & Xin, X. Q. (1999). Raman spectra of CuO nanocrystals. *Journal of Raman spectroscopy*, 30(5), 413-415.
- [15] Rashad, M., Rüsing, M., Berth, G., Lischka, K., & Pawlis, A. (2013). CuO and Co₃O₄ nanoparticles: synthesis, characterizations, and Raman spectroscopy. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 82-82.

- [16] Mukherjee, N., Show, B., Maji, S. K., Madhu, U., Bhar, S. K., Mitra, B. C., ... & Mondal, A. (2011). CuO nano-whiskers: electrodeposition, Raman analysis, photoluminescence study and photocatalytic activity. *Materials Letters*, 65(21-22), 3248-3250.
- [17] Lee, S. H., Cheong, H. M., Park, N. G., Tracy, C. E., Mascarenhas, A., Benson, D. K., & Deb, S. K. (2001). Raman spectroscopic studies of Ni–W oxide thin films. *Solid State Ionics*, 140(1-2), 135-139.
- [18] Wang, D., Xu, S., Wu, L., Li, Z., Zhu, P., & Wang, D. (2020). Spin–phonon coupling in NiO nanoparticle. *Journal of Applied Physics*, 128(13).
- [19] X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) reference pages. <http://www.xpsfitting.com/>
- [20] Tsyganok, A. I., Inaba, M., Tsunoda, T., Uchida, K., Suzuki, K., Takehira, K., & Hayakawa, T. (2005). Rational design of Mg–Al mixed oxide-supported bimetallic catalysts for dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 292, 328-343.
- [21] Tsang, S. C., Claridge, J. B., & Green, M. L. H. (1995). Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. *Catalysis today*, 23(1), 3-15.
- [22] Choudhary, V. R., Rane, V. H., & Rajput, A. M. (1993). Selective oxidation of methane to CO and H₂ over unreduced NiO-rare earth oxide catalysts. *Catalysis letters*, 22, 289-297.
- [23] Sharifi, M., Haghighi, M., Rahmani, F., & Karimipour, S. (2014). Syngas production via dry reforming of CH₄ over Co-and Cu-promoted Ni/Al₂O₃–ZrO₂ nanocatalysts synthesized via sequential impregnation and sol–gel methods. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 21, 993-1004.
- [24] Halliche, D., Bouarab, R., Cherifi, O., & Bettahar, M. M. (1996). Carbon dioxide reforming of methane on modified Ni/ α -Al₂O₃ catalysts. *Catalysis today*, 29(1-4), 373-377.
- [25] Suetsuna, T., Suenaga, S., & Fukasawa, T. (2004). Monolithic Cu–Ni-based catalyst for reforming hydrocarbon fuel sources. *Applied Catalysis A: General*, 276(1-2), 275-279.
- [26] Chatla, A., Ghouri, M. M., El Hassan, O. W., Mohamed, N., Prakash, A. V., & Elbashir, N. O. (2020). An experimental and first principles DFT investigation on the effect of Cu addition to Ni/Al₂O₃ catalyst for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 602, 117699.
- [27] Yang, Y., Lin, Y. A., Yan, X., Chen, F., Shen, Q., Zhang, L., & Yan, N. (2019). Cooperative Atom Motion in Ni–Cu Nanoparticles during the Structural Evolution and the Implication in the High-Temperature Catalyst Design. *ACS Applied Energy Materials*, 2(12), 8894-8902.
- [28] De Rogatis, L., Montini, T., Lorenzut, B., & Fornasiero, P. (2008). Ni_xCu_y/Al₂O₃ based catalysts for hydrogen production. *Energy & Environmental Science*, 1(4), 501-509.
- [29] Ferrando, R., Jellinek, J., & Johnston, R. L. (2008). Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical reviews*, 108(3), 845-910.
- [30] Lee, J. H., Jung, K. D., & Joo, O. S. Cu Addition Effect to Suppress Carbon formation on Ni/Al₂O₃ catalyst during Dry Reforming.

Catalyseurs binaires Ag-Ni : caractérisation et réactivité

Dans le chapitre II, nous avons remarqué la formation de coke induite par les systèmes Cu-Ni, dans le but d'augmenter la stabilité des formulations à base du Ni et améliorer leur comportement catalytique, nous avons pensé à substituer les espèces Cu par l'argent Ag en variant le rapport molaire $R = \text{Ni/Ag}$ (1, 1.5 et 2). Les catalyseurs Ag-Ni ont été synthétisés à l'aide de la méthode de coprécipitation par NaOH. Ces catalyseurs ont été désignés respectivement sous les noms 1AN600, 1.5AN600 et 2AN600. Ensuite, nous avons étudié les caractéristiques physico-chimiques par plusieurs techniques (ATG-ATD-SM, DRX, Raman, ICP, BET, MEB-EDX, XPS, H₂-TPR, H₂-ATG et TPD-NH₃) et l'activité catalytique des catalyseurs binaires Ag-Ni dans la réaction du reformage à sec du méthane.

Enfin, les catalyseurs usés ont été caractérisés après les tests catalytiques, en utilisant des techniques telles que la diffraction des rayons X et la spectroscopie laser Raman. Cette caractérisation vise à mettre en évidence l'évolution de la structure des systèmes catalytiques au cours de la réaction, répondant ainsi à d'éventuelles interrogations concernant l'activité, la sélectivité et la stabilité des solides.

Les différentes techniques de caractérisation ont permis de comprendre la stabilité des précurseurs synthétisés, ainsi que la stœchiométrie, les propriétés structurales, texturales, la réductibilité et l'acidité de nos catalyseurs. Ce chapitre présente les résultats obtenus à partir des caractérisations physico-chimiques réalisées avant et après la réaction ainsi que l'étude de l'activité catalytique des systèmes Ag-Ni.

III.1. Synthèse des catalyseurs binaires Ag-Ni

Les trois systèmes Ag-Ni (1, 1.5 et 2) sont synthétisés via le même protocole que les formulations Cu-Ni (chapitre II). Les sels de départ, tels que les nitrates de nickel et d'argent ont été dissous individuellement dans de l'eau distillée à une concentration de 0.1M chacun. Les solutions ont ensuite été mélangées avec des rapports molaires 1, 1.5 et 2. Le précipité élaboré a été filtré, lavé à l'eau distillée et à l'éthanol, puis séché et calciné à 600 °C sous une atmosphère oxydante, pendant 4 heures, avec une vitesse de chauffage de 4 °C/min. les formulations obtenues sont nommées comme suit : 1AN600, 1.5AN600 et 2AN600.

L'organigramme de la figure III.1 résume les principales étapes de la synthèse des catalyseurs AgNi600 (1 ; 1.5 et 2).

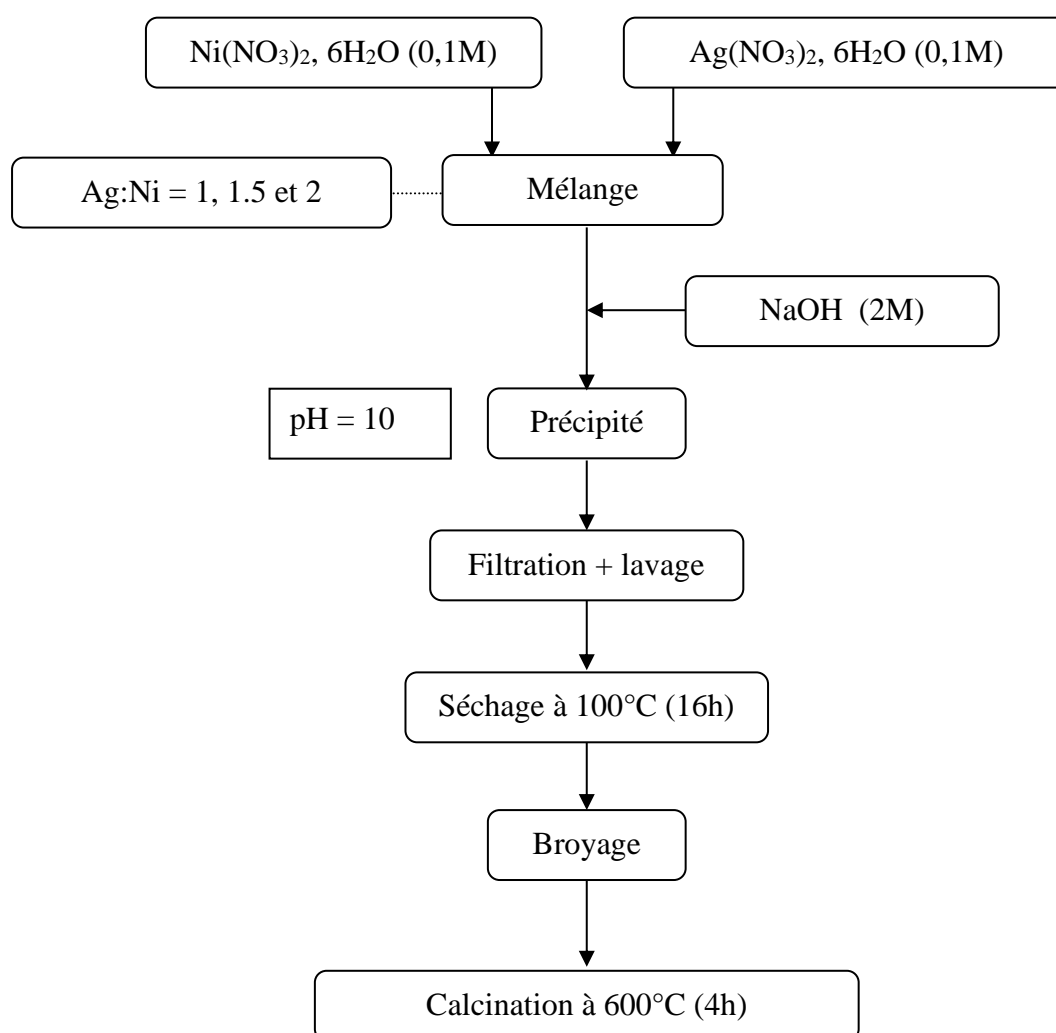


Figure III.1. Étapes de préparation des système 1AN600, 1.5AN600 et 2AN600.

III.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs binaires Ag-Ni

III.2.1. Etude de la stabilité des précurseurs Ag-Ni

La stabilité thermique des différents précurseurs a été évaluée à l'aide de l'analyse thermique gravimétrique et différentielle couplée à la spectrométrie de masse (ATG-ATD-SM) et de la diffraction des rayons X (DRX) après une calcination à des températures élevées. L'objectif de cette étude est de suivre l'évolution des précurseurs en fonction de la température et de déterminer la température optimale de calcination. Le couplage ATG-ATD-SM a permis l'identification des espèces responsables des différentes pertes de masse.

III.2.1.1. Analyse thermique ATG-ATD couplée à la spectroscopie de masse

L'analyse a été réalisée sur un précurseur représentatif à savoir le système 2AN100 sur une plage de températures s'étendant de la température ambiante jusqu'à 1000 °C. Les thermogrammes enregistrés et les signaux de l'analyse thermocinétique des différentes espèces dégagées et détectées par spectroscopie de masse sont représentés sur les figures III.2 et III.3. Les différentes pertes de masse et leurs températures respectives sont consignées dans le tableau III.1.

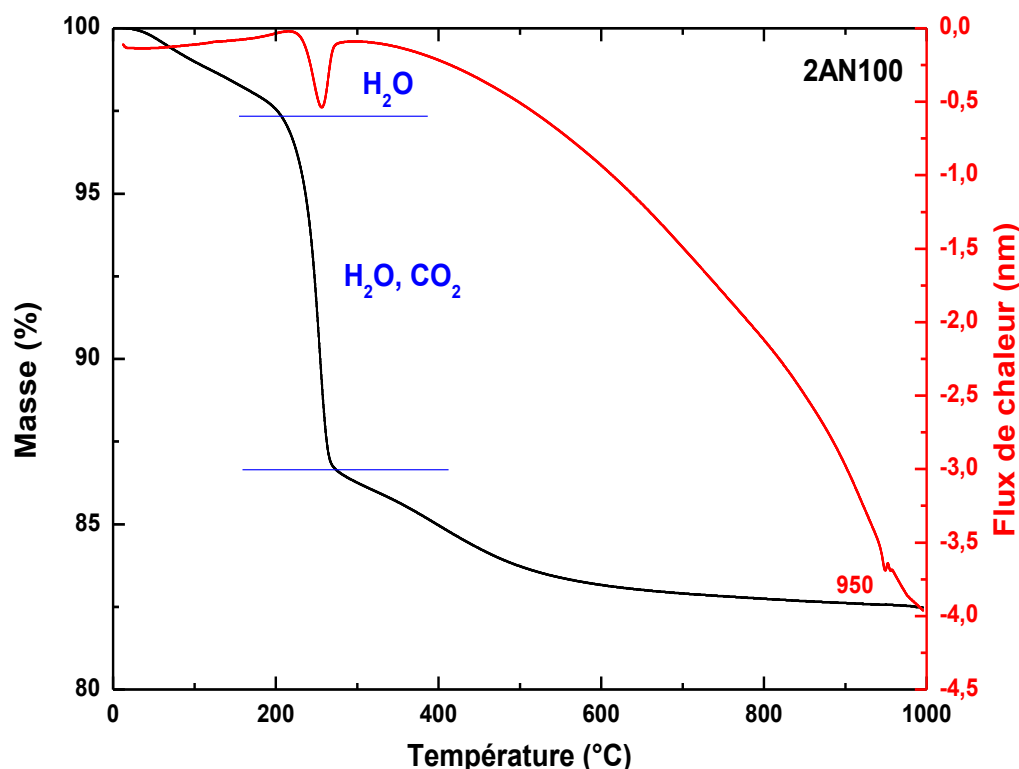


Figure III.2. ATG-ATD sous air du précurseur 2AN100.

La variation de masse en fonction de la température du matériau (Figure III.2) se caractérise par trois pertes de masse sur la courbe ATG, avec des pics endothermiques sur la courbe ATD. Les analyses correspondantes révèlent principalement trois étapes de décomposition : la déshydratation, la déshydroxylation et le départ de l'anion. Les pertes de masse sont attribuables à

l'eau, aux carbonates et aux nitrates. Sur le spectrogramme de masse (Figure III.3), les masses 18 et 44 correspondent respectivement à H₂O et CO₂.

L'analyse du comportement thermique du précurseur 2AN100 (Figure III.2) est présentée comme suit :

- La première étape (T_{amb}-205°C) avec une perte de masse de 2.7 % qui correspond à l'élimination de l'eau physiosorbée et celle des structures des nitrates de nickel et d'argent.
- La deuxième étape (205-270°C) avec une perte de masse de 10.5 % qui implique la libération d'eau et de dioxyde de carbone de la structure du précurseur, avec un phénomène endothermique observés à 256 °C. Ce phénomène entraîne la destruction de la structure de l'hydroxyde et la formation d'oxyde de nickel (NiO) [1] et probablement Ag₂O. D'après la figure III.3 une grande quantité d'eau est libérée.

Un phénomène endothermique est observé à 950 °C qui peut être attribuer à un changement de structures des oxydes.

Tableau III.1. Résultats ATG-ATD-SM sous air du précurseur 2AN100.

Précurseur	Domaine de T° (°C)	Espèces dégagées	Perte de masse %	Perte de masse total %
2AN100	T _{amb} -205	H ₂ O	2.7	16.4
	205-270	H ₂ O, CO ₂	10.5	
	270-517		3.2	
	517-1000			

L'analyse thermique montre que le précurseur 2AN100 présente une faible perte de masse (17.5%) et une certaine stabilité dans le domaine allant de 600°C jusqu'à 1000°C.

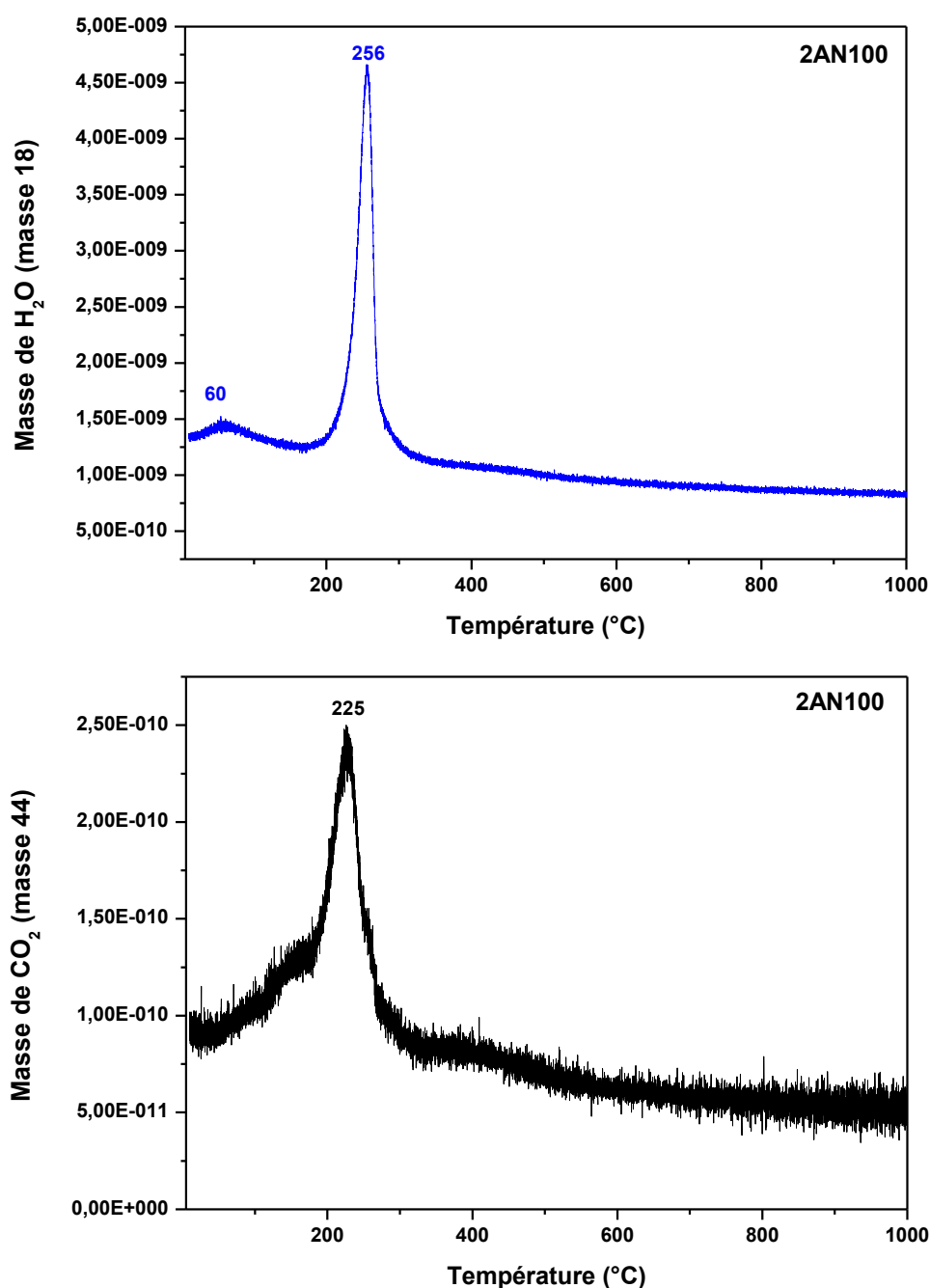


Figure III.3. Analyse par spectrométrie de masse des gaz dégagés du précurseur 2AN100.

III.2.1.2. Diffraction des rayons X après calcination à hautes températures

L'impact de la température de calcination sur l'évolution structurale des catalyseurs Ag-Ni, formés par la combinaison de nickel et d'argent selon divers rapports, a été étudié. Cette approche nous a permis d'évaluer comment la température de calcination influence la composition des phases résultantes.

Les échantillons Ag-Ni ont subi des processus de calcination à des températures de 600, 700 et 1000°C, avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min, sous un flux d'air constant pendant 4

heures. Ensuite, ces échantillons ont été soumis à une analyse par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction des rayons X (Figure III.4), enregistrés à partir des échantillons Ag-Ni après la calcination à différentes températures, révèlent la présence des phases principales : argent métallique et oxyde de nickel. Cette observation confirme la stabilité de la composition des catalyseurs Ag-Ni après le traitement de calcination à des températures élevées.

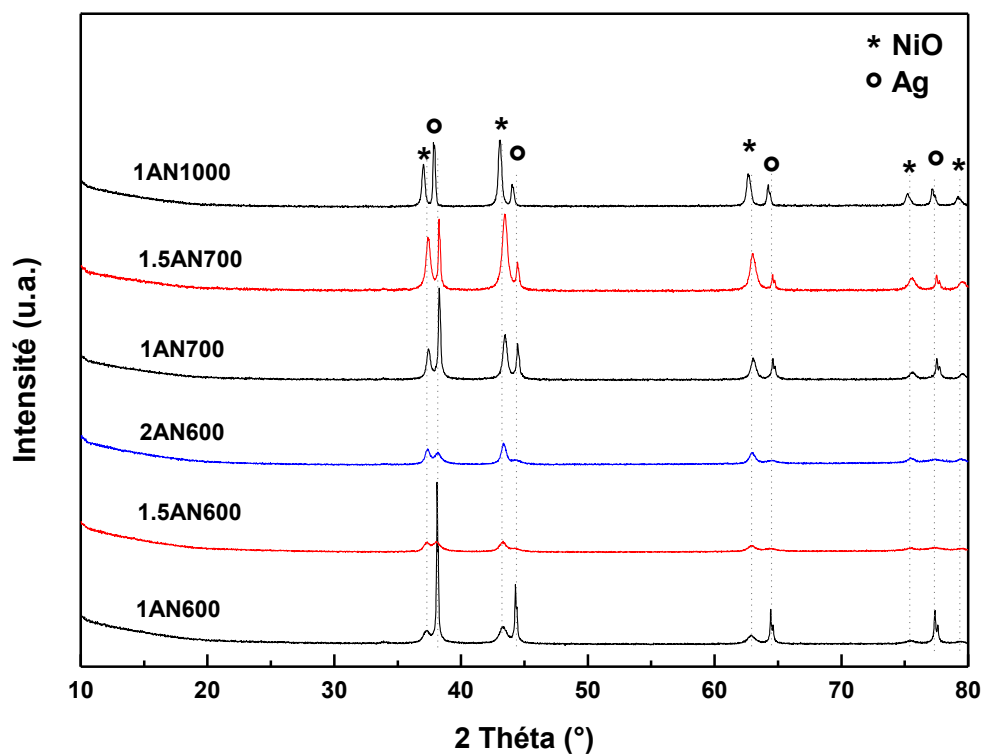


Figure III.4. DRX des catalyseurs Ag-Ni calcinés à hautes températures.

Pour l'ensemble des échantillons soumis à la calcination, les résultats obtenus sont en accord avec l'analyse ATG-ATD-SM. Ces diffractogrammes révèlent que la calcination altère la composition des catalyseurs par déshydroxylation, induisant ainsi la formation d'un mélange d'oxydes.

Les analyses thermiques (ATG-ATD-SM et DRX après calcination à des températures élevées de 600, 700 et 1000 °C) convergent toutes dans la même direction, suggérant que la composition du catalyseur demeure stable à des températures élevées. Comme la réaction de reformage à sec du méthane s'opère dans une plage de température de 600 à 800 °C, nous avons choisi d'adopter une température de calcination de 600 °C.

III.2.2. Étude de la stœchiométrie des catalyseurs Ag-Ni

Une analyse de la stœchiométrie des catalyseurs Ag-Ni calcinés à 600 °C a été entreprise à l'aide de la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) et de la spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX), nous fournissant ainsi leur composition effective.

III.2.2.1. Analyse élémentaire par ICP

Nous avons effectué une analyse par ICP afin de déterminer la quantité de nickel et d'argent présente dans nos échantillons, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.2.

D'après ces résultats, on observe que, pour les catalyseurs Ag-Ni, l'accord entre la composition réelle et la composition théorique fixée lors de la préparation du catalyseur est moins satisfaisant. De plus, l'analyse révèle la présence de traces de sodium (% massique) se situant entre 0,01 et 0,02% pour l'ensemble des catalyseurs.

Les rapports molaires Ni/Ag des catalyseurs synthétisés ne correspondent pas exactement à ceux attendus, ce qui peut s'expliquer soit par la faible température de calcination (600°C/4h), soit par une précipitation incomplète de Ni(OH)₂ pendant le processus de synthèse.

Tableau III.2. Résultats de l'analyse élémentaire par ICP et EDX des catalyseurs Ag-Ni.

Catalyseur	Ag (%)	Ni (%)	Na (%)	Rapport			
				Formule	Théorique	ICP	EDX
1AN600	50	36.3	0.01	$\frac{Ni}{Ag}$	1	0.7	1.3
1.5AN600	43	41.4	0.02		1.5	1	1.9
2AN600	32.9	49.7	0.01		2	1.5	3

III.2.2.2. Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie

Nous avons réalisé des analyses EDX sur les trois systèmes élaborés 1AN600, 1.5AN600 et 2AN600. Cette méthode permet d'identifier les éléments présents dans l'échantillon, ainsi que leurs pourcentages respectifs. Il s'agit d'une analyse ponctuelle réalisée à différents emplacements de la zone à analyser. Il est à noter que la profondeur d'analyse est de l'ordre du nanomètre, la distinguant ainsi de l'analyse par XPS. Les spectres enregistrés sont présentés en annexe 2 (Figure A.1, A.2 et A.3). Le tableau III.2 récapitule les résultats obtenus et compare la composition théorique (établie lors de la préparation) avec la composition réelle (déterminée par EDX).

L'analyse EDX indique que les catalyseurs Ag-Ni sont principalement composés de nickel, d'argent et d'oxygène. De plus, elle met en évidence un rapport Ni/Ag supérieur à la valeur théorique, suggérant une concentration en nickel relativement plus élevée.

Des traces de sodium et de silicium sont détectées par EDX dans les deux échantillons 1AN600 et 1.5AN600. De plus, des traces de potassium ne sont observées que dans l'échantillon 1.5AN600 (Figure A.2). Ces impuretés sont généralement présentes en quantités négligeable et peuvent ne pas être détectables par analyse DRX.

Aucun signal associé à Na-Si-Ka n'a été détecté dans les spectres EDX de 2AN600, suggérant ainsi que les zones analysées ne sont pas contaminées. Toutefois, il est pertinent de souligner que même en l'absence de détection de Na dans les spectres EDX de 2AN600, la présence de Na a été confirmée par ICP.

Les résultats indiquent que pour la série Ag-Ni, il y a une légère différence entre la composition théorique et celle réelle. De plus, les analyses révèlent des traces d'impuretés dans certains échantillons, mais cela n'affecte pas significativement la composition globale des catalyseurs.

III.2.3. Etude structurale des catalyseurs Ag-Ni

Comme pour les systèmes Cu-Ni (chapitre II), la structure de nos catalyseurs Ag-Ni a été étudié par diffraction des rayons X (DRX) et par Spectroscopie Laser Raman (SLR) à la température ambiante.

III.2.3.1 Diffraction des rayons X

L'analyse par DRX réalisée à la température ambiante a permis d'identifier les phases présentes dans les échantillons. Les diffractogrammes en fonction de la teneur en nickel pour les catalyseurs Ag-Ni après leur calcination à 600°C sous un flux d'air pendant 4 heures sont représentés dans la Figure III.5.

Les diffractogrammes mettent en évidence la présence de structures de NiO et d'argent au sein des catalyseurs Ag-Ni. Les positions des pics à $2\theta = 37.2^\circ$, 43.3° , 62.9° , 75.4° et 79.4° correspondent au NiO (PDF 47-1049), illustrant de manière précise sa configuration cubique [2,3]. De même, les pics distinctifs de diffraction à 38.1° , 44.3° , 64.4° et 77.4° correspondent aux plans cristallins (111), (200), (220) et (311) de l'argent métallique (PDF 89-3722), traduisant ainsi sa structure cubique. Ces observations concordent étroitement avec les résultats obtenus dans les recherches menées par d'autres auteurs [4-7].

Les pics d'intensité plus élevée dans le diffractogramme de l'échantillon 1AN600 par rapport aux deux autres échantillons 1.5AN600 et 2AN600 indiquent un bon degré de cristallinité. Ce phénomène reflète également une grande taille des cristallites d'argent pour l'échantillon 1AN600, tel que détaillé dans le tableau III.3.

Les diffractogrammes (Figure III.5) présentent une allure similaire avec une légère différence dans l'intensité de certains pics. En effet, avec l'augmentation du rapport Ni/Ag, il est perceptible que l'intensité des pics attribués à l'argent diminue, surtout pour le premier pic où une diminution significative est observée, pour les échantillons 1.5AN600 et 2AN600. Cette évolution est en corrélation avec l'accroissement de la proportion de nickel par rapport à l'argent dans les catalyseurs élaborés, un phénomène qui se traduit par l'augmentation du rapport Ni/Ag dans la préparation.

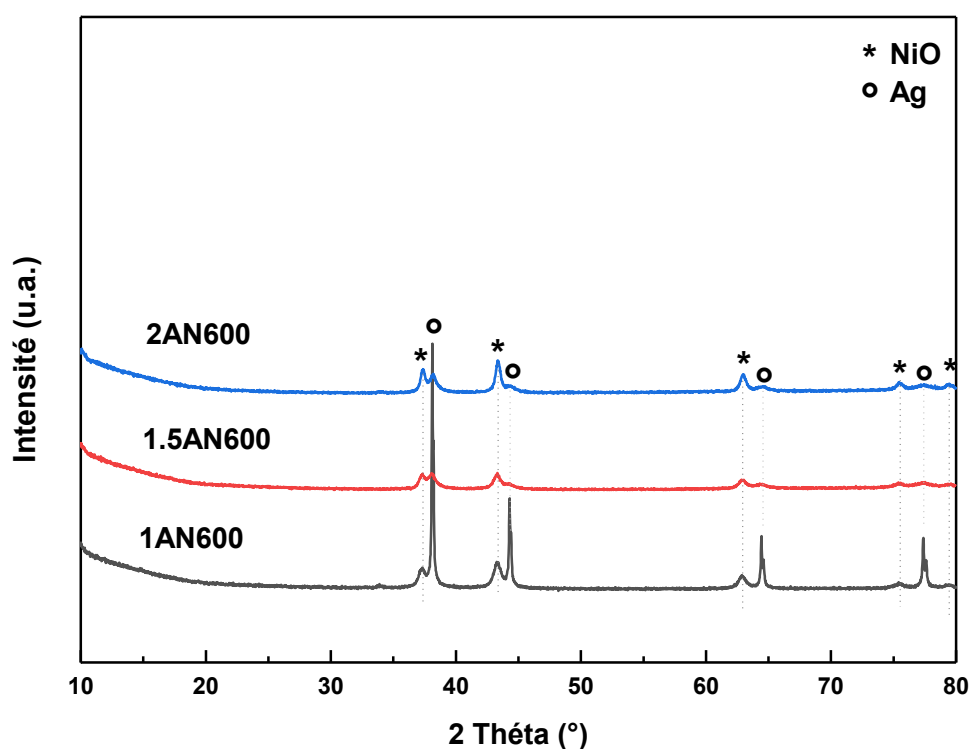


Figure III.5. DRX à température ambiante des catalyseurs Ag-Ni calcinés à 600 °C.

- **Détermination des paramètres cristallographiques par Affinement Rietveld**

L'affinement Rietveld a été réalisé afin de déterminer les divers paramètres cristallographiques, lesquels sont répertoriés dans le tableau III.3. L'affinement Rietveld révèle que, dans tous les cas, l'oxyde de nickel est identifié comme phase majoritaire, ce qui concorde avec les conclusions de l'analyse EDX (Tableau III.2). Aussi, le pourcentage massique de NiO dans les catalyseurs Ag-Ni augmente en fonction de l'accroissement du rapport Ni/Ag. Par ailleurs, l'affinement Rietveld a permis de dégager les points suivants :

- La taille des cristallites de NiO augmente avec l'augmentation du rapport Ni/Ag.
- La taille des cristallites d'argent est presque similaire pour les échantillons 1.5AN600 et 2AN600, mais elle est dix fois plus petite pour la formulation 1AN600.

Les valeurs des paramètres cristallographiques restent cohérentes pour l'ensemble des catalyseurs, s'organisant dans un ordre décroissant de la manière suivante :

Paramètre de maille : $4.2 \text{ \AA} (\text{NiO}) > 4.1 \text{ \AA} (\text{Ag})$.

Volume de la maille : $73.1 \text{ \AA}^3 (\text{NiO}) > 68.3 \text{ \AA}^3 (\text{Ag})$.

Densité : $10.5 \text{ g/cm}^3 (\text{Ag}) > 6.8 \text{ g/cm}^3 (\text{NiO})$.

Le paramètre de maille et le volume sont en accord entre eux. Le tableau III.3 révèle aussi la non-homogénéité des échantillons Ag-Ni classés par ordre décroissant :

1AN600 >> 1.5AN600 > 2AN600

Tableau.III.3. Paramètres cristallographiques des catalyseurs Ag-Ni

Catalyseur	Phase (%) ^a	Tc (nm) ^b	a (Å) ^c	V (Å ³) ^d	d (g/cm ³) ^e	S _{BET} (m ² /g)
1AN600	NiO (69)	9	4.2	72.9	6.8	20
	Ag (31)	70	4.1	68.3	10.5	
1.5AN600	NiO (71)	13	4.2	72.9	6.8	3
	Ag (29)	6	4.1	68.5	10.5	
2AN600	NiO (80)	17	4.2	73	6.8	5
	Ag (20)	7	4.1	68.5	10.5	

^aPhase massique (%), ^bTaille des cristallites, ^cParamètre de maille, ^dVolume, ^eDensité.

III.2.3.2. Spectroscopie laser Raman

Nos échantillons ont été caractérisés par Spectroscopie laser Raman. Lors de cette analyse pour chaque échantillon, plusieurs cristallites ont été pris en compte. Pour l'attribution des différents pics, nous nous sommes référés aux travaux de la littérature. Les spectres correspondants sont présentés dans la Figure III.6.

Les spectres Raman des catalyseurs Ag-Ni confirment la formation de l'oxyde de nickel et de l'argent métallique sur la plage spectrale de 200 à 800 cm⁻¹.

Dans l'ensemble des spectres Ag-Ni, la phase NiO est identifiée par les bandes de vibration localisées à ~ 387 , 381 et 387 cm^{-1} , ainsi qu'autour de ~ 510 , 518 et 521 cm^{-1} [8]. La bande sous forme d'épaule autour de 458 , 444 et 447 cm^{-1} est une caractéristique intrinsèque de la phase Ag.

De même, le déplacement de la bande vers d'autres fréquences par rapport à la valeur habituelle de 492 cm^{-1} pour le NiO pur [8,9], révèle l'effet de l'ajout de l'argent ainsi que du rapport Ni/Ag.

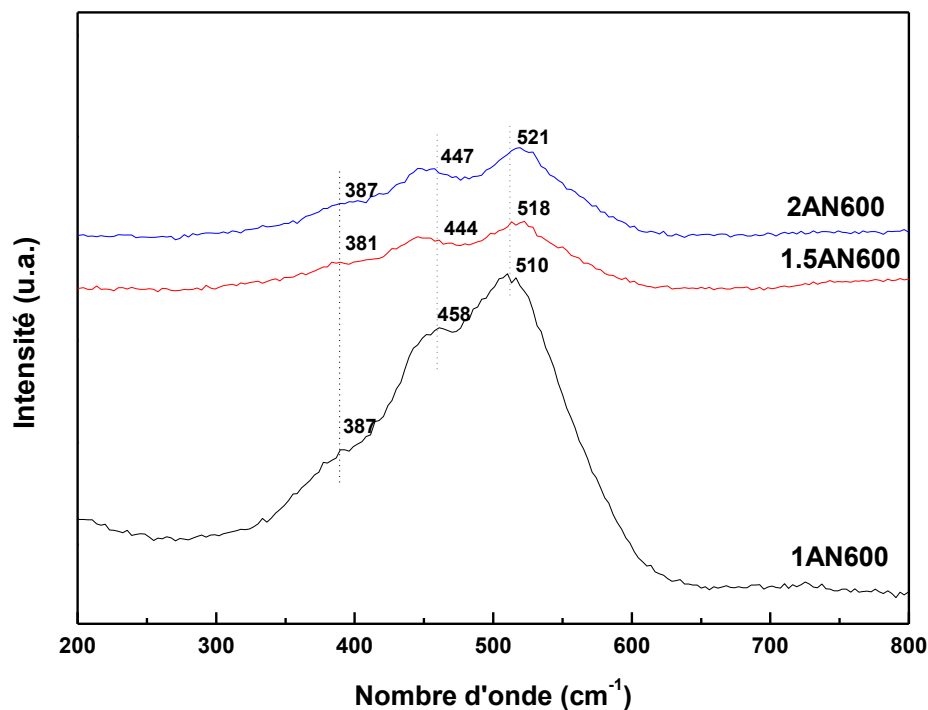


Figure III.6. Spectres Raman des catalyseurs Ag-Ni.

L'ensemble des systèmes Ag-Ni élaborés sont caractérisés par analyse Raman, validant pleinement les conclusions tirées de la DRX. Les systèmes Ag-Ni se présentent sous forme de mélanges de phases, notamment (Ag et NiO), la phase NiO est identifiée comme étant majoritaire. Les résultats Raman confirment la non-homogénéité de Ag-Ni, en accord avec l'affinement Rietveld.

III.2.4. Etude texturale des catalyseurs Ag-Ni

Nos échantillons élaborés ont subi une batterie de techniques, notamment la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) pour déterminer leur surface spécifique, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour évaluer leur morphologie, et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) pour analyser la composition superficielle et l'état d'oxydation des matériaux.

III.2.4.1. Mesure des aires spécifiques par BET

La figure III.7 représente les variations des surfaces spécifiques en fonction de la teneur en nickel pour l'ensemble des solides préparés. Les valeurs typiques de la surface spécifique varient de 3 à 20 m²/g. La valeur élevée de surface spécifique du catalyseur 1AN600 (20 m²/g) est en accord avec la plus petite taille cristalline respective de NiO (9 Å) calculée par affinement Rietveld pour les catalyseurs Ag-Ni.

La surface spécifique diminue quand le pourcentage de nickel augmente par rapport à l'argent. Cette observation est en cohérence avec les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage (voir la section III. 2.4.2.) et est soutenue par la référence [10].

D'autre part, étant donné que la précipitation de Ni(OH)₂ a eu lieu à température ambiante, la diminution de la surface spécifique après chauffage est probablement due à la formation d'agrégats, ce qui peut réduire de manière significative le nombre de pores disponibles pour l'adsorption de N₂ lors de l'analyse BET [11].

