

Université du 20 Août  
1955-Skikda  
Faculté des Sciences  
Département : Sciences de  
la matière  
Réf :



جامعة 20 أوت  
1955 سكيكدة  
كلية العلوم  
قسم: علوم المادة

 Université  
de Lille

## Thèse de Doctorat en Cotutelle pour obtenir les grades de

Docteur en Sciences délivré par  
**Université du 20 Août 1955-Skikda**, Spécialité : Chimie, Option : Maitrise des risques  
industriels chimiques et pétrochimiques et l'impact sur l'environnement.  
et de

Docteur en Molécules et Matière Condensée délivré par  
**Université de Lille**, Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de  
l'Environnement, Faculté des Sciences et Technologies

Titre :

**Elaboration, caractérisation et mesure d'activité catalytique et/ou  
photocatalytique sur des matériaux oxydes binaires et/ou ternaire.**

Présentée par

**Mme Manel HALLASSI**

*Soutenue publiquement le 03.07.2023*

Devant le Jury

<b>Mme. C. BENHAMIDACHE</b>	Présidente	Professeur	Université de Skikda
<b>M. R. BENRABAA</b>	Directeur de thèse	Professeur	Université El-Tarf
<b>M. A. LÖFBERG</b>	Directeur de thèse	Directeur de recherche	CNRS-Université de Lille
<b>Mme. L. MEDDOUR-BOUKHABZA</b>	Rapporteur	Professeur	USTHB
<b>M. P. DA COSTA</b>	Rapporteur	Professeur	Sorbonne Université
<b>Mme. P. MASSIANI</b>	Examinatrice	Directrice de recherche	CNRS-Sorbonne Université
<b>M. Y. BELHOCINE</b>	Examineur	Maître de conférences	Université de Skikda
<b>Mme. M. VIRGINIE</b>	Examinatrice	Maître de conférences	Centrale Lille Institut

*Année universitaire 2022-2023*

## ***Dédicace***

*A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour et leur tendresse.*

*A mon cher mari Ameer, pour son encouragement et son soutien tout au long de mes études.*

*A mes chères enfants ; Younes, Nouh et Lokman.*

*A mes chères sœurs, Hasna et Zahra pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.*

*A mes chers frères Mountassir et ALLA, pour leur appui et leur encouragement.*

*A mes chers beaux-frères Hakim et Abdou*

*A toute ma famille*

*A toutes mes amies qui m'ont toujours encouragé, et je leurs souhaite plus de succès.*

*A tous ceux que j'aime.*

*Merci !*

## Remerciements

Cette thèse en co-tutelle a été réalisée au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux à l'Université Chadli BENDJEDID-El Tarf et à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide UCCS-Lille sous la direction de Pr. Rafik BENRABAA et Pr. Axel LÖFBERG, dans le cadre d'un programme PHC-Tassili financé par Campus-France et le gouvernement algérien.

Je remercie vivement mes directeurs de thèse : M. Rafik BENRABAA et M. Axel LÖFBERG, pour la qualité de l'encadrement, la disponibilité, les longues discussions constructives et ses encouragements durant cette longue thèse, merci pour la patience et ses encouragements qui m'ont permis de progresser dans les meilleures conditions pendant cette thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur Axel LÖFBERG de m'avoir accueilli dans son laboratoire (UCCS-Lille), de la qualité de sa collaboration, son aide, sa confiance et pour ses nombreux conseils.

Je tiens à remercier vivement Madame Sonia BENHAMIDECH, Professeur à l'université de Skikda, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance de thèse.

Mes vifs remerciements s'adressent également à mes rapporteurs de thèse : Madame Lâaldja MEDDOUR-BOUKHABZA, Professeur à la Faculté de Chimie de l'USTHB et Monsieur Patrick DA COSTA, professeur à Sorbonne Université.

Je souhaite également remercier Monsieur Youghorta BELHOCINE, Maître de conférences à l'université de Skikda, pour avoir accepté de juger ce travail.

J'ai été très honoré de la participation de Madame Pascale MASSIANI, Directrice de Recherche CNRS à Sorbonne Université, et de Madame Mirella VIRGINIE, Maître de conférences à Centrale Lille, à mon jury de thèse et les en remercie vivement.

Je ne saurais oublier Madame Annik RUBBENS, Professeur à l'école polytechnique de Lille, pour son assistance technique efficace lors des expériences Raman. Qu'elle trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Et enfin merci à tous ceux qui ont croisé mon chemin, et dont la liste serait ici beaucoup trop longue, mais qui ont contribué à faire passer ces cinq années très vite et dans les meilleures conditions qui soient.

**Résumé :** Des Catalyseurs type oxyde double lamellaire (ODL) bimétalliques (NiM (M = Cr, Fe), ZnM (M = Cr, Fe)) et trimétallique (NiZnM (M=Cr, Fe)) de compositions nominales de Ni/M = 2 ou 3 et Ni+Zn/Fe et Ni+Zn/Cr = 3, respectivement, ont été élaborés à partir des hydroxydes double lamellaire (HDL) via la méthode de coprécipitation. La structure, la texture la réductibilité des catalyseurs obtenus ont été suivies par plusieurs techniques physico-chimiques : DRX, Raman, I, BET, XPS, TPR et MEB-EDX. Les propriétés catalytiques ont été évaluées dans la réaction de reformage CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>. L'étude structurale par DRX et Raman montre que la structure hydrotalcite était présente à température ambiante et stable jusqu'à 250 °C. L'espace intercalaire a diminué lorsque la température a augmenté, avec un paramètre de réseau et espace intercalaire de 3,018 Å et 7,017 Å, respectivement. Les solides se décomposent complètement en oxyde après calcination à 500 °C. Des phases NiO, ZnO et spinelle (NiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> M = Cr ou Fe) ont été observées dans le NiM, Zn (M = Cr, Fe) et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été détectés pour les formulations à base du chrome. Les catalyseurs NiFe et ZnFe montrent une faible activité dans la réaction DRM et ce dans tout le domaine de température étudié. En revanche, les systèmes contenant du Cr ont révélé des conversions intéressantes de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> et une excellente sélectivité de H<sub>2</sub> à basse température de réaction. Les conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> de 18 à 20 % avec H<sub>2</sub>/CO d'environ 0,7 à des températures aussi basses que 500 °C, mais un comportement transitoire et une désactivation ont été observés à des températures plus élevées ou à de longs temps de réaction. La séquence a été attribuée à la stabilisation des particules métalliques Ni formées pendant la réduction de la phase NiO en raison de la présence de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ouvrant la voie à l'utilisation de ces matériaux dans processus périodiques ou en boucle pour le reformage du méthane à basse température.

**Mots-clés :** Hydrotalcite, hydroxydes double lamellaire (HDL), oxyde double lamellaire (ODL), reformage.

## Abstract

Bimetallic (NiM (M=Cr, Fe), ZnM (M=Cr, Fe)) and trimetallic (NiZnM (M=Cr, Fe)) double lamellar oxide (DLO) catalysts with nominal compositions of Ni/M = 2 or 3 and Ni+Zn/Fe and Ni+Zn/Cr = 3, respectively, were prepared from the double lamellar hydroxides (DLH) using the co-precipitation method. The structure, texture and reducibility of the obtained catalysts were monitored by several physicochemical techniques: XRD, Raman, BET, XPS, TPR and SEM-EDX. The catalytic properties were evaluated for the dry reforming of methane reaction ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ ). The structural study by XRD and Raman shows that the hydrotalcite structure was present at room temperature and stable up to 250 °C. The interspaces decreased as the temperature increased, with a lattice parameter and interspaces of 3.018 Å and 7.017 Å, respectively. The solids decompose completely into oxide after calcination at 500 °C. NiO, ZnO and spinel phases (NiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> M = Cr or Fe) were observed in NiM, Zn (M = Cr, Fe) and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were detected for chromium formulations. The NiFe and ZnFe catalysts show low activity in the DRM reaction over the entire temperature range studied. In contrast, the Cr-containing systems showed interesting CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversions and excellent H<sub>2</sub> selectivity at low reaction temperatures. CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversions of 18-20% with H<sub>2</sub>/CO of about 0.7 at temperatures as low as 500°C, but transient behavior and deactivation were observed at higher temperatures or at long reaction times. The sequence was attributed to the stabilization of Ni metal particles formed during the reduction of the NiO phase due to the presence of NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, paving the way for the use of these materials in periodic or looping processes for low temperature methane reforming.

**Keywords:** Hydrotalcite, double lamellar hydroxides (DLH), double lamellar oxide (ODL), reforming, methane

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## **Chapitre 1. Revue bibliographique**

1.1 Introduction.....	7
1.2 L'hydrogène comme vecteur énergétique .....	8
1.3 Transformation du gaz naturel .....	8
1.4 Conversion du méthane .....	9
1.4.1 Le vaporeformage du méthane .....	10
1.4.2 L'oxydation partielle du méthane .....	10
1.4.3 Le reformage autothermal .....	10
1.4.4 Le reformage sec du méthane.....	11
1.4.4.1. Données thermodynamiques .....	11
1.5 Les principaux catalyseurs dans le reformage sec du méthane .....	13
1.5.1 Nature du métal actif.....	13
1.5.2 Le nickel comme métal actif .....	14
1.6 Origine de la désactivation des catalyseurs durant le reformage sec du méthane.....	16
1.7 Amélioration des catalyseurs à base de nickel .....	17
1.7.1 Catalyseurs bimétalliques.....	17
1.7.2 Influence du support.....	18
1.7.3 Effet de l'ajout d'un promoteur oxyde .....	18
1.8 Les hydroxydes doubles lamellaires .....	19
1.8.1 Aspect structural des HDL .....	19
1.8.1.1 Le feuillet .....	21
1.8.1.2 L'espace interlamellaire .....	22
1.8.1.3 Les paramètres de maille.....	23
1.8.1.4 Les anions de compensation.....	24
1.8.1.5 Le rapport entre M(II) et M(III) .....	25

1.8.2 Propriétés importantes des HDL .....	25
1.8.2.1 La capacité d'échange anionique .....	25
1.8.2.2 La surface spécifique.....	26
1.8.2.3 La stabilité thermique.....	26
1.8.2.4 Propriétés des HDL calcinés .....	26
1.8.3 Méthodes de préparation des HDL.....	27
1.8.3.1 La coprécipitation.....	27
1.8.3.2 L'échange anionique .....	27
1.8.3.3 La reconstruction.....	28
1.8.3.4 La méthode sol-gel .....	28
1.8.3.5 La méthode urée .....	28
1.8.4 Applications des hydroxydes doubles lamellaires.....	29
1.8.4.1 Implication des HDL en catalyse en général.....	29
1.8.4.2 Implication des HDL dans le reformage sec du méthane.....	30
Conclusion.....	34

## **Chapitre 2. Synthèse & Caractérisation des Catalyseurs**

2.1 Synthèse des oxydes mixtes par la voie HDL .....	42
2.1.1 Protocole de synthèse .....	42
2.2 Techniques de caractérisation physico-chimiques .....	44
2.2.1 Diffraction des rayons X .....	44
2.2.2 L'analyse thermique .....	45
2.2.3 Techniques vibrationnelle .....	45
2.2.3.1 La spectroscopie laser Raman .....	45
2.2.3.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	46
2.2.4 La microscopie électronique à balayage .....	47
2.2.5 Analyse texturale des matériaux .....	47

2.2.6 Réduction en température programmée .....	48
2.2.7 La spectroscopie de photoémission X.....	49
2.2.7 Exploitation des résultats XPS .....	49
2.3 Etude de la réaction de reformage sec du méthane .....	51
2.3.1 Montage du procédé de reformage catalytique .....	51
2.3.2 Principe de fonctionnement.....	52
2.3.2 Formules de calculs.....	54

### **Chapitre 3. Caractérisations physico-chimiques et tests catalytiques des catalyseurs NiM (M=Cr, Fe)-500**

3.1. Etude de la stabilité des phases HDL .....	67
3.1.1. Analyse par ATG-ATD-SM.....	67
3.1.2. Etude par diffraction des rayons X à hautes températures (DRXHT).....	71
3.2 Propriétés structurales des HDL et ODL.....	73
3.2.1 Etude par DRX de la structure cristalline des HDL et ODL.....	73
3.2.1.1 Les phases HDL .....	73
3.2.1.2. Les phases ODL .....	75
3.2.2. Analyse par spectroscopie laser Raman .....	77
3.2.2.1. Les phases HDL .....	77
3.2.2.2 Les phases ODL .....	79
3.2.3 Analyse par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier.....	80
3.2.3.1 Les phases HDL .....	80
3.2.3.2. Les oxydes ODL.....	82
3.3 Propriétés texturales des ODL.....	83
3.4 Propriétés de la surface des ODL.....	86
3.5 Etude de la réductibilité des ODL par H <sub>2</sub> -TPR .....	90
3.6 Propriétés catalytiques dans le reformage du méthane par CO <sub>2</sub> .....	93
3.6.1 Réactivité des systèmes HDL et ODL dans le reformage sec du méthane .....	93

3.6.1.1 Etude de l'activité de la série Ni <sub>R</sub> Fe-500 et Ni <sub>R</sub> Cr-500 .....	94
3.6.1.2 Test en isotherme à 500°C des systèmes Ni <sub>R</sub> Cr-500.....	98
3.6.1.3 Activité catalytique des catalyseurs Ni <sub>2</sub> Fe-500 et Ni <sub>3</sub> Fe-500 après réduction sous H <sub>2</sub> .....	100
3.6.1.4 Etude de l'activité de la série Ni <sub>R</sub> Fe-100 et Ni <sub>R</sub> Cr-100 .....	101
Conclusion.....	104

#### **Chapitre 4. Caractérisations physico-chimiques et tests catalytiques des catalyseurs ZnM (M=Cr, Fe)-500**

4. 1 Etude de la stabilité des phases HDL .....	109
4.1.1. Analyse par ATG-ATD-SM.....	109
4.2 Propriétés structurales des HDL et ODL.....	112
4.2.1 Etude par DRX de la structure cristalline des HDL et ODL .....	112
4.2.1.1 Les phases HDL .....	112
4.2.1.2. Les phases ODL .....	114
4.2.2. Analyse par spectroscopie laser Raman .....	115
4.2.2.1. Les phases HDL .....	115
4.2.2.2 Les phases ODL .....	117
4.2.3 Analyse par spectroscopie IRTF .....	118
4.2.3.1. Les phases HDL .....	118
4.2.3.2. Les oxydes ODL.....	119
4.3 Propriétés texturales des ODL.....	120
4.4. Propriétés de surface des ODL.....	122
4.5. Etude de la réductibilité des ODL par H <sub>2</sub> -RTP .....	125
4.6. Etude de l'activité catalytique dans la réaction CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> .....	126
Conclusion.....	131

## **Chapitre V. Caractérisations physico-chimiques et réactivité catalytique des catalyseurs**

### **NiZnM(M=Cr, Fe)-500**

5.1. Etude de la stabilité par ATG-TD-SM .....	135
5.2 Etude structurale des HDL et ODL par DRX, Raman et FTIR.....	138
5.2.1 Etude de la structure cristalline des HDL et ODL par DRX.....	138
5.2. 1 Les phases HDL .....	138
5.2.1.2 Les phases ODL .....	139
5.2.2 Etude de la structure cristalline des HDL et ODL par SLR .....	141
5.2.2.1 Les phases HDL .....	141
5.2.2.2 Les phases ODL .....	142
5.2.3 Analyse par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier.....	143
5.2.3.1 Les phases HDL .....	143
5.2.3.2 Les phases ODL .....	145
5.3 Etude texturale des ODL par B.E.T .....	146
5.4. Etude de la composition de surface des ODL par XPS.....	148
5.5. Etude de la réductibilité des ODL par H <sub>2</sub> -TPR.....	153
5.6. Etude de réaction CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> ↔ 2H <sub>2</sub> + 2CO.....	155
5.6.1 Etude de l'activité catalytique du système Ni <sub>1,5</sub> Zn <sub>1,5</sub> Cr-500 et Ni <sub>1,5</sub> Zn <sub>1,5</sub> FE-500.....	155
Conclusions .....	158
<b>Discussion et conclusions générales.....</b>	<b>162</b>

## **Annexes**

## **1. Contexte de la thèse**

L'augmentation prévue de la population au cours des prochaines décennies et sa demande d'énergie proportionnelle motive des chercheurs et des politiciens au cours de ces dernières années [1]. La croissance démographique, s'est accompagnée d'une urbanisation intensive provoquant une augmentation des activités humaines et industrielles et une intensification des trafics urbains en particulier le transport automobile. Cette tendance à la concentration des populations dans les grandes agglomérations implique une augmentation de la consommation d'énergie [2]. Les questions énergétiques recouvrent à l'heure actuelle deux enjeux, l'un est lié au risque d'épuisement des ressources fossiles, l'autre est environnemental. Les sources utilisées aujourd'hui sont en effet à réserves finies, pour les combustibles fossiles (hydrocarbures, charbon...). L'utilisation de ces sources d'énergie engendre en outre des effets secondaires indésirables : émission de gaz à effet de serre responsables de la pollution de l'environnement et du réchauffement planétaire.

Face à la diminution des ressources énergétiques, il est devenu indispensable de trouver des alternatives énergétiques possédant les mêmes propriétés que les hydrocarbures en termes de stockage et de transport. La nécessité de diversification des sources d'énergies, impliquent les réactions d'activation catalytique du gaz naturel (essentiellement le méthane) en gaz de synthèse (mélange hydrogène et monoxyde de carbone) qui sont aujourd'hui des objectifs industriels hautement stratégiques pour produire des carburants alternatifs. Le gaz de synthèse, est considéré comme le carburant du futur en termes de développement [3].

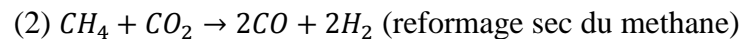
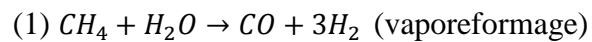
Le gaz naturel, composé majoritairement de méthane, représente l'une des principales sources d'énergie fossile. Moins polluant par rapport au pétrole, il est principalement utilisé comme source d'énergie industrielle et domestique (source de chauffage et d'électricité). Il est également utilisé pour une faible part comme carburant automobile, il pourrait être utilisé soit directement comme carburant dans les véhicules soit indirectement via les piles à combustible [4].

La « valorisation » principale du  $\text{CH}_4$  est sa combustion pour la production d'énergie, procédé réalisé à grande échelle avec du gaz naturel et de l'essence. Néanmoins, le défi consiste à passer d'une économie basée sur l'essence (liquide) à une économie basée sur le gaz pour transformer le méthane en hydrocarbures plus élevés afin de produire des combustibles liquides. Le deuxième défi consiste à fournir des ressources en carbone pour la pétrochimie en utilisant le méthane comme source initiale de carbone au lieu des combustibles fossiles liquides.

La valorisation du méthane en combustibles liquides ou en hydrocarbures à teneur plus élevée a fait l'objet d'une attention renouvelée au cours des dernières années [5]. En fait, même si  $\text{CH}_4$  a une durée de vie beaucoup plus courte dans l'atmosphère que  $\text{CO}_2$ , l'hydrocarbure est plus efficace pour piéger le rayonnement. L'impact sur le réchauffement climatique du  $\text{CH}_4$  est 25 fois supérieur à celui du  $\text{CO}_2$  sur une période de 100 ans [6].

L'optimisation des processus impliquant la valorisation du  $\text{CH}_4$  est étudiée depuis plusieurs décennies [7,8]. Le reformage de méthane en gaz de synthèse ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) ou en hydrogène est la principale voie de valorisation du méthane [3].

Les réactions d'activation catalytique du méthane en gaz de synthèse peuvent se faire en présence d'eau ou de dioxyde de carbone :



Le procédé utilisant  $\text{CO}_2$  comme agent oxydant ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ,  $\Delta H_{800^\circ\text{C}} = 260 \text{ KJ/mol}$ ), bien qu'endothermique, suscite un intérêt particulier car il consomme deux gaz polluants à effet de serre tels que  $\text{CH}_4$  et particulièrement  $\text{CO}_2$ . Le procédé a l'avantage de générer un mélange gazeux (rapport molaire  $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ ) utilisable dans de nombreuses applications.

## 2. Problématique

La réaction de reformage du méthane est réalisée en présence de catalyseurs à base de nickel ou de métaux nobles (Rh, Pd, etc). Les catalyseurs à base de métaux nobles (Pt, Pd, Ru, etc) sont très actifs et sélectifs pour le reformage catalytique du méthane, le deuxième type de catalyseurs correspond aux oxydes de métaux de transitions dont les plus actifs sont ceux à base de nickel. Généralement, ils sont moins coûteux que les métaux précieux et montrent une bonne activité catalytique [9-11]. Cependant, le problème majeur associé au reformage par  $\text{CO}_2$  est le dépôt rapide de carbone sur le catalyseur provenant principalement de la réaction de dissociation du monoxyde de carbone ( $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ ) et/ou de la réaction de décomposition du méthane ( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ) [12]. Ce dépôt de coke conduit à une désactivation du catalyseur. Ainsi, pour limiter le frittage et baisser la formation de coke, la stabilisation de particules nanométriques serait intéressante.

Afin de remédier à ces problèmes, de nombreuses études visent à développer de nouvelles formulations en faisant varier le type de métal actif, le support et/ou les compositions métalliques (bi ou multi métalliques). L'une des solutions suggérées pour augmenter la dispersion des particules métalliques à la surface d'un catalyseur est incorporée la phase active dans une structure bien définie telles que les structures spinelle, pérovskite, pyrrhochlore, hydrotalcite, etc [13-16].

### **3. Objectifs**

L'objectif de cette thèse est la recherche d'une nouvelle classe de solide dans le domaine de la catalyse hétérogène. Cette recherche est particulièrement orientée vers la préparation de catalyseurs performants, stables et non polluants. Nous avons basé sur la synthèse de nouveaux catalyseurs plus efficaces et compatible avec l'environnement, à savoir « les hydrotalcite » [17].

Les catalyseurs dérivés des hydrotalcites sont choisis pour ce travail en raison des propriétés intéressantes des oxydes obtenus par leur calcination. Nos objectifs dans ce travail sont principalement liés à l'obtention d'un catalyseur performant type HDL pour la production du gaz de synthèse et d'hydrogène par reformage du méthane. Le catalyseur doit être stable dans le temps, supporter les conditions opératoires et présenter une bonne résistance à la désactivation par le coke.

L'intérêt des Hydroxydes Doubles Lamellaires réside dans leur caractère bidimensionnel et leur capacité d'échange anionique, offrant la possibilité d'accéder à une grande diversité de composés d'intercalation soit par modification de la composition chimique du feuillet hydroxyde, soit par modification chimique ou structurale du domaine interlamellaire [18-22].

Le but de ce travail est donc la préparation des catalyseurs bimétalliques et multi métalliques pour la production du gaz de synthèse via le reformage à sec du méthane ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ ) et ce à plus basse température que possible. Dans ce projet, une part importante est consacrée à l'élaboration et à la mise au point de matériaux type hydrotalcites (HDL) massiques binaires (NiCr, ZnCr, NiFe et ZnFe) et ternaires (NiZnCr et NiZnFe). Ces systèmes massiques élaborés sont caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques : ATG, HTDRX, DRX, Raman, IRTF, BET, RTP et XPS puis testés dans la réaction  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ . Des corrélations entre la structure, la texture, la réductibilité des matériaux synthétisés et l'activité catalytique dans la réaction  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  sont établies.

#### **4. Structure du manuscrit**

Le présent manuscrit est divisé en cinq chapitres :

- **Le chapitre I** : il présente des généralités sur le gaz naturel, son utilisation et sa transformation. Il donne quelques aspects sur les systèmes catalytiques utilisés dans la réaction de reformage du méthane, ainsi que l'origine de leur désactivation ;
- **Le chapitre II** : il décrit les protocoles de préparation choisis pour la synthèse de nos catalyseurs, les techniques de caractérisations physico-chimiques ainsi que la description du test catalytique utilisé relatif au reformage à sec du méthane ;
- **Les chapitres III et IV** : ces deux chapitres sont consacrés à la caractérisation physico-chimique ainsi que l'activité catalytique des catalyseurs binaires NiM (M=Cr, Fe) (Chapitre III) et ZnM (M=Cr, Fe) (Chapitre IV) ;
- **Le dernier chapitre (V)** comporte les résultats physico-chimiques et de la réactivité de nos matériaux ternaires NiZnCr et NiZnFe.

Enfin, une discussion générale et les conclusions complètent le manuscrit.

## Références bibliographiques

- [1] D.P. van Vuuren, M. Kok, P.L. Lucas, A.G. Prins, R. Alkemade, M. van der Berg, L. Bouwman, S. van der Esch, M. Jeuken, T. Kram, E. Stehfest. *Technol. Forecast. Soc. Change* 98 (2015) 303-323.
- [2] A. Ajanovic, *Renew. Energ.* 60 (2015) 733-738.
- [3] M.E.S. Hegarty, A.M. O'Connor and J.R.H. Ross, *Catal. Today*, 42 (1998) 225.
- [4] J.H. Lunsford, *Catal. Today*, 63 (2000) 165.
- [5] J.W. Thybaut, G.B. Marin, C. Mirodatos, Y. Schuurman, A.C. van Veen, V.A. Sadykov, H. Pennemann, R. Bellinghausen, L. Mleczko. *Chem. Ing. Tech.* 86 (2014) 1855-1870.
- [6] EPA, United States Environmental Protection Agency. Overview of Greenhouse Gases. Methane. <http://epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases/ch4.html> Last viewed: 26<sup>th</sup> July 2015.
- [7] M. Masai, H. Kado, A. Miyake, S. Nishiyama, S. Tsuruya. *Stud. Sci. Catal.* 36 (1988) 67-71.
- [8] J.H. Edwards, R.J. Tyler. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 36 (1988) 395-401.
- [9] C. Crisafulli, S. Scire, R. Maggiore, S. Minico and S. Galvagno, *Catal. Lett.* 59 (1999) 21.
- [10] H.Y. Wang and E. Ruckenstein, *Appl. Catal., A* 204 (2000) 143.
- [11] K. Nakagawa, K. Anzai, N. Matsui, N. Ikenaga, T. Suzuki, Y. Teng, T. Kobayashi and M. Haruta, *Catal. Lett.* 51 (1998) 163.
- [12] A.L. Pinheiro, A. N. Pinheiro, A. Valentini, J. M. Filho, F. F. de Sousa, J. R. de Sousa, M. d.G. C. Rocha, P. Bargiela, A. C. Oliveira, *Catal. Comm.* 11 (2009) 11.
- [13] J.R. Rostrup-Nielsen, J.-H. Bak Hansen, *J. Catal.* 144 (1993) 38.
- [14] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 41 (1999) 1.
- [15] J.R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today*, 18 (1993) 305.
- [16] S.B. Wang, G.Q. Lu, *Energy Fuels*, 10 (1996) 896.
- [17] A. Romero, M. Jobbagy, M. Laborde, G. Baronetti, N. Amadeo, *Applied Catalysis A : General*, 470 (2014) 398-404.
- [18] L. J. Jin, T. Xie, B. Ma, Y. Li, H. Hu. *Hydrogen Energy*, 42 (2017), 5047 – 5055.
- [19] S. Carlino, *Anionic C.* 34 (2003) 135.
- [20] V. Rives, *App. Clay Sci.* 22 (2002) 75.
- [21] H. Roussel, V. Briois, E. Elkaim, A. De Roy, J. P. Besse and J. P. Jolivet, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 329.
- [22] Y. You, H. Zhao and G. F. Vance, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 907.

# *Revue bibliographique*

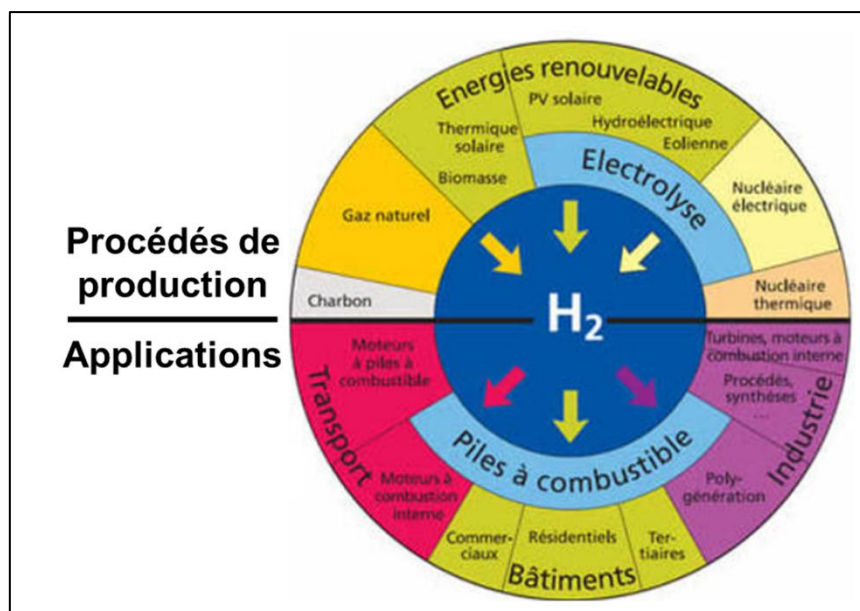
*Nous allons présenter dans ce chapitre des généralités sur le gaz naturel, son utilisation et sa transformation, Il donne quelques aspects sur les systèmes catalytiques utilisés dans la réaction de reformage du méthane ainsi que l'origine de leur désactivation.*

## 1.1 Introduction

Aujourd'hui, les hydrocarbures fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) sont les principales matières premières pour la production d'énergie, environ 87 % de la production mondiale d'énergie étant obtenue à partir de combustibles d'origine fossile [1].

Au vu de la raréfaction inéluctable du pétrole et d'une croissante politique de développement durable, de nombreux efforts sont entrepris pour tenter de trouver de nouvelles sources d'énergie plus propres afin d'être utilisées dans des procédés industriels et de transport. Ainsi, le développement de solutions alternatives, orientées vers le développement durable et s'appuyant sur la prévention de la pollution à la source, peut se réaliser à travers la transformation de composés polluants ( $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ ) en produits valorisables. On peut citer le reformage du méthane [2].

Actuellement, la production de l'hydrogène s'effectue principalement à partir d'hydrocarbures *via* différentes techniques et notamment la gazéification, l'oxydation partielle et plus particulièrement le reformage des hydrocarbures en l'occurrence celui du méthane. La production d'hydrogène, selon le procédé de reformage nécessite l'utilisation de catalyseurs [3]. Le reformage de méthane en gaz de synthèse ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) ou en hydrogène (énergie renouvelable/piles à combustible) est la principale voie de valorisation chimique du méthane [3].



**Figure 1.1** Synthèse de l'économie de l'hydrogène [4].

*Dans la partie supérieure de la figure sont résumés les procédés de production de l' $\text{H}_2$  : 95 % de l'hydrogène est produit à partir d'hydrocarbures (pétrole, gaz naturel et charbon) ; via des sources d'énergies renouvelables et enfin, via l'électrolyse de l'eau ; la partie inférieure : les utilisations.*

## 1.2 L'hydrogène comme vecteur énergétique

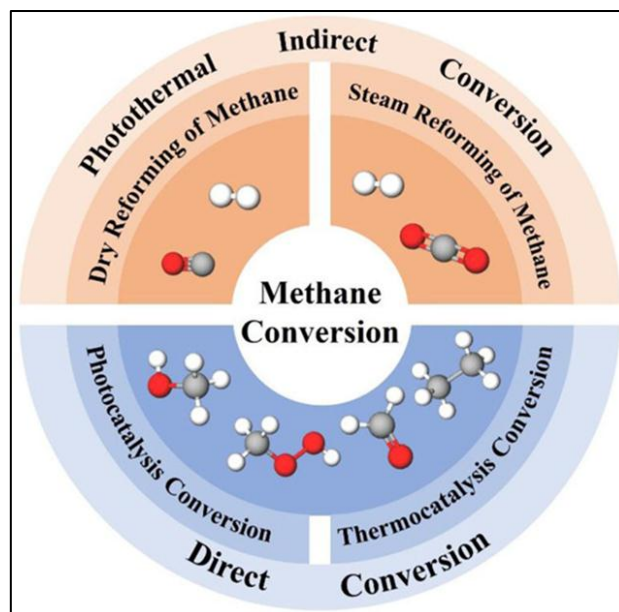
L'hydrogène a de nombreuses qualités pour devenir un vecteur énergétique majeur. Il est potentiellement très abondant, non polluant, non toxique et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau. C'est le combustible idéal pour les piles à combustible, qui représentent à ce jour le moyen le plus efficace du point de vue du rendement énergétique pour convertir de l'énergie chimique en énergie électrique. L'hydrogène possède aussi un haut pouvoir énergétique gravimétrique. On peut, en effet, obtenir une énergie de 120 MJ/Kg d'hydrogène brûlé, 2,2 fois plus élevée que celle du gaz naturel.

Au niveau des enjeux environnementaux, l'hydrogène peut jouer un rôle prépondérant dans la protection de l'environnement. En particulier, dans le domaine des transports (pas d'émissions de gaz à effet de serre ni de polluants) et aussi dans l'industrie du pétrole, il est utilisé dans les procédés d'hydrotraitement pour enlever le soufre contenu dans les hydrocarbures afin de réduire les émissions d'oxydes de soufre dans l'atmosphère [2].

## 1.3 Transformation du gaz naturel

La valorisation du gaz naturel est aujourd'hui un enjeu politico-économique majeur. Actuellement, les réserves prouvées en gaz naturel sont encore considérables et en constante augmentation par la découverte de nouveaux gisements. Cependant elles restent peu exploitées compte tenu de leur éloignement des grands centres de consommation et du coût élevé du transport du gaz. La valeur commerciale du gaz est si faible qu'il est généralement brûlé dans des torchères lors de l'exploitation des gisements pétroliers. L'amélioration continue des technologies et le coût élevé du pétrole contribuent néanmoins à rentabiliser les procédés de valorisation du gaz naturel.

On distingue deux voies de valorisation du méthane : la transformation directe et la transformation indirecte [5]. La conversion indirecte en hydrogène et en gaz de synthèse reste la voie la plus développée à l'échelle industrielle [6,7].



**Figure 1.2** Schéma de conversion du méthane couplant photocatalyse et thermocatalyse [5].

## 1.4 Conversion du méthane

Actuellement, la seule voie, économiquement intéressante pour la valorisation du méthane, passe par la formation du gaz de synthèse ( $H_2 + CO$ ) dont les différents procédés sont résumés dans le Tableau 1.1 [6]. Il peut être obtenu par vaporeformage, reformage à sec, oxy-reformage ou reformage autotherme du méthane [7].

**Tableau 1.1** Procédés de production des gaz de synthèse et de l'hydrogène à partir du méthane.

Procédés	Réaction	$\Delta H_{298}^\circ$
Vaporeformage, VRM	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ (1)	206 kJ/mol
Oxydation partielle, OPM	$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ (2)	-35,7 kJ/mol
Reformage autotherme, RAM	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ (3)	-802 kJ/mol
	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ (4)	206 kJ/mol
Reformage sec, DRM	$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$ (5)	247,3 kJ/mol

L'oxydation partielle non catalytique, le vaporeformage et le reformage autothermal, sont les plus couramment utilisés sur le plan industriel. Par ailleurs, le reformage par le dioxyde de carbone et l'oxydation partielle catalytique sont envisageables et très documentés dans la littérature [2].

Le gaz de synthèse trouve de nombreuses applications dans les industries chimiques : synthèse de méthanol, alcools supérieurs, aldéhydes, acides carboxyliques, hydrocarbures...etc. Sa transformation en carburant liquide est conduite par synthèse Fischer-Tropsch. L'hydrogène produit par les réactions de reformage pourrait être utilisé pour la synthèse de l'ammoniac. Il peut être également utilisé dans les piles à combustibles [7].

#### 1.4.1 Le vaporeformage du méthane

La réaction de vaporeformage (Tableau 1.1 : réaction (1)) est un procédé endothermique qui consiste à faire réagir le méthane avec de la vapeur d'eau, en présence d'un catalyseur, permettant de produire de l'hydrogène et le monoxyde de carbone. Ce procédé nécessite des conditions de températures assez élevées ( $T > 800$  °C) afin de favoriser la formation d' $H_2$  par rapport au CO et au  $CO_2$ . Des pressions de travail assez fortes (10-40 bar) sont également employées industriellement. La réaction réalisée dans les conditions stoechiométriques conduit à un rapport  $H_2/CO$  égale à 3 [3].

#### 1.4.2 L'oxydation partielle du méthane

Dans l'oxydation partielle, le méthane réagit directement avec l'oxygène pour former, en une étape, du CO et  $H_2$  selon la réaction (2) du Tableau 1.1).

Contrairement au VRM, l'OPM du méthane est très exothermique [3] et conduit à un rapport  $H_2/CO$  qui varie en pratique entre 1,6 et 1,8 (inférieur à la valeur théorique de 2). Ce rapport  $H_2/CO$  est plus adapté à la réaction Fischer-Tropsch (qui nécessite un rapport  $H_2/CO$  proche de 2) et les coûts d'investissement et de production sont largement inférieurs à ceux du vaporeformage [6]. Le principal inconvénient de ce procédé est qu'il nécessite de l'oxygène pur et non de l'air, sous peine de former avec l'azote des gaz polluants ( $NO_x$ ) [6].

#### 1.4.3 Le reformage autothermal

Le reformage autothermal met en jeu simultanément l'action de l'oxygène et de la vapeur d'eau. C'est une combinaison entre le vaporeformage et l'oxydation partielle. La conception de ce procédé présente des similitudes avec celle du procédé d'oxydation partielle

de par son caractère fortement exothermique [6], la chaleur dégagée serait utilisée par le vaporeformage qui elle est endothermique. Si le procédé ne demande pas d'apport de chaleur, des pressions élevées (40 – 50 bar) sont nécessaires. Le rapport H<sub>2</sub>/CO produit peut varier de 2,3 à 3,5 selon les rapports de H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> et O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et de la pression partielle de ces gaz [3].

L'introduction de la vapeur d'eau permet d'ajuster le rapport H<sub>2</sub>/CO pour l'adapter à la synthèse Fischer-Tropsch mais moyennant une coproduction de CO<sub>2</sub> en quantité un peu plus élevée qu'avec l'oxydation partielle. En plus de la production de CO<sub>2</sub>, une perte du taux de conversion du méthane est observée, elle est due à une température de réaction relativement plus faible que celle de l'OPM (~800 contre ~1150 °C pour l'OPM). Le reformage autothermal, comme l'oxydation partielle, est préférablement mis en œuvre avec de l'oxygène pur plutôt qu'avec de l'air [6].

#### 1.4.4 Le reformage sec du méthane

Le reformage du méthane en présence du dioxyde de carbone a reçu une attention remarquable ces dernières années. Dans ce procédé, les gaz de synthèse (CO et H<sub>2</sub>) sont produits suivant la réaction 5 du Tableau 1.1 [3]. C'est un processus endothermique, thermodynamiquement favorisé à des températures supérieures à 640 °C. ( $\Delta G_{298}^{\circ} = +173$  kJ/mol et  $\Delta G_{1073K} = -44$  kJ/mol) [6].

En effet, cette réaction représente une alternative au phénomène de réchauffement climatique car ces deux réactifs sont les deux principaux gaz à effet de serre (CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>). Grâce à son faible rapport H<sub>2</sub>/CO de 1, le reformage sec du méthane est souhaitable pour la synthèse de Fischer-Tropsch où le gaz de synthèse pourra être utilisé dans des procédés tel que l'hydroformylation ou les réactions de carbonatation [3].

Les catalyseurs supportés sont les plus utilisés dans le reformage du méthane, généralement constitués d'un métal ou d'un oxyde métallique déposé sur un support réfractaire stable dans les conditions opératoires qui sont souvent très sévères avec des températures de réactions très élevées (entre 650 et 1000 °C). Dans les réactions de reformage du méthane, la phase active est généralement le métal réduit [7].

##### 1.4.4.1. Données thermodynamiques

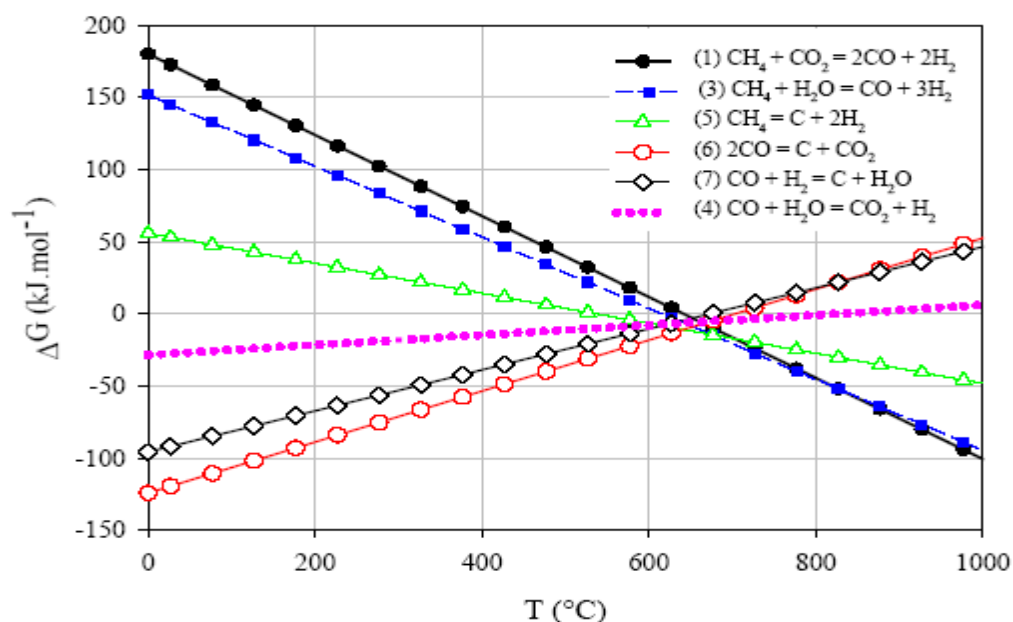
Le reformage à sec du méthane est une réaction endothermique qui doit être effectuée à haute température, généralement au-dessus de 600 °C et qui peut être limitée par l'équilibre thermodynamique. En outre, d'autres réactions peuvent se produire dans ces conditions, comme le RWGS, le craquage du méthane ou la réaction de Boudouard [8].

La raison principale de la connaissance détaillée de tous les oxydes intermédiaires était la variation significative des propriétés thermodynamiques qui peuvent affecter la réactivité. Dans tous les cas, l'énergie libre standard de Gibbs a été suivie afin de savoir quelles réactions pourraient être thermodynamiquement favorables dans les différentes situations. En gros, il y a 3 conditions pour savoir si la réaction pourrait réagir ou non [8]:

- $\Delta_f G^\circ$  (réaction)  $> 0$  Réaction non spontanée ;
- $\Delta_f G^\circ$  (réaction)  $= 0$  Équilibre ;
- $\Delta_f G^\circ$  (réaction)  $< 0$  Réaction spontanée.

$$\Delta_f G^\circ (\text{réaction}) = \sum \nu \Delta_f G^\circ (\text{produits}) - \sum \nu \Delta_f G^\circ (\text{réactifs}) \quad (6)$$

La coexistence des différentes réactions impliquées dans le DRM a déjà été discutée dans la littérature. M. Haghighi et al. [9] ont étudié l'énergie libre de Gibbs pour les réactions impliquées dans un tel processus. Les enthalpies libres ( $\Delta G$ ) des réactions les plus significatives ayant lieu durant le reformage à sec du méthane sont données en fonction de la température sur la figure 1.3 [10].



**Figure 1.3** Enthalpies libres en fonction de la température pour les réactions les plus significatives ayant lieu durant les réactions de reformage du méthane. Les courbes indiquées en symboles ouverts sont relatives aux réactions de formation du carbone [10].

Le graphique ci-dessus renforce l'idée de la concurrence sévère entre les différentes réactions sur le DRM. D'un côté, DRM (1) devient favorable à se produire à environ 650°C. En outre, le craquage du méthane (5) est plus favorable que la réaction (1) jusqu'à 725°C, ce qui peut être l'une des raisons d'obtenir moins de carbone au-dessus de 750°C qu'à basse température. De plus, l'oxydation du carbone déposé avec du CO<sub>2</sub> (6) est favorable au-dessus de 700°C mais plus difficile à réaliser thermodynamiquement que la réaction (5) dans toute la plage de travail. Par conséquent, le carbone éventuel serait assez difficile à oxyder en même temps que le DRM se produit en raison de la concurrence entre CH<sub>4</sub> et C pour réagir avec le CO<sub>2</sub>, comme celui du CH<sub>4</sub> est plus favorable

Comme l'activation du méthane en gaz de synthèse (Eq.1) est fortement endothermique, les réactions sont favorables à hautes températures (627-1000°C) (900 K-1273 K) [11, 12], dans ces conditions opératoires une formation importante de carbone par craquage de méthane conduite à la désactivation rapide des catalyseurs (réaction thermodynamiquement favorable à haute température [12, 13], cette formation importante de carbone entraînerait un bouchage progressif du réacteur et nécessiterait par conséquent des arrêts fréquents des installations industrielles [14, 15]. Pour limiter le phénomène de craquage, on peut travailler à des basses températures (< 550°C), température thermodynamiquement favorable à la limitation de formation du coke par décomposition du méthane [16]. Par ailleurs, une autre réaction de production du carbone semble être tout aussi favorable à basse température, c'est la réaction de Boudouard (3) [17].

## 1.5 Les principaux catalyseurs dans le reformage sec du méthane

Les catalyseurs les plus couramment utilisés dans le reformage du méthane sont des catalyseurs supportés, généralement constitués d'un métal ou d'un oxyde métallique déposé sur un support. Dans les réactions de reformage du méthane, la phase active est constituée d'espèces métalliques réduites. Tous les métaux ne présentent pas la même activité catalytique vis-à-vis de la réaction de reformage. De même pour le support, l'activité du métal peut varier selon le support utilisé [1].

### 1.5.1 Nature du métal actif

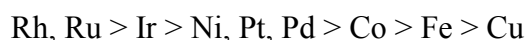
Plusieurs catalyseurs à base de métaux nobles tels que le Pt, l'Ir, le Rh, le Pd et le Ru ont été utilisés pour catalyser la réaction de reformage sec. En effet, ces catalyseurs présentent une activité catalytique supérieure et une meilleure résistance au coke dans la réaction de

reformage [18-20]. Cependant, l'utilisation des métaux nobles à l'échelle industrielle présentent certaines limites, car elles sont coûteuses et moins abondantes [19].

Ashcroft et *al.* ont démontré l'efficacité des catalyseurs Pd, Rh et Ir dans le reformage du CH<sub>4</sub> par le CO<sub>2</sub>. Les auteurs ont notamment observé que le Pd donne lieu à une activité et une stabilité élevée [21]. Hou et *al.* [22] ont démontré que la promotion du nickel par une petite quantité de métal noble est plus pratique, Dans cette recherche, plusieurs catalyseurs de métaux nobles et catalyseurs au Ni activés par Rh ont été préparés et utilisés dans le reformage du méthane avec CO<sub>2</sub>.

Les catalyseurs les plus utilisés en reformage du méthane sont à base de métaux de transition : Ni, Co, Fe. Ces métaux sont actifs et sélectifs dans la transformation du méthane [1].

L'ordre décroissant de l'activité catalytique des métaux est résumé comme suit [23,24] :



### 1.5.2 Le nickel comme métal actif

Les catalyseurs à base de nickel sont largement utilisés pour des réactions de reformage catalytique et sont bien connus pour leur activité élevée, faible coût et leur abondance, mais sont très sensibles à l'empoisonnement par la formation de coke à des températures de réaction élevées [25]. Ceci conduit à la nécessité de développer de nouveaux catalyseurs avec une activité et une sélectivité améliorée afin de réduire la formation de carbone inactif afin de parvenir à un fonctionnement à long terme. Différentes approches ont été tentées pour éviter la formation de carbone sur les catalyseurs au Ni supportés. Selon les données de la littérature [26-29], la formation de particules de métal Ni fortement dispersées par addition d'oxydes de métaux nobles, de métaux alcalino-terreux et de lanthanides aux catalyseurs peut réduire la formation de coke grâce à l'interaction forte entre le métal et le support.

Arora et *al.* [30] a défini les propriétés des métaux nobles, telles qu'une bonne capacité de dispersion sous forme de particules nanométriques favorisant l'adsorption dissociative de l'hydrogène et de l'oxygène et l'exposition des électrons de la sous-coque d en tant que caractéristiques principales responsables de la haute activité et de la résistance du coke. Des nanoparticules de ruthénium ont également été utilisées avec succès pour ajuster le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO. Le couplage de particules de nickel en alliages ou en structures de spinelle avec d'autres éléments non nobles, tels que Co, Cr, Mn, Fe, Zr, Al ainsi que des métaux

alcalins, tels que Mg, et Na, ont également été proposés comme une approche efficace pour étendre activité du catalyseur et réduction de la formation de carbone [31, 32].

San-Jos-Alonso *et al.* ont traité des catalyseurs supportés sur alumine Ni, Co et Ni – Co (teneur nominale en métal de 9 % en poids). L'objectif était de déterminer la formulation optimale pour obtenir des catalyseurs actifs et stables (faibles dépôts de coke), l'activation des catalyseurs consistant seulement en un traitement de réduction avec H<sub>2</sub> à 773 K pendant 90 min [33].

Des résultats antérieurs ont montré qu'un catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (teneur nominale en nickel de 9 % en poids) donnait de meilleurs résultats lorsque le traitement de calcination précédant la réduction était évité [34, 35].

Kambolis *et al.* ont travaillé sur des solutions solides cérium–zirconium avec divers rapports Ce/Zr. Ces solutions solides ont été étudiées comme supports pour des catalyseurs au nickel, afin d'évaluer l'influence de la composition d'oxydes binaires sur les propriétés texturales, structurales et catalytiques, en particulier leur résistance à la formation de coke [36].

Damyanova *et al.* ont étudié l'effet du type de support sur les propriétés de surface et la structure de catalyseurs au nickel supportés sur différents matériaux tels que  $\delta$ ,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthétisé par une méthode au plasma. Les comportements des catalyseurs ont été évalués dans la réaction de reformage du méthane avec du CO<sub>2</sub> [37].

De nombreux travaux ont été consacrés à la recherche de combinaisons entre le métal actif, le support et le promoteur afin de limiter cette désactivation dans les réactions de reformage [38-40]. En effet, la dispersion du nickel ainsi que la surface spécifique du catalyseur dépendent de la quantité de nickel déposé sur le support. Cependant, cette dispersion peut être diminuée par l'agrégation des particules de nickel pendant la réaction, ce qui entraîne une diminution des performances catalytiques pour des conditions opératoires fixées [41].

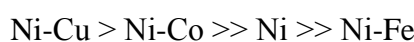
Le catalyseur de structure pérovskite tri-métallique La-Ni-Fe, développé par Provendier *et al.* [42], selon la méthode sol-gel, présente une forte activité en vaporeformage du méthane et entraîne une faible formation de carbone pour un rapport H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 1. En revanche, lorsque ce rapport triple, le catalyseur devient moins actif et moins sélectif en CO, avec formation importante de CO<sub>2</sub>. Le rapport H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 3 favorise une oxydation partielle du nickel de surface en NiO. Ainsi, la concentration en sites actifs devient plus faible induisant une baisse d'activité.

Kawi *et al.* ont passé en revue les progrès réalisés dans la synthèse de catalyseurs à base de Ni pour la DRM à haute activité et stabilité, en insistant en profondeur sur les mécanismes et les voies de réaction sur la stabilité et l'activité [43].

Kathiraser *et al.* ont souligné l'importance de la cinétique et de la mécanique dans la réaction DRM sur des catalyseurs à base de Ni pour l'optimisation de la conception et de la synthèse de catalyseurs [44].

En plus de la modification des supports pour améliorer la stabilité du catalyseur au Ni pour la réaction de reformage sec du méthane, différents métaux actifs tels que Co, Fe ou des métaux nobles sont ajoutés en petites quantités au métal actif de base, créant ainsi des catalyseurs bimétalliques entraînant des améliorations par rapport aux dépôts inhibiteurs de carbone [45, 46]. Le Fe peut contribuer à la stabilité du Ni à cause de son point de fusion et de vaporisation élevés comme dans le cas du Co [47].

L'étude de la réaction  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  à pression atmosphérique, réalisée sur des catalyseurs de type  $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ni-M}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$  et  $\text{Fe}$ ) a montré que l'activité varie sensiblement avec le rapport  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  et que l'augmentation de la température améliore la conversion de méthane [48]. L'activité des catalyseurs décroît dans le sens suivant :



Choi *et al.* ont étudié l'effet de l'ajout d'un métal M ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Mo}, \text{Mn}, \text{Cu}$ ) sur le catalyseur industriel  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [49]. A 650 °C, ils ont constaté que les conversions en  $\text{CH}_4$  et en  $\text{CO}_2$  varient selon l'ordre suivant :



Ces auteurs ont constaté aussi que le catalyseur promu par le manganèse (Mn) est un excellent catalyseur pour la réaction de reformage sec du méthane. Ce dernier a présenté une grande stabilité avec une grande activité catalytique pendant 100 h de réaction [40].

## 1.6 Origine de la désactivation des catalyseurs durant le reformage sec du méthane

Parmi les différents paramètres qui peuvent avoir un impact sur la formation de coke nous pouvons citer : le rôle du métal, du support, des propriétés acido-basiques du support, des interactions métal-support, de la dispersion de la phase active métallique, des conditions de la réaction. Cependant, la désactivation des catalyseurs de reformage du méthane, et en particulier les catalyseurs à base de nickel, a souvent été assimilée à la diminution de la

surface active. La perte de la surface active est une conséquence de phénomène de frittage des particules métalliques.

Le frittage des particules métalliques, qui résulte de la migration et de l'agglomération des espèces actives, se traduit par la formation de grands ensembles métalliques et par une chute de la dispersion de la phase active. Tous ces phénomènes favorisent l'accumulation de carbone inactif [7]. L'accumulation de carbone et la formation de coke bloquent les sites actifs et provoquent la désactivation du catalyseur.

L'origine du carbone lors de reformage du méthane pourrait être du, soit la disproportionation du monoxyde de carbone ( $2CO \leftrightarrow C + CO_2$ ) soit la décomposition du méthane ( $CH_4 \leftrightarrow C + H_2$ ).

La disproportionation du CO est exothermique et la constante d'équilibre diminue quand la température augmente. Inversement, la décomposition du méthane est endothermique et la constante d'équilibre augmente quand la température augmente. Les calculs de Bridgwater illustrent pour n'importe quelle réaction d'un mélange de  $H_2$ , CO,  $H_2O$ ,  $CO_2$  et  $CH_4$  à l'équilibre thermodynamique, que l'ampleur du dépôt de carbone graphitique, durant le reformage, diminue à plus haute température [50]. Ce résultat suggère que la principale contribution au dépôt de carbone, durant la réaction, est la disproportionation du monoxyde de carbone, en particulier à basse température.

## 1.7 Amélioration des catalyseurs à base de nickel

### 1.7.1 Catalyseurs bimétalliques

Les systèmes bimétalliques (Ni-M) ont été étudiés pour améliorer les performances du catalyseur sur la base de l'effet synergique. Différents métaux précieux (Pt, Pd, Rh, etc.) ont été alliés au Ni pour améliorer la stabilité thermique et la résistance au coke de nanoparticules de Ni. Compte tenu du coût élevé et de la disponibilité limitée des métaux précieux, il est donc hautement souhaitable de développer des catalyseurs bimétalliques à base de nickel en raison de la résistance souhaitable au coke et de la stabilité à long terme sans métaux précieux. Une addition modérée de Cu à Ni a été rapportée comme catalyseur efficace utilisé dans la catalyse à température modérée, telle que le reformage à la vapeur d'éthanol, et serait donc un bon catalyseur pour les DRM [51].

### 1.7.2 Influence du support

La nature d'un support est fortement liée à sa surface spécifique et ces propriétés acido-basiques. Ses caractéristiques sont spécifiques à chaque support, et influencent les

performances catalytiques du catalyseur à cause des interactions métal-support. Le choix d'un support adéquat est imposé par la nature de la réaction à étudier. La réaction du reformage sec du méthane, implique l'adsorption et la dissociation de  $\text{CO}_2$  à la surface du catalyseur, cette adsorption dissociative est meilleure sur des sites basiques, vu l'acidité de  $\text{CO}_2$  [48].

Par ailleurs, une étude sur une série de catalyseurs à base de nickel dans le reformage sec du méthane [52] a donné l'ordre suivant pour les activités du nickel selon le support utilisé :  $\text{TiO}_2 > \text{C} > \text{SiO}_2 > \text{MgO}$ . Dans le cas du nickel, sensible à la formation de carbone, il a été montré que le choix du support est essentiel, celui-ci peut limiter la formation de coke et prolonger la durée de vie du catalyseur [53, 54].

Dans une étude sur le reformage du méthane par  $\text{CO}_2$  en présence de catalyseurs au Pt déposé sur différents supports ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ ) et de catalyseurs à base de Ni supporté, Bradford et Vanice [55] ont montré la participation du support dans la cinétique de la réaction. Selon les auteurs, un groupement OH du support réagit avec un groupement  $\text{CH}_x$  de surface (issu de l'adsorption dissociative de  $\text{CH}_4$ ) pour former l'espèce  $\text{CH}_x\text{O}$ , intermédiaire réactionnel dans la production du gaz de synthèse. La décomposition de cet intermédiaire, qui est, avec l'adsorption dissociative du méthane, l'une des étapes lentes de la réaction, conduit à la formation de  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$ . La réaction a lieu à l'interface métal-support.

Toujours en reformage sec du méthane sur les catalyseurs à base de nickel supporté, Swaan et al. [56] ont proposé le classement suivant des activités relatives des catalyseurs selon le support utilisé :  $\text{SiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{TiO}_2$ .

### 1.7.3 Effet de l'ajout d'un promoteur oxyde

L'ajout d'un promoteur permet d'augmenter les performances catalytiques de certains catalyseurs, en augmentant leur activité, leur stabilité thermique et leur résistance au cokage. Hou et al. ont étudié les performances catalytiques du solide  $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  promu par le calcium et le potassium dans la réaction de reformage du méthane par le  $\text{CO}_2$  à 800 °C et à pression atmosphérique. Le catalyseur co-promu par Ca et K ( $\text{K}_{0,5}\text{Ca}_{0,1}\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) présente une grande activité, grande stabilité et une excellente résistance au cokage [57].

Wang et al. [58] ont montré que l'ajout de certains métaux tel que Ca, Mg, La et Ce augmente la stabilité du catalyseur  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ils ont établi l'ordre de stabilité décroissant suivant :



Les catalyseurs à base de Ni promus par ces oxydes, ont une activité plus élevée que celle du catalyseur de base Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et ont une grande stabilité thermique.

## 1.8 Les hydroxydes doubles lamellaires

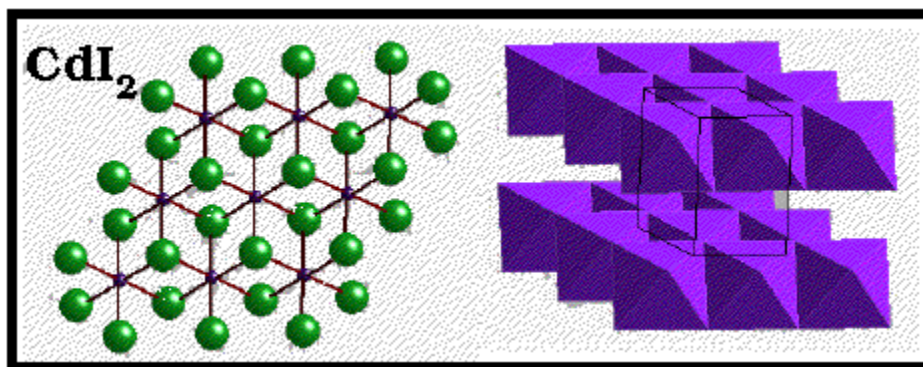
Les catalyseurs dérivés des hydrotalcites sont choisis pour ce travail car ils permettent de combiner les éléments choisis afin d'obtenir des oxydes mixtes présentant des propriétés intéressantes en catalyse [6].

Les HDL sont une catégorie importante de composés lamellaires. Ces derniers possèdent des propriétés physiques et chimiques permettant leur utilisation dans de nombreux domaines, notamment celui de la catalyse [59]. Ce sont des composés où la cohésion cristalline est très forte dans deux directions et beaucoup plus faible dans la troisième dimension et possèdent donc une structure ouverte constituée de feuillets plus ou moins flexibles. Ceci offre la possibilité d'ajuster la séparation interlamellaire en fonction de la géométrie de la molécule insérée et ainsi d'accéder à une grande diversité de composés d'intercalation. Les feuillets sont en interaction par des liaisons faibles de type électrostatique, van der Waals, ou liaison hydrogène. La faible intensité des forces qui lient les feuillets permet de conserver le caractère bidimensionnel de la matrice malgré l'intercalation [60].

