

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

**Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la
santé**

THÈSE présentée par :

Morvan GUILLON

Soutenue le : **4 septembre 2024**

Pour le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline / Spécialité : Chimie / Catalyse hétérogène

**Développement de matériaux pour le
couplage de la valorisation de CO₂ avec
l'électrolyse haute température (HTE) pour
la production d'éthylène**

THÈSE dirigée par :

Mme ROGER Anne-Cécile

Professeure, Université de Strasbourg (ICPEES)

Rapporteurs :

Mr GRANGER Pascal

Professeur, Université de Lille (UCCS)

Mr SCHUURMAN Yves

Directeur de recherches, Université de Lyon
(IRCELYON)

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mr BION Nicolas

Directeur de recherches, Université de Poitiers (IC2MP)

Mme CHAMPON Isabelle

Ingénieure, CEA-Grenoble

Remerciements

Au deux chats de la famille, Virgule et Griotte, pour ces moments de calme et d'apaisement.

À mes deux grands-parents, Geneviève et Paul, pour votre soutien, vos conseils et tellement d'autres choses. Vous êtes des acteurs majeurs de cette thèse et ce particulièrement depuis cette discussion qu'on avait eue après ce redoublement.

À mes deux vieux, Marie et Benoît, on sera passé par un bon nombre d'émotions ensemble, merci de m'avoir toujours laissé le choix et d'avoir contribué largement à ce que je suis devenu aujourd'hui. À mes deux sœurs, Marine et Maëlle.

À Rémy, pour tous ces moments au stade et ton soutien constant. À Véronique, Patrick et Nicole pour votre gentillesse, générosité et bienveillance.

Aux rares enseignants que j'ai eu la chance d'avoir dans ma scolarité et qui m'ont soutenu, ma première pensée va pour Mme Bourdeau après ce brevet blanc entièrement hors sujet. Merci également à Mme Richard pour m'avoir encouragé et sur-noté au début de ce redoublement de la terminale. Un grand merci à vous deux, un simple encouragement peut changer bien des choses.

À Kamel avec qui j'ai eu la chance de travailler mais si le mot est fort tant le temps passait vite. Pour toutes ces discussions, ton aide pour me faire revenir pendant les vacances et tous ces bons moments, j'en avais bien besoin à l'époque.

À Oscar, pour avoir survécu à ces deux années à Poitiers, on a rarement eu les bons timings mais ça a permis de renforcer les bons moments et non Strasbourg n'est pas une meilleure ville que Nantes. À Dédé, sacrée chance qu'on a eu de se rencontrer et quelle aventure ça a donné par la suite ! À Robin pour les nombreuses singeries dont les meilleures partaient de chez toi, heureusement qu'on avait les cours pour se reposer. À Dorian, meilleur hôte de Strasbourg, tu me diras quand on ira voir Dune. À Priscila et Kevin, vous allez devoir arrêter les blagues sur mes études maintenant, dommage. À Quentin même si on se voit toutes les années bissextiles rien n'a bougé.

À François pour ces presque trois années à cohabiter dans le même bureau, ça en fait des résumés de foot, pour ta patience et ton aide constante merci, t'es une belle personne. À Kevin pour ta bienveillance hors norme, pour ce que tu as apporté au labo et tous ces échanges, merci. À Sylviane pour ces moments d'échanges et tes précieux conseils. À Camille pour nous avoir apporté de la bonne humeur en continu au laboratoire. À Camille et Corentin pour tous ces repas le midi et plus encore.

À Christophe S, Secou, Fabrice, Christophe M, Alain, Michel, Jean-Mario, Cuong, Alexandra, tous ceux qui m'ont aidé à l'ICPEES pour améliorer mes conditions de travail.

À tous ceux que j'ai eu la chance de fréquenter à l'ICPEES et en dehors, vous êtes bien nombreux et j'ai la flemme de tous vous citer mais je ne vous oublie pas. À l'équipe du tournoi Martina.

À Nicolas Bion pour m'avoir permis de m'échapper de Poitiers et d'avoir l'opportunité de travailler à Strasbourg.

À Anne-Cécile pour m'avoir embauché pour ce travail.

À la région Grand Est, au CNRS et à l'Agence Nationale de la Recherche pour avoir permis le financement de ce travail.

Aux membres de mon jury de thèse Pascal Granger, Yves Shuurman, Nicolas Bion et Isabelle Champon pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Non-remerciements

À Mme Richard-Moreau pour m'avoir délivré un traitement de faveur inverse en encourageant l'ensemble de la classe pour me mettre sous pression à quelques jours d'un examen qui s'annonçait déjà compliqué. Pour l'ensemble de votre œuvre sur ces deux redoublements, je suis, certes, le principal fautif dans cette histoire mais vous n'avez jamais cherché à en modifier l'issue si ce n'est à l'aggraver.