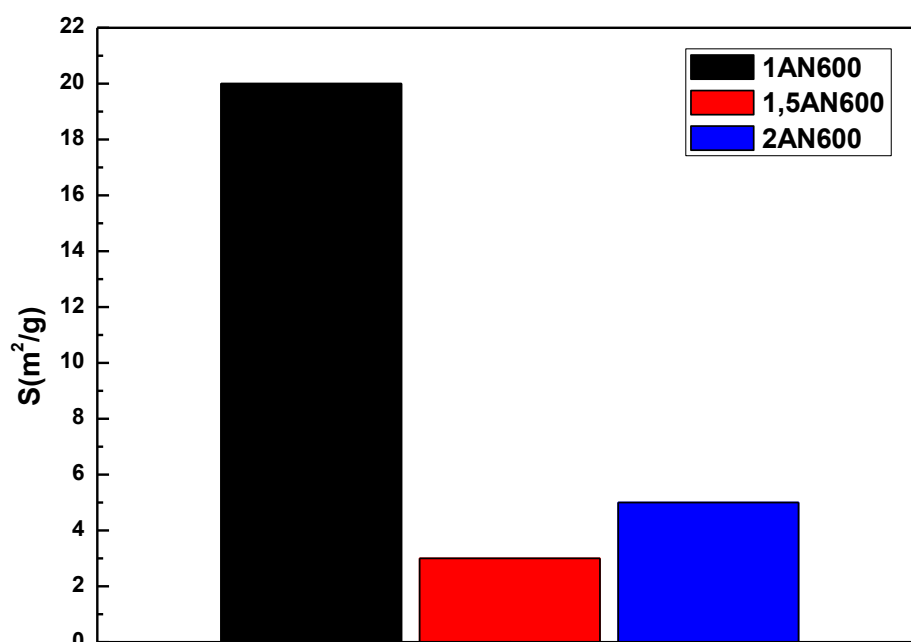


Figure III.7. Résultats de l'analyse BET des catalyseurs Ag-Ni.

III.2.4.2. Microscopie électronique à balayage

Nous avons étudié l'effet de l'addition de Ag et du rapport Ni/Ag sur la morphologie des catalyseurs Ag-Ni (Figure III.8 (a), (b) et (c)) par microscopie électronique à balayage.

Les images MEB des catalyseurs Ag-Ni montrent des particules de catalyseur formant de grands ensembles et une surface relativement rugueuse. Des agglomérats de formes irrégulières

sont facilement détectables dans la micrographie des catalyseurs Ag-Ni. Le contraste apparent dans les images est attribuable à la coexistence de phases de NiO et d'Ag.

La formation de particules relativement plus grandes est due au fait que les nanoparticules de NiO sont antiferromagnétiques par nature et ont donc tendance à s'agréger [12]. Des différences prononcées dans les formes des particules sont observables, et l'agglomération est plus marquée par rapport à l'échantillon 1AN600. On y observe la formation des particules de tailles diverses, en cohérence avec les découvertes de Singh et al. [13]. Aussi, le système 2AN600 présente une structure légèrement poreuse. La figure III.8 (c) indique une agglomération plus prononcée que celle observée dans l'échantillon 1AN600, mais moins marquée que celle de l'échantillon 1.5AN600. Ces résultats (2AN600) coïncident avec ceux trouvés par Pandalay et al. [3] qui ont observé que la morphologie de surface du NiO est poreuse et en forme de nid d'abeille, et le chargement d'argent ne change pas significativement la morphologie du NiO, mais il apparaît dans les pores du NiO.

En somme, il est évident que la charge en Ni exerce une influence significative sur la morphologie des catalyseurs Ag-Ni. Des chercheurs précédents [14] ont également fait une observation similaire pour les catalyseurs au nickel supportés sur silice, où l'augmentation de la concentration en nickel entraîne l'agrégation des cristallites de nickel.

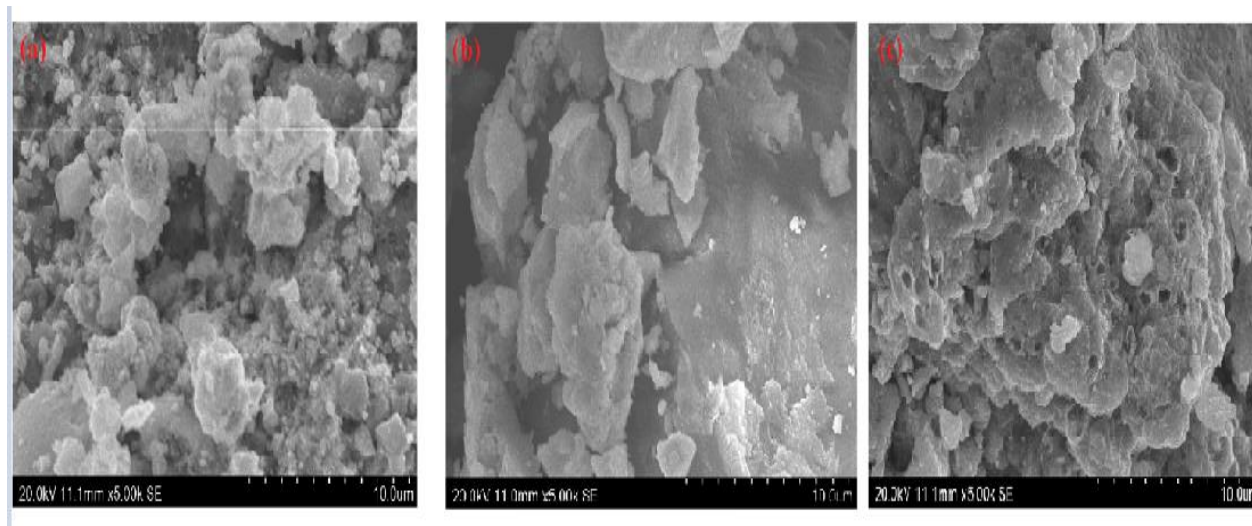


Figure III.8. Images MEB des catalyseurs Ag-Ni.

III.2.4.3. Spectroscopie de photoémission X

Les propriétés chimiques de surface des catalyseurs 1AN600, 1.5AN600 et 2AN600 après calcination à 600°C pendant 4 heures sous flux d'air ont été examinées par analyse XPS. L'énergie de liaison pour les deux espèces (Ag et Ni) ne varie pratiquement pas, quel que soit le rapport

utilisé pendant la synthèse. La décomposition des spectres XPS (Figures III.9 et III.10) ne montre aucune composante et les valeurs d'énergie de liaison (Tableau III.4) enregistrées illustrent clairement que les deux espèces Ag et Ni sont dans un état d'oxydation unique (un seul état d'oxydation pour chaque espèce), expliquant ainsi la formation des phases uniques correspondant à chaque espèce (formation d'une seule phase pour chaque espèce) comme observé par analyse DRX.

Tableau III.4. Résultats de l'analyse de surface par XPS pour les catalyseurs Ag-Ni.

Catalyseur	Espèce	Energie de Liaison (eV)	Ni/Ag
1AN600	Ag	368.8 (Ag ⁰)	6.7
	Ni	854 (Ni ²⁺)	
1.5AN600	Ag	368,7 (Ag ⁰)	6.5
	Ni	854,1 (Ni ²⁺)	
2AN600	Ag	368,5 (Ag ⁰)	6.6
	Ni	853,7 (Ni ²⁺)	

L'énergie de liaison des photopeaks Ag3d se situe à 368,8 eV (1AN600), 368,7 eV (1.5AN600) et 368,5 eV (2AN600) (Figure III.9) et celles de Ni2p_{3/2} sont à 854 eV (1AN600), 854,1 eV (1.5AN600) et 853,7 eV (2AN600) (Figure III.10). Dans la littérature, les énergies de liaison des raies de Ag3d_{5/2} et Ag3d_{3/2} apparaissent respectivement à 368,1 eV et 374,1 eV, en bon accord avec les valeurs de l'argent métallique [15]. Dans notre cas, les valeurs d'énergie de liaison de l'argent métallique libre pour les raies Ag3d ont été obtenues comme prévu. Ces résultats sont en bon accord avec la présence de la structure métallique CFC de l'argent métallique observée par DRX.

Pour les espèces de nickel, l'énergie de liaison de Ni²⁺ a été trouvée à des valeurs proches de 854,9 eV pour NiO accompagnée d'une épaule à environ 1,2 eV [16,17]. Cela confirme parfaitement que Ni²⁺ provient de la phase NiO et non d'une autre phase pouvant se former pendant la synthèse contenant des espèces de Ni (en accord avec les données DRX).

Pour la composition superficielle, comme observé par analyse EDX (tableau III.2), les rapports Ni/Ag (tableau III.4) étaient également plus élevés pour les trois échantillons élaborés, suggérant que la surface des échantillons 1AN600, 1.5AN600 et 2AN600 était enrichie en espèces Ni²⁺. Ce comportement de surface est en très bon accord avec les grandes quantités de phase NiO estimées par affinement Rietveld (tableau III.3).

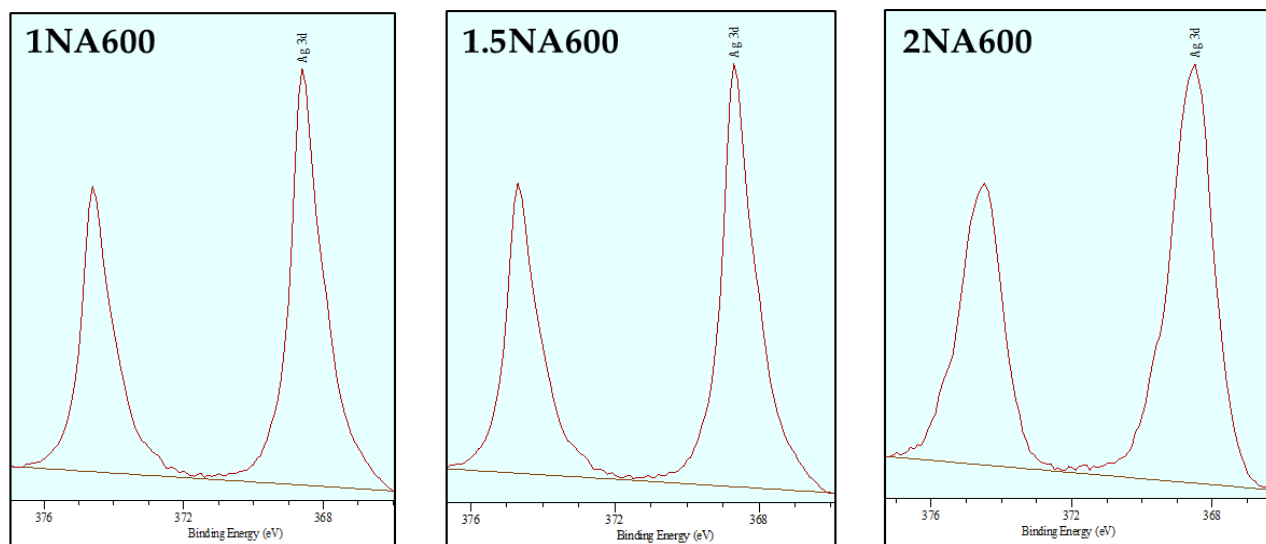


Fig. III.9. Spectre XPS des espèces Ag des catalyseurs Ag-Ni.

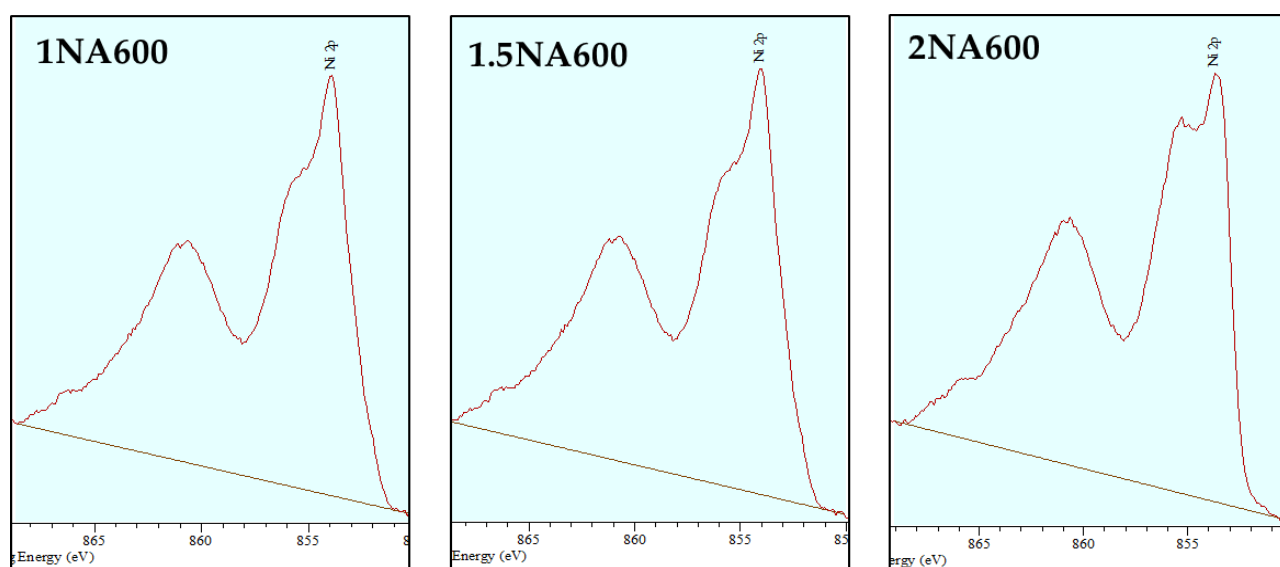


Fig. III.10. Spectre XPS des espèces Ni des catalyseurs Ag-Ni.

III.2.5. Etude de la réductibilité des catalyseurs Ag-Ni

Les sites actifs en reformage du méthane par CO_2 sur des catalyseurs au nickel, sont les particules métalliques Ni^0 . Afin de savoir à quelle température la réduction de ces oxydes est possible et si une phase métallique peut être obtenue, nous avons étudié la réductibilité de ces oxydes par réduction en température programmée (TPR), par analyse thermogravimétrique ATG sous atmosphère d'hydrogène et par diffraction des rayons X (DRX) des catalyseurs réduits.

III.2.5.1. Réduction en température programmée

Les expériences de réduction en température programmée ont été menées sur une plage de température de 25 à 1000°C, avec une augmentation de 5°C/min. Un mélange d'hydrogène dilué à 5 % dans de l'argon a été utilisé, avec un débit total de 50 mL/min.

Cette analyse a permis de déterminer la température de réduction de chaque oxyde métallique présent dans l'échantillon. Pour analyser les différents pics et approfondir notre compréhension du mécanisme de réduction de nos échantillons, nous nous sommes référés aux études de la littérature traitant de la réductibilité des oxydes mixtes.

La Figure III.11 illustre les profils de réduction en température (H_2 -TPR) des différents systèmes étudiés. Le tableau III.5 fournit les pics de réduction maximale et les quantités d'hydrogène consommées.

Les systèmes Ag-Ni présentent un profil TPR qui montre une réduction en deux étapes, un petit pic de réduction à faible intensité et basse température entre 114 et 137 °C, dû à la réduction des Ni^{+2} dispersés, suivi d'un signal de réduction plus intense et large à température modérée entre 295 et 336 °C correspondant aux espèces NiO massiques [1,18-21]. A mesure que la teneur en Ni/Ag augmente, en particulier pour les échantillons 1AN600 et 2AN600, on observe un léger déplacement vers des températures plus élevées dans les positions des pics du profil TPR (Figure III.11), ainsi qu'une augmentation de la surface des pics. Cela suggère que la présence d'argent abaisse la température de réduction du nickel. La réduction par H_2 -TPR pour les catalyseurs Ni purs a été étudiée dans des travaux précédents. La réduction du NiO libre se produit en deux étapes : la première de très faible intensité à environ 180 °C (0,06 mmol/g) et la seconde de forte intensité à environ 347 °C (environ 13,22 mmol/g) [22].

Pour les trois échantillons, une légère différence de consommation de H_2 a été observée (~5-9 mmol/g). Le pic de consommation d'hydrogène le plus élevé est observé vers 316°C pour 2AN600.

La réductibilité augmente avec l'augmentation de la teneur en NiO. Les valeurs enregistrées pour les deux formulations sont très proches : 1AN600 (69% de NiO et 6,4 mmol/g) contre 1.5AN (71%, 5,5 mmol/g).

Il est souvent signalé dans la bibliographie que les grandes particules de NiO avec une faible interaction avec d'autres phases peuvent être réduites à basse température [23-26]. Aussi, la différente température de réduction pourrait être partiellement attribuée à une taille différente des particules de NiO [27]. En général, sur les catalyseurs à base de nickel, les faibles consommations d'hydrogène à basse température sont attribuées à la réduction des particules de NiO interagissant faiblement avec le support, tandis que la haute température est attribuée à la réduction des espèces de NiO en contact intime avec le support et/ou à la formation de nouvelles espèces telles que NiAl₂O₄ [28]. Yu et al. [29] ont observé que l'introduction de l'argent dans le Ni/CeO₂ a pour conséquence un décalage systématique des pics de réduction avec l'augmentation de la charge d'argent, tant pour la réduction à basse température que à haute température, bien que le décalage soit plus prononcé pour les premières. Lorsque la charge d'argent passe de 0 à 0,3 à 0,6 % en moles, le pic de réduction à basse température diminue de 434 à 387 puis à 320 °C, respectivement.

La réduction du NiO pur se produit généralement en dessous de 420 °C [30-32]. Selon ces résultats, la présence d'argent abaisse la température de réduction du nickel.

Pour l'échantillon 1.5AN600, un petit pic observé à très haute température (968°C) (~1000 °C) peut être associé à des espèces résiduelles qui n'ont pas été complètement éliminées lors de la calcination [33-34]. Dans le cas de 1.5AN600, il pourrait être attribué à la réduction des carbonates de sodium détectés par analyse EDX. Ce phénomène est également observé dans des travaux antérieurs [22].

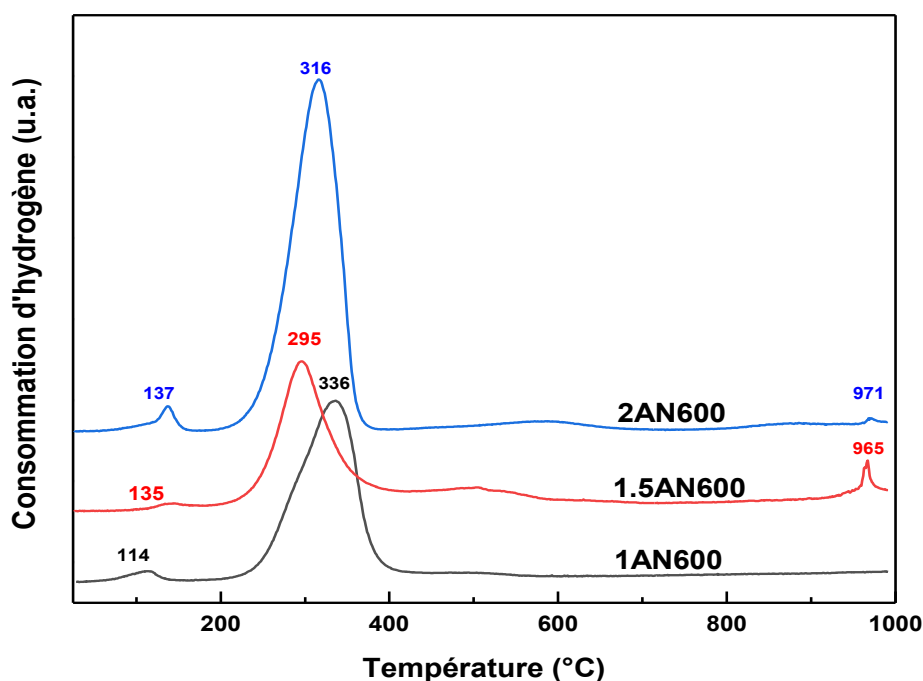


Figure III.11. Profils TPR des catalyseurs Ag-Ni.

Tableau. III.5. Etapes de réduction et quantités d'hydrogène consommé des catalyseurs Ag-Ni

Catalyseur	1 ^{ère} étape de réduction		2 ^{ème} étape de réduction		H ₂ total consommé (mmol/g)
	Maximum de T° (°C)	H ₂ consommé (mmol/g)	Maximum de T° (°C)	H ₂ consommé (mmol/g)	
1AN600	114	0.2	336	6.2	6.4
1.5AN600	135	0.1	295	5.4	5.5
2AN600	137	0.2	316	8.4	8.6

La quantité totale de consommation d'hydrogène de 1AN600 est plus importante que celle du catalyseur 1.5AN600, ce qui est en accord avec la petite taille des cristallites (9 nm) et la grande surface spécifique (20 m²/g) de l'échantillon 1AN600. L'intensité des pics a augmenté avec la teneur en NiO (2AN600), ce qui signifie que la réductibilité du catalyseur a été significativement influencée par la quantité d'espèces à réduire.

Comme la réduction des espèces Ni se produit à des températures inférieures à 400°C, nous avons choisi une température de réduction de 400°C pour assurer la réduction de toutes les espèces présentes.

III.2.5.2. DRX des catalyseurs réduits

Les catalyseurs Ag-Ni réduits sous un flux réducteur pendant 1 heure, dans les conditions de réduction (T = 400°C, débit de (5% H₂/Ar) = 10 ml/min), ont été analysés par diffraction des rayons X (Figure III.12.).

En comparaison avec la figure II.5, les observations suivantes peuvent être faites pour les catalyseurs Ag-Ni ayant subi un traitement réducteur :

- Le catalyseur 1AN600 réduit montre la disparition de tous les pics caractéristiques de la phase NiO.
- Les deux échantillons réduits 1.5AN600 et 2AN600 présentent des pics caractérisés par des raies à $2\theta \approx 43,3^\circ$ et $62,9^\circ$, confirmant ainsi la présence de NiO.
- Les trois catalyseurs réduits montrent les mêmes pics caractéristiques de l'argent métallique.
- Pour les trois échantillons Ag-Ni réduits, les pics apparaissant dans la figure III.12 présentent des positions à $2\theta \approx 44,5^\circ$, $51,8^\circ$ et $76,4^\circ$, correspondant respectivement aux plans (111), (200) et (220) du nickel métallique, conformément au PDF 04-0850,

L'oxyde du nickel n'est plus détecté dans l'échantillon 1AN600 réduit, donc une réduction complète des espèces de NiO en Ni métallique est assurée. En revanche, la présence de pics de NiO dans les diffractogrammes des deux échantillons réduits 1.5AN600 et 2AN600 suggère que les espèces de NiO ont été partiellement réduites, en Ni métallique [35], probablement en raison de la concentration élevée d'oxyde de nickel présente, surtout dans l'échantillon 2AN600 (80 % NiO). D'autant que, l'analyse TPR de l'échantillon 1.5AN600 montre une consommation d'hydrogène plus faible par rapport à celle de l'échantillon 1AN600.

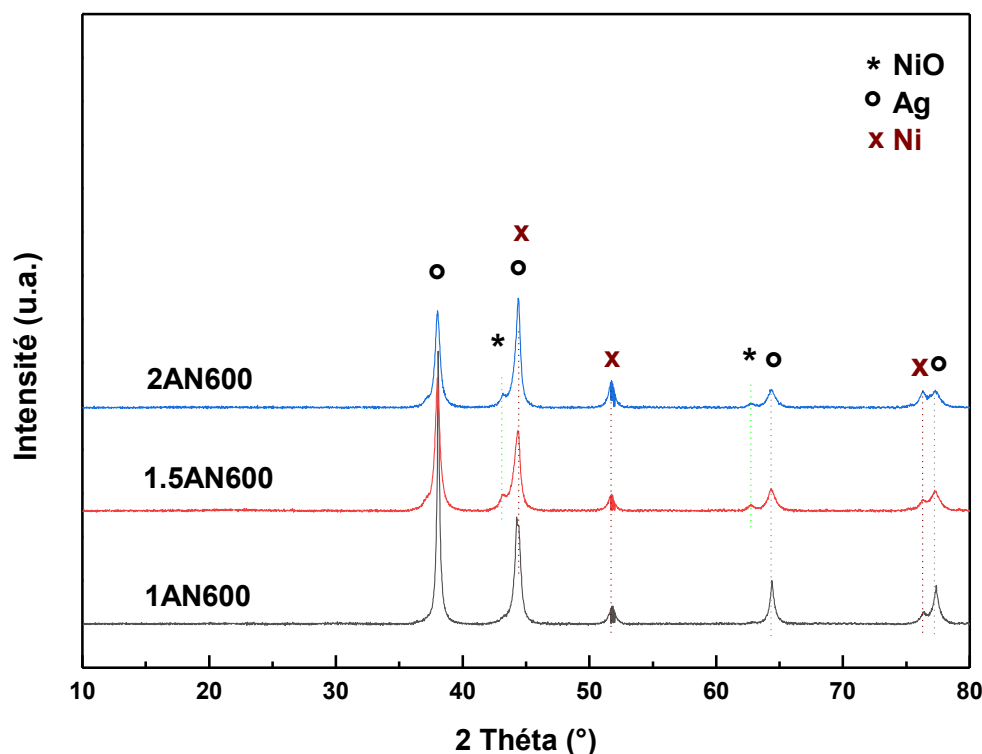


Figure III.12. Profils de DRX des catalyseurs Ag-Ni réduits.

Une durée d'une heure à une température de réduction de 400 °C est suffisante pour garantir la réduction totale du catalyseur 1AN600, contrairement aux autres catalyseurs étudiés (1.5AN600 et 2AN600).

III.2.5.3. Analyse thermique sous hydrogène

La réductibilité des catalyseurs 1AN600 et 2AN600 a été également suivie par analyse thermogravimétrique ATG sous atmosphère d'hydrogène dans une gamme de températures comprises entre 25 et 1000 °C avec un gradient de montée en température égal à 5 °C/min. Les analyses ont été effectuées sur des solides préalablement calcinés à l'aide d'une thermobalance sur 20 mg d'échantillon avec de l'hydrogène dilué à 5% dans l'argon (débit total = 100 mL/min).

Les différentes pertes de masse obtenues dans le domaine 25-1000°C sont illustrées sur les figures III.13 et III.14. Les différentes pertes de masse et leurs températures respectives sont consignées dans le tableau III.6.

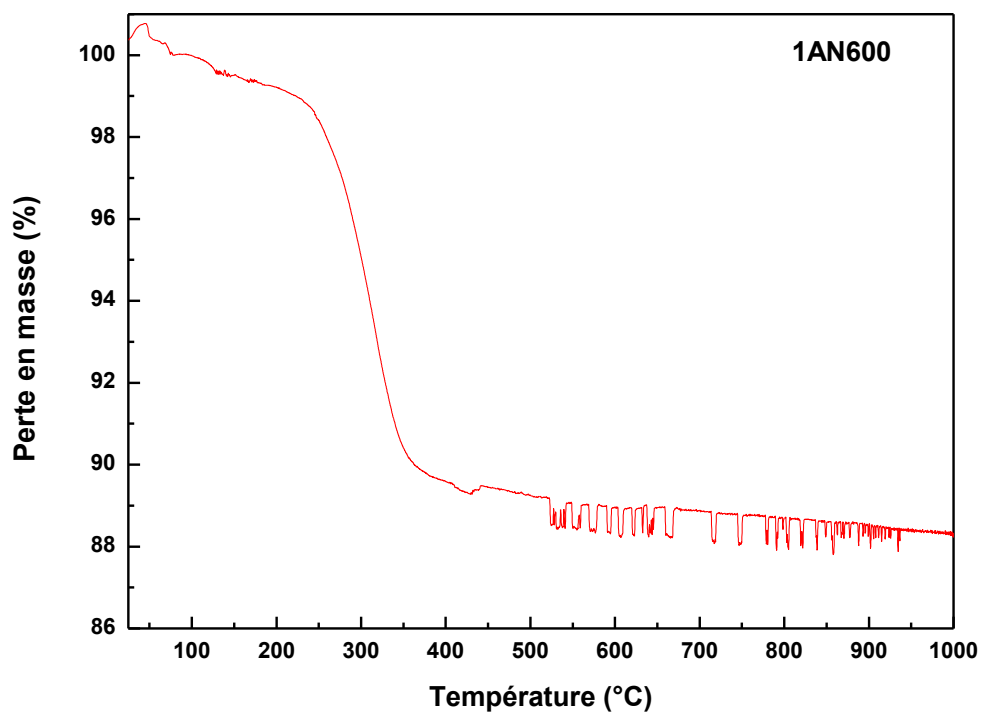


Figure III.13. ATG sous hydrogène du catalyseur 1AN600.

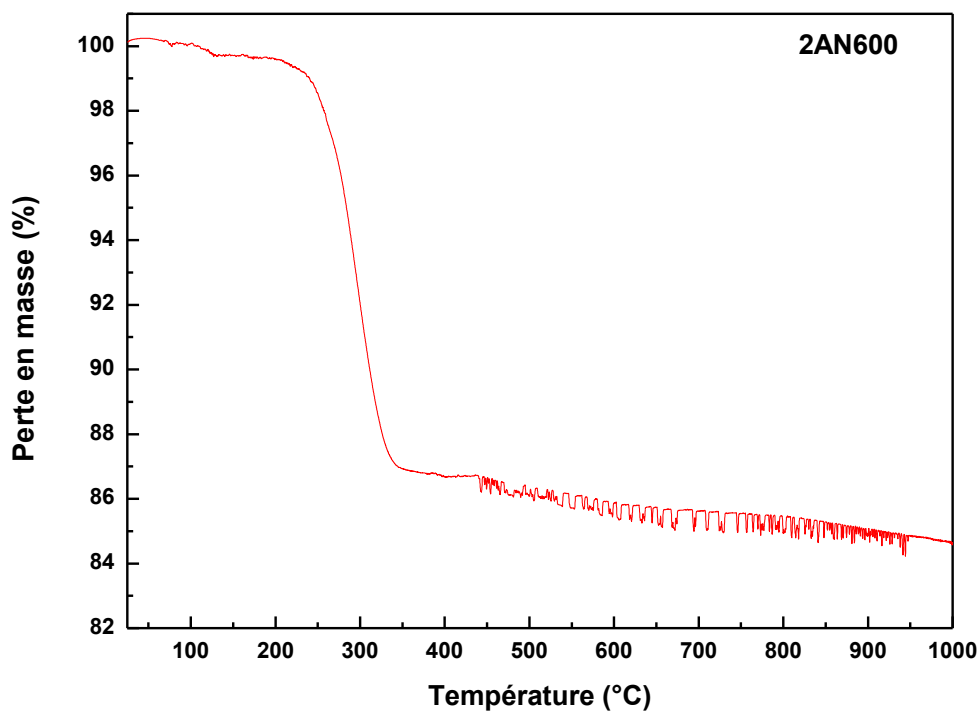


Figure III.14. ATG sous hydrogène du catalyseur 2AN600.

Tableau III.6. Résultats ATG sous hydrogène des catalyseurs 1AN600 et 2AN600

Précurseur	Domaine de T° (°C)	Perte de masse %	Perte de masse total %
1AN600	T _{amb} -244	1.4	11.7
	244-381	8.9	
	381-1000	1.4	
2AN600	T _{amb} -238	1	15.4
	238-334	12.1	
	334-1000	2.3	

Les thermogrammes enregistrés des deux formulations analysées 1AN600 et 2AN600 (Figures III.13 et III.14) indiquent trois principales zones de pertes de masse.

(i) La première zone, qui s'étend jusqu'à 244°C pour 1AN600 et jusqu'à 238°C pour 2AN600, correspond à une perte de masse de 1.4 et 1 % pour 1AN600 et 2AN600, respectivement. Étant donné l'absence de processus d'oxydo-réduction des espèces métalliques dans ce domaine de températures, nous avons attribué ces pertes de masse au départ de l'eau physisorbée ou à l'élimination des groupes OH des couches superficielles sous forme d'eau (groupes OH issus de l'hydroxylation de la surface au cours de la réduction).

(ii) La deuxième perte de masse de l'ordre de 8.9 % pour 1AN600 et de 12.1% pour 2AN600), observée à partir de 240°C, peut-être associé à une réduction des cations Ni²⁺ en espèces métalliques Ni⁰. Ce résultat est en accord avec les analyses TPR où il s'est avéré que la réduction du nickel débute à plus basses températures de 110° jusqu'à 340°C (<400°C).

(iii) La troisième perte de masse (1.4 % pour 1AN600 et de 2.3% pour 2AN600), ces quantités sont beaucoup plus faibles que les précédentes, sont observées entre 300 et 1000°C. Elle est attribuée à la réduction de la totalité des espèces Ni²⁺ en nickel métallique.

III.2.6. Etude de l'acidité des catalyseurs Ag-Ni

L'étude de l'acidité des oxydes est cruciale pour les applications de ces matériaux, notamment dans l'industrie pétrochimique et les sciences de l'environnement. Afin de concevoir des matériaux à haute activité et sélectivité, une caractérisation détaillée des sites actifs est nécessaire. Une question d'intérêt fondamental est de déterminer la corrélation entre ces propriétés acido-basiques et l'activité catalytique des oxydes.

Afin de déterminer les propriétés acido-basiques et connaître la force d'acidité des sites, nous avons réalisé l'analyse de Désorption par Température Programmée de NH₃ (TPD-NH₃) pour les deux catalyseurs 1AN600 et 2AN600.

Les profils TPD montrant la quantité d'ammoniac désorbée en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons analysés sont représentés sur les figures III.15 et III.16. Tandis que les quantités d'ammoniac désorbées ainsi que les températures du maximum du pic de désorption sont rapportés dans le tableau. III.7.

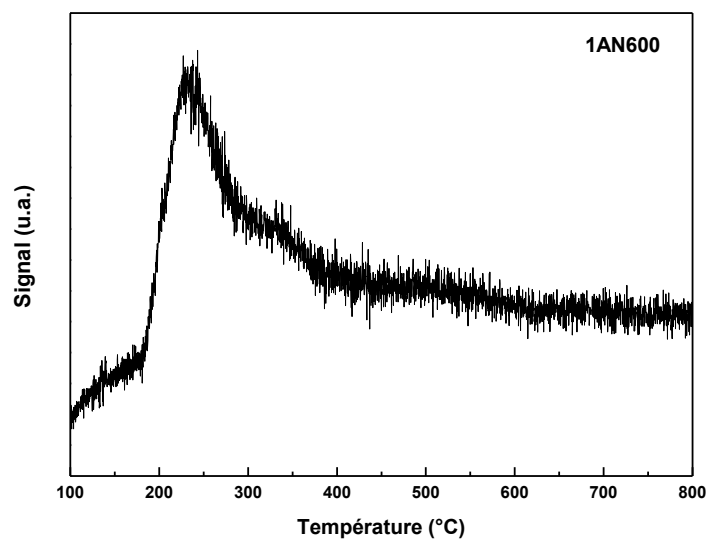


Figure. III.15. TPD de NH₃ suivies par spectrométrie de masse sur les catalyseurs 1AN600.

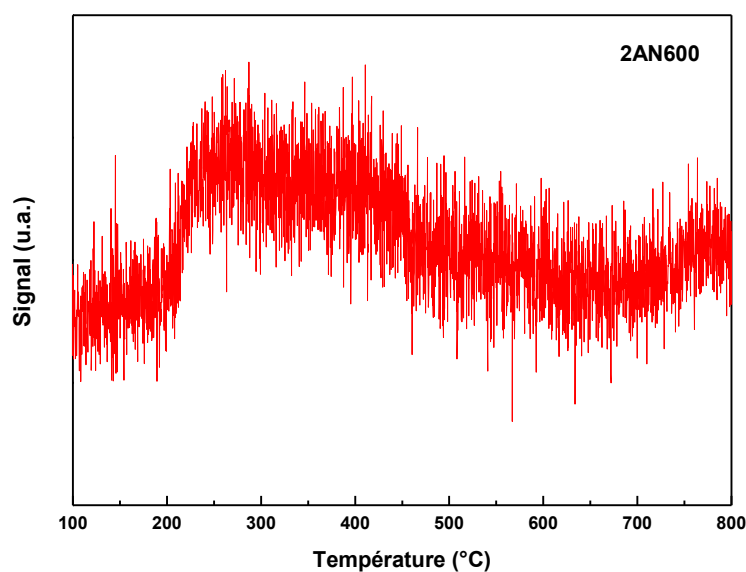


Figure. III.16. TPD de NH₃ suivies par spectrométrie de masse sur les catalyseurs 2AN600.

En comparant l'acidité des catalyseurs 1AN600 et 2AN600 (Tableau.III.7), nous constatons que la température du maximum du pic de désorption de NH₃ est proche pour les deux catalyseurs traduisant ainsi une force acide presque similaire *i.e.* des sites acides faibles.

Les figures III.15 et III.16 montrent les profils TPD-NH₃ des deux échantillons 1AN600 et 2AN600. La température de désorption indique la force des sites acides, les sites les plus faibles

se désorbent à une température plus basse. Après déconvolution de la courbe NH₃-TPD des deux formulations analysées, une seule région a pu être distinguée permettant ainsi de distinguer un seul type de site acide : sites acides faibles à ~240°C pour 1AN600 et à ~240°C pour 2AN600. Le nombre de sites acides a été calculé à partir des courbes de thermodésorption de l'ammoniac et les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau III.7. Pour les deux formulations, le faible comportement acide observé peut être lié à la présence des espèces Ni²⁺ à la surface qui peuvent agir comme caractère basique conformément aux données XPS à température ambiante (Tableau III.4). L'augmentation de la température induit pratiquement aucun changement de composition de surface et il semble que le caractère basique des deux formulations soit favorisé même à haute température. De plus, à partir de ces résultats, nous pouvons spéculer sur l'absence de sites de Brønsted, puisqu'il a été rapporté que les sites acide types de Brønsted correspondent à des températures de désorption supérieures à 400 °C, ce qui n'est pas le cas dans nos échantillons.

Tableau. III.7. Température du maximum du pic de désorption de NH₃ et la quantité de NH₃ désorbée de chaque échantillon

Catalyseur	Température du maximum du pic de désorption de NH ₃ (°C)	Quantité de NH ₃ désorbée (mmole/g)
1AN600	240	0,0184
2AN600	~250	0,0058

L'analyse de Désorption par Température Programmée de NH₃ (TPD-NH₃) des catalyseurs 1AN600 et 2AN600 a mis en évidence la présence de sites acides faibles.

III.3. Etude de la réactivité catalytique dans le reformage à sec du méthane

Dans le cadre du reformage à sec du méthane, nous avons examiné les paramètres influant sur l'activité et la sélectivité de nos systèmes catalytiques. Nous avons exploré leur réactivité en fonction de trois principaux facteurs :

- **Température de réaction** : Nous avons étudié le domaine de températures de 600 à 800°C, afin de déterminer l'impact de la température sur le comportement catalytique de nos échantillons. Les tests ont été effectués en utilisant des températures allant jusqu'à 800°C.
- **Teneur en nickel** : Nous avons examiné l'effet du rapport molaire Ni/Ag pour les catalyseurs Ag-Ni et son influence sur l'activité catalytique.
- **Réduction sous hydrogène** : Les tests catalytiques ont été réalisés après la réduction des catalyseurs sous hydrogène. Cette étape visait à évaluer l'influence de la réduction sur l'activité des catalyseurs.

Les paramètres évalués dans cette étude comprennent l'activité catalytique, mesurée par le pourcentage de conversion des réactifs, le rapport H_2/CO , et la sélectivité en hydrogène. Le dispositif de test catalytique et les conditions opératoires, décrits en annexe 1, ont été appliqués de manière rigoureuse. Chaque expérience a impliqué un mélange de la charge catalytique avec du carbure de silicium (SiC) pour augmenter le temps de contact et assurer une dispersion optimale de la phase active. La réactivité des catalyseurs a été évaluée à différentes températures, en isotherme, et après réduction sous hydrogène, offrant ainsi un aperçu complet du comportement catalytique de ces solides.

III.3.1. Tests de montée en température

Les catalyseurs élaborés sont soumis à des essais à pression atmosphérique, dans une plage de températures s'étendant de 600 à 800 °C. Le chauffage des catalyseurs s'effectue progressivement de la température ambiante jusqu'à 800°C, avec une vitesse de 5 °C/min. Le mélange réactionnel, composé de $CH_4 : CO_2 : Ar$ dans un rapport de 20 : 20 : 60, est alimenté à un débit total de 100 mL/min. La trajectoire des conversions de CH_4 et CO_2 , le rapport H_2/CO , ainsi que la sélectivité en hydrogène, est suivie par spectrométrie de masse.