### 1.8.1 Aspect structural des HDL

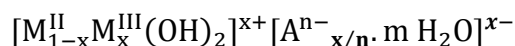
Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) synthétiques ou naturels, appelé aussi hydrotalcite ou encore argiles anioniques, sont des matériaux inorganiques bidimensionnelles dont la structure est isomorphe à celle de l'hydrotalcite naturelle [Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O] [61].

Les HDL se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets [62], où les feuillets cationiques de composition M(OH)<sub>2</sub> sont séparés par des domaines inter-feuillets contenant les anions et des molécules d'eau [61]. Les anions sont facilement échangeables, et la distance inter-feuillet varie en fonction de leur nature [63]. La structure des HDL dérivé de celle de la brucite Mg(OH)<sub>2</sub> [60]. La brucite correspond à une superposition de feuillets plans d'octaèdres Mg(OH)<sub>6</sub> dont le centre est occupé par les cations divalents Mg<sup>2+</sup> et les sommets par les ions OH<sup>-</sup>. Les octaèdres sont liés entre eux par leurs arêtes selon le type structural CdI<sub>2</sub> et chaque ion hydroxyde est partagé entre trois octaèdres formant ainsi un feuillet infini [64].

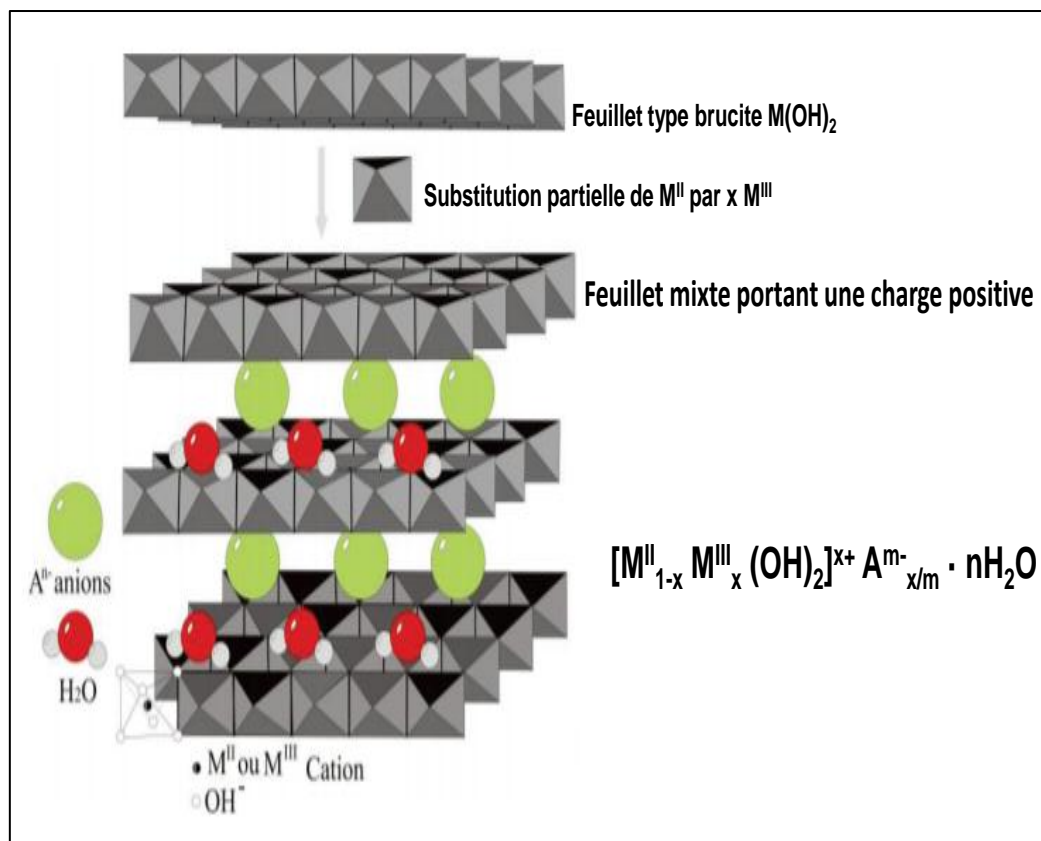


**Figure 1.4** Présentation schématique de la structure de type  $\text{CdI}_2$  [65].

Les feuillets brucitiques composant la structure sont chargés positivement du fait de la substitution d'une partie des cations divalents par des cations trivalents [66]. L'électroneutralité du système est alors assurée par la présence d'anions échangeables accompagnés par des molécules d'eau. La cohésion de la structure résulte, d'une part d'interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets [67]. La formule chimique générale des HDL est présentée sous la forme [67] :



- $\text{M}^{\text{II}}$ ,  $\text{M}^{\text{III}}$  sont les cations métalliques divalents et trivalents, respectivement.
- $\text{A}^{n-}$  représente l'anion interlamellaire de valence  $n$ .
- $m$  est le nombre de molécules d'eau.
- $x$  est la fraction du cation trivalent dans la structure avec  $x = \text{M}^{\text{III}}/(\text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}})$



**Figure 1.5** Représentation schématique d'une phase de type HDL [64].

Pour obtenir une structure de type hydrotalcite, il est nécessaire que la valeur  $x$  soit comprise entre 0,1 et 0,5, mais l'obtention d'une structure pure n'est possible que pour des valeurs  $x$  restreintes entre 0,20 et 0,35. En effet, pour des valeurs de  $x$  hors de cet intervalle, on obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes (mélange de phases) [68].

#### 1.8.1.1 Le feuillet

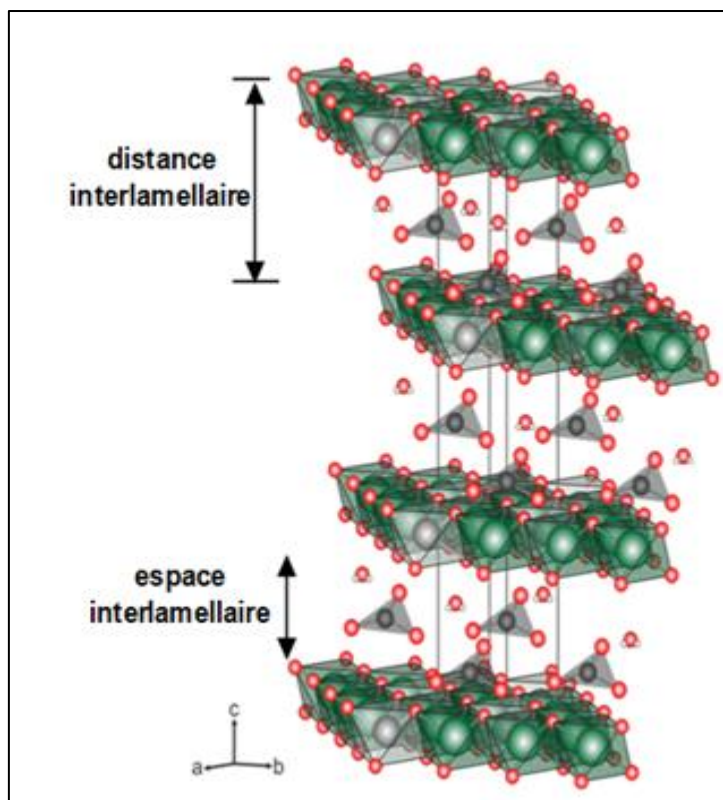
Les hydroxydes doubles lamellaires diffèrent par leur composition chimique d'où on trouve un nombre important de composés en raison des différentes associations possibles [69] entre les ions di- et trivalents occupant d'une façon aléatoire les centres d'octaèdres  $Mg(OH)_6$  [62]. De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des HDL. Les plus couramment utilisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Le **Tableau 1.2** résume les différentes combinaisons que l'on peut rencontrer.

**Tableau 1.2.** Rayons ioniques de quelques cations utilisés dans l'élaboration des HDL [70].

M(II)	Rayon ionique (Å)	M (III, IV)	Rayon ionique (Å)
Be	0,30	Al	0,50
Mg	0,65	Ga	0,60
Cu	0,69	Ni	0,60
Ni	0,72	Co	0,63
Co	0,74	Fe	0,64
Zn	0,74	Mn	0,66
Fe	0,76	Cr	0,69
Mn	0,80	V	0,74
Cd	0,97	Ti	0,76
Ca	0,98	Ln	0,81

#### 1.8.1.2 L'espace interlamellaire

L'espace interlamellaire, appelée également espace interfeuille est défini par la nature des anions qui le constituent [62]. Cet espace comprend les molécules d'eaux et les anions interlamellaires. Sa distance peut varier d'environ 3 Å à plus de 40 Å. La cohésion de ce dernier est assurée par une combinaison complexe de liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau, les anions, et les groupes hydroxyles du feuillet (Figure 1.3). Du fait de l'important désordre et de la dynamique des espèces interlamellaires, il est difficile de donner une description précise de cet espace [71]. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonates ou chlorures, les anions occupent statistiquement des sites bien définis.



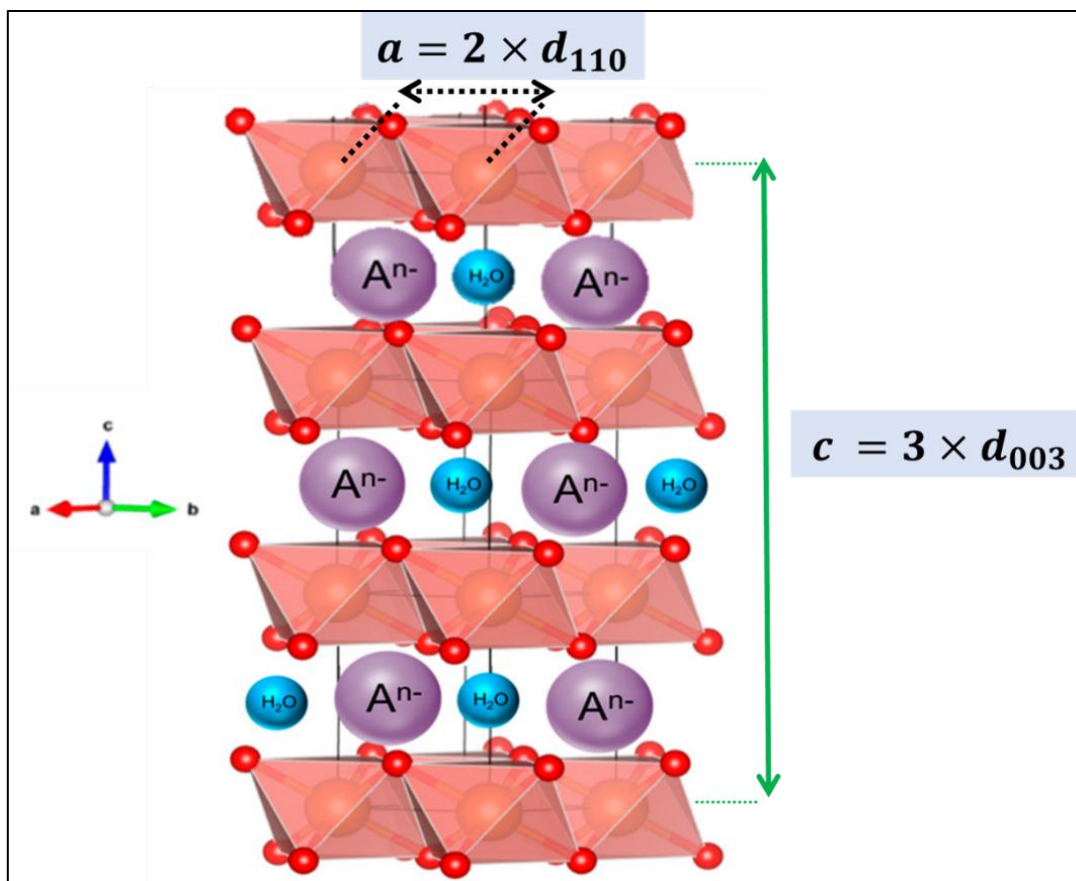
**Figure 1.6** Représentation schématique de l'espace interlamellaire dans une structure 3D d'un HDL.

Dans les octaèdres le magnésium est en vert, l'aluminium en gris clair, le carbone en noir, l'oxygène en rouge et l'hydrogène en boules blanches, les lignes noires indiquent la symétrie du cristal d'hydrotalcite [72].

Il n'y a aucune limite à la nature des anions pouvant être intercalés, Cependant d'un point de vue expérimental, il est nécessaire que l'espèce soit chargée et stable dans les conditions opératoires. L'espacement est influencé par de nombreux paramètres tel que la symétrie de l'anion, son orientation, sa charge ou encore la structuration et la quantité d'eau [73].

### 1.8.1.3 Les paramètres de maille

En ce qui concerne la structure cristalline des hydrotalcites, les paramètres de maille «  $a$  » et «  $c$  » dépendent de la nature des cations divalents et trivalents c'est-à-dire de leur rayon ionique. Communément le paramètre «  $c$  » est considéré comme étant trois fois l'épaisseur «  $c'$  » d'une couche type brucite et d'une intercouche et «  $a$  » correspond à la distance entre les deux cations métalliques voisins [74].



**Figure 1.7** Représentation schématique de l'espace interfeuillet.

Le Tableau 1.3 représente les caractéristiques des principales argiles anioniques. Ces structures se différencient essentiellement par la valeur du paramètre «  $c$  » [60,74].

**Tableau 1.3.** Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques [75].

Nom	Composition chimique	Paramètre $a$ (Å)	Paramètre $c$ (Å)
Hydrotalcite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3,5	22,81
Pyroaurite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3,11	23,41
Sjögrenite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3,11	15,61
Stichtite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3,10	23,40
Barbertonite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3,10	15,60
Takovite	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3,02	22,59
Reevesite	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3,08	22,77

#### 1.8.1.4 Les anions de compensation

Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace interfeuillet [74]. La nature de l'anion qui compense l'excès de la charge positive du feuillet type brucite n'est

pas contraignante tant qu'il ne forme pas de complexes avec les cations présents. Le problème essentiel réside dans la préparation de composés purs et bien cristallisés. A ce titre, la préparation d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions de compensation différents de  $(\text{CO}_3)^{2-}$  est difficile car il faut s'affranchir de toute contamination de  $\text{CO}_2$  provenant de l'atmosphère ambiante. Un autre type de difficulté intervient avec l'instabilité de certains anions dans la gamme de pH imposée durant la synthèse des matériaux hydrotalcites. Le Tableau 1.4 regroupe quelques anions de compensation en fonction de leur valeur de « c » [73].

**Tableau 1.4** Quelques anions de compensation utilisés dans le domaine interlamellaire [73].

Anion	$\text{OH}^-$	$(\text{CO}_3)^{2-}$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$(\text{NO}_3)^-$	$(\text{SO}_4)^{2-}$	$(\text{ClO}_4)^-$
c (Å)	7,55	7,65	7,66	7,86	7,95	8,16	8,79	8,58	9,20

#### 1.8.1.5 Le rapport entre M(II) et M(III)

Le rapport  $\text{M}^{\text{II+}}/\text{M}^{\text{III+}}$  est souvent proche la valeur 3 ( $x \approx 0,25$ ) dans les HDL naturels de type hydrotalcite. Pour les composés synthétiques, la variation de  $x$  est entre 0,2 et 0,4 dans les cas les plus probables. Plusieurs auteurs expliquent ces limites par l'augmentation des répulsions électrostatiques entre métal trivalent dans les feuillets si  $x > 0,33$ , et par la répulsion entre les espèces anioniques interlamellaires. La limite inférieure pourrait correspondre à une grande distance entre ces anions interlamellaires qui mènent à une chute des domaines interlamellaires [76, 77]. Dans tous les cas, ce n'est pas évident qu'une phase HDL pure soit toujours obtenue par synthèse, vu que la composition globale du précipité ne correspond pas à celle attendue, mais contient des phases secondaires telles que des hydroxydes ou des sels du métal divalent [78].

### 1.8.2 Propriétés importantes des HDL

Les HDL présentent plusieurs propriétés qui les caractérisent et qui les rendent avantageuses principalement en catalyse. Parmi lesquelles on peut citer :

#### 1.8.2.1 La capacité d'échange anionique

En raison de leur structure bidimensionnelle, les HDL ont une bonne capacité d'échange anionique (ou c.e.a.). La c.e.a est définie comme étant le nombre total de quantité d'anions échangeable monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs afin de compenser la charge électrique de 100 grammes d'argile exprimée e, (mEq / 100g). La

c.e.a des HDL est nettement supérieures que celles des argiles cationiques, avec des valeurs comprises entre 2 et 5 mEq/g [74].

#### 1.8.2.2 La surface spécifique

La porosité et la surface spécifique des HDL sont des paramètres très importants en raison de leurs applications potentielles comme adsorbants ou/et catalyseurs. Les HDL possèdent une surface spécifique plus au moins importante, les valeurs de la surface spécifique des HDL non calcinés, en littérature, varient entre 50-80 m<sup>2</sup>/g alors qu'elles dépassent 200 m<sup>2</sup>/g pour les phases calcinées [74].

#### 1.8.2.3 La stabilité thermique

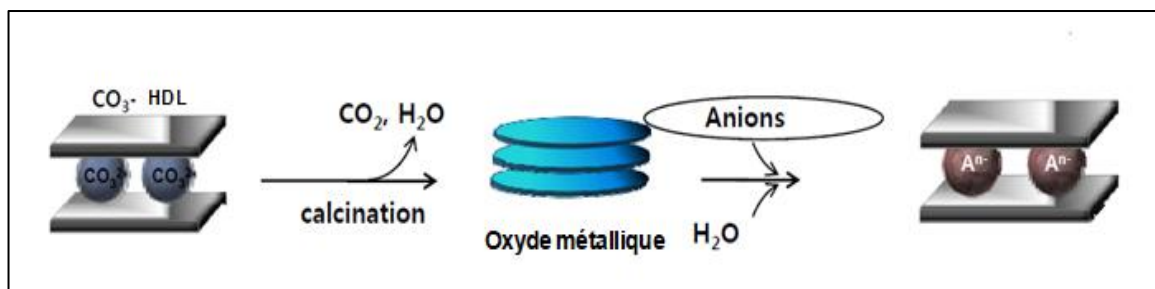
La stabilité thermique des HDL a été intensément étudiée car les produits de décomposition ont des propriétés intéressantes éventuellement pour une utilisation en catalyse. Malgré la diversité de la composition métallique des feuillettes, la plupart des HDL présentent des comportements de décomposition thermique semblables. En effet, une température de décomposition de 400 °C a été rapportée pour les phases Mg-Al et Mg-Cr alors que celle de la phase Co-Al, la température de décomposition est relativement inférieure et est égale à 220 °C [70].

#### 1.8.2.4 Propriétés des HDL calcinés

Les composés issus de la calcination des HDL possèdent les propriétés suivantes :

- a. Basicité de la phase décomposée, cette propriété étant largement utilisée en catalyse.
- b. Formation d'oxydes de métaux mixtes homogènes (solution solide d'oxyde métaux) avec une taille cristalline très petite (de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ ) conférant une surface spécifique élevée. Ils sont également stables en traitement thermique.
- c. Un effet mémoire qui permet la reconstruction de la structure lamellaire quand le produit modérément calciné est mis en contact avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler [79].

Pour rappel, l'effet mémoire permet la reconstruction par hydratation de la structure originale d'HDL après calcination à une température qui ne dépasse pas la valeur de 450 °C [75].



**Figure 1.8** La reconstruction des HDL par effet mémoire [72].

Dans le cas où la phase HDL possède une composition cationique Mg et Al, à des températures supérieures à 500 °C, c'est l'oxyde de magnésium MgO qui est formé. Si l'hydroxalcite est thermiquement traitée à des températures encore plus élevées (vers 800 °C par exemple), alors la reconstruction n'est plus possible et le composé final s'avère être un spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) [80].

### 1.8.3 Méthodes de préparation des HDL

#### 1.8.3.1 La coprécipitation

Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents, dans un rapport préalablement fixé, par l'ajout d'une espèce basique contenant l'anion à intercaler en maintenant le pH à une valeur constante [74]. Dans cette méthode, il est possible d'agir sur les réactifs et sur les conditions expérimentales. La composition du produit obtenu va ainsi dépendre de la nature : *i*) du rapport des cations métalliques et, *ii*) des concentrations des solutions de départ.

Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne cristallinité des phases. La réaction s'accomplit sous agitation magnétique ou mécanique pour homogénéiser le milieu. Le produit final est séparé par centrifugation et mis en suspension dans l'eau décarbonatée ; cette étape est répétée plusieurs fois. Le solide est finalement séché à l'air à température ambiante où dans une étuve. L'étape de lavage et séchage est commune à tous les types de synthèse énoncés plus loin [80].

#### 1.8.3.2 L'échange anionique

Elle apparaît comme une méthode de synthèse de grande importance vu qu'elle est la seule voie disponible pour obtenir de nouveaux HDL [60]. L'échange anionique est un procédé permettant d'échanger un anion initialement présent dans l'espace interlamellaire par un second anion sans modification des feuillets cationiques. Cette méthode s'avère très avantageuse dans certains cas, en particulier lorsque l'HDL souhaité ne peut pas être obtenu par coprécipitation [81].

Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant généralement des ions chlorures ou nitrates en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler, et amener ensuite la solution au pH souhaité, tout en maintenant l'agitation et en opérant à l'abri de CO<sub>2</sub> de l'air, les anions carbonates s'intercalant préférentiellement.

Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pour la matrice est moindre que celles des ions Cl<sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> [69].

#### 1.8.3.3 La reconstruction

Une des propriétés des HDL est de pouvoir se cristalliser et reprendre leur structure après calcination. Cette méthode dite reconstruction après calcination, consiste à faire subir au matériau HDL un traitement thermique à une température suffisante de l'ordre de 450 °C [69].

Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive, de "l'effet mémoire" des HDL [82].

Le chauffage des matériaux à des températures n'excédant pas 450 °C entraîne la formation d'oxydes mixtes par départ de l'eau, des anions intercalés, et des groupements hydroxyles des feuillets. La mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution contenant l'anion intercalé, ou avec une atmosphère humide contenant du CO<sub>2</sub>, entraîne la reconstruction d'une nouvelle phase HDL [82].

#### 1.8.3.4 La méthode sol-gel

Segal a défini cette méthode comme la fabrication d'oxydes inorganiques, soit à partir de dispersions colloïdales soit à partir d'alcoolates métalliques [83]. D'une manière très générale le procédé sol-gel est considéré comme étant une voie colloïdale de synthèse de matériaux dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol et/ou un gel.

Cette méthode a été employée au début par Lopez et *al.*, pour la préparation de la phase Mg-Al. La synthèse de la phase HDL Mg-M<sup>III</sup> (avec M = Al, Ga et In) a été préparée à partir de l'éthoxyde de magnésium et l'acétylacétonate du métal trivalent [84].

#### 1.8.3.5 La méthode urée

Cette méthode est également utilisée pour la synthèse d'HDL carbonatés. Le chauffage d'une solution contenant de l'urée et des sels métalliques entraîne la formation de carbonate d'ammonium et fixe le pH à une valeur suffisante pour précipiter les cations métalliques [69].

### 1.8.3.6 Traitement post-synthèse

Les traitements hydrothermaux sont généralement utilisés après une synthèse, afin d'améliorer le rendement et la cristallinité de la phase HDL. Certaines méthodes de synthèses nécessitent obligatoirement un recuit pour l'obtention du matériau. La distribution en taille des particules peut également être modulée par ces traitements hydrothermaux. Les meilleurs résultats sont obtenus en autoclave sous pression autogène [59].

## **1.8.4 Applications des hydroxydes doubles lamellaires**

Les nouvelles stratégies de synthèse ont permis de générer des matériaux HDL qui ont démontré leur efficacité dans des applications d'intérêt économique comme la synthèse organique/pharmaceutique, la production d'hydrogène et le stockage d'énergie [85-88]. De plus, la remédiation environnementale *via* les HDL est parmi les domaines d'application à fortes potentialités [62]. L'immobilisation de molécules organiques, inorganiques voire radioactives, est envisageable par adsorption ou bien par incorporation [80]. Cela étant particulièrement lié à leurs propriétés uniques d'échangeurs anioniques et d'adsorbants [60]. Les oxydes mixtes issus de la calcination des HDL, présentent également des sites basiques, possèdent de grandes aires spécifiques généralement comprises entre 100 et 300 m<sup>2</sup>/g. Ces matériaux peuvent être mis à profit dans des réactions de dégradation de polluants organiques ou encore pour la décomposition de gaz à effet de serre comme le protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O. Dans cette partie, seront résumés l'implication dans le reformage sec du méthane des matériaux HDL, plus particulièrement les HDL à base de Ni, en tant que précurseurs d'oxydes métalliques.

### 1.8.4.1 Implication des HDL en catalyse en général

Les phases de type hydrotalcite peuvent conduire par traitement thermique et réduction à des oxydes mixtes homogènes avec une taille cristalline petite (de l'ordre de quelques μm). La surface spécifique obtenue est élevée, ceci est un atout en catalyse où les réactions d'interface, initiatrices, sont prépondérantes. Lorsqu'il présente un ordre, le support HDL permet une bonne dispersion des phases oxydes, limitant les phénomènes de ségrégation, ce qui est un atout supplémentaire pour les réactions de catalyse, et ces oxydes servent de catalyseurs pour la synthèse d'alcools [60].

Les HDL sont également précurseurs de catalyseurs pour la polymérisation de l'éthylène et d'oxydes de propylène et pour l'oligomérisation de cétone et d'aldéhydes. Ainsi,

les HDL directement synthétisés ou reconstruits par effet mémoire peuvent être utilisés grâce à leurs différents sites basiques pour la création de liaisons C-C et C=C.

Notons enfin qu'il est possible de générer des matériaux catalyseurs par intercalation d'espèces anioniques catalytiques dans les HDL comme les polyoxométallates, ou encore de créer des nanocomposites par délamination d'HDL (feuilletés isolés) [89].

#### 1.8.4.2 Implication des HDL dans le reformage sec du méthane

Les catalyseurs à base de Ni préparés en synthétisant le HDL en tant que précurseur ont également suscité un intérêt considérable pour la réaction de reformage à sec du méthane, étant donné que l'activité catalytique a été améliorée par rapport aux échantillons contenant du Ni préparés par un procédé classique, comme l'imprégnation, capacité anti-frittage et anti-cokéfaction [90].

Bing et *al.* [90], ont étudié l'oxyde double lamellaire contenant du Ni modifié avec différentes quantités de Cu a été préparé par calcination et réduction d'un précurseur HDL à base de Ni/Cu/Mg/Al/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. La relation entre la structure du catalyseur et les performances catalytiques de ces échantillons, telles que l'interaction de Cu avec Ni et le dépôt de coke au cours de la réaction, le reformage du méthane avec du dioxyde de carbone ont fait l'objet de cette étude.

Gabrovska et *al.* [91] ont étudié l'influence de rapport molaire Ni/Al et la température de réduction sur les performances des matériaux dérivés des HDL. Lui et *al.* [92] ont étudié les performances de matériaux dérivés de Ni/Al type HDL assez similaires et comparé les résultats à ceux obtenus avec un Ni- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conventionnel. Les catalyseurs dérivés des HDL étaient caractérisés par une activité plus élevée, ce que les auteurs attribuaient à une dispersion plus élevée de Ni, à une plus grande quantité de sites basiques et à des tailles de particules de Ni plus petites. Abate et *al.* [93] ont comparé les hydrotalcites Ni/Al obtenus par coprécipitation à différents pH (8,7 et 12) avec une teneur élevée en nickel (75 % en poids de Ni) et comparé leurs performances à un catalyseur commercial (75 % en poids de Ni). Les résultats obtenus ont montré que les conditions de synthèse affectaient la réductibilité des espèces NiO, ainsi que les performances des catalyseurs dans la réaction de méthanation de CO<sub>2</sub>. Une activité plus élevée a été enregistrée pour les catalyseurs de type HDL.

Tsyganok et *al.* [94] ont étudié le reformage à sec du méthane sur des catalyseurs de type HDL, Mg-Al contenant du nickel, une conversion du méthane de 95 % et une conversion du CO<sub>2</sub> de 98 % a été obtenue en 6 h de réaction. Serrano-Lotina et *al.* [95] ont procédé à un reformage à sec du méthane sur du catalyseur d'argile hydrotalcite. Le catalyseur a été désactivé après un test de 120 h à 700 °C.

En outre, Takehira et al. [96] et Nagaoka et al. [97] ont réalisé un reformage auto-thermique du  $\text{CH}_4$  sur des catalyseurs mono- et bimétallique d'HDL Ni-Mg-Al, respectivement. Cependant, en raison de la faible résistance mécanique des HDL non supportés, il semble ne pas répondre aux exigences d'une température aussi élevée et aussi longue que ces réactions de reformage. Pour améliorer la résistance mécanique du catalyseur HDL ainsi que ses caractéristiques à haute température, Zhang et al. [98] ont proposé un nouveau catalyseur Ni-Mg-Al-HDL où le cation divalent était fourni par  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , et le cation trivalent par  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , qui servait également de substrat pour la croissance des HDL sur ses surfaces externe et interne. Les catalyseurs Ni-Mg-Al-LDH/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ont été calcinées et réduits par le plasma froid atmosphérique  $\text{H}_2/\text{Ar}$  pour obtenir le catalyseur cible évalué par réaction de reformage  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ .

David Díez et al. [99] Ont été synthèse un catalyseur à base d'hydroxydes doubles lamellaires avec une concentration molaire en cations Ni/Cu/Fe/Mg/Al de 30/5/5/40/20 et ses performances dans le reformage à la vapeur du toluène. Ses performances à différentes températures (500, 600, 700, 800 et 900 °C) et rapports molaires vapeur/carbone (1, 2, 4, 6, 8) ont été étudiés. Le temps de contact utilisé était de  $0,32 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Le catalyseur obtenu nous a permis d'atteindre une conversion gazeuse de toluène de 98 à 99,87 % avec un faible dépôt de carbone sur la surface du catalyseur (1,4 % en poids à 800 °C). De plus, des conversions comprises entre 600 et 700 °C étaient supérieurs à 80 % et 90 %, respectivement.

Davi C. Carvalho et al. [100] Ont été étudié les effets du catalyseur dérivé des hydrotalcites Ni - Fe et Co - Fe lors du traitement thermique sur le reformage à sec du méthane. Les résultats de la caractérisation ont indiqué que les catalyseurs Ni-Fe sont principalement composés de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , NiO,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Alors que les séries Co - Fe montraient  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , CoO,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , en plus des monoxydes de fer susmentionnés. Les résultats catalytiques ont indiqué que le catalyseur à base de Co-Fe présentait une conversion appréciable du méthane et du  $\text{CO}_2$ . L'évaluation catalytique dans le reformage sec du méthane en faisant varier la température dans la plage de 650 et 750 °C suggère la formation in situ de phases  $\text{Co}^\circ/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{Ni}^\circ/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , qui donne les meilleurs résultats avec l'incrément de température, conduisant à des rapports  $\text{H}_2/\text{CO}$  proche de 1. La résistance élevée à la cokéfaction montrée par la série Co - Fe est particulièrement remarquable, cependant, des effets de frittage ont été observés sur ces solides.

Feikai Jina,b et al.[101] ont été étudié une série de catalyseurs trimétalliques NiFeCu avec différentes teneurs en Cu ont été obtenues par coprécipitation. Nous avons démontré

l'évolution structurelle de l'alliage NiFeCu, en particulier la ségrégation du Fe, en modifiant le rapport CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> et la température de fonctionnement du reformage à sec du méthane. L'augmentation de la température de réaction et la teneur en CH<sub>4</sub> dans la charge aggravent la ségrégation du Fe et conduisent à d'importants dépôts de carbone sur les catalyseurs. En résumé, le dopage Cu joue un rôle important dans la stabilité des catalyseurs, Il est important de noter que Fe dans les catalyseurs trimétalliques est beaucoup plus stable que celui dans catalyseurs bimétalliques grâce à l'ajout de Cu.

Baitao Li et al. [102] ont été travaillé sur des catalyseurs synthétisés par la méthode d'auto-assemblage induit par évaporation (EISA), des métaux secondaires (M = Fe, Co ou Cu) ont été dopés dans un catalyseur d'alumine mésoporeuse ordonnée à base de Ni (MNiAl). La différence de comportement catalytique de ces catalyseurs en DRM pourrait s'expliquer en terme de dépôt de carbone. Le catalyseur CuNiAl présentait la plus faible réactivité et une mauvaise stabilité, tandis que FeNiAl était catalytiquement actif. Le fer a joué un rôle positif dans les catalyseurs à base de nickel pour la DRM en raison de la formation d'espèces d'alliage FeNi<sub>3</sub> au cours du traitement de réduction. Des conclusions pourraient être tirées de cette étude : (i) Le catalyseur FeNiAl a montré une meilleure réactivité que CoNiAl et CuNiAl, de sérieux dépôts de carbone sur le catalyseur CuNiAl ont conduit à son réactivité la plus faible et stabilité la plus faible, (ii) Il a été constaté que les performances catalytiques des catalyseurs de la série x-FeNiAl être sensiblement meilleur que le catalyseur NiAl sans Fe, la formation de l'alliage NiFe lors de la réduction s'est avéré bénéfique pour la réaction DRM, (iii) Les catalyseurs x-FeNiAl avec une faible charge en Fe ( $x \leq 0,7$ ) se sont révélés préférables stabilité thermique après réaction à 700 °C pendant 24 h.

Akira Nishimura et al. [103] ont été examiné les caractéristiques de performance du reformage à sec du biogaz, réalisée dans un réacteur à membrane utilisant un catalyseur Ni/Cr et comparé ces caractéristiques avec ceux obtenus en utilisant un catalyseur Ni. L'étude montre : (i) La concentration de H<sub>2</sub> ainsi que le rapport de concentration de H<sub>2</sub> sur celle de CO augmenter avec l'augmentation de la température de la réaction prédéfinie dans la chambre de la réaction quel que soit le rapport molaire CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>. (ii) La concentration de H<sub>2</sub> est plus grande lors de l'utilisation d'un catalyseur Ni/Cr que lors de l'utilisation d'un catalyseur Ni. (iii) Les concentrations les plus élevées de H<sub>2</sub> dans la chambre de réaction et la chambre de balayage sont obtenu lorsque le rapport molaire CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> est de 1,5:1 en utilisant un catalyseur Ni/Cr. le rendement H<sub>2</sub>, la sélectivité H<sub>2</sub> et l'efficacité thermique sont respectivement de 12,8 %, 17,5 % et 174 %.

Xuanyi Jia et al. [104] ont été synthétisés une série de catalyseurs  $Zn_xNi_yCrO_{m+\delta}$  via une méthode de co-précipitation typique, dans laquelle des hydroxydes doubles en couches (HDL) de Zn-Cr ont été trouvés et un composé intermétallique Ni-Zn (IMC) s'est formé après réduction dans l'hydrogène. Au cours du reformage autothermique (ATR) de l'acide acétique (HAc), l'IMC Ni-Zn a été transformé en espèces Ni/(amorphe-ZnO)- $ZnCr_2O_4$  avec une distribution uniforme et une interaction appropriée au sein de ces espèces Ni-Zn-Cr-O ; en outre, l'oxygène adsorbé favorise l'activation et le transfert des espèces oxygénées ; par conséquent, la désactivation par oxydation, le frittage et la cokéfaction a été inhibée. Le catalyseur optimisé  $Zn_{2.37}Ni_{0.63}CrO_{4.5\pm\delta}$  a présenté une activité et une stabilité élevées lors d'un test ATR de 45 h avec une conversion de HAc proche de 100 %.

La production de  $H_2$  à partir du reformage oxydatif du méthanol à la vapeur (OSRM) sur des catalyseurs Zn-Cr, Zn-Cr-Cu à forte ou faible charge de Cu a été étudiée par Xuelun Hong et al. [105] les catalyseurs ont été préparés par combustion d'urée et de nitrate, L'influence de la température de réaction et de la formulation du catalyseur sur l'activité, la sélectivité et la stabilité a été étudiée. Des différences distinctes entre les procédés ont été observées en ce qui concerne le comportement du catalyseur. Le catalyseur ZnCr sans Cu présente la plus grande stabilité. Une solution solide d'oxyde de Zn-Cr-Cu est formée en ajoutant une petite quantité de Cu au catalyseur ZnCr, ce qui améliore considérablement l'activité et supprime la formation de CO. La désactivation rapide du catalyseur à forte charge de Cu est due au frittage du Cu. Le CO est produit par la décomposition du méthanol sur le ZnCr ou le ZnCrCu à faible teneur en Cu, et il peut provenir de deux voies : la décomposition du méthanol et le déplacement inverse des gaz de l'eau sur les catalyseurs à forte teneur en Cu. En particulier les catalyseurs à faible teneur en Cu, présentent les meilleures performances en matière de conversion complète du méthanol, moins de 1 % de CO dans le gaz de production et une excellente stabilité à une température moyenne de 350 °C dans l'OSRM, et présentent un grand potentiel pour les applications dans les piles à combustible.

## Conclusion

A travers de cette étude bibliographique, la valorisation du méthane, passe par la formation du gaz de synthèse ( $H_2 + CO$ ). Il peut être obtenu par vaporeformage, reformage sec, oxy-reformage ou reformage autotherme du méthane. Le reformage sec trouve son intérêt écologique, car il permet la consommation des deux gaz contribuant à l'effet de serre ( $CH_4$  et  $CO_2$ ). La réaction de reformage sec du méthane est réalisée en présence de catalyseurs à base de nickel et de métaux nobles. Le nickel reste le catalyseur par excellence des réactions de reformage du méthane à cause de son activité comparable à celle des métaux nobles, sa disponibilité et de son prix relativement bas. Il est toutefois indispensable d'améliorer la résistance au frittage et au cokage des catalyseurs à base de nickel.

Le catalyseur doit être stable dans le temps, supporter les conditions opératoires et présenter une bonne résistance à la désactivation par le coke. La recherche d'un tel catalyseur possédant, en plus des critères cités, une bonne activité en reformage des hydrocarbures et une bonne sélectivité vers l'hydrogène nous a conduits à utiliser, comme précurseurs de catalyseurs, des structures bien définies telles que les hydroxydes doubles lamellaires.

## Références Bibliographiques

- [1] A. Djaidja. « Hydrogène par reformage du méthane en présence de systèmes catalytiques à base de nickel, magnésium et aluminium ». Thèse de doctorat. Université Houari Boumediene, 2006.
- [2] A. Rakib. « Valorisation du méthane en hydrogène par reformage Catalytique ». Thèse de doctorat. Université du Littoral – Côte d'opale, 2012.
- [3] M. Chamoumi. « Nouvelle génération de catalyseurs supportés par valorisation d'un résidu d'enrichissement (procédé UGS) d'une scorie de  $TiO_2$  : Le catalyseur Ni-UGSO appliqué au reformage de méthane ». Thèse de doctorat. Université de Scherbrooke (Québec) Canada, 2017.
- [4] <https://www.senat.fr/rap/r05-125/r05-12539.html>. Consulté le 22 09 2022.
- [5] Z. Zhu, W. Guo, Y. Zhang, C. Pan, J. Xu, Y. Zhu, Y. Lou. Carbon Energy 3 (2021) 519-540.
- [6] J. Abou-Rached. « Production d'hydrogène par reformage catalytique du toluène sur des oxydes mixtes Ni-Mg-Al : Effet de l'ajout de cérium ou de lanthane ». Thèse de doctorat. Université du Littoral – Côte d'opale, 2017.
- [7] R. Benrabaa. « Activation et réaction des hydrocarbures (constituant du gaz naturel) sur des catalyseurs à base de Ni-Fe-O », thèse de doctorat. Université de Houari Boumediene, 2013.
- [8] Alloy phase diagrams. Volume 3. Committees, ASM International Alloy Phase Diagram and the Handbook (1992).
- [9] M. Haghghi, Z.Q. Sun, J.H. Wu, J. Bromly, H.L. Wee, E. Ng, Y. Wang, D.K. Zhang. 31 (2007) 1983-1990.
- [10] M. W. Chase. J. Phys. Chem. Ref. Data 14 (Suppl. 1) (1985).
- [11] Y. Kathiraser, U. Oemar, E. Toon Saw, Z. Li, S. Kawi. J. Chem. Eng 278 (2015) 62- 78.
- [12] K. Nagaoka, K. Seshan, K-I .Aika, JA Lercher. J. Catal 197 (2001) 34-42.
- [13] M.M. Barroso-Quiroga, A.E. Castro-Luna. Int. J. Hydrogen. Energ 35 (2010) 6052-6056.
- [14] S.C. Baek, J.W. Bae, J. Cheon, K.W. Jun, K.Y. Lee. Catal. Lett 141 (2011) 224-234.
- [15] V.R, Choudhary, AM. Rajput. Ind Eng Chem Res 35 (1996) 3934-3939.
- [16] V.R. Choudhary, A.M. Rajput, B. Prabhakar. Catal. Lett 32 (1995) 391-396.
- [17] M.K. Nikoo, N.A.S. Amin. Fuel Process. Technol 92 (2011) 678-691.

- [18] K. Ikkour. « Reformage sec du méthane sur des catalyseurs à base d'hexa-aluminates ». Thèse de doctorat. Université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2013.
- [19] L.J. Jin, T. Xie, B. Ma, Y. Li, H. Hu. *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 5047–5055.
- [20] J. Zhang. *Appl. Catal. B Environ.* 2015. 513–521.
- [21] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham. *Nature* 352 (6332) (1991) 225–226.
- [22] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima. *Int. J. Hydrog. Energy* 31 (2006) 555–561.
- [23] M.C.J. Bradford, M. A. Vanice. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 41 (1999) 1–42.
- [24] G. Valderrama, M.R. Goldwasser, C.U. de Navarro, J.M. Tatibouët, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, F. Martinez. *Catal. Today* 107–108 (2005) 785–791.
- [25] M.M. Barroso-Quiroga, A.E. Castro-Luna. *Int. J. Hydrog. Energy* 35(11) (2010) 6052–6056.
- [26] A.E.C. Luna, M.E. Iriarte. *Appl. Catal. A: Gen.* 343 (2008) 10–15.
- [27] J. Xu, W. Zhou, Z. Li, J. Wang, J. Ma. *Int. J. Hydrog. Energy* 34 (2009) 6646–6654.
- [28] S. Tang, L. Ji, J. Lin, H.C. Zeng, K.L. Tan, K. Li. *J. Catal.* 194 (2000) 424–430.
- [29] Y. Hu, E. Ruckenstein. *Catal. Lett.* 43 (1997) 71–77.
- [30] S. Arora, R. Prasad. *RSC Adv.* 6 (2016) 108668–108688.
- [31] K. Rouibah, A. Barama, R. Benrabaa, J. Guerrero-caballero, T. Kane. *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 29725–29734.
- [32] Y. Wang, L. Yao, Y. Wang, S. Wang, Q. Zhao, D. Mao, C. Hu. *Catal.* 8 (2018) 6495–6506.
- [33] D. San-Jos-Alonso, J. Juan-Juan, M.J. Illán -Gomez, M.C. Roman-Martinez. *Appl. Catal. A* 371(1–2) (2009) 54–59.
- [324] J. Juan-Juan, M.C. Román-Martinez, M.J. Illán-Gomez. *Appl. Catal. A* 264 (2004) 169.
- [35] J. Juan-Juan, M.C. Román-Martinez, M.J. Illán-Gomez. *Appl. Catal. A* 355 (2009) 27.
- [36] A. Kambolis, H. Matralis, A. Trovarelli, C. Papadopolou. *Appl. Catal. A* 377 (1–2) (2010) 16–261.
- [37] S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, J.L.G. Fierro. *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (21) (2012) 15966–15975.
- [38] D.N. Bangala, N. Abatzoglou, E. Chornet. *AIChE Journal* 44 (1998) 927–936.
- [39] W. Shan, M. Fleys, F. Lapique, D. Swierczynski, A. Kiennemann, Y. Yves Simon, P.M. Marquaire. *Applied Catalysis A: General*, 311 (2006), 24–33.

- [40] T. Ohi, T. Miyata, D. Shishido, T. Li, T. Kawabata, T. Sano, K. Takehira. *Applied Catalysis A: General* 308 (2006) 194–203.
- [41] LE. Alzamora, J.R.H. Ross, E. C. Kruissink, L.L. Van Reijen. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1981,77, 665-681.
- [42] H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC, Chemistry* 4 (2001) 57–66
- [43] S. Kawi, Y. Kathiraser, J. Ni, U. Oemar, Z. Li. *Chem. Sus. Chem.* 8 (2015) 3556–3575.
- [44] Y. Kathiraser, U. Oemar, E.T. Saw, Z. Li, S. Kawi. *Chem. Eng. J.* 278 (2015) 62–78.
- [45] P.F. Aparicio, A.G. Ruiz, I.R. Ramos. *Applied Catalysis A: General*, 170 (1998) 177–187.
- [46] W.H. Chen. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 5 (2014) 1-9.
- [47] P.E. Andrew, T.X. York, L.H.G. Malcolm. *Topics in Catalysis* 22 (2003) 345–358.
- [48] A. Gerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Rmos et A. Seplveda. *J. Chem. Soc. Chem. Comm* 19 (1993) 487.
- [49] J.C. Choi, K. Moon, Y.G. Kim, J.S. Lee, C.H. Kim, D.L. Trimm. *Catal. Lett.* 52 (1998) 43.
- [50] A.V. Bridgwater. *Fuel* 74 (1995) 631.
- [51] T. Wu, Q. Zhang, W. Cai, P. Zhang, C. Xuefeng, Z. Sun, L. Gao. *Applied Catalysis A : General* 503 (2015) 94–102
- [52] M.C.J. Bradford et M.A. Vannice. *Appl. Catal. A.* 142 (1996) 97.
- [53] J.H. Bitter, K. Seshan, J.A. Lercher. *J. Catal.* 171 (1997) 279.
- [54] A.A. Lemonidou, M.A. Goula, I. A. Vasalos. *Catal. Today* 46 (1998) 175.
- [55] M.C.J. Bradford et M.A. Vannice. *J. Catal.* 173 (1998) 157.
- [56] H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos. *Catal. Today* 21 (1994) 571.
- [57] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima. *Catal. Lett.* 87 (2003) 37.
- [58] Y. Wang, L. Yang, T. Wang, Z. Zhang, G. Ruan, S. Han. *React. Kinet. Lett.* 68 (1999) 83.
- [59] B. Gregoire. « Relation composition-structure des hydroxydes doubles lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l’anion interfoliaire ». Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [60] R. Mostarih. « Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates : étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique ». Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2006.
- [61] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari. *Catal. Today* 11 (1991) 173-301.

- [62] N. Drici. « Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés ». Thèse de doctorat. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed, 2013/2014.
- [63] C. Forano, U. Costantino, V. Prévot, C. Taviot-Gueho. Layered Double Hydroxides (LDH). Faiza Bergaya, Gerhard Lagaly Editors. Handbook of Clay Science, Elsevier Amsterdam, The Netherlands, Volume 5 Techniques and Applications Chapter 14.1, 745-782., 2013.
- [64] M.A. Djebbi. « Les hydroxydes doubles lamellaires au cœur de la biotechnologie : évaluation des applications médicales et environnementales ». Thèse de doctorat. Université de Lyon, 2017.
- [65] S. Tadier. « Etude des propriétés physico-chimiques et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : apport du procédé de co-broyage ». Thèse de doctorat. Université de Toulouse, 2009.
- [66] F. Giovanelli, M. Zaghrioui, C. Autret-Lambert, F. Delmore, A. Seron, T. Chartier, B. Pignon. *Mater. Chem. Phys.* 137 (2012) 55-60.
- [67] R. Debek, K. Zubek, M. Motak, M.E. Galvez, P. Dacosta, T. Grzybek. *C. R. Chim.* 18 (2015) 1205–1210.
- [68] L. Dussault. « Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone ». Thèse de Doctorat. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2005.
- [69] A. Scheinost, D.L. Sparks. *J. Colloid Interface Sci.* 223 (2000) 167-178.
- [70] S. Touati. « Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bionanocomposites à base d'alginate ». Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, Université d'Oran Es-Senia, 2013.
- [71] R. Herve, V. Briois, E. Elkaim, A. Roy, J.P. Besse, J.P. Jolivet. *Chem. Mater.* 13 (2001) 329-337.
- [72] N. Fodil Cherif. « Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides de structure cœur-couronne : Applications pour le relargage de principe actif ». Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar Annaba, 2021.
- [73] C. Vaysse. « Caractérisation, structurale d'hydroxydes doubles lamellaire contenant des anion oxométallates (MO, W) ou acrylate intercalés ». Thèse de doctorat. Université Bordeaux, 2001.
- [74] S. Miyata. *Clays Clay Miner.* 31 (1983) 305-311.

- [75] K.S. Kim, W.E. Baitinger, J.W. Amy, N. Winograd. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 5(1) (1974) 351-367.
- [76] D. Basu, A. Das, K.W. Stöckelhuber, U. Wagenknecht, G. Heinrich. *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 594-626.
- [77] M. Del-Arco, E. Cebadera, S. Gutierrez, C. Martin, M.J. Montero, V. Rives, J. Rocha, M.A. Sevilla. *J. Pharm. Sci.* 93 (2004) 1649-1658.
- [78] L. Frederick, A. Godwin, Ayoko, J. Sara, L. Ray. *J. Colloid Interface Sci.* 417 (2014) 356-364.
- [79] A. Faour. « Relation entre synthèse microstructure et propriétés électrochimiques d'hydroxyle double lamellaires HDL ». Thèse de doctorat. Université Blaise pascal, 2012.
- [80] O. Bouras. « Propriétés, absorbantes d'argile pontées organophiles: synthèse et caractérisation ». Thèse de doctorat. Université de Limoges, 2003.
- [81] K.H. Goh, T.T. Lim, Z. Dong. *Water Res.* 42 (2008)1343-1368.
- [82] A. Illaik. « Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymère/hydroxyde doubles lamellaire (HDL) ». Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal, 2008.
- [83] D.L. Segal. *J. Non-Cryst. Solids* 63 (1984) 183-191.
- [84] T. Lopez, P. Bosh, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, F. Figueras. *Langmuir* 12 (1996) 189-192.
- [85] Z.P. Xu, J. Zhang, M.O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou. *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 139-150.
- [86] J. Li, S. Jiang, M. Shao, M. Wei. *Catalysts* 8 (2018) 214.
- [87] A. Gomes, D. Cocke, D. Tran, A. Baksi (2015) Layered double hydroxides in energy research: advantages and challenges. In: Jha A. et al. (eds) *Energy Technology 2015*. Springer, Cham.
- [88] R. Wache. « Formulation et caractérisation de polyéthylène chargés avec argile ». Thèse de doctorat. Université de Bretagne Occidentale, 2004.
- [89] A. Dibitto. « Etude structurale et dynamique d'hydroxydes doubles lamellaires : du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux ». Thèse de doctorat. Université de Lorraine, 2017.
- [90] L. Bing, X. Zhenxin, J. Fangli, L. Shizhong, W. Ning, C. Wei. *J. Energy Chem.* 25 (6) (2016) 1078-1085.
- [91] M. Gabrovska, R. Edreva Kardijeva, D. Crisan, P. Tzvetkov, M. Shopska, I. Shtreva. *Kinet Mech. Catal.* 105 (2012) 79.
- [92] L. He, Q. Lin, Y. Liu, Y. Huang. *J. Energy. Chem.* 23 (2014) 58.

- [93] S. Abate, K. Barbera, E. Giglio, F. Deorsola, S. Bensaid, S. Perathoner, R. Pirone, G. Centi. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 8299.
- [94] A.I. Tsyganok, T. Tsunoda, S. Hamakawa. *J. Catal.* 213 (2003) 191–203.
- [95] A.M. Serrano-Lotina, A.J. Folgado. *Int. J. Hydrog. Energy* 17 (2012) 12342–12350.
- [96] K. Takehira, T. Shishido, P. Wang. *J. Catal.* 221 (2004) 43–54.
- [97] K. Nagaoka, A. Jentys, J.A. Lercher. *J. Catal.* 229 (2005) 185–196.
- [98] X. Zhang, N. Wang, Y. Xu, Y. Yin, S. Shang. *Catal. Commun.* 5 (2014) 11-15.
- [99] D. Díez, *Processes.* 9 (2021) 76.
- [100] D.C. Carvalho. *Catalysis Today.* 250 (2015) 155-165
- [101] Feikai Jina, *Chemical Physics Letters.* 750 (2020) 137-491.
- [102] B. Li, Y. Luo, B. Li, X. Yuan, X. Wang. *Fuel Processing Technology* 193 (2019) 348–360.
- [103] **A. Nishimura.** *Fuels* 4 (2023, ) 295–313.
- [104] X. Jia, X. Hu, Q. Wang, B. Chen, X. Xie, L. Huang. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 43 (2022) 216-221.
- [105] X. Hong, S. Ren. *International Journal of Hydrogen Energy.* 33 (2008) 700-708.

# *Synthèse & Caractérisation des Catalyseurs*

*Nous avons choisi d'élaborer des systèmes catalytiques massiques à base d'oxydes de nickel/fer, nickel/chrome, nickel/zinc et un ternaire nickel/fer/zinc et nickel/chrome/zinc. Ces oxydes ont été obtenus après calcination de précurseurs type hydroxyde double lamellaire (HDL) préparés par la méthode de coprécipitation.*

*Nous allons décrire successivement dans ce chapitre : i) la synthèse des précurseurs HDL et l'obtention des catalyseurs par calcination ; ensuite, ii) les différentes techniques utilisées pour déterminer les différentes propriétés physico-chimiques des matériaux ; et enfin iii) le procédé catalytique de reformage sec du méthane.*

## 2.1 Synthèse des oxydes mixtes par la voie HDL

Des oxydes mixtes à base des cations métalliques Ni, Cr, Fe et Zn ont été synthétisés à partir de précurseur de type HDL en respectant un rapport molaire  $M^{2+}/M^{3+} = 2$  et 3, la formule générale des HDL :  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} [(x/n) A^{n-}] \cdot mH_2O$ .

$M^{2+}$  : un métal divalent tel  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ...

$M^{3+}$  : un métal trivalent comme  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ...

$n$  : charge de la couche

$m$  : nombre de molécules d'eau

Nous avons préparé les HDL « Ni-M (M = Fe, Cr), Zn-Cr, Zn-Fe, Ni-Zn-Cr et Ni-Zn-Fe » via la méthode de coprécipitation à pH constant. Les produits chimiques utilisés dans la synthèse sont présentés dans le tableau 2.1.

**Tableau 2.1** Réactifs utilisés lors de la synthèse.

Produits utilisés	Formule chimique / Masse molaire	
Nitrate de nickel hexahydraté	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ / 290,79 g.mol <sup>-1</sup>	SIGMA-ALDRICH
Nitrate de fer nonahydraté	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ / 404,00 g.mol <sup>-1</sup>	SIGMA-ALDRICH
Nitrate de chrome nonahydraté	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ / 400,15 g.mol <sup>-1</sup>	SIGMA-ALDRICH
Nitrate de zinc hexahydraté	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ / 189,39 g.mol <sup>-1</sup>	SIGMA-ALDRICH
Hydroxyde de sodium	NaOH / 40,00 g.mol <sup>-1</sup>	SIGMA-ALDRICH
Carbonate de sodium	$Na_2CO_3$ / 105,98 g.mol <sup>-1</sup>	SIGMA-ALDRICH
Ethanol	$C_2H_5OH$ / 46,07 g.mol <sup>-1</sup>	SIGMA

### 2.1.1 Protocole de synthèse

**a) coprécipitation des sels métalliques** : dans le cas d'une phase HDL constituée des cations métalliques Ni<sub>2</sub>Fe la synthèse s'effectue comme suit : une solution de sels métallique est tout d'abord préparée en dissolvant 0,04 mol de nitrate de nickel  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  et 0,03 mol de nitrate de fer  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  dans 100 ml d'eau distillée (dans le cas d'un rapport molaire Ni/Fe égal à 2). Cette solution est ajoutée lentement dans un ballon contenant 100 ml d'une solution aqueuse de carbonate de sodium. En parallèle, une solution de soude à 2N est ajoutée de manière contrôlée, au goutte à goutte grâce à une burette pour maintenir le pH du mélange réactionnel constant, à la valeur env. 10.

**b) Mûrissement** : Après précipitation, la suspension est laissée sous agitation durant une heure à température ambiante, ensuite à 90 °C pendant 12 h. Cette étape permet d'améliorer la cristallinité du produit final.

Après refroidissement, le précipité est séparé, lavé abondamment avec de l'eau distillée jusqu'à élimination complète des ions excédentaires ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ). Finalement, le produit est séché dans une étuve à 100 °C pendant 12 h, récupéré sous forme d'une poudre après broyage dans un mortier en agate. Ainsi, les HDL préparés sont nommés :  $\text{Ni}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Cr}$ ,  $\text{Zn}_3\text{Cr}$ ,  $\text{Zn}_3\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Cr}$  -500 et  $\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Fe}$  où les chiffres en indice représentent le rapport molaire des métaux utilisés en solution.

**c) Calcination** : Les phases HDL ont été calcinés à 500 °C pendant 3 h, 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 : «  $\text{Ni}_2\text{Fe}$ -500,  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ -500,  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ -500,  $\text{Ni}_3\text{Cr}$ -500,  $\text{Zn}_3\text{Cr}$ -500,  $\text{Zn}_3\text{Fe}$ -500,  $\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Cr}$ -500 et  $\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Fe}$  -500 » où les chiffres en indice représentent le rapport molaire initialement utilisé lors de la synthèse et 500 représente la température de calcination.

Les natures et les quantités de précurseurs utilisés pour chaque échantillon sont présentées dans le tableau 2.2.

**Tableau 2.2** Quantités des produits lors de la synthèse.

Précurseurs	Sels métallique	Quantité, R=2	Quantité, R=3
<b>Systèmes binaires</b>			
<b>Ni<sub>R</sub>Fe</b> <b>R=2 et 3</b>	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11.36	17.44
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	12.12	8.08
<b>Ni<sub>R</sub>Cr</b> <b>R=2 et 3</b>	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11.63	17.44
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	12	8.03
<b>Zn<sub>3</sub>Fe</b>	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	17.84
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-	8.07
<b>Zn<sub>3</sub>Cr</b>	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	17.85
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-	8.03

Systèmes ternaires			
<b>Ni<sub>1,5</sub>Zn<sub>1,5</sub>Cr</b>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	-	17.44
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	-	17.85
	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	-	8.03
<b>Ni<sub>1,5</sub>Zn<sub>1,5</sub>Fe</b>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	-	8.72
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	-	8.92
	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	-	8.07

## 2.2 Techniques de caractérisation physico-chimiques

### 2.2.1 Diffraction des rayons X

La Diffraction des rayons X (DRX) est une technique de choix pour la caractérisation structurale des matériaux de type HDL car elle permet d'acquérir des informations essentielles sur l'organisation du matériau et sur l'espace interlamellaire. Dans ce travail, la technique DRX a été utilisée aussi bien pour caractériser les matériaux à base d'HDL que les oxydes issus de leur calcination.

L'échantillon solide finement broyé est placé sur un porte échantillon adéquat, et soumis à un faisceau de rayons X pour être diffracté par les plans réticulaires des phases cristallines. La relation qui relie l'angle du faisceau diffracté à la distance inter-réticulaire est l'équation de Bragg :

$$2 \times d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Avec :

$d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire d'une famille de plan (hkl);  $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon ;  $n$  représente l'ordre de réflexion et  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Conditions d'analyses : Les diffractogrammes ont été obtenus à partir du diffractomètre Bruker AXS D8 Advance en configuration  $\theta/2\theta$  utilisant la raie  $K\alpha 1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). La structure cristalline des matériaux étudiés a été évaluée sur des temps courts, pour des valeurs de  $2\theta$  de  $10^\circ$  à  $80^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$ . Dans le cas de la diffraction des rayons X à haute température, les diffractogrammes ont été enregistrés au cours d'une montée en température de  $25^\circ\text{C}$ , de la température ambiante jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  sur le même diffractomètre.

## 2.2.2 L'analyse thermique

L'analyse thermique permet d'étudier, en fonction du temps ou de la température, le comportement thermique de tout matériau, minéral ou organique, subissant des modifications de composition ou/et de structure, quand celui-ci est soumis à un régime en température, sous atmosphère contrôlée.

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.