À Mme Cornet pour ces coups de pression à répétition sur 3 années, pour ce zéro attribué en TPE avec des arguments qui vous ressemblent tellement. Même si vous n'avez pas modifié ma trajectoire je ne m'explique toujours pas cette colère généralisée que vous reportiez sur vos élèves.

À Mme Terrisse, bien que vous soyez la moins pire de cette petite liste je n'oublie pas votre « bon courage pour trouver un CDD » après m'avoir refusé dans un master qui avait des places disponibles en ce début de mois de septembre.

Le fait que j'ai « réussi » à atteindre le niveau doctorat n'est en aucun cas lié à vos paroles et vos actes, je tenais simplement à rappeler vos défaillances et ramener un semblant de justice.

Je tiens à ne pas vous saluer.

Table des matières

Remerciements	i
Non remerciements	ii
Tables des matières	iii
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	xiii
Listes des équations	xv

Chapitre I : État de l'art

I.1 Contexte environnemental	3
I.1.1 Émissions de gaz à effet de serre et réchauffement climatique	3
I.1.2 Production d'énergie conventionnelles et « vertes »	6
I.1.3 Mode de stockage de l'électricité	8
I.1.4 Power-to-Gas	11
I.2 Projet CHEEC	13
I.3 Production d'éthylène	15
I.3.1 Enjeux de l'éthylène	15
I.3.2 Mode de production conventionnels	16
I.3.3 Aspect économique de l'éthylène	19
I.4 Activation directe du méthane : Couplage oxydant du méthane	19
I.4.1 Historique et enjeux de la réaction	19
I.4.2 Activation des réactifs et mécanismes	22
I.4.2.1 Activation du méthane	22
I.4.2.2 Activation de l'oxygène	26
I.4.2.3 Échange isotopique	27
I.4.3 Bilan des catalyseurs développés	29
I.4.3.1 Catalyseurs à base de terres rares	29
I.4.3.2 Métaux alcalins et alcalino-terreux	31
I.4.3.3 Catalyseurs mixtes (Terres rares/alcalins/alcalino-terreux)	32
I.4.3.4 Catalyseurs $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$	33
I.4.3.5 Catalyseurs de type pyrochlores	36
I.4.4 Optimisation des procédés pour le rendement en C_2	36
I.4.4.1 Réacteurs catalytique conventionnels	37

I.4.4.2 Réacteurs membranaires	39
I.4.4.3 Influence de la nature de l'oxydant	43
I.4.5 Choix des catalyseurs pour l'application CHEEC	45
I.5 Activation indirecte du méthane : Oxydation partielle du méthane	47
I.5.1 Historique et enjeux de la réaction	47
I.5.2 États des lieux des catalyseurs recensés	49
I.5.2.1 Effet du métal actif	49
I.5.2.2 Effet du support	51
I.5.2.3 Choix des catalyseurs	52
I.6 Objectifs de thèse	52

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1 Introduction	57
II.2 Analyse thermodynamique	58
II.3 Méthode de synthèse des matériaux	62
II.3.1 Imprégnation à sec et par voie humide	62
II.3.2 Méthode pseudo sol-gel	62
II.3.3 Mélange mécanique	63
II.3.4 Synthèse des catalyseurs à base de nickel	63
II.3.5 Réactifs utilisés pour les synthèses	63
II.4 Mesure de l'activité catalytique	64
II.4.1 Montage réactionnel	64
II.4.2 Procédure expérimentale	65
II.4.3 Variation des paramètres réactionnels	65
II.5 Techniques de caractérisation	67
II.5.1 Masse volumique apparente	67
II.5.2 Diffraction des rayons X (DRX)	67
II.5.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)	70
II.5.4 Physisorption - désorption d'azote	71
II.5.5 Réduction en température programmée avec le dihydrogène (TPR-H ₂)	73
II.5.6 Désorption en température programmée de CO ₂ et NH ₃ (TPD-CO ₂ / TPD-NH ₃)	74
II.5.7 Microscopie électronique à balayage (MEB)	75
II.5.8 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	76

II.5.9 Échange isotopique de l'oxygène	78
--	----

Chapitre III : Catalyseurs de référence et mis en place du montage catalytique

III.1 Introduction	81
III.2 Synthèse des catalyseurs référence $\text{Na}_2\text{WO}_4.\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$	82
III.3 Caractérisation des catalyseurs référence	84
III.3.1 Densité apparente	84
III.3.2 Diffraction des rayons X	84
III.3.3 Physisorption d'azote	88
III.3.4 Spectrométrie des photoélectrons X	90
III.3.5 Microscopie électronique à balayage	92
III.4 Activités catalytiques	94
III.4.1 Bilan des activités catalytiques	94
III.4.2 Limitations diffusionnelles	97
III.4.3 Stabilité des catalyseurs référence	99
III.4.4 Détermination des paramètres expérimentaux optimums	101
III.4.4.1 Ratio $\text{CH}_4:\text{O}_2$	101
III.4.4.2 GHSV	102
III.4.4.3 Dilution du mélange réactif	103
III.5 Optimisation de la configuration du réacteur	104
III.6 Bilan chimie verte	107
III.7 Conclusions	109