Les résultats obtenus sur les catalyseurs Ag-Ni sont illustrés sur les figures III.17 et III.18. Les conversions les plus élevées de CH_4 et CO_2 sont obtenues à 650 °C pour 1AN600. Les catalyseurs 1.5AN600 et 2AN600 présentent des comportements de conversion comparables.

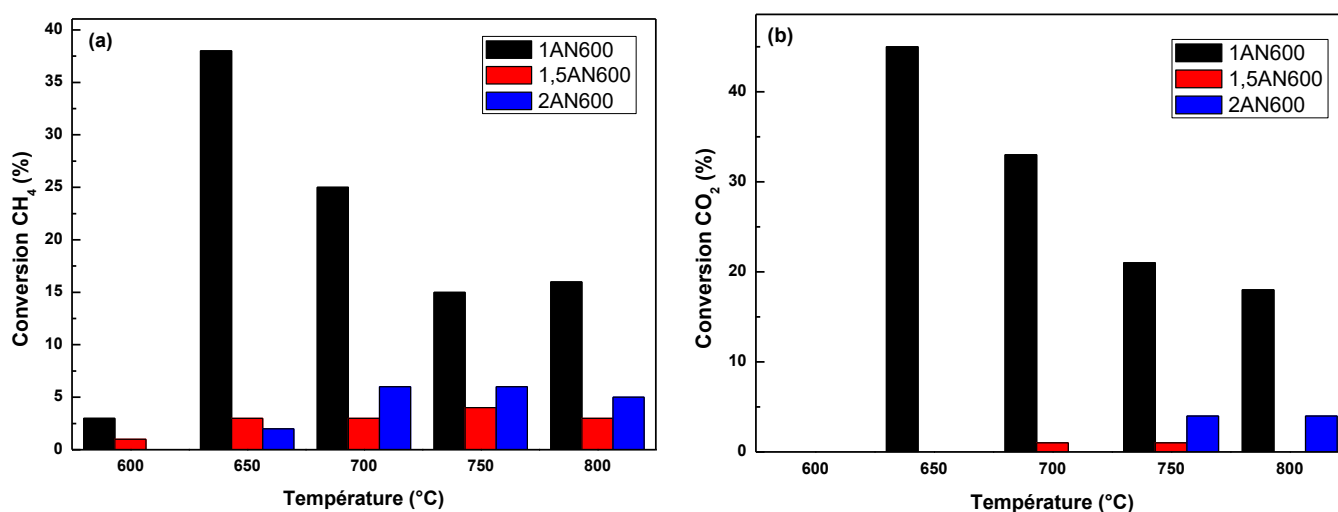


Figure III.17. Evolution de la conversion de CH_4 (a) et de CO_2 (b) en fonction de la température de réaction obtenue sur les catalyseurs Ag-Ni

L'activation du CO₂ commence à 650 °C pour le catalyseur 1AN600, à 700 °C pour 1.5AN600 et à 750 °C pour 2AN600. On observe une variation du rapport H₂/CO entre les trois catalyseurs. À 650 °C, le rapport H₂/CO atteint sa valeur maximale de 0,7 pour 1AN600. En revanche, 1.5AN600 et 2AN600 donnent des valeurs inférieures de l'ordre de 0,1 et 0,4 respectivement. Le rapport H₂/CO inférieur à 1 a été expliqué par une participation importante de la réaction inverse de la conversion du gaz à l'eau (CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O). En ce qui concerne la sélectivité, 2AN600 présente la plus grande sélectivité. La sélectivité maximale de 91 % est obtenue à 800 °C pour 2AN600. À 650 °C, la sélectivité en hydrogène atteint sa valeur maximale de 71 % pour 1AN600.

La contribution des réactions secondaires, telles que (i) CO + 3H₂ → CH₄ + H₂O, (ii) CO₂ + 4H₂ → CH₄ + 2H₂O et/ou (iii) RWGS (CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O), est probable et conduit principalement à une perte d'activité. La participation des réactions CO + 3H₂ → CH₄ + H₂O et CO₂ + 4H₂ → CH₄ + 2H₂O peut être exclue pour des raisons thermodynamiques (ΔG < 0 si T < 500°C pour les deux réactions, à 800°C, ΔG(i) ~ +55,41 kJ/mol et ΔG(ii) ~ +55,98 kJ/mol). La contribution de la réaction RWGS, qui tend à réduire la production de H₂, semble donc la plus probable (ΔG ~ 0,5 kJ/mol), conduisant à une réoxydation des sites actifs (Ni⁰) par la vapeur d'eau formée lors du test catalytique.

La réaction étudiée CH₄ + 2CO₂ → CO + H₂ peut être exclue à basse température de réaction pour des raisons thermodynamiques (ΔG < 0 si T < 500°C). L'activité catalytique observée pour nos formulations est probablement corrélée à la formation d'un alliage Ag-Ni. En effet, nous ne pouvons pas totalement exclure la possibilité de formation d'un alliage Ag-Ni pour de nombreuses raisons. L'alliage Ag-Ni pourrait être présent en quantités extrêmement faibles ou peut-être bien dispersé, ce qui rend sa détection difficile par DRX. De plus, comme suggéré, l'alliage Ag-Ni ne peut probablement pas être détecté en raison de sa phase amorphe.

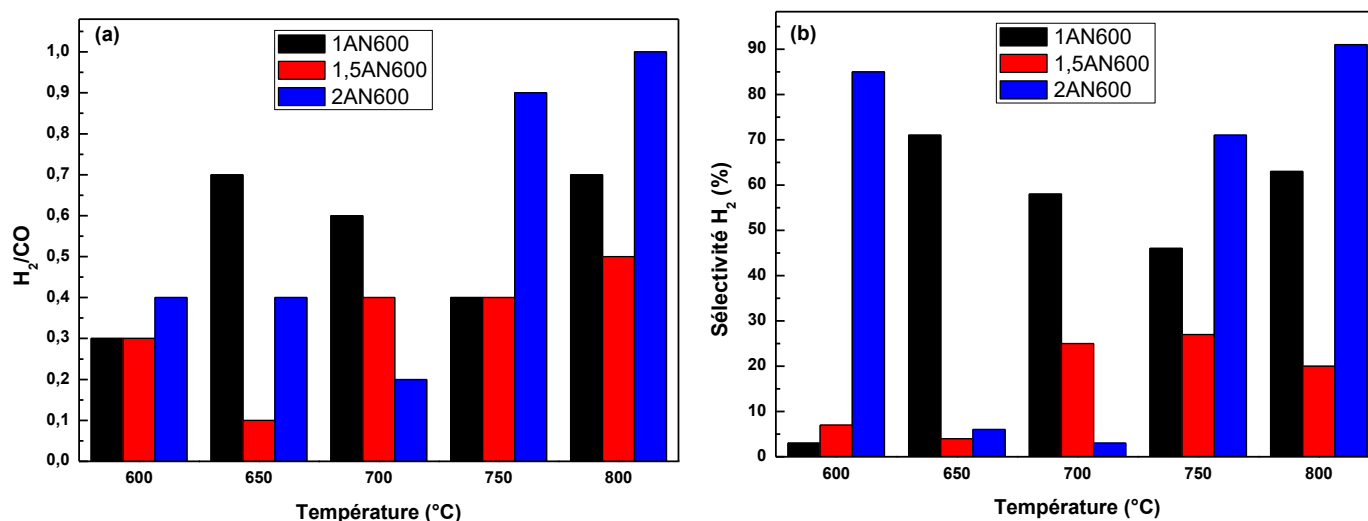


Figure III.18. Evolution du rapport H₂/CO (a) et de la sélectivité en hydrogène (b) en fonction de la température de réaction pour les catalyseurs Ag-Ni

Les propriétés texturales et structurales de 1AN600 peuvent expliquer sa plus grande activité par rapport aux catalyseurs 1.5AN600 et 2AN600. La plus grande surface spécifique ($S_{\text{BET}} = 20 \text{ m}^2/\text{g}$ contre $3\text{-}5 \text{ m}^2/\text{g}$) et la plus petite taille de cristallites de NiO ($T_c = 9 \text{ \AA}$ contre $13\text{-}17 \text{ nm}$) dans 1AN600 contribuent probablement à une conversion accrue des réactifs. En plus, l'importante activité catalytique de la formulation 1AN600 peut être corrélée à (i) la présence importante des espèces Ni²⁺ en surface comme il a été observé par analyse XPS, rappelons que ces espèces jouent le rôle de sites actifs dans la CH₄/CO₂, (ii) au comportement basique de la formulation déterminé par analyse TPD-NH₃, il s'est avéré que, plus le catalyseur est basique plus la réaction de reformage sec du méthane est favorable : la réaction a lieu sur des sites basiques que acides et à (iii) la réductibilité, on note que les schémas de réductibilité (Figure III.11) observés pour 2AN600 diffèrent de ceux de 1AN600 et 1.5AN600, ce qui pourrait expliquer sa plus grande sélectivité.

La faible activité inattendue de 1.5AN600 et 2AN600 par rapport à 1AN600 est surprenante, compte tenu de la quantité significative d'espèces de Ni utilisée (Ni/Ag = 1,5 et 2), qui joue un rôle crucial dans la réaction de reformage à sec. Le catalyseur 1.5AN600 présente une très faible activité en reformage à sec du méthane. La TPR a montré, pour ce catalyseur, une très faible consommation d'hydrogène traduisant son caractère irréductible. La faible activité est sans aucun doute liée à la faible quantité de la phase métallique indispensable pour l'activation des réactifs (TPR et DRX après réduction) et/ou impuretés détectés par EDX et ICP.

Au-dessus de 750 °C, les courbes de conversion de CH₄ et CO₂ ne changent plus de manière significative, ce qui indique une désactivation progressive des catalyseurs, probablement due au

frittage [36]. Selon des études antérieures [36-37], le dépôt de coke est attribué aux particules de nickel métallique. Malgré la réduction de NiO, le faible dépôt de carbone observé peut être attribué à l'introduction de l'argent, qui minimise le dépôt de carbone dans le reformage à sec [38-45]. Selon la littérature [46], la formation d'un alliage Ni-Ag n'est pas exclue. Benrabaa et al. [22] suggère que la stabilisation des espèces métalliques de Ni dans cet alliage pourrait empêcher leur frittage en surface et, par conséquent, la formation de coke. Il est à noter que les deux systèmes 1AN600 et 2AN600 présentent une faible perte de carbone, tandis que 1.5AN600 ne présente aucune perte, ce qui confirme le rôle bénéfique des espèces Ag sur la réduction de coke.

En conclusion, le système 1AN600 présente à la fois la meilleure activité catalytique et une sélectivité élevée. Les résultats indiquent qu'un rapport Ni/Ag de 1 offre des performances optimales pour ces formulations.

Les tests de montée en température montrent que les catalyseurs 1AN600 et 2AN600 semblent être les plus faciles à activer sans prétraitement sous hydrogène. De plus, 1AN600 montre la meilleure activité catalytique et une sélectivité élevée, cependant, l'excellente sélectivité est observée pour le catalyseur 2AN600.

Aucune désactivation significative de l'activité du catalyseur Ag-Ni n'a été observée lors des expériences de montée en température consécutives. Le faible dépôt de carbone observé sur nos matériaux, est dû au fait que l'argent est un métal stabilisant qui défavorise le dépôt de carbone. En conclusion, les catalyseurs à base de nickel et d'argent montrent des performances variables en fonction de la température et de la composition. Ces tests préliminaires nous ont permis de sélectionner les meilleures conditions réactionnelles (température de réaction). Donc, nous avons opté, dans la suite de ce travail, de tester les catalyseurs Ag-Ni sur le reformage à sec à 650°C.

III.3.2. Tests en isotherme

Pour une meilleure comparaison entre les catalyseurs Ag-Ni, nous avons étudié la stabilité de leurs performances dans le temps. Les catalyseurs frais ont été chauffés de la température ambiante jusqu'à la température de réaction sous gaz inerte, puis exposés au mélange de reformage à sec à température constante pendant 4 heures (240 min). La charge catalytique reste la même pour tous les tests.

III.3.2.1. Tests en isotherme à 650°C

Des essais en isotherme ont été effectués à une température de réaction de 650 °C. Les Figures III.19 et III.20 présentent les variations au fil du temps des conversions de CH₄ et de CO₂, du rapport H₂/CO, ainsi que de la sélectivité en hydrogène.

Parmi ces catalyseurs, le solide 1AN600 a montré une conversion des réactifs plus élevée par rapport au 1.5AN600 et au 2AN600. En effet, pour 1AN600, la conversion a atteint son maximum après 20 minutes, puis elle a diminué progressivement avec le temps. En revanche, la conversion des réactifs pour les catalyseurs 1.5AN600 et 2AN600 est restée relativement faible et stable pendant la période d'étude (jusqu'à 240 minutes).

Le catalyseur 1AN600 a montré des signes de désactivation à partir de la 12^{ème} minute, ce qui pourrait être attribué au frittage. Cependant, une certaine activité résiduelle a été observée après 150 minutes. Le test de réactivité isotherme à 650°C était cohérent avec les résultats du test de montée en température à la même température. Cependant, pour 2AN600, contrairement au test d'élévation de température à 650°C, qui n'a montré aucune conversion de CO₂, le test de réactivité isotherme a révélé une faible conversion de CO₂ à la 50^{ème} minute.

Le rapport H₂/CO pour le 1AN600 a atteint initialement sa valeur maximale de 0,7, mais a progressivement diminué et s'est stabilisé autour de 0,3 après la 100^{ème} minute. Pour le 2AN600, ce rapport a atteint son maximum de 1.1 à la 10^{ème} minute puis a subi une baisse inattendue, ensuite il a progressivement augmenté, approchant la stœchiométrie de H₂/CO = 0,6. Dans le cas du 1.5AN600, il a atteint sa valeur maximale à la 30^{ème} minute et est resté stable.

Alors que la sélectivité en hydrogène avait tendance à diminuer avec le temps pour le 1AN600, elle a recommencé à augmenter à partir de la 130^{ème} minute. En revanche, elle a continué à augmenter au fil du temps pour les catalyseurs 2AN600 et 1.5AN600. A la 240^{ème} minute, elle a atteint 65% (1AN600), 38% (1.5AN600) et 59% (2AN600).

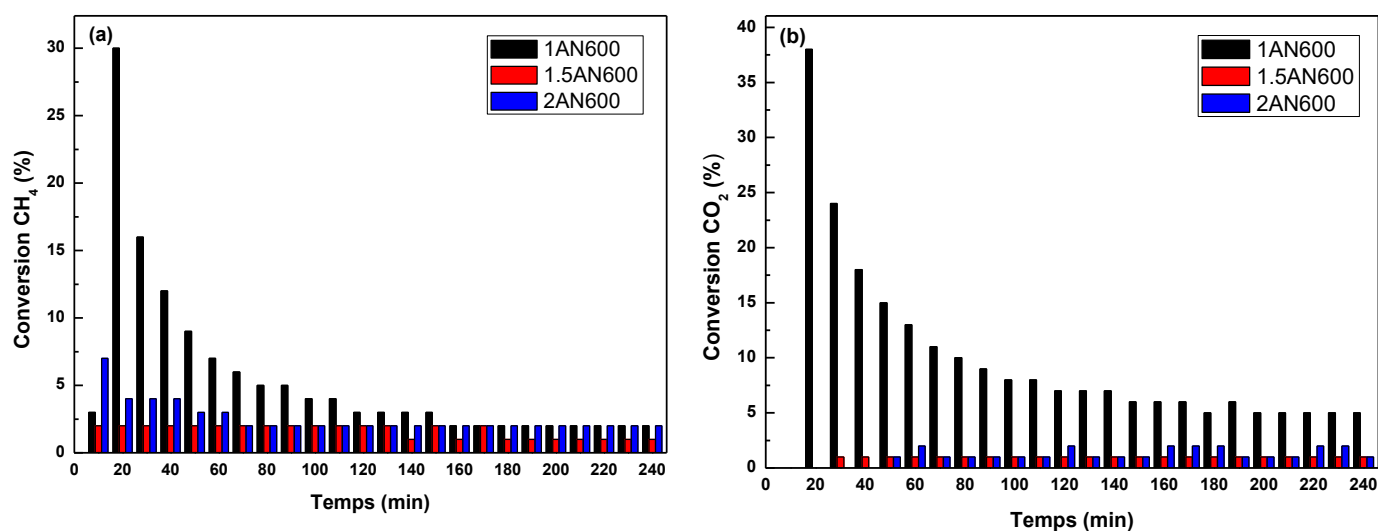


Figure III.19. Evolution de la conversion de CH₄ (a) et de CO₂ (b) en fonction du temps obtenue sur les catalyseurs Ag-Ni à 650°C.

Il convient de noter que la conversion de CH₄ était supérieure à la conversion de CO₂ pour les catalyseurs 1.5AN600 et 2AN600, ce qui pourrait être attribué à la combustion du méthane. Cette combustion est liée à la réduction du catalyseur, qui libère de l'oxygène responsable de la combustion du méthane.

La variation du rapport H₂/CO, en fonction du temps (<1) ce qui suggère un défaut en hydrogène ou une surproduction de CO. La surproduction de CO peut avoir lieu via la réaction inverse du gaz à l'eau qui accompagne généralement la réaction de reformage à sec. Cette réaction n'est thermodynamiquement possible qu'à des températures supérieures à 830°C, mais cependant elle est souvent évoquée par de nombreux auteurs pour expliquer la forte production de CO [47-51].

Les résultats obtenus à la marque des 20 minutes pour les trois catalyseurs concordent avec ceux obtenus lors du test catalytique d'élévation de température à la température de 650°C.

Malgré la conversion de CH₄ et de CO₂ plus faible pour 2AN600 par rapport à 1AN600, les trois catalyseurs ont montré une bonne sélectivité, en particulier pour le solide 1AN600.

Contrairement aux catalyseurs 2AN600 et 1.5AN600, le catalyseur 1AN600 est resté actif pendant toute la durée de l'expérience.

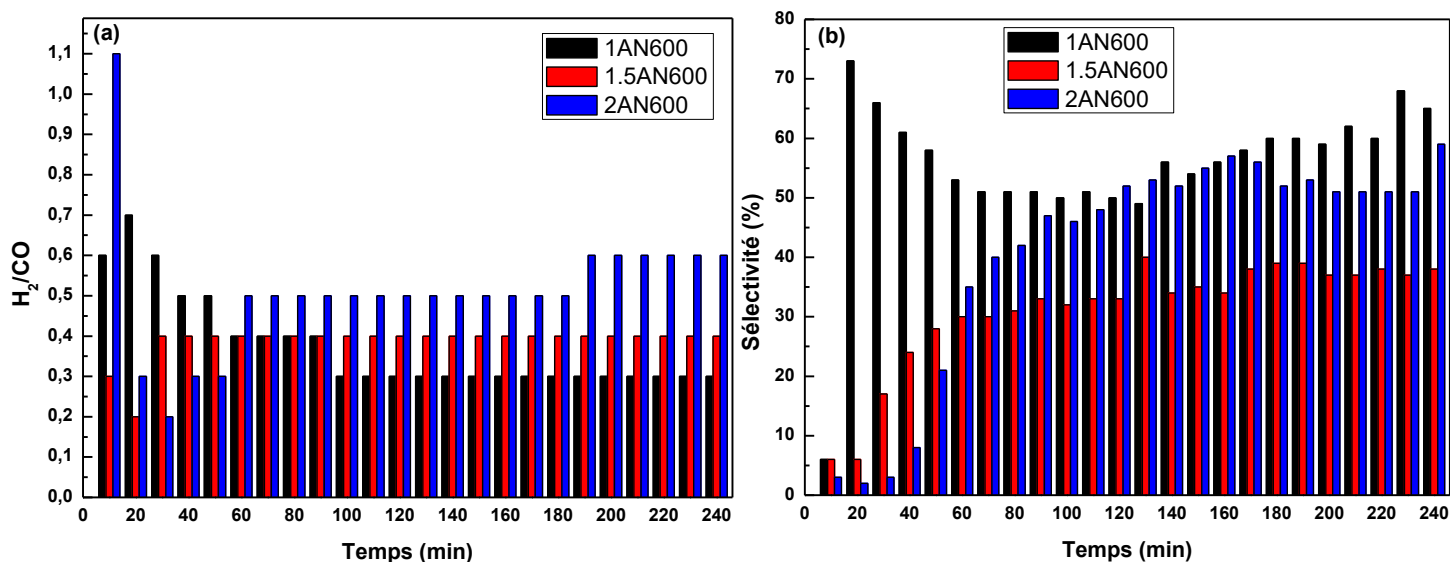


Figure III.20. Evolution du rapport H_2/CO (a) et de la sélectivité en hydrogène (b) en fonction du temps obtenue sur les catalyseurs Ag-Ni à $650^\circ C$

Dans le cadre des tests en isotherme effectués à $650^\circ C$ sur les catalyseurs Ag-Ni, plusieurs conclusions importantes peuvent être tirées :

- Le catalyseur 1AN600 a montré une conversion initiale élevée, mais cette conversion a diminué progressivement avec le temps, suggérant une désactivation due probablement au frittage.

- Les catalyseurs 1.5AN600 et 2AN600 ont maintenu une conversion relativement faible et stable pendant la période d'étude.

- Le rapport H_2/CO a varié de manière significative pour ces catalyseurs, avec des tendances différentes au fil du temps.

- La sélectivité en hydrogène a augmenté pour les catalyseurs 2AN600 et 1.5AN600, mais a montré une tendance à diminuer puis à augmenter pour le catalyseur 1AN600.

- La combustion du méthane en CO_2 et H_2O a été observée, probablement liée à la réduction du catalyseur, et cela a influencé les résultats de conversion.

Globalement, ces tests en isotherme ont confirmé certaines observations faites lors des tests de montée en température. Les catalyseurs Ag-Ni ont montré une désactivation progressive, ce qui pourrait être attribué au dépôt de coke ou au frittage.

En conclusion les catalyseurs 1AN600 et 2AN600 sont retenus pour être testés dans le reformage à sec à $750^\circ C$. Par contre, le catalyseur 1.5AN600 sera traité après réduction sous atmosphère d'hydrogène, puis testé en isotherme.

III.3.2.2. Tests en isotherme à 750°C

Des tests de réactivité en isotherme ont été menés à une température de 750°C sur les catalyseurs ayant les meilleures performances (1AN600 et 2AN600). Les figures III.21 et III.22 illustrent l'évolution des conversions de CH₄ et de CO₂, du rapport H₂/CO et de la sélectivité en hydrogène en fonction du temps.

La conversion de CH₄ et de CO₂ pour 1AN600 commence avec une valeur de 65 et 70 %, respectivement, puis diminue pour atteindre environ 13 et 12% respectivement jusqu'à la fin. La conversion de CH₄ sur 2AN600 diminue de 10 à 1%. La conversion de CO₂ pour 2AN600 débute à la 20^{ème} minute pour atteindre 5% à la 25^{ème} minute, puis se stabilise à 1%. Le rapport H₂/CO varie entre 0.6 et 0.8 pour 1AN600 et entre 0.9 et 1 pour 2AN600. Le même comportement est remarqué pour la sélectivité en hydrogène, qui varie entre 60 et 77% pour 1AN600 et entre 93 et 100% pour 2AN600. Malgré la conversion de CH₄ et de CO₂ relativement faible sur 2AN600 par rapport à 1AN600, le catalyseur 2AN600 est plus sélectif que 1AN600 avec un rapport H₂/CO proche de 1. Les deux catalyseurs ont été actifs pendant toute la durée de l'expérience.

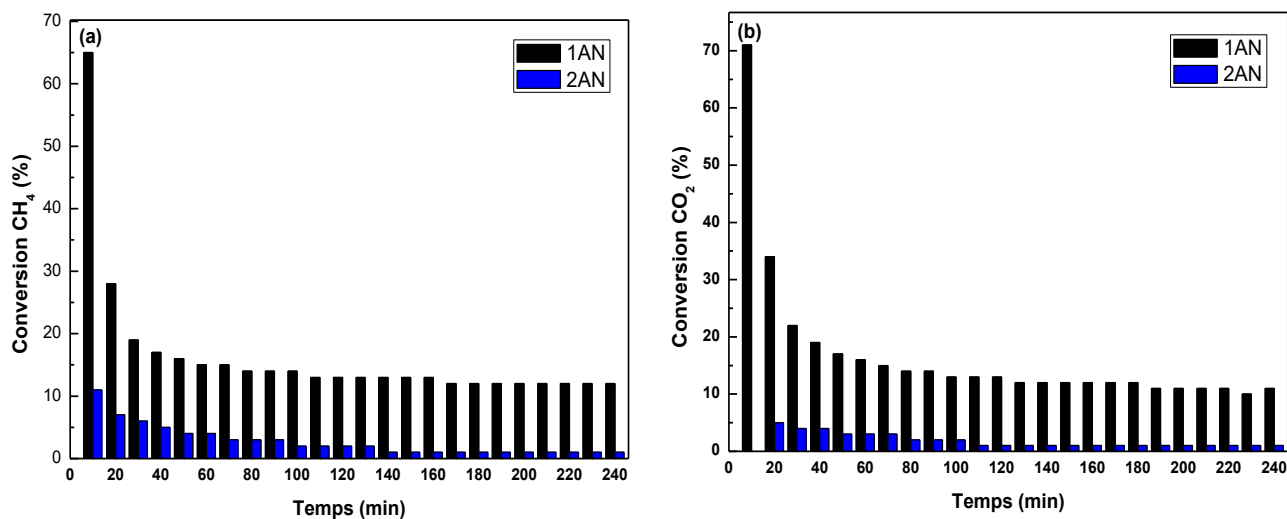


Figure III.21. Evolution de la conversion de CH₄ (a) et de CO₂ (b) en fonction du temps obtenue sur les catalyseurs Ag-Ni à 750°C

Il est intéressant de noter que le ratio H₂/CO reste presque constant pendant 240 minutes de reformage à sec, malgré la diminution des taux de conversion de CH₄ et de CO₂ ; cela démontre la capacité du catalyseur binaire à réduire la contribution des réactions secondaires indésirables comme la réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS) et le processus de formation de coke via la réaction de Boudouard. Ces résultats démontrent une fois de plus le rôle stabilisant de l'argent [38-46].

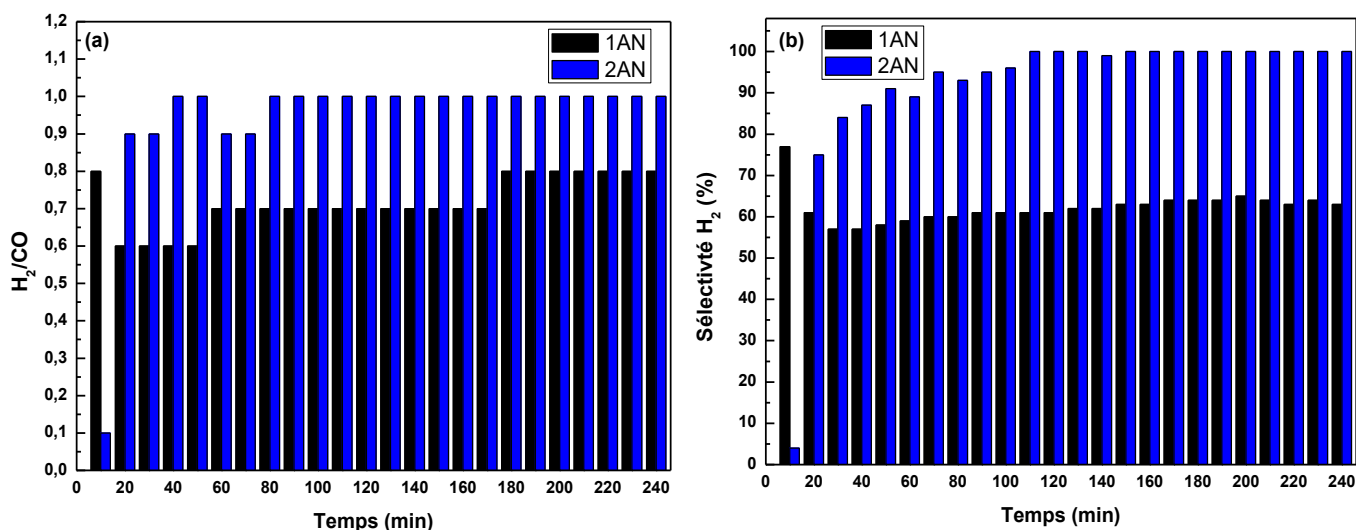


Figure III.22. Evolution du rapport H_2/CO (a) et de la sélectivité en hydrogène (b) en fonction du temps obtenue sur les catalyseurs Ag-Ni à $750^\circ C$

Lors des tests en isotherme à $750^\circ C$ menés sur les catalyseurs 1AN600 et 2AN600 ont permis de dégager les observations suivantes:

- *La conversion de CH_4 et CO_2 a commencé à des valeurs élevées pour les deux catalyseurs, mais elle a diminué considérablement au fil du temps.*
- *Les rapports H_2/CO sont restés relativement constants, montrant une bonne capacité des catalyseurs à maintenir l'équilibre entre H_2 et CO .*
- *La sélectivité en hydrogène a varié, mais elle est restée élevée pour les deux catalyseurs.*
- *Les catalyseurs sont restés actifs tout au long de l'expérience.*

Les catalyseurs 1AN600 et 2AN600 ont montré une stabilité relative de leurs performances malgré la diminution des taux de conversion de CH_4 et de CO_2 ce qui suggère qu'ils sont capables de réduire les réactions secondaires indésirables telles que la réaction inverse de gaz à l'eau (RWGS) et la formation de coke (réaction de Boudouard), tout en maintenant des rapports H_2/CO favorables.

En conclusion, ces tests isothermes à haute température ont révélé que les catalyseurs 1AN600 et 2AN600 présentent des performances stables et une capacité à maintenir des rapports H_2/CO favorables dans la réaction de reformage à sec.

III.3.3. Tests après réduction sous hydrogène

Nous avons étudié l'effet d'une réduction préalable sous hydrogène sur les performances du catalyseur 1.5AN600. Le but est d'augmenter la concentration des espèces métalliques Ni^0 actives dans la transformation du méthane. Une réduction in situ a été effectuée sur le catalyseur 1.5AN600 en utilisant un flux d'hydrogène dilué dans de l'argon (5% H_2/Ar) avec un débit total de

100 mL/min à 400 °C pendant une durée d'une heure. Le choix de la température de réduction est basé sur les données de l'analyse TPR, de sorte que la réduction du nickel s'effectue à une température inférieure à 400°C et cela en partant du principe que le nickel métallique est la phase active au cours de la réaction CH_4/CO_2 .

III.3.3.1. Test de montée en température après réduction sous hydrogène

Après le prétraitement sous hydrogène, un test catalytique sur le catalyseur 1.5AN600 a été réalisé dans le domaine de températures 600-800°C, dans les mêmes conditions mentionnées précédemment. Les figures III.23 et III.24 illustrent les performances catalytiques de 1.5AN600 avant et après réduction en fonction de la température de réaction. Il est évident que, bien que la conversion de CH_4 du catalyseur 1.5AN600 soit supérieure à celle du catalyseur réduit (1.5AN600-Red), l'inverse est observé pour la conversion de CO_2 . L'activation du CO_2 débute à la température de 600°C pour 1.5AN600 réduit et à 700°C pour 1.5AN600. À partir de 750°C, le catalyseur réduit présente un rapport H_2/CO et une sélectivité en hydrogène plus élevés par rapport au catalyseur 1.5AN600.

Le processus de réduction a un effet mineur sur la conversion de CO_2 , qui n'est pas particulièrement significatif. Les performances catalytiques inférieures de 1.5AN600 peuvent être attribuées à la présence d'impuretés détectées par analyse EDX et XPS.

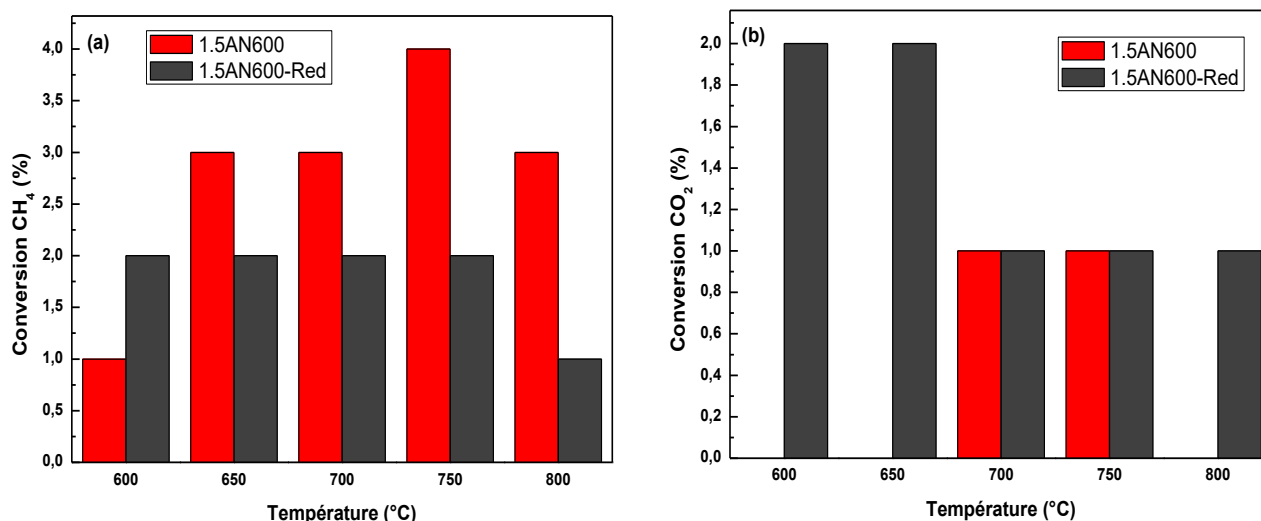


Figure III.23. Evolution de la conversion de CH_4 (a) et de CO_2 (b) en fonction de la température de réaction obtenue sur le catalyseur 1.5AN600 avant et après réduction.

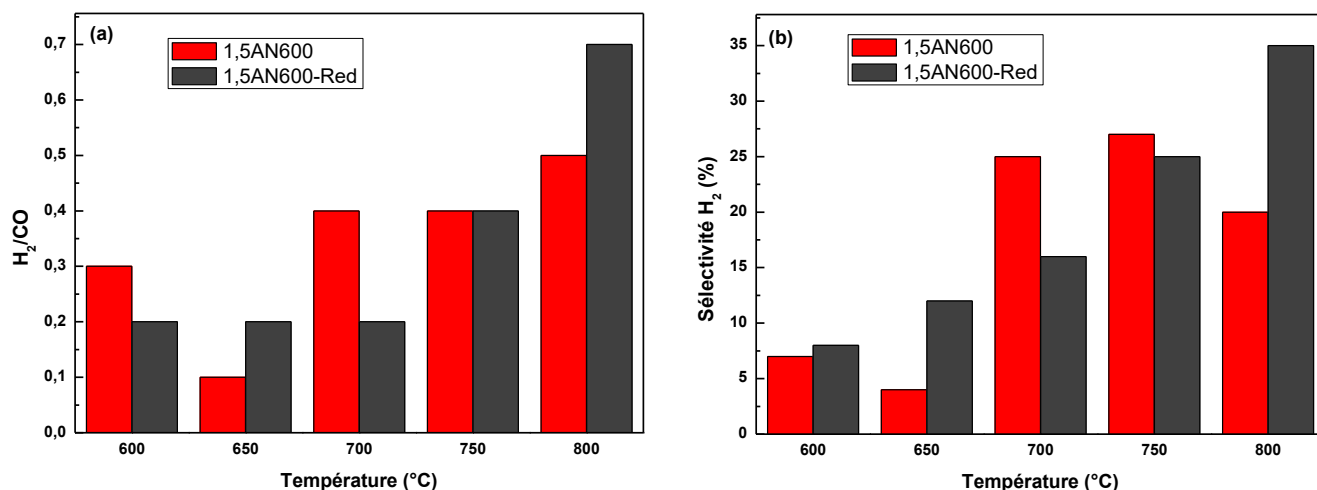


Figure III.24. Evolution du rapport H₂/CO (a) et de la sélectivité en hydrogène (b) en fonction de la température de réaction obtenue sur le catalyseur 1.5AN600 avant et après réduction.

III.3.3.2. Test en isotherme à 650°C après réduction sous hydrogène

Pour vérifier la stabilité du catalyseur ayant subi un prétraitement réducteur, nous avons suivi l'évolution de ses performances au cours d'un test catalytique à 650°C portant sur une durée de 04 heures. Les figures III.25 et III.26 illustrent les performances catalytiques de 1.5AN600 avant et après réduction en fonction du temps obtenue à 650°C.

Le catalyseur 1.5AN600 présente de meilleure conversion de CH₄ et CO₂ que le catalyseur 1.5AN600 réduit. Le rapport H₂/CO est presque le même jusqu'à la 130 minute puis celui du 1.5AN600 réduit devient supérieur. Entre 50 et 210 minutes, la sélectivité en hydrogène est quasi similaire. Pour le reste du temps, celle de 1.5AN600 réduit est supérieure.