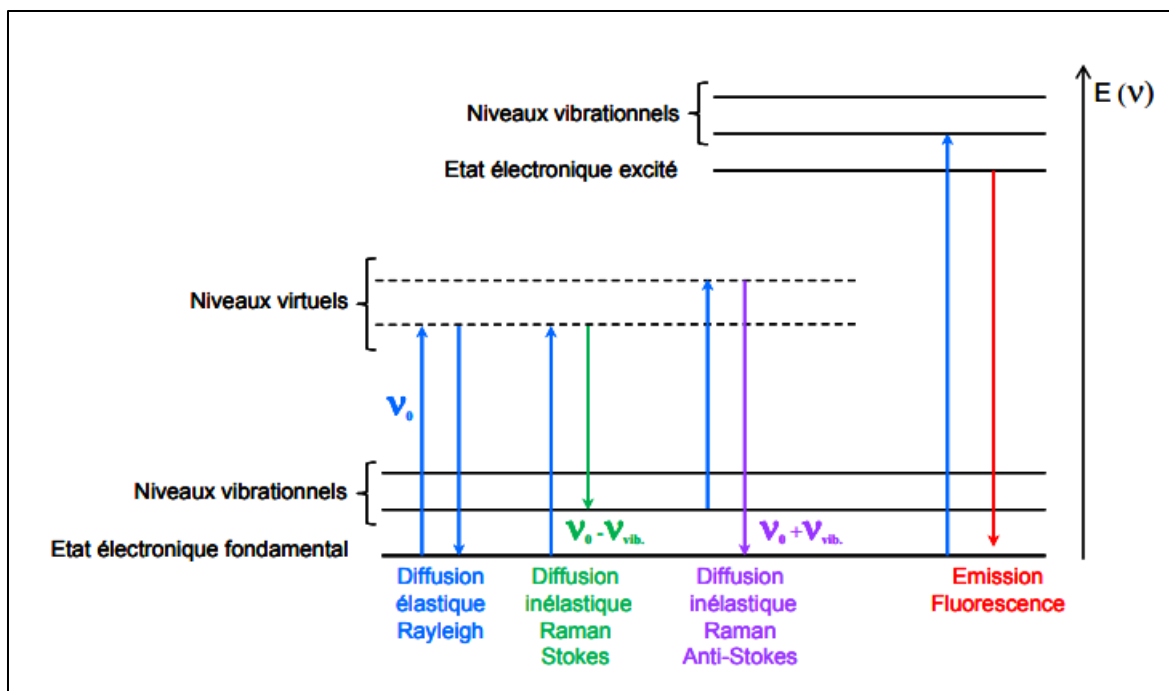
La spectrométrie de masse (SM) couplée aux techniques d'ATG/ATD permet l'analyse des vapeurs émises lors des transformations chimiques de l'échantillon, en déterminant l'abondance et la nature des ions formés et séparés par un filtre quadripolaire en fonction de leur rapport masse/charge, et permet l'identification 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.

Conditions d'analyses : *Le comportement thermique des matériaux préparés a été réalisé à l'aide d'un analyseur thermique SETARAM (modèle TG-92) couplé à un spectromètre de masse PFEIFFER (modèle Omnistar). L'échantillon de masse de 20 mg a été analysé à partir de la température ambiante de 25 à 1000 °C à une vitesse de chauffage de 5 °C/min<sup>-1</sup>.*

## 2.2.3 Techniques vibrationnelle

### 2.2.3.1 La spectroscopie laser Raman

Le principe de la spectroscopie laser Raman (SLR) 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. Ceci peut être schématisé de la façon suivante (processus Stokes) :



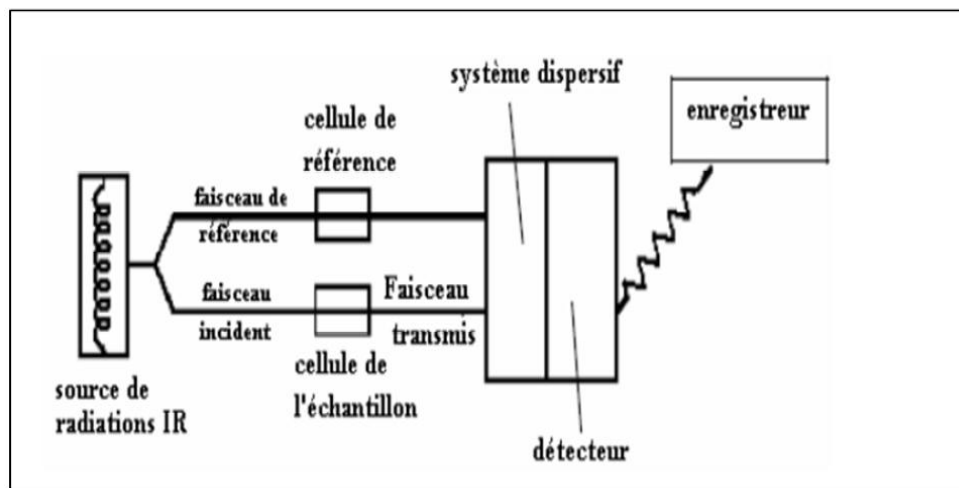
**Figure 2.1** Principe de la spectroscopie laser Raman.

Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman.  $\nu_0$  correspond à la fréquence d'excitation du laser,  $\nu_{\text{vib}}$  correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée.

Conditions d'analyses : Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre de type Dilor XY Raman. La radiation excitatrice utilisée est la longueur d'onde 532,16 nm produite par un laser de type YAG. 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  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres ont été enregistrés dans la zone spectrale la 200–1500  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.2.3.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une méthode spectrale couramment utilisée en catalyse. C'est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupements fonctionnels. La spectrométrie infrarouge est la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ . Le rayonnement infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs.



**Figure 2.2** Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif.

Conditions d'analyses : L'analyse par spectroscopie IRTF a été réalisée à l'aide d'un spectromètre Shimadzu. Les échantillons sous forme solide ont été analysés en mode ATR. L'acquisition des spectres IR a été effectuée dans le domaine  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  avec 32 scans et une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.2.4 La microscopie électronique à balayage

Dans le cas de la microscopie à balayage (MEB), les images de surface sont faites, soit avec les électrons secondaires (contraste topographique de l'échantillon), soit avec les électrons rétrodiffusés (image de l'échantillon). Les électrons secondaires faiblement énergétiques proviennent d'une profondeur limitée de l'ordre de  $50\text{ \AA}$ , ce qui fait qu'ils donnent des renseignements topographiques de la surface. Les électrons rétrodiffusés sont plus énergétiques que les électrons secondaires et proviennent d'une profondeur plus importante de la cible ( $1000\text{ \AA}$  à  $2000\text{ \AA}$ ).

Conditions d'analyses : Un appareillage de marque HITACHI 4100S (6 kV) a été utilisé pour l'analyse par M.E.B. Les solides ont été broyés, et les poudres obtenues ont été déposés sur un support (ruban en carbone). Enfin, l'ensemble est introduit dans la chambre d'analyse et placé sous un vide de l'ordre de  $10^{-5}\text{ Pa}$ .

### 2.2.5 Analyse texturale des matériaux

La surface spécifique 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  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  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 :

$$\frac{(P/P_0)}{V \cdot (1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot P/P_0}{V_m \cdot C}$$

P : Pression d'adsorption à l'équilibre ;

P<sub>0</sub> : Pression de vapeur du gaz dans les conditions de l'adsorption ;

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

V<sub>m</sub> : Volume du gaz adsorbé pour former une couche monomoléculaire ;

C : Constante reliée au gaz adsorbé.

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

La pente de la droite (C-1)/(V<sub>m</sub> C) permet de déterminer la valeur de V<sub>m</sub> (exprimée en cm<sup>3</sup>/g). Connaissant V<sub>m</sub> et l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote (σ), la surface spécifique est donnée par la relation :

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

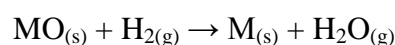
Avec :

σ : surface de la section moyenne d'une molécule d'azote (σ = 16,2 Å<sup>2</sup> pour N<sub>2</sub> à -196 °C) ;  
22414 cm<sup>3</sup> : représente le volume molaire dans les conditions normales de température et de pression (0 °C et 1 atm) ; N est le nombre d'Avogadro (6,02.10<sup>23</sup>).

**Conditions d'analyses** : Les mesures des surfaces spécifiques et de la porosité ont été réalisées sur des appareils automatiques ASAP2010 et Tristar 3000 de Micromeritics, respectivement. Les mesures ont été effectuées avec l'azote à la température d'adsorption de -196 °C. Avant chaque mesure, l'échantillon est dégazé à 250 °C pendant toute une nuit.

### 2.2.6 Réduction en température programmée

La réduction en température programmée permet d'étudier la réduction des phases oxydes massiques ou supportées par de l'hydrogène selon l'équation suivante :



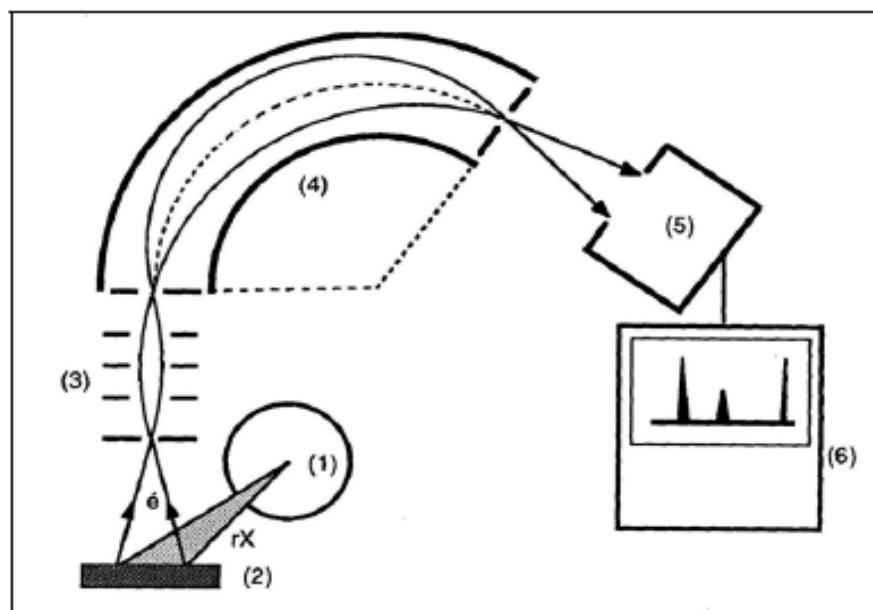
Dans des conditions expérimentales données, la connaissance de la quantité d'hydrogène consommée durant la RTP ainsi que de la température correspondant au maximum de réduction constituent une véritable empreinte du matériau solide. La RTP donne alors une mesure de la stabilité des catalyseurs oxydes en atmosphère réductrice, des interactions métal-support et permet également de contrôler la reproductibilité des préparations.

Le nombre de moles d' $H_2$  consommé par unité de masse du catalyseur est calculé à partir de l'aire des pics obtenus dans les courbes RTP. Ensuite, le taux de réduction, défini comme étant le rapport entre le nombre de moles d' $H_2$  et celui du métal, est déduit afin d'estimer les équations de réduction ainsi que la nature des espèces réduites.

Conditions d'analyses : Les expériences ont été effectuées à l'aide d'un équipement Autochem II 2920 (Micromeritics) sur  $\sim 40$  mg d'échantillon dans le domaine de température de 25 à 1000 °C, sous une atmosphère de 5 % d' $H_2$  dilué dans de l'argon pour un débit total de 50 ml/min.

### 2.2.7 La spectroscopie de photoémission X

C'est une technique d'analyse de surface non destructive qui est basée sur l'effet photoélectrique. La mesure de l'énergie cinétique de photoélectrons émis par des atomes soumis à l'irradiation de photons X monochromatiques permet de remonter à leur énergie de liaison qui est caractéristique des atomes émetteurs et de leurs liaisons avec les atomes voisins. 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. Ainsi, le traitement des données permet de déterminer la nature des atomes de surface (tous sauf H et He), leur liaison par le déplacement chimique ainsi que leur concentration donnant ainsi la composition chimique de la surface d'un échantillon solide. La profondeur d'analyse qui est liée au libre parcours moyen des photoélectrons dans la matière est de l'ordre de 1 à 12 nm. L'appareillage utilisé est schématisé sur la Figure 2.3.



**Figure 2.3** Schéma de principe d'un ensemble de spectrométrie de photoélectrons X.

(1) Tube à rayons X ; (2) Echantillon ; (3) Système de focalisation électronique ; (4) Spectromètre ; (5) Détecteur à électrons ; (6) Système d'acquisition et de traitement des données.

### 2.2.7 Exploitation des résultats XPS

*Correction de l'effet de charge* : Tandis que l'énergie d'un photoélectron d'une surface conductrice est compensée par un électron venant de la masse, celle-ci n'est pas totalement compensée dans le cas d'un mauvais conducteur ou d'un isolant. Dans ce dernier cas, il y a apparition de charges positives à la surface qui ralentiront un électron voulant quitter cette surface. Le spectre de photoémission sera alors déplacé vers les hautes énergies de liaison. Pour corriger cet effet de charge, on utilise souvent une référence interne. Pour notre étude, le pic de l'oxygène O1s à 531 eV et le pic de carbone C1s à 285 eV ont été utilisés respectivement pour tous les catalyseurs.

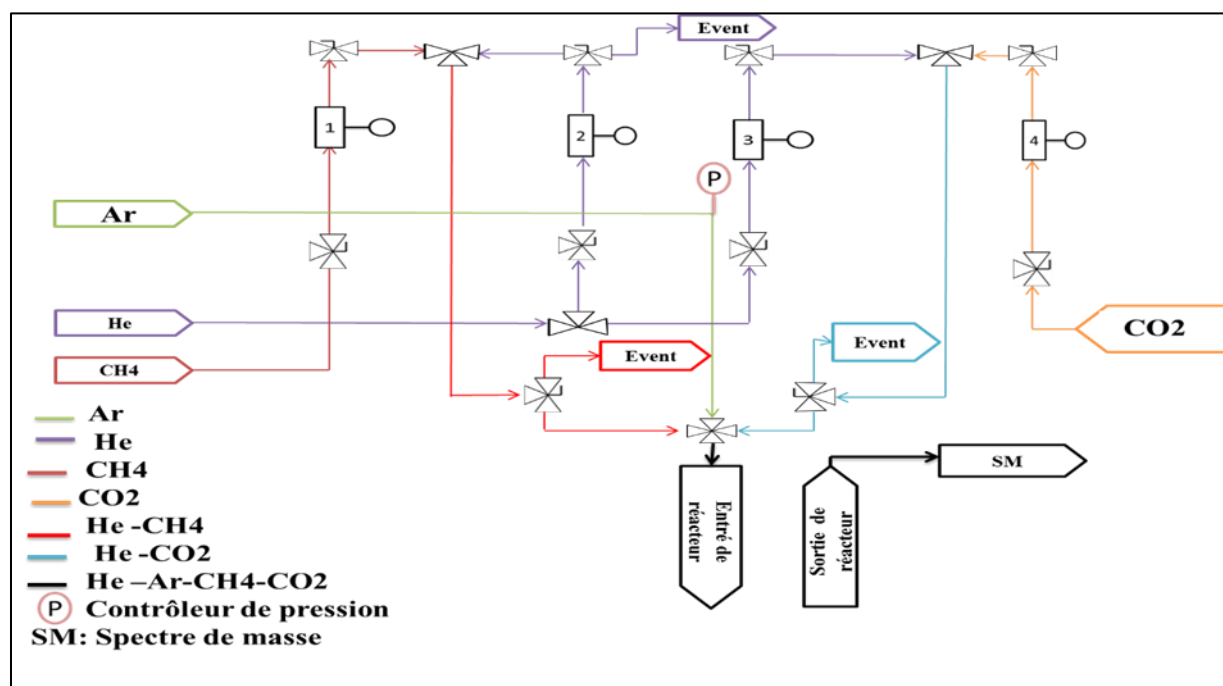
*Déconvolution des pics* : La déconvolution des pics consiste à construire une courbe théorique la plus proche de la courbe expérimentale tout en respectant les paramètres physiques et chimiques. Cette déconvolution a été réalisée grâce à un programme établi à partir des données, nous permettant de faire varier après soustraction du bruit de fond selon la méthode de Shirley les paramètres suivants : i) le nombre de composantes individuelles ; ii) l'énergie  $E_i$  de ces contributions ; iii) l'intensité ( $I$ ) de ces contributions ; iv) le coefficient  $\gamma$  et v) le facteur  $\alpha$ .

**Conditions d'analyses :** Les surfaces brutes, réduites (sous  $H_2$  à 250, 400 et 500 °C) et réoxydées 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.

## 2.3 Etude de la réaction de reformage sec du méthane

### 2.3.1 Montage du procédé de reformage catalytique

Les différentes réactions d'activation du méthane ont été réalisées à pression atmosphérique sur le banc catalytique décrit ci-dessous. Le dispositif expérimental a été conçu pour permettre d'étudier le reformage des hydrocarbures en fonction des paramètres tels que la température de réaction et la composition du mélange réactionnel.



**Figure 2.4** Schéma technique du procédé de reformage catalytique.

Le montage catalytique comporte : des bouteilles :  $CH_4$  (99,995 %),  $CO_2$  (99,990 %), Ar (99,9990 %) et He (99,9990 %) ; un réacteur tubulaire en quartz disposé dans un four vertical ; quatre débitmètres massiques de type BROOKS pour les réactifs ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ) et le gaz vecteur (He et Ar) ; deux programmeurs de températures connectés à deux thermocouples, l'un interne et l'autre externe au réacteur ; un analyseur spectromètre de masse quadripolaire (Prisma 200 – Pfeiffer).

### 2.3.2 Principe de fonctionnement

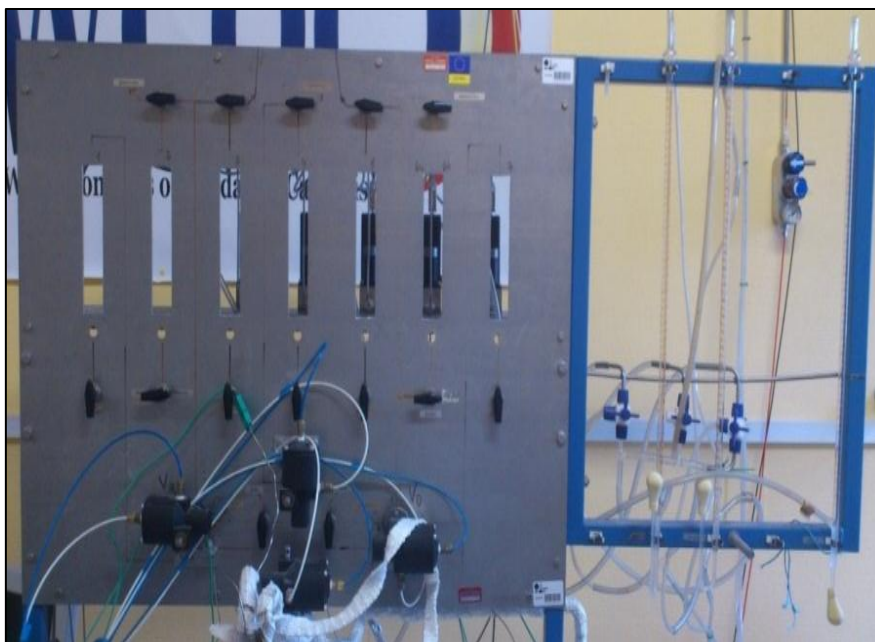
Toutes les expériences ont été réalisées dans un réacteur en quartz. Ce dernier résiste jusqu'à environ 1000 °C, ce qui est suffisant pour une réaction pour la température requise (650 °C-850 °C). Le réacteur est un tube d'environ 35 cm de longueur avec un diamètre interne de 5 mm. Le catalyseur est dilué dans du carbure de silicium (SiC) afin d'atteindre un volume constant d'environ 1 ml (typiquement : 50 mg de catalyseur + 150 mg de SiC) et est disposé sur un disque fritté à l'intérieur du réacteur. L'échantillon est situé approximativement à mi-hauteur du réacteur. Pour un débit total de 100 ml/min, ceci correspond à un temps de contact d'environ 0,6 s.

Le réacteur est placé dans un four vertical, afin que le catalyseur soit situé au milieu du four dans la zone où le gradient de température est minimal. Le four utilisé permet une régulation au degré près, grâce à un régulateur relié à un thermocouple. Les orifices du four sont bouchés avec de la laine minérale, afin de limiter les pertes de chaleur et d'assurer une meilleure régulation de la température.

Un autre aspect à souligner concerne le système de tuyauterie qui, après le réacteur, est chauffé à environ 150 °C afin d'éviter la condensation ou même la polymérisation de certains hydrocarbures.

A chaque instant, le débit des gaz circulant dans le système, à savoir CH<sub>4</sub> (20 ml/min), CO<sub>2</sub> (20 ml/min), He (10 ml/min) et Ar (50 ml/min), peut être ajusté grâce aux contrôleurs de flux massique. Le flux d'Ar est utilisé comme diluant et celui d'He comme étalon interne.

La Figure 5 montre une image réelle de la répartition des flux. Concrètement, le calibrage des différents flux a été effectué une fois le matin avant les expériences de la journée. Des débitmètres à bulles (à droite de l'image ci-dessous) ont été utilisés pour l'ajustement précis des flux.



**Figure 2.5** Représentation de la répartition du flux (à gauche) et des débitmètres à bulles (à droite).

En outre, les débitmètres massiques (Brooks 5850S) sont partiellement visibles derrière la plaque métallique. Le logiciel SMARTCON est utilisé pour connecter l'ordinateur aux débitmètres massiques.

Des vannes automatiques à 4 voies (en bas au centre de la Figure 2.5) équipées d'actionneurs pneumatiques sont connectées à un boîtier de contrôle permettant d'actionner les vannes. Un ordinateur permet en outre par un logiciel d'automatiser le système si nécessaire. L'utilisation de vannes à 4 voies permet de réduire le volume mort de la tuyauterie. Le logiciel est conçu pour couper les flux de réactifs et pour fermer le réacteur en cas de surpression.

Le flux d'Ar est utilisé pour quatre raisons principales. La principale est évidemment de l'utiliser comme diluant. Par exemple, il est possible de travailler avec différentes concentrations initiales des réactifs sans modifier le débit total du système (généralement 100 ml/min). Par conséquent, la comparaison entre les différentes expériences serait plus précise car le temps de séjour est constant dans tous les cas.

Le flux d'He est utilisé comme un marqueur pour connaître le flux d'entrée « réel » de méthane et de dioxyde de carbone à tout moment en tenant compte des rapports He/CH<sub>4</sub> et He/CO<sub>2</sub> fixés expérimentalement. Cette caractéristique permet d'être plus précis dans le calcul de la conversion des réactifs au lieu de considérer des courbes théoriques. On suppose donc que les propriétés de l'He sont les mêmes que celles du CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub> dans le comportement

vis-à-vis du spectromètre de masse. Ainsi, la conversion instantanée du CH<sub>4</sub> est calculée à partir de la courbe d'He (entrée du CH<sub>4</sub>) et de celle du CH<sub>4</sub> (sortie du CH<sub>4</sub>).

### Détection et quantification des gaz

La détection et la quantification des gaz issus de la réaction de conversion du CH<sub>4</sub> par du CO<sub>2</sub> est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre de masse. Ce dernier est de type quadripolaire Prisma 200 (Pfeiffer Vacuum) équipé d'un détecteur à collecteur de Faraday et d'un détecteur à multiplicateur d'électrons secondaire. La pression totale dans la chambre du spectromètre de masse est mesurée au moyen d'un manomètre de pression combinée Pirani/Penning. Le vide est assuré par un système de pompage turbo-moléculaire (vide secondaire) et à palettes (vide primaire) de marque Pfeiffer.

Une partie du mélange gazeux à la sortie du réacteur est aspirée par un tube capillaire jusqu'à une zone de vide primaire (créée par une pompe Duo-Pfeiffer). Ce flux diffuse ensuite vers la chambre d'analyse au travers d'un disque fritté. Ce type de système d'introduction du gaz en deux étapes permet de maintenir une réponse linéaire des variations d'intensités du SM en fonction de celle des pressions partielles des constituants dans le flux à pression atmosphérique.

Les facteurs de réponses des inertes (Ar et He) et des réactifs (CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) sont ajustés lors de chaque expérience en passant le flux de gaz en by-pass du réacteur (vanne 4 voies du réacteur « fermée »). Les facteurs de réponse des produits (H<sub>2</sub>, CO) sont déterminés périodiquement avec des flux de ces gaz. Celui de H<sub>2</sub>O est déterminé de manière empirique sur la base de données du fabricant et de la littérature. La pression partielle d'H<sub>2</sub>O est donc qualitative et non quantitative.

## 2.3.2 Formules de calculs

### Détermination de la conversion C (%)

La conversion ( $C_{CH_4}$  %) est calculée de la manière suivante :

$$C_{CH_4} \% = \frac{F_{CH_4}^i - F_{CH_4}^f}{F_{CH_4}^i} \times 100$$

$F_{CH_4}^i$  = flux molaire du méthane en amont du réacteur.

$F_{CH_4}^f$  = flux molaire du méthane en aval du réacteur.

Les flux molaires des différents constituants sont déterminés de la manière suivante

$$F_x^t = \frac{p_x^t \times D^t}{RT}$$

$p_x^t$  = pression de constituant x à l'instant t.

$D^t$  = débit total à l'instant t.

Le débit à l'instant t est déterminé de la manière suivante :

$$D^t = D^i \times \frac{p_{Ar}^i}{p_{Ar}^t}$$

$D^i$  = débit initial.

$p_{Ar}^i$  = pression de l'argon en amont du réacteur.

$p_{Ar}^t$  = pression de l'argon à l'instant t.

La conversion de CO<sub>2</sub> est calculée de manière analogue.

### Détermination de la Sélectivité $S_{H_2}$ %

$$S_{H_2} \% = \frac{F_{H_2}^f}{2(F_{CH_4}^i - F_{CH_4}^f)} \times 100$$

$F_{H_2}^f$  = flux molaire de l'hydrogène en aval du réacteur.

### Détermination de la Sélectivité $S_{CO}$ %

$$S_{CO} \% = \frac{F_{CO}^f}{(F_{CH_4}^i - F_{CH_4}^f) + (F_{CO_2}^i - F_{CO_2}^f)} \times 100$$

$F_{CO_2}^i$  = flux molaire du dioxyde de carbone en amont du réacteur.

$F_{CO_2}^f$  = flux molaire du dioxyde de carbone en aval du réacteur.

### Détermination du rapport $H_2/CO$

$$R_{H_2/CO} = \frac{F_{H_2}^f}{F_{CO}^f}$$

$n_{CO}^f$  = nombre de moles de mono oxyde de carbone en aval du réacteur.

### Détermination du bilan de carbone

$$\frac{F_x^f - F_x^i}{F_x^i}$$

# *Caractérisations physico-chimiques et tests catalytiques des catalyseurs NiM (M=Cr, Fe)-500*

*L'intérêt principal des caractérisations physico-chimiques est de connaître les spécificités intrinsèques d'un solide catalytique avant ou après la réaction (caractérisation ex-situ) ou de suivre l'évolution de la phase active au cours de la réaction (caractérisation in-situ). Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la caractérisation de la structure, la texture et à la réductibilité des formulations élaborées avant calcination (Hydroxyde Double Lamellaire HDL) et après calcination (Oxyde Double Lamellaire ODL) type hydrotalcites binaires Ni-M (M = Fe, Cr). Les performances des HDL sont fortement liées aux conditions de leurs préparations et leurs traitements, dont la température, la vitesse d'addition des réactifs, la concentration des solutions, le pH des solutions et le rapport molaire  $M^{2+}/M^{3+}$ .*

*La stabilité des précurseurs a été étudiée par analyse thermique gravimétrique et différentielle couplée à la spectroscopie de masse ATG-TD-SM et par Diffraction des Rayons X à hautes températures (DRXHT). Après calcination, les propriétés structurales et texturales des catalyseurs obtenus sont caractérisées par : Diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie Laser Raman (SLR), Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (FTIR), mesure des aires spécifiques par B.E.T et Spectroscopie des Photons électrons induits par rayons X (XPS). Le comportement redox de nos formulations calcinées à 500 °C a été suivi par Réduction en Température Programmée sous hydrogène ( $H_2$ -TPR). Les catalyseurs élaborés ont été évalués dans la réaction de reformage du méthane avec  $CO_2$ .*

### 3.1. Etude de la stabilité des phases HDL

#### 3.1.1. Analyse par ATG-ATD-SM

Dans l'objectif de suivre la décomposition des précurseurs HDL élaborés et déterminer la température de calcination la plus adéquate pour les oxydes correspondants, la stabilité thermique de nos formulations hydroxydes doubles lamellaires Ni<sub>2</sub>Fe-100, Ni<sub>3</sub>Fe-100, Ni<sub>2</sub>Cr-100 et Ni<sub>3</sub>Cr-100 a été suivie par ATG-ATD couplée à la spectroscopie de masse.

Le couplage ATD-ATG-SM nous a permis de visualiser les espèces responsables des différentes pertes de masse. Les courbes correspondantes à ces différentes analyses sont représentées dans les figures 3.1 et 3.2 et font apparaître principalement trois étapes de décomposition : la déshydratation, la déshydroxylation et le départ de l'anion.

L'évolution thermique de ces phases est marquée dès le début du chauffage par une perte de masse due à la déshydratation. Cette perte de masse est généralement attribuée au départ des molécules d'eau adsorbées à la surface de l'hydroxyde double lamellaire, mais aussi à l'élimination de l'eau située dans le domaine interfoliaire.

Tous les échantillons se sont comportés de la même manière pendant l'étude thermique. L'évolution massique en fonction de la température du matériau est caractérisée par trois pertes de masse sur la courbe ATG qui présentent trois pics endothermiques sur la courbe ATD (Fig 3.1 et 3.2).

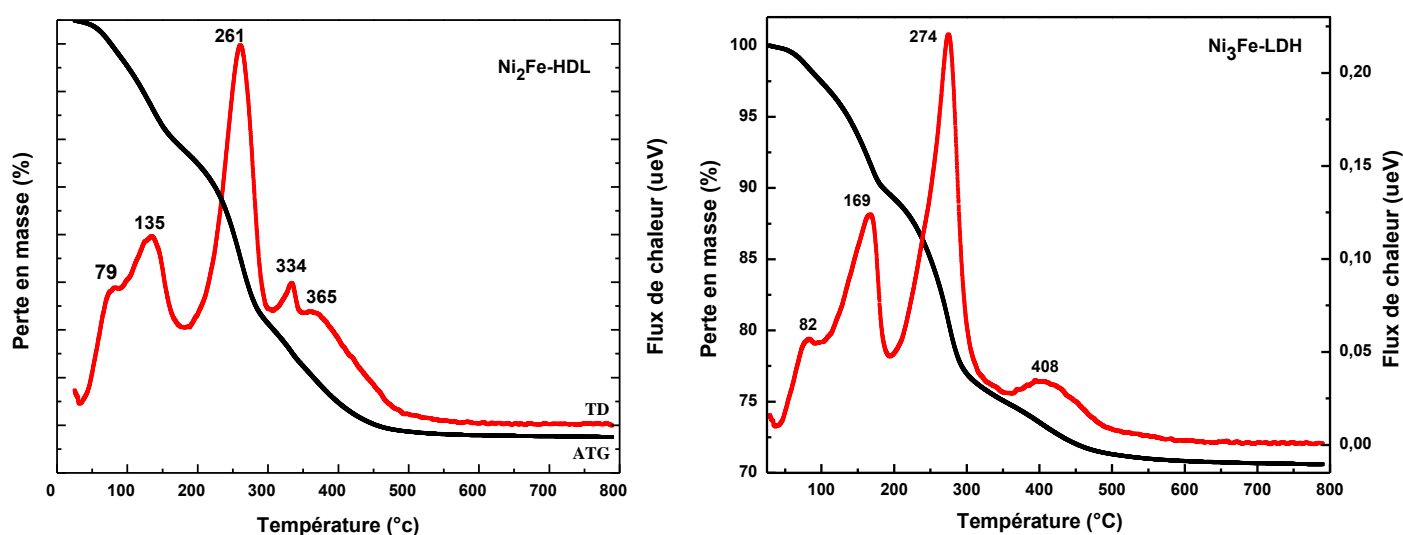


Figure 3.1. ATG-TD sous air des systèmes Ni<sub>R</sub>Fe-100.

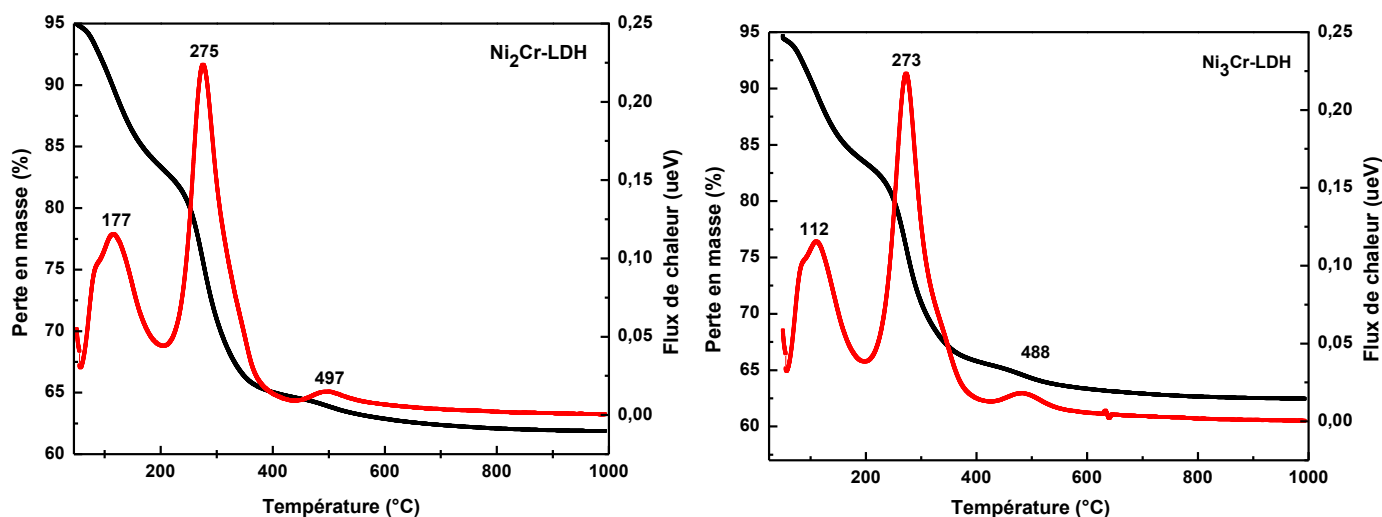


Figure 3.2. ATG-TD sous air des systèmes Ni<sub>R</sub>Cr-100

Les figures 3.1 et 3.2 illustrent les thermogrammes TG-DTA enregistrés lorsque les deux précurseurs Ni<sub>R</sub>Fe-HDL et Ni<sub>R</sub>Cr-HDL ont été soumis à une décomposition thermique. L'analyse du comportement thermique indique principalement trois étapes de perte de masse allant jusqu'à 600 °C pour l'ensemble des précurseurs élaborés (Ni<sub>R</sub>Fe-HDL et Ni<sub>R</sub>Cr-HDL). Il n'y a pas de perte de poids ni de flux de chaleur au-dessus de 600 °C. Cela signifie qu'il n'y a pas de changement de phase au-dessus de 500 °C. La perte de masse totale est plus élevée dans le cas de Ni<sub>R</sub>Cr-HDL (32 %) que dans celui de Ni<sub>R</sub>Fe-HDL (24 et 27 % pour Ni<sub>2</sub>Fe et Ni<sub>3</sub>Fe, respectivement).

Les espèces responsables de la perte de poids sont l'eau, les carbonates et les nitrates. Grâce à la spectroscopie de masse en ligne (SM),  $m/z = 18, 30, 44$  et  $46$ , correspondant à H<sub>2</sub>O, NO, CO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub>, respectivement, les résultats enregistrés ont été suivis et sont rapportés sur les figures 3.3 et 3.4 et résumés au tableau 3.1. Au cours des trois étapes, le départ de H<sub>2</sub>O a été observé durant les deux premières, tandis que NO, NO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> se sont produits aux deuxième et troisième étapes. Au cours de la première étape, de la température ambiante à 200 °C, l'analyse de la SM a montré que seule l'élimination de l'eau adsorbée physiquement sur la surface externe des cristallites et des espaces intercalaires a entraîné une perte de masse d'environ 12 % pour Ni<sub>R</sub>Cr et d'environ 8 à 10 % pour Ni<sub>R</sub>Fe. Dans les deux autres stades (200 à 320 °C et 320 à 600 °C), le dégagement de H<sub>2</sub>O est également observé et s'accompagne de départ des carbonates et des nitrates de la structure HDL. Les deux étapes correspondent à la déshydroxylation simultanée des couches de type brucite et à la décomposition des anions intercalés [1].

À mesure que la température augmente, la masse des échantillons demeure constant, sans aucun pic endothermique/exothermique évident, ce qui indique que la structure des matériaux atteint une stabilité relative. La perte de masse théorique pour la transformation des hydroxydes Ni(OH)<sub>2</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub> et Fe(OH)<sub>3</sub> en oxydes Ni-Cr-O et Ni-Fe-O est de Δm/m = 23-25 %. Cette valeur a été approximativement atteinte dans les échantillons de Ni<sub>R</sub>Fe-HDL, mais une légère différence a été observée pour les formulations de Ni<sub>R</sub>Cr-HDL (tableau 3.1).

**Tableau 3.1** Résultats ATG-SM sous air des HDL synthétisés.

Le produit HDL	Domaine de T° (°C)	Espèces dégagées	% de masse perdue	% totale de masse perdue	% totale de masse perdue théorique
R=2 [Ni <sub>0.66</sub> Fe <sub>0.33</sub> (OH) <sub>2</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.165</sub>	30 -150	H <sub>2</sub> O	8.86	24,01	24,99
	150-281	H <sub>2</sub> O,NO, CO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	10 .64		
	281 -474	NO,CO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	5.61		
R=3 [Ni <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> (OH) <sub>2</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.125</sub>	30 -16	H <sub>2</sub> O	10.48	27,44	23,34
	164-290	H <sub>2</sub> O,NO, CO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	13.21		
	290 -480	NO,CO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	5.3		
R=2 [Ni <sub>0.66</sub> Cr <sub>0.33</sub> (OH) <sub>2</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.165</sub>	53-156	H <sub>2</sub> O	11.65	32.48	25,3
	156-345	H <sub>2</sub> O,NO, CO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	14.87		
	345 -570	NO,CO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	5.96		
R=3 [Ni <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> (OH) <sub>2</sub> ]	159	H <sub>2</sub> O	11.12	31,85	23,85
	159-352	H <sub>2</sub> O,NO, CO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	14.6		
	352 -580	NO,CO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	6.13		

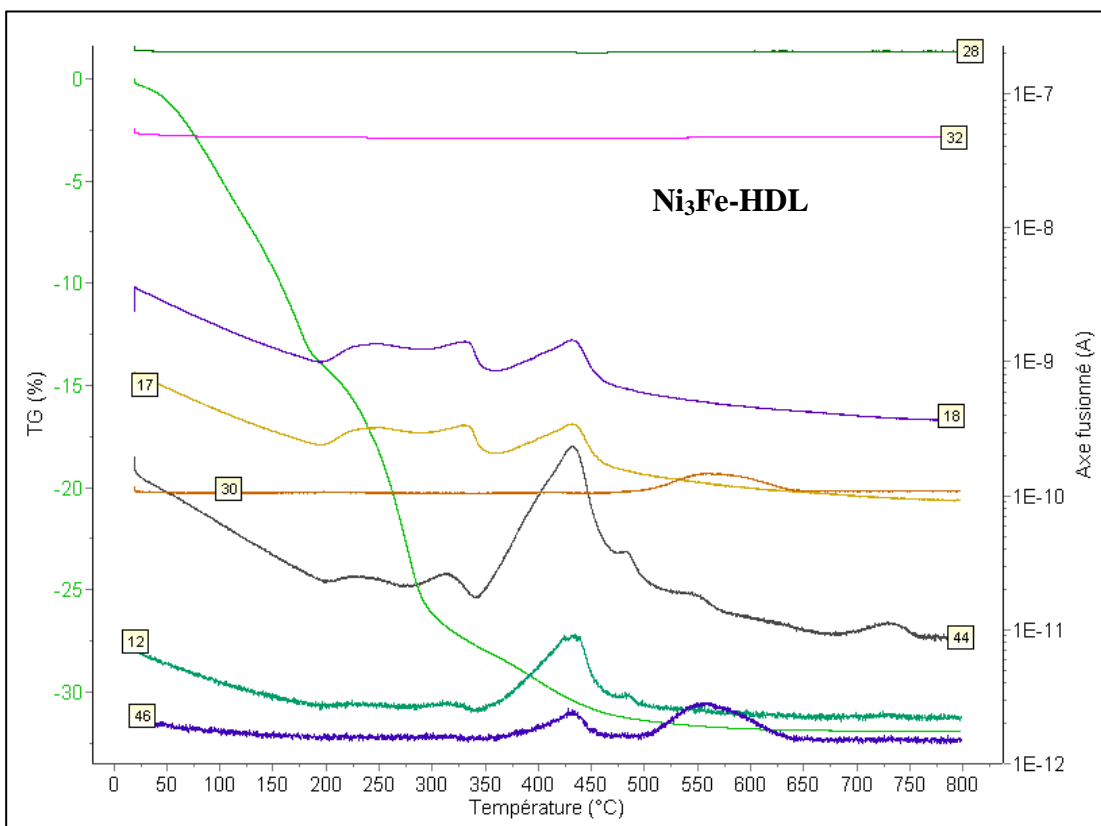
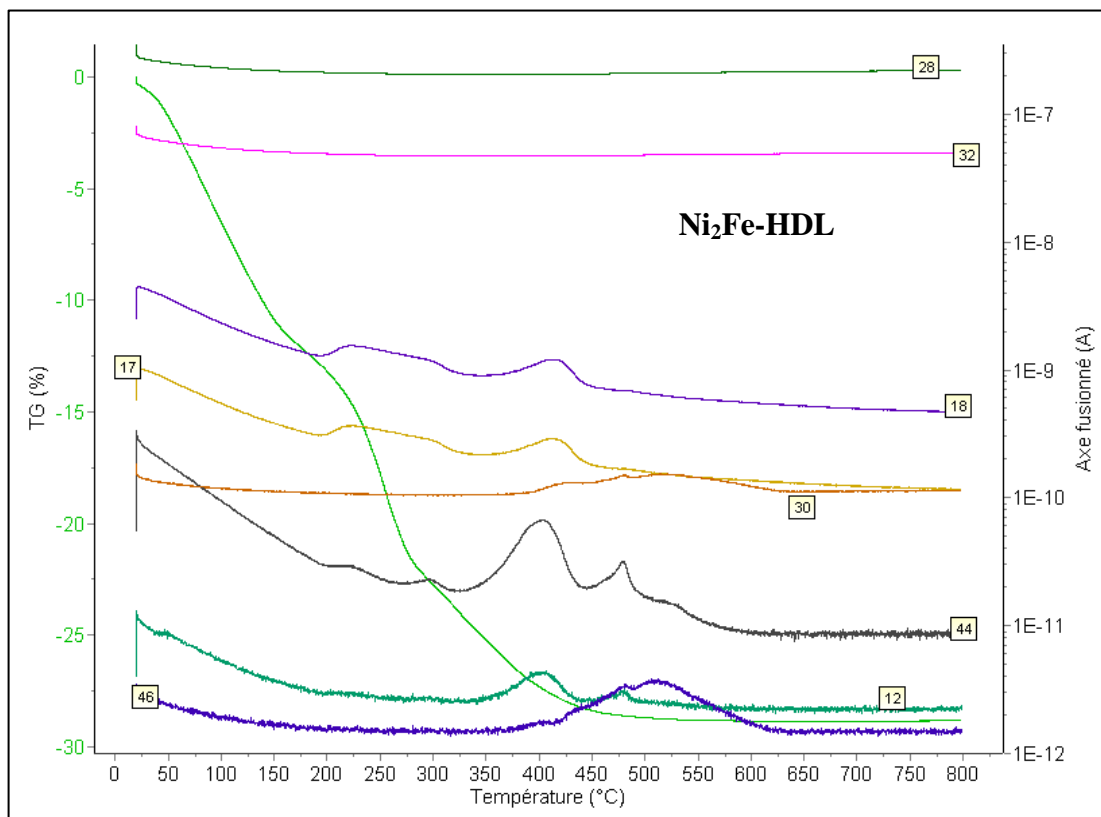
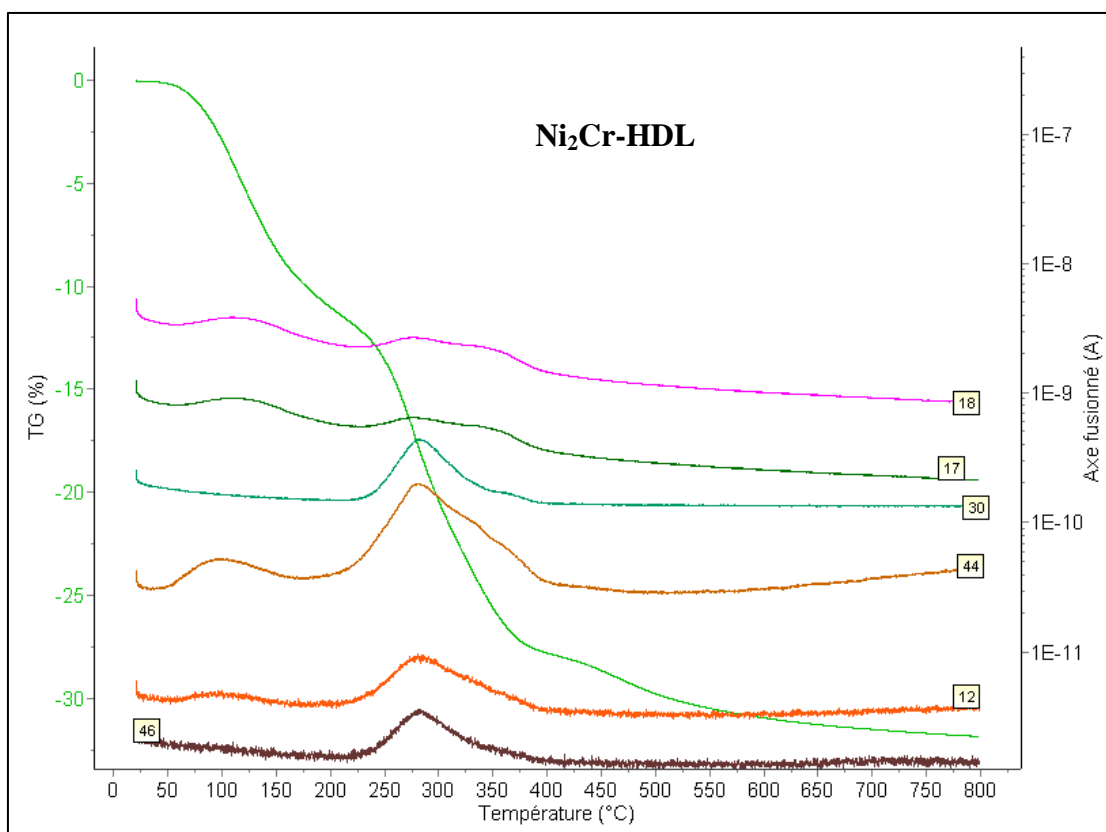


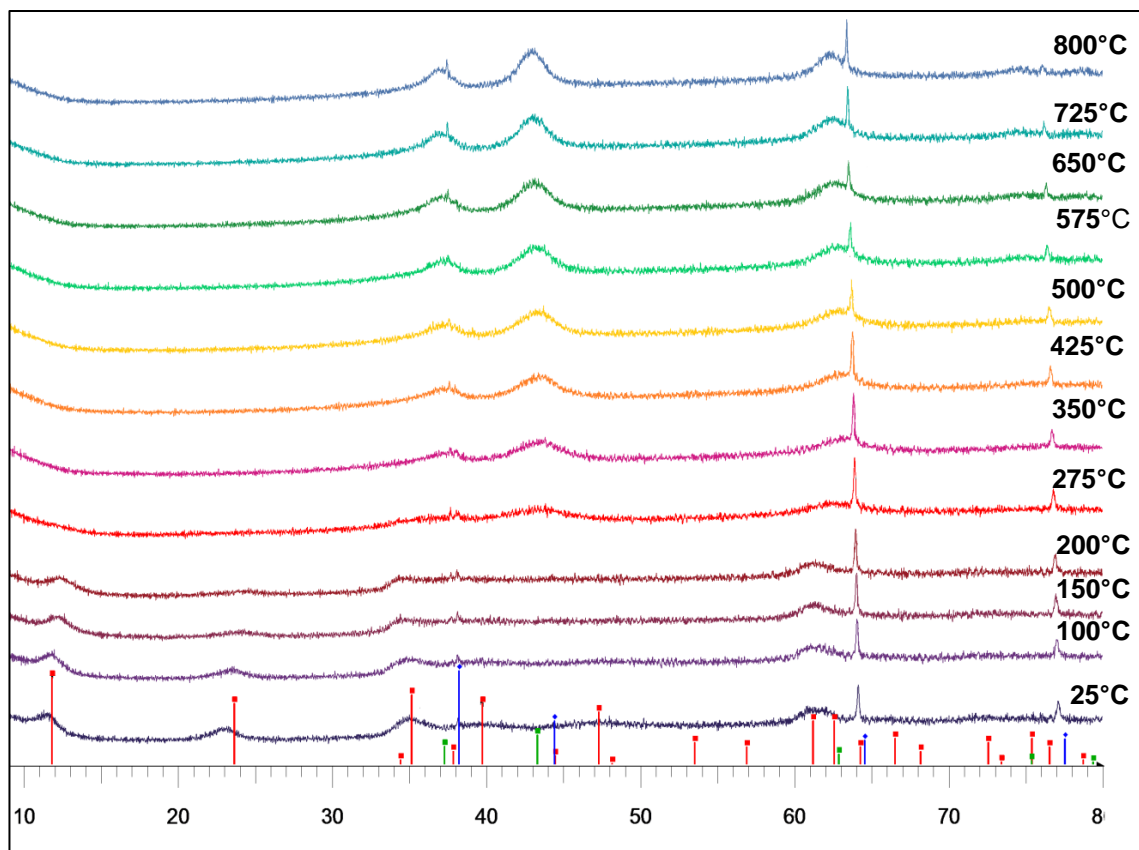
Figure 3.3 ATD couplée à la spectroscopie de masse sous air de l'échantillon Ni<sub>R</sub>Fe-100.



**Figure 3.4** ATD couplée à la spectroscopie de masse sous air de l'échantillon Ni<sub>2</sub>Cr-100.

### 3.1.2. Etude par diffraction des rayons X à hautes températures (DRXHT)

La transformation des précurseurs de Ni<sub>3</sub>Fe-LDH a été étudiée par DRXHT jusqu'à 800 °C sous air (Figure 3.5). La structure hydrotalcite a été observée à température ambiante et les pics de diffraction de la structure HDL sont présents jusqu'à 250 °C. À 275 °C, il s'est complètement effondré en oxyde (Oxyde double lamellaire ODL) en raison de la déshydroxylation de la couche et de l'élimination des NO<sub>x</sub> et du CO<sub>2</sub> de l'espace inter lamellaire, comme on l'a observé à une température presque similaire dans l'analyse ATG (Figure 3.1). Jusqu'à 800 °C, seules les lignes de la phase NiO (PDF : 01-080-5508) étaient observées et devenaient plus nettes et plus symétriques avec l'augmentation de la température. Aucune autre structure cristalline n'a été détectée montrant que le Fe(III) est dispersé en phase de sel minéral NiO comme solution solide.



**Figure 3.5.** DRXHT sous air de l'échantillon Ni<sub>3</sub>Fe-100.

Les paramètres de maille  $a$ ,  $c$  et la distances inter réticulaires ( $d_{003}$ ) ont été calculés en fonction de la température et sont répertoriés dans le tableau 3.2. Lors des mesures DRXHT, de 25 à 250 °C, les valeurs du paramètre ( $a$ ) sont presque similaires dans la plage de température étudiée. Toutefois, les valeurs du paramètre du maille ( $c$ ) et de l'espace intercalaire ( $d_{003}$ ) diminuent sensiblement lorsque la température augmente, ce qui explique un phénomène de déshydratation et renforce l'interaction entre les anions intercalaires et les couches d'hydroxyde pendant le traitement thermique jusqu'à 250 °C. Benito et al. [2] et Kovanda et al. [3] ont rapporté les mêmes observations concernant le changement du paramètre de réseau ( $c$ ) et de l'espace intercalaire ( $d_{003}$ ). Le traitement thermique de la poudre a permis de diminuer l'intensité des lignes de structure du HDL qui ont complètement disparu à 275 °C (Figure 3.5). Ce résultat est en accord avec ceux obtenus de l'analyse ATG, mais la température de décomposition est plus élevée en ATG parce que le taux de chauffage est différent, ce qui donne des cinétiques différentes.

**Tableau 3.2** Évolution des paramètres de maille de Ni<sub>3</sub>Fe-LDH en fonction de la température.

Temperature (°C)	$d_{003}$ (Å)	$a$ (Å) <sup>1</sup>	$c$ (Å) <sup>1</sup>
25	7.814	3.010	23.442
50	7.694	3.015	23.082
75	7.665	3.027	22.995
100	7.576	3.027	22.728
125	7.467	3.023	22.401
150	7.399	3.027	22.197
175	7.265	3.012	21.795
200	7.221	3.015	21.663
225	7.102	3.015	21.306
250	7.017	3.018	21.051

<sup>1</sup> Paramètre de maille

## 3.2 Propriétés structurales des HDL et ODL

### 3.2.1 Etude par DRX de la structure cristalline des HDL et ODL

#### 3.2.1.1 Les phases HDL

La structure de nos catalyseurs a été étudiée, à température ambiante, par diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie Laser Raman (SLR) et par Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (FTIR). La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines et les paramètres de la maille élémentaire d'un solide. Dans notre cas, cette technique permet d'avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace inter-feuillet des formulations élaborées.

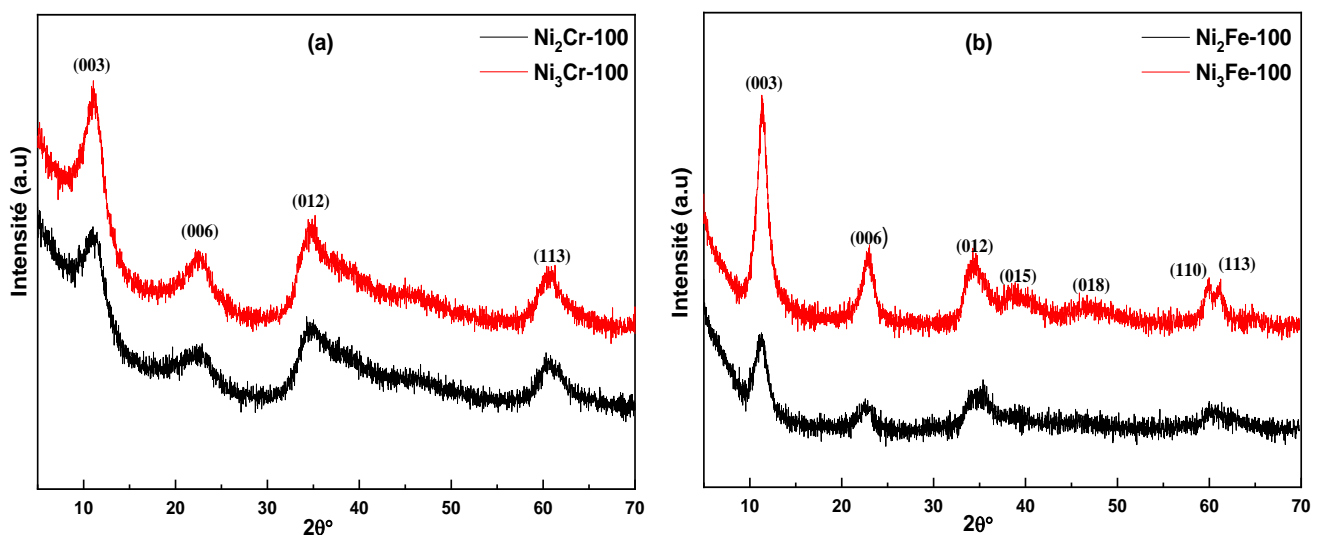
L'interprétation des diffractogrammes obtenus peut être réalisée à l'aide de différents outils informatiques. Pour notre part, nous avons utilisé le logiciel EVA pour l'identification des phases cristallines détectées dans nos échantillons. Le principe du logiciel EVA consiste à positionner les pics des composés présents dans sa base de données (plus de 300 000 fiches PDF) sur le diagramme à identifier. Une recherche par élément chimique permet d'établir une liste de composés potentiels. Pour confirmer la présence de l'un de ces composés, il faudrait retrouver sur notre diagramme la totalité de ses pics.

La caractérisation par DRX est réalisée par la méthode de poudres. L'analyse du diffractogramme aux hauts angles de l'hydroxyde double lamellaire permet d'identifier le matériau par l'intermédiaire des distances interréticulaires  $d_{hkl}$  de l'intensité des raies de

diffraction correspondantes avec des fichiers ASTM (American Society for Testing and Matériels) ou JCPDS (Joint Commitee on Powder diffraction Standards).

Les diffractogrammes enregistrés à température ambiante pour les précurseurs Ni<sub>R</sub>Fe-100 et Ni<sub>R</sub>Cr-100 (Figure 3.6) montrent la présence de reflets de Bragg situés à  $2\theta \approx 11,27^\circ$ ,  $22,79^\circ$ ,  $33,8^\circ$ ,  $38,6^\circ$  et  $60,6^\circ$ ,  $61,88^\circ$  relatives aux (003), (006), (012), (015) et (110) et (113) confirmant les plans cristallographiques de la phase HDL avec la symétrie rhomboédrique (R3), conformément aux travaux précédents [4].

Les valeurs de l'espace interfeuillelet d sont calculées à partir de la position des lignes de diffraction (003) de Ni<sub>2</sub>Cr-HDL, Ni<sub>3</sub>Cr-HDL, Ni<sub>2</sub>Fe-HDL et Ni<sub>3</sub>Fe-HDL, les valeurs de  $d_{(003)}$  sont d'environ 7,82 Å, 7,77 Å, 7,94 Å et 7,94 Å, respectivement. Ces valeurs ont été attribuées aux anions CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> et à l'intercalation des molécules d'eau dans l'espace intercalaire de HDL. De plus, les intensités faibles et les pics plus larges de diffractions (001) suggèrent une faible cristallinité des HDL préparés [5]. La position angulaire des deux premières raies (003) et (006) observées de façon isolée, donne accès de manière directe à la distance interfoliaire :  $d = d(003) = 2 \cdot d(006) = c/3$  avec (c) correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés, donc la présence de pic  $d_{003}$  est relié à l'écartement des feuillets. La raie de diffraction (110), située au voisinage de ( $2\theta \sim 60^\circ$ ) donne de même directement accès au paramètre de maille (a) qui correspond également à la distance métal-métal dans le feuillet par la relation  $a(\text{Å}) = 2d(110)$ . Les paramètres de maille déterminés graphiquement à partir du diffractogramme sont regroupé dans le Tableau I (voir annexe).



**Figure 3.6.** Diffractogrammes à température ambiante des formulations Ni<sub>R</sub>Fe-100, Ni<sub>R</sub>Cr-

100.

Les paramètres de maille « a » et « c » calculés pour les quatre précurseurs sont rassemblés dans le tableau 3.3. Les valeurs sont en bon accord avec la littérature; c'est-à-dire que les valeurs « c » et « a » diminuent avec des rapports molaires Ni/Cr et Ni/Fe plus faibles.

- « a » correspond à la distance qui relie deux cations métalliques voisins.
- « c » correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés. La valeur de ce dernier paramètre dépend par contre de la nature du cation  $M^{2+}$  et aussi du taux de substitution du métal bivalent par le métal trivalent.

**Tableau 3.3** Paramètres de maille des phases HDL Ni<sub>R</sub>Fe-100, Ni<sub>R</sub>Cr-100.

HDL	$d_{(003)}(A^\circ)$	$c (A^\circ)$	$d_{(110)}(A^\circ)$	$a (A^\circ)$
Ni <sub>2</sub> Fe-100	7.82	23.46	1.53	3.06
Ni <sub>3</sub> Fe-100	7.77	23.31	1.54	3.08
Ni <sub>2</sub> Cr-100	7.94	23.82	1.52	3.04
Ni <sub>3</sub> Cr-100	7.94	23.83	1.53	3.06

L'augmentation du paramètre (a) est attendue avec l'augmentation du rapport  $R = M^{+2}/M^{+3}$ , de la même façon, une augmentation du paramètre (c) donc de la distance interlamellaire  $d_{003}$  est prévue, liée à la diminution de la densité de charge du feuillet donc des interactions électrostatiques inter-feuillets.

### 3.2.1.2. Les phases ODL

Les analyses de diffraction des rayons X ont été utilisées pour déterminer les propriétés structurales des catalyseurs obtenus après calcination à 500 °C. La structure HDL est entièrement détruite en raison de l'élimination de la plupart des anions intercalaires (NO<sub>x</sub> et CO<sub>x</sub>) et de l'eau. Comme le montrent les analyses ATG et DRXHT, la décomposition des HDL conduit à des structures mixtes d'oxydes métalliques.

Comme le montre la figure 3.7. Les diffractogrammes des systèmes Ni<sub>R</sub>Fe-500 et Ni<sub>R</sub>Cr-500 présentent des raies de diffraction larges et quasiment similaires traduisant une faible taille de cristallites. Pour l'ensemble des catalyseurs calcinés à 500 °C (Ni<sub>R</sub>Fe-500 et Ni<sub>R</sub>Cr-500), un mélange biphasique a été observé contenant une phase spinelle AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et un oxyde libre selon la nature des deux métaux choisis lors de la préparation.