Chapitre IV : Développement des matériaux anodiques pour CHEEC

IV.1 Introduction	113
IV.2 Développement de l'oxyde mixte cérium-yttrium (Ce-Y)	114
IV.2.1 Synthèse des catalyseurs des catalyseurs Ce-Y	114
IV.2.2 Caractérisations des catalyseurs des catalyseurs Ce-Y	114
IV.2.2.1 Diffraction des rayons X des catalyseurs Ce-Y	114
IV.2.2.2 Physisorption d'azote des catalyseurs Ce-Y	116
IV.2.2.3 Réduction en température programmée avec H_2 des catalyseurs Ce-Y	117

IV.2.3 Activités catalytiques des catalyseurs Ce-Y	118
IV.2.4 Analyses complémentaires et discussion des catalyseurs Ce-Y	123
IV.2.5 Conclusions des catalyseurs Ce-Y	130
IV.3 Étude des alcalino-terreux (AT) sous forme d'oxydes	131
IV.3.1 Synthèse des catalyseurs AT	131
IV.3.2 Caractérisations des catalyseurs AT	131
IV.3.2.1 Diffraction des rayons X des AT	131
IV.3.2.2 Physisorption d'azote des AT	132
IV.3.3 Activités catalytiques des AT	132
IV.3.4 Analyses complémentaires et discussion sur les AT	133
IV.3.5 Conclusions sur les formes oxydes des alcalinos-terreux	136
IV.4 Catalyseurs à base d'oxyde d'yttrium dopés (Y-AT)	137
IV.4.1 Synthèse des catalyseurs Y-AT	137
IV.4.2 Caractérisation des catalyseurs Y-AT	137
IV.4.2.1 Diffraction des rayons X des catalyseurs Y-AT	137
IV.4.2.2 Physisorption d'azote des catalyseurs Y-AT	140
IV.4.3 Activités catalytiques des catalyseurs Y-AT	141
IV.4.3.1 Diffusion interne et externe des catalyseurs Y-AT	141
IV.4.3.2 Bilan des activités catalytiques des catalyseurs Y-AT	142
IV.4.3.3 Stabilité des catalyseurs Y-AT	144
IV.4.3.4 Étude des conditions opératoires des tests catalytiques avec Y-AT	145
IV.4.4 Analyses complémentaires et discussion des catalyseurs Y-AT	148
IV.4.5 Conclusions sur les catalyseurs Y-AT	154
IV.5 Catalyseurs à base de cérium, yttrium et alcalino-terreux (Ce-Y-AT)	155
IV.5.1 Synthèse des catalyseurs Ce-Y-AT	155
IV.5.2 Caractérisation des catalyseurs Ce-Y-AT	155
IV.5.2.1 Diffraction des rayons X des catalyseurs Ce-Y-AT	155
IV.5.2.2 Physisorption d'azote des catalyseurs Ce-Y-AT	157
IV.5.3 Activités catalytiques des catalyseurs Ce-Y-AT	157
IV.5.3.1 Diffusion interne et externe des catalyseurs Ce-Y-AT	157
IV.5.3.2 Bilan des activités catalytiques des catalyseurs Ce-Y-AT	159
IV.5.3.3 Stabilité des catalyseurs Ce-Y-AT	161
IV.5.3.4 Étude des conditions opératoires des tests catalytiques avec Ce-Y-AT	161
IV.5.4 Analyses complémentaires et discussion des catalyseurs Ce-Y-AT	164

IV.5.5 Conclusions des catalyseurs Ce-Y-AT	171
IV.6 Bilan chimie verte	172
IV.7 Conclusions	173

Chapitre V : Étude sur l'oxydation partielle du méthane

V.1 Introduction	177
V.2 Synthèse des matériaux	178
V.3 Caractérisation des matériaux	178
V.3.1 Diffractions des rayons X	178
V.3.2 Réduction en température programmée	180
V.3.3 Physisorption d'azote	183
V.4 Activités catalytiques	183
V.4.1 Activités des supports	183
V.4.2 Activités des catalyseurs à base de nickel	184
V.4.3 Prétraitement réducteur des catalyseurs	185
V.4.4 Stabilité des catalyseurs	186
V.5 Discussions	188
V.6 Bilan chimie verte	191
V.7 Conclusions	192

Conclusions générales et perspectives

Conclusions	197
Perspectives	199
Références	200

Liste des figures

Chapitre I

Figure 1 : Évolution de la quantité d'émission de gaz à effet de serre en gigatonne d'équivalent CO₂ depuis 1970 ¹⁹.