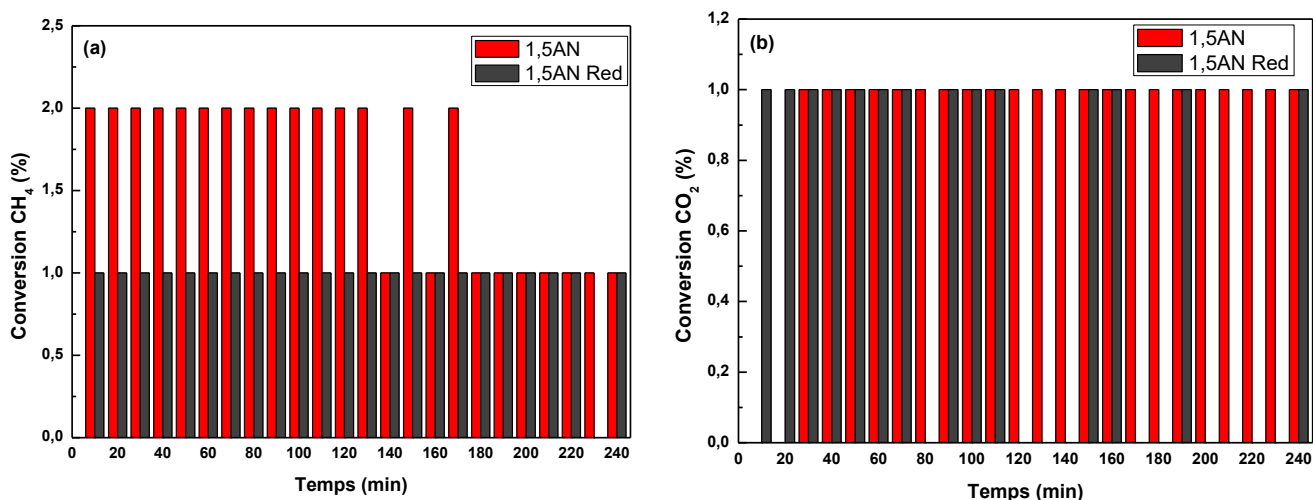


Figure III.25. Evolution de la conversion de CH₄ (a) et de CO₂ (b) en fonction du temps obtenue à 650°C sur le catalyseur 1.5AN600 avant et après réduction

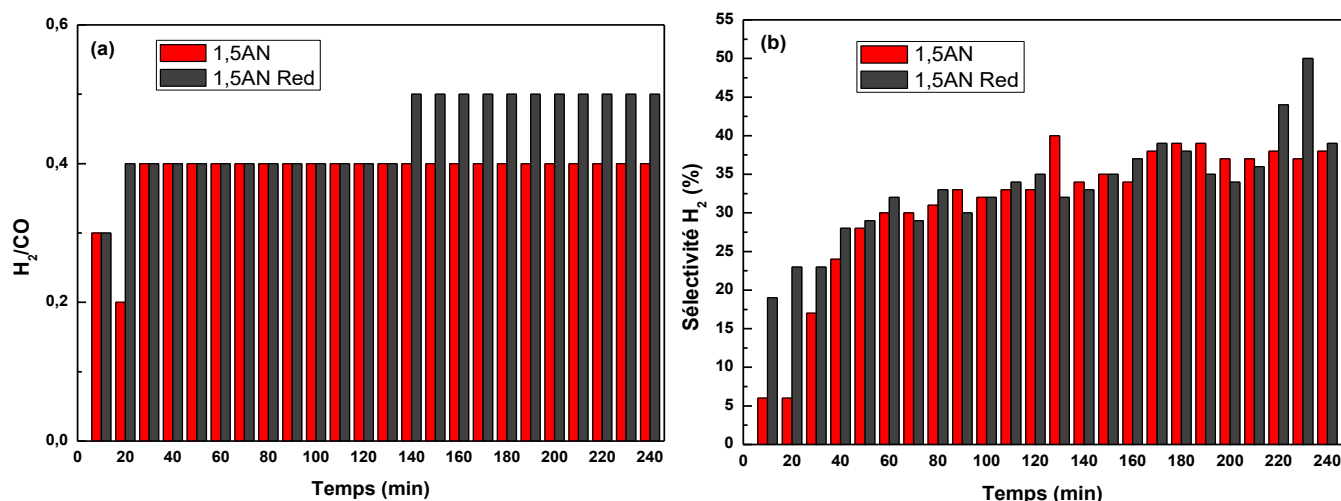


Figure III.26. Evolution du rapport H₂/CO (a) et de la sélectivité en hydrogène (b) en fonction du temps obtenue à 650°C sur le catalyseur 1.5AN600 avant et après réduction.

En conclusion, la réduction sous hydrogène n'a pas d'impact significatif sur les performances du catalyseur 1.5AN600 en fonction de la température. Les performances catalytiques inférieures de 1.5AN600 peuvent être attribuées à la présence d'impuretés détectées par l'analyse EDX et XPS.

III.4. Caractérisation des catalyseurs Ag-Ni après les tests catalytiques

Dans cette étude, nous allons examiner l'état des catalyseurs après les tests isothermes pour établir une corrélation avec l'évolution de leur surface pendant les réactions catalytiques. Pour ce faire, nous avons caractérisé les catalyseurs par DRX et spectroscopie Raman. Il convient de rappeler que les catalyseurs ont été préalablement tamisés pour éliminer le diluant utilisé durant l'acte catalytique (le carbure de silicium).

III.4.1. Diffraction des rayons X

L'analyse par DRX a été effectuée à température ambiante. La figure III.27 présente les diffractogrammes des catalyseurs Ag-Ni, avec et sans traitement préalable sous hydrogène, enregistrés après 04 heures de réaction lors des tests isothermes à 650°C et à 750°C.

En comparaison avec la figure III.4, on peut observer que pour tous les catalyseurs Ag-Ni utilisés dans les tests isothermes, des pics correspondant à la structure cubique de l'argent (PDF 89-3722) et à la phase cubique du nickel métallique (PDF 04-0850) sont présents. Cela indique une réduction complète du NiO par le milieu réactionnel au cours de la réaction. Ces résultats sont en accord avec ceux de l'analyse thermique ATG sous hydrogène (Figures III.13 et III.14). De plus, malgré le tamisage préalable des catalyseurs, on observe les pics caractéristiques du support utilisé (SiC) lors des tests catalytiques.

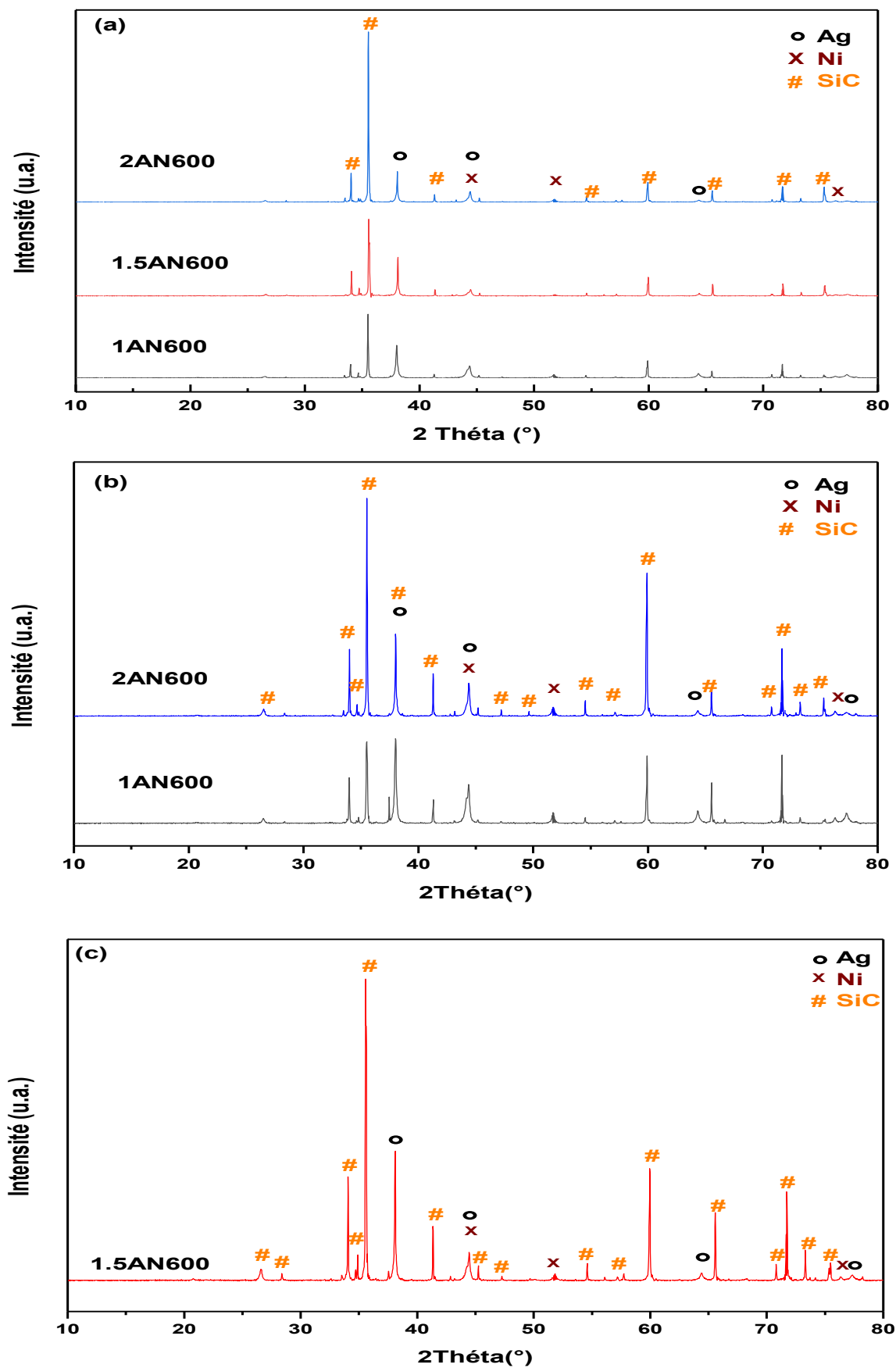


Figure III.27. DRX des catalyseurs Ag-Ni après les tests catalytiques à 650°C (a), à 750°C (b) ainsi que du catalyseur 1.5AN600 réduit après le test catalytique à 650°C (c).

III.4.2. Spectroscopie laser Raman

Les échantillons obtenus après les tests catalytiques isothermes ont été caractérisés par spectroscopie laser Raman. Les spectres Raman ont été enregistrés à température ambiante dans la plage de 200 à 800 cm^{-1} . La figure III.28 présente les spectres enregistrés des catalyseurs Ag-Ni, avec et sans traitement préalable sous atmosphère d'hydrogène, après 04 heures de réaction à 650°C et à 750°C.

En comparaison avec la figure III.5, après les tests catalytiques à 650°C et à 750°C sans traitement préalable sous hydrogène, on note la disparition des bandes de NiO et de Ag. La bande de très faible intensité vers 512 cm^{-1} pour 2AN600 à 650°C et la bande d'intensité vers 507 cm^{-1} pour 1AN600 à 750°C peuvent être attribuées au Ni et/ou Ag. Les bandes localisées à 760, 780 et 960 cm^{-1} pour les catalyseurs Ag-Ni après les tests catalytiques à 650°C et à 750°C sans traitement préalable à l'hydrogène, qui sont attribuées au SiC.

En revanche, pour le catalyseur 1.5AN600 réduit après test catalytiques à 650°C, on remarque uniquement l'apparition des bandes localisées à 760 et 780 cm^{-1} , qui sont attribuées au SiC. Aucune autre bande n'a été observée.

Ces résultats confirment la réduction de NiO et sont en accord avec ceux de la DRX. De plus, ces résultats laissent penser à la formation de l'alliage Ni-Ag.

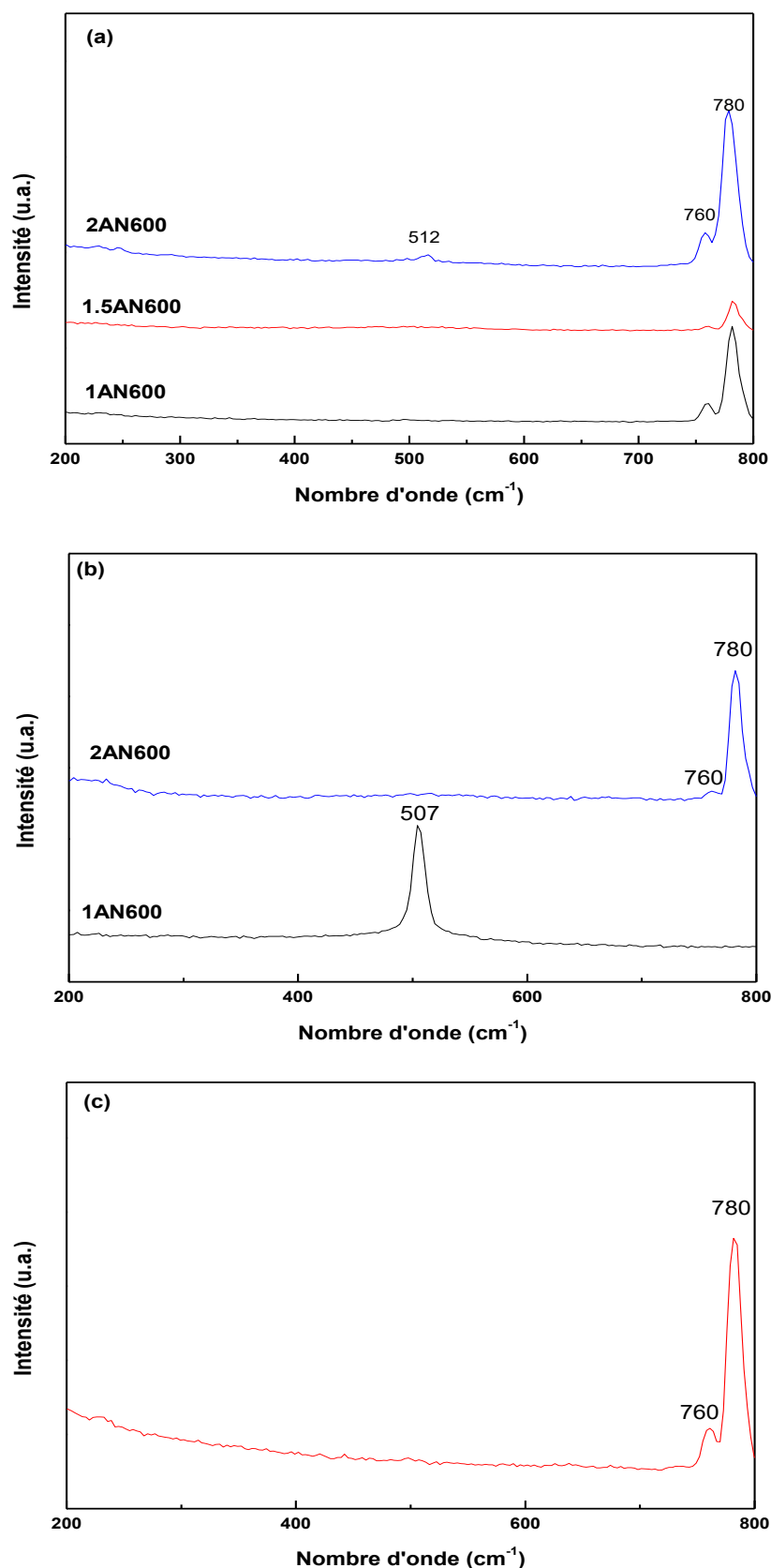


Figure III.28 Spectres Raman des catalyseurs des catalyseurs Ag-Ni après les tests catalytiques à 650°C (a) et à 750°C (b), ainsi que du catalyseur 1.5AN600 réduit après le test catalytique à 650°C (c).

Les diffractogrammes par DRX montrent la présence de pics correspondant à la structure cubique de l'argent et à la phase cubique du nickel métallique dans tous les catalyseurs Ag-Ni après les tests catalytiques à 650°C et à 750°C. Cela indique une réduction complète du NiO en cours de réaction.

Les spectres Raman révèlent la disparition des bandes de NiO et de Ag après les tests catalytiques à 650°C et à 750°C, confirmant ainsi la réduction de NiO.

III.5. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé des catalyseurs Ag-Ni par coprécipitation avec NaOH. La caractérisation de ces matériaux a été réalisée à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation en mode normal et en mode in-situ. Avant la calcination, la stabilité des précurseurs a été examinée par analyse thermique gravimétrique et différentielle couplée à la spectroscopie de masse, ainsi que par diffraction des rayons X à différentes températures de calcination. Après la calcination, les catalyseurs obtenus ont été caractérisés pour déterminer leur stœchiométrie, leurs propriétés structurales et texturales, leur réductibilité et acidité puis testés dans la réaction CH₄/CO₂

L'étude des systèmes Ag-Ni a permis de tirer les observations suivantes :

- Les résultats concordants des deux techniques (ATG-ATD-SM et DRX après différentes températures de calcination) ont permis de préciser la température de calcination, établie à 600 °C. Cette température garantit une décomposition thermique complète des précurseurs, favorisant ainsi la formation des phases cristallines souhaitées. En conséquence, les précurseurs ont été soumis à une calcination à 600 °C.

-L'analyse ICP révèle que la composition réelle ne correspondait pas parfaitement à la composition théorique. Des traces de sodium ont été détectées par ICP dans l'ensemble des catalyseurs. Par ailleurs, EDX a détecté d'autres impuretés dans les catalyseurs 1AN600 et 1.5AN600.

-Les analyses par DRX et Raman vont dans le même sens. Elles mettent en évidence la présence des phases Ag et NiO qui ont une structure cubique.

-L'affinement Rietveld a permis de montrer que l'oxyde de nickel est la phase prédominante avec un pourcentage massique qui augmente en fonction de l'accroissement du rapport Ni/Ag. Idem, pour la taille des cristallites de NiO qui augmente avec l'augmentation du rapport Ni/Ag.

-Les surfaces B.E.T, comprises entre 3 et 20 m²/g, dépendent fortement du métal présent dans les catalyseurs et de sa proportion par rapport au nickel. La meilleure surface est obtenue pour le catalyseur 1AN600 (20 m²/g).

-Les images MEB montrent que la morphologie des catalyseurs Ag-Ni varie en fonction de la teneur en nickel, avec une agglomération plus marquée à des concentrations plus élevées.

-L'analyse de la surface par XPS, réalisée sur l'ensemble des catalyseurs, montrent des énergies de liaison constantes pour Ag et Ni, indiquant des états d'oxydation uniques pour chaque élément. Ces résultats, corroborés par les analyses DRX et EDX, confirment la formation de phases distinctes pour Ag et Ni, avec une surface enrichie en Ni²⁺.

- L'analyse par TPR a révélé des domaines de réduction des catalyseurs assez proches, cependant, les températures des maxima de consommation d'hydrogène étaient légèrement différentes. La réduction s'est déroulée en deux étapes, conduisant à la formation de nickel métallique pour les catalyseurs Ag-Ni.

- Les analyses par DRX des catalyseurs réduits ont révélé une réduction complète de NiO en nickel dans les échantillons 1AN600 réduit, tandis que des réductions partielles ont été observées dans les échantillons 1.5AN600 et 2AN600, en raison de la concentration élevée d'oxyde de nickel. Ces observations sont en accord avec les résultats de la TPR.

- L'analyse de désorption en température programmée par TPD-NH₃ des catalyseurs 1AN600 et 2AN600 a mis en évidence la présence de sites acides faibles.

-Les tests de reformage à sec ont montré que les catalyseurs 1AN600 et 2AN600 sont actifs plus facilement sans prétraitement sous hydrogène. Le catalyseur 1AN600 présente la meilleure activité catalytique et une sélectivité élevée, tandis que, le solide 2AN600 affiche la meilleure sélectivité. La formulation 1.5AN600 présente la faible activité, et la désactivation des catalyseurs est probablement liée au frittage. Les catalyseurs à base d'argent semblent stabiliser la formation de coke.

-Les tests isothermes réalisés à 650 °C ont montré que les catalyseurs Ag-Ni présentaient des sélectivités variables et ont montré une tendance à la désactivation progressive. Cependant, les tests à 750°C ont montré que les catalyseurs 1AN600 et 2AN600 maintiennent une conversion

élevée de CH_4 et CO_2 avec des rapports H_2/CO proches de 1. Ainsi, les catalyseurs sont restés actifs tout au long de l'expérience. Cela suggère que la température de 750°C favorise une grande conversion et un rapport H_2/CO de 1 pour ces catalyseurs. Globalement, ces tests en isothermes ont montré que les catalyseurs Ag-Ni présentent des performances stables, mais leur comportement peut varier en fonction des conditions de réaction et du temps. Les catalyseurs ont démontré une capacité à réduire les réactions secondaires indésirables telles que la réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS) et la formation de coke (Réaction de Boudouard), tout en maintenant des rapports H_2/CO favorables.

-Afin d'augmenter la concentration des espèces métalliques Ni° actives dans la transformation du méthane pour le système 1.5AN600, une étude de prétraitement réducteur par hydrogène a été effectuée. Les résultats indiquent que 1.5AN600 agit comme un catalyseur ayant une faible activité pour le reformage à sec du CH_4 même après réduction. En effet, la réduction in-situ, ne permet pas d'avoir une conversion importante des réactifs en gaz de synthèse sans doute à cause des impuretés présentes dans le catalyseur 1.5AN600 et aussi à cause de son non homogénéité.

-La caractérisation postérieure aux tests isothermes des catalyseurs a révélé que les diffractogrammes DRX présentaient des pics correspondant à une structure cubique d'argent et à une phase cubique de nickel métallique, indiquant ainsi une réduction complète du NiO . Les spectres Raman confirment la réduction de NiO et Ag, avec l'apparition de bandes attribuées au carbure de silicium (SiC). Ces résultats confirment que les catalyseurs ont subi des réductions significatives des oxydes métalliques pendant les tests catalytiques isothermes.

En conclusion, les catalyseurs contenant du Ag sont relativement stables dans le temps. Étant donné qu'aucun dépôt de coke pour les trois catalyseurs mixtes n'est pas détecté par DRX, la perte d'activité observée pourrait être principalement attribué au frittage.

Références bibliographiques

- [1] Ashok, J., Subrahmanyam, M., & Venugopal, A. (2008). Hydrotalcite structure derived Ni–Cu–Al catalysts for the production of H₂ by CH₄ decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(11), 2704-2713.
- [2] Wang, L., & Qin, X. Y. (2014). Effect of calcination methods on electrochemical performance of NiO used as electrode materials for supercapacitor. *Bulletin of Materials Science*, 37, 649-654.
- [3] Pandey, S. K., Tripathi, M. K., Ramanathan, V., Mishra, P. K., & Tiwary, D. (2021). Highly facile Ag/NiO nanocomposite synthesized by sol-gel method for mineralization of rhodamine B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 159, 110287.
- [4] Zhou, L.-X., Y.-Y. Yang, et al. (2021). "In situ synthesis of Ag/NiO derived from hetero-metallic MOF for supercapacitor application." *Chemical Papers* 75: 1795-1807.
- [5] Nagamuthu, S. and K.-S. Ryu (2019). "Synthesis of Ag/NiO honeycomb structured nanoarrays as the electrode material for high performance asymmetric supercapacitor devices." *Scientific Reports* 9(1): 4864.
- [6] Aydoghmish, S. M., S. Hassanzadeh-Tabrizi, et al. (2019). "Facile synthesis and investigation of NiO–ZnO–Ag nanocomposites as efficient photocatalysts for degradation of methylene blue dye." *Ceramics International* 45(12): 14934-14942.
- [7] Khedkar, C. V., A. S. Vedpathak, et al. (2023). "Synthesis, characterization, electrochemical and catalytic performance of NiO nanostructures and Ag-NiO nanocomposite." *Chemical Physics Impact* 6: 100153.
- [8] Lee, S. H., Cheong, H. M., Park, N. G., Tracy, C. E., Mascarenhas, A., Benson, D. K., & Deb, S. K. (2001). Raman spectroscopic studies of Ni–W oxide thin films. *Solid State Ionics*, 140(1-2), 135-139.
- [9] Wang, D., Xu, S., Wu, L., Li, Z., Zhu, P., & Wang, D. (2020). Spin–phonon coupling in NiO nanoparticle. *Journal of Applied Physics*, 128(13).
- [10] ZHANG, X.-w., Y.-x. SU, et al. (2019). "Effect of Ag on deNO_x performance of SCR-C₃H₆ over Fe/Al-PILC catalysts." *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 47(11): 1368-1378.
- [11] Benrabaa, R., Fares, A., Fodil Cherif, N., Gouasmia, A., Yeste, P., & Cauqui, M. A. (2022). Catalytic oxidation of carbon monoxide over CeO₂ and La₂O₃ oxides supported nickel catalysts: The effect of the support and NiO loading. *ChemistrySelect*, 7(22), e202104133.
- [12] Predoi, D., A. Jitianu, et al. (2006). "Study of Fe_xO_y–SiO₂ nanoparticles obtained by sol-gel synthesis." *Dig. J. Nanomater. Biostruct* 1: 93-97.
- [13] Singh, A., & Yadav, B. C. (2023). Green synthesized ZnO/NiO heterostructures based quick responsive LPG sensor for the detection of below LEL with DFT calculations. *Results in Surfaces and Interfaces*, 11, 100103.
- [14] Zahra, S., & Rehman, M. Z. U. (2020). Characterization of sol-gel prepared silica supported NiO-CuO composites. *Journal of the chemical society of Pakistan*, 42(2), 164-170.

- [15] Prieto, P., Nistor, V., Nouneh, K., Oyama, M., Abd-Lefdil, M., & Díaz, R. XPS study of silver, nickel and bimetallic silver–nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth. *Applied Surface Science* **2012**, 258(22), 8807-8813. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.095>.
- [16] X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) reference pages. <http://www.xpsfitting.com/>
- [17] Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science* **2011**, 257(7), 2717-2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.
- [18] Rynkowski, J. M., Paryjczak, T., & Lenik, M. (1993). On the nature of oxidic nickel phases in NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 106(1), 73-82.
- [19] Wandekar, R., M. Ali, et al. (2006). "Physicochemical studies of NiO–GDC composites." *Materials Chemistry and Physics* 99(2-3): 289-294.
- [20] Augusto, B. L., L. O. Costa, et al. (2012). "Ethanol reforming over Ni/CeGd catalysts with low Ni content." *International journal of hydrogen energy* 37(17): 12258-12270.
- [21] Pérez-Hernández, R., Galicia, G. M., Anaya, D. M., Palacios, J., Angeles-Chavez, C., & Arenas-Alatorre, J. (2008). Synthesis and characterization of bimetallic Cu–Ni/ZrO₂ nanocatalysts: H₂ production by oxidative steam reforming of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(17), 4569-4576.
- [22] Benrabaa, R., Löfberg, A., Rubbens, A., Bordes-Richard, E., Vannier, R. N., & Barama, A. Structure, reactivity and catalytic properties of nanoparticles of nickel ferrite in the dry reforming of methane. *Catalysis today* 2013, 203, 188-195. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.06.002>.
- [23] Montoya, J. A., E. Romero-Pascual, et al. (2000). "Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂–CeO₂ catalysts prepared by sol–gel." *Catalysis Today* 63(1): 71-85.
- [24] Shan, W., M. Luo, et al. (2003). "Reduction property and catalytic activity of Ce_{1-x}Ni_xO₂ mixed oxide catalysts for CH₄ oxidation." *Applied Catalysis A: General* 246(1): 1-9.
- [25] Kirumakki, S. R., B. G. Shpeizer, et al. (2006). "Hydrogenation of naphthalene over NiO/SiO₂–Al₂O₃ catalysts: structure–activity correlation." *Journal of Catalysis* 242(2): 319-331.
- [26] Joo, O. S., & Jung, K. D. (2002). CH₄ dry reforming on alumina-supported nickel catalyst. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23(8), 1149-1153.
- [27] De Rogatis, L., Montini, T., Lorenzuti, B., & Fornasiero, P. (2008). Ni_xCu_y/Al₂O₃ based catalysts for hydrogen production. *Energy & Environmental Science*, 1(4), 501-509.
- [28] Monti, D. A., & Baiker, A. (1983). Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters. *Journal of Catalysis*, 83(2), 323-335.
- [29] Yu, M., Zhu, Y. A., Lu, Y., Tong, G., Zhu, K., & Zhou, X. (2015). The promoting role of Ag in Ni–CeO₂ catalyzed CH₄-CO₂ dry reforming reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 43-56.
- [30] Robertson, S. D., McNicol, B. D., De Baas, J. H., Kloet, S. C., & Jenkins, J. W. (1975). Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction. *Journal of Catalysis*, 37(3), 424-431.

- [31] Brown, R., Cooper, M. E., & Whan, D. A. (1982). Temperature programmed reduction of alumina-supported iron, cobalt and nickel bimetallic catalysts. *Applied Catalysis*, 3(2), 177-186.
- [32] Afzal, M., Theocharis, C. R., & Karim, S. (1993). Temperature programmed reduction of silica supported nickel catalysts. *Colloid and Polymer Science*, 271, 1100-1105.
- [33] Casenave, S., H. Martinez, et al. (2001). "Acid-base properties of Mg-Ni-Al mixed oxides using LDH as precursors." *Thermochimica Acta* 379(1-2): 85-93.
- [34] Casenave, S., H. Martinez, et al. (2003). "Acid-Base properties of MgCuAl mixed oxides." *Journal of thermal analysis and calorimetry* 72(1): 191-198.
- [35] Marrero-Jerez, J., Chinarro, E., Moreno, B., Colomer, M. T., Jurado, J. R., & Núñez, P. (2014). TPR studies on NiO-CGO composites prepared by combustion synthesis. *Ceramics International*, 40(2), 3469-3475.
- [36] Hallassi, M., R. Benrabaa, et al. (2022). "Characterization and Syngas Production at Low Temperature via Dry Reforming of Methane over Ni-M (M= Fe, Cr) Catalysts Tailored from LDH Structure." *Catalysts* 12(12): 1507.
- [37] Slagtern, Å. and U. Olsbye (1994). "Partial oxidation of methane to synthesis gas using La-MO catalysts." *Applied Catalysis A: General* 110(1): 99-108.
- [38] Yu, M., Zhu, Y. A., Lu, Y., Tong, G., Zhu, K., & Zhou, X. (2015). The promoting role of Ag in Ni-CeO₂ catalyzed CH₄-CO₂ dry reforming reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 43-56.
- [39] Vang, R. T., K. Honkala, et al. (2005). "Controlling the catalytic bond-breaking selectivity of Ni surfaces by step blocking." *Nature materials* 4(2): 160-162.
- [40] Parizotto, N., K. Rocha, et al. (2007). "Alumina-supported Ni catalysts modified with silver for the steam reforming of methane: effect of Ag on the control of coke formation." *Applied Catalysis A: General* 330: 12-22.
- [41] Gavrielatos, I., D. Montinaro, et al. (2009). "Thermogravimetric and Electrocatalytic Study of Carbon Deposition of Ag-doped Ni/YSZ Electrodes under Internal CH₄ Steam Reforming Conditions." *Fuel Cells* 9(6): 883-890.
- [42] Jeong, H. and M. Kang (2010). "Hydrogen production from butane steam reforming over Ni/Ag loaded MgAl₂O₄ catalyst." *Applied Catalysis B: Environmental* 95(3-4): 446-455.
- [43] Rovik, A. K., S. K. Klitgaard, et al. (2009). "Effect of alloying on carbon formation during ethane dehydrogenation." *Applied Catalysis A: General* 358(2): 269-278.
- [44] Xu, Y., C. Fan, et al. (2012). "Effect of Ag on the control of Ni-catalyzed carbon formation: A density functional theory study." *Catalysis Today* 186(1): 54-62.
- [45] Zhu, Y.-A., D. Chen, et al. (2010). "First-principles calculations of C diffusion through the surface and subsurface of Ag/Ni (1 0 0) and reconstructed Ag/Ni (1 0 0)." *Surface Science* 604(2): 186-195.
- [46] Lauritsen, J. V., R. T. Vang, et al. (2006). "From atom-resolved scanning tunneling microscopy (STM) studies to the design of new catalysts." *Catalysis Today* 111(1-2): 34-43.

- [47] Blom, R., Dahl, I. M., Slagtem, Å., Sortland, B., Spjelkavik, A., & Tangstad, E. (1994). Carbon dioxide reforming of methane over lanthanum-modified catalysts in a fluidized-bed reactor. *Catalysis today*, 21(2-3), 535-543.
- [48] Cant, N. W., Dümpelmann, R., & Maitra, A. M. (1997). A comparison of nickel and rhodium catalysts for the reforming of methane by carbon dioxide. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 107, pp. 491-496). Elsevier.
- [49] Nikoo, M. K., & Amin, N. A. S. (2011). Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. *Fuel Processing Technology*, 92(3), 678-691.
- [50] Bachiller-Baeza, B., Mateos-Pedrero, C., Soria, M. A., Guerrero-Ruiz, A., Rodemerck, U., & Rodríguez-Ramos, I. (2013). Transient studies of low-temperature dry reforming of methane over Ni-CaO/ZrO₂-La₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 450-459.
- [51] Wei, J., & Iglesia, E. (2004). 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*, 224(2), 370-383.

Catalyseurs ternaires Ag-Cu-Ni : caractérisation et réactivité

En raison de la formation de coke engendrée par les systèmes Cu-Ni (chapitre II) et de la stabilité modérée des systèmes Ag-Ni (Chapitre III), et afin de développer de catalyseurs plus actifs et plus stable dans la réaction CH_4/CO_2 , nous avons pensé à combiner les deux métaux, Cu et Ag dans la même structure en formant des catalyseurs ternaires Ag-Cu-Ni. Pour cela, une série de formulations Ag-Cu-Ni a été élaborée avec différents rapports molaires Ni/Ag+Cu (1, 1.5 et 2) en utilisant la méthode de coprécipitation par NaOH, comme détaillé dans le chapitre II. Les systèmes élaborés ont été désignés sous les noms respectifs de 1ACN600, 1.5ACN600 et 2ACN600. Comme pour les binaires Cu-Ni (Chapitre II) et Ag-Ni (Chapitre III), ces catalyseurs ont été également caractérisés par plusieurs techniques (ATG-ATD-SM, DRX, Raman, ICP, BET, XPS, MEB-EDX, H_2 -TPR, H_2 -ATG et TPD- NH_3) et testés dans la réaction du reformage à sec du méthane.

De même pour les systèmes Ag-Ni, après les tests catalytiques, nous avons caractérisé un catalyseur ternaire représentatif pour élucider l'évolution de sa structure au cours de la réaction, et éventuellement, répondre à des questions relatives à son activité, sa sélectivité, et sa stabilité.

IV.1. Synthèse des catalyseurs ternaires Ag-Cu-Ni

Les différentes étapes de la synthèse de nos formulations ternaires Ag-Cu-Ni peuvent être résumées en trois grandes étapes comme suit :

- i) **Coprécipitation des sels métalliques** : Une solution de sels métalliques est préparée en mélangeant des solutions aqueuses de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de nitrate d'argent $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans des proportions variables pour obtenir différents rapports molaires Ni/(Ag+Cu). Une solution de soude à 2M est ajoutée goutte à goutte de manière contrôlée, pour maintenir le pH du mélange réactionnel constant, à la valeur d'environ 10.
- ii) **Filtration, lavage et séchage** : le précipité formé est séparé, lavé abondamment avec de l'eau distillée jusqu'à élimination des ions excédentaires (NO_3^- , Na^+). Finalement, le produit est séché dans une étuve à 100 °C pendant 16 h, récupéré sous forme d'une poudre après broyage dans un mortier en agate.
- iii) **Calcination** : Les solides séchés ont été calcinés à 600 °C pendant 4h, sous un flux d'air sec dans un four à moufle. La vitesse de montée en température est de 5 °C/min.

Les catalyseurs obtenus sont notés comme suit dans la suite du manuscrit : 1ACN600, 1.5ACN600 et 2ACN600.

IV.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs ternaires Ag-Cu-Ni

IV.2.1. Etude de la stabilité des précurseurs Ag-Cu-Ni

La stabilité thermique a été évaluée au moyen de l'analyse thermique gravimétrique et différentielle couplée à la spectrométrie de masse (ATG-ATD-SM). Rappelons encore que cette méthode permet de surveiller l'évolution des précurseurs en fonction de la température, d'identifier la température optimale de calcination et de déterminer les espèces responsables des diverses pertes de masse.

L'analyse a été réalisée sur un précurseur représentatif à savoir 2ACN100 sur une plage de températures s'étendant de la température ambiante jusqu'à 1000°C. Les thermogrammes enregistrés et les signaux de l'analyse thermocinétique des différentes espèces dégagées et détectées par spectroscopie de masse sont représentés sur les figures IV.1 et IV.2. Les différentes pertes de masse et leurs températures respectives sont consignées dans le tableau IV.1.

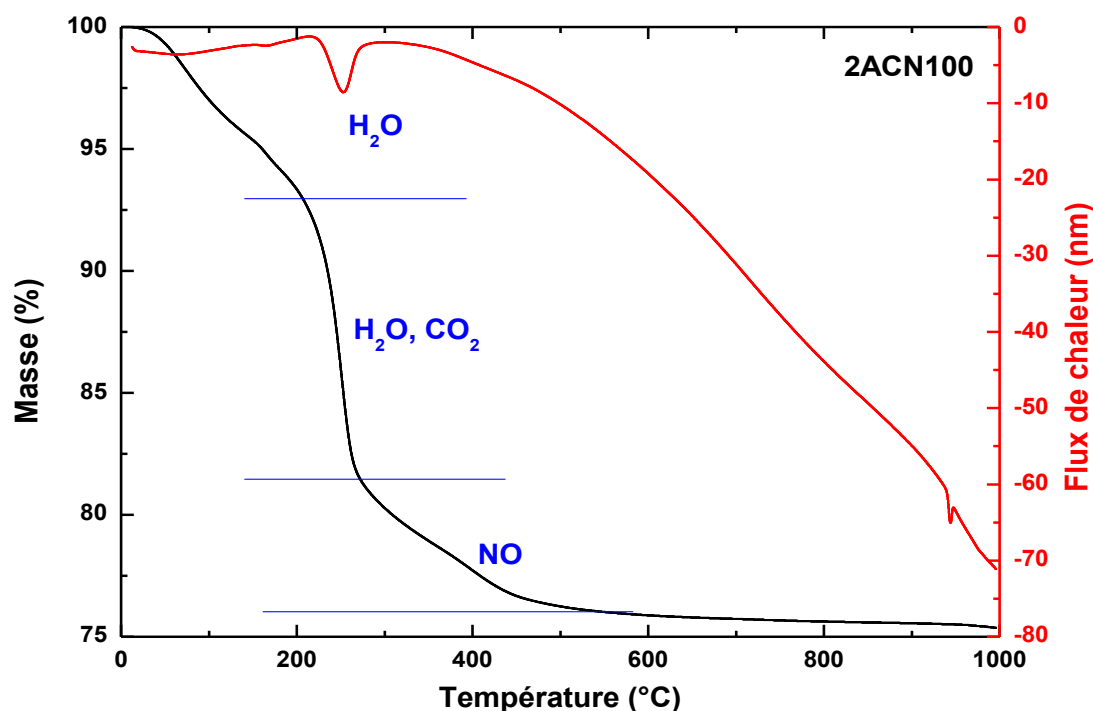


Figure IV.1. ATG-ATD sous air du précurseur 2ACN100.

La variation de masse en fonction de la température du matériau (Figure IV.1) révèle trois pertes de masse sur la courbe ATG, avec des pics endothermiques sur la courbe ATD. Les analyses correspondantes mettent en évidence principalement trois étapes de décomposition : la déshydratation, la déshydroxylation et le départ de l'anion. Les pertes de masse sont attribuables à l'eau, aux carbonates et aux nitrates. Sur le thermogramme de masse (Figure IV.2), les masses 18, 30 et 44 correspondent respectivement à H₂O, NO et CO₂.

La décomposition thermique du précurseur 2ACN100 (Figure IV.1) est présentée comme suit :

- La première étape a lieu jusqu'à 208 °C qui correspond à une première perte de masse de l'ordre 7% causée par le départ de l'eau physiosorbée et celui des structures des nitrates [1-3].
- La deuxième perte de masse voisine de 12% à des températures de 208°C à 269 °C, lié à la décomposition de l'anion carbonate volatilisé sous forme de (CO₂) avec élimination d'eau, le groupement hydroxyle est remplacé par l'atome d'oxygène des anions [1,2,4,5].

Ces deux phénomènes entraînent la destruction de la structure de l'hydroxyde et la formation d'oxydes mixtes [3] (NiO, CuO et probablement Ag₂O). Un phénomène endothermique présent sur la courbe ATD centré à 254°C correspond à la deuxième perte de masse.

- La troisième perte de masse s'effectue entre 269°C et 578°C qui représente 5%, cette perte de masse peut être associée au départ des nitrates.

Un phénomène endothermique a été enregistré à 946°C qui peut être dû au changement de structure des oxydes correspondants.

Tableau IV.1. Résultats ATG-ATD-SM sous air du précurseur 2ACN100

Précurseur	Domaine de T° (°C)	Espèces dégagées	Perte de masse %	Perte de masse total %
2ACN100	T _{amb} -208	H ₂ O	7	24
	208-269	H ₂ O, CO ₂	12	
	269-578	NO	5	
	578-1000			

L'analyse thermique montre que le précurseur 2ACN100 présente une certaine stabilité dans le domaine allant de 600°C jusqu'à 1000°C.