Les résultats DRX de Ni<sub>2</sub>Cr-500 et Ni<sub>3</sub>Cr-500 montrent des diffractogrammes similaires. Le rapport Ni/Cr utilisé dans la préparation a peu d'effet sur les structures des

matériaux résultants. Les diffractogrammes (Figure 3.7 a) confirment la présence de structures NiO et NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, où les positions des pics à  $2\theta \approx 37.4, 43.3, 62.9$  et  $75.5^\circ$  correspondent à la famille (111), (200), (220) et (311) de structures NiO (PDF : 03-065-2901), tandis que les pics de diffraction caractéristiques à  $18,4^\circ, 30,3^\circ, 35,8^\circ$  et  $57,4^\circ$  appartiennent aux plans (111), (220), (311) et (511) de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> conformément au PDF 85-0935.

En revanche, pour les échantillons de Ni<sub>2</sub>Fe-500 et Ni<sub>3</sub>Fe-500, différents diffractogrammes ont été obtenus (Figure 3.7 b), ce qui donne à penser que la quantité d'espèces de Ni utilisée a un effet significatif sur la structure cristalline des catalyseurs Ni<sub>R</sub>Fe-500. Pour la faible quantité de de l'espèce Ni (R = 2), un mélange de phases a été détecté contenant du NiO (PDF : 03-065-2901) ( $2\theta \sim 37.4$  (111), 43.3 (200), 62.9 (220), et  $75.5^\circ$  (311)) et la structure spinelle du NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF : 00-054-0964) par les pics situés à 18.4 (111), 30.3 (220), 35.8 (311,) et  $57,4^\circ$  (511). Cependant, l'échantillon Ni<sub>3</sub>Fe-500 ne correspond qu'à la phase oxyde de NiO (PDF : 03-065-2901) par les réflexions situées à  $2\theta \sim 37,5, 43,6$  et  $75,5^\circ$ . La possibilité de formation de la structure spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans la formulation Ni<sub>3</sub>Fe-500 ne peut être exclue, car il pourrait être présent en très faible quantité ou sous forme bien dispersée, ce qui rendrait difficile à détecter par DRX. Aucun pic caractéristique correspondant aux phases Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'a pu être détecté pour Ni<sub>R</sub>Cr-500 et Ni<sub>R</sub>Fe-500, respectivement, ce qui est probablement dû à leur faible cristallinité. Dans tous les cas, nous avons observé l'oxyde de nickel comme phase dominante. Aucun pic de diffraction évident de la phase spinelle n'a été observé, ce qui, compte tenu de la température de calcination et des charges relativement faibles en Fe et en Cr, peut être lié à la formation de phases amorphes ou bien dispersées, non détectées par diffraction des rayons X. Donc on peut dire que pour le catalyseur Ni<sub>3</sub>Fe-500 la phase NiO est la phase majoritaire. La taille du cristallite ( $C_S$ ) pour tous les échantillons a été calculée à l'aide des données DRX et est indiquée au tableau 3.2. Les deux échantillons, Ni<sub>2</sub>Cr-500 et Ni<sub>3</sub>Cr-500, qui présentent la même structure cristalline (figure 3.7 a), présentent des valeurs de taille des cristallites similaires (75–77 Å). En revanche, les échantillons de Ni<sub>2</sub>Fe-500 et Ni<sub>3</sub>Fe-500 présentent des tailles de cristallite différentes (69 Å pour Ni<sub>2</sub>Fe-500 contre 53 Å pour Ni<sub>3</sub>Fe-500) suggérant un effet de la quantité de l'espèce Ni incorporée dans la structure HDL.

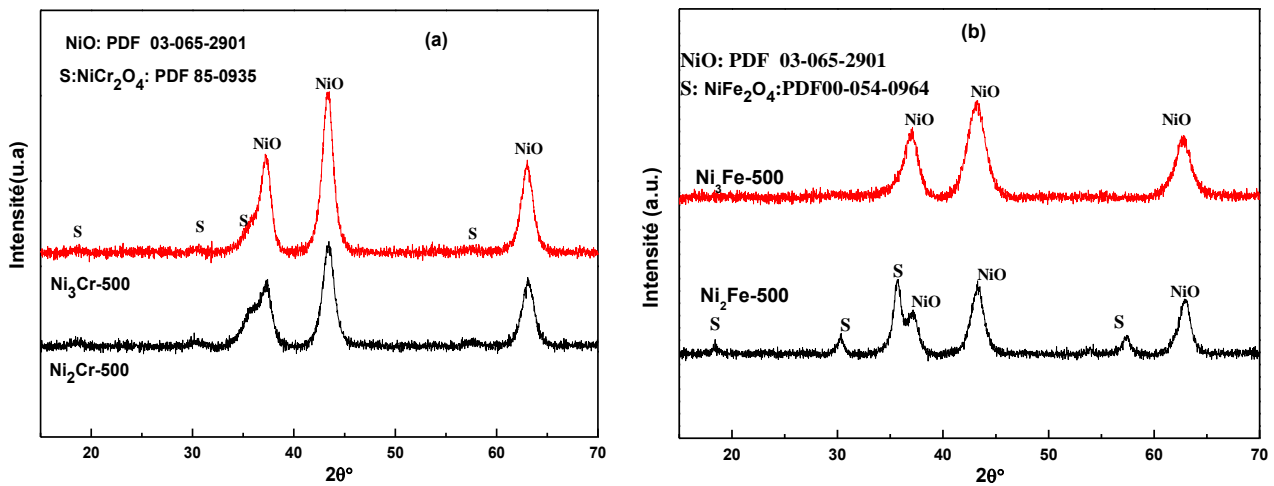


Figure 3.7. Diffractogrammes à température ambiante de Ni<sub>R</sub>Fe-500 et Ni<sub>R</sub>Cr-500.

### 3.2.2. Analyse par spectroscopie laser Raman

#### 3.2.2.1. Les phases HDL

Nos échantillons ont été également caractérisés par Spectroscopie Laser Raman. Cette technique donne des informations sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration des molécules de l'échantillon. Ces informations peuvent, dans certains cas, renforcer ou compléter les analyses par diffraction des Rayons X.

Pour chacun de nos échantillons, l'analyse Raman a été effectuée en considérant plusieurs cristallites. Selon les cristallites analysées, les spectres Raman obtenus ne semblent présenter aucune différence apparente. Ceci peut traduire une certaine homogénéité de nos formulations.

Les spectres Raman enregistrés pour les systèmes HDL Ni<sub>R</sub>Fe-100, Ni<sub>R</sub>Cr-100 sont présentés sur la Figure 3.8.

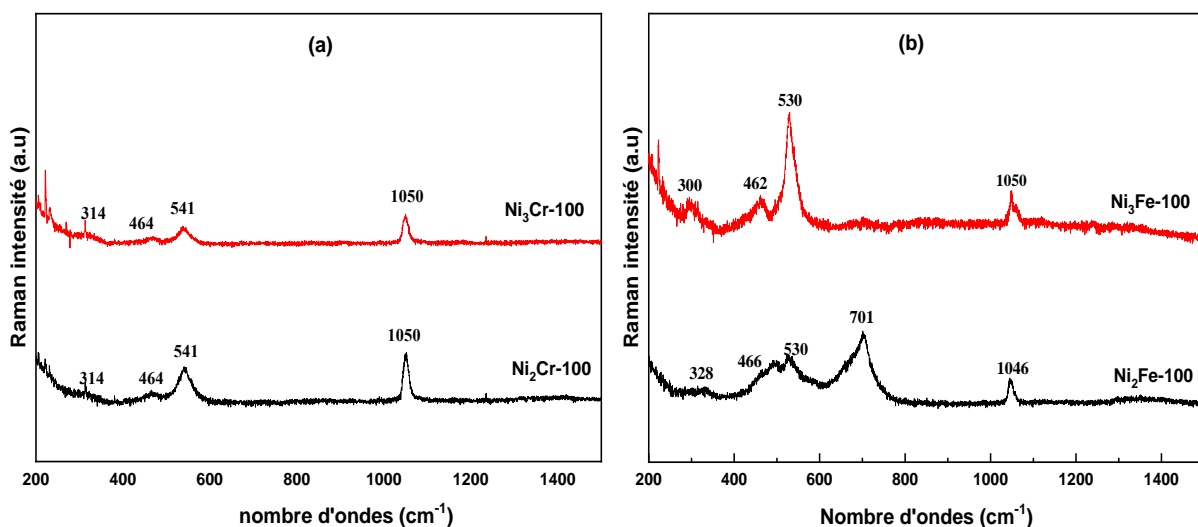


Figure 3.8. Spectres Raman des formulations Ni<sub>R</sub>Fe-100 et Ni<sub>R</sub>Cr-100.

La figure 3.8 montre le spectre Raman des précurseurs Ni<sub>R</sub>Fe LDH et Ni<sub>R</sub>Cr LDH (R = 2, 3) dans la gamme spectrale adéquate pour étudier les hydroxaltes (300-1200 cm<sup>-1</sup>), la molécule d'eau est mieux détectée par absorption infrarouge que par diffusion Raman. La ligne observée à 1050 cm<sup>-1</sup> et à 1049 cm<sup>-1</sup> accompagnée de son épaule à 1069 cm<sup>-1</sup> est attribuable à la vibration d'élongation de la liaison carbone-oxygène du groupe CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en accord avec les travaux de Frost et al. [6].

En comparant avec la valeur de 1080 cm<sup>-1</sup> obtenue généralement pour les carbonates purs [7], le déplacement de la bande vers les basses fréquences révèle des interactions avec l'ion carbonate dans les couches, l'épaule indiquant un environnement légèrement différent pour l'oxygène de cet ion.

Le tableau suivant regroupe les différentes bandes observées avec leurs attributions possibles.

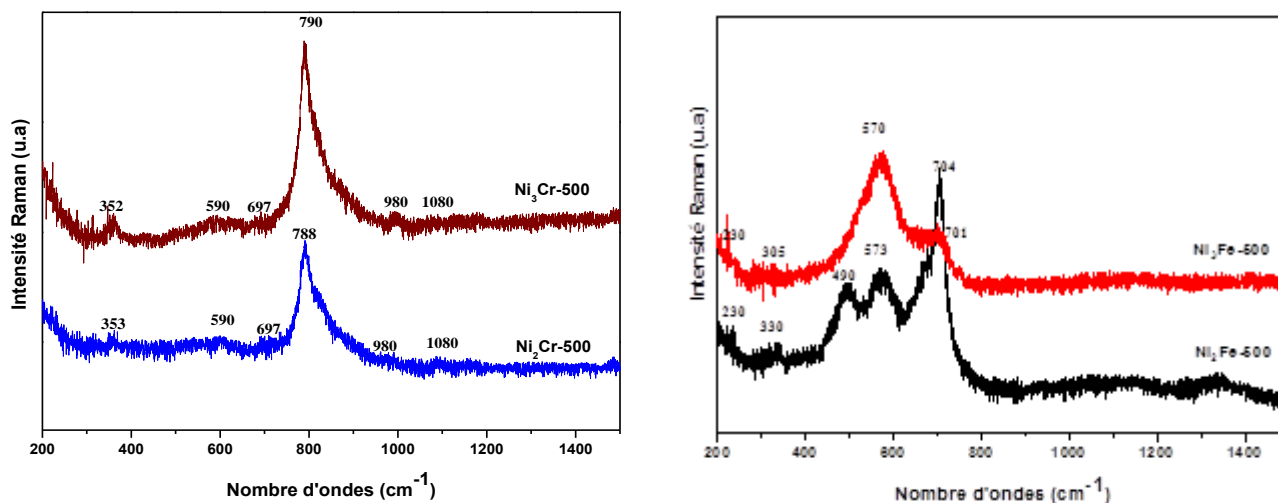
**Tableau 3.4** Bandes Raman détectables et leurs attributions des HDL élaborés.

HDL	Bande Raman (cm <sup>-1</sup> )	Attributions	Réf.
Ni <sub>2</sub> Fe-100	701	Oscillations asymétriques v <sub>4</sub> modes de flexion des ions carbonate et nitrate	[1]
	466	vibration d'étirement symétrique MO	[8]
	328	modes de flexion OMO	[9]
Ni <sub>3</sub> Fe-100	462	vibration d'étirement symétrique MO	[8]
	300	modes de flexion OMO	[9]
Ni <sub>2</sub> Cr-100 et Ni <sub>3</sub> Cr-100	464	vibration d'étirement symétrique MO	[8]
	314	modes de flexion OMO	[9]

La bande observée à 530 et à 540 cm<sup>-1</sup> pour Ni<sub>R</sub>Fe-100, Ni<sub>R</sub>Cr-100 (R=2 et 3) respectivement, provient de l'unité inter-couche carbonate-eau, où les deux atomes d'hydrogène de la molécule H<sub>2</sub>O sont pontés vers deux atomes d'oxygène de l'anion carbonate, indiquant fortement la présence de carbonate dans le système [6].

### 3.2.2.2 Les phases ODL

La figure 3.9 montre le spectre Raman des catalyseurs Ni<sub>R</sub>Fe-500 et Ni<sub>R</sub>Cr-500 (R = 2, 3) après calcination à 500 °C. La formation de la phase spinelle de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et l'oxyde de nickel NiO dans les échantillons calcinés à 500 °C sont confirmées par spectroscopie Raman dans la région spectrale 200-1250 cm<sup>-1</sup>.



**Figure 3.9.** Spectres Raman des formulations Ni<sub>R</sub>Fe-500 et Ni<sub>R</sub>Cr-500.

En comparaison avec la figure 3.8 b, on peut noter la disparition des bandes situées à 300, 462, et 530 cm<sup>-1</sup>, accompagné du renforcement de l'intensité de la bande à 578 cm<sup>-1</sup>. Cela indique la transformation de Ni(OH)<sub>2</sub> en NiO [10]. Pour le catalyseur Ni<sub>2</sub>Fe-500, une forte proportion de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans le mélange peut être notée. Sur les spectres Raman des deux catalyseurs Ni<sub>2</sub>Fe-500 et Ni<sub>3</sub>Fe-500 (Figure 3.9), nous avons mis en évidence, en plus des bandes caractéristiques du spinelle observé dans la région spectrale 200-800 cm<sup>-1</sup> [10-12].

La caractéristique spectrale (large bande) associée aux valeurs du nombre d'ondes (701, 570 et ~305 cm<sup>-1</sup>) pour Ni<sub>3</sub>Fe-500 suggère la coexistence des spinelles NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [13, 14] avec l'oxyde de nickel NiO. Pour le Ni<sub>2</sub>Fe-500, on note la présence de l'oxyde de nickel par les pics situés à ~330 et 573 cm<sup>-1</sup>. Les pics Raman à 490 cm<sup>-1</sup>, 704 cm<sup>-1</sup> sont affectés à la phase spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [10, 12].

La bande de très faible intensité vers 230 cm<sup>-1</sup> observée sur les deux spectres Raman de Ni<sub>2</sub>Fe-500 et Ni<sub>3</sub>Fe-500 peut être attribuée à la présence de l'oxyde du fer ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), on note que cette phase ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) n'a pas été détectée par diffraction des Rayons X (Figure 3.7). La détection de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semble plus aisée par SLR que par DRX à cause probablement de leur faible teneur dans l'échantillon. L'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) détectée par analyse Raman concorde parfaitement avec les résultats de l'analyse de surface par XPS qui a montré une stœchiométrie riche en espèce Fe<sup>3+</sup> (voir la partie étude texturale).

Pour les échantillons Ni<sub>R</sub>Cr-500, les spectres (figure 3.9) montrent une bande intense et asymétrique, dont le maximum est enregistré à 790 cm<sup>-1</sup>. Il caractérise le mouvement d'élongation symétrique du tétraèdre [CrO<sub>4</sub>]. Les vibrations d'élongation anti-symétriques de cette même entité sont représentées par les différents composants formant l'asymétrie de cette bande. Les autres modes de déformation angulaire du tétraèdre, de faible intensité, sont intégrés dans la bande large et basse centrée sur 590 cm<sup>-1</sup>. Ces résultats concordent avec les travaux de D'Ippolito et al. [15].

Un mélange de phase composé de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et NiO, observé par DRX pour les échantillons Ni<sub>2</sub>Cr-500 et Ni<sub>3</sub>Cr-500 (Figure 3.7), est confirmé par l'analyse SLR par les pics localisés à ~ 590, 790 cm<sup>-1</sup> pour la structure spinelle NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [12, 16-18] et à ~697(épaule), 980 et 1080 cm<sup>-1</sup> (épaule) pour l'oxyde de nickel [12, 19].

Comme l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour les deux formulations Ni<sub>R</sub>Fe-500, l'oxyde chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) qui n'a pas été observé par DRX (Figure 3.7), l'analyse Raman montre la présence d'une bande de faible intensité vers 352 cm<sup>-1</sup> pour Ni<sub>R</sub>Cr-500 (R=2, 3) qui peut être corrélée à la présence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12].

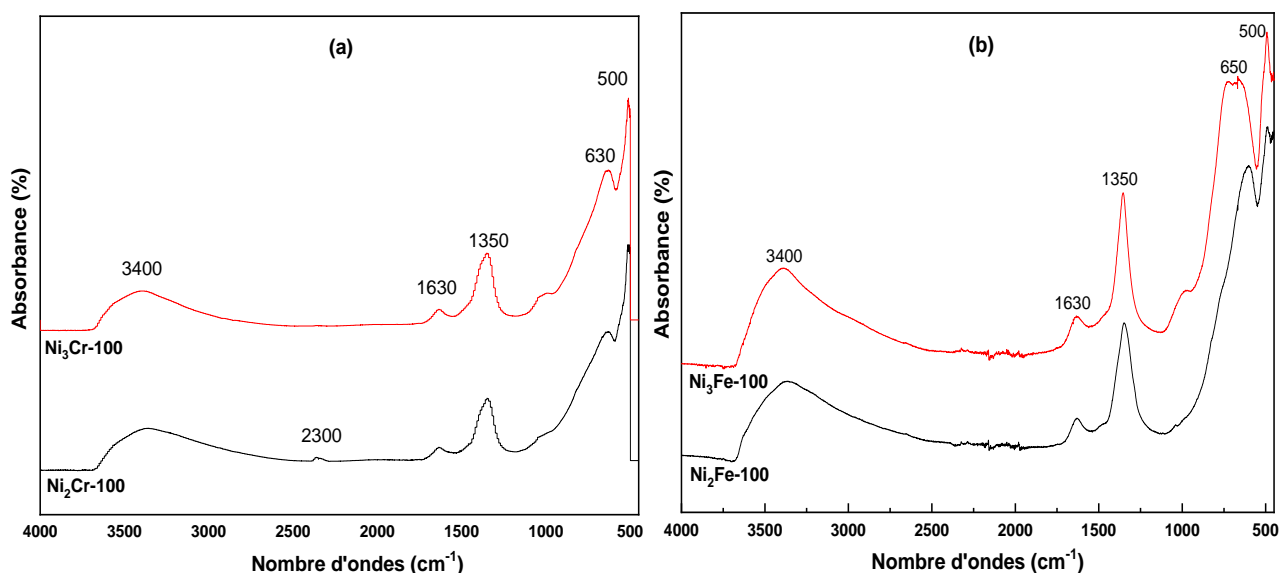
### 3.2.3 Analyse par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier

#### 3.2.3.1 Les phases HDL

Nos échantillons HDL ont été également caractérisés par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier. La spectroscopie infrarouge est une méthode spectrale couramment utilisée en catalyse, elle permet de caractériser ou d'identifier les fonctions d'un produit catalytique et de vérifier sa pureté par absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger. Dans le cas des hydrotalcites, cette technique permet de détecter la présence d'anions carbonate indésirables, via la bande de vibration caractéristique  $\nu_3(\text{CO}_3)$  aux alentours de 1360 cm<sup>-1</sup> [20].

Les spectres infrarouges ont été réalisés dans le domaine situé entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup>. Les échantillons sont confectionnés sous forme de pastilles circulaires constituées d'une masse avoisinant les 0.03 mg de produit repartie dans une masse d'environ 0.97mg de bromure de potassium (KBr) utilisé comme support.

Les spectres infrarouges des échantillons HDL (avant calcination) Ni<sub>2</sub>Fe-100, Ni<sub>3</sub>Fe-100, Ni<sub>2</sub>Cr-100 et Ni<sub>3</sub>Cr-100 sont illustrés sur la Figure 3.10. L'analyse montre que l'allure des spectres est similaire à celle des hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions carbonates intercalés.



**Figure 3.10.** Spectres FTIR des formulations HDL binaires Ni<sub>R</sub>Fe-100 et Ni<sub>R</sub>Cr-100.

A première vue, on remarque que tous les échantillons élaborés Ni<sub>R</sub>Fe-100 et Ni<sub>R</sub>Cr-100 présentent des spectres similaires confirmant les mêmes bandes caractéristiques avec des intensités plus au moins identiques. Les bandes d'absorption de nos échantillons sont les suivantes :

- Pour toutes les phases étudiées, la bande située vers 1630 cm<sup>-1</sup> et celle très large vers 3400 cm<sup>-1</sup> sont dues respectivement aux vibrations des molécules d'eau de déformation angulaire ( $\delta\text{H}_2\text{O}$ ) et de valence ( $\nu\text{H}_2\text{O}$ ) interlamellaires. La bande de vibration des groupements -OH intérieurs et extérieurs des feuillets apparaît à 3400 cm<sup>-1</sup> pour les quatre systèmes, indiquent clairement la formation de liaisons hydrogène dans les couches d'hydrocalcite [21].
- D'autre part, la bande de vibration observée vers 2300 cm<sup>-1</sup> pour Ni<sub>2</sub>Cr-100 est attribuée aux espèces CO<sub>2</sub> adsorbées sur des ions M<sup>3+</sup> [21].
- La bande localisée aux environs de 1630 cm<sup>-1</sup> est associée à la déformation des molécules d'eau intercalées [21].
- On note sur tous les spectres enregistrés une bande large située vers 1345 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la vibration ( $\nu\text{CO}_3^{2-}$ ) d'ions carbonate intercalés [22], Ceci est en accord avec les résultats obtenus par diffusion Raman pour la fréquence d'élongation symétrique vs (C=O) observée à 1049 cm<sup>-1</sup>.
- Dans la région des basses fréquences <1000 cm<sup>-1</sup>, on observe les vibrations caractéristiques du feuillet hydroxyle. Ainsi, les bandes situées entre 500 et 600 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations Métal-Oxygène, tandis que la bande située autour de 600 et 700 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration Oxygène-Métal-Oxygène [21].

L'identification des principales bandes FTIR, pour l'ensemble des phases HDL, est présentée dans le tableau 3.5.

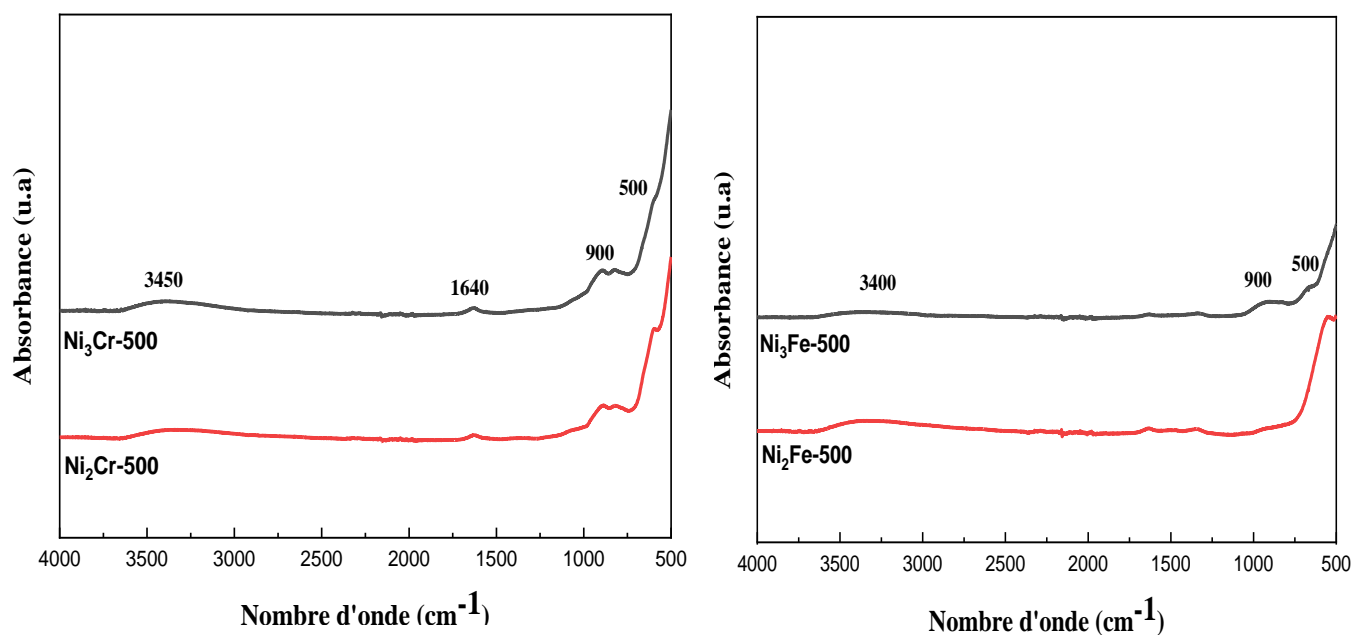
**Tableau 3.5** Bandes et types de vibrations des groupements présents dans les Ni<sub>R</sub>Fe-100 et Ni<sub>R</sub>Cr-100.

Les systèmes HDL				Groupement correspondant
Ni <sub>2</sub> Fe-100	Ni <sub>3</sub> Fe-100	Ni <sub>2</sub> Cr-100	Ni <sub>3</sub> Cr-100	
<b>Bandes cm<sup>-1</sup></b>				
≈3400	≈3400	≈3400	≈3400	Vibration d'élongation symétrique des groupements hydroxyle OH liés par liaison hydrogène
-	-	≈2300	-	CO <sub>2</sub> adsorbées sur des ions M <sup>+3</sup>
≈1630	≈1630	≈1630	≈1630	Vibration de déformation symétrique de l'eau H – OH liée par liaison hydrogène
≈1350	≈1350	≈1350	≈1350	Vibration d'élongation antisymétrique des ions CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
≈650	≈650	≈630	≈630	Vibration de liaison MO-M
≈500	≈500	≈500	≈500	Vibration de liaison M-O

D'après les résultats obtenus et par analogie avec les abaques de l'infrarouge, on peut dire que quelle que soit la composition de la phase HDL, l'allure générale des spectres, est similaire à celles mentionnées dans la littérature [22, 23].

### 3.2.3.2. Les oxydes ODL

Les spectres infrarouges des catalyseurs calcinés à 500 °C (Ni<sub>R</sub>Fe-500 et Ni<sub>R</sub>Cr-500) dans la gamme 4000-400 cm<sup>-1</sup> sont représentés dans la Figure 3.11.



**Figure 3.11.** Spectres FTIR des formulations Ni<sub>R</sub>Fe-500 et Ni<sub>R</sub>Cr-500.

Les spectres FTIR des catalyseurs calcinés à 500 °C montre principalement trois différences majeures qui peuvent être résumées comme suit :

- L'étirement O-H entre 3400 cm<sup>-1</sup> observé dans les spectres de Ni<sub>R</sub>Fe-HDL et de Ni<sub>R</sub>Cr-HDL est légèrement rétréci après calcination. La diminution de l'intensité de l'étirement OH est expliquée par l'effondrement de la structure en couches HDL du fait de la déshydroxylation thermique du double hydroxyde.
- La diminution de l'intensité de la bande nette à 1630 cm<sup>-1</sup> pour Ni<sub>R</sub>Fe-HDL et de Ni<sub>R</sub>Cr-HDL.
- La diminution de l'intensité de la bande à environ 1340 cm<sup>-1</sup> de l'ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans la couche intermédiaire.

La diminution de l'intensité de ces pics en fonction du traitement thermique traduit le départ de l'eau et des anions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> donc la destruction complètement de la structure cristalline des LDH.

### 3.3 Propriétés texturales des ODL

Les propriétés catalytiques des matériaux dépendent aussi bien des propriétés structurales que texturales. La connaissance des différents paramètres définissant la texture (surface spécifique, volume poreux, taille des pores, ...etc) est donc indispensable pour une

meilleure compréhension du comportement catalytique des solides. L'étude texturale de nos échantillons a été faite par :

- La mesure de l'aire spécifique (surface des pores du solide estimé par unité de masse du catalyseur) par adsorption physique de l'azote à une température voisine du point d'ébullition de ce gaz en utilisant les méthodes BET et Langmuir ;
- La détermination de la porosité (volume poreux, rayon des pores, distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores) ;

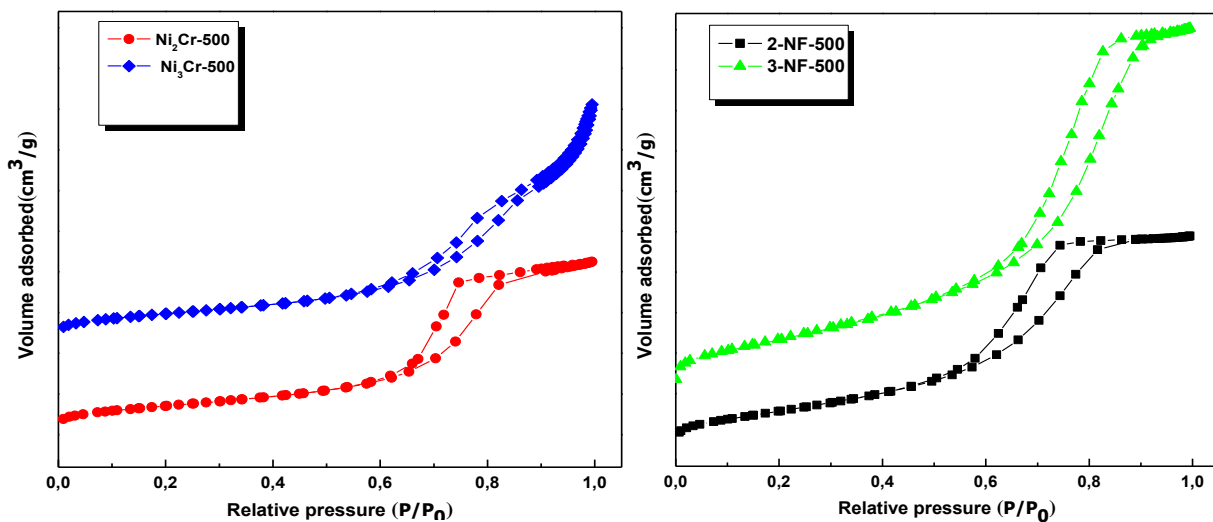
Afin de déterminer la porosité de nos formulations calcinées à 500 °C, les poudres élaborées sont analysées par B.E.T. après avoir été préalablement dégazés afin d'éliminer toutes traces d'eau et de CO<sub>2</sub>. Le Tableau 3.6 résume les différents résultats obtenus et les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote sont représentées sur la Figure 3.12. La distribution du volume poreux en fonction du rayon du pore est illustrée sur la Figure 3.13.

Comme le montre le tableau 3.6, les valeurs typiques de la surface spécifique mesurée par la technique B.E.T varient de 73 à 160 m<sup>2</sup>/g. Les paramètres texturaux des solides suivent la même tendance, c'est-à-dire que les valeurs de surface BET, de volume des pores et de diamètre des pores montrant une augmentation progressive avec l'augmentation des rapports Ni-métal trivalent. Les surfaces spécifiques du Ni<sub>R</sub>Fe sont environ deux fois plus grandes que celles du Ni<sub>R</sub>Cr. La valeur de surface spécifique la plus élevée du catalyseur Ni<sub>3</sub>Fe (160 m<sup>2</sup>/g) est conforme à la plus petite taille cristalline respective (53 Å, tableau 3.6). Les résultats obtenus sont fortement conditionnés par les conditions de synthèse et en particulier le temps d'addition des réactifs, le temps et la température de mûrissement. Cette variation au niveau des valeurs des surfaces spécifiques résulte aussi du taux d'hydratation, de la nature de l'anion intercalé et du degré de cristallinité des composés [24].

**Tableau 3.6** Propriétés de surface des catalyseurs synthétisés.

Catalyseur	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre des pores (Å)	
			B.E.T.	B.J.H
Ni <sub>2</sub> Fe-500	114	0,24	76	62
Ni <sub>3</sub> Fe-500	160	0,39	91	76
Ni <sub>2</sub> Cr-500	73	0,18	92	79
Ni <sub>3</sub> Cr-500	74	0,23	124	107

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenus pour nos systèmes catalytiques sont similaires à celles enregistrées pour les composés de type hydroxydes doubles lamellaires [24]. Les isothermes adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des catalyseurs (figure 3.10) sont de type IV selon la classification IUPAC avec boucle d'hystérésis de type H3, indiquant des matériaux mésoporeux, la taille de pores varie entre 2 et 50 nm [24, 12]. Pour tous les systèmes, un phénomène d'hystérésis traduit un modèle de mésopores sous forme de fente où le vide est créé par l'agrégation des particules et attribué aux pores ouverts aux deux extrémités. Selon les données de la littérature [25, 12], pour ce type d'hystérésis, la surface externe (ou celle des macropores) n'est pas négligeable par rapport à celle des mésopores. Ce type d'hystérésis est généralement observé sur des solides contenant des agrégats ou des agglomérations de particules formant des pores fendus avec des tailles non-uniformes.



**Figure 3.12.** Isothermes d'adsorption-désorption des échantillons calcinés à 500 °C.

De légers changements dans les boucles d'hystérésis ont été observés en raison des conditions précédentes [26]. Ces changements sont liés à la forme et à l'homogénéité de la taille des pores. Les boucles se sont fermées autour d'une pression relative ( $P/P_0$ ) de l'ordre 0,6 avec un petit plateau à haut  $P/P_0$  pour Ni<sub>R</sub>Fe-500 et Ni<sub>R</sub>Cr-500, ce qui est dû à la nature mésoporeuse de ces échantillons.

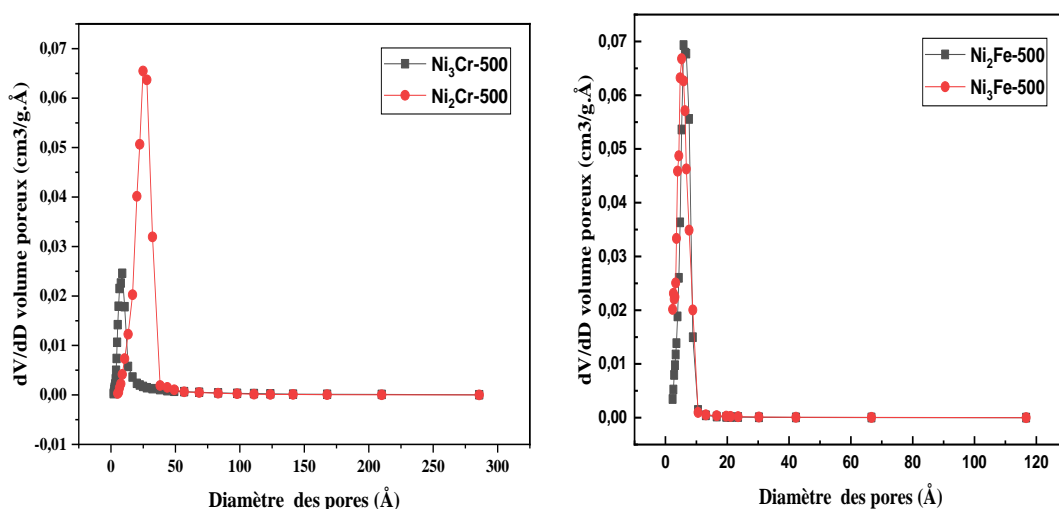
Les boucles d'hystérésis (type H3), qui ne présentent aucune adsorption limitante à haute pression, sont presque verticales et parallèles sur une plage appréciable de pression relative. Cette forme des boucles suggère une taille non uniforme avec des agrégats de particules en forme de plaque conduisant à des pores du matériau hydrocalcite [27].

La Figure 3.13 représente la distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores pour tous les catalyseurs synthétisés. Le diamètre de pores des hydroxydes doubles

lamellaires après un traitement thermique a été obtenu, en appliquant la théorie BJH (Barrer, Joyner et Halenda) à partir de l'isotherme de désorption de N<sub>2</sub> en supposant que les pores sont cylindriques et ouverts aux deux extrémités.

Selon les données du Tableau 3.6, la taille des pores évolue avec les conditions opératoires utilisées (rapport Ni/M, M=Fe et Cr) et elle reste toujours dans la catégorie des mésopores (25-500 Å). On constate, par ailleurs, qu'une augmentation de la dimension des pores s'accompagne toujours d'une augmentation de la surface B.E.T (Tableau 3.6).

Pour le volume poreux, il augmente proportionnellement avec la teneur en nickel et ce quel que soit le système synthétisés (Tableau 3.6).



**Figure 3.13.** Distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores des catalyseurs Ni<sub>R</sub>Fe-500 et Ni<sub>R</sub>Cr-500.

### 3.4 Propriétés de la surface des ODL

La photoémission X est une technique d'analyse de surface. Elle permet de déterminer le degré d'oxydation et les concentrations relatives des différentes espèces situées dans les premières couches superficielles entre 2 et 10 nm. Les Figures 3.14 à 3.17 représentent les spectres de photoémission des niveaux 2p du nickel (raie Ni 2p<sub>3/2</sub>), 2p du fer (raie Fe 2p<sub>3/2</sub>), 2p du chrome (raie Cr 2p<sub>3/2</sub>) et 1s de l'oxygène (raie O 1s) obtenus sur les différents échantillons calcinés à 500 °C. Les valeurs des énergies de liaison des raies Ni2p<sub>3/2</sub>, Fe2p<sub>3/2</sub>, Cr2p<sub>3/2</sub> et Fe1s ainsi que les résultats de la quantification des rapports atomiques Ni/Fe, Ni/Cr calculés à partir des intensités des photopics sont regroupés dans le Tableau 3.7.

Les compositions de surface (Tableau 3.7), calculées pour les échantillons analysés, dépendent de la nature des métaux utilisés. Les deux catalyseurs à base de chrome (Ni<sub>2</sub>Cr-500 et Ni<sub>3</sub>Cr-500) montrent un rapport Ni/Cr très proche de la composition nominale,

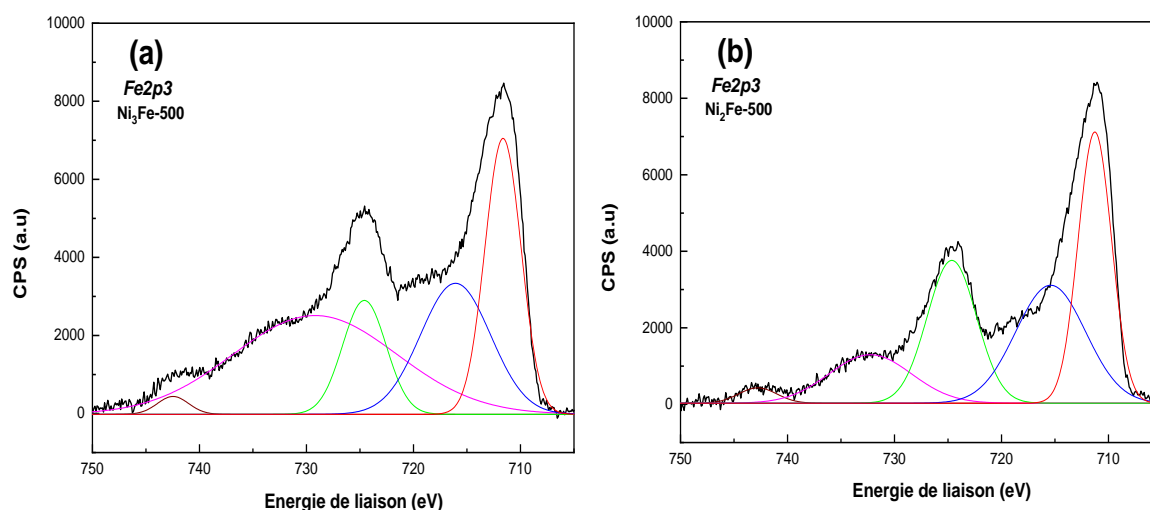
suggérant l'homogénéité de surface de ces échantillons. Pour les deux catalyseurs Ni<sub>2</sub>Fe-500 et Ni<sub>3</sub>Fe-500, présentent un rapport atomique Ni/Fe plus faible par rapport à la composition attendue, mettant en évidence la présence de plus d'espèces de fer en surface que dans le volume. Cet excès d'espèces de fer en surface peut être corrélé à la nature de la structure inverse du spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, les espèces de Fe(III+) occupent les deux positions cristallographiques : 50 % des ions en position octaèdre-[Oh] et 50 % dans les sites tétraèdres-[Td].

Les positions en énergie de liaison des différentes raies varient en fonction du degré d'oxydation de chaque espèce. Les énergies de liaison des raies de l'oxygène, du nickel, du fer et du chrome dans leurs différents états d'oxydation sont reportées dans le Tableau 3.7.

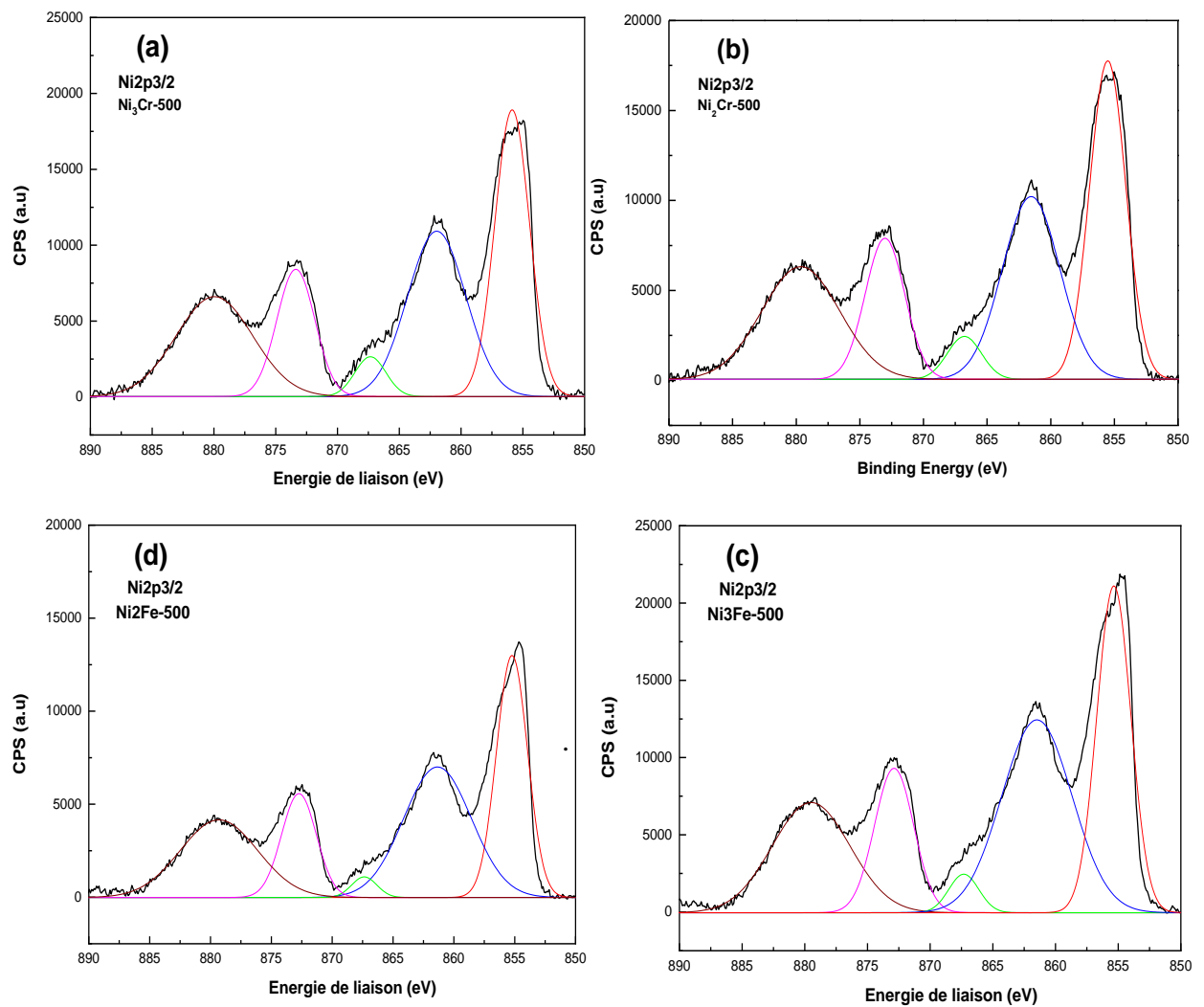
**Tableau 3.7** Energie de liaison (en eV) et les rapports atomiques Ni/M (M=Fe ou Cr) par XPS.

Catalyseur	Energie de liaison (eV)			Rapport atomique <sup>1</sup>	
	Ni	Fe	Cr	Ni/Fe	Ni/Cr
Ni <sub>2</sub> Fe-500	854.7	711.1	-	0.7	-
Ni <sub>3</sub> Fe-500	854.9	711.6	-	0.9	-
Ni <sub>2</sub> Cr-500	855.0	-	576.5	-	2.2
Ni <sub>3</sub> Cr-500	855.0	-	576.9	-	3.2

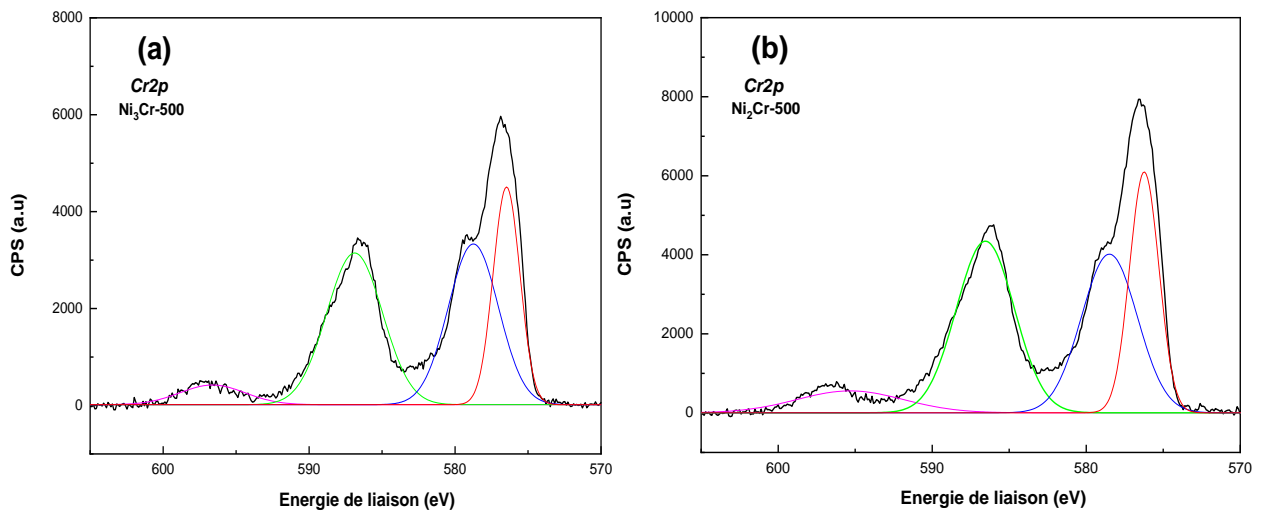
<sup>1</sup>Rapport atomique égal à 2 ou 3



**Figure 3.14.** Spectres XPS de la raie Fe2p<sub>3/2</sub> des catalyseurs Ni<sub>2</sub>Fe et Ni<sub>3</sub>Fe calcinés à 500 °C.



**Figure 3.15.** Spectres XPS de la raie Ni 2p<sub>3/2</sub> des catalyseurs Ni<sub>2</sub>Fe, Ni<sub>3</sub>Fe, Ni<sub>2</sub>Cr et Ni<sub>3</sub>Cr calcinés à 500 °C.



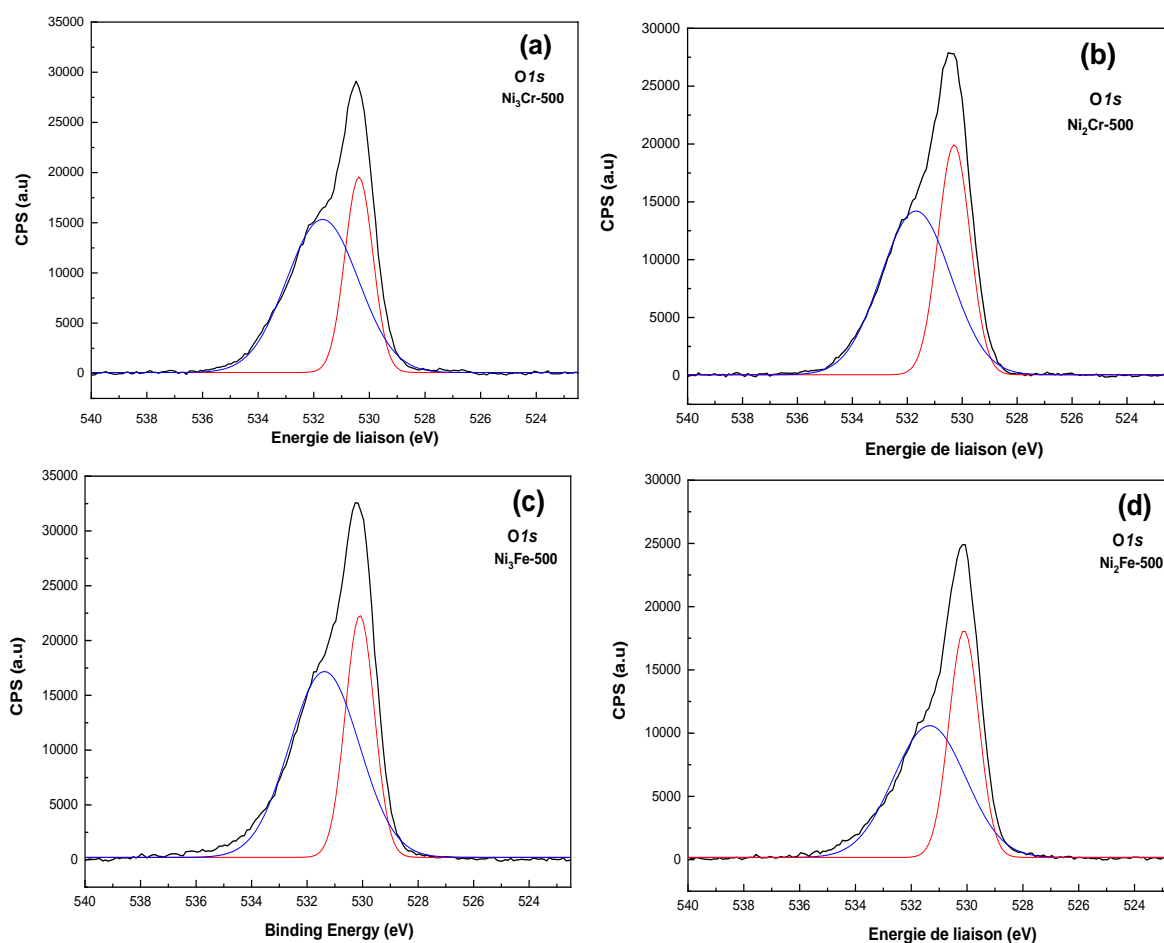
**Figure 3.16.** Spectres XPS de la raie Cr2p des catalyseurs Ni<sub>2</sub>Cr et Ni<sub>3</sub>Cr calcinés à 500 °C.

Pour toutes les surfaces brutes analysées (Ni<sub>2</sub>Fe, Ni<sub>3</sub>Fe, Ni<sub>2</sub>Cr et Ni<sub>3</sub>Cr), les résultats de l'analyse montrent des spectres de photoémission X des raies des espèces Ni, Fe et Cr quasiment similaires (Figures 3.14 et 3.17).

La décomposition des spectres enregistrés des espèces Ni, Cr et O montre deux composantes; cependant, la décomposition ne montre qu'une composante pour les espèces Fe (Figures 3.14 et 3.17). Les valeurs d'énergie de liaison sont 711,1 eV pour 2-NiFe-500 et 711,6 eV pour 3-NiFe-500 (Figure 4), accompagnées de la présence d'un satellite à plus haute énergie (7,7 eV) vs. Le pic principal était une indication claire de la présence d'espèces de Fe(III) seulement sur la surface de catalyseur [28]. Pour les pics Ni2p<sub>3/2</sub> (figure 3.15), ils sont composés d'un pic principal situé à ≈855 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) [28, 29]. Selon les données de la littérature [28, 29], la décomposition de ces spectres (Figure 3.15) montre la présence de Ni (II+) dans NiO par les lignes situées à 855. Le (Ni, II+) de l'hydroxyde Ni(OH)<sub>2</sub>, 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 500 °C où la transformation totale de l'hydroxyde de Ni(OH)<sub>2</sub> en oxyde est assurée. Les pics situés à 856 et à 862 eV peuvent être attribués au nickel dans la structure spinelle (Ni dans NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou dans NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Les deux catalyseurs Ni<sub>2</sub>Cr-500 et Ni<sub>3</sub>Cr-500 montrent des spectres Cr 2p similaires (Figure 3.16), la valeur de l'énergie de liaison de la raie Cr 2p est de 576.4 et 576.9 eV pour Ni<sub>2</sub>Cr-500 et Ni<sub>3</sub>Cr-500, respectivement. Ces valeurs caractérisent la présence de Cr<sup>3+</sup> dans nos formulations. Après décomposition du spectre (figure 3.16), de la raie Cr 2p des deux catalyseurs (Ni<sub>2</sub>Cr-500 et Ni<sub>3</sub>Cr-500), on note l'apparition d'une bande vers 579.1 eV pour Ni<sub>2</sub>Cr-500 et ~579.3 eV pour Ni<sub>3</sub>Cr-500 qui peut être associée aux espèces Cr<sup>6+</sup> [28]. Plusieurs études ont indiqué qu'une fraction des ions Cr<sup>3+</sup> exposés dans l'oxyde de chrome est facilement oxydée en Cr<sup>6+</sup> pendant l'étape de calcination dans l'atmosphère ambiante [30].

La raie 1s de l'oxygène (Figure 3.17) comporte, pour l'ensemble de nos formulations calcinées à 500 °C, deux composantes dont l'énergie de liaison est totalement différente. La première composante, correspondant à la plus faible énergie de liaison (~530 eV), est associée à l'oxygène du réseau cristallin O<sup>2-</sup> 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 H<sub>2</sub>O adsorbés à la surface solide.



**Figure 3.17.** Spectres XPS des espèces O1s de (a)  $\text{Ni}_3\text{Cr-500}$ , (b)  $\text{Ni}_2\text{Cr-500}$ , (c)  $\text{Ni}_3\text{Fe-500}$  et (d)  $\text{Ni}_2\text{Fe-500}$ .

### 3.5 Etude de la réductibilité des ODL par $\text{H}_2$ -TPR

Les expériences ont été effectuées sur  $\sim 50$  mg d'échantillon, dans le domaine de températures 25-1000 °C (montée en température = 5 °C/min) en utilisant  $\text{H}_2$  dilué à 5 % dans l'argon pour un débit total de 100 mL/min.

L'analyse de réduction en température programmée montre le degré de phase métallique présent après activation et traitement thermique des catalyseurs. Ainsi que la température de réduction de chaque oxyde métallique présent dans l'échantillon.

La Figure 3.18 présente les profils  $\text{H}_2$ -TPR de différents systèmes élaborés  $\text{Ni}_R\text{Fe-500}$  et  $\text{Ni}_R\text{Cr-500}$ .

La consommation d'hydrogène affiche différents profils en fonction du cation trivalent et des rapports molaires utilisés. La quantité de  $\text{H}_2$  consommée dépend considérablement de la nature du métal trivalent (Fe ou Cr) et le rapport Ni/M (M = Fe, Cr); la quantité de  $\text{H}_2$

consommée pour les catalyseurs Ni<sub>R</sub>Fe-500 (16–17 mmol/g) est plus grande avec un facteur de 2 par rapport à celle de Ni<sub>R</sub>Cr-500 (9 à 10 mmol/g).

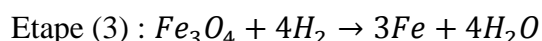
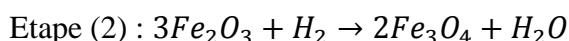
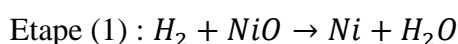
La réductibilité du catalyseur à base de fer présente deux profils différents (figure 3.18) selon le rapport Ni/Fe. Pour les deux échantillons Ni<sub>2</sub>Fe-500 et Ni<sub>3</sub>Fe-500 calcinés 500°C, la quantité d'hydrogène consommée au cours de la réduction est quasiment similaire (17 mmol/g pour Ni<sub>2</sub>Fe-500 contre 16 mmol/g pour Ni<sub>3</sub>Fe-500). Les profils H<sub>2</sub>-TPR enregistrés montrent principalement trois domaines de consommation d'hydrogène entre 241, 370 et 511°C pour le catalyseur à faible teneur en Ni (Ni<sub>2</sub>Fe-500) et deux domaines de consommation d'hydrogène entre 235 et 405 °C pour le solide à plus grande teneur en Ni (Ni<sub>3</sub>Fe-500) (Figure 3.18), la plus forte consommation d'hydrogène est observée vers 370°C et 405 °C pour Ni<sub>2</sub>Fe-500 et Ni<sub>3</sub>Fe-500, respectivement.

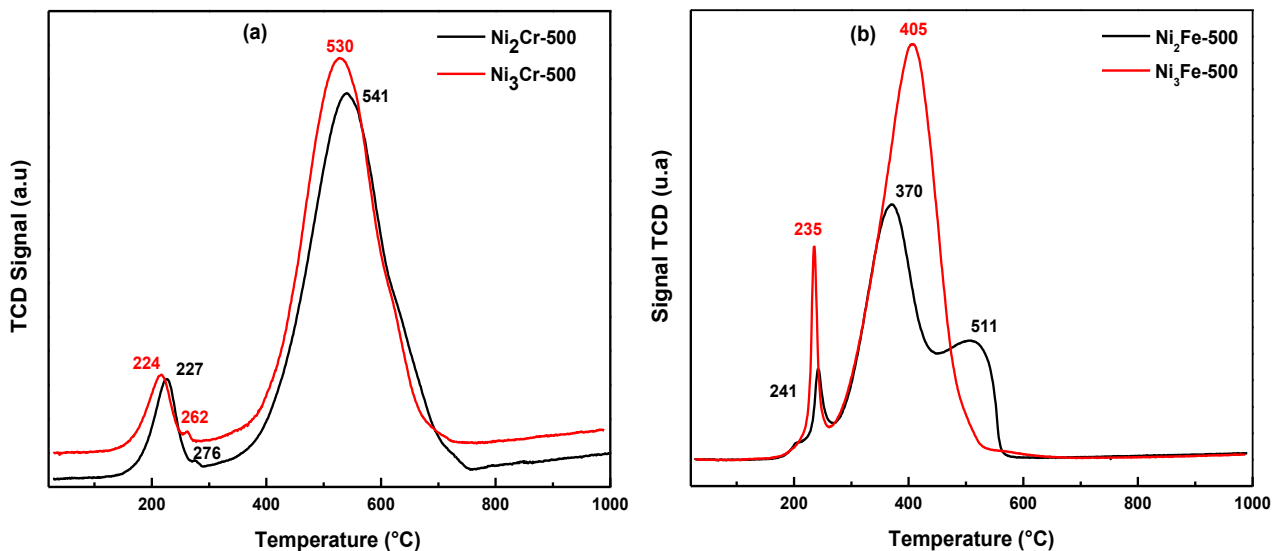
Toutefois, le catalyseur le plus riche en Ni (Ni<sub>3</sub>Fe-500) présente un profil assez similaire à celui de l'oxyde de nickel NiO [31] selon les données DRX, qui ne montraient que de l'oxyde de NiO (Figure 3.8). Le premier pic de faible intensité à ~225 °C et le second de forte intensité à ~405 °C sont attribués à la réduction de α-NiO amorphe et de β-NiO en grappes, respectivement.

Pour le catalyseur Ni<sub>2</sub>Fe-500, le premier et le deuxième pic (situés à 241 et 370 °C) sont attribués à la réduction simultanée (i) des espèces présentes dans les oxydes libres telles que Ni (II+) de NiO (NiO→Ni) et dans le NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et (ii) Fe(III+) dans les sites tétraèdre-[Td] de la phase spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et la réduction de Fe (III+) de la phase α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La réduction du Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se produit généralement dans deux étapes, la première est attribuée à la transformation de la phase du Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à 370 °C, et une deuxième étape qui est correspond à la réduction de la magnétite, impliquant finalement la transformation de phase lente Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en Fe à 511°C dans la position octaèdre- [Oh] de la structure NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [32].