Figure 2 : Évolution de la température moyenne à la surface de la Terre de 1900 à 2023 (données de National Centers for Environmental Information ²³).	5
Figure 3 : Évolution des émissions de CO ₂ par région et secteur entre 2021 et 2022 ²⁴ .	5
Figure 4 : Évolution de la part de la consommation des énergies renouvelables par rapport à la consommation totale en France de 2005 à 2022 ³¹ .	6
Figure 5 : Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible avec O ₂ et H ₂ comme réactifs ⁵⁷ .	10
Figure 6 : Comparaison des durées de vie (graphique A) des technologies de stockage d'énergie et de la puissance générée par ces systèmes (graphique B) ⁴⁷ .	11
Figure 7 : Schéma du principe de fonctionnement de la technologie Power-to-Gas (PtG) ⁶⁰ .	12
Figure 8 : Bilan des projets Power-to-Gas existants dans le monde en 2018 ⁶⁵ .	12
Figure 9 : Comparatif entre un électrolyseur haute température classique (à gauche) et le modèle d'EHT proposé par le projet CHEEC (à droite).	14
Figure 10 : Représentation des deux stratégies utilisées pour la mise en forme du système, les cercles gris dans la stratégie 2 représentent les électrolytes poreux qui sont infiltrés par les nanoparticules de catalyseurs (cercle vert).	15
Figure 11 : Représentation des différentes étapes amenant à la production d'éthylène à partir de naphta ⁷⁹ .	17
Figure 12 : Représentation des différentes étapes de production d'éthylène à partir d'une source d'éthane ⁸² .	18
Figure 13 : Évolution du prix de l'éthylène produit par les États-Unis, le Japon et l'Europe ⁹⁹ .	19
Figure 14 : Diagramme d'inflammabilité du mélange méthane-oxygène-azote ¹⁰⁷ .	21
Figure 15 : Évolution du nombre de publications par an pour la réaction OCM.	21
Figure 16 : Évolution du prix du baril de pétrole (159 L) en \$ de 1970 à 2022 ¹⁰⁸ .	22
Figure 17 : Mécanisme simplifié de la réaction OCM proposé par B. Beck <i>et al.</i> ¹¹⁹ .	23
Figure 18 : Mécanisme détaillé de la réaction OCM proposé par Y. Simon <i>et al.</i> ¹²¹ .	24
Figure 19 : Illustration proposée pour définir l'action des différentes espèces d'oxygène pour la conversion du méthane ¹³¹ .	27
Figure 20 : Évolution des fractions des différents oxygènes selon la température ¹³⁹ .	28
Figure 21 : Mécanisme proposé pour la formation du mélange O ¹⁶ O ¹⁸ ¹³⁹ .	28
Figure 22 : Répartition des différentes espèces oxygène actives à la surface du catalyseur selon les espèces en présence ainsi que le taux de chargement de MnOx ¹⁴⁰ .	35
Figure 23 : Exemple de réacteur Siluria proposé par G. Radaelli et R. Kemper ¹⁹⁴ .	38
Figure 24 : Schéma du système membranaire utilisé pour la simulation ¹⁹⁹ .	39
Figure 25 : Activités catalytique obtenues avec des membranes MIEC pour la réaction OCM.	40
Figure 26 : Activités catalytiques obtenues avec différents matériaux pour la réaction OCM ²⁰³ .	41
Figure 27 : Estimation du prix de l'éthylène produit selon le coût de la membrane dense ou poreuse en comparaison avec le prix de production par les procédés de vapocraquage ²⁰⁴ .	42
Figure 28 : Schéma du système utilisé en combinant la réduction du CO ₂ et la production de C ₂ H ₄ ²⁰⁹ .	43
Figure 29 : Évolution du nombre de publications par an pour la réaction d'oxydation partielle du méthane.	48
Figure 30 : Répartition des lieux de productions pour le nickel (à gauche), le rhodium (au centre) et le ruthénium (à droite) ²⁴⁸ .	50

Chapitre II

Figure 31 : Évolution de la constante d'équilibre thermodynamique des différentes réactions selon la température.	60
Figure 32 : Évolution des limites thermodynamiques des valeurs de conversion de CH ₄ et de rendement en CO et H ₂ .	61
Figure 33 : Schéma du montage utilisé pour les tests catalytiques.	64
Figure 34 : Schéma représentant les différentes composantes de l'appareillage DRX.	68
Figure 35 : Schéma explicatif du principe de la diffraction des rayons X.	68
Figure 36 : Exemple d'un graphique obtenu à la suite d'une analyse ATG pour l'acétate de cérium.	71
Figure 37 : Différents types d'isothermes par physisorption et les boucles d'hystérésis ²⁸¹ .	73
Figure 38 : Schéma descriptif du principe de l'analyse TPR.	74
Figure 39 : Schéma représentant le principe d'interaction électron-matière utilisé dans le cadre des analyses MEB.	76
Figure 40 : Schéma explicatif de l'analyse par spectroscopie de photoélectrons X.	77