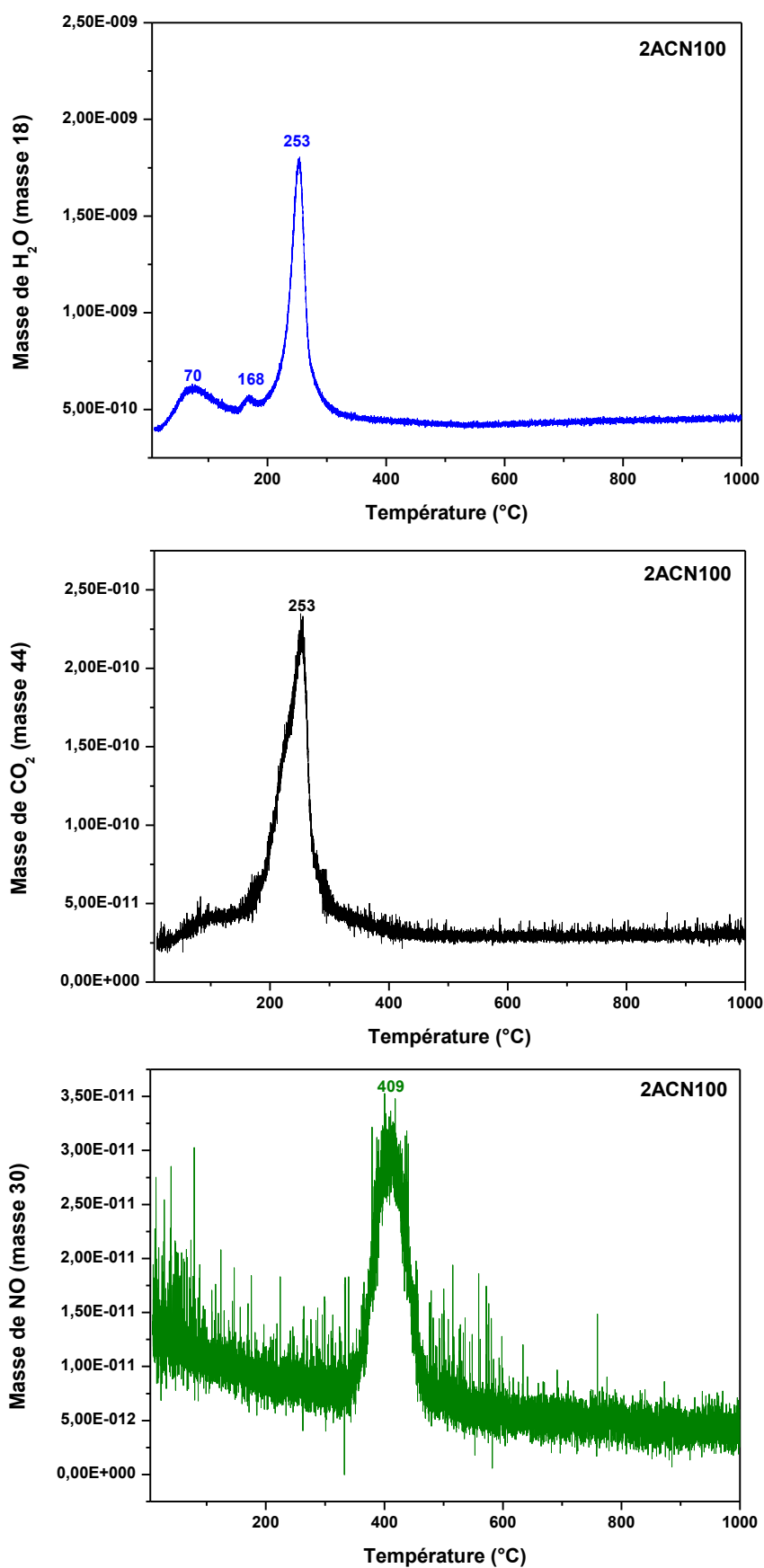


Figure IV.2. Analyse par spectrométrie de masse des gaz dégagés du précurseur 2ACN100.

Les résultats de l'analyse thermique (ATG-ATD-SM) indiquent que la composition du catalyseur reste stable à des températures élevées. Afin d'étudier comparativement ces systèmes ternaires avec ceux binaires (chapitres II et III) et étant donné que la réaction de reformage à sec du méthane se produit dans une plage de température de 600 à 800 °C, nous avons opté pour une température de calcination de 600 °C.

IV.2.2. Étude de la stœchiométrie des catalyseurs Ag-Cu-Ni

Une investigation de la stœchiométrie des catalyseurs Ag-Cu-Ni, après calcination à 600 °C, a été menée en utilisant l'analyse élémentaire par la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) et la spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX), nous procurant ainsi leur composition effective.

IV.2.2.1. Analyse élémentaire par ICP

Nous avons réalisé une analyse par ICP pour mesurer la concentration de nickel, d'argent et de cuivre dans nos échantillons, et les résultats sont résumés dans le tableau IV.2.

D'après ces résultats, on constate, les rapports expérimentaux pour les catalyseurs Ag-Cu-Ni sont en bonne adéquation avec les rapports théoriques. Ces résultats valident les synthèses effectuées pour la série ternaire. De plus, l'analyse révèle la présence de traces de sodium se situant entre 0,01 - 0,02 % pour l'ensemble des catalyseurs.

Les rapports molaires Ni/Ag+Cu des catalyseurs synthétisés, ne correspondent pas exactement aux ratios souhaités. Cela pourrait s'expliquer par la basse température de calcination (600°C pendant 4 heures) ou par une précipitation incomplète de Ni(OH)₂ lors du processus de synthèse.

IV.2.2.2. Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie

Nous avons effectué des analyses EDX sur le catalyseur 2ACN600 afin d'identifier les éléments présents dans les couches superficielles et de leurs pourcentages respectifs. Cette analyse a été réalisée à différents emplacements de la zone analysée, avec une profondeur d'analyse de l'ordre du nanomètre. Les spectres enregistrés sont présentés en annexe 2 (Figure A.4), et le tableau IV.2 résume les résultats, comparant la composition théorique établie lors de la préparation avec la composition réelle déterminée par EDX.

Le catalyseur 2ACN600 est constitué de nickel, argent, cuivre et oxygène. L'analyse EDX révèle un rapport massique Ni/Ag+Cu similaire à la valeur théorique, ce qui témoigne les bonnes conditions opératoires utilisées lors de notre synthèse. Aucun autre élément n'a été détecté, ce qui suggère que ce catalyseur ne présente pas de contamination, même si du sodium (Na) a été détecté par ICP. L'analyse démontre une répartition uniforme des particules dans le 2ACN600, ce qui implique sa pureté et son homogénéité.

Tableau IV.2. Résultats de l'analyse élémentaire par ICP et EDX des catalyseurs Ag-Cu-Ni

Catalyseur	Ag (%)	Cu (%)	Ni (%)	Na (%)	Rapport			
					Formule	Théorique	ICP	EDX
1ACN600	31.2	19.3	38	0.01	$\frac{Ni}{Ag + Cu}$	1	0.7	/
1.5ACN600	17.5	16.5	48.1	0.01		1.5	1.4	/
2ACN600	15.3	12.7	48.7	0.01		2	1.7	2

Les résultats indiquent que la synthèse des catalyseurs Ag-Cu-Ni est conforme aux attentes théoriques. D'après l'analyse élémentaire par EDX, le catalyseur 2ACN600 semble être exempt de contamination par d'autres éléments. Quoique ICP a révélé l'existence des traces de sodium pour l'ensemble de catalyseur.

IV.2.3. Etude structurale des catalyseurs Ag-Cu-Ni

Nous avons analysé la structure de nos catalyseurs Ag-Cu-Ni en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) et la Spectroscopie Laser Raman (SLR) à la température ambiante.

IV.2.3.1. Diffraction des rayons X

L'analyse par DRX réalisée à la température ambiante a permis d'identifier les phases présentes dans les échantillons élaborés. Les diffractogrammes en fonction de la teneur en nickel pour les trois catalyseurs Ag-Cu-Ni après leur calcination à 600°C sous un flux d'air pendant 4 heures sont représentés dans la figure IV.3.

Les diffractogrammes révèlent la coexistence de plusieurs phases (NiO, CuO et Ag) dans les trois catalyseurs Ag-Cu-Ni étudiés. La phase NiO est identifiable par la présence de pics de diffraction situés aux angles 2θ d'environ 37.2°, 43.3°, 62.9° et 79.4° (PDF 47-1049) [6]. L'argent métallique présente des pics de diffraction repérables aux angles 2θ d'environ 38.1°, 44.3°, 64.4° et 77.4° (PDF 89-3722). La phase CuO est détectée grâce à ses pics localisés aux angles 2θ

d'environ 35.5° , 38.7° , 48.7° , et 75.2° (PDF 45-0937) [7]. Quant aux pics à $2\theta = 58.3^\circ$, 61.5° , 65.7° , 66.2° et 68.1° caractéristiques de CuO, ils sont détectés seulement pour 1ACN600 et 1.5ACN600

En observant attentivement la figure IV.3, on constate que les diffractogrammes ont une allure similaire avec de légères différences qui se manifestent principalement dans deux aspects :

- La diminution progressive de l'intensité des pics associés à l'argent à mesure que le rapport Ni/Ag+Cu augmente, surtout pour le premier pic où une diminution significative est observée.
- La disparition de certains pics associés au CuO aux valeurs de $2\theta \approx (48.7^\circ, 58.3^\circ, 61.5^\circ, 65.7^\circ, 66.2^\circ \text{ et } 68.1^\circ)$ lorsque le rapport Ni/Ag+Cu augmente lors de la préparation des échantillons.

Cela suggère que l'augmentation de la proportion de nickel par rapport à l'argent et au cuivre peut entraîner une diminution de l'intensité des pics d'argent et la disparition de certains pics de CuO.

Par ailleurs, le tableau IV.3 mentionne une grande taille de cristallites d'argent pour l'échantillon 1ACN600, ce qui est en accord avec l'observation des pics d'intensité élevée dans son diffractogramme.

En conclusion, les observations des diffractogrammes indiquent la présence de différentes phases dans les catalyseurs Ag-Cu-Ni, et les variations d'intensité des pics sont liées à l'augmentation du rapport Ni/Ag+Cu dans les échantillons étudiés.

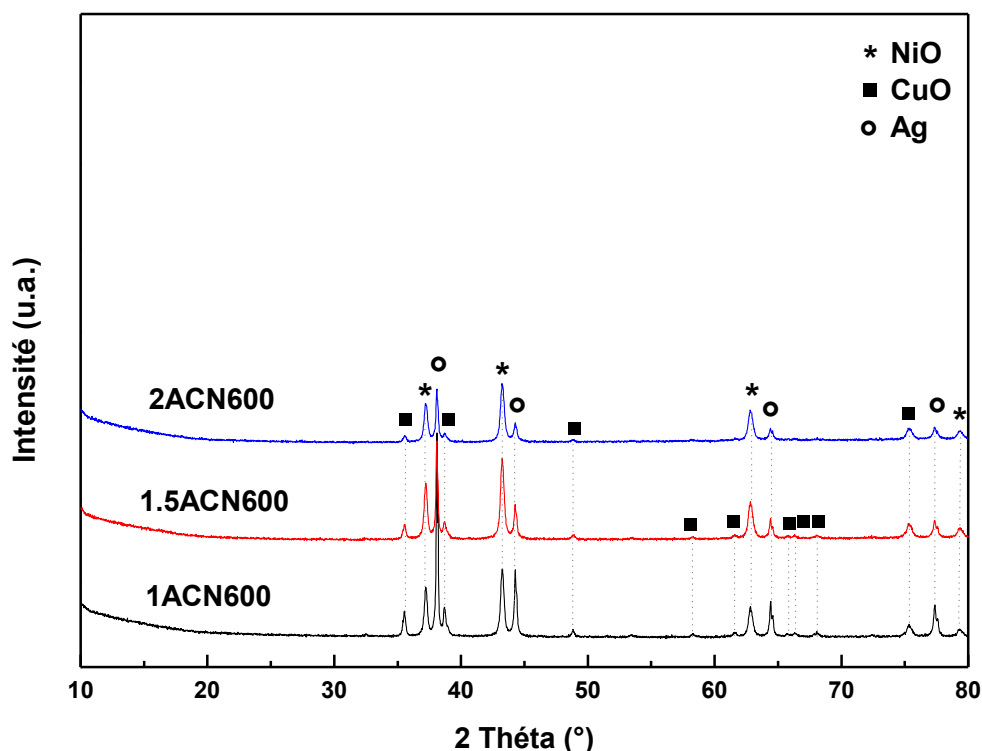


Figure IV.3. DRX à température ambiante des catalyseurs Ag-Cu-Ni calcinés à 600 °C.

- **Détermination des paramètres cristallographiques par Affinement Rietveld**

Nous avons effectué un affinement Rietveld afin de déterminer divers paramètres cristallographiques, lesquels sont répertoriés dans le tableau IV.3.

L'affinement Rietveld met en évidence que l'oxyde de nickel est la phase principale, confirmant ainsi les résultats de l'analyse EDX pour le 2ACN600 (Tableau IV.2). Par ailleurs, le pourcentage massique de NiO dans les catalyseurs Ag-Cu-Ni augmente proportionnellement à l'augmentation du rapport Ni/Ag+Cu. Par ailleurs, l'affinement Rietveld a permis d'établir que la taille des cristallites des phases détectées NiO, CuO et Ag diminuent avec l'augmentation du rapport $Ni/Ag+Cu$.

Les paramètres cristallographiques conservent une cohérence constante pour tous les catalyseurs, s'organisant dans un ordre décroissant de la manière suivante :

Paramètre de maille : 4.7 \AA (CuO) > 4.2 \AA (NiO) > 4.1 \AA (Ag)

Volume de la maille : 81.2 \AA^3 (CuO) > 73.1 \AA^3 (NiO) > 68.3 \AA^3 (Ag).

Densité : 10.5 g/cm^3 (Ag) > 6.8 g/cm^3 (NiO) > 6.5 g/cm^3 (CuO).

Le paramètre de maille et le volume de maille concordent entre eux. Le tableau IV.3 illustre également la hétérogénéité des échantillons Ag-Cu-Ni classés par ordre décroissant:

1ACN600 >> 1.5ACN600 > 2ACN600

Tableau IV.3. Paramètres cristallographiques des catalyseurs synthétisés

Catalyseur	Phase (%) ^a	Tc (nm) ^b	a (Å) ^c	V (Å ³) ^d	d (g/cm ³) ^e	S _{BET} (m ² /g)
1ACN600	NiO (59)	28.7	4.2	73.1	6.8	6
	CuO (19)	52	4.7	81.2	6.5	
	Ag (22)	65	4.1	68.3	10.5	
1.5ACN600	NiO (75)	25.6	4.2	73.1	6.8	9
	CuO (13)	42	4.7	81.2	6.5	
	Ag (12)	54	4.1	68.3	10.5	
2ACN600	NiO (80)	23.5	4.2	73.1	6.8	7
	CuO (9)	35	4.7	81.2	6.5	
	Ag (11)	38.2	4.1	68.4	10.5	

IV.2.3.2. Spectroscopie laser Raman

Nos échantillons ont été soumis à une caractérisation par Spectroscopie laser Raman. Pour chaque échantillon, plusieurs cristallites ont été pris en compte. Pour l'attribution des différents pics, nous nous sommes référés aux travaux de la littérature. Les spectres correspondants sont présentés dans la figure IV.4.

Les spectres enregistrés ont clairement révélé des bandes attribuées à la phase NiO (aux alentours de ~ 518 , 526 et 529 cm^{-1}) [8] ainsi qu'à la phase CuO (aux alentours de ~ 283 , 299 et 294 cm^{-1}) [9-11] et à la phase Ag (aux alentours de ~ 464 , 419 et 465 cm^{-1}).

En comparaison avec la valeur généralement observée à 492 cm^{-1} pour l'oxyde de nickel pur [8,12], le déplacement de la bande vers d'autres fréquences pour l'ensembles des catalyseurs indique l'effet de l'ajout du cuivre et/ou de l'argent ainsi que du rapport Ni/Ag+Cu.

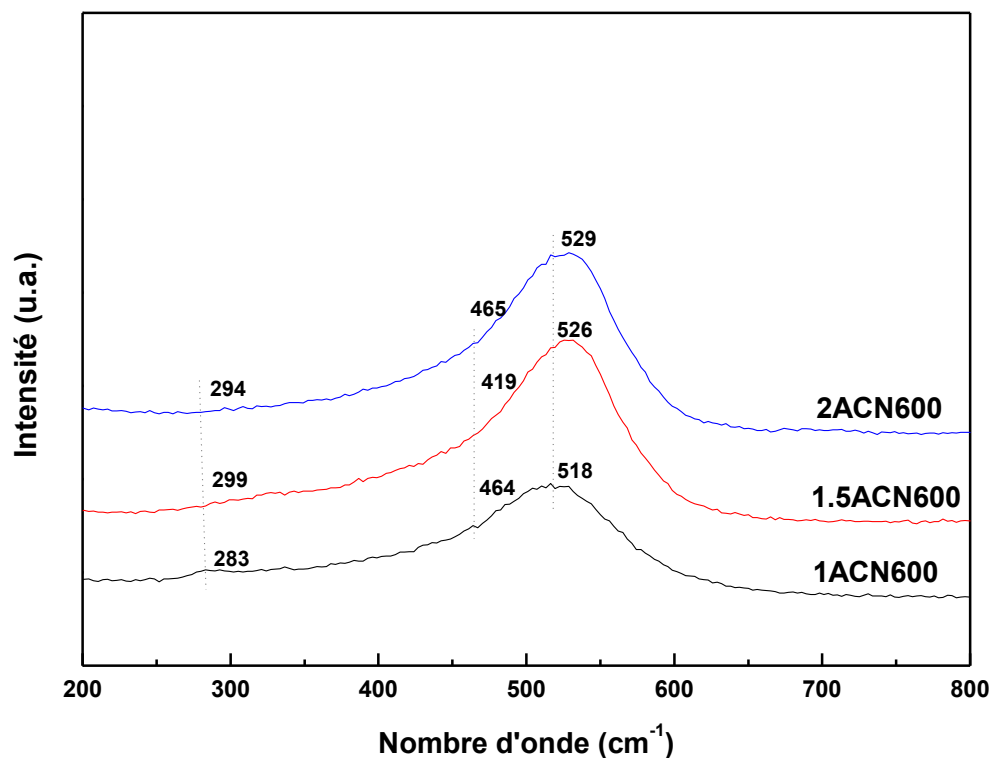


Figure IV.4. Spectres Raman des catalyseurs Ag-Cu-Ni.

L'ensemble des systèmes Ag-Cu-Ni élaborés caractérisé par spectroscopie laser du Raman, corroborant pleinement les conclusions tirées par DRX. Les systèmes Ag-Cu-Ni se présentent sous forme de mélanges de phases, comprenant (Ag, CuO et NiO). La phase NiO est identifiée comme étant la principale phase présente. Les résultats Raman confirment la non-homogénéité de Ag-Cu-Ni, en accord avec l'affinement Rietveld.

IV.2.4. Etude texturale des catalyseurs Ag-Cu-Ni

Nous avons examiné nos échantillons en utilisant plusieurs techniques, notamment la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) pour évaluer leur surface spécifique, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour analyser leur morphologie, et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) pour étudier la composition élémentaire et l'état chimique des matériaux.

IV.2.4.1. Mesure des aires spécifiques par BET

La figure IV.5 représente les variations des surfaces spécifiques en fonction de la teneur en nickel pour l'ensemble des solides préparés. Les valeurs typiques de la surface spécifique varient entre 6 et 9 m²/g. Aussi, on remarque qu'en présence de l'argent et du cuivre, on obtient des faibles surfaces spécifiques quel que soit le rapport.

Les faibles surfaces spécifiques des catalyseurs Ag-Cu-Ni correspondent parfaitement aux tailles cristallines plus grandes de NiO, CuO et Ag calculées par affinement Rietveld (Tableau IV.3).

Les surfaces spécifiques plus faibles des catalyseurs Ag-Cu-Ni sont en accord avec les résultats du MEB de l'échantillon 2ACN600 due au cuivre qui s'agglomère facilement.

La faible surface spécifique peut s'expliquer également par la croissance des nanoparticules lors de l'étape de calcination. D'autre part, étant donné que la précipitation de Ni(OH)₂ a eu lieu à température ambiante, la diminution de la surface spécifique après chauffage est probablement due à la formation d'agrégats, ce qui peut réduire de manière significative le nombre de pores disponibles pour l'adsorption de N₂ lors de l'analyse B.E.T [13].

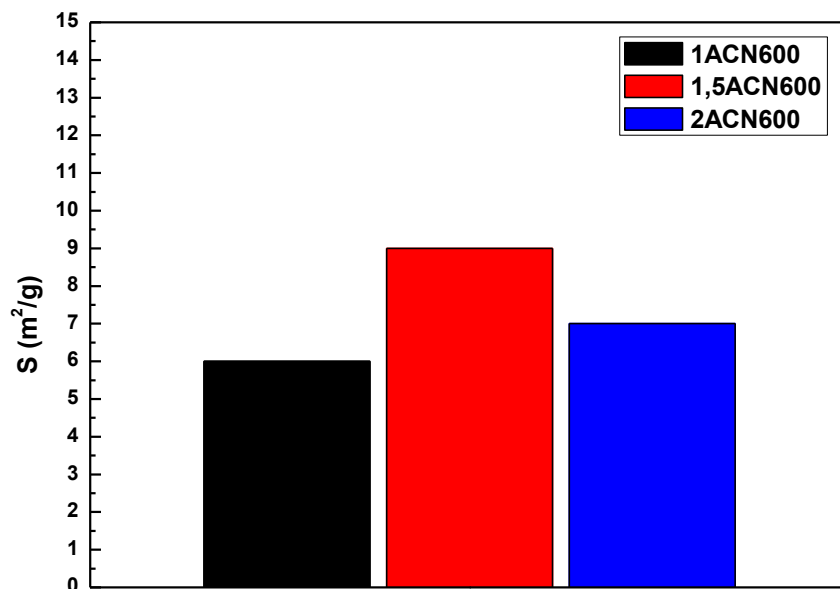


Figure IV.5. Résultats de l'analyse BET des catalyseurs Ag-Cu-Ni.

IV.2.4.2. Microscopie électronique à balayage

Nous avons étudié l'effet de l'addition de Ag et du Cu sur la morphologie du catalyseur 2ACN600 par microscopie électronique à balayage (Figure IV.6).

La figure IV.6 indique la présence de quelques agrégats de tailles différentes. D'après Sharifi et al. [14], il semble que la capacité des particules (énergie de surface) augmente pour s'agglomérer après l'ajout des précurseurs de Cu et de Co. De manière similaire, les nanoparticules d'oxyde de cuivre ont tendance à s'agglomérer facilement en raison de leur énergie de surface élevée et de leur grande surface, ce qui entraîne la formation de plus grandes cristallites [15]. Topnani et al. [16] ont également observé des agglomérats de nanoparticules d'oxyde de cuivre, allant de la taille submicronique à quelques microns. Selon eux, ce processus se produit en raison du processus de ripening d'Ostwald.

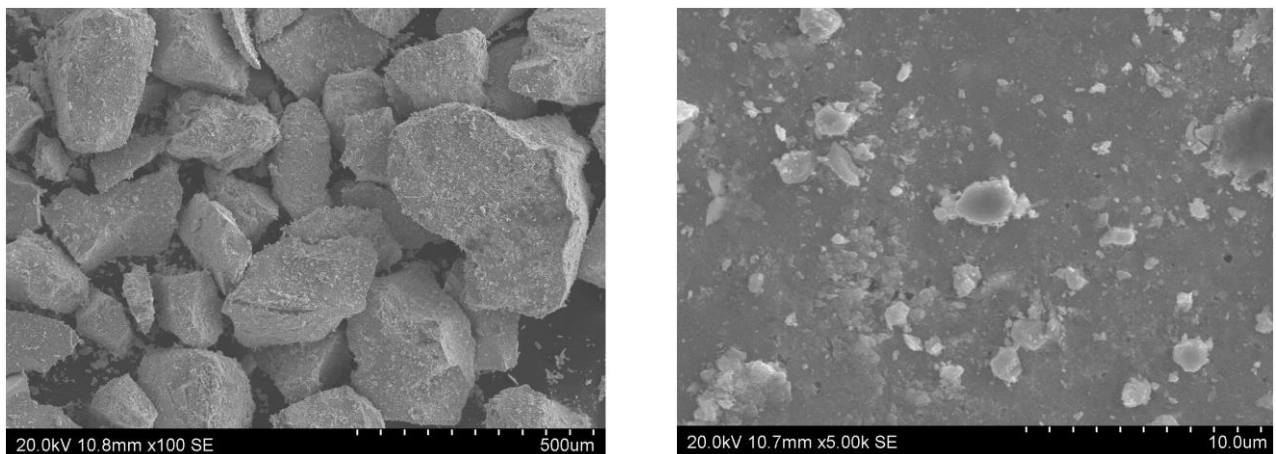


Figure IV.6. Images MEB du catalyseur 2ACN600.

IV.2.4.3. Spectroscopie de photoémission X

Le catalyseur 2ACN600 a été soumis à une étude par spectroscopie de photoémission induite par rayons X pour déterminer sa composition superficielle ainsi que les degrés d'oxydation des différents éléments présents à la surface. Les figures IV.7 à IV.10 représentent les spectres de photoémission des niveaux 1s de l'oxygène, 3d de l'argent, 2p du cuivre (raie Cu 2p_{3/2}) et 2p du nickel (raie Ni 2p_{3/2}) obtenus sur l'échantillon 2ANC600. Les valeurs des énergies de liaison des raies O_{1s}, Ag_{3d}, Cu_{2p_{3/2}} et Ni_{2p_{3/2}} ainsi que les résultats de la quantification (Rapports atomiques Ni/Ag+Cu calculés à partir des intensités des photopics) sont regroupés dans le tableau IV.4.

La composition superficielle déterminée par le rapport Ni/Ag+Cu (Tableau IV.4), calculées pour l'échantillon analysé 2ACN600, est proche (Ni/Ag+Cu = 2.2) de la composition nominale mise au départ (Ni/Ag+Cu = 2) témoignant d'une certaine homogénéité de l'échantillon. Pour ce système, le nickel est plus légèrement localisé en surface que dans le volume (Ni/Ag+Cu = 2.2).

Tableau IV.4. Résultats de l'analyse de surface par XPS pour le système 2ACN600.

Espèce	Energie de Liaison (eV)	Ni/Cu+Ag
Ag	368.6 (Ag ⁰)	2.2
	374.5 (Ag ⁰)	
Cu	931.8 (Cu ²⁺)	
Ni	854.6 (Ni ²⁺)	
	861 (Ni ²⁺)	
O	530.2 (O ₂ du réseau)	
	532 (O ₂ adsorbé)	

✓ La raie 1s de l'oxygène

Comme pour les systèmes binaires Ag-Ni (chapitre III), la raie 1s de l'oxygène (Figure IV.7) comporte, pour notre formulation analysée et calcinée à 600 °C, deux composantes dont l'énergie de liaison est totalement différente. La première composante, correspondant à la plus faible énergie de liaison (~530.2 eV), est associée à l'oxygène du réseau cristallin O₂⁻ et la seconde composante, d'énergie plus élevée (~532 eV), est due à la présence de l'oxygène localisé sur la couche externe du solide et appartenant aux groupements -OH ou probablement à H₂O adsorbés à la surface solide.

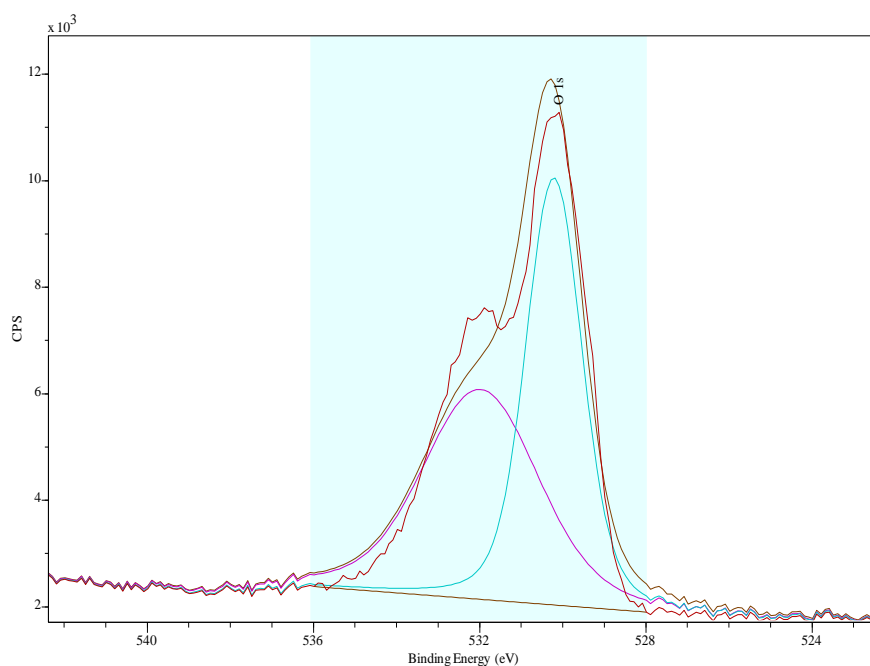


Figure IV.7. Spectre XPS de la raie 1s de l'oxygène pour la formulation 2ACN600.

✓ La raie 3d de l'argent

Comme il a été signalé dans le chapitre III pour les espèces Ag, les énergies de liaison des raies de Ag $3d_{5/2}$ et Ag $3d_{3/2}$ apparaissent respectivement à 368,1 eV et 374,1 eV, en bon accord avec les valeurs de l'argent métallique. Les valeurs enregistrées (368.6 eV et 374.5 eV) pour la raie 3d Ag de notre formulation ternaire Ag-Cu-Ni indique clairement la présence de l'argent métallique, ceci est en très bon accord avec les résultats DRX qui a confirmé la présence de cette phase (Figure IV.8).

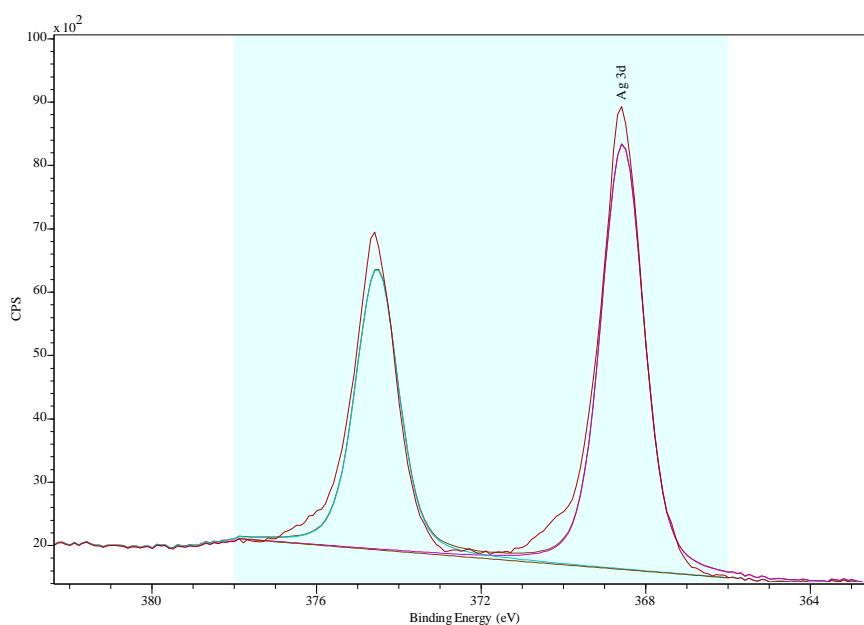


Figure IV.8. Spectre XPS de la raie 3d de l'argent pour la formulation 2ACN600.

✓ La raie $2p_{3/2}$ du cuivre

La figure IV.9 illustre le spectre XPS de la raie $Cu2p_{3/2}$. Comme pour les binaires Cu-Ni (chapitre II), le spectre de photoémission enregistré se présente sous forme d'un seul pic photoélectronique $Cu2p_{3/2}$ localisé à 933.7 eV, cependant la valeur enregistrée (933.7 eV) est supérieure par rapport à celle enregistrée dans le cas des binaires Cu-Ni (931.8 eV) (Figure II.8, chapitre II) ce qui laisse penser que les espèces Ag introduites affectent l'énergie de liaison des espèces Cu. Cette valeur (931.8 eV) de notre formulation ternaire Ag-Cu-Ni confirme la présence des espèces Cu dans seul état d'oxydation (II+) appartenant à l'oxyde libre CuO comme il a été détecté par nos analyse DRX et Raman.

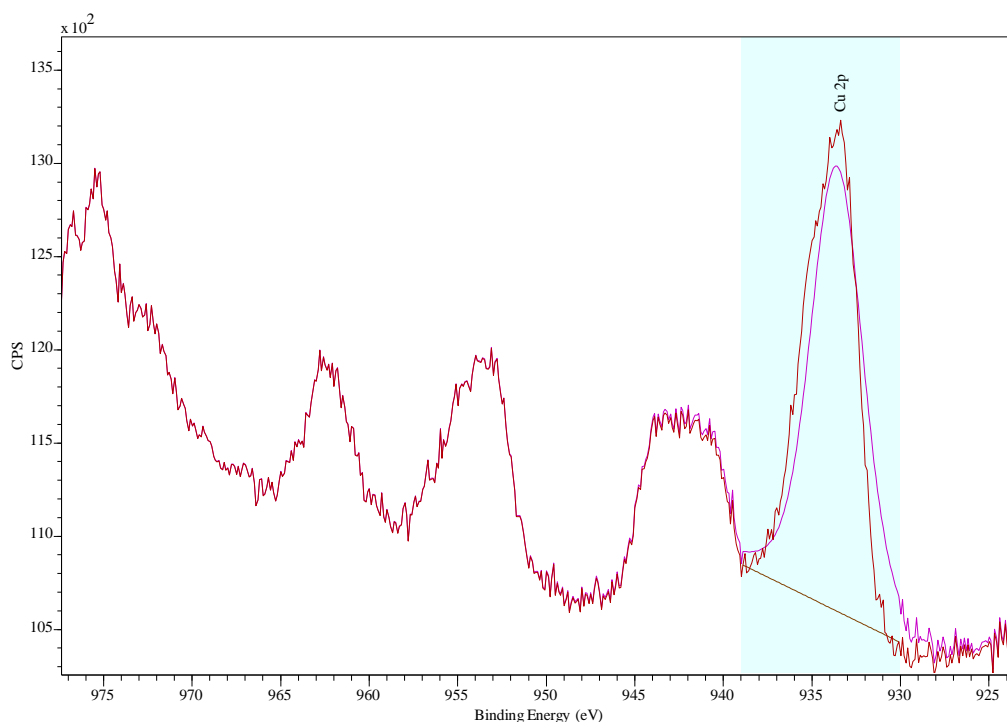


Figure IV.9. Spectre XPS de la raie $2p_{3/2}$ du cuivre pour la formulation 2ACN600.

✓ La raie $2p_{3/2}$ de nickel

Pour le spectre $Ni2p_{3/2}$ (Figure IV.10), il est composé d'un pic principal situé à ≈ 854.6 eV et d'un pic satellite relativement intense à environ 7 eV. L'existence d'un tel satellite est caractéristique de l'état d'oxydation du nickel (+II) [17]. Selon les données de la littérature [17], la décomposition de ce spectre (Figure IV.10) montre la présence de Ni (II+) dans NiO par les lignes situées à 854.6 eV. Le (Ni, II+) de l'hydroxyde $Ni(OH)_2$, montre des valeurs proches de celles de l'oxyde de nickel NiO (861 et 867 eV), mais sa présence peut être exclue car la calcination est effectuée à 600 °C où la transformation totale de l'hydroxyde de $Ni(OH)_2$ en oxyde est assurée.

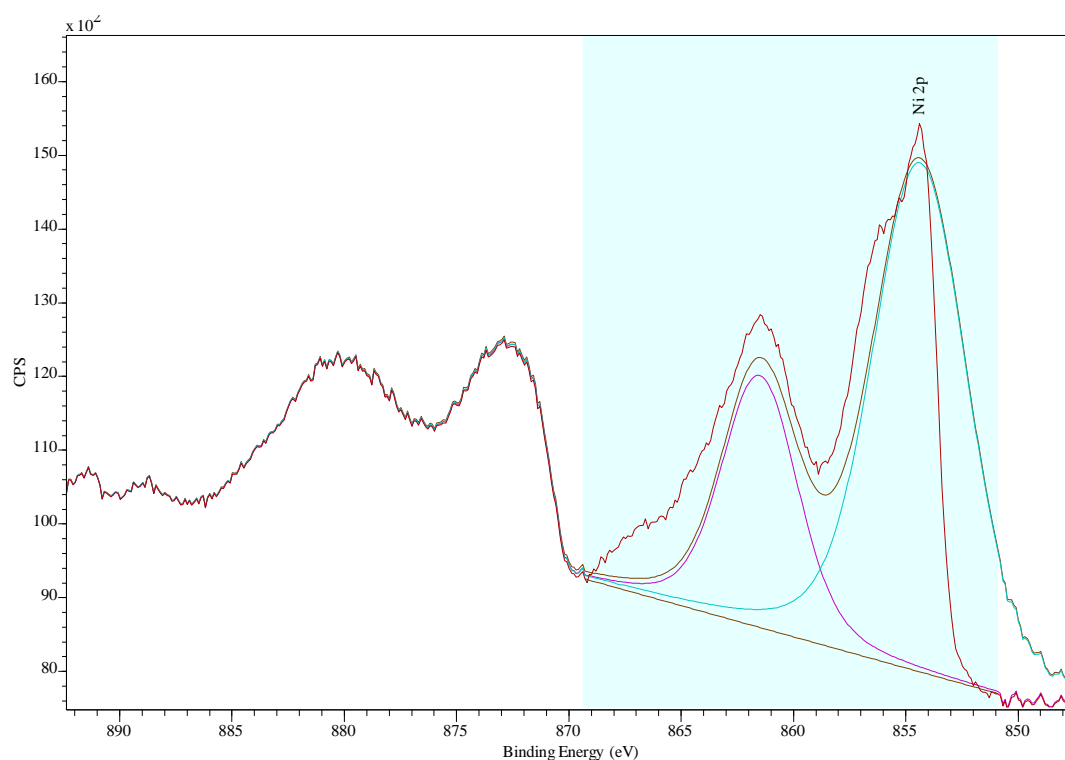


Figure IV.10. Spectre XPS de la raie 2p du Nickel pour la formulation 2ACN600.

IV.2.5. Etude de la réductibilité des catalyseurs Ag-Cu-Ni

Nous avons étudié la réductibilité du catalyseur 2ACN600 par réduction en température programmée (TPR) sur l'échantillon frais préalablement calciné à 600°C et par analyse thermogravimétrique ATG sous atmosphère d'hydrogène.

IV.2.5.1. Réduction en température programmée

Les expériences de réduction en température programmée ont été réalisées sur une plage de température allant de 25 à 1000°C, avec une augmentation de 5°C/min. Un mélange d'hydrogène dilué à 5 % dans de l'argon a été utilisé, avec un débit total de 50 mL/min.

Cette analyse visait à déterminer la température de réduction de chaque oxyde métallique dans l'échantillon. Pour une analyse approfondie des différents pics et pour mieux comprendre le mécanisme de réduction de nos échantillons, nous nous sommes référés aux études de la littérature portant sur la réductibilité des oxydes mixtes.