D'après des études avec du NiO ou du Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur, nous avons conclu que les espèces Ni<sup>2+</sup> sont réduites à une température inférieure à celle du Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maximum à 400 °C contre 550 °C pour Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), et nous pouvons donc provisoirement supposer qu'une fois la réduction de Ni<sup>+2</sup> a commencé et les particules de Ni<sup>0</sup> ont été formées, l'adsorption dissociative de l'hydrogène sur ces particules produisent des atomes d'hydrogène, accélérant ainsi la réduction de Fe [33].

Les différentes étapes peuvent être résumées selon les schémas réactionnels suivants :





**Figure 3.18.** Profils de TPR des catalyseurs Ni<sub>R</sub>Cr-500 (a) et Ni<sub>R</sub>Fe-500 (b).

Les systèmes Ni<sub>R</sub>Cr-500 possèdent des courbes similaires avec des pics de réduction, qui se déplacent légèrement vers une température plus élevée en diminuant le rapport Ni/Cr, cela signifie que le catalyseur Ni<sub>2</sub>Cr-500 est moins réductible et plus stable. Les profils obtenus montrent deux domaines de consommation d'hydrogène peuvent être observés dans la région de température de 200 à 700 °C (Figure 3.18) qui sont associés à la réduction des espèces Ni<sup>2+</sup>. Pour ces deux catalyseurs, on note un domaine de températures de réduction plus large comparativement aux formulations Ni<sub>R</sub>Fe-500, ce domaine s'étend jusqu'à 530 °C et 540°C pour les deux catalyseurs Ni<sub>3</sub>Cr-500 et Ni<sub>2</sub>Cr-500 respectivement avec une consommation d'hydrogène quasiment similaire (~9.30 mmol/g (Ni<sub>2</sub>Cr-500) contre 10 mmol/g pour (Ni<sub>3</sub>Cr-500)).

Pour les deux catalyseurs à base de chrome, le premier pic de consommation de H<sub>2</sub> à 227 pour Ni<sub>2</sub>Cr-500 et à 224 °C pour Ni<sub>3</sub>Cr-500 est corrélé à la réduction de la phase CrO<sub>3</sub> présente à la surface de la structure spinelle NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [30]. En effet, il est souvent signalé dans la bibliographie qu'une fraction des ions Cr<sup>3+</sup> exposés dans l'oxyde de chrome s'oxyde facilement en Cr<sup>6+</sup> au cours de l'étape de calcination sous atmosphère ambiante [30].

Les pics à environ 262-276 °C et à 530-541 °C pourraient être attribués à la réduction de Ni<sup>2+</sup> présente dans NiO et dans la phase spinelle NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> détectée par les analyses DRX et Raman comme mentionné ci-dessus. [34].

### 3.6 Propriétés catalytiques dans le reformage du méthane par CO<sub>2</sub>

L'objectif de ce travail est de convertir le méthane en gaz de synthèse et en hydrogène en particulier. Pour cela, nous avons étudié le reformage catalytique du méthane par le CO<sub>2</sub> (DRM), Les systèmes catalytiques préparés et caractérisés sont testés dans les réactions de reformage sec du méthane ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ ). L'étude de ce procédé a été faite sur l'ensemble des systèmes synthétisés en fonction de plusieurs paramètres. La variation de ces paramètres nous a permis d'avoir une approche du fonctionnement des systèmes catalytiques étudiés.

#### 3.6.1 Réactivité des systèmes HDL et ODL dans le reformage sec du méthane

Le montage du test catalytique utilisé dans la réaction de reformage sec de méthane et les conditions opératoires utilisées sont bien détaillés en chapitre 2. Tous les catalyseurs préparés et caractérisés sont testés dans le reformage à sec du méthane.

L'évolution des propriétés catalytiques de nos matériaux ODL (Ni<sub>R</sub>Fe-500 et Ni<sub>R</sub>Cr-500) et HDL (Ni<sub>R</sub>Fe-100 et Ni<sub>R</sub>Cr-100) ont été suivie avant et après réduction (Ni<sub>R</sub>Fe-500) en vue d'identifier les sites actifs et mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu dans la réaction CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>.

La réduction a été effectuée à 500°C sous atmosphère de H<sub>2</sub> dilué dans l'hélium (5 % de H<sub>2</sub>/He) avec un débit total de 100 mL/min pendant 30 minutes. Les performances catalytiques des solides, avant et après leur réduction, sont évaluées dans les mêmes conditions.

Le choix de la température de réduction et de réaction est basé sur les données de l'analyse TPR (Figure 3. 18), de sorte que la réduction du nickel s'effectue à une température < 600°C est cela en partant du principe que le nickel métallique est la phase active au cours de la réaction CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>.

Pour chaque expérience, la charge catalytique est mélangée au carbure de silicium (SiC). L'objectif est 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 SiC seul pour confirmer que le carbure de silicium ne présente pas une activité dans la réaction CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>, le rôle de SiC semble donc se limiter à celui d'un diluant.

Pour déterminer les paramètres responsables de l'activité et de la sélectivité de nos systèmes catalytiques, nous avons étudié leur réactivité en fonction:

- **La nature du métal** : étude de l'effet du métal trivalent (M = Fe, Cr) et divalent (M=Ni, Zn) sur l'activité et la sélectivité de nos solides.
- **La température de réaction** : la réactivité a été étudiée dans le domaine de températures 400-650°C. La charge catalytique reste la même pour tous les tests.
- **La calcination des précurseurs** : la réactivité a été étudiée avant et après calcination à 500°C.
- **Le rapport molaire**: étude de l'effet du rapport molaire  $R=M^{2+}/M^{3+}$ , R= 2 et 3, pour la série Ni<sub>R</sub>Fe et Ni<sub>R</sub>Cr sur l'activité et la sélectivité de nos solides.
- **La réduction sous H<sub>2</sub>** : les tests catalytiques ont été faits avant et après réduction sous H<sub>2</sub> à 500°C pour le système Ni<sub>R</sub>Fe-500.

Les conditions réactionnelles adoptées sont regroupées dans le tableau 3.8.

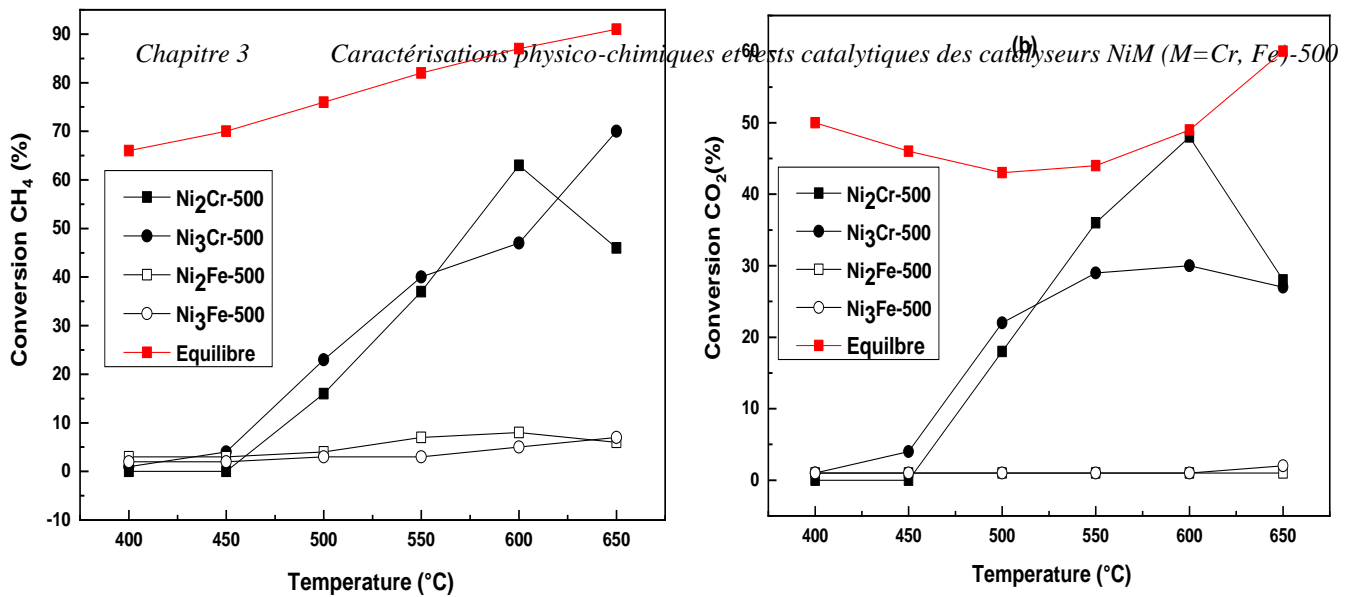
**Tableau 3.8** Conditions réactionnelles.

Paramètre	Abréviation	Valeur
Température de réduction (°C)	T <sub>réd</sub>	500°C
Température de réaction (°C)	T <sub>réa</sub>	400-650°C.
Débit volumique total (L.h <sup>-1</sup> )	D	100 mL/min
Pression (atm)	P	1
Température de calcination (°C)	T <sub>ca</sub>	500°C
Rapport réactifs et diluant	CH <sub>4</sub> : CO <sub>2</sub> : He : Ar	20:20:10:50

### 3.6.1.1 Etude de l'activité de la série Ni<sub>R</sub>Fe-500 et Ni<sub>R</sub>Cr-500

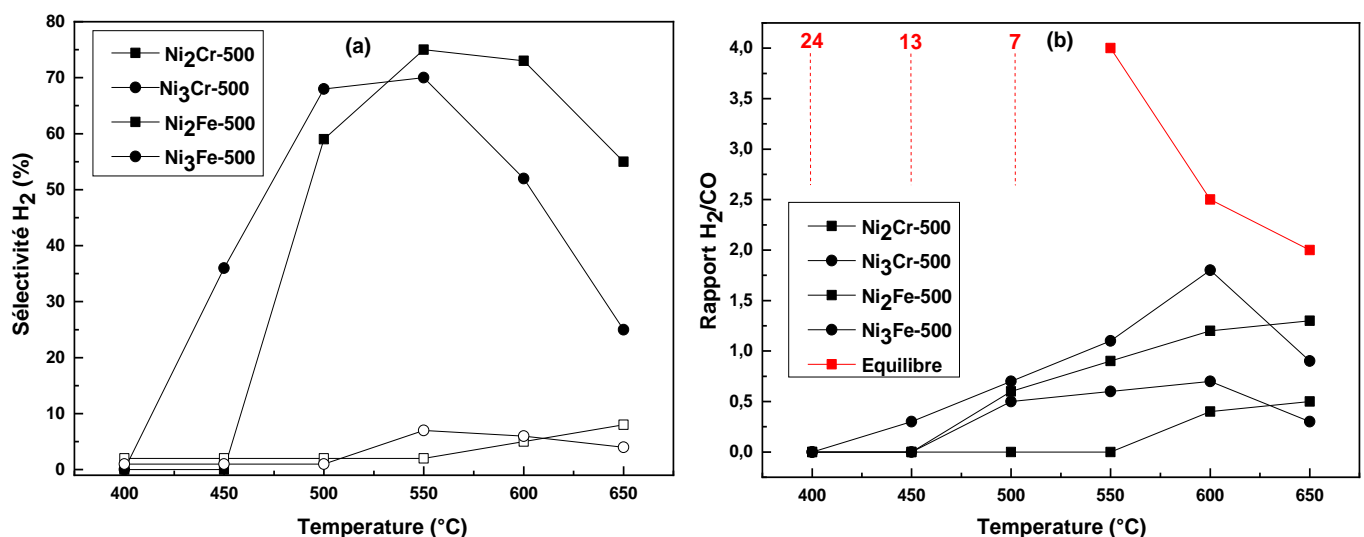
Les catalyseurs obtenus après synthèse (HDL) et calcination à 500 °C sous flux d'air (ODL) ont été testés dans la réaction DRM. Les résultats obtenus montrent les performances catalytiques (conversion CH<sub>4</sub> et conversion CO<sub>2</sub>, sélectivité H<sub>2</sub> et rapport H<sub>2</sub>/CO) obtenues dans des conditions de réaction programmées à température comprise entre 400 et 650 °C.

Les résultats ci-dessous montrent l'effet du rapport molaire  $R=M^{2+}/M^{3+}$ , R= 2 et 3, la température de la réaction et le métal trivalent pour la série Ni<sub>R</sub>Fe-500 et Ni<sub>R</sub>Cr-500 sur l'activité et la sélectivité de nos solides.



**Figure 3.19.** Conversions de CH<sub>4</sub> (a) et de CO<sub>2</sub> (b) obtenues sur les catalyseurs frais Ni<sub>R</sub>M-500 (M = Cr ou Fe, R = 2 ou 3) émis à partir de la structure du LDH et calcinés à 500 °C (CH<sub>4</sub> = 20 %; CO<sub>2</sub> = 20 %; 200 mg; D = 100 mL/min).

Les deux catalyseurs à base chrome calcinés à 500 °C (Ni<sub>2</sub>Cr-500 et Ni<sub>3</sub>Cr-500) sont catalytiquement actifs et sélectifs. Les conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> (Figure 3.19), la sélectivité H<sub>2</sub> et le rapport H<sub>2</sub>/CO (Figure 3.20) montrent des comportements très similaires suggérant l'effet négligeable des rapports Ni/Cr sur les performances catalytiques de ces formulations.



**Figure 3.20.** Sélectivité H<sub>2</sub> (a) et rapports H<sub>2</sub>/CO (b) obtenus sur les catalyseurs Ni<sub>R</sub>M-500 frais (M = Cr ou Fe, R = 2 ou 3) émis à partir de la structure LDH et calcinés à 500 °C (CH<sub>4</sub> = 20 %; CO<sub>2</sub> = 20 %; 200 mg; F = 100 mL/min).

Ce comportement n'est pas très surprenant car les deux systèmes, comme on le voit dans la section de caractérisation, ont des propriétés structurales (NiO et NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans leurs structures) et texturales presque similaires (73-74 m<sup>2</sup>/g). La conversion du CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub> reste bien en deçà des valeurs d'équilibre dans toute la gamme de températures explorées. En particulier, dans la plage de 450 à 550 °C, la thermodynamique devrait favoriser la conversion du CH<sub>4</sub> et le dépôt de carbone d'une part, et la conversion du CO<sub>2</sub> par RWGS pour former de l'eau d'autre part. Cela conduirait à une conversion du méthane significativement plus élevée en ce qui concerne la conversion du CO<sub>2</sub>, un fort dépôt de carbone et un rapport H<sub>2</sub>/CO élevé (supérieur à 4). Les performances observées pour les échantillons Ni<sub>2</sub>Cr-500 et Ni<sub>3</sub>Cr-500 sont très éloignées des conversions thermodynamiques confirmant que la réactivité est effectivement régie par les propriétés catalytiques des matériaux.

Si l'on examine plus attentivement les valeurs obtenues à une même température, par exemple à 500 °C (tableau 3.9), les deux échantillons à base de chrome présentent des comportements assez semblables. Les conversions de méthane sont de l'ordre de 16 à 23 % pour les deux échantillons et sont proches de celles du CO<sub>2</sub>. La sélectivité de l'hydrogène est élevée (60-70 %) alors que le H<sub>2</sub>/CO est d'environ 0,7. L'eau est certainement produite soit par une contribution de la réaction de RWGS ou par la réduction du solide. Ces résultats restent exceptionnels en termes de sélectivité dans une plage de températures aussi basses.

**Tableau 3.9.** Données catalytiques des catalyseurs à 500 °C en montée de température (TP) ou en isotherme après 20 min.

Catalysts	X% CH <sub>4</sub>	X% CO <sub>2</sub>	S% H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO
Ni <sub>2</sub> Cr-500 (TP) at 500°C	16	18	59	0.6
Ni <sub>3</sub> Cr-500 (TP) at 500°C	23	22	68	0.7
Ni <sub>2</sub> Fe-500 (TP) at 500°C	4	1	2	-
Ni <sub>3</sub> Fe-500 (TP) at 500°C	3	1	1	0.5
Ni <sub>2</sub> Cr-500 (iso t = 20 min) at 500°C	30	18	40	1
Ni <sub>3</sub> Cr-500 (iso t = 20 min) at 500°C	16	21	88	0.7

Les excellentes performances catalytiques des deux échantillons Ni<sub>2</sub>Cr-500 et Ni<sub>3</sub>Cr-500 à 500 °C peuvent être corrélées à la température maximale de la réduction des espèces de Ni (530-541 °C) observée par H<sub>2</sub>-TPR (Figure 3. 18). Elles pourraient donc être liées à la présence d'oxyde de chrome, également détectée par spectroscopie Raman et dont nous avons confirmé dans nos travaux précédents [35] qu'ils peuvent stabiliser les espèces Ni. Ils sont

interprétés aussi par son homogénéité (stœchiométrie Ni/Cr, résultats XPS), sa nature poreuse (73-74 m<sup>2</sup>/g) et sa taille de cristallite faible (75-77 Å).

Cependant, au-dessus de 600 °C, les courbes de conversion du CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub> n'augmentent pas comme on pouvait s'y attendre, et au contraire, les catalyseurs se désactivent progressivement. Lorsque la température de réaction augmente de 600 à 650 °C, les valeurs de sélectivité H<sub>2</sub> diminuent de 73 et 52 % à 600 °C à 55 % et 25 % à 650 °C pour Ni<sub>2</sub>Cr-500 et Ni<sub>3</sub>Cr-500, respectivement. Le rapport H<sub>2</sub>/CO reste stable (1,2-1,3) pour le cas Ni<sub>2</sub>Cr-500 entre 600 et 650 °C. Le changement observé dans la plage de températures de 600 à 650 °C est très notable, en particulier pour Ni<sub>3</sub>Cr-500 catalyseur dont le rapport H<sub>2</sub>/CO diminue considérablement de 1,8 à 0,9 lorsque la température de réaction augmente de 600 à 650 °C. Ceci s'explique par la contribution de la réaction RWGS observée dans la littérature, le RWGS étant favorisé à des températures élevées en raison de sa nature endothermique. De plus, l'échantillon de Ni<sub>3</sub>Cr-500 perd pratiquement la moitié de sa sélectivité (de 52 à 25 % à 650 °C). Ce changement spectaculaire dans H<sub>2</sub>/CO et dans la sélectivité H<sub>2</sub> peut être lié par le changement des propriétés de surface des deux catalyseurs à base de chrome en fonction des températures de réaction.

Les résultats obtenus dans nos travaux précédents [35] sur l'oxyde de spinelle Ni<sub>R</sub>Cr-500 préparé par méthode de coprécipitation montrent des comportements catalytiques très différents et montrent une excellente activité. La teneur en Ni de ces catalyseurs était beaucoup plus faible (Ni/Cr = 0,5 contre 2 sur 3 dans les catalyseurs actuels). La déposition du carbone est généralement attribuée aux grosses particules métalliques de nickel. Les résultats obtenus à basse température sur Ni<sub>2</sub>Cr-500 et Ni<sub>3</sub>Cr-500 sont donc particulièrement intéressants.

Pour le Ni<sub>2</sub>Fe-500 et Ni<sub>3</sub>Fe-500, un comportement catalytique très différent de celui de Ni<sub>2</sub>Cr-500 et Ni<sub>3</sub>Cr-500 a été remarqué. La conversion des réactifs (CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) évolue lentement lorsque la température de la réaction est augmentée et reste très faible dans tout le domaine de températures étudié. A 650°C, elle ne dépasse pas 7% pour CH<sub>4</sub> et 0.1% pour CO<sub>2</sub> (Figure 3.20) pour les deux catalyseurs. Les deux systèmes Ni<sub>2</sub>Fe-500 et Ni<sub>3</sub>Fe-500, montrent des activités catalytiques quasiment similaires. Le rapport Ni/Fe n'a donc pratiquement pas d'influence sur l'activité catalytique des solides synthétisés.

Malgré la surface spécifique élevée (144-160 m<sup>2</sup>/g, tableau 3) et la faible taille de cristallite (53-69 Å), les deux échantillons montrent de mauvaises performances catalytiques dans toutes les plages de température de 400-650 °C (figures 3.19 et 3.20). De plus, bien que les échantillons de Ni<sub>2</sub>Fe-500 et Ni<sub>3</sub>Fe-500 présentent des profils de réduction différents (figure 3.18.), l'activité demeure presque négligeable pour les deux catalyseurs. La faible

activité du Ni<sub>2</sub>Fe-500 et Ni<sub>3</sub>Fe-500 est surprenante car la quantité d'espèces de Ni utilisées au départ, qui est le responsable de la réaction DRM, est le principal constituant des catalyseurs par rapport au fer (Ni/Fe = 2 ou 3).

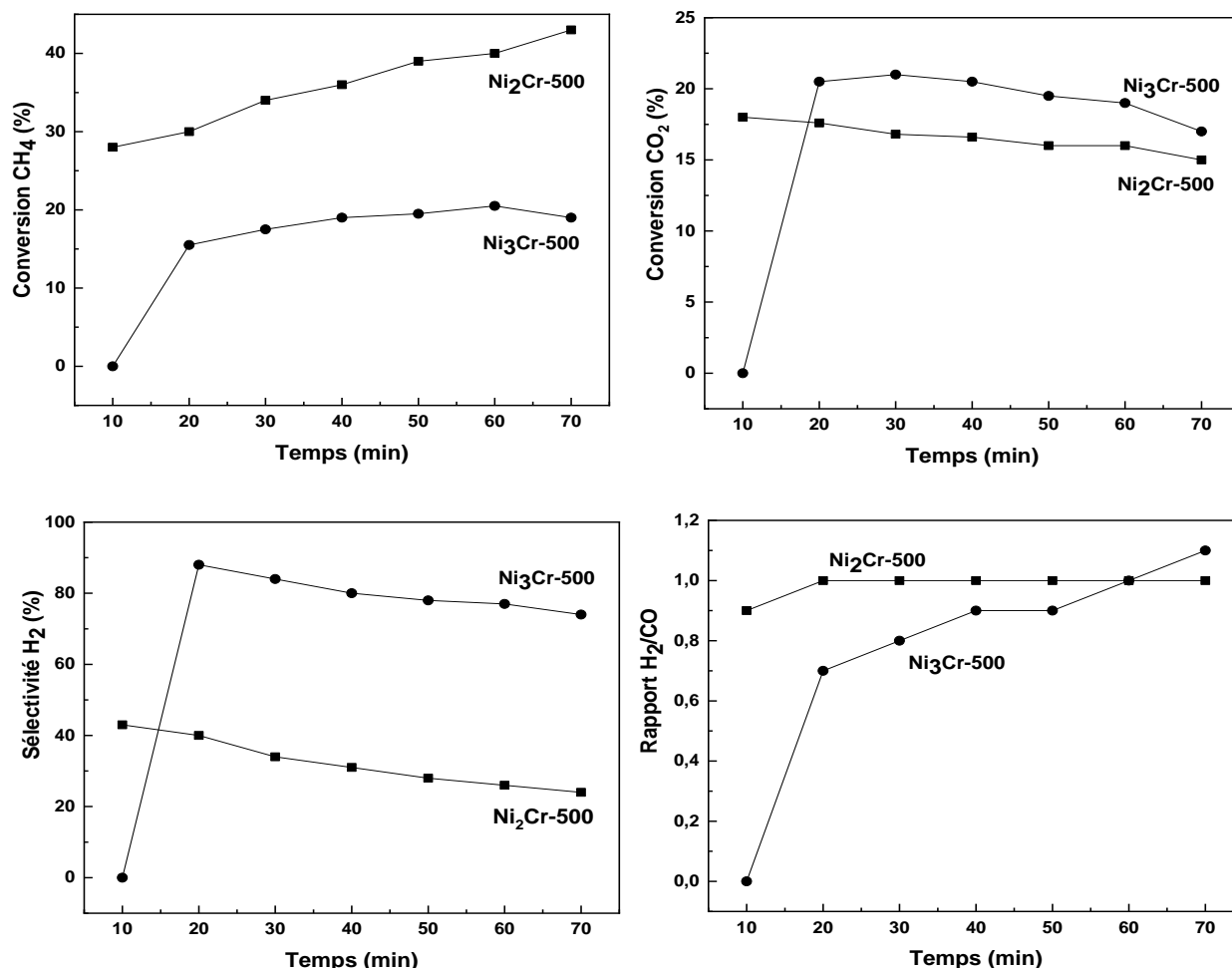
Le comportement catalytique du Ni<sub>2</sub>Fe-500 et Ni<sub>3</sub>Fe-500 issus de la structure HDL est similaire à celui des nanoparticules de spinelle ferrite préparées par coprecipitation [36], hydrothermale [36] et sol-gel [37]. Nous pouvons attribuer les faibles performances catalytiques du Ni<sub>R</sub>Fe-500 à la présence d'espèces excédentaires de Fe<sup>3+</sup> sur la surface du Ni<sub>R</sub>Fe-500, comme l'indiquent les données XPS (tableau 3. 7). L'espèce Fe<sup>3+</sup> favorise principalement la réaction RWGS. En revanche, la faible activité peut être liée à la disparition de la phase Ni-métallique active liée à la formation d'alliage Ni-Fe au détriment d'espèces réduites de Ni<sup>0</sup> et de Fe<sup>0</sup> en mélange réactionnel comme confirmé dans nos précédents travaux par DRXHT sous flux H<sub>2</sub> [36, 37].

Il est intéressant de noter que la substitution de Fe par Cr joue un rôle primordial dans l'activité catalytique dans la réaction de reformage à sec ; elle augmente considérablement les performances catalytiques qui confirment l'effet synergétique existant entre les deux espèces Cr et Ni qui favorisent l'activation des échantillons.

### 3.6.1.2 Test en isotherme à 500°C des systèmes Ni<sub>R</sub>Cr-500

Pour mieux évaluer les propriétés catalytiques des catalyseurs Ni<sub>2</sub>Cr-500 et Ni<sub>3</sub>Cr-500, les catalyseurs frais ont été chauffés de l'ambiante jusqu'à la température de réaction sous gaz inerte, puis exposés au mélange de DRM à 500 °C. La Figure 3.21 montre l'évolution de la Conversion de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub>, sélectivité H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>/CO en fonction du temps. Le catalyseur Ni<sub>2</sub>Cr-500 présente une conversion plus élevée que Ni<sub>3</sub>Cr-500 mais diminue progressivement avec le temps alors que celui du Ni<sub>3</sub>Cr-500 reste assez stable tout au long de la période étudiée (jusqu'à 70 min).

Les conversions de CO<sub>2</sub> sont dans la même plage et ont tendance à diminuer avec le temps sur les deux échantillons. Bien que la conversion du CH<sub>4</sub> augmente et que le CO<sub>2</sub> diminue, la sélectivité du H<sub>2</sub> tend à diminuer avec le temps tandis que le rapport H<sub>2</sub>/CO est très stable (Ni<sub>2</sub>Cr-500) ou augmente progressivement (Ni<sub>3</sub>Cr-500) tendant vers la stœchiométrie optimale de H<sub>2</sub>/CO = 1. C'est plutôt surprenant, particulièrement sur le système Ni<sub>2</sub>Cr-500 étant donné que la conversion en CO<sub>2</sub> est nettement inférieure à celle du CH<sub>4</sub> sur ce catalyseur. La sélectivité non optimale de H<sub>2</sub> et le rapport H<sub>2</sub>/CO ne peuvent s'expliquer que par la production simultanée d'eau (non quantifiée) qui nécessiterait un apport important en oxygène.



**Figure 3.21.** Essai isothermique des performances catalytiques (conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> et sélectivité de H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>/CO de catalyseur Ni<sub>2</sub>Cr-500 et Ni<sub>3</sub>Cr-500 frais à 500 °C. (CH<sub>4</sub> = 20 %; CO<sub>2</sub> = 20 %; 200 mg; D = 100 mL/min).

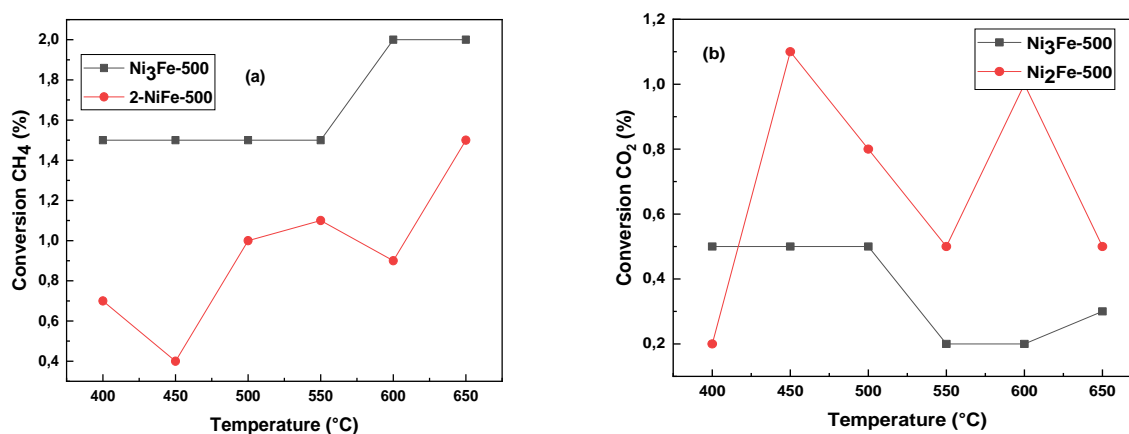
Les réactions n'ont pas pu être étudiées plus longtemps parce qu'après environ 1 heure, la pression à l'intérieur du réacteur augmentait brutalement déclenchant le circuit de sûreté du bâti expérimental et arrêtant ainsi la réaction. Cela ne pouvait être causé que par une augmentation de perte de charge due à un dépôt de carbone important dans le lit du catalyseur. La production nécessaire d'eau pour compenser le bilan massique et la modification brutale du comportement catalytique après environ une heure suggère que les catalyseurs subissent des modifications importantes pendant cette période. Très probablement, les espèces NiO sont réduites pour former du nickel métallique qui est alors responsable du dépôt de carbone. On s'attendrait néanmoins à ce que l'activité et la sélectivité évoluent progressivement avec le carbone qui commence à se déposer dès que les particules de nickel commencent à se former. Au contraire, l'activité est plutôt stable au cours de ce processus de réduction, en particulier sur Ni<sub>3</sub>Cr-500 qui, paradoxalement, contient la plus grande quantité de Ni. Cela suggère que la phase NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sous-jacente peut stabiliser les particules métalliques et maintenir une

activité catalytique stable. Ce n'est que lorsque cette phase commence à être elle-même réduite que les particules de Ni subir un frittage rapide et provoquer une désactivation soudaine du catalyseur.

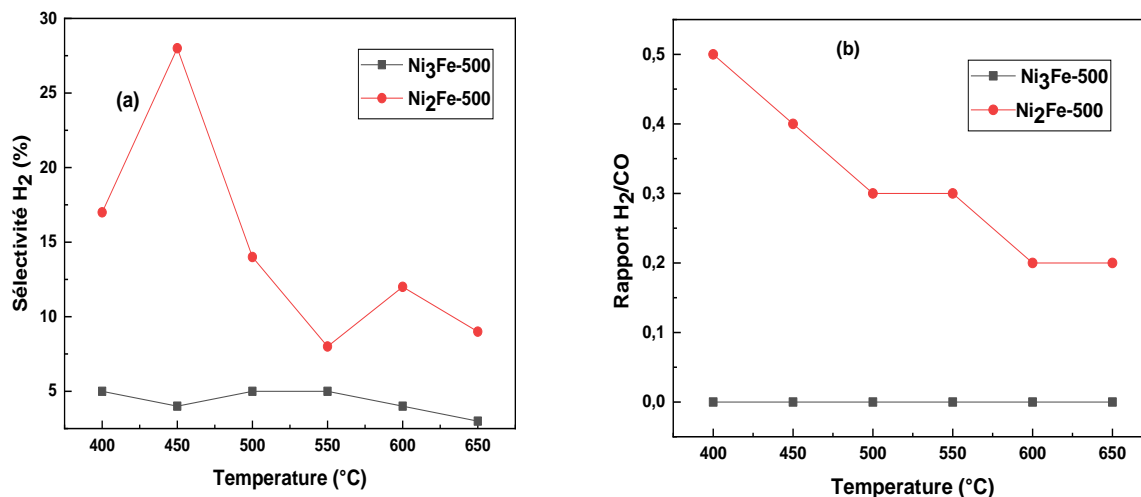
Compte tenu de l'évolution du matériau pendant la réaction, ce comportement catalytique doit être considéré comme transitoire et ne peut pas être extrapolé directement à une application DRM continue. Cependant, la sélectivité vers le gaz de synthèse est remarquable à une température très basse pour le catalyseur Ni<sub>3</sub>Cr-500. Cela ouvre la voie à d'autres études dans des conditions de processus adéquates (p. ex., en faisant varier la composition en CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>) afin de ralentir la réduction du matériau ou par une étude plus approfondie de la conception et de la synthèse du matériau afin de stabiliser l'espèce active. Une autre voie possible à explorer est l'utilisation de ce matériau dans des processus non stationnaires tels que le reformage en boucle chimique [38-42], ou des processus cycliques de réaction-régénération [43,44].

### 3.6.1.3 Activité catalytique des catalyseurs Ni<sub>2</sub>Fe-500 et Ni<sub>3</sub>Fe-500 après réduction sous H<sub>2</sub>

Dans cette étude, nous avons examiné le comportement catalytique des solides Ni<sub>R</sub>Fe-500 dans le reformage sec du méthane après une étape de prétraitement réducteur par H<sub>2</sub>. L'objectif de cette étude d'augmenter la concentration des espèces métalliques Ni<sup>0</sup> actives dans la transformation du méthane. Les catalyseurs ont été prétraités à 500°C pendant 30 min par de l'hydrogène dilué dans l'hélium (5%H<sub>2</sub>/He) avec un débit total de 100 mL/min. L'activité catalytique a été évaluée dans le domaine de température 400-650 °C avec des paliers de 50 °C. Les résultats sont représentés dans les Figure 3.22 et 3.23.



**Figure 3.22.** Conversions de CH<sub>4</sub> (a) et de CO<sub>2</sub> (b) obtenues sur les catalyseurs Ni<sub>R</sub>Fe-100 (R=2 ou 3) réduits sous H<sub>2</sub> à 500°C, (CH<sub>4</sub>=20 %; CO<sub>2</sub>=20 %; 200 mg; D=100 mL/min).

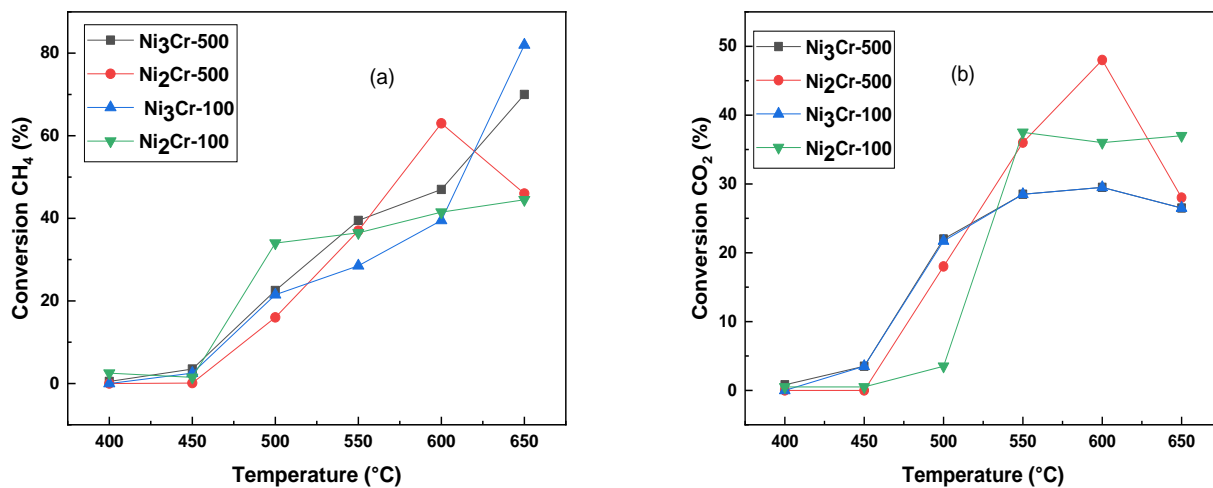


**Figure 3.23.** Sélectivité H<sub>2</sub> (a) et rapports H<sub>2</sub>/CO (b) obtenus sur les catalyseurs Ni<sub>2</sub>Fe-500 et Ni<sub>3</sub>Fe-500 réduits sous H<sub>2</sub> à 500°C, (CH<sub>4</sub>=20 %; CO<sub>2</sub>=20 %; 200 mg; D=100 mL/min).

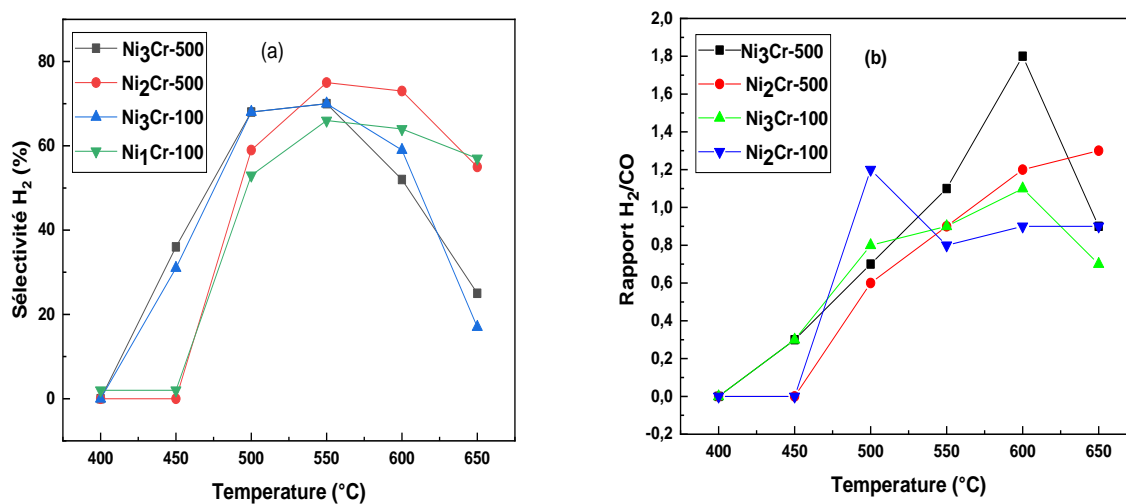
La faible activité de nos systèmes Ni<sub>2</sub>Fe-500 et Ni<sub>3</sub>Fe-500 peut être corrélée à une faible réductibilité des catalyseurs par le mélange réactionnel au cours du test catalytique. Les résultats montrent clairement qu'il n'y a pas d'effet du prétraitement réducteur sur l'activité catalytique des deux systèmes Ni<sub>R</sub>Fe-500, Avant comme après réduction préalable des solides, la conversion de CO<sub>2</sub> reste inférieure à celle de CH<sub>4</sub> dans toute la gamme de températures étudiée et les valeurs des rapports H<sub>2</sub>/CO sont inférieures aux valeurs stœchiométriques. L'activité catalytique reste faible (catalyseurs inactifs), il est possible qu'elle soit liée à la présence d'une quantité importante de fer dans les deux échantillons, et cela traduit par une formation d'alliage (Ni-Fe). Par ailleurs, le fer est un bon catalyseur de la réaction inverse du gaz à l'eau (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ↔ CO + H<sub>2</sub>O) [45]. Celle-ci, favorisée à hautes températures, pourrait entraîner une réoxydation rapide des espèces métalliques Ni<sup>0</sup> et provoquer une chute de l'activité catalytique.

### 3.6.1.4 Etude de l'activité de la série Ni<sub>R</sub>Fe-100 et Ni<sub>R</sub>Cr-100

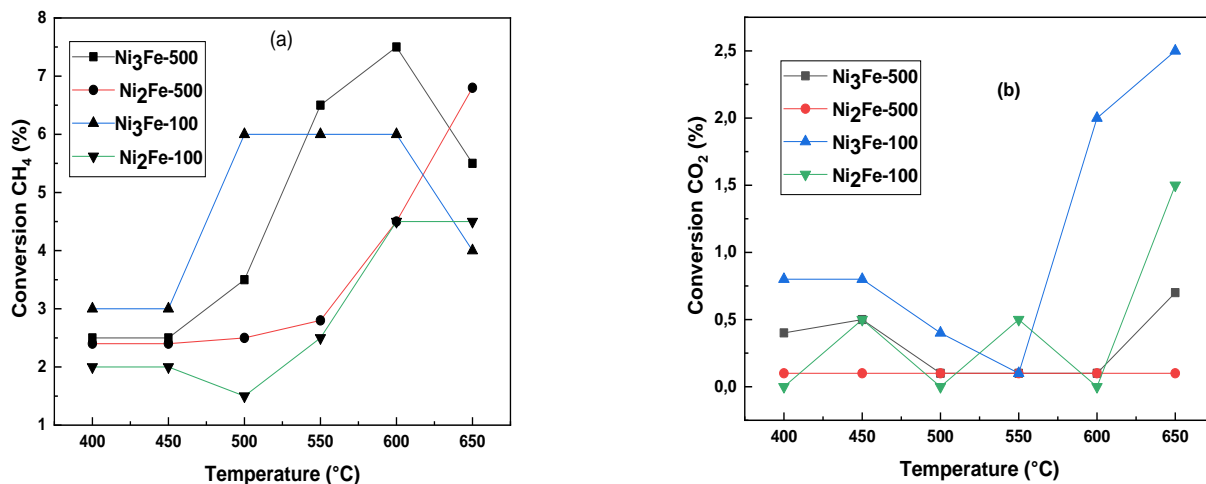
Les tests de réactivité réalisés dans le but de déterminer l'effet de la calcination sur le comportement catalytique. Les résultats sont illustrés sur Figure 3.24 à Figure 3.27.



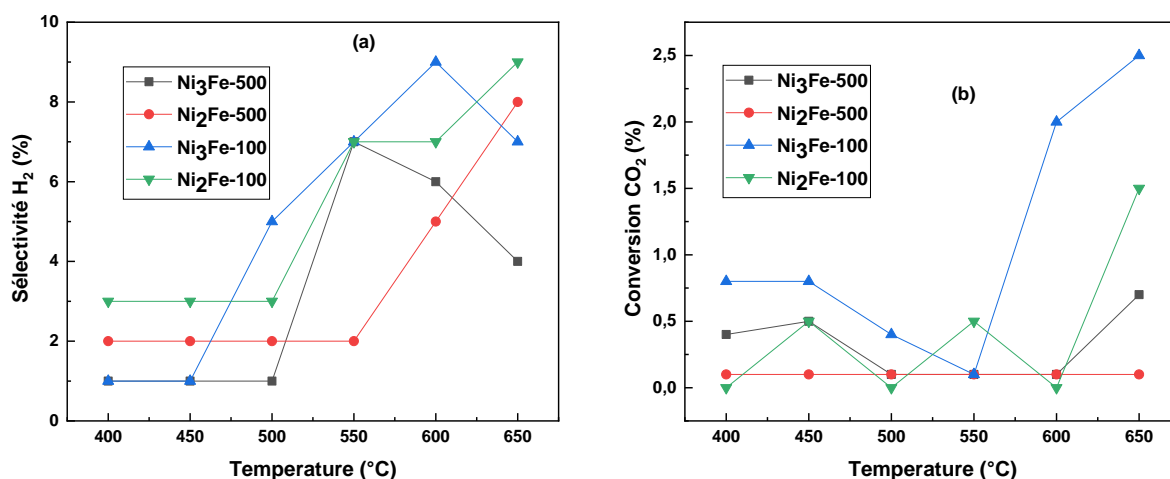
**Figure 3.24.** Conversions de CH<sub>4</sub> (a) et de CO<sub>2</sub> (b) obtenues sur les catalyseurs Ni<sub>R</sub>Cr-500 et Ni<sub>R</sub>Cr-100 (, R=2 ou 3) réduits sous H<sub>2</sub> à 500°C, (CH<sub>4</sub>=20 %; CO<sub>2</sub>=20 %; 200 mg; D=100 mL/min).



**Figure 3.25.** Sélectivité H<sub>2</sub> (a) et rapports H<sub>2</sub>/CO (b) obtenus sur les catalyseurs Ni<sub>R</sub>Cr-500 et Ni<sub>R</sub>Cr-100 (R=2 ou 3), (CH<sub>4</sub>=20 %; CO<sub>2</sub>=20 %; 200 mg; D=100 mL/min).



**Figure 3.26.** Conversions de CH<sub>4</sub> (a) et de CO<sub>2</sub> (b) obtenues sur les catalyseurs Ni<sub>R</sub>Fe-500 et Ni<sub>R</sub>Fe-100 (, R=2 ou 3) (CH<sub>4</sub>=20 %; CO<sub>2</sub>=20 %; 200 mg; D=100 mL/min).



**Figure 3.27.** Sélectivité H<sub>2</sub> (a) et rapports H<sub>2</sub>/CO (b) obtenus sur les catalyseurs Ni<sub>R</sub>Fe-500 et Ni<sub>R</sub>Fe-100 (R=2 ou 3), (CH<sub>4</sub>=20 %; CO<sub>2</sub>=20 %; 200 mg; D=100 mL/min).

Des tests catalytiques ont été effectués pour les deux systèmes Ni<sub>R</sub>Fe-100 et Ni<sub>R</sub>Cr-100 avant calcination dans les mêmes conditions opératoires des ODL, les résultats montrent que les précurseurs HDL présentent le même comportement catalytique des solides calcinés.

Pour les précurseurs Ni<sub>R</sub>Cr-100 le test catalytique montre des activités catalytiques quasiment similaires avec les oxydes Ni<sub>R</sub>Cr-500 en termes de conversion des réactifs, de rendement H<sub>2</sub> et du rapport H<sub>2</sub>/CO. La conversion des réactifs (CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) et le rendement

en H<sub>2</sub> augmentent avec l'augmentation de température de la réaction pour les deux précurseurs Ni<sub>2</sub>Cr-100 et Ni<sub>3</sub>Cr-100, l'étude du rapport H<sub>2</sub>/CO présentent un rapport très proche de la valeur 1 à 550°C.

On note pour Ni<sub>R</sub>Fe-100 une évolution très faible de la conversion des réactifs (CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) avec l'augmentation de température, le test catalytique des deux systèmes Ni<sub>2</sub>Fe-100 et Ni<sub>3</sub>Fe-100 montrent une activité catalytique très faible et quasiment similaires (catalyseurs inactifs), avec des valeurs faibles du rapport H<sub>2</sub>/CO par rapport aux valeurs théoriques (H<sub>2</sub>/CO = 1).

## Conclusion

Les précurseurs de l'hydrotalcite Ni<sub>R</sub>M (M = Cr ou Fe, R = 2 ou 3) ont été préparés par la méthode de coprécipitation et ont ensuite été testés dans le reformage à sec du méthane. Les caractérisations physicochimiques réalisées confirment la formation réussie de la structure takovite. Après calcination à 500 °C, les hydrotalcites Ni<sub>R</sub>M ont produit des oxydes mixtes stables composés d'une phase NiO et d'une structure spinelle (NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Les compositions de surface évaluées par le XPS révèlent différentes propriétés de surface avec des espèces de Fe<sup>3+</sup> principalement à la surface des systèmes Ni<sub>R</sub>Fe et, par contre, une surface équilibrée en espèces Ni<sup>2+</sup> et Cr<sup>3+</sup> pour les catalyseurs Ni<sub>R</sub>Cr.

Les catalyseurs Ni<sub>R</sub>Cr sont actifs et sélectifs pour la réaction DRM par rapport aux systèmes Ni<sub>R</sub>Fe, montrant le rôle du métal trivalent sur les propriétés structurales, texturales et catalytiques. Malgré leur surface spécifique élevée, l'activité des catalyseurs Ni<sub>R</sub>Fe est faible et peut être attribuée (i) à la localisation des espèces Fe<sup>3+</sup> en surface et (ii) à la perte de Ni-métal pendant le processus catalytique, due à la formation de l'alliage Ni-Fe favorisant la réaction RWGS. Les catalyseurs Ni<sub>R</sub>Cr affichent une activité remarquable entre 450 et 600 °C, notamment en termes de sélectivité dans une plage de températures aussi basses. La désactivation des catalyseurs à des températures plus élevées ou après un long temps de réaction suggère un comportement transitoire associé à la réduction des espèces NiO en particules métalliques Ni stabilisées par la phase NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sous-jacente ou la présence d'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pendant ce processus, les particules de Ni restent actives et sélectives jusqu'à ce que la phase spinelle NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> commence à être réduit, provoquant le frittage de la phase active. Les propriétés remarquables de ces catalyseurs partiellement réduits offrent des perspectives intéressantes pour l'utilisation de ces matériaux dans des processus non stationnaires (boucles ou cycles) de valorisation du méthane à des températures particulièrement basses pour reformuler les réactions par le CO<sub>2</sub>.

## Références bibliographiques

- [1] K. Rozov, Uberner, C.T. Gueho, F. Leroux, G. Renaudin, D. Kulil, L.W. Diamond. Cement and Concrete Research, 40 (2010) 1248-1254.
- [2] P. Benito, F.M. Labajos, V. Rives. J. Solid State Chem.179(2006) 3784-3797.
- [3] F. Kovanda, T. Rojka, P. Bezdicka, K. Jiratova, L. Obalova, K. Pacultova, Z. Bastl, T. Grygar. J. Solid State Chem. 182 (2009) 27-36.
- [4] A. Chatla, I.W. Almanassra, V. Kochkodan, T. Laoui, H. Alawadhi, M.A. Atieh. Catalysts 12 (2022) 1247.
- [5] K.S. Triantafyllidis, E.N. Peleka, V.G. Komvokis, P.P. Mavros. J. Colloid Interface Sci. 342 (2010) 427-436.
- [6] R. Frost, B. Reddy. Spectrochimica Acta. Partie A : Spectroscopie moléculaire and biomoléculaire, 65 (2006) 553 – 559.
- [7] L. Borromeo, U. Zimmermann, S.Andò, G. Coletti, D. Bersani, D. Basso, P. Gentile, B. Schulz, E. Garzanti. J. Raman Spectrosc. 48(2017) 983–992.
- [8] A.C. Vieira, R.L. Moreira, A. Dias. J.Phys.Cem.C. 113 (2009) 133358-133368.
- [9] A. Hayashi, H. Nakayama. Chemistry Letters, 40 (2011) 276-278.
- [10] A.Y. Faid, A.O. Barnett, F. Seland, S. Sunde. Electrochim. Acta 361 (2020) 137040.
- [11] R. Benrabaa, A. Löfberg, A. Rubbens, E. Bordes-Richard, R.N. Vannier, A. Barama. Catalysis Today 203 (2013) 188– 195.
- [12] J. Hyun-Kim, I. Soon- Hwang. Eng. Des. 235 (2005) 1029–1040.
- [13] O.N. Shebanova, P. Lazor. J. Solid State Chem. 174 (2003) 424–430.
- [14] P.R. Graves, C. Johnston, J.J. Campaniello. Mat. Bul Res. 23 (1988) 1651–1660.
- [15] V. D’Ippolito, G.B. Andreozzi, D. Bersani, P.P. Lotticib. J. Raman Spectrosc. 46 (2015) 1255–1264.
- [16] I. Matulková , P. Holec , I. Němec , H. Kitazawa , T. Furubayashi , J. Vejpravová. J Mol Struct , 1090 ( 2015 ) 70 - 75
- [17] BD Hosterman, JW Farley , AL Johnson.J Phys Chem Solids , 74 ( 2013 ) 985 - 990
- [18] Z. Wang, SK Saxena, P. Lazor . J Phys Chem Solids , 64 ( 2003 ) 425 - 431
- [19] S. Abelló, E. Bolshak, D.Montané. Applied Catalysis A: General. 450 (2013) 261– 274
- [20] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, N. Van der Pers. Chem. Eur. J. 13 (2007) 870-878.
- [21] F.Thevenit, R. Szymanski, P. Chaumette, Clays ClayMiner. 37(1989) 396.
- [22] J. Hanuza, M. Maczka, K. Hermanowicz, P. J. Deren, W. Streck, L. Folcik et H. Drulis, J. Solid State Chem., 148 (1999) 468.
- [23] F. P. Jiao, Z. Fu, L. Shuai, X. Chen. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 22 (2012), 476-482.

- [24] K. Takehira, T. Kawabata, T. Shishido, K. Murakami, T. Ohi, D. Shoro, M. Honda, K. Takaki. *Journal of Catalysis* 231 (2005) 92–104.
- [25] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Catal. Today*, 41(1998) 207.
- [26] W. Tsai, C. Chang, M. Lin, S. Chien, H. Sun, M. Hsieh. *Chemosphere*, 45 (2001) 51 – 58.
- [27] S. Mohmel, I. Kurjowski, D. Uecker, D. Muller, W. Gebner. *Cryst. Res Technol*, 37 (2002) 359-366.
- [28]. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages. Available online: <http://www.xpsfitting.com/> (accessed on 1 September 2022).
- [29] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2717-2730.
- [30] S.A. Hosseini, M.C. Alvarez-Galvan, J.L.G. Fierro, A. Niaei, D. Salari. *Ceramics International*, 39 (2013) 9253-9261.
- [31] R. Benrabaa, F. Aissat, N. Fodil Cherif, A. Gouasmia, P. Yeste, M.A. Cauqui. *Chemistry Select* 7 (2022) 104–133.
- [32] A.C. Pereira -Borges, J.A. Onwudili, H. Andrade, C. Alves, A. Ingram, S. Vieira de Melo, E. Torres. *Energies*, 13(2020) 45-53.
- [33] R. Raso, L. García, J. Ruíz, M. Oliva, J. Arauzo. *Applied Catalysis B: Environmental* (2020) 119-598.
- [34] K. Rouibah, A. Barama, R. Benrabaa, J. Guerrero-Caballero, T. Kane, R.N. Vannier, A. Rubbens, A. Löfberg. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 29725-29734.
- [35] K. Rouibah, A. Barama, R. Benrabaa, J. Guerrero-Caballero, T. Kane, R.N. Vannier, A. Rubbens, A. Löfberg. *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017), 29725-29734.
- [36] R. Benrabaa, H. Boukhrouf, A. Löfberg, A. Rubbens, R.N. Vannier, E. Bordes-Richard, A. Barama. *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012) 95-604.
- [37] R. Benrabaa, A. Löfberg, A. Rubbens, A.; Bordes-Richard, E.; Vannier, R.N.; Barama, A. *Catal. Today* 203(2013) 188-195.
- [38] S. Bhavsar, M. Najera, R. Solunke, G. Vesper, *Catal. Today* 228 (2014) 96-105.
- [39] S. Bhavsar, G. Vesper, *RSC Adv.* 4 (2014) 47254-47267.
- [40] V. Galvita, H. Poelman, C. Detavernier, G. Marin, *Appl. Catal. B: Environ.* 164 (2015) 184-191.
- [41] A. Löfberg, J. Guerrero-Caballero, T. Kane, A. Rubbens, L. Jalowiecki-Duhamel, *Appl. Catal. B: Environ.* 212 (2017) 159-174.
- [42] A. Löfberg, J. Guerrero-Caballero, T. Kane, L. Jalowiecki-Duhamel, *Chem. Eng. Process.: Process Intensification* 122 (2017) 523–529.

- [43] M. Tang, L. Xu, M. Fan, a review, *Appl. Energy* 151 (2015) 143–156.
- [44] S. Assabumrungrat, S. Charoenseri, N. Laosiripojana, W. Kiatkittipong, P. Praserttham. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 6211–6220.
- [45] T. V. Reshetenko, L. B. Avdeeva, A. A. Khassin, G. N. Kustova, V. A. Ushakov, E. M. Moroz, A. N. Shmakov, V. V. Kriventsov, D. I. Kochubey, Y. T. Pavlyukhin, A. L. Chuvilin et Z. R. Ismagilov. *Appl. Catal. A.*, 268 (2004)127.

# *Caractérisations physico-chimiques et tests catalytiques des catalyseurs ZnM(M=Cr, Fe)-500*

*Dans le chapitre III, nous avons remarqué l'effet significatif du métal trivalent dans la réaction de reformage sec du méthane. En effet, les systèmes contenant du chrome (2,3 NiCr) montrent une activité remarquable et une stabilité modérée, alors que les catalyseurs à base du fer (2,3 NiFe) ne présentent aucune activité catalytique et ce quel que soit le ratio utilisé. Dans le but d'augmenter la stabilité des formulations à base du chrome et améliorer le comportement catalytique des systèmes NiFe, nous avons pensé à substituer le métal divalent  $Ni^{2+}$  par les cations  $Zn^{2+}$ .*

*Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la caractérisation de la structure, la texture et à la réductibilité des phases HDL ZnM (M=Cr, Fe) élaborées par coprécipitation à pH constant et des phases ODL obtenues après calcination des phases HDL à 500 °C.*

*La stabilité des précurseurs HDL a été étudiée par analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse (ATG-TD-SM). Les propriétés structurales et texturales des HDL et des oxydes mixtes correspondants ont été déterminées par : diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie laser Raman (SLR), spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF), mesure des aires spécifiques par B.E.T et par spectroscopie de photoémission X (XPS). Le comportement rédox des catalyseurs calcinés à 500 °C a été suivi par réduction en température programmée sous hydrogène ( $H_2$ -RTP). Comme les systèmes du chapitre III, les catalyseurs élaborés ont été également évalués dans la réaction de reformage du méthane avec  $CO_2$ .*

## 4. 1 Etude de la stabilité des phases HDL

### 4.1.1. Analyse par ATG-ATD-SM

La stabilité thermique du précurseur ZnCr-HDL a été suivie par ATD-ATG couplée à la spectroscopie de masse (SM). Cette étude nous a permis de suivre, en fonction de la température, la décomposition des précurseurs et de déterminer la température de leur calcination la plus adéquate. Le couplage ATD-ATG-SM nous a permis de visualiser les espèces responsables des différentes pertes de masse.

Les thermogrammes des différentes phases sont représentés dans la Figure 4.1. Les résultats font apparaître principalement trois étapes de décomposition jusqu'à 500-600 °C : la déshydratation, la déshydroxylation, le départ de l'anion interlamellaire.

Les différentes pertes de masse et leurs températures respectives sont consignées dans le Tableau 4.1 et les différentes espèces dégagées lors de l'analyse ATG-SM présentées dans la Figure 4.2. Pour l'échantillon analysé, les espèces responsables de la perte de masse sont l'eau, les carbonates et les nitrates. Sur le thermogramme enregistré, la masse 18 correspond à H<sub>2</sub>O, les masses 30 et 46 à NO et NO<sub>2</sub>, respectivement et les masses 28 et 44 à CO et CO<sub>2</sub>, respectivement.

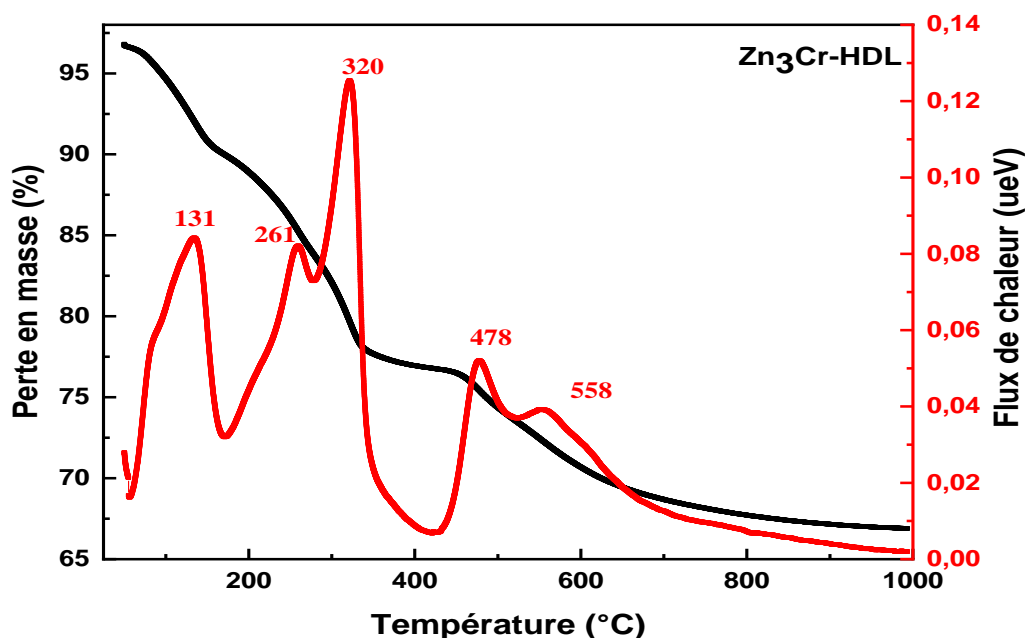


Figure 4.1. Thermogrammes ATG-ATD de l'échantillon Zn<sub>3</sub>Cr-HDL, réalisées sous air.

La décomposition thermique de la phase Zn<sub>3</sub>Cr-HDL peut être interprétée comme suit :

- Au cours de la première étape, de la température ambiante à 200 °C, un premier phénomène endothermique a lieu correspondant à une première perte de masse jusqu'à 8 % causée par le départ de l'eau adsorbée à la surface des cristallites et une quantité de l'eau interlamellaire [1].
- La deuxième perte de masse de l'ordre de ~8 % à des températures élevées de 200 °C à 320 °C, elle est attribuée aux :
  1. Phénomène de décomposition des anions : décarboxylation des anions de compensation (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) en CO<sub>2</sub> et les nitrates en NO principalement.
  2. Phénomène de déshydroxylation des feuillets qui correspond à la libération d'eau.