Chapitre III

Figure 41 : Schéma des différentes étapes des synthèses des catalyseurs de référence.	82
Figure 42 : Évolution de la cristallinité de la silice selon les espèces imprégnées, SiO ₂ sans traitement, 2M-R, 5NW-R et 5NW2M-RISEC.	85
Figure 43 : Diffractogrammes du catalyseur 2M5NW-2VP avant et après un test catalytique en montée de température (750→850 °C par échelon de 25 °C sous un flux de 30 NmL.min ⁻¹ , CH ₄ :O ₂ = 2:1).	86
Figure 44 : Comparaison des intensités des raies associées à la tridymite et à la cristobalite des diffractogrammes des catalyseurs 2M5NW-RISEC et 5NW2M-RISEC après un test catalytique en montée de température (750→850 °C par tranche de 25 °C sous un flux de 30 NmL.min ⁻¹ , CH ₄ :O ₂ = 2:1).	86
Figure 45 : Comparaison des intensités des raies Na ₂ WO ₄ et Mn ₂ O ₃ des diffractogrammes des catalyseurs 2M5NW-RISEC et 5NW2M-RISEC après un test catalytique sous forme de rampe de température (750→850 °C par tranche de 25 °C sous un flux de 30 NmL.min ⁻¹ , CH ₄ :O ₂ = 2:1).	87
Figure 46 : Diffractogrammes des catalyseurs calcinés à des températures et sur des durées différentes.	88
Figure 47 : Exemple de spectre obtenu par analyse XPS pour le catalyseur 2M5NW-RISE.	90
Figure 48 : Exemple d'une déconvolution pour Mn(2p) avec le catalyseur 5NW2M-RISE.	92
Figure 49 : Clichés de microscopie à balayage pour 2M-R (A-B) et 5NW-R (C-D).	93
Figure 50 : Cliché de microscopie 2M-R (A-B) et 5NW-R (C-D) avec le détecteur ESB.	93
Figure 51 : Représentation des activités catalytiques du tableau 12 sous forme de graphique avec les températures optimales pour chaque catalyseur (GHSV : 38 000 h ⁻¹ – CH ₄ :O ₂ = 2).	96
Figure 52 : Zoom de la figure 49.	96
Figure 53 : Schéma représentatif des étapes élémentaires d'une réaction en catalyseur hétérogène.	97
Figure 54 : Vérification de l'absence de limitations de diffusion interne pour la réaction OCM avec le catalyseur 2M5NW-RISEC (CH ₄ : 20 NmL.min ⁻¹ ; O ₂ : 10 NmL.min ⁻¹ ; N ₂ : 2,0 NmL.min ⁻¹ – m = 25 mg - GHSV = 39 000 h ⁻¹ – 800 °C).	98

Figure 55 : Vérification de l'absence de limitations de diffusion externe pour la réaction OCM avec le catalyseur 2M5NW-RISEC ($F_1 = 30 \text{ NmL.min}^{-1} (\text{CH}_4 + \text{O}_2) - m_1 = 25 \text{ mg} - \text{GHSV}_1 = 39\,000 \text{ h}^{-1}$).	99
Figure 56 : Test de stabilité du catalyseur 7M18NW-R ($850 \text{ °C} - \text{GHSV} = 39\,000 \text{ h}^{-1} - \text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).	100
Figure 57 : Test de stabilité du catalyseur 2M5NW-RISEC ($775 \text{ °C} - \text{GHSV} = 39\,000 \text{ h}^{-1} - \text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).	100
Figure 58 : Diffractogrammes du catalyseur 7M18NW-R avant test catalytique et après un test de stabilité sur 20 h (850 °C) [$\text{GHSV} = 39\,000 \text{ h}^{-1} - \text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$] et après un isotherme et une rampe de température.	100
Figure 59 : Évolution des différentes grandeurs en fonction du ratio méthane/oxygène avec le catalyseur 7M18NW-R ($\text{GHSV} = 39\,000 \text{ h}^{-1}$; $T = 850 \text{ °C}$).	102
Figure 60 : Évolution des différentes grandeurs en fonction du GHSV pour le catalyseur 7M18NW-R ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$; $T = 850 \text{ °C}$).	103
Figure 61 : Évolution des différentes grandeurs en fonction du pourcentage de dilution à l'argon pour le catalyseur 7M18NW-R ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$; $\text{GHSV} = 39\,000 \text{ h}^{-1}$; $T = 850 \text{ °C}$).	104
Figure 62 : Représentation schématique des trois configurations de réacteur utilisées dans ce travail.	105
Figure 63 : Activité catalytique mesurée pour le catalyseur 2M5NW-2VP avec la configuration A ($\text{GHSV} = 39\,000 \text{ h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).	105
Figure 64 : Activité catalytique mesurée pour le catalyseur 2M5NW-2VP avec la configuration B ($\text{GHSV} = 39\,000 \text{ h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).	105
Figure 65 : Activité catalytique mesurée pour le catalyseur 2M5NW-2VP avec la configuration C avec le thermocouple ($\text{GHSV} = 39\,000 \text{ h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).	106
Figure 66 : Activité catalytique mesurée pour le catalyseur 2M5NW-2VP avec la configuration C sans le thermocouple ($\text{GHSV} = 39\,000 \text{ h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).	106
Figure 67 : Résultats de l'analyse ICP effectuée pour des fragments du thermocouple.	107