La figure IV.11 illustre le profil de réduction en température (H₂-TPR) du catalyseur 2ACN600, tandis que le tableau IV.5 fournit les pics de réduction maximale et les quantités d'hydrogène consommées. La consommation la plus élevée d'hydrogène est observée vers 304°C.

La profil H₂-TPR de 2ACN600 présente un pic de réduction de faible intensité à basse température (vers 200°C) qui peut être corrélé à la réduction des espèces Cu⁺² en espèces métalliques en accord avec la littérature [18-27] d'une part, et à la réduction d'une partie des espèces de nickel présentes en surface en nickel métallique d'autre part [19,20,27-29]. Rappelons que les espèces localisées en surface se réduisent facilement que celles dans le volume. Le pic principal situé à 304°C correspond à la réduction des espèces Ni²⁺ contenant NiO selon le processus suivant : $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$. Le pic de faible intensité localisé vers 200°C correspond à la réduction des espèces Cu⁺².

Selon ces résultats, on peut conclure que la présence de l'argent abaisse la température de réduction du nickel et du cuivre.

Les espèces Cu⁺² sont réduites à une température inférieure à celle des espèces Ni⁺² (200°C pour Cu⁺² contre 305°C pour Ni⁺²). Ceci suggère que l'adsorption dissociative de l'hydrogène sur les particules de Ni⁺² produit des atomes d'hydrogène, accélérant ainsi la réduction du Ni restant et consommant plus d'hydrogène.

Les différentes étapes de réduction peuvent être résumées par les réactions suivantes :

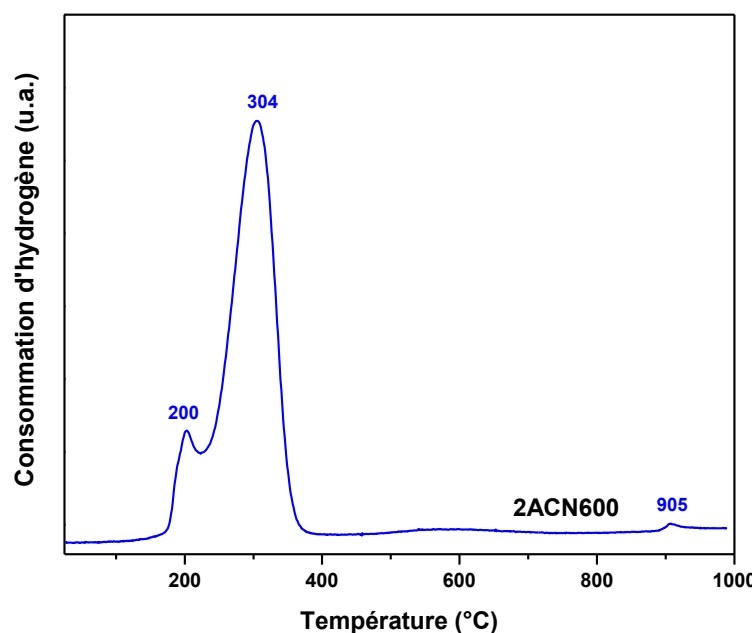
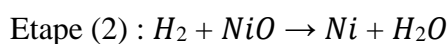
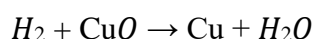
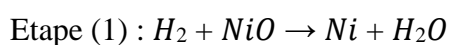


Figure IV.11. Profils TPR du catalyseur 2ACN600

La littérature rapporte que la température de réduction du CuO pur est de 230 °C [22]. La présence de nickel dans la composition induit un décalage du maximum (200 °C) de ce pic. Le décalage de T_{\max} est dû au Cu ajouté qui produit un transfert d'hydrogène, accélérant considérablement la nucléation du métal Ni dans ces conditions de réduction, et améliore la réductibilité du Ni [30]. Cela suggère le rôle du Cu, qui améliore la réductibilité des espèces Ni^{+2} dispersées, ce qui entraîne le déplacement de T_{\max} vers des températures plus basses.

Pérez-Hernández et al [19] a réalisé une analyse détaillée du profil TPR et des techniques TEM et HRTEM du catalyseur binaire Cu-Ni et a suggéré que le premier pic de réduction pourrait être attribué à la réduction des atomes adjacents de Cu et de Ni, qui pourraient former une phase bimétallique. Le deuxième pic de réduction pourrait être attribué aux atomes de Ni restants formant des nanoparticules riches en Ni. Aussi, il a réalisé une analyse chimique par EDX qui a révélé fortement les éléments Cu et Ni.

Le petit pic observé à haute température de réduction vers ~905 °C peut être attribué à la réduction des carbonates résiduels malgré la calcination à 600 °C, en accord avec les résultats ATG-ATD.

Tableau IV.5. Etapes de réduction et quantités d'hydrogène consommé du catalyseur 2ACN600

Catalyseur	1 ^{ère} étape de réduction		2 ^{ème} étape de réduction		H ₂ total consommé (mmol/g)
	Maximum de T° (°C)	H ₂ consommé (mmol/g)	Maximum de T° (°C)	H ₂ consommé (mmol/g)	
2ACN600	200	1.1	304	9.8	10.9

Étant donné que la réduction des espèces Ni et Cu se produit à des températures inférieures à 400°C, nous avons opté pour une température de réduction de 400°C afin d'assurer la réduction de toutes les espèces présentes.

IV.2.5.2. DRX des catalyseurs réduits

Le catalyseur 2ACN600, soumis à un prétraitement sous un flux réducteur pendant 1 heure dans des conditions de réduction (température = 400°C, débit de (5% H₂/Ar) = 10 ml/min), a été examiné par DRX (Figure IV.12). En comparant avec la figure IV.3, les constatations suivantes peuvent être formulées pour le catalyseur 2ACN600 réduit ayant subi un traitement réducteur:

- La disparition des pics caractéristiques du NiO et du CuO.

- L'absence des pics caractéristiques du cuivre.
- La présence de pics caractéristiques de l'argent métallique, accompagnés d'un renforcement de l'intensité des pics à $38,1^\circ$ et $44,3^\circ$ par rapport à 2ACN600 non réduit.
- L'apparition des pics localisés à des positions à $2\theta \approx 51,8^\circ$ et $76,4^\circ$, correspondant au nickel métallique (PDF 04-0850).

L'absence de pics de NiO dans le diffractogramme indique que cet oxyde a été entièrement réduit en nickel métallique lors du traitement sous hydrogène. Ce fait est en accord avec les résultats de la TPR en se référant à la consommation d'hydrogène déterminée. De plus, l'absence de pics de Cu et de CuO dans le diffractogramme permet de supposer la formation d'un alliage Cu-Ni, qui pourrait être présent à faible concentration et en forte dispersion, ce qui rend sa détection par DRX complexe. Ce fait a été précédemment rapporté dans la littérature [18,29,31-35].

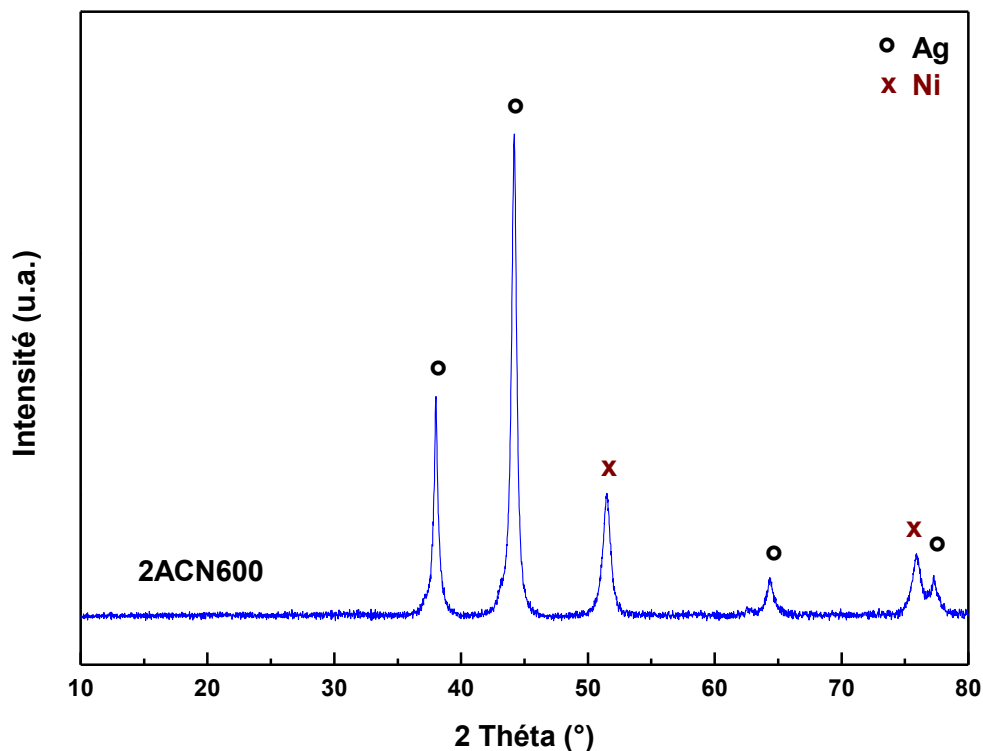


Figure IV.12. Profils de DRX de catalyseur 2ACN600 réduit.

Une température de réduction à la température de 400°C d'une durée d'une heure est suffisante pour assurer la réduction totale de 2ACN600. De plus, l'échantillon 2ACN600 réduit révèle la coexistence de deux phases : l'argent et le nickel métalliques.

IV.2.5.3. Analyse thermique sous hydrogène

La réductibilité du catalyseur 2ACN600 a été également suivie par analyse thermogravimétrique ATG sous atmosphère d'hydrogène dans une gamme de températures comprise entre 25 et 1000 °C avec un gradient de montée en température égal à 5 °C/min. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une thermobalance sur 20 mg d'une poudre préalablement calcinée à 600°C avec de l'hydrogène dilué à 5% dans l'argon (débit total =100 mL/min).

Les différentes pertes de masse obtenues dans le domaine 25-1000°C sont illustrées sur la figure IV.13.

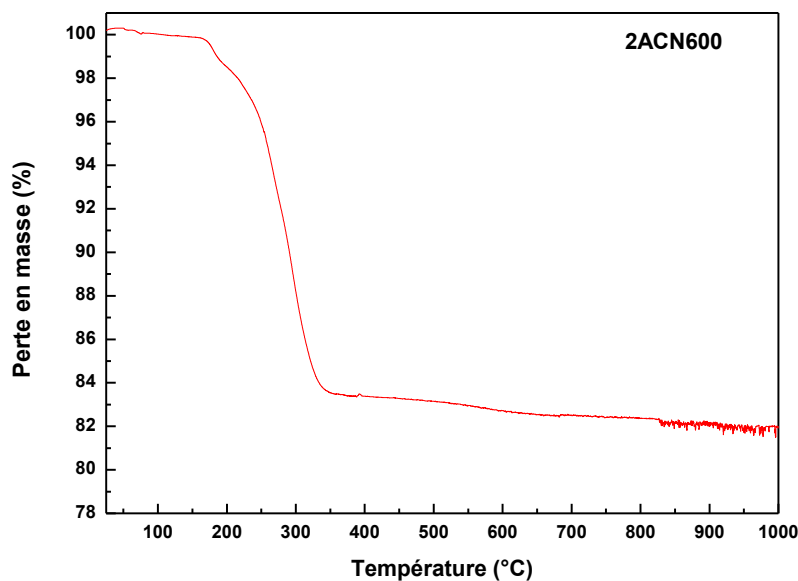


Figure IV.13. ATG sous hydrogène du catalyseur 2ACN600.

Les résultats ATG sous hydrogène du catalyseur 2ACN600 montre principalement trois paliers de perte de masse :

- (i) Le premier palier, qui s'étend jusqu'à 169 °C, correspond à une perte de masse de 0.3 %, correspondant en général au départ progressif de l'eau d'hydratation et de cristallisation. Vu l'absence du processus d'oxydo-réduction des espèces métalliques dans ce domaine de températures, nous avons attribué cette perte de masse au départ de l'eau physisorbée ou à l'élimination des groupes OH des couches superficielles sous forme d'eau.
- (ii) La deuxième perte de masse (16.2 %), observée à partir de 169°C, augmente rapidement et se poursuit jusqu'à 357°C qui serait associés à la réduction des oxydes NiO et CuO. Comme observé par analyse H₂-TPR, la réduction de Ni²⁺ et Cu²⁺ nécessite des températures entre 190-390°C.
- (iii) La troisième perte de masse (1.6 %), beaucoup plus faible que la précédente, est observée entre 357 et 1000°C. elle est probablement associée à la réduction des carbonates résiduels comme il a été suggéré précédemment en analyse H₂-TPR.

IV.2.6. Etude de l'acidité des catalyseurs Ag-Cu-Ni

Afin de mieux comprendre les résultats catalytiques, nous avons effectué une analyse de Désorption en Température Programmée de NH_3 (TPD- NH_3) sur le catalyseur 2ACN600. Cette analyse visait à examiner l'acidité de la surface du catalyseur en termes de quantité et de nature (force) des sites acides.

Le profil TPD illustre la quantité d'ammoniac désorbé en fonction de la température pour le catalyseur 2ACN600, comme présenté dans la figure IV.14. La quantité d'ammoniac désorbé ainsi que la température correspondant au pic maximal de désorption sont incluses dans la même figure.

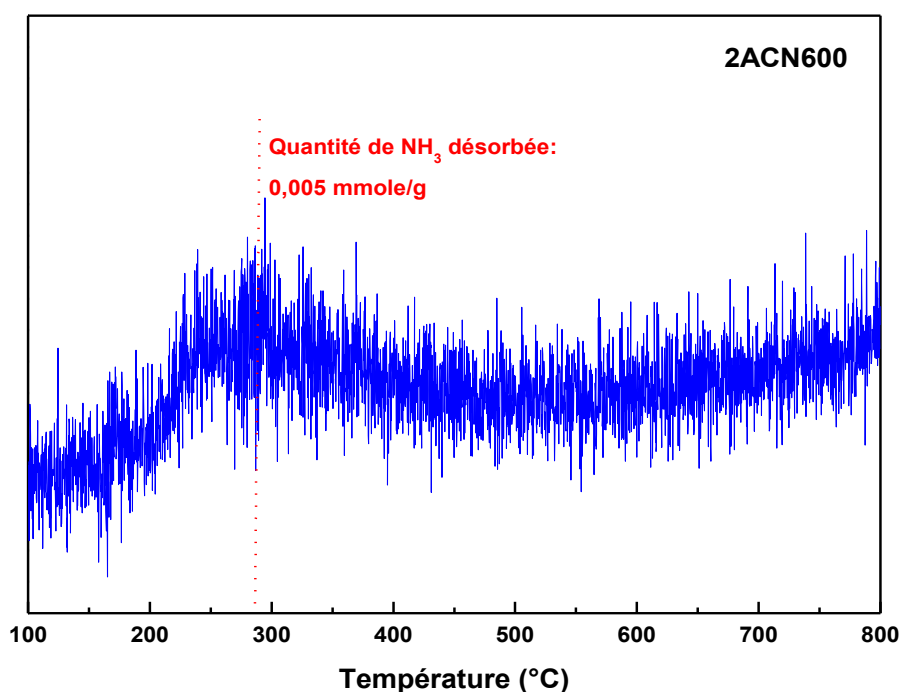


Figure. IV.14. TPD de NH_3 suivies par spectrométrie de masse sur le catalyseur 2ACN600.

Nous constatons que la température du maximum du pic de désorption de NH_3 est d'environ 290°C traduisant ainsi la présence des sites acides faibles. Concernant la quantité de NH_3 désorbé, qui traduit le nombre de sites acides présents dans l'échantillon, est faible ce qui confirme que le catalyseur 2ACN600 a un caractère basique.

IV.3. Etude de la réactivité catalytique dans le reformage à sec du méthane

Dans cette étude, nous avons approfondi notre compréhension des systèmes catalytiques ternaires utilisés dans le reformage à sec du méthane, en mettant l'accent sur les paramètres cruciaux qui influent sur leur activité et leur sélectivité. Nous avons examiné leur réactivité en fonction de plusieurs facteurs :

- **Température de réaction** : Nous avons exploré un domaine de températures allant de 600 à 800°C, cherchant à déterminer l'effet de la température sur le comportement catalytique.
- **Composition du catalyseur** : Nous avons étudié l'influence des métaux utilisés, en plus du nickel, sur l'activité catalytique. Cela inclut l'utilisation d'argent et de cuivre en combinaison avec le nickel.
- **Teneur en nickel** : Nous avons analysé l'effet du rapport Ni/(Ag+Cu) dans les catalyseurs, cherchant à comprendre comment cette proportion affecte l'activité catalytique.

Comme pour les binaires Cu-Ni (chapitre II) et Ag-Ni (chapitre III), les paramètres évalués dans cette étude comprennent l'activité catalytique, mesurée par le pourcentage de conversion des réactifs, le rapport H₂/CO, et la sélectivité en hydrogène. Les détails du montage du test catalytique, ainsi que les conditions opératoires, sont explicitement exposés en annexe 1. Chaque expérience a impliqué la combinaison de la charge catalytique avec du carbure de silicium (SiC) pour prolonger le temps de contact et assurer une dispersion optimale de la phase active. Les tests de réactivité ont été initialement effectués sur les catalyseurs sur une plage de températures de 600 à 800 °C, suivis d'essais en isotherme pour évaluer l'activité des catalyseurs dans des conditions stables.

IV.3.1. Tests de montée en température

Les catalyseurs élaborés sont testés à pression atmosphérique sur une plage de températures allant de 600 à 800 °C. La montée en température des catalyseurs est réalisée de manière progressive, passant de la température ambiante à 800 °C avec une vitesse de 5 °C/min. Le mélange réactionnel, composé de CH₄ : CO₂ : Ar dans un rapport de 20 : 20 : 60, est injecté à un débit total de 100 mL/min. L'évolution des conversions de CH₄ et CO₂, le rapport H₂/CO, ainsi que la sélectivité en hydrogène, est suivie par spectrométrie de masse.

Les résultats obtenus sur les catalyseurs Ag-Ni-Cu sont illustrés sur les figures IV.15 et IV.16. À 600°C, la conversion du CH₄ est quasiment négligeable, elle est de l'ordre de 2, 1 et 0 % pour les catalyseurs 1ACN600, 1.5ACN600 et 2ACN600, respectivement. La conversion du CO₂

commence à 700°C pour 1.5ACN600 et à 800°C pour 2ACN600. Cependant, elle reste nulle pour le solide 1ACN600 même à 800°C.

Pour l'échantillon 1ACN600, à des températures inférieures à 735°C, une combustion du CH₄ se produit, favorisant la production de CO₂ et de H₂O. Cette combustion est liée à la réduction du catalyseur par le mélange réactionnel au cours du test catalytique. De 754°C à 820°C, on observe une production de H₂ et CO avec une faible conversion de CH₄, accompagnée d'une diminution de H₂O. La sélectivité devient significative à environ 800°C, et un rapport H₂/CO de 0.9. A ce stade, une faible perte de carbone est observée.

Pour 1.5ACN600, une grande production d'eau est observée au début du test catalytique. Entre 660 et 685°C, il y a une combustion du méthane en CO₂ et H₂O, suivie d'une conversion de CH₄ et CO₂ avec la production de H₂ et CO, et un rapport H₂/CO inférieur à 1. À 850°C, la sélectivité en hydrogène atteint son maximum de 70%.

Pour le catalyseur 2ACN600, une combustion du CH₄ favorise la production de CO₂ et H₂O à des températures inférieures à 710°C. Au-delà, on observe une production de H₂ et de CO avec une faible conversion de CH₄, accompagnée d'une diminution de H₂O. La conversion du CO₂ se produit à la fin. À 800°C, la sélectivité devient significative (70%), et le rapport H₂/CO est de 1.1. Une légère perte de carbone est observée.

La réduction du catalyseur par le mélange réactionnel au cours du test catalytique est en accord avec les résultats de la TPR (consommation d'hydrogène). La faible quantité de coke formée et la conversion du méthane supérieure à celle de CO₂ plaident en faveur d'une prépondérance de la réaction de décomposition du méthane sur celle de Boudouard. La faible conversion des réactifs observée sur les catalyseurs ACN600 est proportionnelle à leurs faibles surfaces spécifiques.

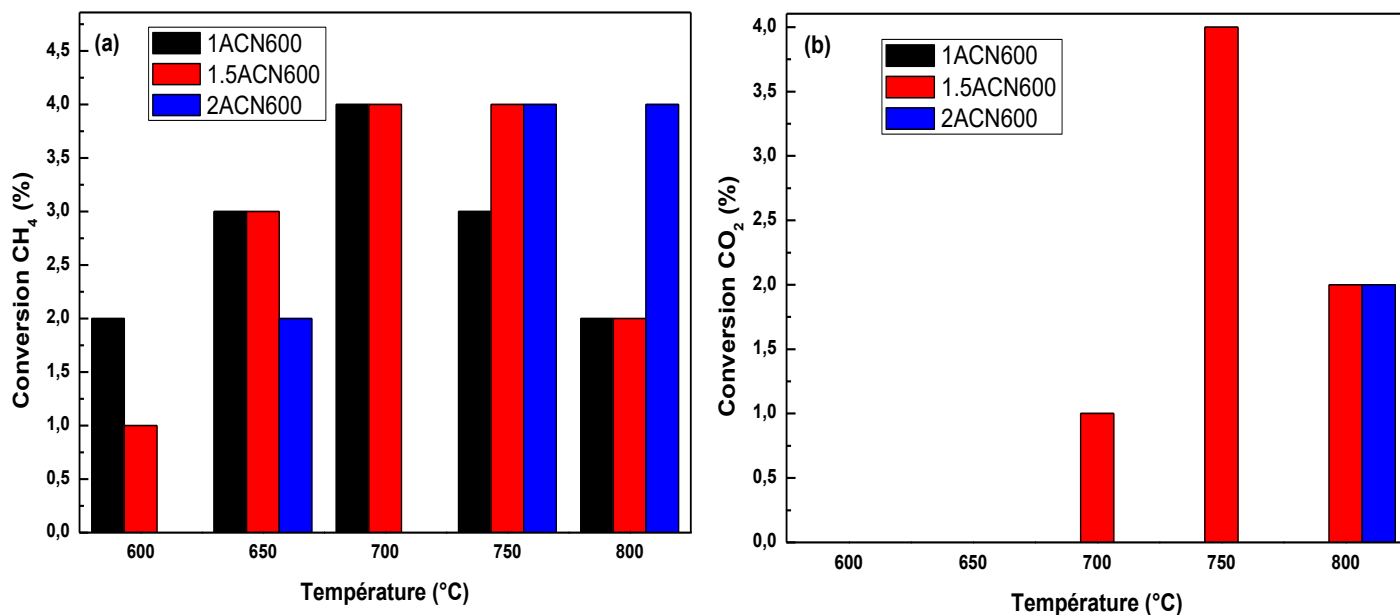


Figure IV.15. Evolution de la conversion de CH₄ (a) et de CO₂ (b) en fonction de la température de réaction obtenue sur les catalyseurs Ag-Cu-Ni.

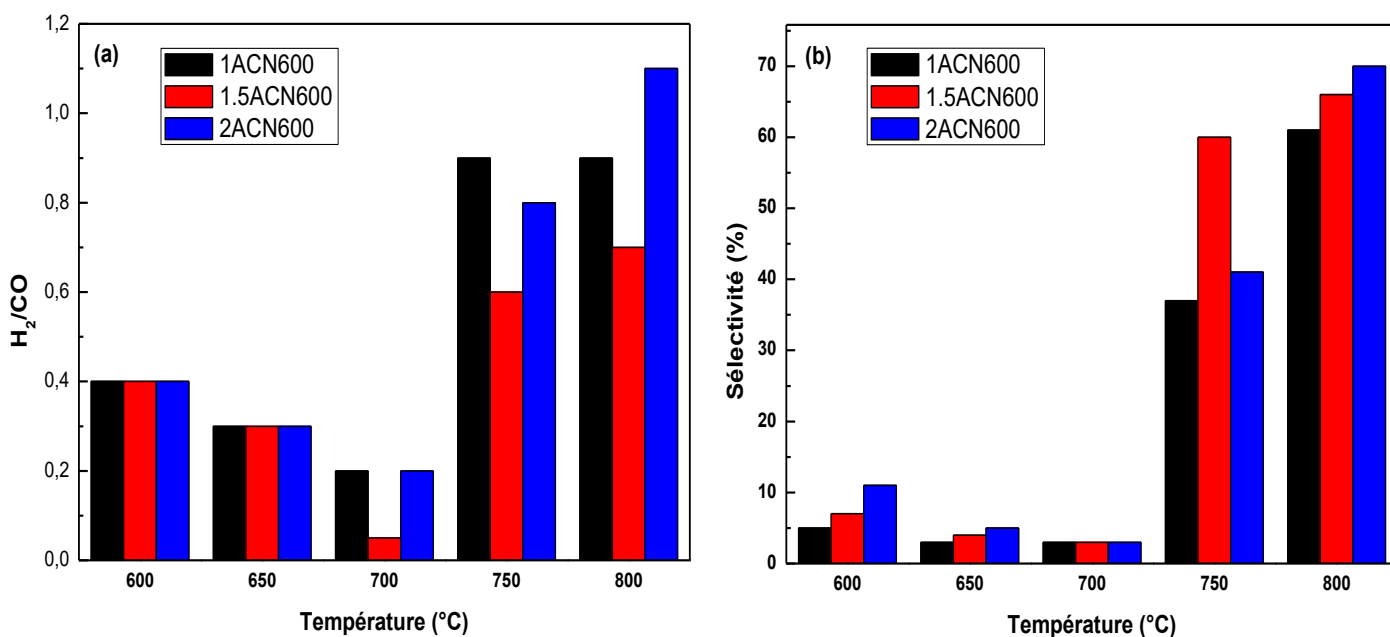


Figure IV.16. Evolution du rapport H₂/CO (a) et de la sélectivité en hydrogène (b) en fonction de la température de réaction pour les catalyseurs Ag-Cu-Ni.

La performance des catalyseurs Ag-Cu-Ni présente une variation en fonction de la composition du catalyseur et de la température. L'oxydation du CH₄ en CO₂ et H₂O est détectée à des températures inférieures à 735 °C pour certains catalyseurs. En particulier, aucune conversion de CO₂ n'a été observée pour 1ACN600, tandis que pour 1.5ACN600, une conversion a été enregistrée à la fin du processus.

Le solide 1ACN600 demeure inactif, et les produits obtenus résultent de la combustion du méthane. La formulation 2ACN600 présente une activité catalytique et une sélectivité supérieure par rapport à 1ACN600 et 1.5ACN600.

Aucune désactivation significative de l'activité des catalyseurs Ag-Cu-Ni n'a été constatée lors des expériences de montée en température successives. Le faible dépôt de carbone observé est attribuable, selon les données de la littérature, à la nature stabilisante de l'argent qui inhibe la formation de carbone.

En résumé, les catalyseurs à base d'argent, de cuivre et de nickel démontrent des performances variables en fonction de la température et de la composition. Ces essais préliminaires nous ont permis de sélectionner les conditions réactionnelles optimales (température de réaction) pour la poursuite de l'étude. Nous avons choisi de tester le catalyseur 2ACN600 dans le cadre du reformage à sec à 650 °C.

IV.3.2. Tests en isotherme

Nous avons examiné la stabilité des performances du catalyseur 2ACN600 au fil du temps. Le catalyseur fraîchement préparé a été chauffé de la température ambiante à la température de réaction sous un gaz inerte, puis exposé au mélange de reformage à sec à une température constante pendant 4 heures. La charge catalytique reste la même pour tous les tests.

IV.3.2.1. Tests en isotherme à 650°C

Un test isotherme d'une durée d'environ 4 heures a été réalisé à une température de réaction de 650 °C. Les figures IV.17 et IV.18 présentent les variations en fonction du temps des conversions de CH₄ et de CO₂, du rapport H₂/CO, ainsi que de la sélectivité en hydrogène.

Une diminution d'activité a été observée. En effet, la conversion de CH₄ est d'environ 2 % jusqu'à 90^{ème} minute, où elle diminue brusquement à 1 %. La conversion de CO₂ débute après la 100^{ème} minute pour atteindre une valeur de 1% à la 110^{ème} minute, puis elle diminue pour atteindre la valeur de 0 % à la 120^{ème} minute.

Le rapport H_2/CO varie de 0.5% (10min) à 0.3% et se stabilise (de 20 à 60 min) puis augmente jusqu'à 0.7% et se stabilise (100-110 min) pour diminuer à 0.6% avant de re-augmenter à 0.8% à la 130^{ème} minute. La sélectivité en hydrogène augmente tout au long de la réaction pour atteindre 90%.

Une grande quantité d'eau est observée au début en raison de l'humidité contenue dans le catalyseur. Cette humidité s'évapore avec le chauffage (augmentation de la température). On observe une combustion du méthane en CO_2 et H_2O liée la réduction du catalyseur, suivie d'une conversion de CH_4 et CO_2 en H_2 et CO avec une bonne sélectivité en hydrogène. Ces résultats confirment ceux obtenus pendant la montée en température. Le catalyseur est peu actif mais relativement sélectif.

La conversion de CH_4 et de CO_2 s'arrête à la 150^{ème} minute. En effet, le catalyseur 2ACN600 n'a pas été actif tout au long de l'expérience. Après 140 min de réaction, on note une nette disparition de la conversion CH_4 et CO_2 . Cela peut être dû au dépôt de coke et/ou au frittage.

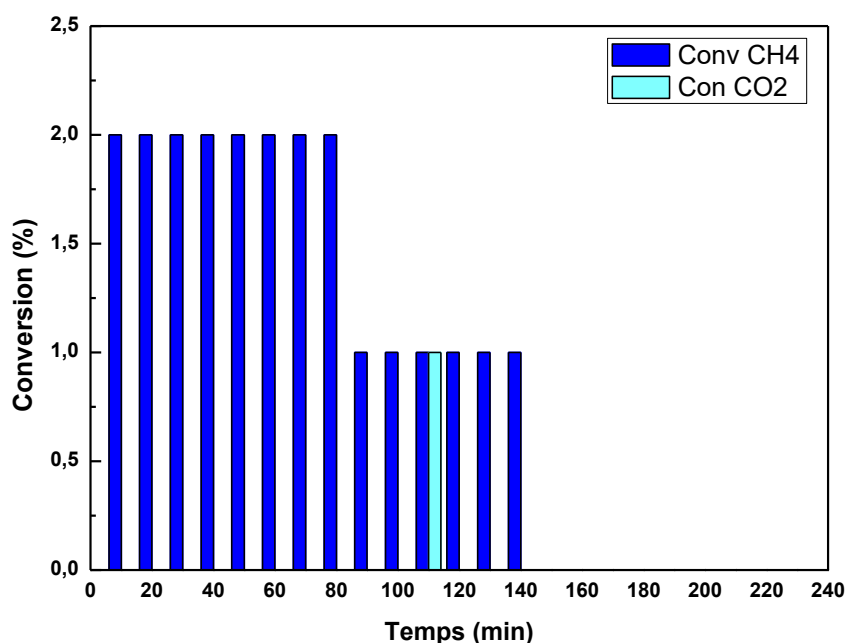


Figure IV.17. Evolution de la conversion de CH_4 et de CO_2 en fonction du temps obtenue sur le catalyseur 2ACN600 à 650°C

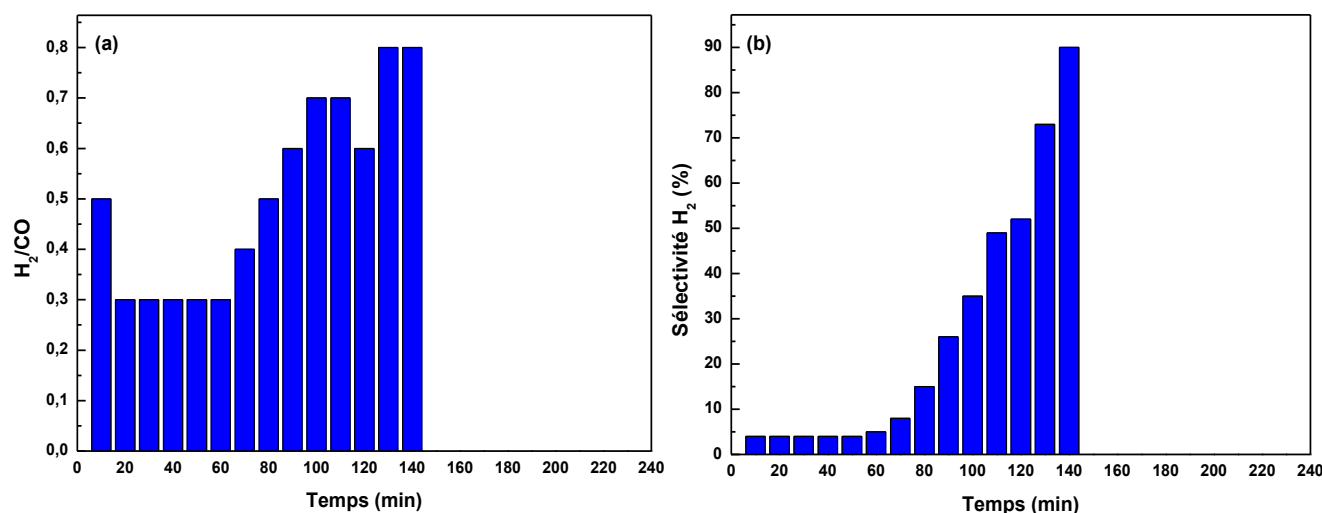


Figure IV.18. Evolution du rapport H₂/CO (a) et de la sélectivité en hydrogène (b) en fonction du temps obtenue sur le catalyseur 2ACN600 à 650°C.

Dans le cadre du test en isotherme effectué à 650°C sur le catalyseur 2ACN600, plusieurs conclusions importantes peuvent être tirées :

- *Une réduction d'activité a été observée en fonction du temps, avec une diminution de la conversion de CH₄ et de CO₂ et l'arrêt à la 140^{ème} minute.*
- *Le rapport H₂/CO a montré une variabilité au cours de l'expérience, passant par plusieurs phases de variation.*
- *La sélectivité en hydrogène a augmenté progressivement tout au long de la réaction.*
- *La combustion du méthane en CO₂ et H₂O a également été observée initialement, suivie de la conversion de CH₄ et CO₂ en H₂ et CO.*

Globalement, ce test en isotherme a confirmé certaines des observations faites lors du test de montée en température de 2ACN600. Ce dernier a montré une réduction d'activité, ce qui pourrait être attribué au dépôt de coke ou au frittage.

En conclusion le catalyseur 2ACN600 va être testés dans le reformage à sec à 750°C.

IV.3.2.2. Tests en isotherme à 750°C

Le test de réactivité isotherme a été conduit à une température de 750 °C sur le catalyseur 2ACN600. Les figures IV.19 et IV.20 illustrent l'évolution des conversions de CH₄ et de CO₂, du rapport H₂/CO et de la sélectivité en hydrogène en fonction du temps.

Au début, la conversion du CH_4 est de 4% puis diminue progressivement pour atteindre 1% et y reste jusqu'à la fin. Pour le CO_2 , sa conversion débute à la 20^{ème} minute et atteint 1% pour se stabiliser.

Après 130 minutes de réaction, on note une nette disparition de la conversion de CH_4 , qui a repris à la 180^{ème} minute avec la même valeur. Cela peut s'expliquer par le fait qu'il y a eu dépôt de coke qui s'est éliminé par oxydation, d'où la reprise de la conversion de CH_4 . La possibilité d'éliminer le dépôt de coke par la vapeur d'eau produite par la réaction RWGS est probablement la raison de l'amélioration de la conversion des réactifs.

Le rapport H_2/CO augmente progressivement avec le temps pour se stabiliser à la valeur 1.1. La sélectivité en hydrogène augmente pour atteindre son maximum à 70^{ème} minute, puis fluctue entre 58 et 93% jusqu'à la fin de la réaction. Le catalyseur reste actif pendant la durée de l'expérience.

D'après Yang et al. [36], la ségrégation de surface du cuivre se produit dans les catalyseurs après la réaction, ce qui a dilué les sites actifs et affecté négativement la structure électronique du catalyseur. Cela a bien sûr réduit le risque de cokéfaction, mais cela pourrait être l'une des principales raisons de la diminution de l'activité observée.

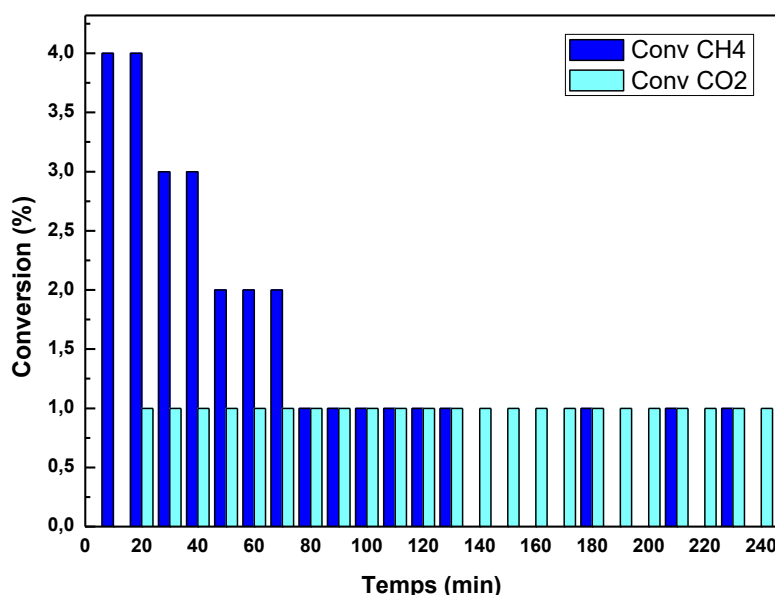


Figure IV.19. Evolution de la conversion de CH_4 et de CO_2 en fonction du temps obtenue sur le catalyseur 2ACN600 à 750°C

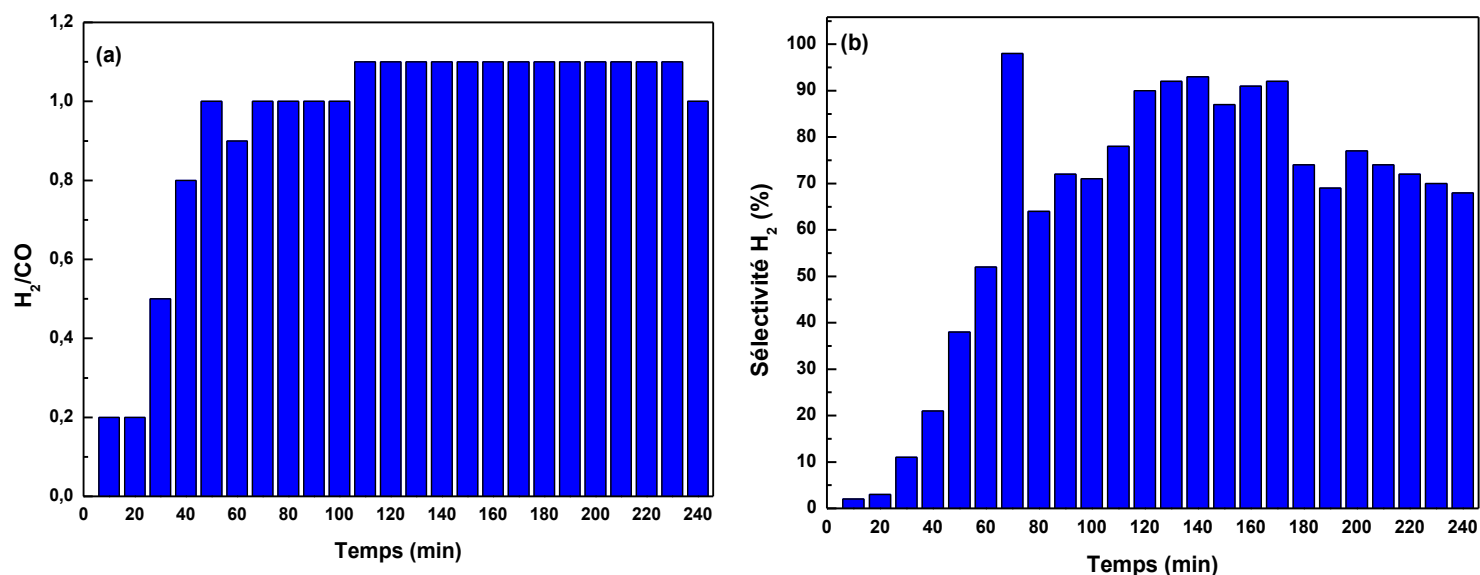


Figure IV.20. Evolution du rapport H₂/CO (a) et de la sélectivité en hydrogène (b) en fonction du temps obtenue sur le catalyseur 2ACN600 à 750°C.