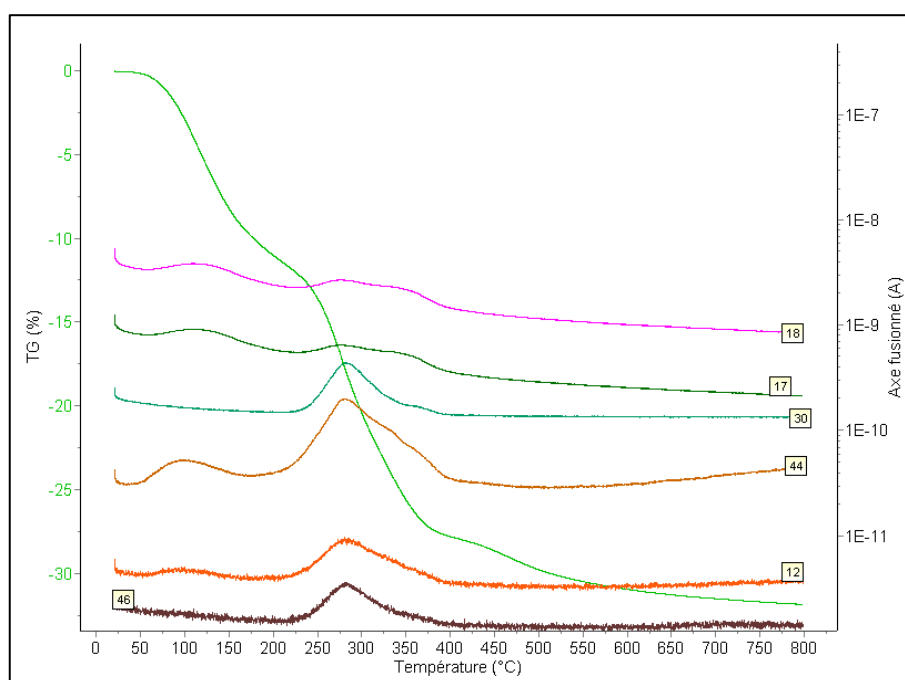
Ces deux phénomènes entraînent la destruction de la structure de l'hydrotalcite et la formation d'oxydes mixtes M<sup>II</sup><sub>x</sub>M<sup>III</sup><sub>y</sub>O<sub>z</sub>, deux groupements hydroxyles des feuillets sont remplacés par deux atomes d'oxygènes des anions [1]. Un phénomène endothermique présent dans la courbe ATD centré à 330°C confirme ainsi les hypothèses précédentes.

- La dernière perte de masse s'effectue entre 320°C et 600°C avec un phénomène endothermique sur la courbe ATD (signal centré à 600 °C). Cette perte de masse de 9 %, peut être associée au départ des nitrates et l'élimination des carbonates [1].

L'analyse par spectroscopie de masse (SM) de l'échantillon Zn<sub>3</sub>Cr-HDL présente les différentes espèces dégagées au cours de traitement thermique, la première perte de masse due à la perte de l'eau physisorbée, dans le deuxième palier l'analyse SM détecte une quantité d'eau dégagée qui n'a pas été éliminée au cours de la première étape et de plus, un dégagement de CO<sub>2</sub>, la dernière perte correspond au départ des NOx.

**Tableau 4.1** Résultats ATG-SM sous air des HDL synthétisés.

Le produit HDL	Domaine de T° (°C)	Espèces dégagées	% de masse perdue	% totale de masse perdue	% totale de masse perdue théorique
R=3 [Zn <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> (OH) <sub>2</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.125</sub>	51-156	H <sub>2</sub> O	7.44	26.58	22,69
	156-350	H <sub>2</sub> O, NO, CO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	8.87		
	350 -600	NO, CO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	9.97		



**Figure 4.2.** ATD couplée à la spectroscopie de masse sous air de l'échantillon Zn<sub>3</sub>Cr-HDL synthétisés.

## 4.2 Propriétés structurales des HDL et ODL

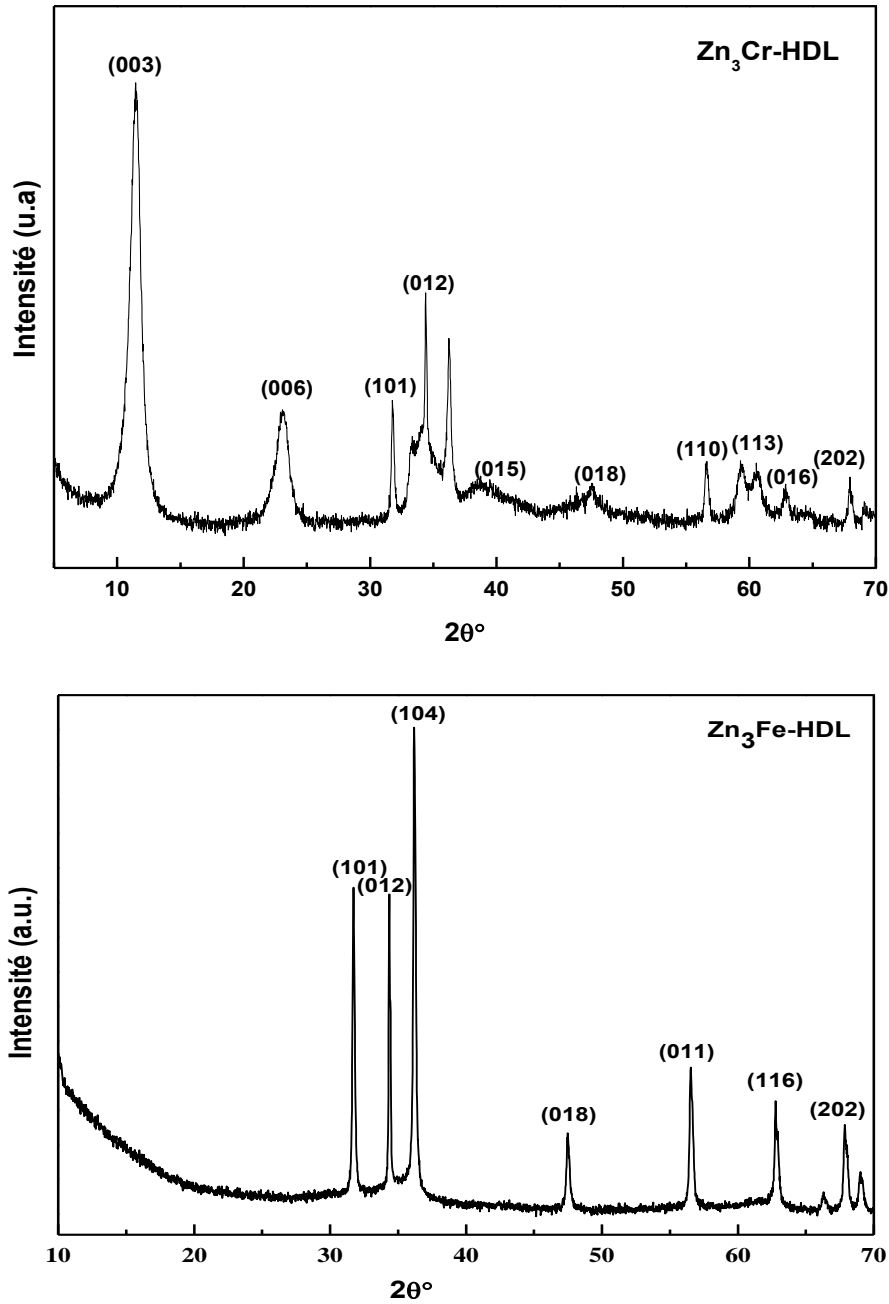
### 4.2.1 Etude par DRX de la structure cristalline des HDL et ODL

#### 4.2.1.1 Les phases HDL

La méthode de caractérisation par Diffraction des Rayons X est la plus simple pour la détermination des structures cristallines des HDL, et pour identifier les distances interlamellaire  $d_{hkl}$  et les paramètres cristallographiques ( $a$  et  $c$ ) par la mesure des angles de diffraction dans le plan cristallin. Les diffractogrammes RX des phases synthétisées  $Zn_3M$ -HDL ( $M=Cr, Fe$ ) montrent que son allure est tout à fait caractéristique d'un hydroxyde double lamellaire avec notamment une série de raies ( $00l$ ) à faible  $2\theta^\circ$  donnant accès à la distance interlamellaire et à plus grand  $2\theta^\circ$  les raies de diffraction ( $h0l$ ), ( $0kl$ ) et ( $hk0$ ) qui confirment la structure du feuillet HDL, structure hexagonale de symétrie rhomboédrique R-3m [2].

Les diffractogrammes présentent des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de  $2\theta$  ainsi que des pics moins intenses et asymétriques aux valeurs  $2\theta$  plus élevées [2]. La structure HDL est justifiée pour la phase  $Zn_3Cr$ -HDL par la présence des pics de diffraction caractéristiques (003), (006), (101), (012), (015), (018), (110), (113), (116), (202), situés à  $2\theta$  ( $^\circ$ )  $\approx 11,27 ; 22,79 ; 33,5 ; 34,49 ; 38,64 ; 45,52 ; 60,63 ; 61,88 ; 65,51 ; 71,70^\circ$  [3].

Pour la formulations  $Zn_3Fe$ -HDL synthétisée (Figure 4.3), nous avons constaté l'absence des pics caractéristiques de la phase HDL dans cette dernière, l'absence de la structure HDL est du probablement liée aux conditions opératoires utilisées lors de la synthèse.



**Figure 4.3.** Diffractogrammes RX des phases HDL Zn<sub>3</sub>Cr et Zn<sub>3</sub>Fe.

On peut constater que parmi les raies observées des diffractogrammes enregistrés, les deux premières sont d'intensité plus importante aux faibles valeurs de  $2\theta \approx (11^\circ \text{ et } 22^\circ)$  qui correspondent respectivement au plan de diffraction (003) et (006) et sont toutes les deux de type (00 $l$ ), à savoir (003) et (006) représentant les feuillettes (00 $l$ ) suivant l'axe  $\vec{c}$  de la maille. Ce résultat est tout à fait conforme à la littérature des structures HDL [4]. Les pics situés à  $2\theta \approx 11$  et  $22^\circ$  ont été indexés comme étant (003) et (006) et correspondent à  $d_{003} \approx 7,5\text{\AA}$  et  $d_{006} \approx 3,34\text{\AA}$  selon la loi de Bragg. Cette réflexion de base correspond à l'espace interfeuillelet  $d_{hkl}$  avec

$d_{hkl}=d_{003}=2d_{006}$  et elle permet de calculer le paramètre hexagonale  $\vec{c}$  de la maille. Soit  $\vec{c}(A^\circ) = 3d_{(003)}$  [5].

La raie (110) est la seule facilement observable sur les diffractogrammes parmi les raies de type  $(hk0)$  et sa position angulaire [2] aux environs de  $2\theta \approx 60^\circ$  correspond à  $d_{110} \approx 1,52\text{\AA}$ . Cette réflexion est indépendante du mode d'empilement des couches constituant l'hydroxyde lamellaire [5].

Les valeurs des distances inter réticulaires sont regroupés en annexe. Les paramètres de maille «  $a$  » et «  $c$  » calculées pour les phases  $Zn_3Cr$  sont regroupés dans le **tableau 4. 2**.

**Tableau 4. 2** Paramètres de maille des phases ( $Zn_3Cr$  et  $Zn_3Fe$ )-HDL.

HDL	$d_{(003)}(A^\circ)$	$c (A^\circ)$	$d_{(110)}(A^\circ)$	$a (A^\circ)$
$Zn_3Cr$	7,71	23,13	1,55	3,1

#### 4.2.1.2. Les phases ODL

Pour les échantillons calcinés, le traitement thermique de la phase est réalisé à  $500^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffage de  $5^\circ\text{C}$  par minute, maintien à  $500^\circ\text{C}$  pendant 4 heures et enfin un refroidissement.

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X sur poudre pour les catalyseurs calcinés sont illustrés dans la figure 4.4. Ces diffractogrammes montrent que la calcination modifie la structure cristalline des HDL, par déshydratation et décarbonisation [4] donnant lieu à un mélange d'oxydes. Pour l'ensemble des échantillons calcinés, les diffractogrammes enregistrés montrent la disparition des deux premières raies de diffraction (003) et (006) caractéristiques de la structure lamellaire ce qui confirme la destruction de la structure lamellaire. Ce comportement se traduit par le départ de l'eau interlamellaire et des anions carbonates  $CO_3^{-2}$ .

Les deux diffractogrammes à base de Zn ( $Zn_3Cr$ -500 et  $Zn_3Fe$ -500) révèlent des pics fins engendrés par des cristallites de tailles plus importantes. La relation entre la forme des pics de diffraction (largeur moyenne du pic à mi-hauteur : FWHM) et la taille des cristallites (Cs) est donné par la relation de Debye Scherrer :  $Cs = K \lambda / FWHM .\cos \theta$ .

Les deux systèmes  $Zn_3Cr$ -500 et  $Zn_3Fe$ -500 montrent la présence d'un mélange de phases confirmant l'existence de la phase spinelle et l'oxyde de zinc, les phase spinelle  $ZnCr_2O_4$  et  $ZnFe_2O_4$  sont caractérisés par les raies de diffraction localisées à  $2\theta (^\circ) \approx 30,32 ; 35,68 ; 43,35 ; 53,95 ; 57,37 ; 62,80 ; 74,65 ; 89,65 ; 95,11$  (PDF 87-0028) et à  $2\theta \approx 29,7^\circ ; 35,1^\circ ; 42,6^\circ ; 53,2^\circ ; 56,4^\circ ; 62,2^\circ$  (PDF. 01-079-1150) respectivement. L'oxyde de zinc est

caractérisé par les raies à  $2\theta \approx 31,78^\circ$  ;  $34,32^\circ$  ;  $36,28^\circ$  ;  $47,46^\circ$  ;  $56,60^\circ$  ;  $62,80^\circ$  ;  $66,30^\circ$  ;  $67,88^\circ$  ;  $69,02^\circ$  (PDF 89-1397). On note qu'aucune raie de l'oxyde du fer ou du chrome n'est détectée. L'absence de ces oxydes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) dans nos formulations est probablement due à la faible cristallinité (forme amorphe) de ces derniers ou ils sont présents dans le volume de nos catalyseurs sous forme de petites cristallites fortement dispersés et ne possédant pas une taille suffisante pour diffracter les rayons X.

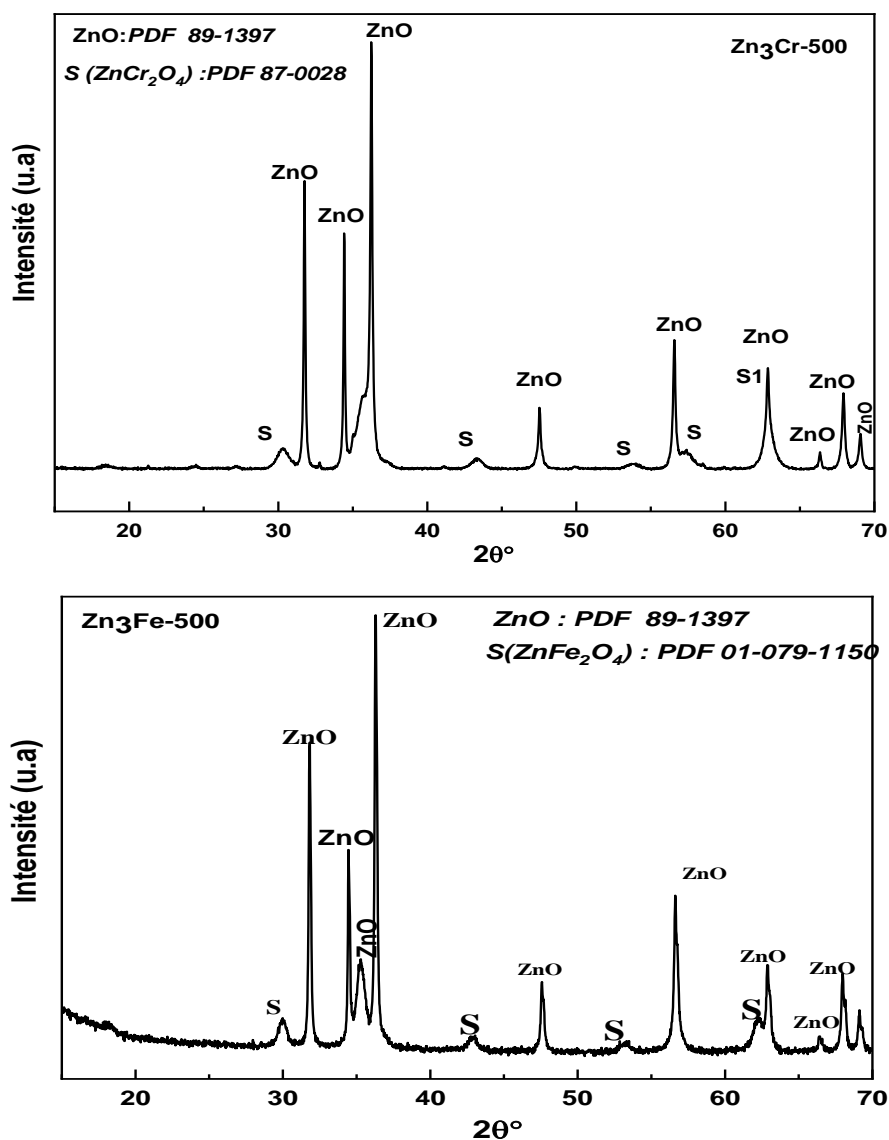


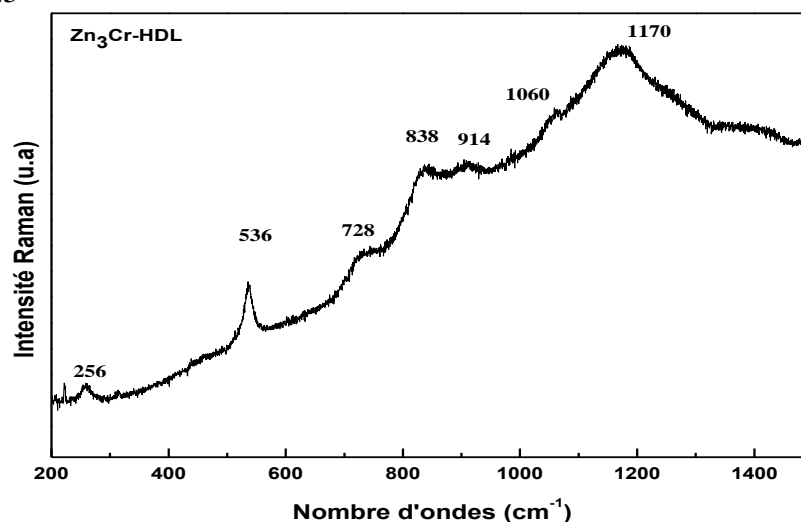
Figure 4.4. Diffractogrammes DRX des phases  $\text{Zn}_3\text{Cr-500}$  et  $\text{Zn}_3\text{Fe-500}$ .

## 4.2.2. Analyse par spectroscopie laser Raman

### 4.2.2.1. Les phases HDL

La poudre  $\text{Zn}_3\text{Cr-HDL}$  a été également caractérisées par spectroscopie laser Raman pour renforcer ou compléter les analyses obtenues par Diffraction des Rayons X.

Le spectre Raman enregistré pour la formulation Zn<sub>3</sub>Cr-HDL est représenté au moyen de la figure 4.5



**Figure 4.5.** Spectre Raman de la phase Zn<sub>3</sub>Cr-HDL.

La présence de la structure hydrotalcite est confirmée par l'apparition des bandes Raman situées à ~300 et ~1200 cm<sup>-1</sup> typiques de ce type de structure. Les résultats Raman sont en très bon accord avec ceux de la littérature [6] pour le solide Zn<sub>3</sub>Cr-HDL. La bande localisée à 1060 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison carbone oxygène du groupe CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, et est en accord avec les travaux de Frost et al [7].

En comparant avec la valeur de 1080 cm<sup>-1</sup> généralement obtenue pour les carbonates purs [8], le déplacement de la bande vers les basses fréquences signifie des interactions avec l'ion carbonate dans les feuillet.

**Tableau 4.3** Bandes Raman détectables et leurs attributions de Zn<sub>3</sub>Cr-HDL élaboré.

HDL	Bande Raman (cm <sup>-1</sup> )	Attributions	Réf.
Zn <sub>3</sub> Cr	728	Oscillations asymétriques $\nu_4$ modes de flexion des CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> et NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[1,9]
	830	Torsion en d'hors du plan $\nu_1$ des NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	914	Déformation de Zn-OH	
	1173	Etirement symétrique $\nu_1$ des NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	

La bande observée à  $536\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Zn}_3\text{Cr-HDL}$  provient de l'unité inter-couche carbonate-eau, où les deux atomes d'hydrogène de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  sont pontés vers deux atomes d'oxygène de l'anion carbonate, indiquant fortement la présence de carbonate dans le système [7].

#### 4.2.2.2 Les phases ODL

Les spectres Raman pour les phases calcinées  $\text{Zn}_3\text{Cr-500}$  et  $\text{Zn}_3\text{Fe-500}$ , sont présentés sur la figure 4.6. La formation de la phase spinelle  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  dans les deux échantillons calcinés à  $500\text{ °C}$  est confirmée dans la région spectrale  $200\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ .

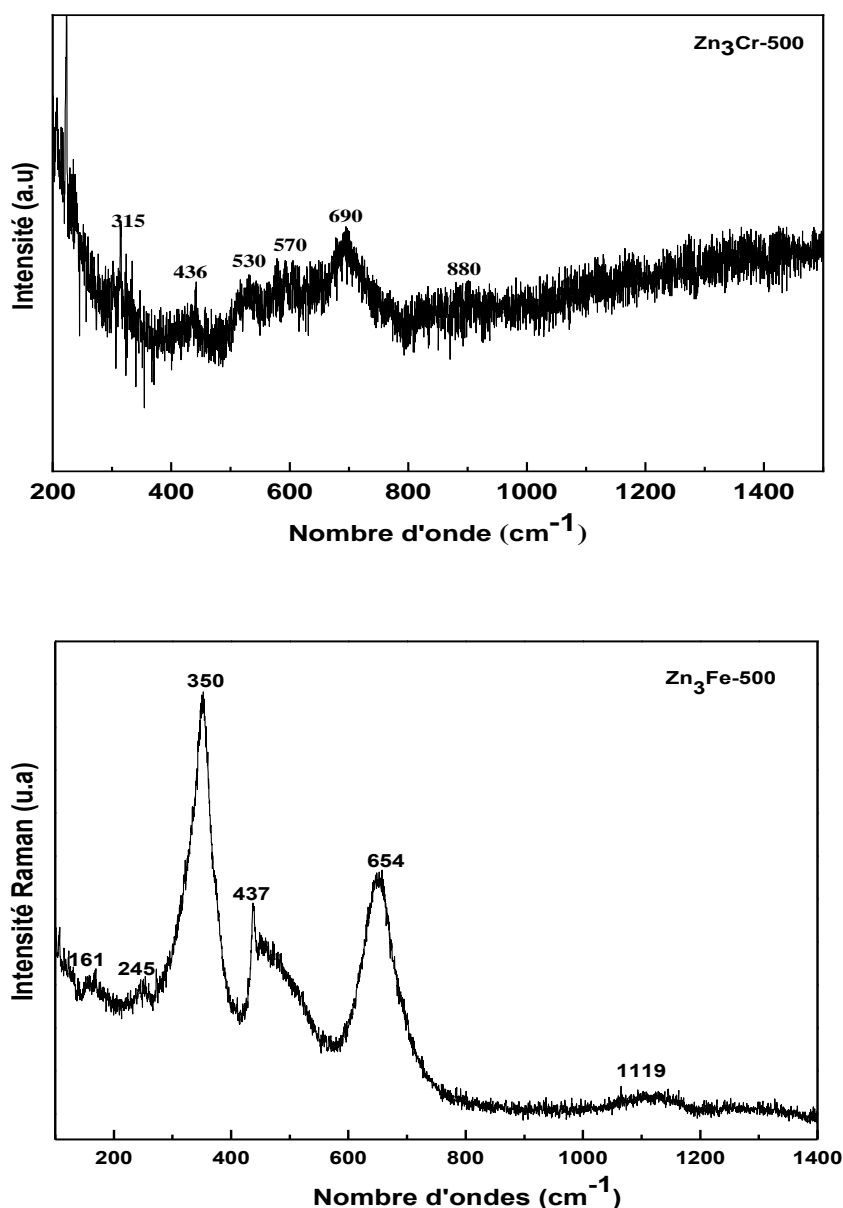


Figure 4.6. Spectres Raman des oxydes  $\text{Zn}_3\text{Cr-500}$  et  $\text{Zn}_3\text{Fe-500}$ .

Pour le solide Zn<sub>3</sub>Cr-500, le spectre Raman enregistré a mis en évidence des bandes attribuées à la phase spinelle ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (~528,689 cm<sup>-1</sup>) [10] et l'oxyde de zinc (~315, 436, 570 cm<sup>-1</sup>) [11]. Comme les solides Ni<sub>R</sub>Cr-500, l'oxyde de chrome est également présent dans la formulation Zn<sub>3</sub>Cr-500, cependant, il est sous forme CrO caractérisé par la bande à ~ 880 cm<sup>-1</sup>[10]. Le type de l'oxyde de chrome détecté (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour Ni<sub>R</sub>Cr-500 et CrO pour Zn<sub>3</sub>Cr-500) peut être lié à l'environnement chimique des espèces Cr.

Pour le système Zn<sub>3</sub>Fe-500, un mélange de phase composé de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnO est observé, on note la présence de la phase spinelle ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est identifiée par les bandes de vibration localisées à ~ 350, 650 cm<sup>-1</sup> [11] et l'oxyde de zinc à ~436 cm<sup>-1</sup>[12]. La bande de très faible intensité vers 245 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à la présence de l'oxyde du fer (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [13].

### 4.2.3 Analyse par spectroscopie IRTF

#### 4.2.3.1. Les phases HDL

Les phases HDL ont été également caractérisées par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier. C'est une technique de caractérisation très utilisée pour l'étude des structures de type hydroxyde double lamellaire (HDL). Cette technique permet de détecter la présence d'anions carbonate, *via* la bande de vibration caractéristique ν<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>) aux alentours de 1360 cm<sup>-1</sup> [14].

Le spectre infrarouge de l'échantillon Zn<sub>3</sub>Cr-HDL est illustré sur la figure 4.7. L'analyse montre que l'allure du spectre est similaire à celle des hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions carbonates intercalés [14, 15].

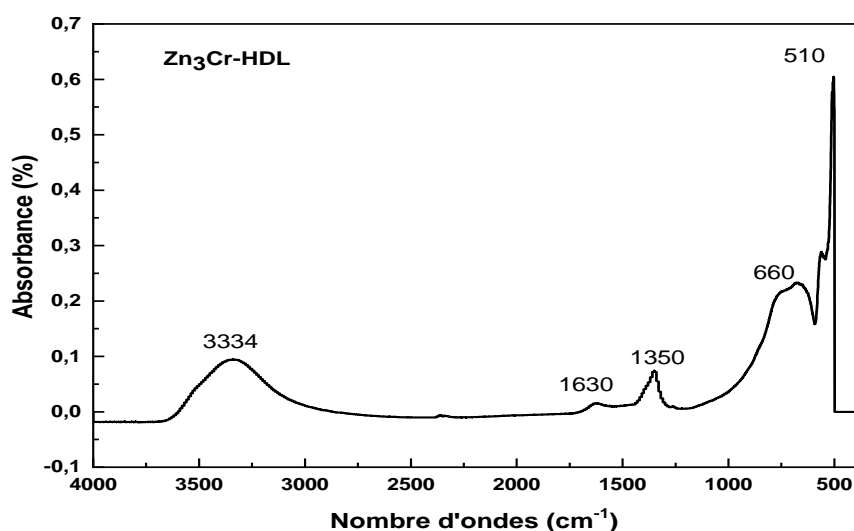


Figure 4.7. Spectres IRTF des phases Zn<sub>3</sub>Cr-HDL.

Le système  $Zn_3Cr$ -HDL confirme des bandes caractéristiques avec des intensités plus au moins identiques. La figure 4.7 montre le spectre d'absorption IR de  $Zn_3Cr$ -HDL pour lequel la caractéristique spectrale est assez similaire aux systèmes précédents ( $Ni_3Fe$ -HDL et  $Ni_3Cr$ -HDL), dans le domaine  $500-4000\text{ cm}^{-1}$ . Les nombres d'onde enregistrés à  $3334\text{ cm}^{-1}$  pour l'élongation symétrique de la liaison vs (O-H) et à  $1630\text{ cm}^{-1}$  pour la déformation angulaire  $\delta_s$  ( $H_2O$ ) indiquent clairement la formation de liaisons hydrogène dans les couches d'hydrocalcite [14, 15].

- On note sur le spectre une bande large située vers  $1350\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation antisymétrique des carbonates interlamellaires ( $\nu CO_3^{2-}$ ) [15].
- Les bandes de vibration à des fréquences faibles (en dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) sont attribuées aux liaisons métal-oxygène [3].

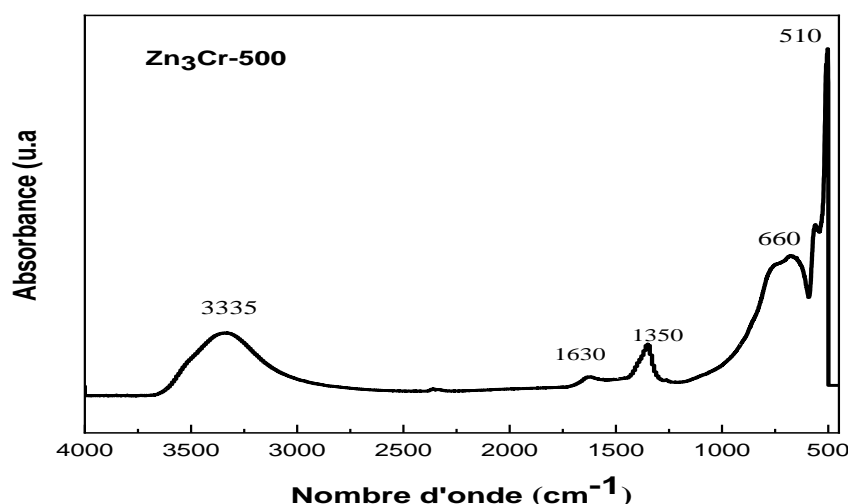
Les résultats obtenus montrent que quelle que soit la composition de la phase HDL, l'allure générale est similaire à celle mentionnée dans la littérature [15, 16].

**Tableau 4.5** Bandes et types de vibrations des groupements présents dans 3-Zn-Cr-100

HDL	Bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Groupement correspondant
$Zn_3Cr$	$\approx 3334$	Vibration d'élongation symétrique des groupements hydroxyle $OH$ liés par liaison hydrogène.
	$\approx 1630$	Vibration de déformation symétrique de l'eau $H - OH$ liée par liaison hydrogène
	$\approx 1350$	Vibration d'élongation antisymétrique des ions $CO_3^{2-}$
	$\approx 660$	Vibration de liaison $MO - M$
	$\approx 510$	Vibration de liaison $M - O$

#### 4.2.3.2. Les oxydes ODL

Le spectre infrarouge du catalyseur  $Zn_3Cr$ -500 dans la gamme  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  est représenté dans la figure 4.8.



**Figure 4.8.** Spectres IRTF de la formulation Zn<sub>3</sub>Cr-500.

Les spectres IRTF du catalyseur calciné à 500 °C montre principalement trois différences majeures qui peuvent être résumées comme suit :

- L'effondrement de la structure HDL du fait de la déshydroxylation thermique du feuillet est confirmé par la diminution de l'intensité de l'étirement OH à la bande environ 3330cm<sup>-1</sup>
- La diminution de la bande nette à 1630 cm<sup>-1</sup>.
- La diminution de la bande à 1340 cm<sup>-1</sup> de l'ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

La diminution de l'intensité de ces pics traduit la destruction complète de la structure cristalline des HDL par le départ de l'eau et des anions carbonate.

### 4.3 Propriétés texturales des ODL

La texture des milieux poreux est identifiée par adsorption–désorption physique du diazote (N<sub>2</sub>) à sa température de liquéfaction (77k) à la surface du solide préalablement dégazé afin d'éliminer toutes traces d'eau et de CO<sub>2</sub>. Le tableau 4.6 résume les différents résultats obtenus et les isothermes d'adsorption–désorption de l'azote sont représentées sur la figure 4.9. La distribution du volume poreux en fonction du rayon des pores est illustrée sur la figure 4.10.

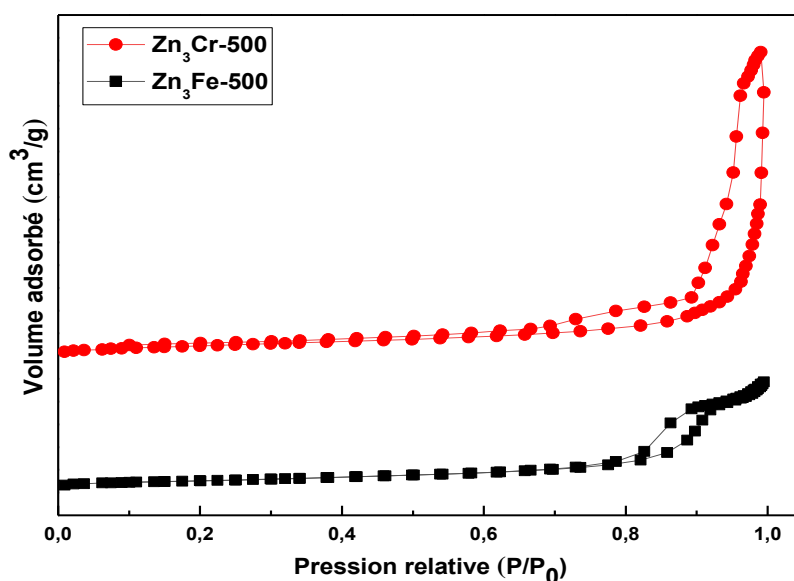
**Tableau 4.6.** Propriétés de surface des catalyseurs synthétisés.

Catalyseur	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre des pores (Å)	
			B.E.T.	B.J.H
Zn <sub>3</sub> Cr-500	24	0,21	347	332
Zn <sub>3</sub> Fe-500	18	0.07	164	145

Les valeurs typiques de la surface spécifique mesurée par la technique B.E.T varient de 18 à 24 m<sup>2</sup>/g. L'échantillon contenant du Cr présente la grande surface (24 m<sup>2</sup>/g). Les résultats obtenus montrent des surfaces spécifiques inférieures à celle qui avait été précédemment obtenue pour les catalyseurs Ni<sub>R</sub>Cr-500 et Ni<sub>R</sub>Fe-500 (chapitre 3). Cette variation au niveau des valeurs des surfaces spécifiques peut être corrélée à la substitution de Ni<sup>+2</sup> par Zn<sup>+2</sup>. On constate par ailleurs, qu'une augmentation de la dimension des pores s'accompagne toujours d'une augmentation de la surface B.E.T.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenus pour nos systèmes catalytiques sont similaires à celles enregistrées pour les composés de type hydroxydes doubles lamellaires [17].

Les isothermes enregistrées pour les deux systèmes ont la forme de type IV [18]. Ils sont caractéristiques de la mésoporosité. La taille de pores varie entre 2 et 50 nm [18]. Les échantillons ont montré un comportement d'hystérésis H3 selon la classification IUPAC [18], correspondant à des mésopores ouverts aux deux extrémités. En général, ce type d'hystérésis est généralement observé sur des solides contenant des agrégats ou des agglomérations de particules formant des pores fendus avec des tailles non-uniformes [2].

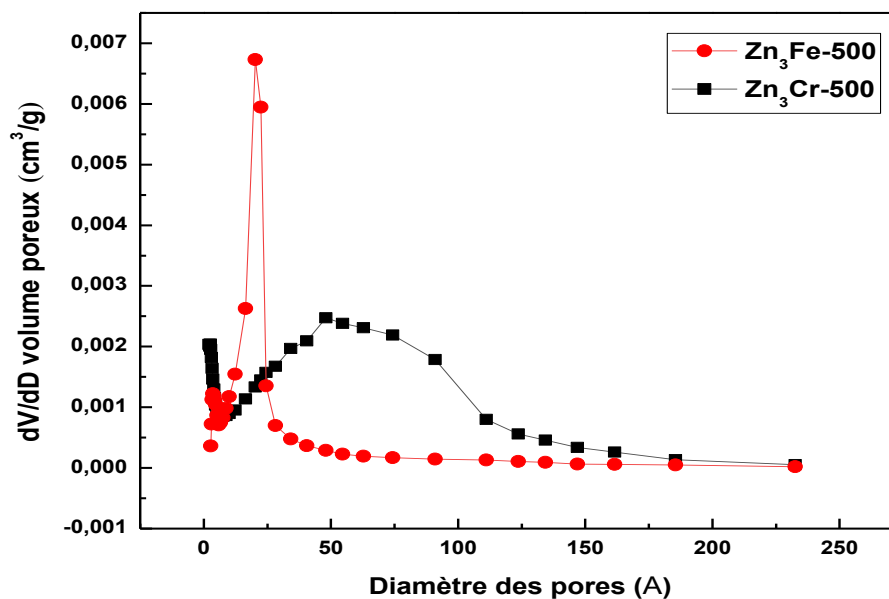


**Figure 4.9.** Isothermes d'adsorption-désorption des échantillons calcinés à 500 °C.

Dans les boucles d'hystérésis, des légers changements ont été observés en raison des conditions de synthèse (température et durée de l'opération, et la nature de métal trivalent) et de l'état de cristallinité des composés montré par DRX car un produit bien cristallisé se caractérise généralement par un domaine cristallisé de taille élevée et une faible surface spécifique [17]. Les boucles se sont fermées autour d'une pression relative ( $P/P_0$ ) de l'ordre 0,55 et 0,75

pour  $Zn_3Cr-500$  et  $Zn_3Fe-500$ , respectivement, ce qui est dû à la nature mésoporeuse des échantillons.

Les courbes de distribution des diamètres des pores des catalyseurs  $Zn_3Cr-500$  et  $Zn_3Fe-500$  sont présentés sur la figure 4.10. Nous remarquons que les échantillons présentent une mésoporosité dont le diamètre est de 347 Å pour  $Zn_3Cr-500$  et 146 Å pour  $Zn_3Fe-500$ . Ainsi, des structures mésoporeuses sont formées lors de la calcination de ces matériaux catalytiques.



**Figure 4.10.** Distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores des catalyseurs  $Zn_3Cr-500$  et  $Zn_3Fe-500$ .

#### 4.4. Propriétés de surface des ODL

Les propriétés de surface de nos catalyseurs ont été étudiées par XPS. Les Figures 4.11 à 4.13 représentent les spectres de photoémission des niveaux  $2p$  du zinc (raie  $Zn\ 2p_{3/2}$ ),  $2p$  du fer (raie  $Fe\ 2p_{3/2}$ ),  $2p$  du chrome (raie  $Cr\ 2p_{3/2}$ ) et  $1s$  de l'oxygène (raie  $O\ 1s$ ) obtenus sur les différents échantillons calcinés à 500 °C. Les valeurs des énergies de liaison des raies  $Zn2p$ ,  $Fe2p$ ,  $Cr2p$  et  $O1s$  ainsi que les résultats de la quantification des rapports atomiques  $Zn/Cr$  et  $Zn/Fe$  calculés à partir des intensités des photopics sont regroupés dans le Tableau 4.5.

Les compositions de surface (Tableau 4.7), calculées pour les échantillons analysés, dépendent de la nature des métaux utilisés. Les deux catalyseurs montrent des rapports opposés, la formulation  $Zn_3Cr-500$  présente une stœchiométrie de surface un peu faible ( $Zn/Cr=2.1$ ) par rapport à la stœchiométrie de départ indiquant une surface riche en espèces

de  $\text{Cr}^{3+}$ . En revanche, le système  $\text{Zn}_3\text{Fe-500}$  montre un rapport atomique Zn/Fe plus grand (Zn/Fe =5.5) par rapport à la composition attendue, mettant en évidence la présence de plus d'espèces de fer en surface que dans le volume.

La décomposition des spectres enregistrés ne montre qu'une composante pour les espèces Cr, Fe et Zn (Figures 4.11-4.13). Les valeurs d'énergie de liaison sont 1021.3-1021.6 eV pour le zinc, 710,6 eV pour Fe 2p (figures 4.11-figures 4.12), accompagnées de la présence d'un satellite à plus haute énergie (7,7 eV). Le pic principal était une indication claire de la présence d'espèces de Fe(III) seulement sur la surface de catalyseur [19].

Pour le catalyseur  $\text{Zn}_3\text{Cr-500}$ , la valeur de l'énergie de liaison de la raie Cr 2p est de 576.4 eV. Cette valeur caractérise la présence des espèces  $\text{Cr}^{3+}$  dans notre formulation. Après décomposition du spectre Cr 2p, il s'est avéré l'absence totale de  $\text{Cr}^{6+}$  dans notre composition  $\text{Zn}_3\text{Cr-500}$ .

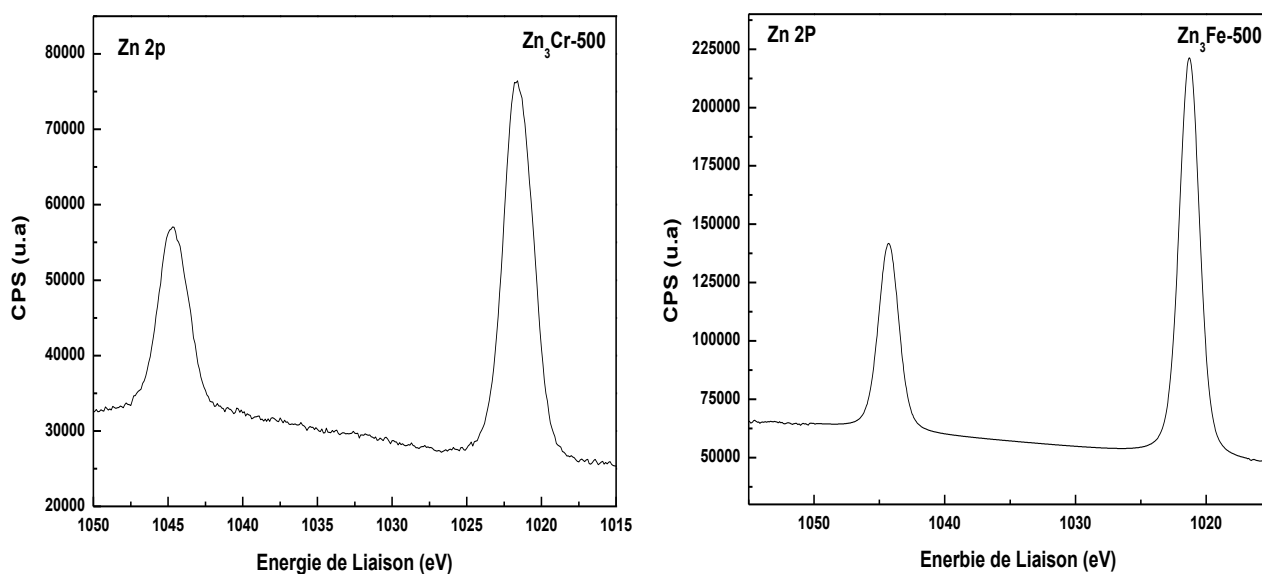
**Tableau 4.7** Energie de liaison (en eV) et les rapports atomiques Ni/M (M=Fe ou Cr) obtenus par XPS.

Catalyseur	Zn <sup>a</sup>	Fe <sup>a</sup>	Cr <sup>a</sup>	Zn/Fe <sup>b</sup>	Zn/Cr <sup>c</sup>
<b>Zn<sub>3</sub>Cr-500</b>	1021.6	--	576.4	--	2.1
<b>Zn<sub>3</sub>Fe-500</b>	1021.3	710.6	--	5.5	--

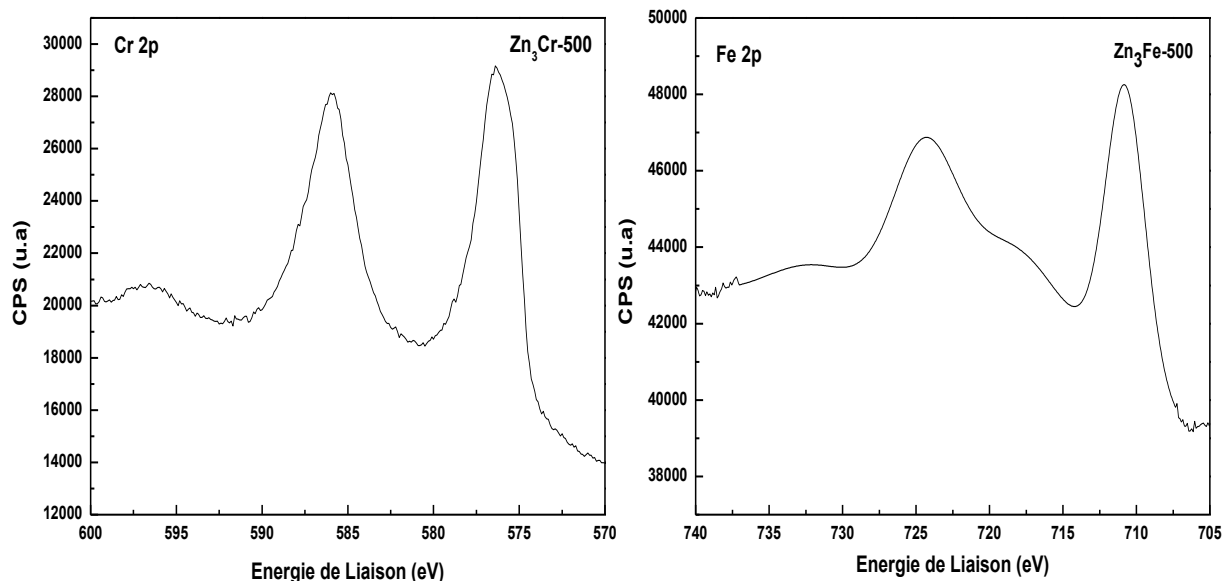
(<sup>a</sup>) Energie de liaison (eV)

(<sup>b</sup>) Rapport atomique Zn/Fe = 3

(<sup>c</sup>) Rapport atomique Zn/Cr = 3

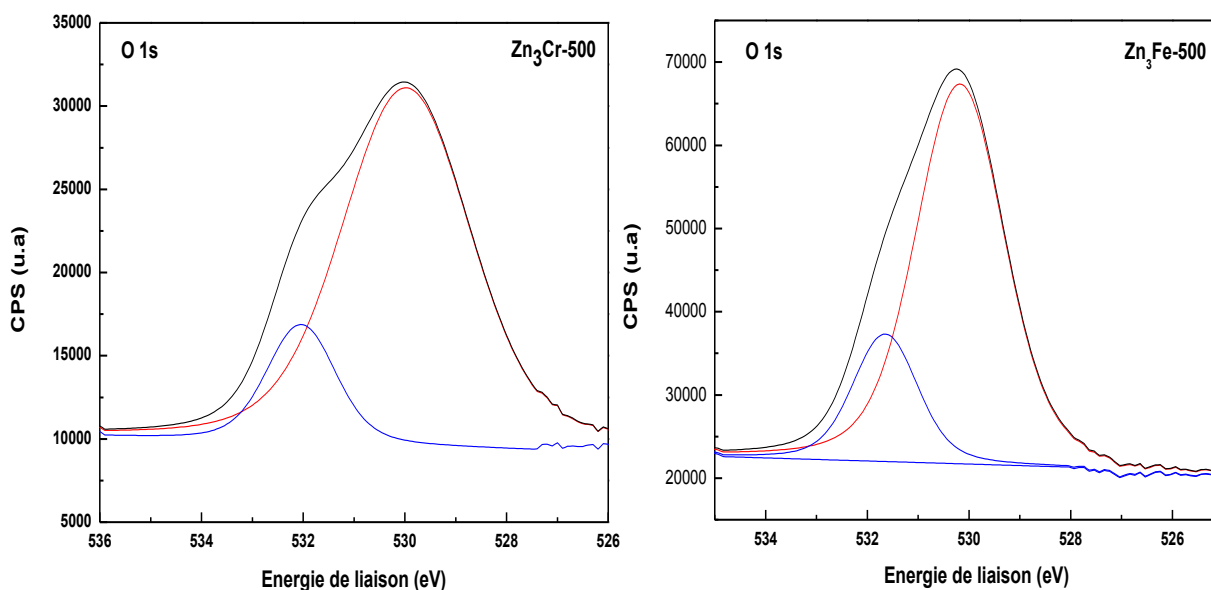


**Figure 4.11.** Spectres XPS de la raie Zn 2p des catalyseurs  $\text{Zn}_3\text{Cr-500}$  et  $\text{Zn}_3\text{Fe-500}$ .



**Figure 4.12.** Spectres XPS des raies Cr 2*p* et Fe 2*p* des catalyseurs Zn<sub>3</sub>Cr-500 et Zn<sub>3</sub>Fe-500.

Cependant, la décomposition de la raie 1*s* de l'oxygène (Figure 4.13) montre, pour les deux formulations calcinées à 500 °C, deux composantes dont l'énergie de liaison est totalement différente. La première composante, correspondant à la plus faible énergie de liaison (~530 eV), est associée à l'oxygène du réseau cristallin O<sup>2-</sup> 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 H<sub>2</sub>O adsorbés à la surface solide.



**Figure 4.13.** Spectres XPS de la raie O 1*s* des catalyseurs Zn<sub>3</sub>Cr-500 et Zn<sub>3</sub>Fe-500.

#### 4.5. Etude de la réductibilité des ODL par H<sub>2</sub>-RTP

La Figure 4.14 présente les profils H<sub>2</sub>-RTP de différents systèmes élaborés. Les profils de TPR sont différents lorsqu'on varie le métal trivalent (Cr ou Fe) indiquant ainsi un effet très significatif du rapport R (Zn/M, M=Fe, Cr) sur la réductibilité des formulations synthétisées.

Pour le système Zn<sub>3</sub>Cr-500, le profil enregistré montre principalement deux domaines de consommation d'hydrogène entre 322 à 457°C accompagné avec deux pics autour de 821 et 875°C. Le profil de réduction de ce système est caractérisé par une très faible consommation d'hydrogène de 0.32 mmol/g pour le pic à 322°C et 0.94 mmol/g pour le pic localisé à 875°C. Le pic situé autour de 320 °C est attribué à la réduction de la phase CrO<sub>3</sub> présente sur la surface de ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [20], alors que l'épaule située à 370 °C est attribué à la réduction du chrome. Il a été signalé qu'après la calcination des catalyseurs à base d'oxydes mixtes Zn-Cr, au moins une partie du chrome serait présente sous forme Cr<sup>6+</sup> [21]. Comme la consommation est faible, la réduction se fait principalement en surface. Cela implique que le chrome existe principalement sous forme de la phase spinelle ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en vrac, qui est stable et ne se réduit pas facilement à une valeur inférieure [21]. Le pic aux alentours de 457 °C est lié à la réduction de Cr<sup>6+</sup> en Cr<sup>3+</sup> dans l'oxyde mixte ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [20]. Malgré ces espèces ne sont pas détectées par analyse XPS, probablement Cr<sup>+6</sup> est localisé dans le bulk de Zn<sub>3</sub>Cr-500 et non pas en surface.

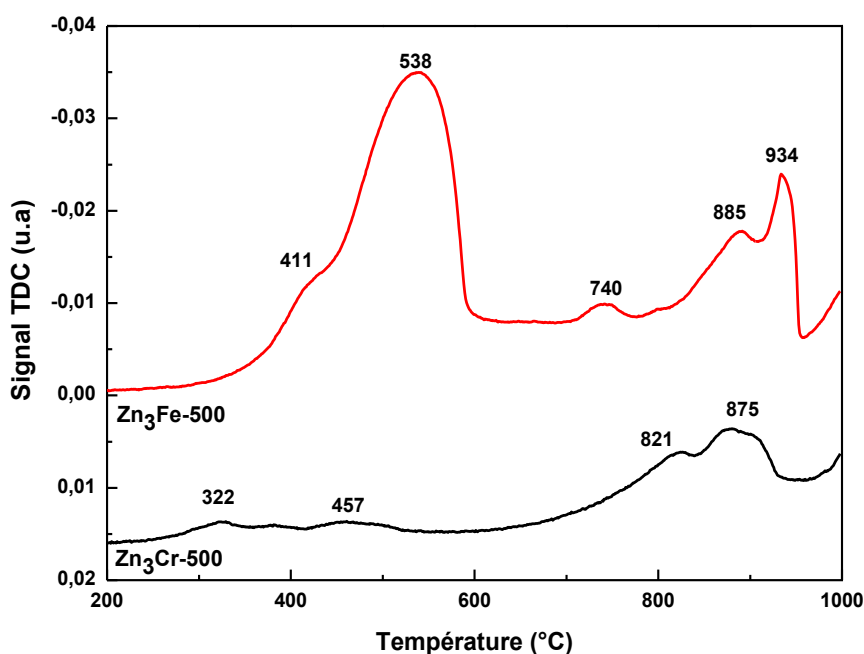
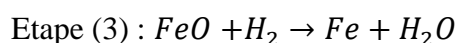
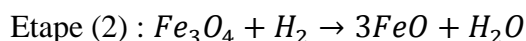
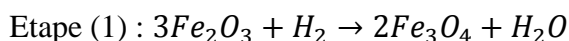
Pour le système Zn<sub>3</sub>Fe-500, l'analyse quantitative des profils de réduction, basée sur la consommation d'hydrogène (Figure 4.14) montre que la réduction commence vers 411 °C et se poursuit jusqu'à 1000 °C, le profil enregistré révèle principalement trois domaines de consommation d'hydrogène entre 400 à 950°C accompagné avec un pic intense autour de 538°C. Le profil de réduction de ce catalyseur est caractérisé par une consommation d'hydrogène égale à 6.34 mmol/g pour le pic à 538°C.

Selon les travaux de la littérature concernant la réduction de la ferrite de zinc, il a été suggéré que ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> soit réduit en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au début, en suite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en FeO, enfin FeO en Fe [22]. Cette structure de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> était susceptible d'être réduit que Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parce que ZnO est un semi-conducteur typique, son existence dans les oxydes métalliques favorise la réduction des oxydes métalliques. Lorsque ZnO est combiné avec Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour former ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, cette dernière peut être réduit plus facilement [22].

Le pic dans la plage températures entre 411 à 538 °C est attribués à la réduction simultanée des espèces présentes dans les oxydes libres Fe (III+) de la phase α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en

$Fe_3O_4$  [22, 23, 24], Le pic situé autour de 740°C qui correspond à la réduction de la magnétite, impliquant la transformation de phase  $Fe_3O_4$  à  $FeO$  [22, 25]. Les deux pics à environ de 885 °C et 934°C pourraient être associés à la réduction de la totalité de  $FeO$  en  $Fe$  métallique [22, 24, 25].

Les différentes étapes peuvent être résumées selon les schémas réactionnels suivants [24]:



**Figure 4.14.** Profils de  $H_2$ -RTP des catalyseurs  $Zn_3Cr-500$  et  $Zn_3Fe-500$ .

#### 4.6. Etude de l'activité catalytique dans la réaction $CH_4/CO_2$

Les deux systèmes  $Zn_3Cr-500$  et  $Zn_3Fe-500$  préparés et caractérisés par de nombreuses techniques physico-chimiques (Etude structurale, texturale et propriétés redox) ont été testés dans la réaction de reformage sec du méthane pour la production du gaz de synthèse ( $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2H_2 + 2CO$ ).

Comme les systèmes binaires  $NiM$  ( $M=Cr, Fe$ ) (Chapitre III), les deux catalyseurs  $Zn_3Cr-500$  et  $Zn_3Fe-500$  ont été testés à la pression atmosphérique dans le domaine de températures 400-800 °C. Les catalyseurs sont chauffés de l'ambiante jusqu'à 800 °C avec une vitesse de 5 °C/min et les performances catalytiques sont mesurées en mode stationnaire

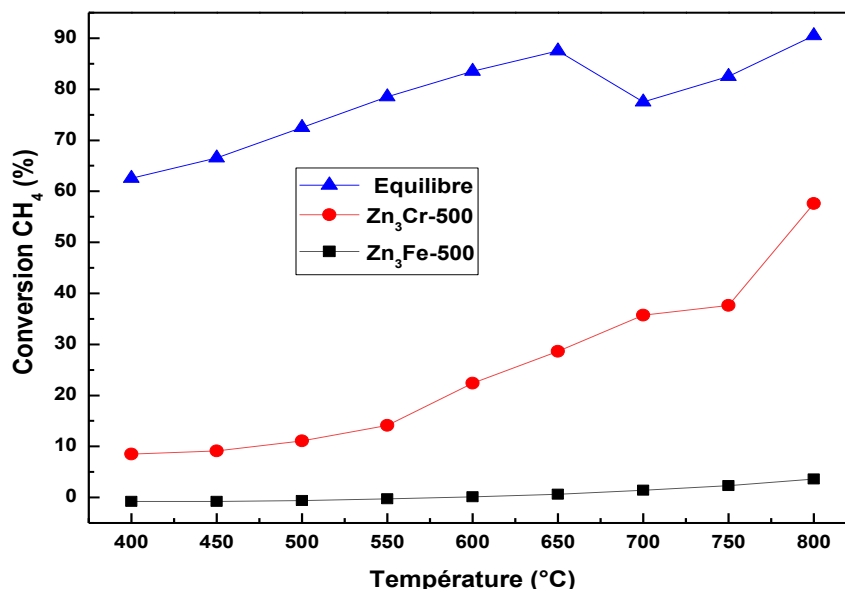
de 400 °C à 800 °C. Le mélange réactionnel est composé de CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> : He : Ar = 20 :10 :10 :50 (débit total est de 100 mL/min). L'évolution des conversions de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> et celle des sélectivités en CO et H<sub>2</sub> ont été suivies par spectrométrie de masse.

L'évolution des propriétés catalytiques de nos catalyseurs a été suivie sans aucun prétraitement préalable : sans réduction sous atmosphère d'hydrogène.

Les résultats obtenus sur les deux catalyseurs Zn<sub>3</sub>Cr-500 et Zn<sub>3</sub>Fe-500 non réduits sont illustrés sur les figures 4.15 et 4.16.

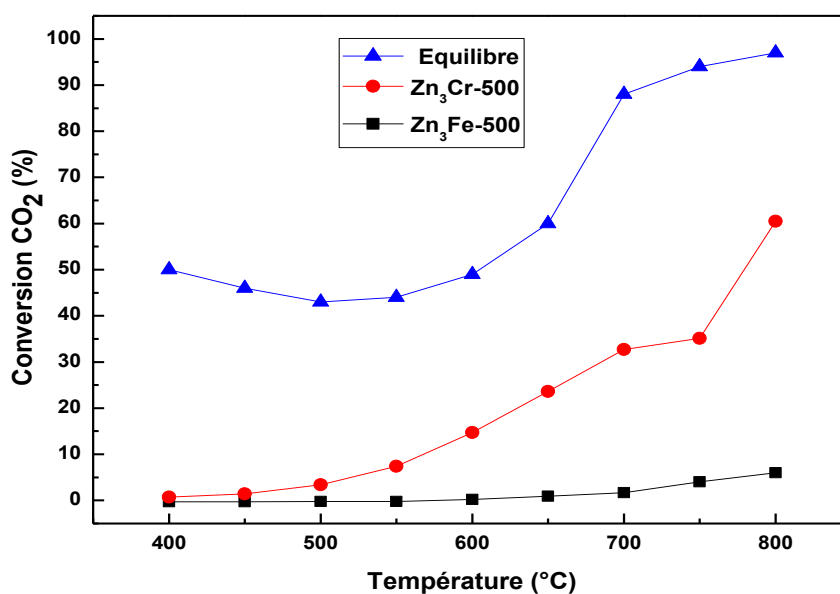
Pour le système Zn<sub>3</sub>Cr-500, la conversion des réactifs (CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) augmentent sensiblement avec l'augmentation de la température de la réaction, en revanche pour la formulation Zn<sub>3</sub>Fe-500, la conversion reste très faible dans tout le domaine de températures étudié.

Le système Zn<sub>3</sub>Cr-500 montre une conversion de CO<sub>2</sub> supérieure à celle de CH<sub>4</sub> dans tout le domaine de températures étudié 400-800°C. Ainsi, à 800°C, la conversion de CH<sub>4</sub> et celle de CO<sub>2</sub> est de 49% et 60%, respectivement (figure 4.15), la différence entre les conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> est plus claire à 700 °C jusqu'à 800 °C et cette différence est faible dans la plage de température de 400 à 650 °C. Ce résultat peut s'interpréter par la contribution de la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau (CO<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub>↔ CO+H<sub>2</sub>O) qui tend non seulement à augmenter la conversion de CO<sub>2</sub> mais également à la production de CO qui devient supérieure à celle de H<sub>2</sub>.