Chapitre IV

Figure 68 : Diffractogrammes des oxydes mixtes cérium-yttrium et des oxydes simples.	115
Figure 69 : Paramètre de maille cubique des catalyseurs selon la fraction molaire de cérium dans l'oxyde cérium-yttrium.	115
Figure 70 : Diffractogrammes comparatifs des modes de synthèses pseudo sol-gel (SG) et par mélange mécanique (MM).	116
Figure 71 : Profils de TPR- H_2 obtenus pour $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{O}_{3,25}$ (A), $\text{Ce}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3,75}$ (B) et $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$ (C).	118
Figure 72 : Évolution de la sélectivité en espèces C_2 (A) et de la conversion de CH_4 (B) en fonction de la température des oxydes mixtes cérium-yttrium ($\text{GHSV} \approx 75\,000 \text{ h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).	119
Figure 73 : Bilan des activités catalytiques pour les matériaux à base de cérium et d'yttrium ($\text{GHSV} \approx 75\,000 \text{ h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).	120
Figure 74 : Test de stabilité à 750 °C sur 20h pour $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$ SG	120
Figure 75 : Test de stabilité à 750 °C sur 20 h pour $\text{Ce}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3,75}$ SG	120
Figure 76 : Test de stabilité à 750 °C sur 20 h pour $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{O}_{3,75}$ SG ($\text{GHSV} \approx 75\,000 \text{ h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).	121
Figure 77 : Test de stabilité à 750 °C sur 65 h $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$ SG	121
Figure 78 : Test de stabilité à 750 °C sur 65 h pour $\text{Ce}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3,75}$ SG	121