Lors du test en isotherme à 750°C mené sur le catalyseur 2ACN600, les observations suivantes ont été faites :

- *La conversion de CH₄ et CO₂ a montré une diminution initiale, mais le catalyseur a repris de l'activité après un certain temps, ce qui peut être attribué à l'élimination du coke par oxydation.*
- *Le rapport H₂/CO a augmenté progressivement pour atteindre une valeur élevée.*
- *La sélectivité en hydrogène a augmenté et est restée élevée pendant la majeure partie de la réaction.*
- *Le catalyseur est resté actif tout au long de l'expérience.*

Le catalyseur 2ACN600 a également montré une bonne stabilité dans le test en isotherme à 750°C, avec une capacité potentielle à éliminer le dépôt de coke grâce à la production de vapeur d'eau par la réaction WGS.

En conclusion le catalyseur 2ACN600 présente des performances stables et une capacité à maintenir des rapports H₂/CO favorables dans la réaction de reformage à sec.

IV.4. Caractérisation des catalyseurs Ag-Cu-Ni après les tests catalytiques

Dans cette analyse, nous allons évaluer l'état du catalyseur 2ACN600 après les tests isothermes afin d'établir une corrélation avec l'évolution de la surface au cours des réactions catalytiques. À cette fin, une caractérisation du catalyseur 2ACN600 a été effectuée à l'aide de la DRX et de la spectroscopie Raman. Il est important de noter que le catalyseur a été préalablement tamisé pour éliminer/réduire le carbure de silice.

IV.4.1. Diffraction des rayons X

L'analyse de diffraction des rayons X a été réalisée à la température ambiante. La figure IV.21 présente les diffractogrammes du catalyseur 2ACN600 enregistrés après 04 heures de réaction (tests isothermes) à 650°C et à 750°C.

En comparaison avec la figure IV.3, seule la présence de la phase métallique Ag est observée. L'absence de NiO et de CuO indique que, pendant le reformage, la réduction du nickel et du cuivre est complète. Ceci est confirmé par les résultats de TPR décrits ci-dessus (chapitre IV.2.5.1.). En revanche, l'absence de Ni et Cu métallique suggère la possibilité de la formation d'un alliage composé de nickel et de cuivre Ni-Cu. De plus, on observe aussi l'apparition des pics caractéristiques de SiC.

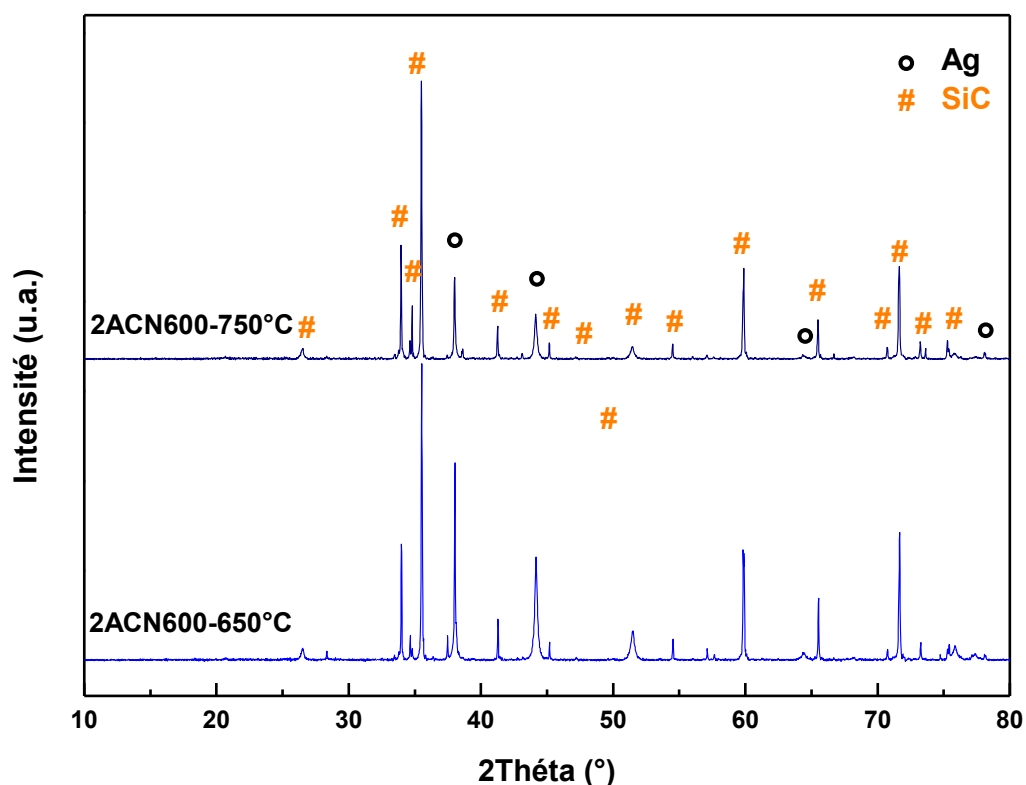


Figure IV.21. DRX du catalyseur 2ACN600 après les tests catalytiques à 650 et 750°C.

IV.4.2. Spectroscopie laser Raman

Le catalyseur 2ACN600 obtenu après les tests catalytiques isothermes a été soumis à une spectroscopie laser Raman pour caractérisation. Les spectres Raman ont été enregistrés à température ambiante dans la plage de 200 à 800 cm^{-1} . La figure IV.22 présente les spectres Raman du catalyseur 2ACN600 enregistrés après 04 heures de réaction (tests isothermes) à 650°C et à 750°C.

En comparaison avec la figure IV.4, après les tests catalytiques à 650°C et à 750°C, on observe également la disparition des bandes de CuO, Ag et NiO.

La bande localisée à 473 cm^{-1} à 650°C est attribuée aux espèces Ni selon Porto et al. [37] et aux éléments Cu et Ag selon Carron et al. [38].

Les bandes situées à 510 cm^{-1} à 650°C et à 248 cm^{-1} à 750°C peuvent être attribuées à l'alliage Ni-Cu [39].

De plus, on remarque l'apparition de la bande localisée vers 780 cm^{-1} à 650°C et des bandes localisées à 760 et 780 cm^{-1} à 750°C, qui sont attribuées au SiC.

Ces résultats confirment la réduction de NiO et CuO, ce qui est en accord avec les résultats de la DRX. Ils renforcent également la possibilité de formation de l'alliage Ni-Cu.

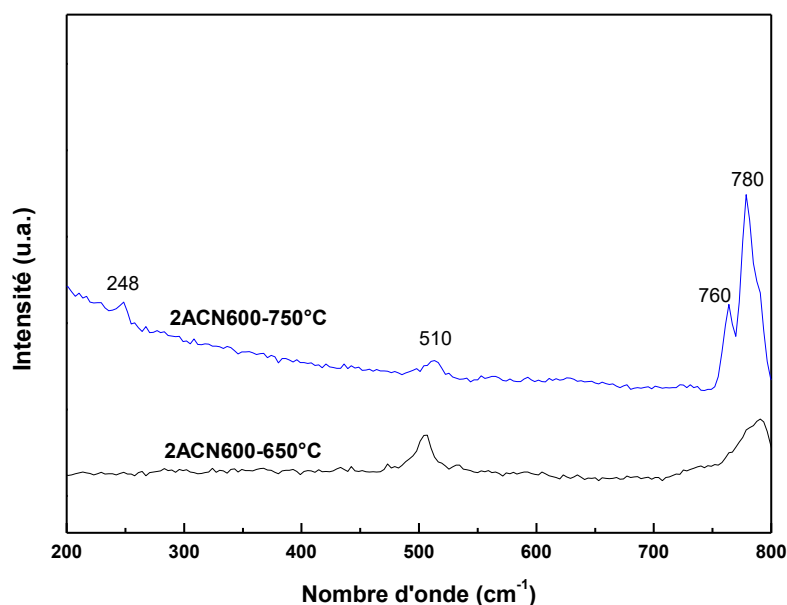


Figure IV.22. Spectres Raman des catalyseurs 2ACN600 après les tests catalytiques à 650 et 750°C.

Les diffractogrammes montrent uniquement la présence de la phase métallique Ag après les tests catalytiques à 650°C et à 750°C, indiquant une réduction complète du nickel et du cuivre. Les spectres Raman suggèrent la formation possible d'un alliage Ni-Cu, avec des bandes caractéristiques de cet alliage.

Ces conclusions indiquent que les catalyseurs ont subi des réductions significatives des oxydes métalliques (NiO, CuO, Ag) pendant les tests catalytiques isothermes. De plus, la présence de l'alliage Ni-Cu est fortement suggérée dans le cas du catalyseur 2ACN600.

IV.5. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé nos systèmes ternaires par coprécipitation avec NaOH, suivie d'un traitement thermique. Plusieurs techniques de caractérisation en mode normal ont été employées pour évaluer les propriétés physico-chimiques des différents matériaux synthétisés. Les catalyseurs caractérisés ont été évalués dans le contexte du reformage à sec du méthane, en variant plusieurs paramètres, à la pression atmosphérique et dans une plage de températures de 600 à 800 °C.

Les principales conclusions que l'on peut tirer de cette étude :

-Les résultats de l'analyse ATG-ATD-SM ont conduit à la détermination de la température de calcination, garantissant une décomposition thermique complète des précurseurs et favorisant la formation des phases cristallines souhaitées. Par conséquent, les précurseurs ont été soumis à une calcination à 600 °C.

-La composition réelle des catalyseurs Ag-Cu-Ni, estimée par ICP ne présente pratiquement aucun écart avec la composition théorique fixée lors de la préparation. Les rapports sont quasiment identiques à ceux fixés lors de la préparation, ce qui témoigne des bonnes conditions de préparation. EDX confirme les résultats des analyses ICP pour le catalyseur 2ACN600. Des traces de sodium ont été détectées par ICP dans l'ensemble des catalyseurs.

-Pour l'ensemble des systèmes élaborés, les analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman, vont dans le même sens. Elles mettent en évidence la présence des phases Ag, CuO et NiO qui ont une structure cubique.

-L'affinement Rietveld a montré que l'oxyde de nickel est la phase prédominante et son pourcentage massique augmente en fonction de l'accroissement du rapport Ni/Ag+Cu. Aussi, la taille des cristallites de NiO diminue avec l'augmentation du rapport Ni/Ag+Cu.

-Les surfaces B.E.T enregistrées sont négligeables, elles sont comprises entre 6 et 9 m²/g.

-L'analyse de la surface par XPS, réalisée sur le catalyseur 2ACN600, montre une composition superficielle proche à la stœchiométrie de départ expliquant ainsi les bonnes conditions opératoires. Tous les éléments ont été détectés dans leurs états d'oxydation excepté l'argent qui est passé de Ag(I+) en argent métallique sous traitement thermique.

- L'analyse par TPR a révélé que la réduction du 2ACN600 se déroule en deux étapes conduisant à la formation de nickel métallique et de cuivre métallique. De plus, il est possible que l'alliage Cu-Ni soit présent à faible concentration et en forte dispersion dans le cas du 2ACN600.

- L'analyse par DRX du catalyseur 2ACN600 réduit a révélé une réduction complète de NiO en nickel. L'absence de pics de Cu et de CuO suggère la possibilité de formation d'un alliage Cu-Ni, bien que sa présence puisse être à faible concentration et fortement dispersée, rendant ainsi sa détection par DRX complexe. Ces observations sont en accord avec les résultats de la TPR.

- L'analyse de désorption par température programmée de NH_3 du catalyseur 2ACN600 a mis en évidence la présence de sites acides faibles.

- Les tests de reformage à sec a montré que la combustion du CH_4 en CO_2 et H_2O est observée à des températures inférieures à 735°C pour certains catalyseurs, mais aucune conversion de CO_2 n'est observée pour 1ACN600. 1ACN600 est inactif, les produits sont dus à la combustion du méthane. Le solide 2ACN600 montre la meilleure activité catalytique. Les trois catalyseurs mixtes présentent peu de dépôts de coke, qui ne sont pas détectés par DRX.

La présence d'argent semble stabiliser la formation de coke.

-Les tests isothermes réalisés à la température de réaction (650 et 750°C) ont montré que le catalyseur 2ACN600 possède des performances intéressantes, y compris une bonne sélectivité, dans les tests à 650°C et 750°C , bien qu'il ait montré une réduction d'activité à 750°C , qui a pu être récupérée. Cependant, il a été noté que la ségrégation de surface du cuivre pourrait avoir négativement affecté la structure électronique du catalyseur. Le catalyseur 2ACN600 a montré une réduction d'activité initiale.

-Globalement, ces tests en isothermes ont montré que 2ACN600 présente des performances stables, mais son comportement peut varier en fonction des conditions de réaction et du temps. Le système 2ACN600 a démontré une capacité à réduire les réactions secondaires indésirables telles que la réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS) et la formation de coke via la réaction de Boudouard, tout en maintenant des rapports H_2/CO favorables.

-Une perte d'activité initiale observée dans les graphiques. Étant donné qu'aucun dépôt de coke pour les trois catalyseurs mixtes n'est pas détecté par DRX, cela pourrait être attribué au frittage.

-La caractérisation des catalyseurs après les tests isothermes a révélé que les diffractogrammes DRX ne présentaient que la phase métallique de l'argent, indiquant ainsi une réduction complète du nickel et du cuivre. Les spectres Raman suggèrent la formation possible d'un alliage Ni-Cu, avec des bandes caractéristiques de cet alliage. Les résultats indiquent des réductions significatives des oxydes métalliques et la formation probable d'un alliage Ni-Cu dans le catalyseur 2ACN600 pendant les tests catalytiques isothermes.

Références bibliographiques

- [1] Zahra, S., & Rehman, M. Z. U. (2020). Characterization of sol-gel prepared silica supported NiO-CuO composites. *Journal of the chemical society of Pakistan*, 42(2), 164-170.
- [2] Dussault, L., Dupin, J. C., Dumitriu, E., Auroux, A., & Guimon, C. (2005). Microcalorimetry, TPR and XPS studies of acid–base properties of NiCuMgAl mixed oxides using LDHs as precursors. *Thermochimica acta*, 434(1-2), 93-99.
- [3] Ashok, J., Subrahmanyam, M., & Venugopal, A. (2008). Hydrotalcite structure derived Ni–Cu–Al catalysts for the production of H₂ by CH₄ decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(11), 2704-2713.
- [4] Nandy, S., Mallick, S., Ghosh, P. K., Das, G. C., Mukherjee, S., Mitra, M. K., & Chattopadhyay, K. K. (2008). Impedance spectroscopic studies of nickel nanocluster in silica matrix synthesized by sol–gel method. *Journal of alloys and compounds*, 453(1-2), 1-6.
- [5] TOUHIDI, S., Grigoryan, G., Sarkeziyan, V., & ZIAEI, F. (2010). EFFECT OF CONCENTRATION AND THERMAL TREATMENT ON THE PROPERTIES OF SOL-GEL DERIVED CUO/SIO₂O₂ NANOSTRUCTURE.
- [6] Wang, L., & Qin, X. Y. (2014). Effect of calcination methods on electrochemical performance of NiO used as electrode materials for supercapacitor. *Bulletin of Materials Science*, 37, 649-654.
- [7] Tran, T. H., Nguyen, M. H., Nguyen, T. H. T., Dao, V. P. T., Nguyen, Q. H., Sai, C. D., ... & Nguyen, V. T. (2020). Facile fabrication of sensitive surface enhanced Raman scattering substrate based on CuO/Ag core/shell nanowires. *Applied Surface Science*, 509, 145325.
- [8] Lee, S. H., Cheong, H. M., Park, N. G., Tracy, C. E., Mascarenhas, A., Benson, D. K., & Deb, S. K. (2001). Raman spectroscopic studies of Ni–W oxide thin films. *Solid State Ionics*, 140(1-2), 135-139.
- [9] Xu, J. F., Ji, W., Shen, Z. X., Li, W. S., Tang, S. H., Ye, X. R., ... & Xin, X. Q. (1999). Raman spectra of CuO nanocrystals. *Journal of Raman spectroscopy*, 30(5), 413-415.
- [10] Rashad, M., Rüsing, M., Berth, G., Lischka, K., & Pawlis, A. (2013). CuO and Co₃O₄ nanoparticles: synthesis, characterizations, and Raman spectroscopy. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 82-82.
- [11] Mukherjee, N., Show, B., Maji, S. K., Madhu, U., Bhar, S. K., Mitra, B. C., ... & Mondal, A. (2011). CuO nano-whiskers: electrodeposition, Raman analysis, photoluminescence study and photocatalytic activity. *Materials Letters*, 65(21-22), 3248-3250.
- [12] Wang, D., Xu, S., Wu, L., Li, Z., Zhu, P., & Wang, D. (2020). Spin–phonon coupling in NiO nanoparticle. *Journal of Applied Physics*, 128(13).
- [13] Benrabaa, R., Fares, A., Fodil Cherif, N., Gouasmia, A., Yeste, P., & Cauqui, M. A. (2022). Catalytic oxidation of carbon monoxide over CeO₂ and La₂O₃ oxides supported nickel catalysts: The effect of the support and NiO loading. *ChemistrySelect*, 7(22), e202104133.
- [14] Sharifi, M., Haghghi, M., Rahmani, F., & Karimipour, S. (2014). Syngas production via dry reforming of CH₄ over Co-and Cu-promoted Ni/Al₂O₃–ZrO₂ nanocatalysts synthesized via sequential impregnation and sol–gel methods. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 21, 993-1004.

- [15] El-Nahhal, I. M., Salem, J. K., Kuhn, S., Hammad, T., Hempelmann, R., & Al Bhaisi, S. (2016). Synthesis and characterization of silica-, meso-silica-and their functionalized silica-coated copper oxide nanomaterials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 79, 573-583.
- [16] Topnani, N., Kushwaha, S., & Athar, T. (2010). Wet synthesis of copper oxide nanopowder. *International journal of green nanotechnology: materials science & engineering*, 1(2), M67-M73.
- [17] X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) reference pages. Available online: <http://www.xpsfitting.com/> (accessed on 1 March 2024).
- [18] De Rogatis, L., Montini, T., Lorenzuti, B., & Fornasiero, P. (2008). Ni_xCu_y/Al₂O₃ based catalysts for hydrogen production. *Energy & Environmental Science*, 1(4), 501-509.
- [19] Pérez-Hernández, R., Galicia, G. M., Anaya, D. M., Palacios, J., Angeles-Chavez, C., & Arenas-Alatorre, J. (2008). Synthesis and characterization of bimetallic Cu–Ni/ZrO₂ nanocatalysts: H₂ production by oxidative steam reforming of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(17), 4569-4576.
- [20] Joo, O. S., & Jung, K. D. (2002). CH₄ dry reforming on alumina-supported nickel catalyst. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23(8), 1149-1153.
- [21] Casenave, S., H. Martinez, et al. (2003). "Acid-Base properties of MgCuAl mixed oxides." *Journal of thermal analysis and calorimetry* 72(1): 191-198.
- [22] Fierro, G., Jacono, M. L., Inversi, M., Porta, P., Cioci, F., & Lavecchia, R. (1996). Study of the reducibility of copper in CuO ZnO catalysts by temperature-programmed reduction. *Applied Catalysis A: General*, 137(2), 327-348.
- [23] Kim, S. K., Kim, K. H., & Ihm, S. K. (2007). The characteristics of wet air oxidation of phenol over CuO_x/Al₂O₃ catalysts: effect of copper loading. *Chemosphere*, 68(2), 287-292.
- [24] Cross, A., Miller, J. T., Danghyan, V., Mukasyan, A. S., & Wolf, E. E. (2019). Highly active and stable Ni-Cu supported catalysts prepared by combustion synthesis for hydrogen production from ethanol. *Applied Catalysis A: General*, 572, 124-133.
- [25] Robinson, W. R. A. M., & Mol, J. C. (1988). Characterization and catalytic activity of copper/alumina methanol synthesis catalysts. *Applied catalysis*, 44, 165-177.
- [26] Rives, V., & Kannan, S. (2000). Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing Cu²⁺, Ni²⁺ and Al³⁺. *Journal of Materials Chemistry*, 10(2), 489-495.
- [27] Vizcaíno, A. J., Carrero, A., & Calles, J. A. (2007). Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(10-11), 1450-1461.
- [28] Khzouz, M., Gkanas, E. I., Du, S., & Wood, J. (2018). Catalytic performance of Ni-Cu/Al₂O₃ for effective syngas production by methanol steam reforming. *Fuel*, 232, 672-683.
- [29] Lee, J. H., Lee, E. G., Joo, O. S., & Jung, K. D. (2004). Stabilization of Ni/Al₂O₃ catalyst by Cu addition for CO₂ reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 269(1-2), 1-6.
- [30] Ertl, G., Knözinger, H., & Weitkamp, J. (Eds.). (1997). *Handbook of heterogeneous catalysis* (Vol. 2, pp. 427-440). Weinheim: VCH.

- [31] Chatla, A., Ghouri, M. M., El Hassan, O. W., Mohamed, N., Prakash, A. V., & Elbashir, N. O. (2020). An experimental and first principles DFT investigation on the effect of Cu addition to Ni/Al₂O₃ catalyst for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 602, 117699.
- [32] Yang, Y., Lin, Y. A., Yan, X., Chen, F., Shen, Q., Zhang, L., & Yan, N. (2019). Cooperative Atom Motion in Ni–Cu Nanoparticles during the Structural Evolution and the Implication in the High-Temperature Catalyst Design. *ACS Applied Energy Materials*, 2(12), 8894-8902.
- [33] Li, D., Chen, J., & Li, Y. (2009). Evidence of composition deviation of metal particles of a Ni–Cu/Al₂O₃ catalyst during methane decomposition to CO_x-free hydrogen. *international journal of hydrogen energy*, 34(1), 299-307.
- [34] Soma-Noto, Y., & Sachtler, W. M. H. (1974). Infrared spectra of carbon monoxide adsorbed on silica-supported nickel-copper alloys. *Journal of Catalysis*, 34(1), 162-165.
- [35] Sachtler, W. M. H., & Dorgelo, G. J. H. (1965). The surface of copper-nickel alloy films: I. Work function and phase composition. *Journal of Catalysis*, 4(6), 654-664.
- [36] Yang, Y., Lin, Y. A., Yan, X., Chen, F., Shen, Q., Zhang, L., & Yan, N. (2019). Cooperative Atom Motion in Ni–Cu Nanoparticles during the Structural Evolution and the Implication in the High-Temperature Catalyst Design. *ACS Applied Energy Materials*, 2(12), 8894-8902.
- [37] Porto, S. P. S., & Krishnan, R. S. (1967). Raman effect of corundum. *The Journal of Chemical Physics*, 47(3), 1009-1012.
- [38] Carron, K. T., & Hurley, L. G. (1991). Axial and azimuthal angle determination with surface-enhanced Raman spectroscopy: thiophenol on copper, silver, and gold metal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(24), 9979-9984.
- [39] Chen, S., Brown, L., Levendorf, M., Cai, W., Ju, S. Y., Edgeworth, J., ... & Ruoff, R. S. (2011). Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy. *ACS nano*, 5(2), 1321-1327.

Ce travail a été consacré à trois principaux volets : (i) la préparation des catalyseurs bimétalliques et tri-métalliques, (ii) les caractérisations physico-chimiques et à (iii) l'évaluation de l'activité catalytique dans le reformage à sec du méthane. Pour cela, trois séries de catalyseurs ont été synthétisé par coprécipitation avec différents rapports molaires R (1, 1.5 et 2) : (i) une série des catalyseurs bimétalliques Cu-Ni (1CN600, 1.5CN600 et 2CN600 avec $R=Ni/Cu$), (ii) une série des catalyseurs bimétalliques Ag-Ni (1AN600, 1.5AN600 et 2AN600 avec $R=Ni/Ag$) et (iii) des catalyseurs tri-métalliques Ag-Cu-Ni (1ACN600, 1.5ACN600 et 2ACN600 avec $R=Ni/Ag+Cu$). Une variété de techniques de caractérisation a été employée pour évaluer les propriétés thermiques, structurales, texturales, stœchiométriques, la réductibilité et l'acidité des matériaux synthétisés. L'ensemble des systèmes caractérisés a été testé dans la réaction de reformage sec du méthane, visant la production de gaz de synthèse, notamment d'hydrogène.

Dans cette partie, nous allons comparer les résultats des propriétés physico-chimiques et l'activité catalytique des catalyseurs synthétisés à savoir les catalyseurs binaires Cu-Ni et Ag-Ni, et les catalyseurs ternaires Ag-Cu-Ni.

I. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs binaires et ternaires

L'étude de la stabilité des précurseurs montre que les résultats des différentes analyses thermiques (ATG-TD-SM et DRX après calcination à hautes températures 600, 700 et 1000 °C) convergent et vont dans le même sens indiquant que la composition du catalyseur reste stable à haute température quel que soit le rapport. Vu que la réaction du reformage à sec du méthane se produit dans une plage de température de 600 à 800 °C, les catalyseurs binaires et ternaires ont été calcinés à 600°C.

L'étude de la stœchiométrie des catalyseurs indique que la synthèse des catalyseurs Cu-Ni et Ag-Cu-Ni est conforme aux attentes théoriques. Tandis que pour la série Ag-Ni, on note une légère différence entre la composition théorique et réelle. De plus, les analyses révèlent des traces d'impuretés, principalement du sodium et du silicium, dans certains échantillons, mais cela n'affecte pas significativement la composition globale des catalyseurs. Finalement, le catalyseur 2ACN600 semble être exempts de contamination par d'autres éléments d'après EDX. Quoique ICP a révélé l'existante des traces de sodium pour l'ensemble de catalyseur.

L'étude structurale montrent que les résultats Raman des catalyseurs élaborés confirment pleinement les résultats obtenus par DRX. Les systèmes Cu-Ni, Ag-Ni et Ag-Cu-Ni se présentent sous forme de mélanges de phases, à savoir (CuO et NiO), (Ag et NiO) et (Ag, CuO et NiO), respectivement dont l'oxyde de nickel est prédominant. Les résultats Raman confirment la non homogénéité de Ag-Ni et Ag-Cu-Ni en accord avec l'affinement Rietveld.

L'étude texturale des catalyseurs montre que les valeurs de surface spécifique mesurées par la méthode BET ont montré des variations entre les différents catalyseurs, les surfaces enregistrées ne sont pas toutes importantes et ne dépassant pas les 20 m²/g. Ces valeurs ne suivent pas une tendance uniforme en fonction du rapport Ni/Cu, Ni/Ag et Ni/(Ag+Cu), indiquant des influences complexes sur la texture des catalyseurs.

Les images MEB ont révélé des différences significatives dans la morphologie des particules des catalyseurs Ag-Ni en fonction du contenu en Ni. Les agrégats de particules de dimensions variées, ainsi que les différences dans l'agglomération des particules d'Ag et de NiO, ont été observés. La morphologie des catalyseurs ternaires Ag-Cu-Ni a également montré des variations, démontrant l'impact de la charge en Ni sur la morphologie.

L'analyse de surface par XPS a montré que les espèces utilisées sont dans leurs états d'oxydation de départ excepté pour l'argent qui a subi une transformation de Ag(I+) en argent métallique. L'ensemble de systèmes élaborés ont montré des surfaces enrichies en Ni(II+).

La réductibilité des solides a été étudiée au cours d'une montée en température sous flux d'hydrogène en utilisant la TPR et l'ATG de l'ambiante jusqu'à 1000°C. Les analyses effectuées nous ont permis de mettre en évidence l'influence de la composition des solides calcinés et les propriétés structurales et texturales (taille des particules, surface spécifique) sur la réductibilité des formulations synthétisées. L'étude de la réductibilité montre qu'une température de réduction à la température de 400°C d'une durée d'une heure est suffisante pour assurer la réduction totale de 1AN600 et 2ACN600, contrairement aux autres catalyseurs étudiés. De plus, l'échantillon 2ACN600 réduit révèle la coexistence de deux phases : l'argent métallique et le nickel métallique.

L'analyse de désorption par température programmée par TPD-NH₃ des catalyseurs 1AN600, 2AN600 et 2ACN600 a mis en évidence la présence de sites acides faibles. L'acidité des catalyseurs étudiés est classée par ordre décroissant comme suit :

$$1AN600 > 2AN600 \sim 2ACN600$$

II. Étude de la réactivité catalytique dans le reformage à sec du méthane des catalyseurs binaires et ternaires

Les tests de montée en température ont montré des comportements différents entre les catalyseurs Cu-Ni, Ag-Ni et Ag-Cu-Ni en termes de conversion du CH₄, du CO₂, du rapport H₂/CO et de la sélectivité en hydrogène en fonction de la température. Certains catalyseurs ont montré une activité, tandis que d'autres ont entraîné des dépôts de carbone. Les catalyseurs Ag-Ni ont montré des différences significatives en termes d'activité et de sélectivité.

Ces résultats montrent que la composition des catalyseurs, leur surface spécifique et leur taille de cristallites ont un impact significatif sur leurs performances catalytiques. Les catalyseurs présentent également des comportements différents en termes de dépôt de coke. Contrairement aux catalyseurs Cu-Ni, aucune désactivation significative de l'activité des catalyseurs Ag-Ni et Ag-Cu-Ni n'a été observée lors des expériences en montée en température consécutives. Le faible dépôt de carbone observé sur nos matériaux (Ag-Ni et Ag-Cu-Ni) est dû au fait que l'argent est un métal stabilisant qui défavorise le dépôt de carbone.

Les tests en isotherme ont confirmé certaines des observations faites lors des tests de montée en température. Les catalyseurs Ag-Ni ont montré une désactivation progressive, tandis que le catalyseur 2ACN600 a également montré une réduction d'activité, ce qui pourrait être attribué au frittage.

Les catalyseurs Ag-Ni ont montré une stabilité relative de leurs performances malgré la diminution des taux de conversion de CH₄ et de CO₂. Cela suggère que ces catalyseurs sont capables de réduire les réactions secondaires indésirables telles que la réaction inverse de gaz à eau (RWGS) et la formation de coke via la réaction de Boudouard, tout en maintenant des rapports H₂/CO favorables.

Après réaction, les diffractogrammes par DRX montrent la présence de pics correspondant à la structure cubique de l'argent et à la phase cubique du nickel métallique dans

tous les catalyseurs Ag-Ni après les tests catalytiques à 650°C et à 750°C. Cela indique une réduction complète du NiO durant l'acte catalytique. Les spectres Raman révèlent la disparition des bandes de NiO et de Ag après les tests catalytiques à 650°C et à 750°C, confirmant ainsi la réduction de NiO.

Pour la formulation 2ACN, Les diffractogrammes montrent uniquement la présence de la phase métallique Ag après les tests catalytiques réalisés à 650°C et à 750°C, indiquant une réduction complète du nickel et du cuivre. Les spectres Raman suggèrent la formation possible d'un alliage Ni-Cu. Ces conclusions indiquent que les catalyseurs ont subi des réductions significatives des oxydes métalliques (NiO, CuO) pendant les tests catalytiques isothermes. De plus, la présence de l'alliage Ni-Cu est fortement suggérée dans le cas du catalyseur ternaire 2ACN600.

Les catalyseurs Cu-Ni sont actifs mais entraînent inévitablement des dépôts de carbone. A ce stade du travail, le rôle du cuivre, dans l'activité et la stabilité du catalyseur, n'est pas tout à fait défini. Il peut modifier l'interaction entre le nickel et les autres éléments de la structure en formant l'alliage Ni-Cu qui a été mis en évidence dans de nombreux travaux de la littérature mais que nous n'avons pas détecté par DRX dans le cas de nos catalyseurs. L'absence de signal de Ni-Cu sur les diffractogrammes, ne signifie pas que l'alliage est totalement absent mais qu'il est probablement dans un état de dispersion où la taille des particules n'est pas suffisamment importante pour permettre une détection par analyse DRX.

L'introduction de l'argent dans la formulation des catalyseurs a montré un effet positif. En effet, la meilleure activité catalytique est obtenue pour le 1AN600. Cette activité catalytique est bien corrélée à ses propriétés structurales, texturales et la réductibilité. De plus, dans l'étude actuelle, il a été démontré que 1AN600 a atteint une conversion de 65 % à environ 750°C. La bonne activité catalytique de l'échantillon pourrait être corrélée à sa grande surface spécifique (20 m²/g) et à sa petite taille de cristallite (9 nm) par rapport aux autres catalyseurs.

Parmi les catalyseurs ternaires Ag-Cu-Ni, 2ACN600 montre la meilleure activité catalytique. Enfin, Le catalyseur binaire 2AN600 et ternaire 2ACN600 présentent des similitudes en matière de sélectivité, ce comportement catalytique similaire peut être corrélé à la faible acidité similaire enregistrée pour ces deux formulations.

En conclusion, pour avoir une grande conversion de CH_4 et CO_2 avec un rapport H_2/CO proche de 1, on peut envisager d'utiliser le catalyseur 1AN600 à une température de 750°C . Cependant, si la sélectivité est également un facteur critique, le catalyseur 2ACN600 à 650°C peut être une option viable, bien qu'il puisse nécessiter une attention particulière pour maintenir sa stabilité.

Bien que les performances ne soient pas suffisantes pour une utilisation commerciale éventuelle de 1AN600 dans les procédés de reformage, ce travail apportera plus de lumière dans la compréhension scientifique de ces structures agissant comme catalyseurs. L'étude sera par conséquent à la base de la prochaine investigation.

Pour donner suite à notre travail, et valider les performances de nos catalyseurs, plusieurs études sont envisagées :

- Il serait intéressant d'effectuer une étude de désactivation approfondie car pour une application catalytique industrielle, le catalyseur doit être stable pour de longues périodes ;
- Analyse du coke par oxydation des catalyseurs ;
- Des caractérisations in-situ des solides après tests catalytique.

Techniques expérimentales

Les caractérisations des solides préparés sont nécessaires pour étudier la nature des espèces d'argent, de cuivre et de nickel, ainsi que les propriétés physico-chimiques de chaque catalyseur, y compris l'influence de la teneur en nickel.

I. Techniques de caractérisation

La stabilité, les propriétés texturales et structurales et la réductibilité des matériaux élaborés ont été étudiés par plusieurs méthodes physico-chimiques d'analyse à savoir :

- Analyse thermique gravimétrique et différentielle ;
- Diffraction des rayons X à hautes températures sous air ;
- Analyse élémentaire par ICP ;
- Diffraction des rayons X à température ambiante et à hautes températures ;
- Spectroscopie laser Raman ;
- Méthode BET pour la détermination des surfaces spécifiques ;
- Microscopie électronique à balayage couplée à une analyse des rayons X à dispersion d'énergie ;
- Spectroscopie de photoémission X ;
- Réduction en température programmée ;
- Thermo-désorption de NH₃.

1. Analyse thermique

L'analyse thermique permet d'étudier les changements physiques et chimiques qui se produisent dans un matériau en fonction de la température ou d'autres variables thermiques.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un régime de température, et renseigne sur le transfert de matière entre l'échantillon et son environnement ; elle permet de mesurer la stabilité thermique de l'échantillon et de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction.

L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à caractériser la thermicité des transformations physico-chimiques de l'échantillon, en mesurant la différence de température entre l'échantillon et la référence thermiquement inerte. La technique renseigne sur les transformations énergétiques de la matière : l'évaporation, la fusion, la cristallisation, l'oxydation, les transitions de phase, etc.

La spectrométrie de masse (SM) couplée aux techniques d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD-ATG) permet l'analyse des vapeurs émises lors des transformations chimiques de l'échantillon, en déterminant l'abondance et la nature des ions formés et séparés par

un filtre quadripolaire en fonction de leur rapport masse/charge, et permet l'identification des produits formés. L'interprétation des mesures obtenues par une analyse thermique simultanée (ATG-ATD-SM) est facilitée par ce couplage, les analyses étant effectuées simultanément à partir d'un même échantillon.

- ***Appareillage et conditions d'analyse***

Les mesures ont été réalisées sur un thermogravimètre de marque SDT Q600 de TA instruments couplée à une analyse de spectroscopie de masse type Pfeiffer. L'échantillon de masse de 20 mg a été analysé dans la gamme de température entre T° ambiante et 1000 °C avec une rampe de 5 °C/min. Les analyses ont été réalisées avec un débit total de 100 mL/min (20 % d'O₂ dans de l'hélium). Les gaz libérés au cours de l'analyse ont été surveillés à l'aide d'un spectromètre de masse (Pfeiffer).

Les analyse sous H₂ ont été effectuées avec un débit total de 100 mL/min (5% H₂ dans l'argon) dans le même domaine de températures.

2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique essentielle pour l'étude des matériaux complexes à très petite échelle. Elle permet d'établir la composition d'un matériau ainsi que sa structure moléculaire et cristalline. Cette technique fournit des informations sur les différentes phases présentes dans nos échantillons et permet également d'avoir une idée sur le degré de cristallinité de l'échantillon.

- ***Principe***

Les échantillons solides sont finement broyés et placés sur un porte échantillon adéquat. Cette préparation est soumise à un faisceau de rayons X pour être diffracté par les plans réticulaires des phases cristallines. Il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance interréticulaire (distance séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin); cette relation est régie par la loi de Bragg $n \lambda = 2 \times d_{hkl} \cdot \sin\theta$.

Avec :

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire d'une famille de plan (hkl);

θ : Angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon ;

n : Ordre de réflexion

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

- ***Appareillage et conditions d'analyse***

Des diffractogrammes à température ambiante et à hautes températures sont obtenus à partir du diffractomètre Bruker AXS D8 Advance en configuration $\theta/2\theta$ utilisant la raie K α 1 du cuivre

($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). La structure cristalline des matériaux étudiés a été évaluée sur des temps courts (10 s), pour des valeurs de 2θ de 10° à 80° avec un pas de $0,02^\circ$.

L'identification des phases cristallines constituant nos échantillons implique la comparaison de la position et de l'intensité des pics observés sur le diffractogramme avec les fichiers de référence PDF-ICDD (Powder Diffraction File-International Center for Diffraction Data). Pour se faire, divers logiciels sont disponibles, et dans notre situation, nous avons utilisé le logiciel EVA.