**Figure 4.15.** Evolution de la conversion de CH<sub>4</sub> en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs Zn<sub>3</sub>Cr-500 et Zn<sub>3</sub>Fe-500 non réduits.

(CH<sub>4</sub>=20 %; CO<sub>2</sub>=20 %; 200 mg; D=100 mL/min).



**Figure 4.16** Evolution de la conversion de CO<sub>2</sub> en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs Zn<sub>3</sub>Cr-500 et Zn<sub>3</sub>Fe-500 non réduits. (CH<sub>4</sub>=20 %; CO<sub>2</sub>=20 %; 200 mg; D=100 mL/min).

Comme pour la conversion, la sélectivité de l'hydrogène (Figure 4.17) et le rapport H<sub>2</sub>/CO (Figure 4.18) varie linéairement avec la température pour le système Zn<sub>3</sub>Cr-500, les performances catalytiques évaluées par (i) la sélectivité en H<sub>2</sub> et par (ii) le rapport H<sub>2</sub>/CO atteignent les valeurs maximales à 800 °C (60% et 0.6, respectivement). Le rapport H<sub>2</sub>/CO subit une variation de 0.5 jusqu'à 0.8 quand la température passe de 400 °C à 800 °C. Ces rapports sont faibles par rapport aux valeurs théoriques (H<sub>2</sub>/CO = 1), cet écart, par rapport à la stoechiométrie de la réaction, implique forcément la participation de réactions secondaires. La valeur faible du rapport H<sub>2</sub>/CO laisse penser qu'une transformation de H<sub>2</sub> formé a lieu à travers les réactions secondaires telles que  $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ ,  $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$  et/ou la réaction inverse du gaz à l'eau  $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ . La contribution de la réaction inverse du gaz à l'eau, qui tend à diminuer la production de H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>/CO < 1) tout en augmentant la conversion de CO<sub>2</sub> et également la production de CO, semble la plus probable [4, 17, 1].

Le rapport H<sub>2</sub>/CO subit une variation de 0,5 à 0,8 dû à la contribution de la réaction inverse du gaz à l'eau, qui tend à augmenter la conversion CO<sub>2</sub> et également la production du CO semble la plus probable.

L'activité du catalyseur Zn-Cr est dépend à la surface riche en Cr<sup>+3</sup> et la présence de l'oxyde de chrome détecté par Raman

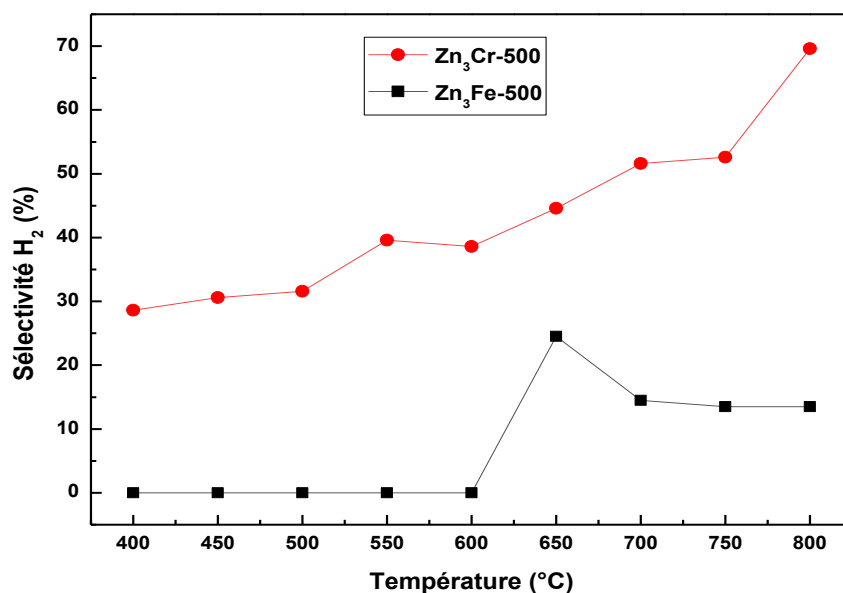
Pour le catalyseur Zn<sub>3</sub>Fe-500, les résultats enregistrés montrent une très faible activité catalytique même à haute température, et un comportement catalytique totalement similaire à celui des systèmes Ni<sub>2</sub>Fe-500 et Ni<sub>3</sub>Fe-500 (chapitre III), ce résultat va dans le sens de celle de Duvenhage [23] qui explique la baisse d'activité des catalyseurs à base d'alliage Fe-Co, par rapport aux catalyseurs à base de Co, comme étant le résultat de la dilution d'une espèce active (Co<sup>0</sup>) dans une matrice moins active (Fe<sup>0</sup>). Par ailleurs, le fer est un bon catalyseur de la réaction inverse du gaz à l'eau (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ↔ CO + H<sub>2</sub>O) [24] qui pourrait entraîner une réoxydation rapide des espèces métalliques Ni<sup>0</sup> et provoquer une chute de l'activité catalytique.

La conversion des réactifs (CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) évolue lentement lorsque la température de la réaction augmente et reste très faible dans tout le domaine de températures étudié. A 800°C, elle ne dépasse pas 3% pour CH<sub>4</sub> et 6% pour CO<sub>2</sub> (Figure 4.15). La conversion de CO<sub>2</sub> reste supérieure à celle de CH<sub>4</sub> dans le domaine de températures 700-800°C. Ce résultat est interprété, comme nous l'avons déjà signalé, par la participation de la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> ↔ CO+H<sub>2</sub>O) qui tend à augmenter la conversion de CO<sub>2</sub> et également la production de CO qui devient supérieure à celle de H<sub>2</sub>.

Le rapport H<sub>2</sub>/CO du système Zn<sub>3</sub>Fe-500 subit une très faible évolution quand la température de réaction augmente. Ce rapport ne dépassant pas la valeur de 0.1 qui est très faible par rapport à la stœchiométrie de la réaction (H<sub>2</sub>/CO=1), nous l'avons attribué à une contribution de la réaction inverse de la conversion du gaz à l'eau (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ↔ CO + H<sub>2</sub>O) qui tend à diminuer production de H<sub>2</sub>, une réoxydation des sites actifs (Ni) par la vapeur de H<sub>2</sub>O formée au cours de la transformation catalytique. L'une des explications possibles est la dégradation de la surface active due à un effet conjoint de la température et du milieu de la réaction qui se traduit par une présence insuffisante de sites actifs sur la surface. Cela pourrait être dû à une augmentation de la taille des particules par frittage, qui provoquerait une diminution de la surface active ou à une migration d'espèces de fer (de la masse à la surface) qui masque les sites actifs, voire une réoxydation de la phase métallique active en raison de l'ampleur de la réaction de RWGS.

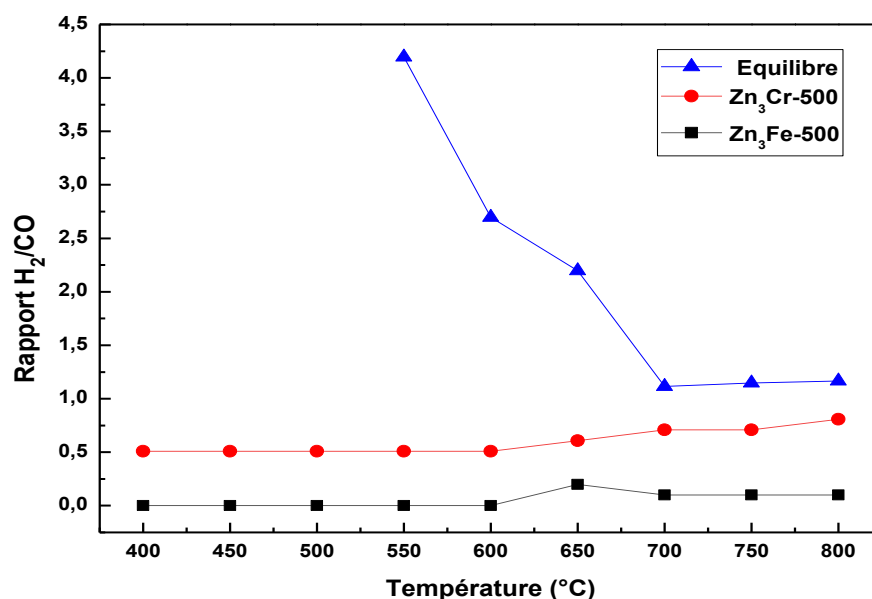
La non activité des catalyseurs Zn-Fe peut être lié à la faible surface spécifique et à la composition de surface riche en Zn<sup>+2</sup>, espèces non réductible ou partiellement réductible selon nos TPR, peut être lié à la ré-oxxydation de la phase active par l'eau formé via la réaction inverse de gaz à l'eau favorisé par l'excès du fer détecté par Raman (la présence de phase (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)).

Les résultats de la réactivité catalytique obtenus pour les deux systèmes  $Zn_3Cr-500$  et  $Zn_3Fe-500$  explique clairement le rôle crucial du métal trivalent. Comme pour les systèmes  $Ni_2Fe-500$  et  $Ni_3Fe-500$  (chapitre III), la formulation  $Zn_3Fe-500$  est inactive dans la réaction de reformage sec du méthane. Par ailleurs, la présence du fer favorise les réactions secondaires ( $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ ) au détriment de la réaction principale ( $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2H_2 + 2CO$ ).



**Figure 4.17.** Evolution de la sélectivité en  $H_2$  en fonction de la température de réaction obtenue sur les catalyseurs  $Zn_3Cr-500$  et  $Zn_3Fe-500$  non réduits.

( $CH_4=20\%$ ;  $CO_2=20\%$ ; 200 mg;  $D=100\text{ mL/min}$ ).



**Figure 4.18.** Evolution du rapport H<sub>2</sub>/CO en fonction de la température de réaction obtenue sur les catalyseurs Zn<sub>3</sub>Cr-500 et Zn<sub>3</sub>Fe-500 non réduits.

(CH<sub>4</sub>=20 %; CO<sub>2</sub>=20 %; 200 mg; D=100 mL/min).

## Conclusions

L'étude texturale, structurale et de réductibilité ainsi que de réactivité catalytique nous a permis de dégager les conclusions suivantes :

- L'analyse thermique par ATG-TD-SM effectuée sur les précurseurs, nous a permis de préciser les températures de calcination des précurseurs HDL.
- Les analyses structurales par DRX et spectroscopie Raman des solides vont dans le même sens, qui ont confirmé la formation de la phase hydrotalcite. Après calcination à 500 °C, elles confirment la destruction de la phase HDL et l'obtention d'un système biphasique : spinelles (NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour Zn<sub>3</sub>Cr-500 et ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour Zn<sub>3</sub>Fe-500) et ZnO.
- Les spectres IR montrent que les produits qu'on a synthétisés sont bien des HDLs. Nous retrouvons les mêmes bandes publiées en littérature concernant des HDL qui confirment l'obtention des bandes caractéristiques des HDL contenant des anions carbonates intercalés. Les spectres IR pour les catalyseurs calcinés montrent la diminution de l'intensité des pics caractéristiques des HDL en fonction du traitement

thermique traduisant le départ de l'eau et des anions  $\text{CO}_3^{2-}$  et, finalement, la destruction complètement de la structure cristalline des HDL.

- Les valeurs de surface spécifique et de diamètre de pores caractéristiques des matériaux hydrotalcites mésoporeux. Les surfaces B.E.T, comprises entre 18 et 24  $\text{m}^2/\text{g}$  dépendent fortement du métal trivalent (Cr ou Fe).
- La composition de surface varie d'une famille à une autre selon la nature du métal M(II+) et M(III+), la formulation binaire à base du fer ( $\text{Zn}_3\text{Fe-500}$ ) montrent une surface riche en espèces  $\text{Zn}^{2+}$ . Le catalyseur  $\text{Zn}_3\text{Cr-500}$  montre la présence des espèces  $\text{Cr}^{3+}$  sur la surface de notre formulation.
- Les deux systèmes  $\text{Zn}_3\text{Cr-500}$  et  $\text{Zn}_3\text{Fe-500}$  montrent un comportement catalytique totalement différent vis-à-vis de la réaction  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ .
- L'ordre d'activité observé ( $\text{Zn}_3\text{Cr-500} \gg \text{Zn}_3\text{Fe-500}$ ) est corrélé aux propriétés texturales et structurales des solides (aires spécifiques), à leur réductibilité et leur composition de surface.

### Références bibliographiques

- [1] K. Rozov, U. Berner, T. Taviot-Gueho, F. Leroux, G. Renaudin, D. Kulil, L.W.Diamond. *Cem. Concr. Res.* 40(2010) 1248-1254.
- [2] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Catal. Today*, 41 (1998) 207.
- [3] F.Thevenit, R. Szymanski, P. Chaumette, *Clays Clay Miner.* 37 (1989) 396.
- [4] K.S. Triantafyllidis, E.N. Peleka, V.G. Komvokis, P.P. Mavros. *J. Colloid Interface Sci.* 342 (2010) 427-436.
- [5] I. Pausch, H. H. Lohse, K. SChaurmann, R. Allman, *Clays Clay Miner.* 34 (1986) 5.
- [6] A.C. Vieira, R.L. Moreira, A. Dias. *J. Phys. Chem. C*, 113 (209) 133358-133368.
- [7] R. Frost, B. Reddy. *Spectrochimica Acta. Partie A : Spectroscopie moléculaire et biomoléculaire*, 65 (2006) 553 – 559.
- [8] L. Borromeo, U. Zimmermann, S. Andò, G. Coletti, D. Bersani, D. Basso, P. Gentile, B. Schulz, E Garzanti. *J. Raman Spectrosc.* 48 (2017) 983-992.
- [9] J. Palmer, L. Frost, G. Ayoko, T. Nguyen. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39 (2008) 395-401.

- [10] W. Huang, W. Zha, D. Zhao, S. Feng. *Solid State Sciences* 87 (2019) 49-52.
- [11] N. Rom·cevi, R. Kosti, M. Rom·cevi, B. Had·zi, I. Kuryliszyn-Kudelska, W. Dobrowolski, U. Narkiewicz et D. Sibera, *Acta physica polonica A.* 114 (2008) 1323-1328.
- [12] R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús. *Physical review*, 75 (2007) 165-202.
- [13] R. Benrabaa, A. Löfberg, A. Rubbens, E. Bordes-Richard, R.N. Vannier, A. Barama. *Catalysis Today* 203 (2013) 188– 195.
- [14] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, N. Van der Pers. *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 870-878.
- [15] J. Hanuza, M. Maczka, K. Hermanowicz, P.J. Deren, W. Streck, L. Folcik, H. Drulis, J. *Solid State Chem.*, 148 (1999) 468.
- [16] F. P. Jiao, Z. Fu; L. Shuai, X. Chen. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* 22 (2012) 476-482.
- [17] W. Tsai, C. Chang, M. Lin, S. Chien, H. Sun, M. Hsieh. *Chemosphere*, 45 (2001) 51-58.
- [18] K. Takehira, T. Kawabata, T. Shishido, K. Murakami, T. Ohi, D. Shoro, M. Honda , K. Takaki. *Journal of Catalysis* 231 (2005) 92-104.
- [19]. <http://www.xpsfitting.com/>
- [20] S.A. Hosseini, M.C. Alvarez-Galvan, J.L.G. Fierro, A. Niaei, D. Salari. *Ceramics International*, 39 (2013) 9253-9261.
- [21] X. Hong, S. Ren. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 700-708.
- [22] M. Liang, Wenkai Kang, K. Xie, *Journal of Natural Gas Chemistry.* 18 (2009) 110-113.
- [23] B. Yang, L. Liu, G. Zou, X. Luo, H. Zhu, S. Xu, *Journal of Catalysis.* 381 ( 2020) 70-77.
- [24] M. Chena, J .Zhou, J. Zhang, J. Zhang , Z. Chen, J .Ding , F. Kong, G. Qian, J. Chen, *Applied Catalysis A: General.* 534( 2017) 94-100.
- [25] D. Woon Jeong, W. Jun Jang, A. Jha, W. Bi Han, K. Won Jeon, S. Heon Kim et H. Seog Roh, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* ,10 (2015) 1–5.
- [26] D.J Duvenhage, N.J Coville, *Applied Catalysis A: General.*, 233 (2002) 63.
- [27] H. Ando, Y Matsumura, Y Souma, *J of Mol Cataly A: Chemical.*, 154 (2000) 23.

# ***Caractérisations physico-chimiques et réactivité catalytique des catalyseurs NiZnM(M=Cr, Fe)-500***

*Dans les deux chapitres 3 et 4, nos efforts avaient été concentrés sur les différents systèmes binaires : NiFe, ZnFe, NiCr et ZnCr. Les composés de la série binaire ont montré des comportements très différents vis-à-vis de la réaction CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>. Il a été remarqué que, quel que soit le métal divalent utilisé (Ni ou Zn), les systèmes contenant du chrome et sans aucun prétraitement préalable, avait une activité catalytique significative. En revanche, une activité assez faible voire négligeable a été observée pour les formulations à base du fer (NiFe et ZnFe) et ce quel que soit le métal divalent (Ni ou Zn).*

*Dans l'objectif de rendre les systèmes à base du fer (NiFe et ZnFe) actifs d'une part, et améliorer l'activité et la stabilité catalytique des formulations à base du chrome (NiCr et ZnCr) d'autre part, nous avons envisagé de combiner les deux espèces divalents Ni<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> dans la même structure HDL en formant des catalyseurs ternaires. Pour cela, une série de formulations ternaires de formule Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>M (M=Cr, Fe) équilibrée en métal divalent (Ni=Zn=1.5) avec un rapport Ni+Zn/Fe = 3 a été élaborée.*

*Comme pour les catalyseurs binaires (Chapitres 3 et 4), ces systèmes ternaires ont été préparés par la méthode de coprécipitation à reflux à 80 °C pendant 12h ensuite calcinés à 500 °C/3h. Ces systèmes ternaires élaborés ont également subi une étude thermique (par ATG-ATD-SM), texturale (par BET et XPS), structurale (DRX et SLR) et de réductibilité (par H<sub>2</sub>-TPR). Les catalyseurs ternaires ont ensuite été évalués dans la réaction de reformage sec du méthane.*

## 5.1. Etude de la stabilité par ATG-TD-SM

L'analyse thermique du système Ni<sub>1,5</sub>Zn<sub>1,5</sub>Cr-HDL par ATG-ATD a été effectuée dans le domaine de température allant de l'ambiante jusqu'à 1000 °C. Comme nous l'avons déjà mentionné dans les chapitres précédents, cette analyse nous a permis de suivre les différentes transformations physiques ou chimiques du précurseur au cours d'un cycle thermique et de vérifier sa stabilité. Le thermogramme enregistré et les signaux de l'analyse thermocinétiques des différentes espèces dégagées et détectées par spectroscopie de masse sont représentés sur les Figures 5.1, 5.2 et le tableau 5.1.

Les courbes ATD et ATG montrent que le solide 3-NiZnCr-100 subit trois processus de décompositions thermiques, chacun associé à une perte de masse. Ce comportement est généralement observé dans les profils de décomposition des hydroxydes doubles lamellaires pour se transformer en oxydes mixtes.

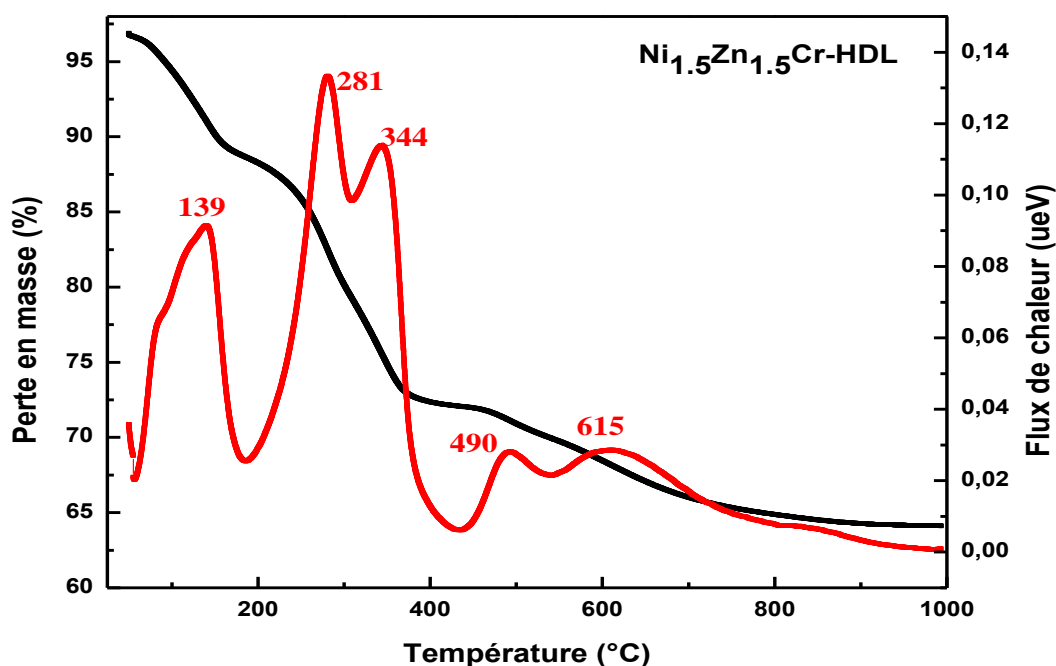


Figure 5.1. ATG-TD sous air du précurseur Ni<sub>1,5</sub>Zn<sub>1,5</sub>Cr-HDL.

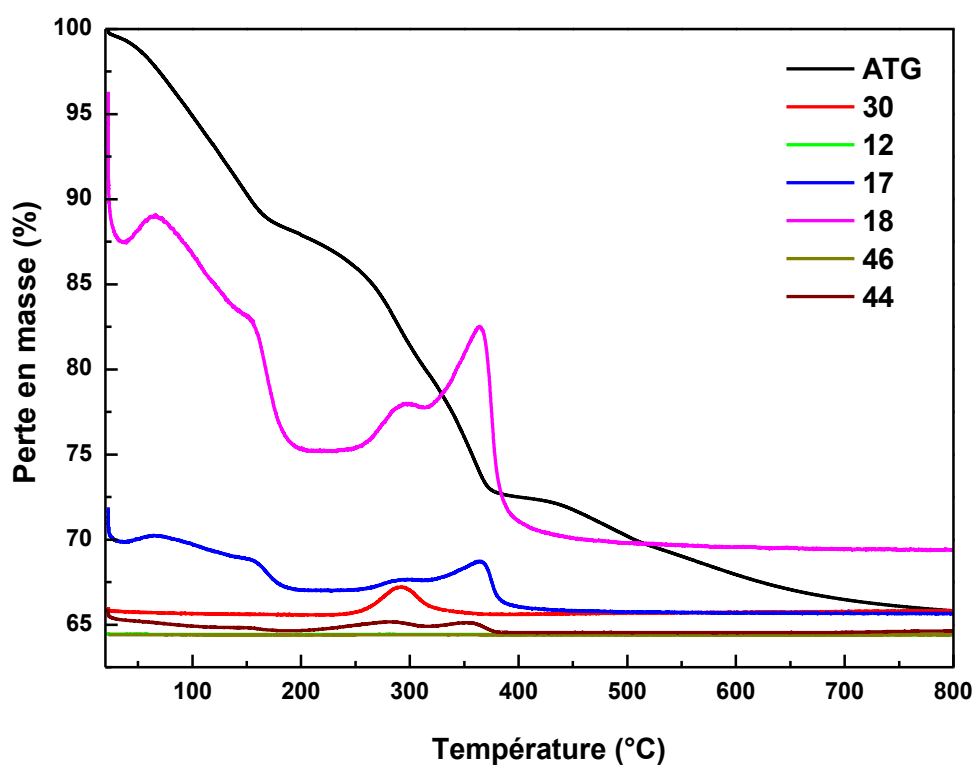


Figure 5.2 ATD couplée à la spectroscopie de masse sous air de l'échantillon Ni<sub>1,5</sub>Zn<sub>1,5</sub>Cr-HDL.

Tableau 5.1 Résultats ATG-SM sous air des HDL synthétisés.

Le produit HDL	Domaine de T° (°C)	Espèces dégagées	% de masse perdue	% totale de masse perdue	% totale de masse perdue théorique
R=3 [Ni <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,8</sub> Cr <sub>0,2</sub> (OH) <sub>2</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,1</sub>	55-155	H <sub>2</sub> O	7	28	14.96
	155-360	H <sub>2</sub> O, NO, CO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	16		
	360 -600	NO, CO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	5		
R=3 [Ni <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> (OH) <sub>2</sub> ] (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,1</sub>	-	-	-	-	14.88

L'évolution massique en fonction de la température du 3-NiZnCr-100 est caractérisée par trois pertes de masse sur la courbe ATG jusqu'au 630°C. Comme le montre la Figure 5.1, les effets endothermiques sont présents au travers de quatre pics importants, enregistrés à environ de 140 ° C, 287°C, 350°C et 630°C en correspondance avec les trois pertes de masse.

La décomposition thermique est présentée comme suit :

- La première étape a lieu jusqu'à 200 °C avec un premier phénomène endothermique à 140°C. Il correspond à une première perte de masse de l'ordre 8% causée par le départ de l'eau adsorbée à la surface des cristallites et une partie de l'eau interlamellaire [1].
- La deuxième perte de masse voisine de 10% à des températures élevées de 200°C à 320 °C, lié à la décomposition de l'anion carbonate présent dans l'espace interlamellaire, volatilisé sous forme de (CO<sub>2</sub>) avec élimination d'eau, deux groupements hydroxyles des feuillets sont remplacés par deux atomes d'oxygènes des anions.

Ces deux phénomènes entraînent la destruction de la structure de l'hydrotalcite et la formation d'oxydes mixtes [1].

Un phénomène endothermique présent sur la courbe ATD centrés à deux pics à 287°C et 350°C correspond à la deuxième perte de masse.

La dernière perte de masse s'effectue entre 320°C et 620°C avec un évènement endothermique sur la courbe ATD à 630°C, la perte de masse représente 11%, cette perte de masse peut être associée au départ des nitrates et l'élimination des carbonates [1].

L'analyse thermique confirme que :

- le système Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-HDL est stable dans le domaine allant de la température ambiante jusqu'à 600°C ;
- Une dernière perte conduisant à un effondrement de la structure lamellaire des matériaux et la formation des oxydes mixtes ODL.

## 5.2 Etude structurale des HDL et ODL par DRX, Raman et FTIR

### 5.2.1 Etude de la structure cristalline des HDL et ODL par DRX

#### 5.2.1 Les phases HDL

Les Figures 5.3 et 5.4 montrent les diffractogrammes DRX des deux solides ternaires Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-HDL et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-HDL synthétisés. Comme pour les HDL binaires, les diffractogrammes de Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-HDL et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-HDL présentent une grande similitude avec celui des hydroxydes doubles lamellaires.

Pour les formulations HDL Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-HDL et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-HDL (Figure 5.3 et 5.4), l'allure générale des diffractogrammes enregistrés est typique des matériaux hydroxycites. [2]. L'apparition de la structure HDL sur l'ensemble des diffractogrammes enregistrés peut être justifiée par la présence des pics de diffraction caractéristiques (003), (006), (012), (015), (018), (110), (113) et (116) situés à  $2\theta$  (°)  $\approx$  11.39 ; 22.96 ; 34.31 ; 34.49 ; 38.89 ; 46.58 ; 59.79 ; 60.87 ; 64.83, respectivement [2].

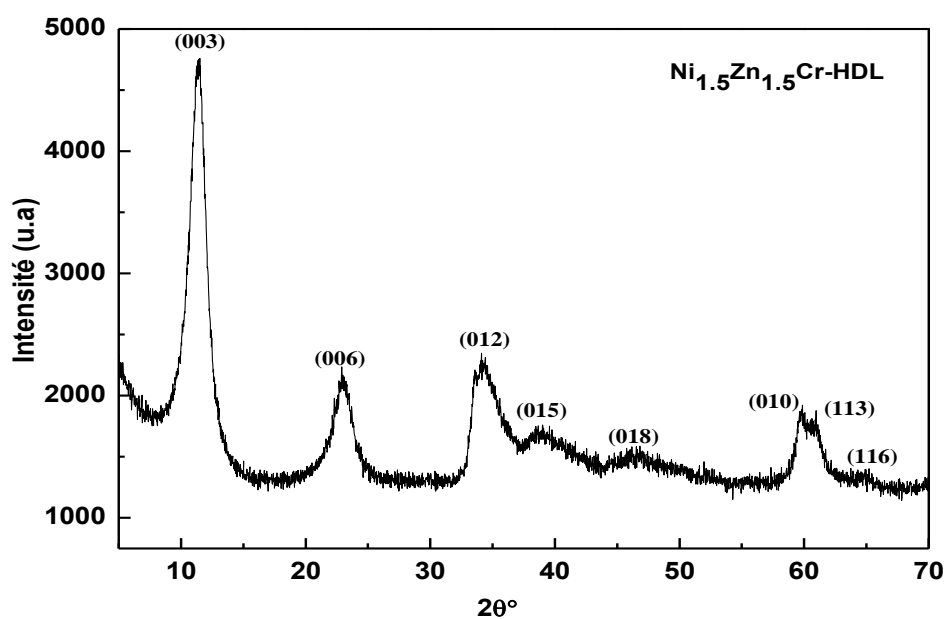
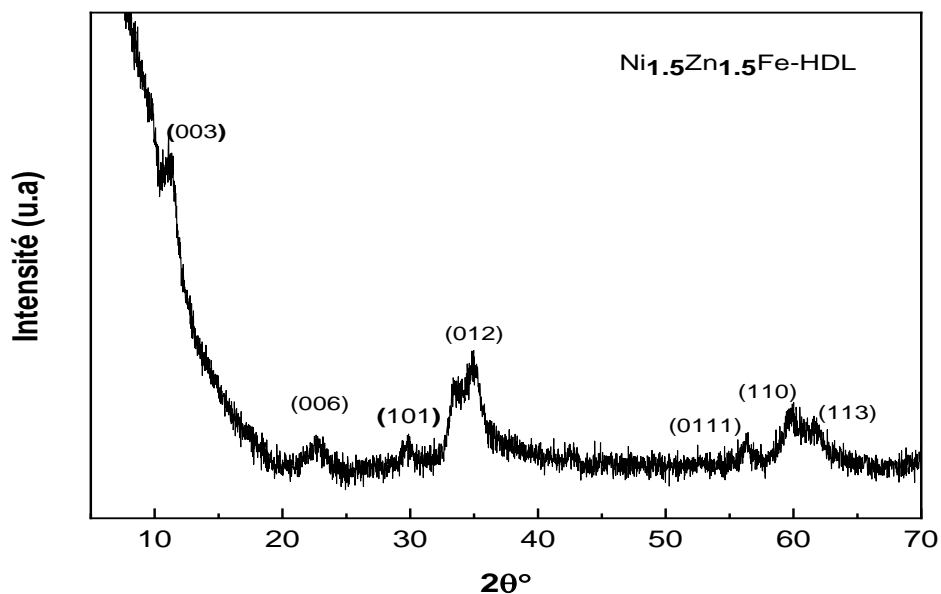


Figure 5.3. DRX à température ambiante du solide Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-HDL.



**Figure 5.4.** DRX à température ambiante du solide Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-HDL.

Les paramètres de maille « *a* » et « *c* » calculées pour les phases Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-HDL et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-HDL sont regroupés dans le **tableau 5.1**.

**Tableau 5.1** Paramètres de maille de la phase HDL 3-NiZnCr-100 et 3-NiZnFe-100.

HDL	$d_{(003)}(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$d_{(110)}(\text{Å})$	$a(\text{Å})$
Ni <sub>1.5</sub> Zn <sub>1.5</sub> Cr-HDL	7.79	23.37	1.54	3.08
Ni <sub>1.5</sub> Zn <sub>1.5</sub> Fe-HDL	7.89	23,67	1.54	3.08

Les paramètres cristallographiques obtenus pour les deux poudres Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-HDL et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-HDL (Table 5.1) sont quasiment similaires et sont en très bon accord avec ceux de la bibliographie confirmant ainsi la présence de la structure HDL.

### 5.2.1.2 Les phases ODL

Les figures 5.5 et 5.6 montrent les diffractogrammes des solides Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500 calcinés à 500°C. Il est évident qu'après calcination à 500°C, la structure hydrocalcite des solides est totalement détruite. Ceci est démontré par la disparition des différentes raies caractéristiques de la structure hydrocalcite [3]. Ces nouvelles phases sont attribuées au mélange d'oxydes formés après calcination.

Sur les deux figures 5.5 et 5.6, On constate la disparition des deux premières raies de diffraction (003) et (006) caractéristiques de la structure lamellaire (aux valeurs  $2\theta$  élevées). Ce qui traduit la destruction de la structure lamellaire. Ce comportement s'explique par le départ de l'eau  $H_2O$  interfoliaire et des anions carbonates  $CO_3^{-2}$  [3].

Les diffractogrammes des deux poudres  $Ni_{1.5}Zn_{1.5}Cr-500$  et  $Ni_{1.5}Zn_{1.5}Fe-500$  ont permis d'identifier plusieurs phases cristallines telles que :  $NiCr_2O_4$ ,  $ZnCr_2O_4$ ,  $NiO$  et  $ZnO$  pour  $Ni_{1.5}Zn_{1.5}Cr-500$  et  $NiFe_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$ ,  $NiO$  et  $ZnO$  pour  $Ni_{1.5}Zn_{1.5}Fe-500$ .

La phase  $ZnO$  est caractérisée par les raies de diffraction localisées à  $2\theta = 31.62^\circ$ ,  $34.32^\circ$ ,  $36.30^\circ$ ,  $47.41^\circ$ ,  $56.49^\circ$ ,  $62.80^\circ$ ,  $67.82^\circ$  (PDF 89-1397). La phase  $NiO$  est détectée par les pics localisés à  $2\theta = 37.37^\circ$ ,  $43.40^\circ$ ,  $62.55^\circ$  (PDF 03-065-2901). Les deux structures spinelles  $ZnCr_2O_4$  et  $NiCr_2O_4$  sont caractérisés par les raies de diffraction localisées à  $2\theta = 30.37^\circ$ ,  $35.68^\circ$ ,  $43.35^\circ$ ,  $53.80^\circ$ ,  $57.46^\circ$ ,  $63.10^\circ$ , (PDF 87-0028) et  $2\theta = 18.55^\circ$ ,  $30.37^\circ$ ,  $35,8^\circ$  et  $57,4^\circ$  (PDF 85-0935), respectivement.

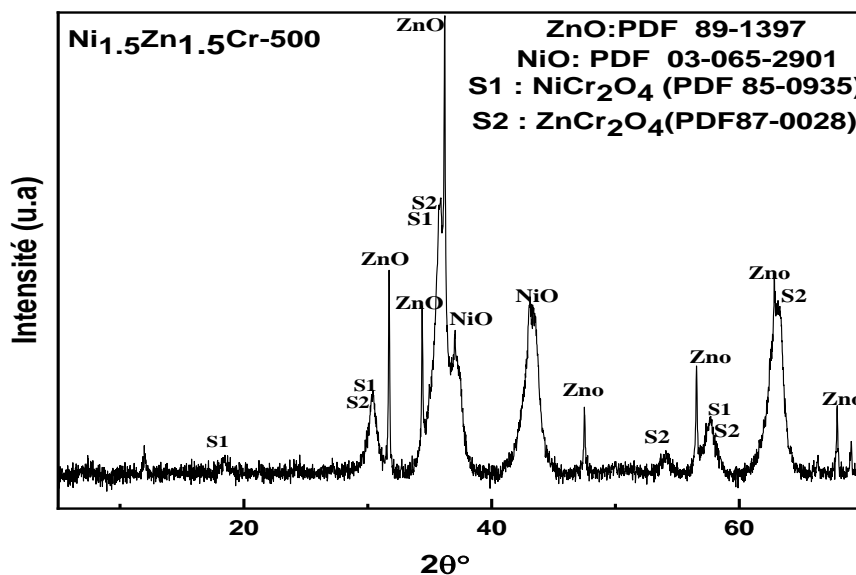


Figure 5.5. DRX à température ambiante du solide  $Ni_{1.5}Zn_{1.5}Cr-500$ .

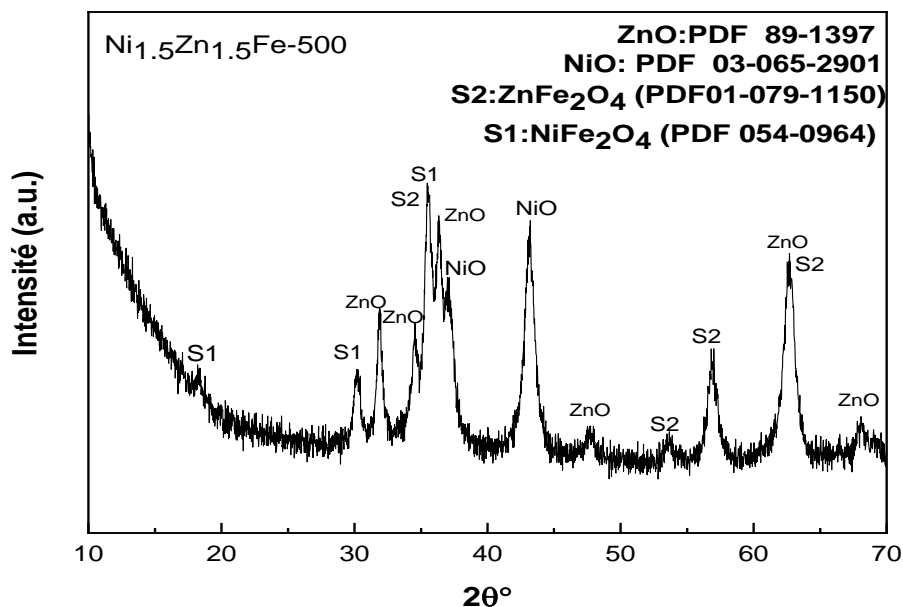


Figure 5.6. DRX à température ambiante du solide Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500.

## 5.2.2 Etude de la structure cristalline des HDL et ODL par SLR

### 5.2.2.1 Les phases HDL

La structure HDL de l'échantillon Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-HDL a été vérifiée par spectroscopie Raman. Le spectre Raman de la poudre Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-HDL enregistré avant calcination est donné au moyen de la figure 5.7.

Sur le spectre ci-dessus de Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-HDL, on note la présence de la structure HDL par la présence des bandes Raman situées à ~200 et ~1400 cm<sup>-1</sup> typiques de ce type de structure. Nos résultats Raman concordent parfaitement avec ceux de la littérature [4] pour le solide Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-HDL.

Le bande Raman centrée à 1050 cm<sup>-1</sup> a été attribuée au mode d'étirement symétrique ν<sub>1</sub> de l'anion carbonate associés à des unités structurales [M (II), M (III)] (OH)<sub>6</sub> dans les couches de type brucite. La position de ce pic reste presque constante, indiquant qu'il n'y a aucun changement de symétrie des anions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. La formation d'une phase unique de type HDL dans toute la plage de composition a été confirmée par analyse DRX [4].

La bande à  $538\text{ cm}^{-1}$  provient de l'unité inter-couche carbonate-eau, où les deux atomes d'hydrogène de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  sont pontés vers deux atomes d'oxygène de l'anion carbonate, indiquant fortement la présence de carbonate dans le système [4]. Tandis que la bande à  $460\text{ cm}^{-1}$  est affectée à la vibration d'étirement symétrique MO [5].

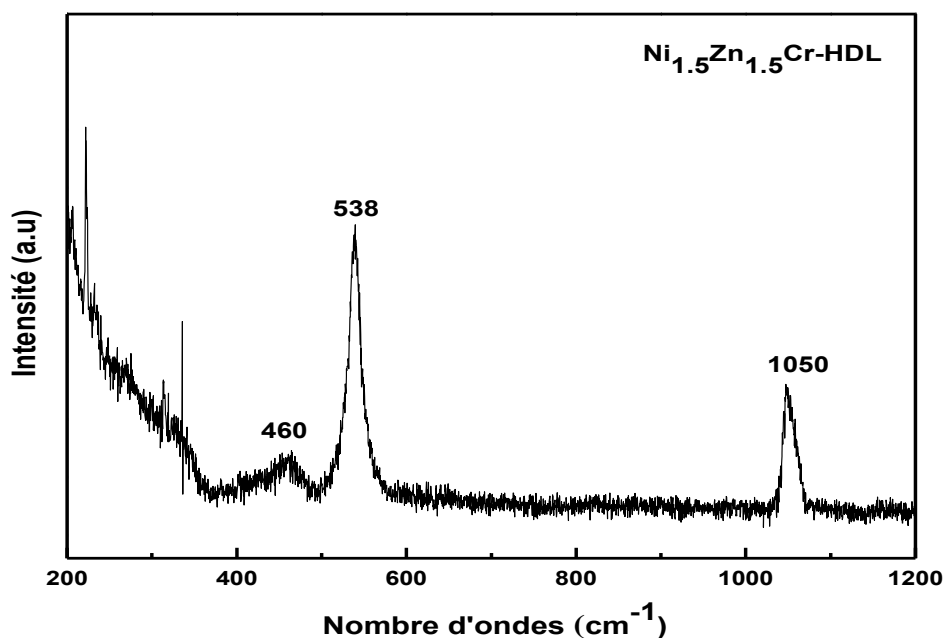


Figure 5.7. Spectre Raman du solide  $\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Cr-HDL}$ .

### 5.2.2.2 Les phases ODL

Les spectres Raman pour les deux systèmes calcinés  $\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Cr-500}$  et  $\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Fe-500}$  sont présentés sur les figures 5.8 et 5.9.

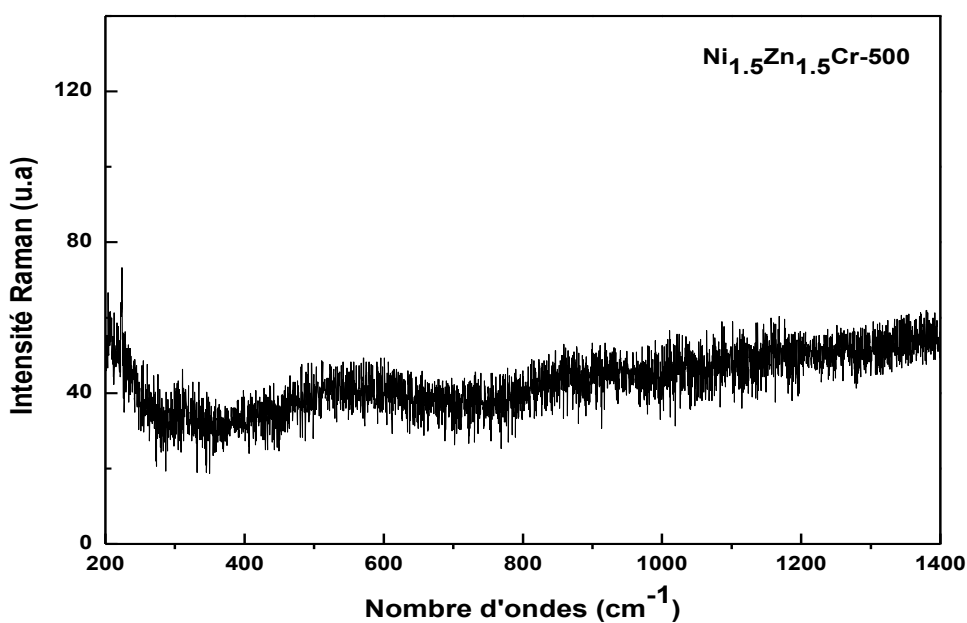
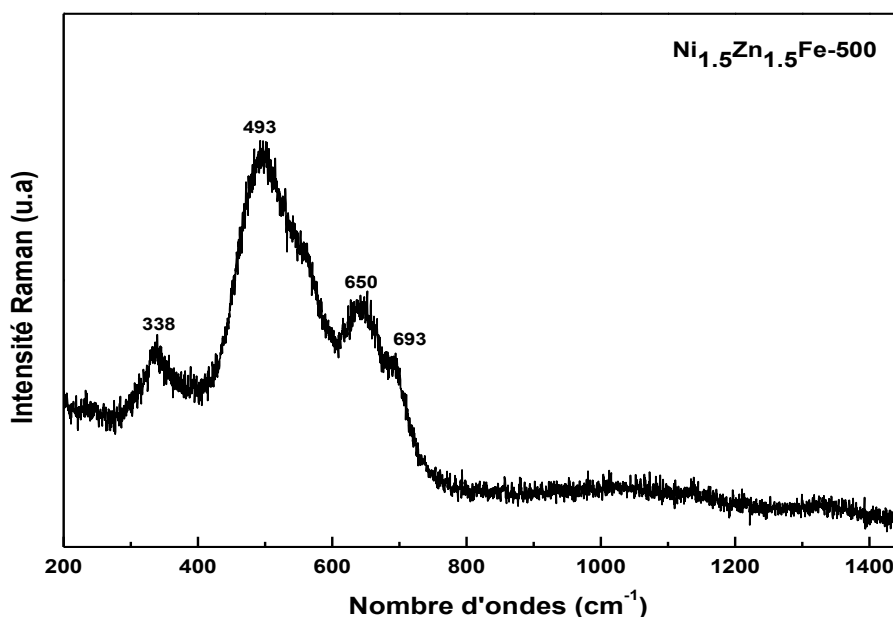


Figure 5.8. Spectre Raman du solide  $\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Cr-500}$ .



**Figure 5.9.** Spectre Raman du solide Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500.

Pour la formulation Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500, la fluorescence est trop importante et masque pratiquement toutes les raies Raman, ce qui a conduit à un spectre ininterprétable (Figure 5.8).

Cependant, sur le spectre enregistré du système Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500, on note la présence de la structure spinelle par les bandes Raman situées à 493 et ~650 cm<sup>-1</sup>, ces bandes sont typiques de la structure NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> respectivement. Nos résultats Raman sont en très bon accord avec ceux de la littérature [6, 7].

Les bandes Raman localisées environ à 338 cm<sup>-1</sup> sur le spectre du catalyseur Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500 (Figure 5.9) sont attribuées à la présence de ZnO [8, 9], l'analyse Raman montre la présence d'une bande de faible intensité sous forme d'épaule vers 693 cm<sup>-1</sup> (Figure 5.9) qui peut être corrélée à la présence de NiO [10].

## 5.2.3 Analyse par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier

### 5.2.3.1 Les phases HDL

Le spectre infrarouge de l'échantillon Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 dans la gamme 4000-400 cm<sup>-1</sup> est illustré sur la Figure 5.10. L'analyse montre que l'allure de ce spectre est similaire à celle des hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions carbonates intercalés.

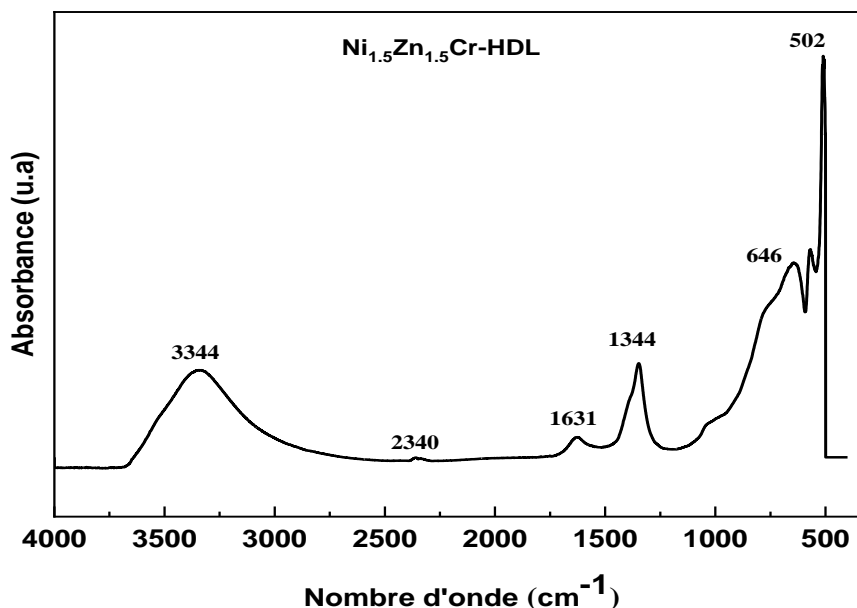


Figure 5.10. Spectre IRTF du solide Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-HDL.

Le spectre de la figure 5.10 permet de dégager les observations suivantes :

- La bande située vers 1600  $cm^{-1}$  et celle très large vers 3340  $cm^{-1}$  sont dues respectivement aux vibrations de déformation angulaire ( $\delta H_2O$ ) et de valence des molécules d'eau ( $\nu H_2O$ ) interlamellaires. La bande de vibration des groupements ( $OH$ ) intérieurs et extérieurs des feuillets apparaît à 3400  $cm^{-1}$  [2].
- D'autre part, la bande de vibration observée vers 2300 est attribué aux espèces  $CO_2$  adsorbées sur des ions  $M^{+3}$ .
- La bande aux environs de 1630  $cm^{-1}$  peut être associée à la déformation des molécules d'eau intercalées.
- On observe également sur le spectre une bande large située vers 1344  $cm^{-1}$  qui correspond à la vibration ( $\nu CO_3^{2-}$ ) d'ions carbonate intercalés [11].
- Dans la région des basses fréquences ( $< 1000 cm^{-1}$ ), on observe les vibrations caractéristiques du feuillet hydroxyle. Ainsi la bande située autour de 645  $cm^{-1}$  correspond à la vibration  $\nu O - M - O$  et la bande à 500  $cm^{-1}$  est attribuée aux vibrations Métal-Oxygène [2].

### 5.2.3.2 Les phases ODL

Après calcination (Figure 5.11) et comme les autres formulations, le système Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 montre la destruction de la structure hydrocalcite caractérisée par l'élimination de l'eau et du CO<sub>2</sub> en raison de plusieurs facteurs :

- L'étirement OH à environ de 3300 cm<sup>-1</sup> observé dans les spectres de Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-HDL est légèrement rétréci après la calcination. La diminution de l'intensité de l'étirement OH est élucidée après les calcinations dans lesquelles la structure en couches de HDL s'est effondrée du fait de la déshydroxylation thermique du double hydroxyde.
- Diminution de l'intensité de la bande nette à 1630 cm<sup>-1</sup>.
- Disparition de la bande située à environ 1340 cm<sup>-1</sup> de l'ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans la couche intermédiaire.
- Des différences claires dans la région 1000-400 cm<sup>-1</sup> en raison de la transformation de la structure de couches en oxydes mixtes.

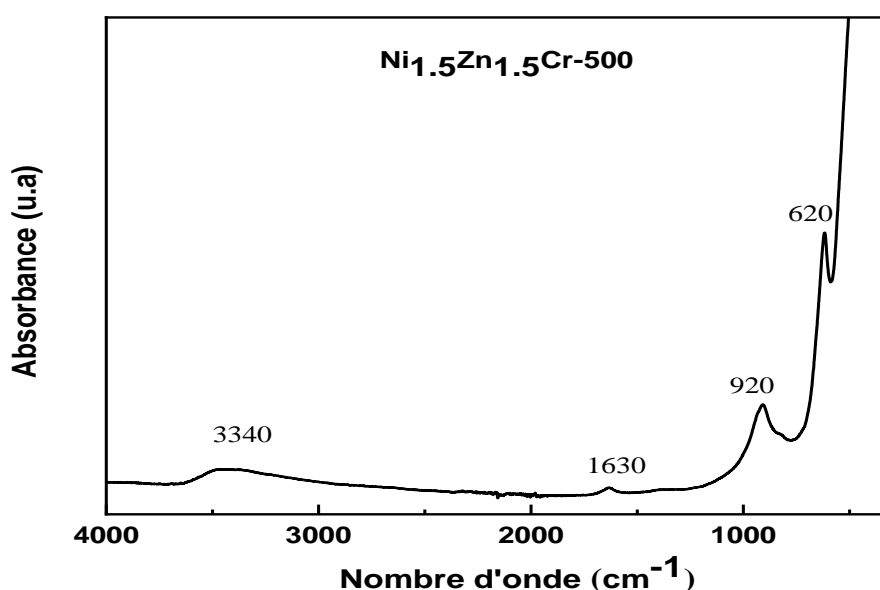


Figure 5.11. Spectre IRTF du solide Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500.

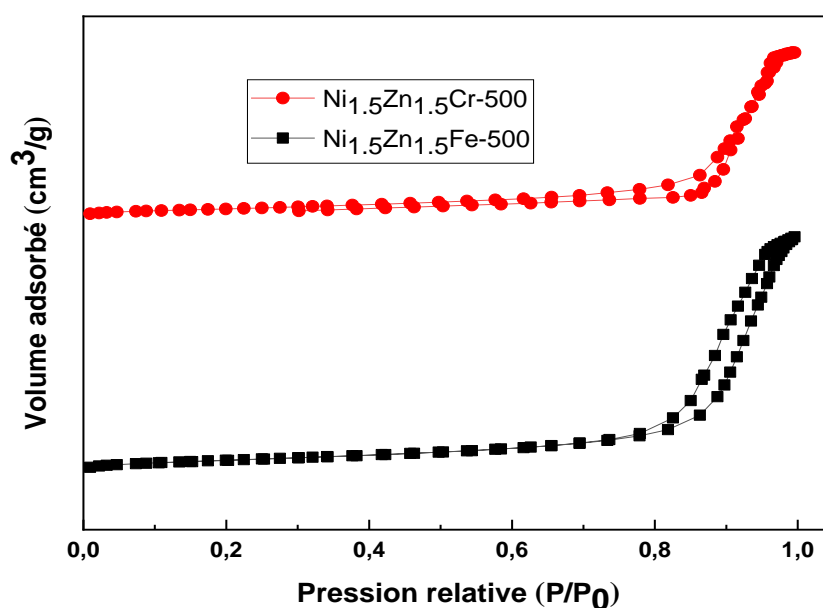
Il est important de noter que l'eau et les carbonates sont toujours observés indiquant ainsi qu'il existe encore des carbonates et des molécules d'eau présentes dans la structure. Ceci peut être expliqué par le fait que les carbonates ne sont pas décomposés en totalité à la température de calcination (500 °C) ou que CO<sub>2</sub> gazeux provenant de l'air ambiant s'est

adsorbé sur les sites basiques des oxydes métalliques. Les molécules d'eau peuvent aussi s'adsorber physiquement sur les oxydes métalliques ce qui explique la présence des bandes d'eau [12].

Ainsi, la calcination conduit à une diminution des bandes d'absorption suite à la décomposition des hydrotalcites en oxydes mixtes ce qui est en accord avec les résultats obtenus par DRX et Raman. Toutes ces techniques ont confirmé la formation de la structure hydrotalcite suite à notre synthèse ainsi que la destruction de cette dernière et la formation des oxydes mixtes après traitement thermique des échantillons sous air.

### 5.3 Etude texturale des ODL par B.E.T

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500 sont représentées sur les Figures 5.12 et 5.13 et le Tableau 5.1 résume les différents résultats obtenus.



**Figure 5.13.** Isotherme d'adsorption-désorption du solide Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des deux catalyseurs Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500 sont quasiment similaires à celles enregistrées pour les catalyseurs binaires calcinés à 500°C (Chapitre 3 et 4). D'après les recommandations IUPAC, l'allure de l'isotherme des deux formulations ternaires sont de type IV [1] indiquant un caractère mésoporeux prédominant, avec une taille de pores qui varie entre 2 et 50 nm. De plus, la

forme de l'hystérésis suggère des pores à fente avec un vide créé par agrégation de particules et attribué aux pores ouverts aux deux extrémités [2].

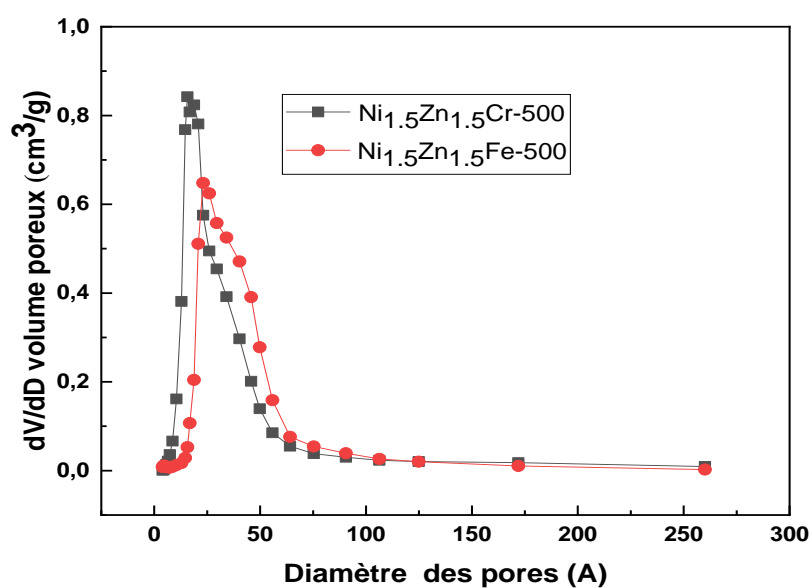
**Tableau 5.2** Propriétés de surfaces 3-NiZnCr-500 et 3-NiZnFe-500.

Catalyseur	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre des pores (Å)	
			BET	BJH
Ni <sub>1.5</sub> Zn <sub>1.5</sub> Cr-500	63	0.37	230	205
Ni <sub>1.5</sub> Zn <sub>1.5</sub> Fe-500	48	0,26	211	183

D'après le tableau 5.2, on remarque que le système Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 possède une aire spécifique légèrement supérieure par rapport au système Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500.

La figure 5.14 illustre la distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores.

La porosité des deux catalyseurs synthétisés Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500 ont été étudiée par la méthode B.J.H à partir de l'isotherme de désorption de N<sub>2</sub> en supposant que les pores sont cylindriques et ouverts aux deux extrémités. Les diamètres de pores obtenus sont mentionnés dans le Tableau 5.1. La taille des pores enregistrée révèle que les deux systèmes Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500 sont dans la catégorie des mésopores (25-500 Å).



**Figure 5.14.** Distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores du solide Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500.

#### 5.4. Etude de la composition de surface des ODL par XPS

Comme les systèmes binaires (Chapitres III et IV), la composition de surface de nos formulations ternaires a été étudiée par XPS. Les Figures 5.16 à 5.20 représentent les spectres de photoémission des niveaux  $2p$  du nickel (raie Ni  $2p_{3/2}$ ), du zinc (raie Zn  $2p_{3/2}$ ),  $2p$  du fer (raie Fe  $2p_{3/2}$ ),  $2p$  du chrome (raie Cr  $2p_{3/2}$ ) et  $1s$  de l'oxygène (raie O  $1s$ ) obtenus sur les différents échantillons calcinés à 500 °C. Les valeurs des énergies de liaison des raies Ni $2p$ , Zn $2p$ , Fe $2p$ , Cr $2p$  et O $1s$  ainsi que les résultats de la quantification des rapports atomiques Ni/Zn, Ni+Zn/Cr et Ni +Zn/Fe calculés à partir des intensités des photopics sont regroupés dans le Tableau 5.3.