Figure 79 : Test de stabilité à 750 °C sur 40 h pour CeO ₂	122
Figure 80 : Test de stabilité à 750 °C pour CeO ₂ après réduction sous H ₂	122
Figure 81 : Profils TPD-CO ₂ des oxydes mixtes cérium-yttrium des oxydes simples de cérium et d'yttrium.	123
Figure 82 : Profils TPD-NH ₃ des oxydes mixtes cérium-yttrium et des oxydes simples de cérium et d'yttrium.	124
Figure 83 : Spectres XPS O (1s) des trois oxydes mixtes cérium-yttrium.	126
Figure 84 : Spectres XPS O (1s) des oxydes simples CeO ₂ et Y ₂ O ₃ .	126
Figure 85 : Spectre obtenu pour le cérium Ce(3d) du catalyseur Ce _{1,5} Y _{0,5} O _{3,75} .	127
Figure 86 : Résultats obtenus suite aux échanges isotopique réalisés sur les oxydes mixte cérium-yttrium. La consommation de l'oxygène marqué ¹⁸ O ₂ est représentée en bleu et la formation du mélange oxygène du catalyseur – oxygène marqué ¹⁶ O ¹⁸ O en orange.	128
Figure 87 : Diffractogramme obtenu suite à la calcination du sel d'acétate de strontium.	131
Figure 88 : Profils TPD-CO ₂ pour SrO, CaO, Y ₂ O ₃ et MgO.	133
Figure 89 : Profils TPD-NH ₃ pour SrO, CaO, Y ₂ O ₃ et MgO.	134
Figure 90 : Spectres associés à l'oxygène O(1s) pour les oxydes de cérium, yttrium, strontium et calcium.	135
Figure 91 : Diffractogrammes de Y ₂ O ₃ et Y _{1,7} Ca _{0,3} O _{2,85} synthétisé par la voie pseudo sol-gel (SG) et par mélange mécanique (MM).	138
Figure 92 : Diffractogrammes de Y _{1,7} Sr _{0,3} O _{2,85} synthétisé par la voie pseudo sol gel (SG) et par mélange mécanique (MM).	138
Figure 93 : Diffractogrammes de Y _{1,7} Sr _{0,3} O _{2,85} avant et après un test de stabilité (GHSV ≈ 75 000 h ⁻¹ ; CH ₄ :O ₂ = 2:1 ; T = 800 °C).	139
Figure 94 : Activités catalytique mesurées pour trois gammes de taille de grain pour vérifier l'absence de limitation de diffusion interne avec Y _{1,9} Sr _{0,1} O _{2,95} (CH ₄ : 20 NmL.min ⁻¹ ; O ₂ : 10 NmL.min ⁻¹ ; N ₂ : 2,0 NmL.min ⁻¹ ; m _{cata} = 25 mg - GHSV = 75 000 h ⁻¹ – T = 750 °C).	141
Figure 95 : Activités catalytique mesurées pour vérifier l'absence de limitation de diffusion externe avec Y _{1,9} Sr _{0,1} O _{2,95} (F = 30 NmL.min ⁻¹ ; CH ₄ :O ₂ = 2:1 ; m = 25 mg - T = 750 °C - Ø < 250µm).	142
Figure 96 : Évolution de la sélectivité en espèces C ₂ (A) et de la conversion de CH ₄ (B) en fonction de la température des catalyseurs Y-AT (GHSV ≈ 75 000 h ⁻¹ ; CH ₄ :O ₂ = 2:1).	143
Figure 97 : Bilan des activités catalytiques pour les matériaux à base de d'yttrium, de calcium et de strontium aux températures affichées dans le tableau 18 qui correspondent à la meilleure activité catalytique mesurée (GHSV ≈ 75 000 h ⁻¹ ; CH ₄ :O ₂ = 2:1).	144
Figure 98 : Test de stabilité à 800 °C pour Y _{1,7} Sr _{0,3} O _{2,85} SG	144
Figure 99 : Test de stabilité à 800 °C pour Y _{1,7} Ca _{0,3} O _{2,85} SG	144
Figure 100 : Test de stabilité à 800 °C pour Y _{1,9} Sr _{0,1} O _{2,95} SG (GHSV = 75 000 h ⁻¹ ; CH ₄ :O ₂ = 2:1).	145
Figure 101 : Activité catalytique enregistrée pour le catalyseur Y _{1,9} Sr _{0,1} O _{2,95} en variant le ratio CH ₄ :O ₂ (GHSV = 75 000 h ⁻¹ / T = 750 °C).	145
Figure 102 : Sélectivité des produits pour le catalyseur Y _{1,9} Sr _{0,1} O _{2,95} selon une base carbone et hydrogène pour les ratio méthane/oxygène de 2 et 3 à 750 °C.	146
Figure 103 : Activité catalytique enregistrée pour le catalyseur Y _{1,9} Sr _{0,1} O _{2,95} en variant le GHSV (CH ₄ :O ₂ = 2:1 ; m _{cata} = 25 mg ; T = 750 °C).	147
Figure 104 : Sélectivité des produits pour le catalyseur Y _{1,9} Sr _{0,1} O _{2,95} selon une base carbone et hydrogène pour un GHSV de 37900 et 136 300 h ⁻¹ à 750 °C.	147
Figure 105 : Profils TPD-CO ₂ pour Y ₂ O ₃ et les oxydes mixtes Y-AT SG/MM.	148
Figure 106 : Profils TPD-NH ₃ pour Y ₂ O ₃ et les oxydes mixtes Y-AT SG/MM.	149