L'affinement de Rietveld a été réalisé à l'aide du programme JANA 2006. La méthode Rietveld est une approche avancée d'analyse DRX qui consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé corresponde le plus précisément possible au diffractogramme expérimental observé. Cette méthode est utilisée pour déterminer la structure cristalline d'un matériau à partir des données de DRX et permet d'obtenir des informations précises sur la composition et la quantité des phases présentes dans l'échantillon. En ajustant les paramètres du modèle, tels que les positions, les largeurs et les intensités des pics de diffraction, on peut quantifier la proportion de chaque phase dans un mélange complexe.

3. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire par la spectrométrie à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma ICP) est une technique analytique largement utilisée en chimie pour déterminer la composition élémentaire des échantillons. Elle offre de nombreux avantages, tels qu'une sensibilité élevée et la capacité d'analyser simultanément plusieurs éléments. En raison de ces caractéristiques, l'ICP est largement reconnue comme une méthode analytique fiable et précise.

- ***Principe***

L'ICP utilise un plasma à haute température pour ioniser et exciter les échantillons. Les ions excités émettent de la lumière caractéristique, qui est mesurée par un spectromètre d'émission optique pour identifier les éléments et quantifier leur concentration.

Cependant, avant de procéder à l'analyse ICP, il est important de préparer l'échantillon correctement. Pour les échantillons solides, cela implique souvent leur digestion dans un acide pour dissoudre les éléments d'intérêt. Une fois l'échantillon préparé, il peut être analysé par ICP.

- ***Appareillage et conditions d'analyse***

L'analyse élémentaire a été réalisée par spectrométrie d'émission optique à plasma induit par couplage inductif (ICP-OES) sur le modèle 720-ES (Agilent) avec détection simultanée par CCD et visualisation axiale. La détermination quantitative de la teneur en métaux dans les catalyseurs a été effectuée en se basant sur l'analyse d'une solution standard certifiée. Le logiciel ICP Expert™

(version 2.0.4) fournit la concentration des métaux dans l'échantillon, ce qui permet d'estimer le pourcentage en poids d'Ag, Cu, Na et Ni.

Les paramètres de fonctionnement de l'instrument ont été surveillés en continu pour garantir les meilleures performances et la fiabilité des résultats obtenus par ICP-OES. Toutes les analyses ont été effectuées 40 minutes après la mise en marche du spectromètre afin d'obtenir un plasma stable, ainsi qu'une introduction d'échantillon constante et reproductible.

La préparation des échantillons a été réalisée en dissolvant 10 mg de catalyseurs séchés et broyés dans 4 mL de l'acide nitrique concentré. Toutes les solutions d'échantillons ont été chauffées à 80°C dans un sonicateur pendant 2 heures. Ensuite, la solution a été diluée jusqu'à 20 mL avec de l'eau ultrapure avant d'être analysée par ICP-OES.

4. Spectroscopie laser Raman

La Spectroscopie laser Raman (SLR) est une technique d'analyse spectroscopique basée sur la diffusion inélastique de la lumière. Elle permet d'obtenir des informations sur les vibrations moléculaires, les rotations et autres transitions électroniques des molécules dans un échantillon.

- ***Principe***

Le principe de la spectroscopie laser Raman est relativement simple. Il consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à analyser. Le processus mis en jeu est le suivant : les photons incidents sont détruits et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou détruire (processus anti-Stokes) des vibrations dans l'échantillon étudié.

D'un point de vue pratique, pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser de la lumière (en général un laser) sur l'échantillon à étudier à l'aide d'une lentille. Ensuite la lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur. La lumière diffusée est plutôt détectée dans une direction autre que celle de la lumière réfléchiée par l'échantillon, sauf dans les montages sous microscope.

La mesure de l'intensité du rayonnement diffusé conduit à un spectre, véritable empreinte structurale du composé étudié, sur lequel la fréquence des bandes est reliée aux énergies de vibration des liaisons atomiques de la matière éclairée.

- ***Appareillage et conditions d'analyse***

Les analyses ont été effectuées sur l'appareillage HORIBA Scientific XploRA PLUS. Le spectre obtenu représente l'intensité de la diffusion Raman en fonction de la différence de fréquence entre celle de la raie excitatrice et celles des raies de diffusion, exprimée en cm^{-1} . L'analyse a été faite dans la gamme 150–1500 cm^{-1} .

5. Mesure des aires spécifiques par BET

La surface spécifique (m^2/g) représente la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains. La mesure de la surface spécifique est réalisée par adsorption-désorption d'azote à (-196°C) selon la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T).

Le principe de cette technique repose sur l'adsorption de l'azote en isotherme en augmentant progressivement la pression de l'adsorbat jusqu'à ce que la pression de vapeur saturante soit atteinte, suivie par une désorption. Cette isotherme d'adsorption en fonction de la pression d'azote permet d'accéder à la valeur du volume de la monocouche d'azote adsorbé qui est proportionnel à la surface spécifique recherchée ramenée à 1 g de catalyseur. Le volume V et la pression P sont liés par la relation suivante :

$$\frac{(P/P_0)}{V \cdot (1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot P/P_0}{V_m \cdot C} \quad (\text{Dérivée de l'équation B.E.T})$$

P : Pression d'adsorption à l'équilibre;

P_0 : Pression de vapeur du gaz dans les conditions de l'adsorption;

V : Volume de gaz adsorbé à la pression d'équilibre;

V_m : Volume du gaz adsorbé pour former une couche monomoléculaire;

C : Constante reliée au gaz adsorbé.

En traçant $(P/P_0)/V (1-P/P_0)$ en fonction de P/P_0 , on obtient une droite pour un rapport de pression P/P_0 compris entre 0,05 et 0,35.

La pente de la droite $1/V_m$ permet de déterminer la valeur de V_m . Connaissant V_m et l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote (σ), la surface spécifique est donnée par la relation:

$$S(\text{m}^2/\text{g}) = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma}{22414}$$

σ : Surface de la section moyenne d'une molécule d'azote ($\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$ pour N_2 à -196°C) ;

22414 cm^3 : Volume molaire dans les conditions normales de température et de pression (0°C et 1 atm).

N : Nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$).

- **Appareillage et conditions d'analyse**

Les mesures des surfaces spécifiques ont été réalisées dans l'analyseur de gaz FlowSorb III de Micromeritics. Les mesures ont été effectuées avec l'azote à la température d'adsorption de -196°C (77 K).

6. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a pour but ultime de déterminer la position de chaque atome dans un matériau, son état chimique et la densité électronique d'une région donnée, et ce, dans chacune des trois dimensions.

- **Principe**

La microscopie à balayage analyse les électrons réfléchis secondaires, qui possèdent une énergie faible (< 50 eV). Ces électrons, provenant de la couche superficielle des échantillons (quelques dizaines d'ångströms d'épaisseur), sont déviés par le champ du collecteur et accélérés jusqu'au scintillateur, le signal obtenu est amplifié par un photomultiplicateur et visualisé à l'écran.

L'émission des électrons secondaires augmente lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue. Le nombre des électrons réfléchis est plus important sur les reliefs en arête et en pointes, qui apparaîtront alors plus brillants à l'écran.

Cette technique permet donc d'obtenir une visualisation tridimensionnelle de la surface de l'échantillon. Le grandissement est déterminé par le rapport entre l'amplitude de balayage image qui est fixe et celle du balayage objet qui est réglable.

- **Appareillage et conditions d'analyse**

Un appareillage de marque HITACHI S-3400N (6Kv) a été utilisé pour l'analyse par MEB. Nos solides sous forme de poudre ont été broyés puis déposés sur un support (Scotch en carbone). Ensuite, on introduit l'ensemble dans une chambre d'analyse placée sous un vide de l'ordre de 10^{-5} Pa.

7. Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) est un moyen privilégié pour étudier l'homogénéité d'un échantillon ainsi que la formation et la composition d'alliage dans les catalyseurs bimétalliques.

- **Principe**

Le MEB est couplé à un système d'analyse par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie. Une diode formée d'un semi-conducteur Si(Li) de 30 mm de diamètre est placée à proximité immédiate de l'échantillon permet de recueillir les photons X émis lors de l'impact du faisceau d'électrons avec la matière. D'après la loi de Moseley, l'énergie des photons X générés par la matière bombardée est caractéristique des atomes qui la constituent et correspond aux transitions K, L et M des différents éléments indépendamment de la nature des liaisons chimiques qui relient les atomes entre eux.

Un amplificateur associé à un analyseur multicanal trie les énergies des photons enregistrés par le détecteur pendant un temps de couplage défini. Le spectre d'énergie, apparaissant alors sous forme d'un histogramme, est traité par un logiciel informatique qui identifie les éléments présents et calcule les pourcentages atomiques de chacun, après déconvolution du signal. Cette technique permet donc de connaître la nature des éléments présents dans l'échantillon et de les quantifier de manière relative.

- ***Appareillage et conditions d'analyse***

L'appareil utilisé est un spectromètre HITACHI S-3400N couplé avec un analyseur par rayons X à dispersion d'énergie EDX de type Thermo SCIENTIFIC UltraDry. L'analyse est ponctuelle, elle a été réalisée dans plusieurs points des échantillons à analyser.

8. Spectroscopie de photoémission X

La spectroscopie de photoémission X (XPS), basée sur l'effet photoélectrique, fournit des informations sur la composition élémentaire de la surface d'un solide. Elle permet de déterminer les pourcentages ainsi que les degrés d'oxydation des différents éléments constituant la surface du solide.

- ***Principe***

Le principe consiste à irradier un échantillon, placé sous vide, au moyen d'un faisceau de photons X d'énergie $h\nu$. La source de rayons X, couramment utilisée, est formé d'une anode en aluminium (d'énergie $h\nu=1486.6$) ou en magnésium ($h\nu=1253.6$ eV).

Les photons, absorbés par l'échantillon, provoque une émission d'électrons (ou photoélectrons) issus des niveaux énergétiques des différents éléments constituant l'échantillon. Tous les électrons dont l'énergie de liaison est inférieure à l'énergie $h\nu$ des photons incidents seront arrachés.

L'énergie cinétique du photoélectron, émis au cours du processus de photoémission, est directement liée à l'énergie de liaison de l'électron éjecté d'un niveau X (par rapport au niveau de Fermi pris comme référence : niveau d'énergie = 0 eV).

Les énergies de liaison des électrons des niveaux de cœur sont spécifiques à l'atome et sont sensibles à l'environnement de celui-ci. Un changement dans l'environnement chimique d'un atome entraîne un déplacement des énergies de liaison des niveaux électroniques ce qui permet d'accéder aux degrés d'oxydation des différents éléments.

- ***Appareillage et conditions d'analyse***

Les surfaces brutes de l'ensemble des catalyseurs ont été analysées par le spectromètre KRATOS Analytical Axis UltraDLD dont la source de rayons X utilisée est la raie $K\alpha$ de l'aluminium à 1486,6 eV. Tous les spectres ont été étalonnés à l'aide du pic C1s correspondant aux

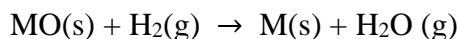
liaisons C-C à 284,8 eV. L'échantillon est préparé sous forme de pastille, placé sur un porte échantillon et introduit dans la chambre de préparation pour subir différents traitements in-situ. Les données XPS obtenues ont été traitées et analysées à l'aide du logiciel CasaXPS.

9. Réduction en température programmée

La réduction en température programmée désigné H₂-TPR (Hydrogen - Temperature Programmed Reduction) permet d'étudier la réduction par l'hydrogène des phases oxydes massiques ou supportées, grâce à un suivi, soit de l'hydrogène consommé, soit de l'eau produite, en fonction de la température et des conditions d'étude choisies. Dans des conditions expérimentales données, la connaissance de la quantité d'hydrogène consommée durant la TPR ainsi que de la température correspondant au maximum de réduction constituent une véritable empreinte du matériau solide. La TPR donne alors une mesure de la stabilité des catalyseurs oxydes en atmosphère réductrice, des interactions métal-support et permet également de contrôler la reproductibilité des préparations,

- **Principe**

Une masse connue d'échantillon solide est traversée par un flux gazeux contenant de l'hydrogène et est soumise à une montée en température contrôlée. La réduction d'un oxyde métallique MO par de l'hydrogène peut être décrite par l'équation suivante :



Le taux de réduction de l'oxyde peut être déterminé de manière continue, soit par la quantification de l'hydrogène consommé, soit par celle de l'eau formée. Nous avons opté pour la mesure de l'hydrogène consommé, car l'eau n'est pas forcément désorbée dès sa formation, ce qui peut créer un décalage en température entre les pics de réduction réels et ceux enregistrés,

Le nombre de moles d'hydrogène consommé par unité de masse du catalyseur est calculé à partir de l'aire des pics obtenus dans les courbes de TPR. Ensuite le rapport entre le nombre de mole d'hydrogène et celui du métal (taux de réduction) est déduit afin d'estimer les équations de réduction ainsi que la nature des espèces réduites.

- **Appareillage et conditions d'analyse**

Les expériences ont été effectuées à l'aide d'un équipement Autochem II 2920 de Micromeritics sur 50 mg d'échantillon dans le domaine de température de 25 à 1000°C, sous une atmosphère de 5% d'hydrogène dilué dans de l'argon pour un débit total de 50 ml/min.

10. Thermo-désorption de NH₃

La thermo-désorption ou la désorption en température programmée de NH₃ (TPD-NH₃) est une technique qualitative qui permet de déterminer l'acidité d'un échantillon en termes de nombre de sites acides et de leur nature (force).

- *Principe*

Elle consiste en la mesure de la concentration d'ammoniac désorbé en fonction de la température, qui est estimée par l'aire totale en dessous de la courbe. Le même appareil peut être utilisé pour l'analyse TPR et TPD, sauf que pour TPD un spectromètre de masse peut être utilisé pour savoir la nature des espèces désorbées lors du traitement thermique.

- *Appareillage et conditions d'analyse*

L'analyse TPD-NH₃ a été réalisée dans un appareil micrometrics AutoChem II 2920 couplé à un spectromètre de masse. Environ 100 mg de catalyseur a été placé dans un réacteur en quartz de forme U. L'échantillon a été d'abord traité par un flux de 40 mL/min d'hélium en le chauffant de la température ambiante à 300 °C, avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min puis maintenu à cette température pendant 1h afin d'éliminer toute l'eau adsorbée en surface. Ensuite, il a été refroidi jusqu'à 100 °C sous hélium pour pouvoir commencer l'analyse. L'échantillon est soumis à un flux continu de NH₃ dilué à 10 % vol dans l'He jusqu'à saturation (environ 30 min), avec un débit de 30 mL/min et sous une température constante de 100 °C. Suivi d'une purge pendant 2h sous un flux de 50 mL/min d'He pour éliminer l'ammoniac physisorbé. Enfin, le NH₃ initialement adsorbé sera désorbé en chauffant l'échantillon de cette température à 700 °C avec une rampe de 10 °C/min sous un flux de 30 mL/min d'He. La quantité d'ammoniac désorbée pendant l'analyse en fonction de la température est déterminée par les deux détecteurs TCD et le spectromètre de masse (MS). Mais du fait qu'il y a une interférence entre la désorption de l'eau et de l'ammoniac que le TCD ne peut pas séparer, alors nous avons utilisé les courbes TPD enregistrées par le MS pour la quantification. A cet effet les fragments utilisés sont le m/z=17 caractéristiques de la molécule NH₃ près la soustraction du signal de H₂O. La dernière étape étant le calibrage du spectromètre de masse par injection de NH₃.

II. Etude de la réactivité catalytique

Les systèmes catalytiques préparés ont été testés dans la réaction de reformage à sec du méthane pour la production de l'hydrogène. L'influence de différents paramètres a été étudié, tels que la température de réaction, la composition du catalyseur, la teneur en nickel et l'influence du prétraitement sous H₂.

- **Description du montage**

Le montage utilisé pour le test catalytique (Fig II.2), conçu pour étudier le reformage des hydrocarbures en fonction de plusieurs paramètres, comporte essentiellement :

- Des bouteilles de : CH₄ (99%), CO₂ (99%), Ar (99%), H₂ (99%), O₂ (99%), He (99%), et air synthétique,
- Huit débitmètres massiques (régulateurs) de type BROOKS pour les réactifs : trois débitmètres (Ar), deux débitmètres (He), un débitmètre (CH₄, H₂), un débitmètre (CO₂, O₂), et un débitmètre (CO₂, C₂H₆),
- Un réacteur tubulaire en quartz en forme de U d'environ 20 cm de longueur avec un diamètre interne de 5mm,
- Un four vertical,
- Deux programmeurs de températures connectés à deux thermocouples, l'un interne et l'autre externe au réacteur,
- Un voltmètre,
- Un spectromètre de masse (Pfeiffer Vacuum OmniStar) à quadripôle avec microprocesseur,
- Une pompe à vide (Pfeiffer Vacuum DUOLine) pour la chambre d'analyse du spectromètre de masse.

- **Conditions du test catalytique**

Le test de performance catalytique a été réalisé sous pression atmosphérique dans un réacteur à lit fixe en quartz placé à l'intérieur d'un four programmable. Une quantité de 200 mg de la masse catalytique sont dilués dans 1g du carbure de silicium (SiC) puis disposée sur le disque fritté dans le réacteur. L'échantillon est situé approximativement à mi-hauteur du réacteur.

Le SiC est utilisé afin d'augmenter le temps de contact (augmentation de la hauteur du lit catalytique) et également d'assurer une bonne dispersion de la phase active pour limiter la formation d'agglomérats. Des tests catalytiques ont été effectués sur le SiC seul pour confirmer qu'il ne présente pas une activité dans la réaction de reformage à sec, le rôle de SiC semble donc se limiter à celui d'un diluant.

Le mélange réactionnel composé de CH₄ : CO₂ : Ar = 20 : 20 : 60 avec un débit total de 100 mL/min a été introduit dans le réacteur, et la réaction a été initiée en chauffant la charge réactionnelle. La détection et la quantification des gaz issus de la réaction de conversion du méthane par CO₂ est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre de masse.

Dans la première phase de l'expérience, les catalyseurs préparés sont testés dans le domaine de températures de 600 à 800°C (montée en température). Les catalyseurs sont chauffés progressivement de la température ambiante jusqu'à 800 °C avec une vitesse de de chauffage de

5 °C/min. Par la suite, des tests de réactivité en isotherme ont été réalisés en utilisant un échantillon frais du catalyseur chauffé à une température de réaction de 650 °C et 750°C. Les échantillons ont été soumis aux mêmes conditions de réaction pendant environ 4 heures chacun.

Pour les tests, précédés d'un prétraitement à l'hydrogène, une réduction in situ a été effectuée sur un catalyseur monté dans le réacteur tubulaire en utilisant un flux d'hydrogène dilué dans de l'argon (5% H₂/Ar) avec un débit total de 100 mL/min pendant une durée d'une heure à 400 °C. Après ce prétraitement, un test catalytique a été réalisé en augmentant progressivement la température jusqu'à 800 °C. De plus, un test en isotherme a été réalisé sur un autre échantillon réduit.

Suite aux différents tests en isotherme, les catalyseurs ont été récupérés afin d'être caractérisés en utilisant des techniques d'analyse telles que la diffraction des rayons X et la spectroscopie laser Raman.

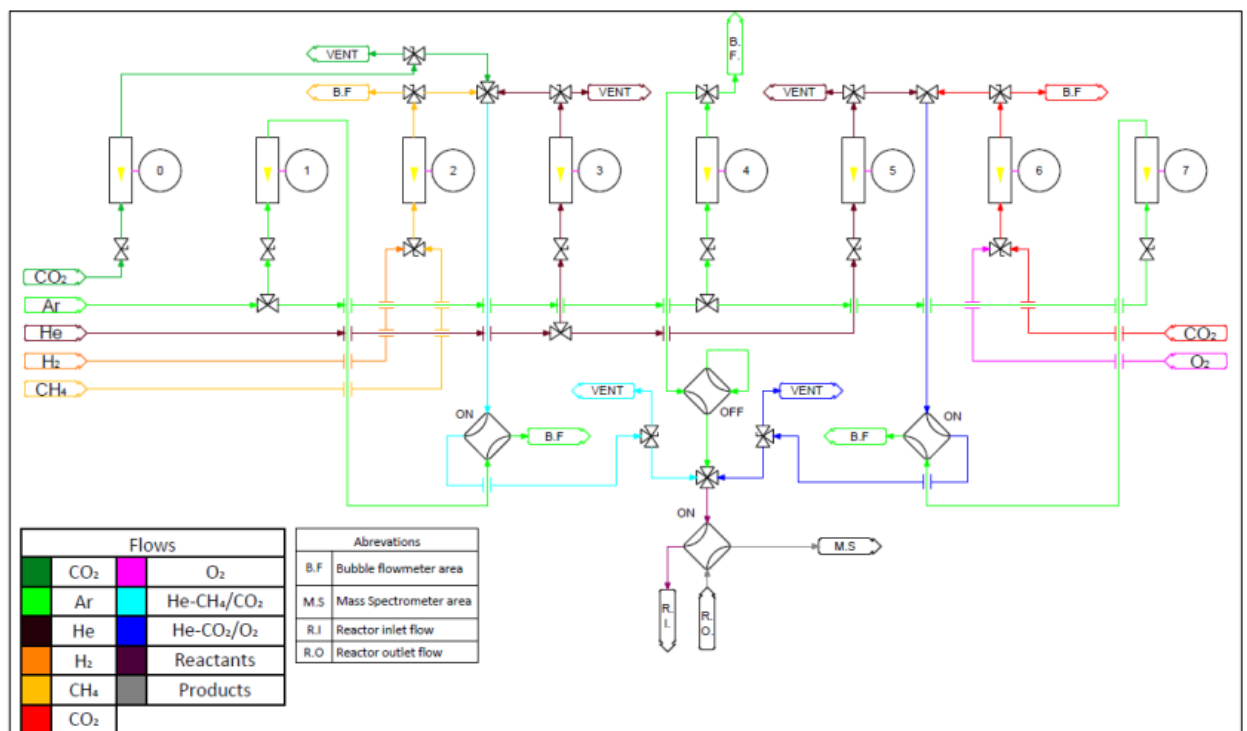


Figure II.2. Schéma technique du montage catalytique.

- **Formules de calculs**

Les équations utilisées pour calculer les conversions du CH₄, du CO₂, la sélectivité en hydrogène et le rapport H₂/CO sont indiquées ci-dessous.

La conversion

$$\text{Conversion } CH_4 = \frac{F_{in(CH_4)} - F_{out(CH_4)}}{F_{in(CH_4)}} \times 100$$

$$\text{Conversion } CO_2 = \frac{F_{in(CO_2)} - F_{out(CO_2)}}{F_{in(CO_2)}} \times 100$$

Tel que :

F_{in} : Flux molaire d'entrée

F_{out} : Flux molaire de sortie

Le rapport H₂/CO

$$H_2/CO = \frac{F_{out(H_2)}}{F_{out(CO)}}$$

La sélectivité en hydrogène

$$\text{Sélectivité en } H_2 = \frac{F_{out(H_2)}}{2 (F_{in(CH_4)} - F_{out(CH_4)})} \times 100$$

Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

1AN600

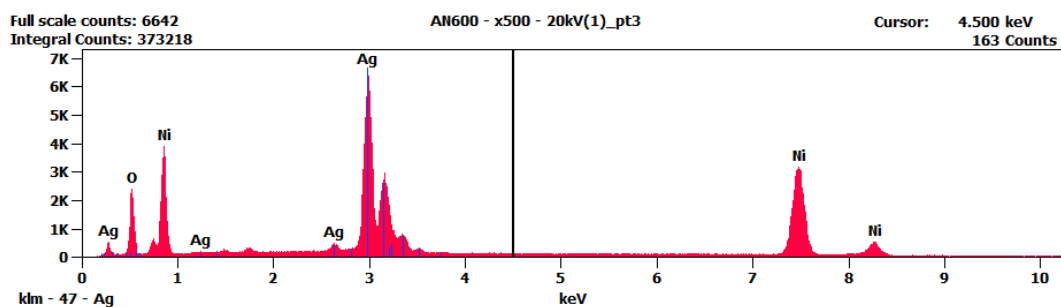
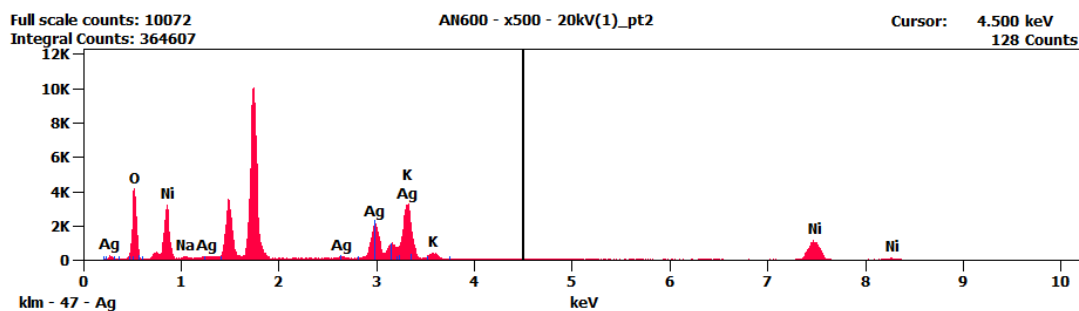
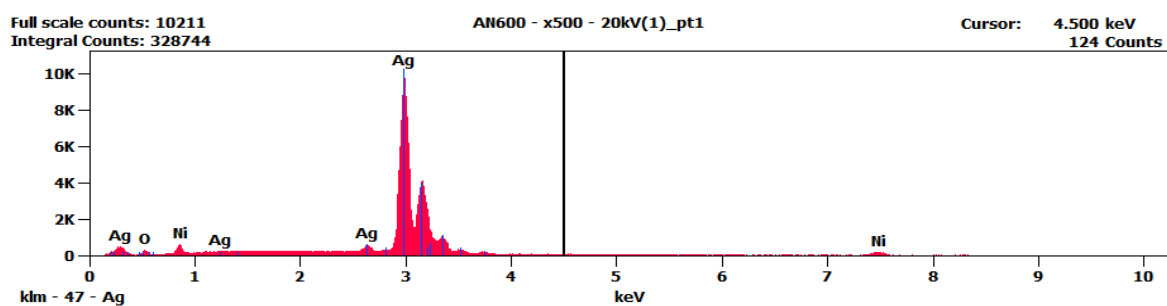
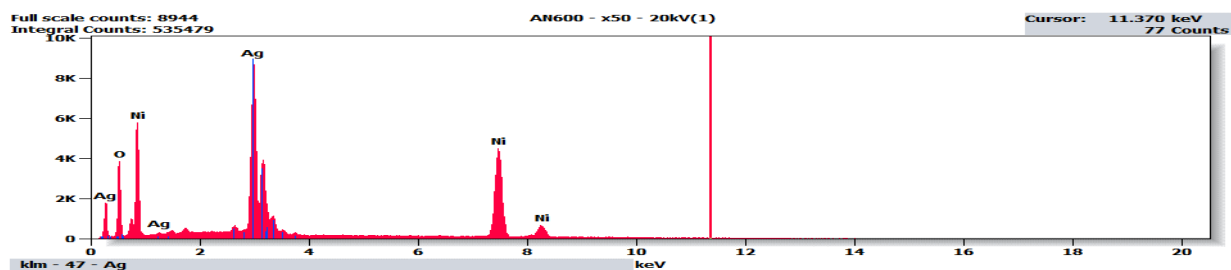


Figure A.1. Résultats de la microanalyse EDX du catalyseur 1AN600.

1.5AN600

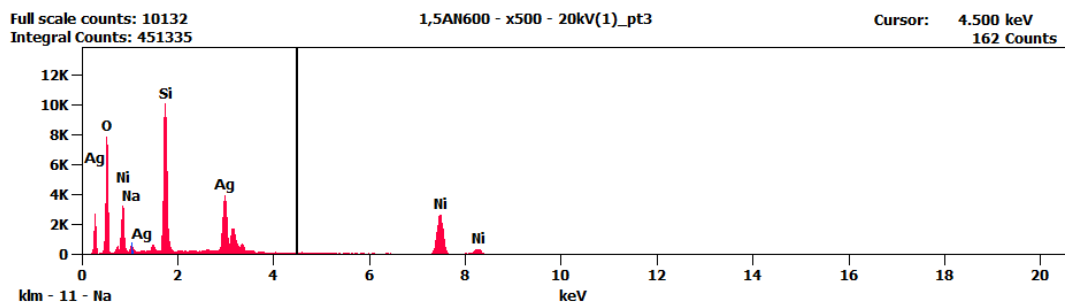
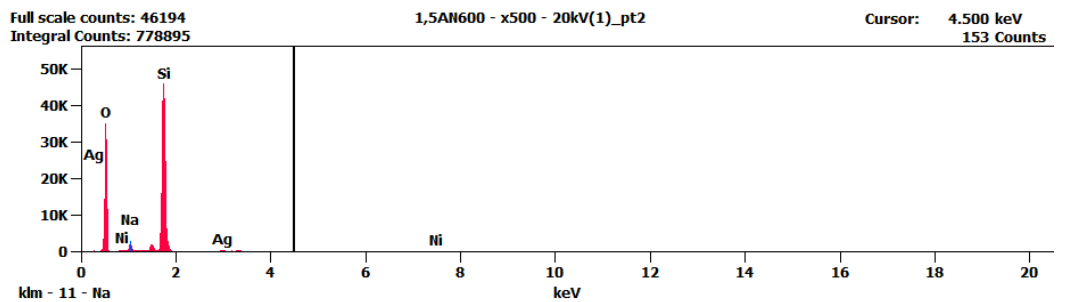
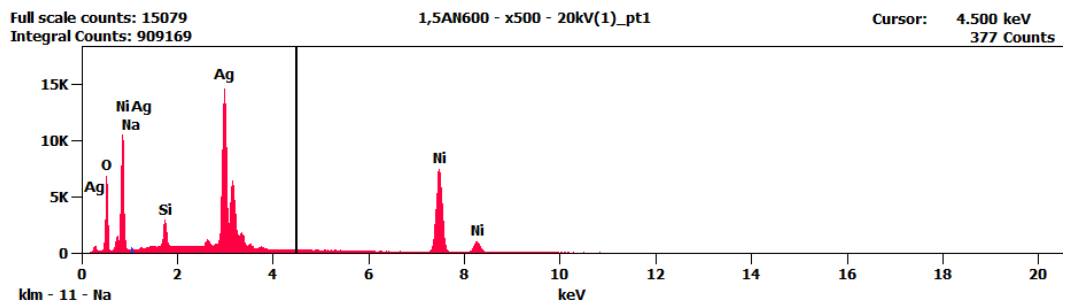
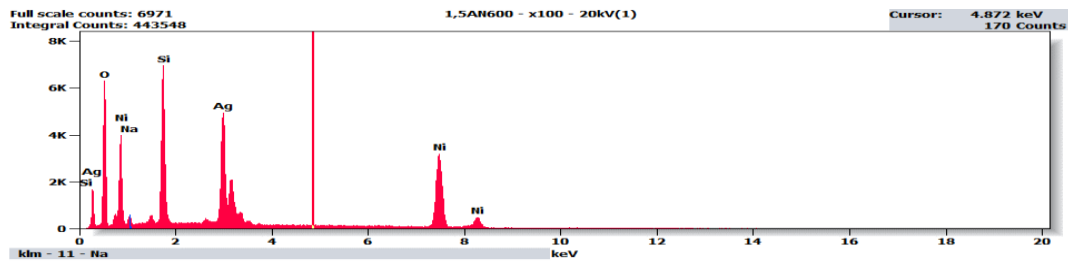


Figure A.2. Résultats de la microanalyse EDX du catalyseur 1.5AN600.

2AN600

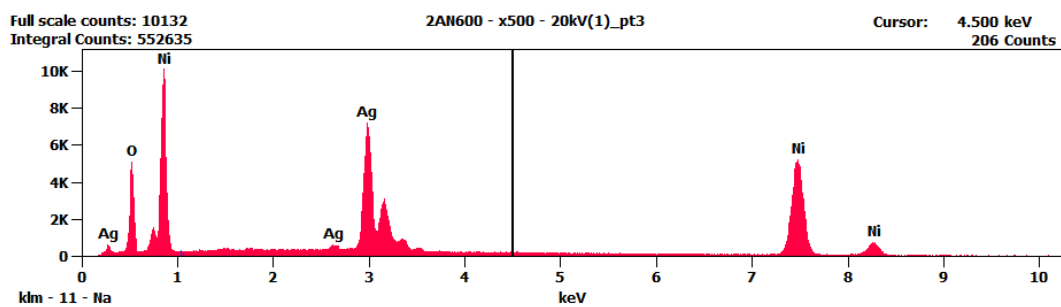
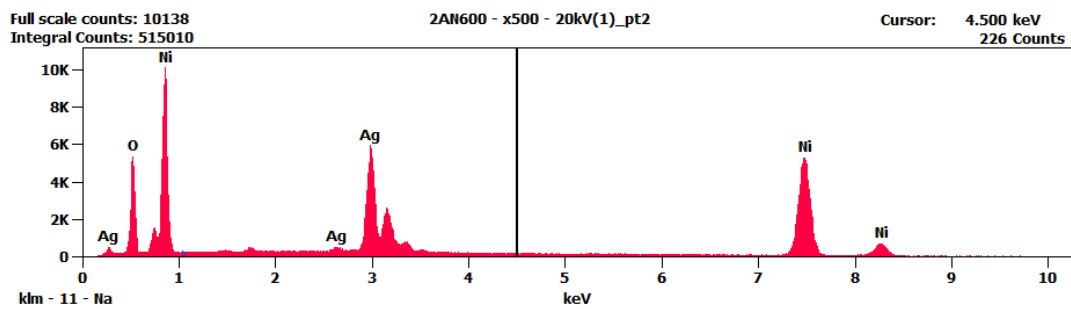
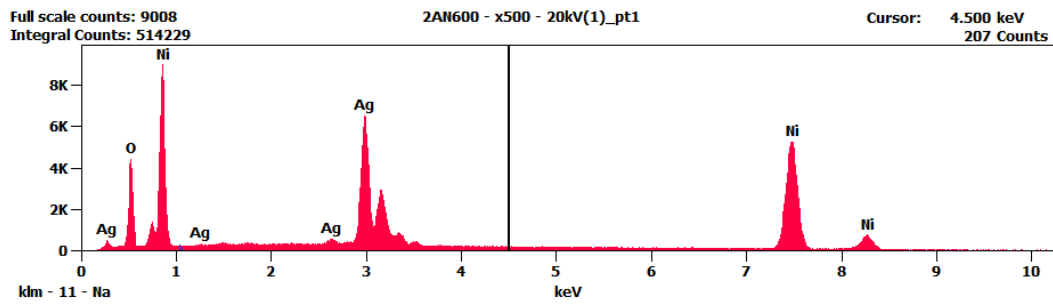
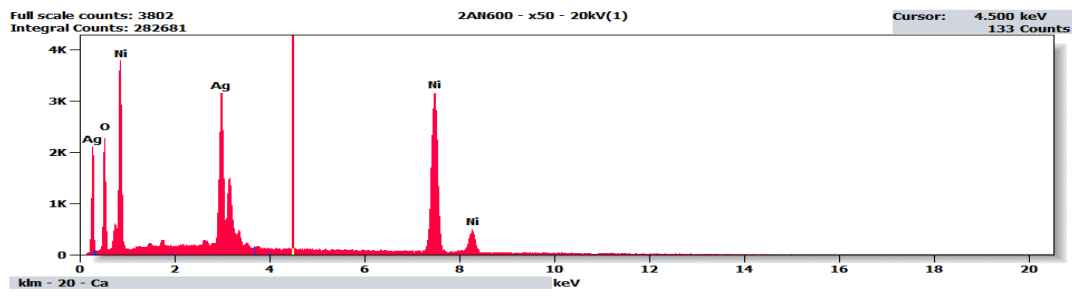


Figure A.3. Résultats de la microanalyse EDX du catalyseur 2AN600.

2ACN600

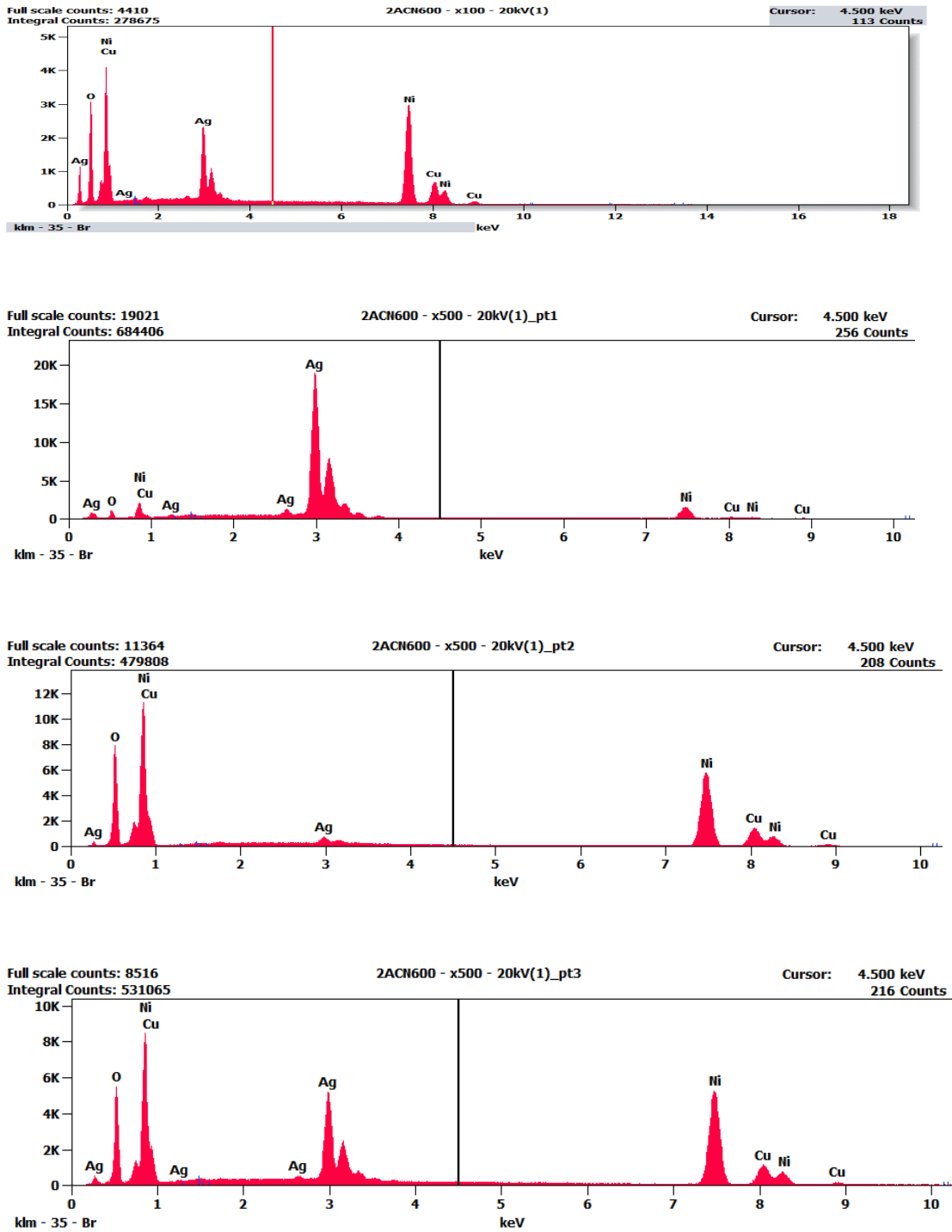


Figure A.4. Résultats de la microanalyse EDX du catalyseur 2ACN600.