**Tableau 5.3.** Energie de liaison (en eV) et les rapports atomiques obtenus par XPS.

Catalyseur	Ni <sup>a</sup>	Zn <sup>a</sup>	Fe <sup>a</sup>	Cr <sup>a</sup>	Ni/Zn <sup>b</sup>	Ni+Zn/Cr <sup>c</sup>	Ni+Zn/Fe <sup>c</sup>
Ni <sub>1,5</sub> Zn <sub>1,5</sub> Cr-500	855,4	1022	---	577,1	2.2	4.2	---
Ni <sub>1,5</sub> Zn <sub>1,5</sub> Fe-500	855,4	1021.7	711	---	0.68	---	3.9

(<sup>a</sup>) Energie de liaison (eV)

(<sup>b</sup>) Rapport atomique Ni/Zn = 1

(<sup>c</sup>) Rapport atomique Ni+Zn/M (M=C,Fe) = 3

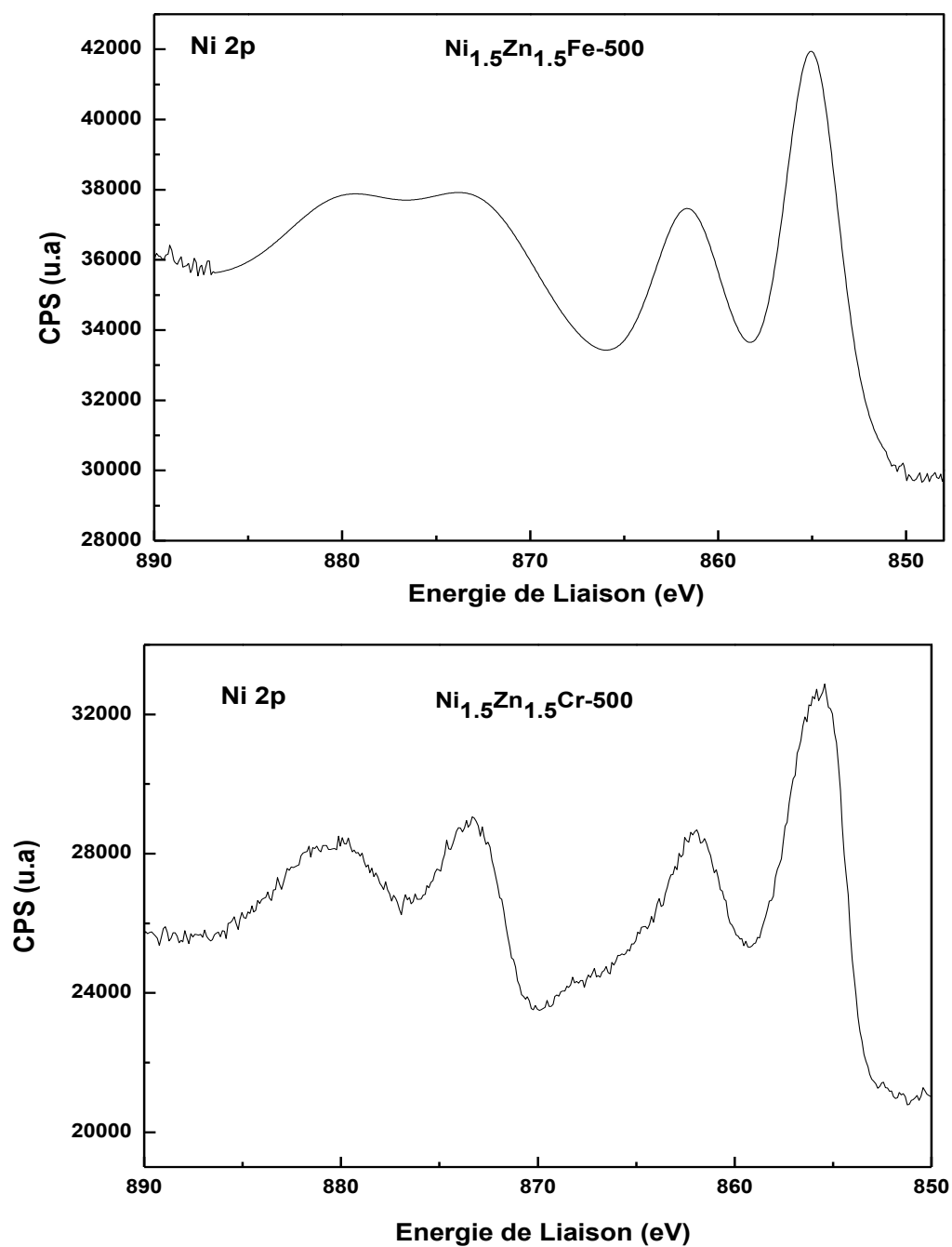


Figure 5.16. Spectre XPS de la raie Ni 2p des catalyseurs Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500 et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500.

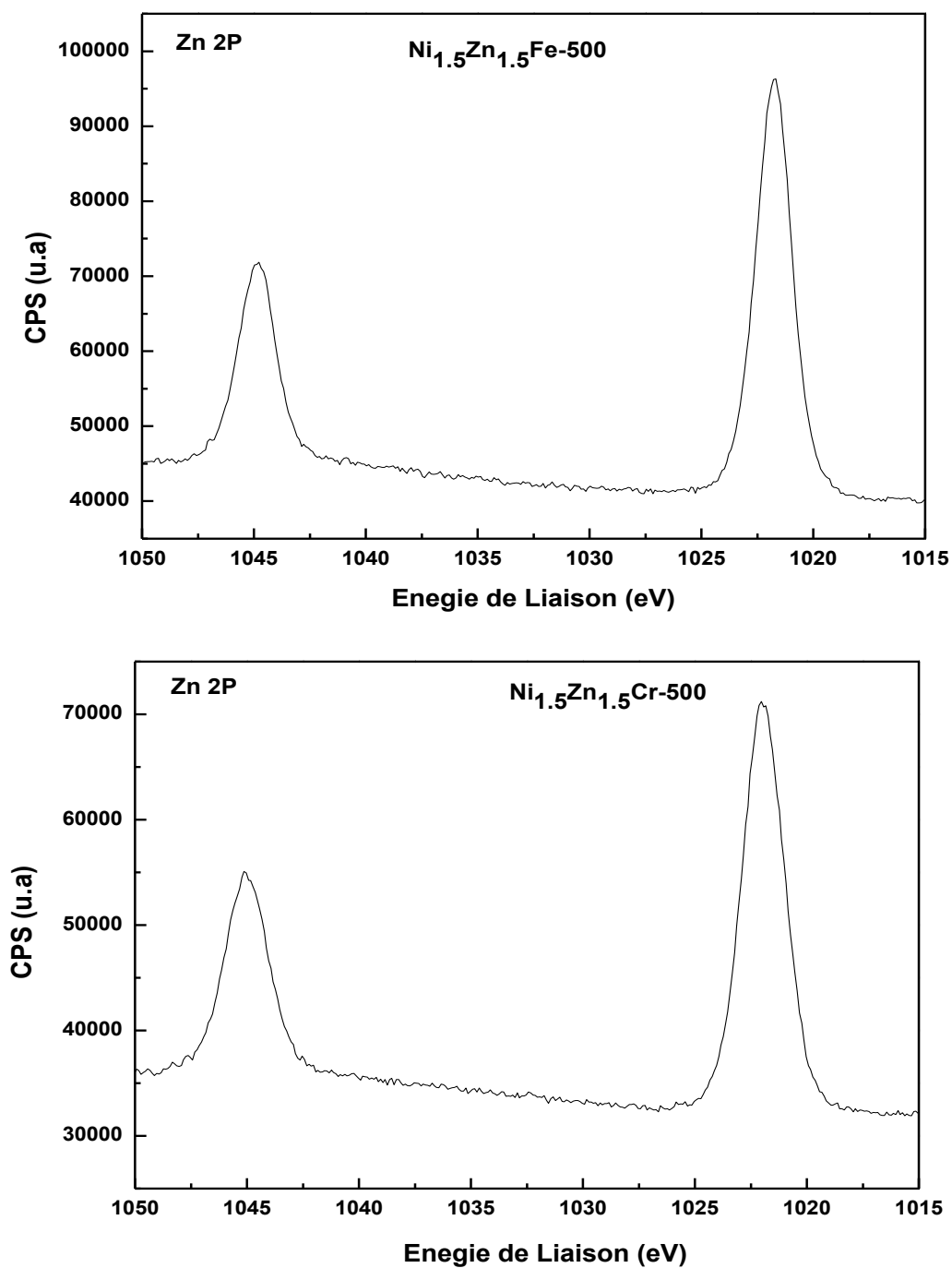


Figure 5.17. Spectre XPS de la raie Zn 2p des catalyseur Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500 et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500.

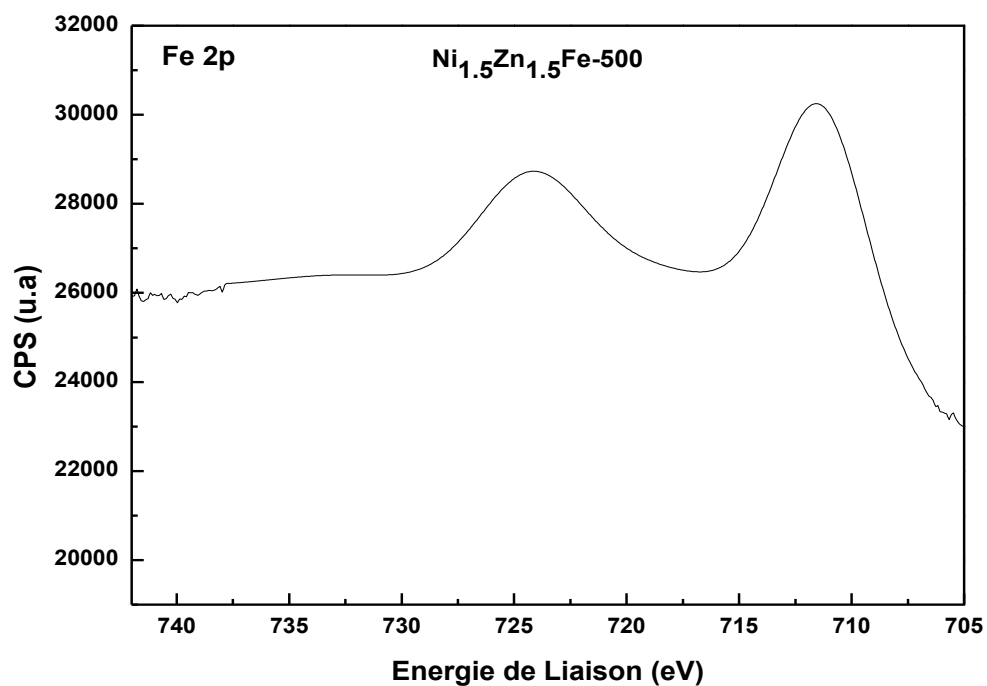


Figure 5.18. Spectre XPS de la raie Fe 2p du catalyseur Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500.

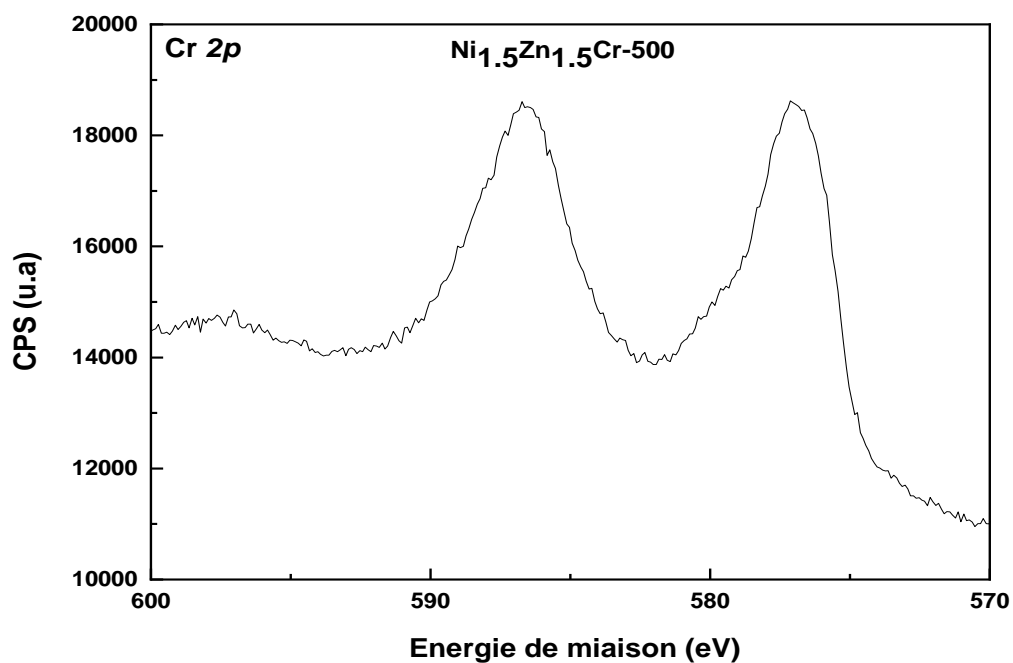
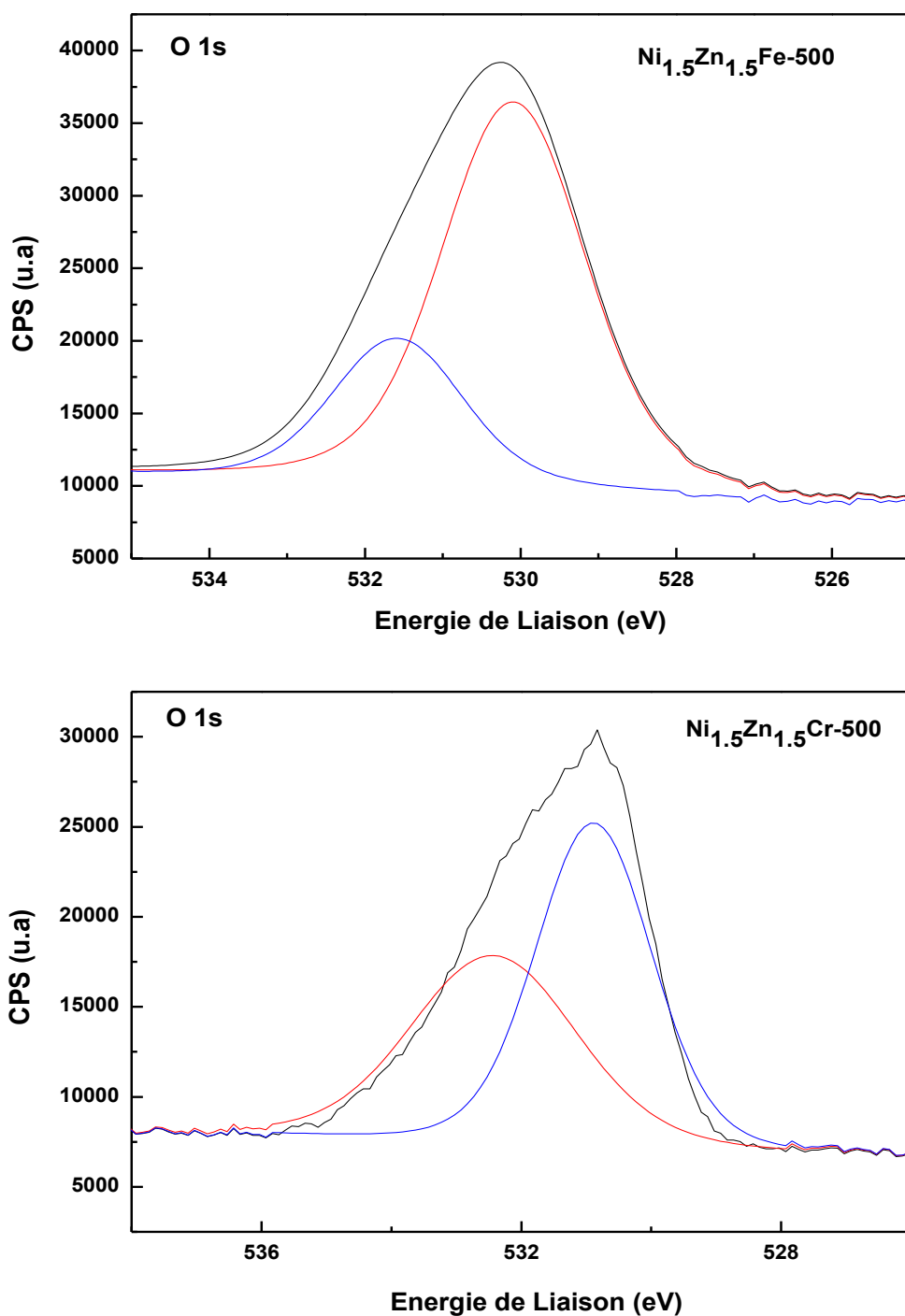


Figure 5.19. Spectre XPS de la raie Cr 2p du catalyseur Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500.



**Figure 5.20.** Spectre XPS de la raie O 1s du catalyseur Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500 et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500.

L'analyse de la composition de surface par XPS nous a permis de dégager les observations suivantes :

- Les valeurs des énergies de liaison enregistrées, pour les deux formulations ternaires élaborées, montrent que les espèces Ni, Zn, Fe et Cr sont dans leurs états d'oxydation mis au départ lors de la synthèse et qui sont : II+, II+, III+ et III+, respectivement.
- Le rapport atomique binaire Ni/Zn dépend du métal trivalent utilisé (Fe ou Cr), les deux formulations élaborées présentent deux rapport complètement opposés, l'échantillon contenant du chrome révèle un ratio Ni/Zn (=2.2) supérieur à la stœchiométrie de départ (Ni/Zn =1.0) expliquant ainsi une surface riche en Ni<sup>2+</sup>. En revanche, le système contenant du fer Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500, le rapport Ni/Zn calculé (=0.68) est inférieur à la stœchiométrie indiquant une surface riche en Zn<sup>2+</sup>.
- Pour les deux catalyseurs ternaires Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500 et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500, le ratio atomique entre les deux espèces divalents (Ni+Zn) et l'espèce trivalente (Fe, Cr) est toujours supérieur (3.9 pour Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500 et 4.2 pour Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500) par rapport à la stœchiométrie de départ (=3). Ces rapports nous laissent penser que la surface des deux formulations ternaires est riche en métal divalent (Ni ouZn).
- Pour la raie de l'oxygène 1s, comme les systèmes binaires (Chapitres III et IV), la décomposition du spectre XPS montre deux composantes dont l'énergie de liaison est totalement différente. La première composante, située vers ~530 eV, est associée à l'oxygène du réseau cristallin O<sup>2-</sup> et la seconde composante, positionnée environ ~532 eV, est due à la présence de l'oxygène localisé sur la couche externe des solides et appartenant aux groupements -OH ou probablement à H<sub>2</sub>O adsorbés à la surface solide.

### 5.5. Etude de la réductibilité des ODL par H<sub>2</sub>-TPR

La Figure 5.21 présentent la consommation d'hydrogène en fonction de la température pour les deux systèmes ternaires Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500 calcinés à 500 °C.

Le profil H<sub>2</sub>-RTP du système Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 montre principalement deux domaines de consommation d'hydrogène, entre 255 à 601 °C. Ils sont associés à la réduction des espèces Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Cr<sup>3+</sup>. On note sur le même profil, un domaine de températures de réduction plus large qui s'étend jusqu'à 601 °C avec une consommation d'hydrogène moyenne (6.75 mmol/g). Le premier pic localisé vers 300 °C et accompagné avec un petit pic sous forme d'épaule à 255 °C peut être attribué à la réduction des espèces Ni<sup>2+</sup> en Ni<sup>0</sup>. Ce domaine de température peut également être associé à la réduction d'une partie des espèces Cr<sup>6+</sup> existant sous forme libre (CrO<sub>3</sub>) et observées par XPS. La réduction du ZnO bien cristallisé se fait généralement à une température élevée. Le pic observé vers 600 °C est due à la réduction partielle des espèces de Zn<sup>2+</sup> [13].

Pour le catalyseur Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500, on note un domaine de températures de réduction plus large, ce domaine s'étend jusqu'à 875 °C, et montre trois domaines de consommation d'hydrogène. La quantité d'hydrogène consommée au cours de la réduction est de l'ordre 11.12 mmol/g, la plus forte consommation d'hydrogène est observée vers 440 °C.

Pour tous les composites de ferrite, la température optimale pour la réduction est étendue entre 300 et 900 °C [14]. Un petit pic (épaule) à environ 360 °C qui pourrait être attribué à la réduction de Ni<sup>2+</sup> à Ni [15, 16].

Les schémas de réduction montrent que la réduction de Fe<sup>3+</sup> à Fe se fait en deux étapes [14], on note trois pics à ~ 440, ~ 530 °C (épaule) et ~875 °C. Le pic dans la plage températures entre 400 à 530 °C est attribués à la réduction simultanée des espèces présentes dans les oxydes libres Fe (III+) de la phase α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [17, 18, 19]. Le pic apparaissant à une température plus élevée 875 °C pourrait être attribué à la réduction continue des ions métalliques [14]. Une tendance similaire a également été découverte pour le catalyseur de ferrite de nickel par Löfberg et al. [20].

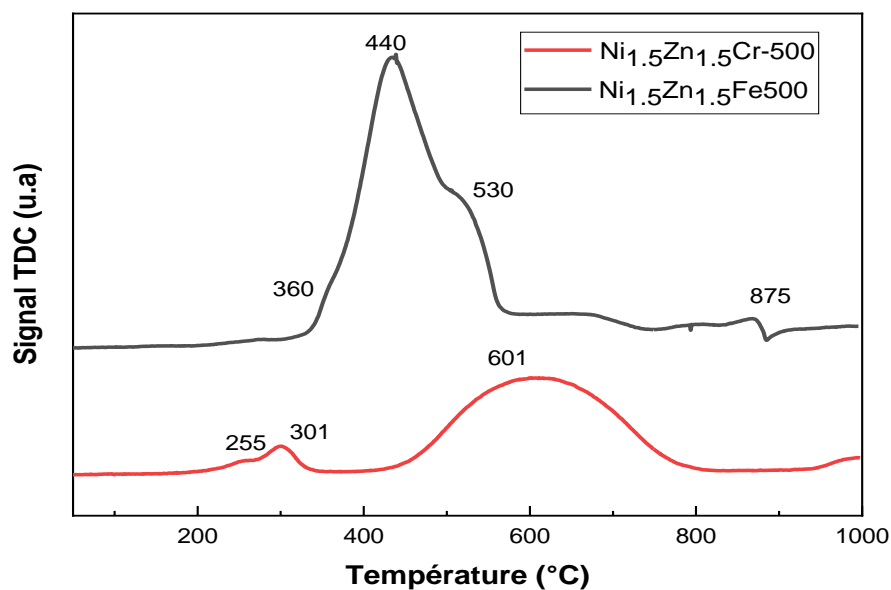
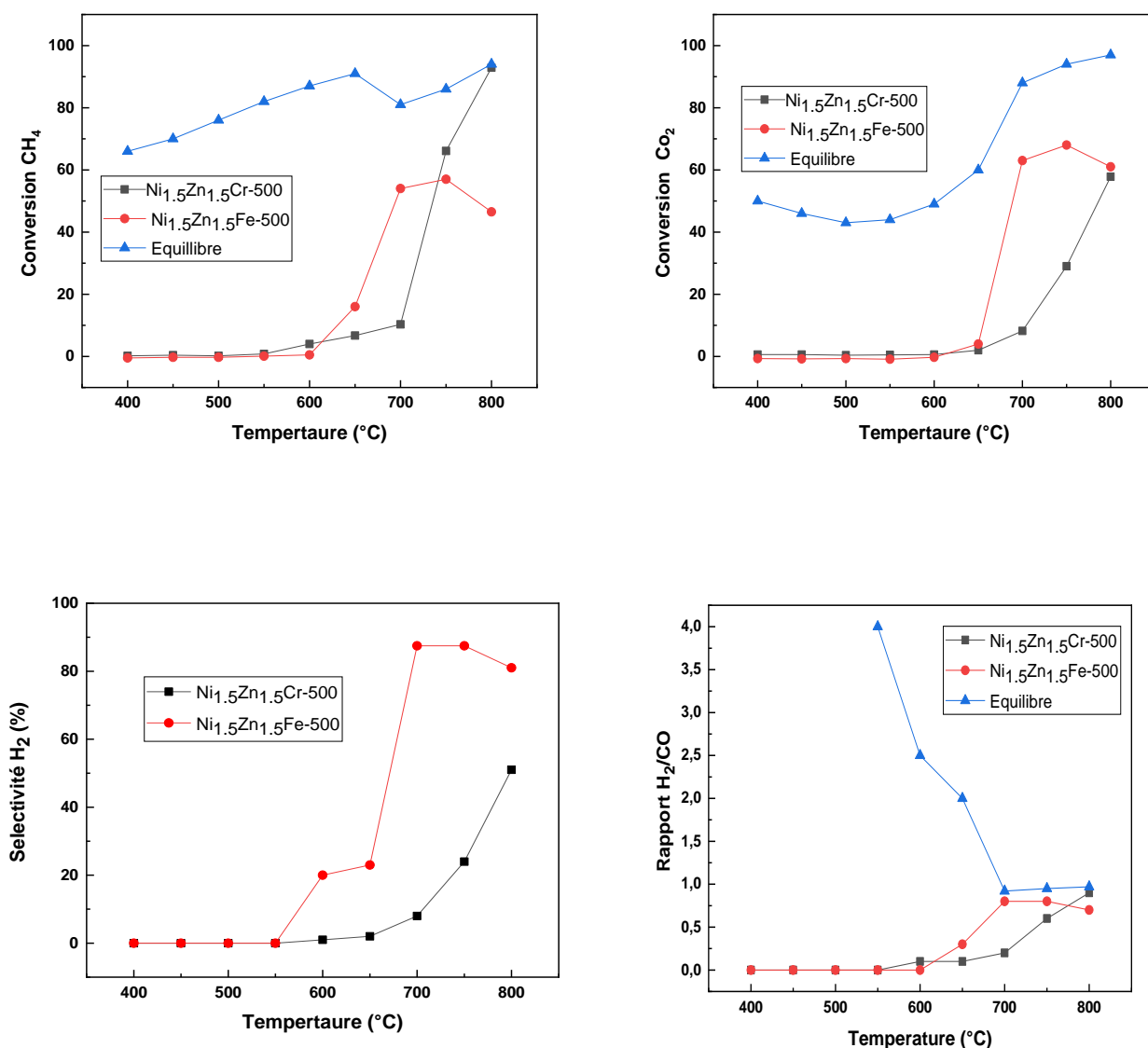


Figure 5.21. Profil H<sub>2</sub>-RTP de l'échantillon ternaire Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500.

## 5.6. Etude de réaction $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$

### 5.6.1 Etude de l'activité catalytique du système Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500

L'étude de la réactivité des catalyseurs Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500 en fonction de la température de réaction a été réalisée en faisant varier la température de 400°C à 800°C. La Figure 5.22 représente l'évolution de la conversion en réactifs (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>), la sélectivité de H<sub>2</sub> et le rapport CO/H<sub>2</sub>.



**Figure 5.22.** Evolution des performances catalytiques (conversions CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> et sélectivité H<sub>2</sub> (a) et H<sub>2</sub>/CO (b)) du catalyseur Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 en fonction de température. (CH<sub>4</sub>=20 %; CO<sub>2</sub>=20 %; 200 mg; D=100 mL/min).

Le catalyseur Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 est catalytiquement actif et sélectif. Ce catalyseur présente de faibles conversions de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> qui sont presque négligeables dans les basses températures. La conversion des réactifs apparaît à partir de 650°C pour atteindre une conversion de 93% et 58% à 800°C pour CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> respectivement. Les conversions de CO<sub>2</sub> sont inférieures aux conversions de CH<sub>4</sub>, ce qui peut être attribué à une contribution de la réaction WRGS (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ↔ CO + H<sub>2</sub>O).

Parallèlement la sélectivité en hydrogène et le rapport  $H_2/CO$  montrent le même comportement des conversions, ils augmentent avec l'augmentation de température. La sélectivité atteint sa valeur maximale 51% à 800 °C. Le rapport  $H_2/CO$  subit une variation de 0.1 jusqu'à 0.9 à 800°C, c'est à dire un rapport très proche de la valeur 1 correspondant à la stœchiométrie de la réaction de reformage sec du méthane. Donc à 800°C, l'hydrogène et le monoxyde de carbone proviennent essentiellement de la réaction de reformage sec du méthane.

D'autre part, pour le système Ni-Fe, l'incorporation de Zinc a un effet sinificatif sur l'activité catalytique en reformage sec du méthane. Dans la gamme de température 650-800 C. les résultats montrent que le système NiZnFe est actif et sélectif. La conversion du  $CH_4$  et du  $CO_2$  augmente sensiblement lorsque la température de réaction augmente, une conversion des réactifs commence à 650°C, pour une température de 750°C, la conversion de  $CH_4$  est de 57% et la conversion de  $CO_2$  est de 61%. Les valeurs de conversion obtenues par les tests catalytiques restent inférieure aux valeurs théoriques de la thermodynamique.

Comme pour la conversion, la sélectivité de l'hydrogène et le rapport  $H_2/CO$  augmentent avec la température (Figure 5.22), le rapport  $H_2/CO$  et la sélectivité atteignent les valeurs maximales à 750 °C (0.8% et 0.89%, respectivement). Le rapport  $H_2/CO$  subit une variation de 0.3 jusqu'à 0.8 quand la température passe de 650 à 750 °C. Ces rapports sont faibles par rapport aux valeurs théoriques ( $H_2/CO = 1$ ), cet écart, par rapport à la stœchiométrie de la réaction, implique forcément la participation de réactions secondaires.

Au-dessus de 750 °C, les courbes de conversion du  $CH_4$  et du  $CO_2$  n'augmentent pas comme on pouvait s'y attendre, et au contraire, les catalyseurs se désactivent progressivement. Lorsque la température de réaction augmente de 750 à 800 °C, les valeurs de sélectivité  $H_2$  diminuent de 87.5% à 750 °C à et 81 % à 800 °C. Le rapport  $H_2/CO$  diminue légèrement de 0,8 à 0,7 lorsque la température de réaction passe de 750 à 800 °C. Ceci s'explique par la contribution de la réaction RWGS observée dans la littérature, la réaction RWGS est favorisé à des températures élevées en raison de sa nature endothermique. Ce changement important dans le ratio  $H_2/CO$  et dans la sélectivité  $H_2$  peut aussi être lié par le changement des propriétés de surface en fonction des températures de réaction. La conversion de  $CO_2$  reste supérieure à celle de  $CH_4$  dans le domaine de températures 650-800°C. Ce

résultat est interprété, par la participation de la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) qui tend à augmenter la conversion de  $\text{CO}_2$  et également la production de CO qui devient supérieure à celle de  $\text{H}_2$ .

Les valeurs de la sélectivité et le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$ , montre une augmentation à partir de  $600^\circ\text{C}$  pour les deux catalyseurs ternaires, cela indique, selon nos résultats actuels, que le system NiZnCr est très sélectif

La sélectivité et le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  ont été diminué à partir de  $750^\circ\text{C}$ , ceci est liés à la forte contribution de la réaction inverse de gaz à l'eau et la présence de Fe qui favorise cette réaction comme il a été déjà signalé.

Les deux catalyseurs ternaires sont actifs et sélectifs à cause de l'introduction du Zinc dans les catalyseurs Ni-Fe et Ni-Cr, qui pourrait stabiliser le Ni métallique par la formation des spinelles  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . La phase spinelle  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  consomme du fer empêchant la formation de l'alliage Ni-Fe ou le Fer métallique. En outre, l'activité catalytique  $\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Cr}-500$  et  $\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Fe}-500$  est bien corrélée avec la surface spécifique et en particulier à la localisation des espèces  $\text{Ni}^{2+}$  en surface et sa réduction facile.

## Conclusions

Des catalyseurs ternaires ont été synthétisés par co-précipitation à reflux à  $80^\circ\text{C}$  puis calcinés à  $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ . En se basant sur les caractérisations physico-chimiques effectuées, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Les analyses par DRX et spectroscopie Raman des solides séchés ont confirmé la formation de la phase hydrotalcite. La calcination à  $500^\circ\text{C}$  est suffisante pour la destruction de cette structure et l'obtention des oxydes mixtes. L'étude structurale des solides calcinés confirment la destruction de la phase HDL et l'obtention des oxydes doubles lamellaires (système biphasique : mélange entre des spinelles, NiO et ZnO).
- L'évolution des propriétés texturales montre que tous les catalyseurs possèdent des valeurs de surface spécifique et de diamètre de pores caractéristiques des matériaux hydrotalcites mésoporeux.
- La combinaison des deux structures binaires en formant des ternaires a un effet spectaculaire sur l'activité catalytique dans le reformage à sec du méthane.

Dans la plage de température de 650°C à 800°C et pour le système ternaire Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500, une excellente stabilité a été observée comparée à celle du binaire Ni<sub>3</sub>Cr-500 (Chapitre III) expliquant ainsi l'effet stabilisateur des espèces Zn<sup>2+</sup> incorporées.

## Références bibliographiques

- [1] K.Rozov, U. Berner, T. Taviot-Gueho, F. Leroux, G. Renaudin, D. Kulil, L.W.Diamond. Cem. Concr. Res. 40(2010) 1248-1254.
- [2] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. Catal. Today, 41(1998) 207.
- [3] A. Serrano-Lotina, L. Rodríguez, G. Muñoz et L. Daza. J. Power Sources, 196 (2011) 4404-4410.
- [4] R. Frost, B. Reddy. Spectrochimica Acta. Partie A : Spectroscopie moléculaire et biomoléculaire, 65 (2006) 553-559.
- [5] A. Hayashi, H. Nakayama. Chemistry Letters, 40 (2011) 276-278.
- [6] J. Hyun Kim, Il. Soon Hwang, Nuclear Engineering and Design. 235 (2005) 1029-1040.
- [7] N. Rom·cevi, R. Kostić, M. Rom·cevi, B. Had·zi, I. Kuryliszyn-Kudelska, W. Dobrowolski, U. Narkiewicz et D. Sibera, Acta physica polonica A. 114 (2008) 1323-1328.
- [8] C. Akshhayya, M.K. Okla , W. H. Al-Qahtani , M. R. Rajeshwari, A. Mohebaldin, Y. A. Alwasel, W. Soufan, M. A. Abdel-Maksoud, H. Abdelgawad, L. L. Raju, A.M. Thomas, S. Sudheer Khan, Journal of Environmental Chemical Engineering. 10 (2022) 107-673.
- [9] R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, M.J. Callahan, Physical review B. 75 (2007) 165-202.
- [10] S. Abelló, E. Bolshak, D. Montané, Applied Catalysis A: General. 450 (2013) 261- 274.
- [11] J. Hanuza, M. Maczka, K. Hermanowicz, P. J. Deren, W. Streck, L. Folcik and H. Drulis, J. Solid State Chem, 148 (1999) 468.
- [12] W. Xie, H. Peng et L. Chen. J. Mol. Catal. Chem, 246 (2006) 24–32.
- [13] S.A. Hosseini, M.C. Alvarez-Galvan, J.L.G. Fierro, A. Niaei, D. Salari. Ceramics International, 39 (2013) 9253-9261
- [14] D.S. Nair, M. Kurian, Journal of Environmental Chemical Engineering.5 (2017) 964-974.
- [15] M. Chena, J. Zhou, J. Zhang, J. Zhang , Z. Chen, J. Ding , F. Kong, G. Qian, J. Chen, Applied Catalysis A: General. 534( 2017) 94-100.
- [16] R. Benrabaa, A. Löfberg, A. Rubbens, E. Bordes-Richard, R.N. Vannier, A. Barama. Catalysis Today, 203 (2013) 188– 195.
- [17] A.C. Pereira -Borges, J.A. Onwudili, H. Andrade, C. Alves, A. Ingram, S. Vieira de Melo, E. Torres. Energies, 13(2020) 45-53.
- [18] M. Liang, Wenkai Kang, K. Xie<sup>1</sup>, Journal of Natural Gas Chemistry. 18(2009) 110–113.

[19] B. Yang, L. Liu, G. Zou, X. Luo, H. Zhu, S. Xu, *Journal of Catalysis*. 381 (2020) 70-77.

[20] R. Benrabaa, A. L A. La, J. Guerrero Caballero, E. Bordes-Richard, A. Rubbens, R.-N. Vannier, H. Boukhlof, A. Barama *Catal. Commun.* 58 (2015) 127-131.

## Discussion et conclusions générales

Ce travail a été consacré à (i) la préparation des catalyseurs bimétalliques et trimétalliques, (ii) la caractérisation physico-chimique et à (iii) l'activité catalytique dans le reformage du méthane. Pour cela, deux séries de formulations ont été élaborées par coprécipitation à reflux à 80°C avec deux rapport molaire  $M^{2+}/M^{3+}=2$  et 3 : (i) une série des catalyseurs binaires ( $Ni_3Fe$ ,  $Ni_2Fe$ ,  $Ni_3Cr$ ,  $Ni_2Cr$ ,  $Zn_3Cr$ ,  $Zn_3Fe$ ) et (ii) des ternaires ( $Ni_{1.5}Zn_{1.5}Fe$  et  $Ni_{1.5}Zn_{1.5}Cr$ ). Les propriétés thermiques, structurales, texturales et de rédox ont été suivies par plusieurs techniques physico-chimiques : ATG-ATD-SM, DRXHT, Raman, FTIR, XPS et  $H_2$ -TPR. L'ensemble des systèmes élaborés ont été testés dans la réaction du reformage sec du méthane pour la production du gaz de synthèse ( $H_2$  & CO) et en particulier l'hydrogène.

Les résultats des analyses thermiques par ATG-TD-SM et DRX-HT de nos précurseurs vont dans le même sens et sont complémentaires. Ils nous ont permis de préciser la température optimale de calcination de nos précurseurs (500 °C), cette température nous semble suffisante pour l'élimination de l'eau, des carbonates et nitrates. Trois étapes de décomposition typique des hydroxydes doubles lamellaires sont distinguées, dont l'évolution thermique est marquée dès le début du chauffage par une perte de masse due à la déshydratation (départ d'eau adsorbée et d'eau interlamellaire), à des températures plus élevées commence la déshydroxylation qui aboutit à la destruction de la charpente lamellaire, et à plus haute température, les composés lamellaires se décomposent simultanément en oxyde et en spinelles. Cette décomposition est généralement précédée par l'élimination de l'anion interlamellaire.

Les analyses par spectroscopie Laser Raman et IR confirment parfaitement les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes des différentes phases lamellaires synthétisées présentent une grande similitude avec celui des hydroxydes doubles lamellaires, qui sont caractérisés par les pics situés à  $2\theta \approx 11$  et  $22^\circ$  qui ont été indexés comme étant (003) et (006) et correspond à  $d_{003} \approx 7.5 \text{ \AA}$  et  $d_{006} \approx 3.34 \text{ \AA}$  selon la loi de Bragg. Les résultats montrent une différence de la valeur du paramètre a selon les différents précurseurs. Cette différence est due à la nature des cations métalliques constituant le feuillet et leur configuration électronique qui influence les interactions qui existent dans le feuillet et entre le

feuillelet et les espèces anioniques [1]. On note aussi que le paramètre  $c$ , qui dépend en priorité de la nature de l'anion interfoliaire, montre quelques variations entre les différentes phases, ceci est dû à la nature des éléments métalliques [1].

Il est évident qu'après calcination à 500°C la structure hydrotalcite des solides est totalement détruite et conduit à la formation de composés amorphes suivie par une formation d'oxydes spinelles qui peuvent contribuer de manière significative à l'augmentation de la surface spécifique. Ce phénomène est attribué à la formation de pores sur la surface de la matière à travers laquelle il y a départ d'une grande quantité d'eau et de dioxyde de carbone présents en interfeuillelet [2,3]. Les analyses DRX et spectroscopie Raman des solides calcinés confirment la destruction de la phase HDL. Ceci est démontré par la disparition des différentes raies caractéristiques de la structure hydrotalcite [2,4] et l'obtention des oxydes doubles lamellaires (système biphasique : mélange entre spinelles, NiO et ZnO).

Les spectres IR pour les catalyseurs calcinés montrent également la diminution de l'intensité des pics caractéristiques des HDL après traitement thermique traduisant le départ de l'eau et des anions  $\text{CO}_3^{2-}$  donc la destruction complète de la structure cristalline des LDH.

L'évolution des propriétés texturales montre que tous les catalyseurs possèdent des valeurs de surface spécifique et de diamètre de pores caractéristiques des matériaux hydrotalcites mésoporeux. Les surfaces B.E.T, comprises entre 24 et 160  $\text{m}^2/\text{g}$ , dépendent fortement de la teneur en nickel et la nature des métaux trivalents. La taille de pores varie entre 2 et 50 nm, ce qui est effectivement caractéristique d'une texture mésoporeuse [5]. Une augmentation de la surface spécifique pour les catalyseurs binaires à base de nickel ( $\text{Ni}_3\text{Fe}$ -500,  $\text{Ni}_2\text{Fe}$ -500,  $\text{Ni}_3\text{Cr}$ -500,  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ -500) avec l'augmentation du rapport R est constatée. Cependant, l'incorporation de Zn provoque une diminution de la surface spécifique des échantillons due au fait qu'une quantité de pores est bloquée. Cette diminution de la surface spécifique est aussi mise en évidence par analyse DRX vu que la structure cristalline de l'échantillon est modifiée dans une certaine mesure par l'addition de Zn.

L'analyse XPS met en évidence une composition de surface différente d'une famille à une autre selon la nature du métal  $\text{M(II+)}$  et  $\text{M(III+)}$ . Les formulations binaires à base du fer ( $\text{Ni}_3\text{Fe}$ -500,  $\text{Ni}_2\text{Fe}$ -500), montrent une surface riche en espèces  $\text{Fe}^{3+}$ . Au contraire, pour les solides à base du  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{Ni}_3\text{Cr}$ -500 et  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ -500), une surface équilibrée en espèces  $\text{Ni}^{2+}$  et

$\text{Cr}^{3+}$  est observée. Le catalyseur  $\text{Zn}_3\text{Cr}$ -500 montre la présence des espèces  $\text{Cr}^{3+}$  sur la surface de notre formulation. Après décomposition du spectre Cr 2p, il s'est avéré la présence de  $\text{Cr}^{6+}$ . Le système  $\text{Zn}_3\text{Fe}$ -500 montre un rapport atomique Zn/Fe plus grand (Zn/Fe =5.5) par rapport à la composition attendue, mettant en évidence la présence de plus d'espèces de Zn en surface que dans le volume.

L'étude de la réductibilité nous a 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. Tous les échantillons étudiés subissent une réduction complète dans le domaine de températures 200-800°C. La réduction semble se produire via la formation des phases métalliques  $\text{Ni}^\circ$ ,  $\text{Fe}^\circ$ ,  $\text{Cr}^\circ$  et  $\text{Zn}^\circ$ . La réductibilité des catalyseurs binaires ( $\text{Ni}_3\text{Fe}$ -500,  $\text{Ni}_2\text{Fe}$ -500,  $\text{Ni}_3\text{Cr}$ -500,  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ -500) est clairement associée à la teneur en nickel. Quand la teneur en nickel diminue, les maximums des pics sont décalés vers des températures plus élevées et la réduction des catalyseurs devient plus difficile. [6-8]. Les oxydes  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{FeO}$  sont suggérés dans la littérature comme étant deux intermédiaires dans la réduction des spinelles ferrites [9, 10]. Pour notre part, nous pensons qu'ils se sont formés mais rapidement décomposés en espèces métalliques à cause de leur faible stabilité dans le domaine de température 200-800°C. Les travaux de Benrabaa et al [11,12] ont montré que la réduction des spinelles ferrites conduit à la formation de l'alliage Ni-Fe via  $\text{Ni}^\circ$  et  $\text{Fe}^\circ$  comme intermédiaires réactionnels. Elle se fait en plusieurs étapes dues probablement d'une part à l'hétérogénéité des systèmes et d'autre part à l'environnement chimique des espèces réductibles dans le spinelle inverse  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  où le fer occupe deux positions cristallographiques différentes (Td et Oh). Les catalyseurs calcinés présentent des profils de  $\text{H}_2$ -TPR différents, ce qui prouve que la réductibilité du catalyseur est influencée de manière significative par l'élément divalent et trivalent [13].

Les systèmes catalytiques préparés et caractérisés par de nombreuses techniques physicochimiques ont été testés pour la réaction de reformage sec du méthane pour la production du gaz de synthèse ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ ). Selon les résultats de la réactivité étudiée dans le domaine de températures 400-800 °C, les activités relatives aux catalyseurs synthétisés peuvent être classées comme suit :  $\text{NiZnCr} > \text{ZnCr} > \text{NiZnFe} > \text{NiCr} > \text{NiFe} \sim \text{ZnFe}$  (inactif). On note que, ces activités sont très différentes à cause des propriétés texturales et structurales des catalyseurs qui sont déjà discutés. On rappelle qu'en DRM, les sites actifs

indispensables à l'adsorption et dissociation des réactifs  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ , sont des sites métalliques ( $\text{Ni}^\circ$  par exemple) [14].

Les catalyseurs  $\text{Ni}_R\text{Cr}$  sont actifs et sélectifs dans le DRM par rapport aux systèmes  $\text{Ni}_R\text{Fe}$ , ce qui montre le rôle du métal trivalent sur les propriétés structurales et texturales. Malgré leurs surfaces spécifiques élevées, l'activité des catalyseurs  $\text{Ni}_R\text{Fe}$  sont également plus faibles que celles obtenues par  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  préparé par la méthode sol-gel (SG) et pré-réduit sous  $\text{H}_2$  (Benrabaa et al. [12]). On peut donc noter que l'activité d'un catalyseur n'est pas directement proportionnelle à sa surface spécifique. La faible activité des catalyseurs  $\text{Ni}_R\text{Fe}$  peut être attribuée à (i) la localisation des espèces  $\text{Fe}^{3+}$  sur la surface, suite à la réduction *in situ* des systèmes  $\text{Ni}_R\text{Fe}$ , qui sont reconnus comme catalyseur de la RWGS (Wang et al. [15]), et (ii) la disparition de la phase active Ni-métallique liée à la formation d'alliage Ni-Fe au détriment d'espèces réduites de  $\text{Ni}^\circ$  et de  $\text{Fe}^\circ$  en mélange réactionnel comme confirmé dans les précédents travaux par DXHT sous flux  $\text{H}_2$  [12,16]. La contribution de la réaction RWGS, tend à augmenter la conversion de  $\text{CO}_2$  et à diminuer la production de  $\text{H}_2$  justifie également les faibles rapports  $\text{H}_2/\text{CO}$  observés. La faible concentration en espèces métalliques ( $\text{Ni}^\circ$ ) peut être le résultat d'une faible réductibilité de la structure spinelle à laquelle pourrait s'ajouter une réoxydation des sites actifs ( $\text{Ni}^\circ$ ,  $\text{Fe}^\circ$ ) par la vapeur d'eau formée au cours du test catalytique via la réaction inverse du gaz à l'eau, et la formation de l'alliage, celle-ci serait, selon la littérature favorisée en présence du fer selon les résultats XPS [12,14,16]. D'autre part, l'intérêt du Fe à l'intérieur du catalyseur est basé sur la très faible formation de carbone comme, par exemple, pour Ni-Fe dans l'hydrogénation de l'éthylène [17]. Ainsi l'avantage majeur des catalyseurs bimétalliques à base de Fe est généralement leur bonne résistance au cokage. L'absence de dépôt de coke est certainement liée à la formation de l'alliage Ni-Fe où le nickel est fortement dispersé conduisant ainsi à une diminution du dépôt de carbone solide à la surface du catalyseur, tel que rapporté par Benrabaa et al [12]).

Afin d'augmenter la concentration des espèces métalliques  $\text{Ni}^\circ$  actives dans la transformation du méthane pour les systèmes  $\text{Ni}_R\text{Fe}$ -500, une étude de prétraitement réducteur par  $\text{H}_2$  a été effectuée. Les résultats montrent clairement qu'il n'y a pas d'effet du prétraitement réducteur sur l'activité catalytique des deux systèmes  $\text{Ni}_R\text{Fe}$ -500, la faible activité peut être corrélée à la présence d'une quantité importante de fer dans les deux échantillons (résultats XPS), avec la formation d'une quantité importante de  $\text{Ni}^\circ$  après réduction, un alliage métallique Ni-Fe sera formé ce qui pourrait entraîner une réoxydation

rapide des espèces métalliques  $\text{Ni}^0$  et provoquer une chute de l'activité catalytique. Les conversions de  $\text{CO}_2$  restent inférieures à celle de  $\text{CH}_4$ , les valeurs des rapports  $\text{H}_2/\text{CO}$  sont inférieures aux valeurs stœchiométriques ce qui explique par (i) la faible contribution de la réaction RWGS ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) et (ii) suggère une certaine décomposition du méthane comme réaction secondaire (craquage du méthane  $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ) [12,16].

Pour augmenter les performances catalytiques des systèmes  $\text{Ni}_R\text{Fe-500}$  nous avons substitué le métal trivalent  $\text{Fe}^{+3}$  par  $\text{Cr}^{+3}$ , les deux échantillons  $\text{Ni}_2\text{Cr-500}$  et  $\text{Ni}_3\text{Cr-500}$  présentent des comportements complètement différents au système  $\text{Ni}_R\text{Fe-500}$  dans le reformage à sec du méthane. Les catalyseurs  $\text{Ni}_R\text{Cr-500}$  montrent une activité remarquable entre 450 et 600 °C, notamment en terme de sélectivité dans une gamme de températures aussi basse. Le comportement catalytique important des  $\text{Ni}_R\text{Cr-500}$  est attribué à sa réductibilité, sa composition chimique de surface et sa nature poreuse et à la présence d'oxyde de chrome détecté par spectroscopie Raman, confirmé dans nos travaux précédents [18] qui stabilisent les espèces Ni.

La substitution du Fe par Cr joue donc un rôle primordial dans l'activité catalytique dans la réaction de reformage à sec. Il augmente considérablement les performances catalytiques qui confirment l'effet synergétique existant entre les espèces Cr et Ni qui favorise l'activation des échantillons, l'ordre d'activité observé ( $\text{Ni}_R\text{Cr} > \text{Ni}_R\text{Fe}$ ) est corrélé aux propriétés texturales et structurales des solides (aires spécifiques, tailles des cristallites), à leur réductibilité et leur composition de surface.

L'étude des catalyseurs  $\text{Ni}_R\text{Cr-500}$  en isotherme à 500°C montre que  $\text{Ni}_3\text{Cr-500}$  est moins actif en conversion du méthane mais plus sélectif par rapport au  $\text{Ni}_2\text{Cr-500}$ . Ces résultats sont surprenants car  $\text{Ni}_3\text{Cr-500}$  qui contient paradoxalement la plus grande quantité de Ni, réputé comme responsable de l'activation du méthane. Toutefois, les réactions n'ont pas pu être étudiées très longtemps parce qu'après environ 1 heure, La formation de carbone par cokage commence brutalement générant une surpression dans le réacteur et le déclenchement du dispositif de sécurité.

A cause de la non activité des systèmes  $\text{Ni}_3\text{Fe-500}$  et la stabilité modérée des systèmes  $\text{Ni}_3\text{Cr-500}$ , nous avons substitué le métal divalent  $\text{Ni}^{2+}$  par les cations  $\text{Zn}^{2+}$  pour obtenir les systèmes  $\text{Zn}_3\text{Fe-500}$  et  $\text{Zn}_3\text{Cr-500}$ . Le catalyseur à base du fer ne montre aucune activité

catalytique et ce dans tout le domaine de températures étudié présentant ainsi un comportement catalytique similaire à Ni<sub>R</sub>Fe-500. La faible réactivité de notre solide Zn<sub>3</sub>Fe-500 est corrélée à la faible réductibilité de la phase active en milieu réactionnel ou à sa réoxydation par l'eau formée via la réaction inverse de la conversion du gaz à l'eau (RWGS) favorisée par la présence du fer. Au contraire, le catalyseur Zn<sub>3</sub>Cr-500 présente une activité catalytique plus importante par rapport au Zn<sub>3</sub>Fe-500 peut être corrélée à ses (i) caractéristiques texturales, la localisation des espèces Cr<sup>3+</sup> en surface (ii) propriétés structurales montrant la présence de l'oxyde de chrome détecté par Raman, qui est stabilise le métal actif et à (iii) sa réductibilité. Le catalyseur Zn<sub>3</sub>Cr-500 montre un comportement catalytique différent par rapport à Ni<sub>R</sub>Cr-500.

Les catalyseurs Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500 ont été élaborés pour augmenter la stabilité des formulations à base du chrome et améliorer le comportement catalytique des systèmes à base de Fe, les résultats montrent que les deux systèmes sont actifs et sélectifs. L'insertion du Zinc pourrait ainsi stabiliser l'activité du Ni par la formation des phases spinelles ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La phase spinelle ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> consomme du fer empêchant la formation de l'alliage Ni-Fe ou le Fer métallique. Il est bien connu que le processus RWGS est favorisé en présence d'espèces de Fer, puis la formation in situ de tels ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui désavantage RWGS libérerait ainsi les sites actifs de Ni<sup>0</sup>. En outre, l'activité catalytique Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr-500 et Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-500 est bien corrélée avec la surface spécifique la surface (63 et 48 m<sup>2</sup>/g, respectivement) et en particulier à la localisation des espèces Ni<sup>2+</sup> en surface.

Les solides étudiés de type hydrotalcite ont été choisis en raison des propriétés intéressantes des oxydes obtenus par leur calcination. Afin d'améliorer l'activité catalytique les éléments Cr et Zn ont été incorporés dans les solides NiFe pour substituer une partie de l'élément Fe et Ni et les effets ont été étudiés. L'étude texturale, structurale et de réductibilité ainsi que de réactivité catalytique nous a permis de dégager les conclusions suivantes :

- L'analyse thermique par ATG-TD-SM effectuée sur les précurseurs, nous a permis de préciser les températures de calcination des précurseurs HDL ;
- Les analyses structurales par DRX et spectroscopie Raman des solides ont confirmé la formation de la phase hydrotalcite ;

- Après calcination à 500 °C, la DRX et spectroscopie Raman confirment la destruction de la phase HDL et l'obtention d'un système biphasique : Des phases NiO, ZnO et spinelle ;
- Les spectres IR montrent que les produits qu'on a synthétisés sont bien des HDLs. Les spectres IR pour les catalyseurs calcinés montrent la destruction complète de la structure cristalline des HDL ;
- Les valeurs de surface spécifique et de diamètre de pores caractéristiques des matériaux hydrotalcites mésoporeux ;
- La composition de surface varie d'une famille à une autre selon la nature du métal M(II+) et M(III+) ;
- L'ordre d'activité observé est corrélé aux propriétés texturales et structurales des solides (aires spécifiques), à leur réductibilité et leur composition de surface ;
- Les systèmes contenant du Fe (NiFe et ZnFe) ne présentent pratiquement aucune activité catalytique, cette mauvaise activité est corrélée à la présence de Fe en surface ;
- En revanche, le système contenant du Cr montre une bonne activité même à basse température (à 400-550°C), on note pour ce dernier une désactivation mais à haute température due à la formation de carbone ;
- La formulation ZnCr révèle une bonne activité mais à plus haute température par rapport au NiCr (activité à partir de 600°C jusqu' à 800°C) ;
- La combinaison des deux structures binaires en formant des ternaires a un effet spectaculaire sur l'activité catalytique dans le reformage à sec du méthane : L'incorporation du zinc dans les structures NiCr-HDL et NiFe-HDL a un effet important dans la réaction  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  ;
- Les deux formulations ternaires  $\text{Ni}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}\text{Cr}500$  et  $\text{Ni}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}\text{Fe}-500$  montrent une bonne activité à partir de 600°C jusqu' à 800°C et cette activité est très stable même à haute température expliquant ainsi le rôle stabilisant des espèces  $\text{Zn}^{2+}$ .

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.

Le tableau suivant résume tous les résultats de la thèse comparé avec quelques travaux dans la bibliographie

**Tableau 1** : résumé des travaux de la thèse.

Catalyseur	DRX	Raman	BET	XPS	H2-TPR	Activité
$\text{Ni}_R\text{Fe}$ $R=2, 3$	NiO et $\text{NiFe}_2\text{O}_4$	NiO, $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	144-160	$\text{Fe}^{+3}$	$\text{Ni}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}$	Non active
$\text{Ni}_R\text{Cr}$ $R=2, 3$	NiO et $\text{NiCr}_2\text{O}_4$	NiO, $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ et $\text{Cr}_2\text{O}_3$	74	$\text{Ni}^{+2}$ $\text{Cr}^{+3}$	$\text{Ni}^{2+}$	Active 450-550°C
$\text{Zn}_3\text{Cr}$	ZnO et $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$	ZnO, $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ CrO	24	$\text{Cr}^{+3}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ $\text{Cr}^{+3}$	Active 600-800°C
$\text{Zn}_3\text{Fe}$	ZnO et $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	ZnO, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	18	$\text{Zn}^{+2}$	$\text{Fe}^{3+}$	Non active
$\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Cr}$	NiO, ZnO, $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ et $\text{NiCr}_2\text{O}_4$	-	63	$\text{Ni}^{+2}$ $\text{Zn}^{+2}$	$\text{Ni}^{2+}$ $\text{Zn}^{2+}$	Active 650-800°C
$\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Fe}$	NiO, ZnO, $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ et $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	NiO, ZnO, $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ et $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	48	$\text{Ni}^{+2}$ $\text{Zn}^{+2}$	$\text{Ni}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}$	Active 650-750°C
$\text{Ni}_3\text{Fe}$ [12]	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	21	$\text{Fe}^{+3}$	$\text{Ni}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}$	Non active

<b>Ni<sub>2</sub>Cr</b> <b>[13]</b>	NiO, NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO, NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Active 700-800°C II
<b>Co<sub>R</sub>Fe</b> <b>R=2, 3 [21]</b>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CoO et CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	201-152	-	Co <sup>+3</sup>	Active 650-750°C

## Références bibliographiques

- [1] R. Mostarih, A. Roy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 1058–1062.
- [2] J. Das, D. Das et K. M. Parida. *J. Colloid Interface Sci.* 301 (2006) 569–574.
- [3] D. Wang, X. Zhang, C. Liu, T. Cheng, W. Wei et Y. Sun. *Appl. Catal. Gen.* 505 (2015) 478–486.
- [4] W. Fang, S. Paul, M. Capron, F. Dumeignil et L. Appl. *Catal. B Environ.* 152–153 (2014) 370–382.
- [5] K. Takehira, T. Kawabata, T. Shishido, K. Murakami, T. Ohi, D. Shoro, M. Honda, K. Takaki. *Journal of Catalysis* 231 (2005) 92–104.
- [6] H. Cheng, B. Yue, X. Wang, X. Lu et W. Ding. *J. Nat. Gas Chem.* 18 (2009) 225–231.
- [7] M. K. Montañez, R. Molina et S. Moreno. *Int. J. Hydrog. Energy.* 39 (2014) 8225–8237.
- [8] K. Schulze, W. Makowski, R. Chyży, R. Dziembaj et G. Geismar. *Appl. Clay Sci.* 18 (2001) 59–69.
- [9] A.C. Pereira -Borges, J.A. Onwudili, H. Andrade, C. Alves, A. Ingram, S. Vieira de Melo, E. Torres. *Energies*, 13(2020), P. 45-53.
- [10] R. Raso, L. García, J. Ruíz, M. Oliva, J. Arauzo. *Applied Catalysis B: Environmental* (2020), P. 119-598.
- [11] R. Benrabaa, F. Aissat, N. Fodil Cherif, A. Gouasmia, P. Yeste, M.A. Cauqui. *ChemistrySelect* 7 (2022) 104–133.
- [12] R. Benrabaa, A. Löfberg, A. Rubbens, A.; Bordes-Richard, E.; Vannier, R.N.; Barama, A. *Catal. Today* 203 (2013) 188-195.
- [13] K. Rouibah, A. Barama, R. Benrabaa, J. Guerrero-Caballero, T. Kane, R.N. Vannier, A. Rubbens, A. Löfberg. [International Journal of Hydrogen Energy](#), 42 (2017) 29725–29734
- [14] A. Djaidja, S. Libs, A. Kiennemann, A. Barama, *Catal. Today.*, 113 (2006) 194.
- [15] H. Wang, J. Hodgson, T. Shrestha, P.S. Thapa, D. Moore, X. Wu, M. Ikenberry, D.L. Troyer, D. Wang, K.L. Hohn, S.H. Bossmann. *Journal of Nanotechnology.* 5 (2014) 760–769.
- [16] R. Benrabaa, H. Boukhlof, A. Löfberg, A. Rubbens, R.N. Vannier, E. Bordes-Richard, A. Barama. *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012), 95-604.
- [17] M. Matsuyama, K. Ashide, O. Takayasu, T. Takeichi, *Journal of Catalysis* 102 (1986) 309.
- [18] Q.T.P. Bui, Y. Kim, S.P. Yoon, J. Han, H.C. Ham, S.W. Nam. *Appl Catal B Environ.* 166 (2015) 334-44.

[19] D.C. Carvalho. *Catalysis Today*. 250 (2015) 155-165

## Annexe

*Tableau 1. Distances réticulaires  $d_{hkl}$  des phases HDL NiFe-100, NiCr-100 et ZnCr-100*

<b>Echantillons HDL</b>	<b>2<math>\theta</math>°</b>	<b>hkl</b>	<b>d(Å)</b>
<b>Ni<sub>2</sub>Fe-100</b>	11.31	(003)	7.82
	22.97	(006)	3.86
	35.35	(012)	2.53
	39.43	(015)	2.28
	46.17	(018)	1.96
	60.23	(110)	1.53
<b>Ni<sub>3</sub>Fe-100</b>	11.38	(003)	7.77
	22.95	(006)	3.87
	34.44	(012)	2.60
	38.94	(015)	2.31
	46.94	(018)	1.93
	59.99	(110)	1.54
	61.24	(113)	1.51
	64.72	(116)	1.43
<b>Ni<sub>2</sub>Cr-100</b>	11.17	(003)	7.94
	22.81	(006)	3.89
	34.62	(012)	2.58
	45.80	(018)	1.97
	60.56	(110)	1.52
<b>Ni<sub>3</sub>Cr-100</b>	11.11	(003)	7.94
	22.50	(006)	3.94
	34.86	(012)	2.57
	45.80	(018)	1.97
	60.41	(110)	1.53

<b>Zn<sub>3</sub>Cr-100</b>	11.48	(003)	7.71
	23.10	(006)	3.84
	31.81	(101)	2.81
	34.41	(012)	2.60
	38.79	(015)	2.31
	47.56	(018)	1.91
	59.37	(110)	1.55
	60.59	(113)	1.52
	62.87	(116)	1.47
	67.98	(202)	1.37
<b>Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Cr -100</b>	11.35	(003)	7.79
	22.96	(006)	3.87
	34.31	(012)	2.61
	39.89	(015)	2.31
	46.58	(018)	1.94
	59.79	(110)	1.54
	60.87	(113)	1.52
	64.83	(116)	1.43
<b>Ni<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.5</sub>Fe-100</b>	11.20	(003)	7.89
	22.67	(006)	3.92
	31.71	(101)	2.82
	34.92	(012)	2.56
	56.60	(0111)	1.62
	59.67	(110)	1.54
	61.88	(113)	1.49