Figure 107 : Profils TPD-CO ₂ pour les oxydes mixtes Y-AT avec la variation de la proportion molaire du strontium.	149
Figure 108 : Profils TPD-NH ₃ des oxydes mixtes Y-AT avec la variation de la proportion molaire du strontium.	150
Figure 109 : Spectres associés à l'oxygène O(1s) pour les matériaux Y-AT et Y ₂ O ₃ .	152
Figure 110 : Diffractogrammes des catalyseurs Ce-Y-Mg/Ca/Sr.	156
Figure 111 : Activités catalytiques mesurées pour trois gammes de taille de grain pour vérifier l'absence de limitation de diffusion interne pour Ce ₁ Y _{0,7} Sr _{0,3} O _{3,35} (CH ₄ :O ₂ = 2:1 ; GHSV = 75 000 h ⁻¹ – T = 750 °C).	158
Figure 112 : Activités catalytiques mesurées pour vérifier l'absence de limitation de diffusion externe pour Ce ₁ Y _{0,7} Sr _{0,3} O _{3,35} (F = 30 NmL.min ⁻¹ ; CH ₄ :O ₂ = 2:1 ; m = 25 mg - T = 750 °C - Ø < 100µm).	158
Figure 113 : Évolution de la sélectivité en espèces C ₂ (A) et de la conversion de CH ₄ (B) en fonction de la température des catalyseurs Ce-Y-AT (GHSV ≈ 75 000 h ⁻¹ ; CH ₄ :O ₂ = 2:1).	159
Figure 114 : Bilan des activités catalytiques pour les matériaux Ce-Y-AT (GHSV ≈ 75 000 h ⁻¹ ; CH ₄ :O ₂ = 2:1).	160
Figure 115 : Test de stabilité à 750 °C pour Ce ₁ Y _{0,7} Sr _{0,3} O _{3,35}	161
Figure 116 : Test de stabilité à 750 °C pour Ce ₁ Y _{0,7} Ca _{0,3} O _{3,35}	161
Figure 117 : Diffractogrammes de Ce ₁ Y _{0,7} Sr _{0,3} O _{3,35} avant et après le test de stabilité à 750°C sur 20h (GHSV ≈ 75 000 h ⁻¹ ; CH ₄ :O ₂ = 2:1).	161
Figure 118 : Activité catalytique enregistrée pour le catalyseur Ce ₁ Y _{0,7} Sr _{0,3} O _{3,35} en variant le ratio CH ₄ :O ₂ (GHSV = 75 000h ⁻¹ ; T = 750 °C).	162
Figure 119 : Sélectivité des produits pour Ce ₁ Y _{0,7} Sr _{0,3} O _{3,35} selon une base carbone et hydrogène pour les ratios méthane/oxygène de 1,5 et 2 à 750 °C.	162
Figure 120 : Activité catalytique enregistrée pour le catalyseur Ce ₁ Y _{0,7} Sr _{0,3} O _{3,35} en variant le GHSV (CH ₄ :O ₂ = 2:1 ; T = 750 °C).	163
Figure 121 : Sélectivités des produits pour le catalyseur Ce ₁ Y _{0,7} Sr _{0,3} O _{3,35} selon une base carbone et hydrogène pour un GHSV de 36 700 et 132 300 h ⁻¹ à 750 °C.	164
Figure 122 : Profils TPD-CO ₂ pour les matériaux de composition Ce _{1,0} Y _{1,0-x} AT _x O _{3,35} , Ce _{0,5} Y _{1,3} Ca _{0,2} O _{3,15} et Ce _{1,0} Y _{1,0} O _{3,5} .	165
Figure 123 : Profils TPD-NH ₃ pour les matériaux de composition Ce _{1,0} Y _{1,0-x} AT _x O _{3,35} et Ce _{1,0} Y _{1,0} O _{3,5} .	166
Figure 124 : Profils TPD-CO ₂ des catalyseurs Y _{1,7} Sr _{0,3} O _{2,85} SG et Ce ₁ Y _{0,7} Sr _{0,3} O _{3,35} .	166
Figure 125 : Profils TPD-NH ₃ des catalyseurs Y _{1,7} Sr _{0,3} O _{2,85} SG et Ce ₁ Y _{0,7} Sr _{0,3} O _{3,35} .	166
Figure 126 : Spectres associés à l'oxygène O(1s) pour les matériaux Ce-Y-AT de composition Ce _{1,0} Y _{1,0-x} AT _x O _{3,5-δ} .	168
Figure 127 : Spectres associés à l'oxygène O(1s) pour les catalyseurs Ce _{0,5} Y _{1,5} O _{3,25} et Ce _{0,5} Y _{1,3} Ca _{0,2} O _{3,15} .	168

Chapitre V

Figure 128 : Diffractogrammes des catalyseurs à base de nickel pour les supports sur a) CY b) LSCF c) CGO d) YSZ.	180
Figure 129 : Profils TPR-H ₂ du support CY vierge et avec ajout du nickel selon deux modes de synthèses.	180
Figure 130 : Schéma représentatif du phénomène de « spillover » de l'hydrogène.	181
Figure 131 : Profils TPR-H ₂ du support CGO seul et imprégné au nickel.	182

Figure 132 : Profils TPR-H ₂ du support YSZ seul et imprégné au nickel.	182
Figure 133 : Test en isotherme à 800 °C pour Ni/CY	187
Figure 134 : Test en isotherme à 750 °C pour Ni/CY	187
Figure 135 : Comparaison des activités catalytiques enregistrées pour les catalyseurs Ni/CY, Ni/CGO et Ni/YSZ avec les limites thermodynamiques pour a) le rendement en CO b) le rendement en H ₂ c) la conversion de CH ₄ (GHSV ≈ 75 000 h ⁻¹ ; CH ₄ :O ₂ = 2:1)	188
Figure 136 : Analyse ATG sous air du catalyseur Ni/CY après un test de stabilité (GHSV ≈ 75 000 h ⁻¹ ; CH ₄ :O ₂ = 2:1 ; T = 750 °C).	189

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau 1 : Équivalent CO ₂ émis par kWh produit selon les données de l'Ademe ³⁵ .	7
Tableau 2 : Activités catalytiques pour les matériaux à base de terres rares dans la littérature.	30
Tableau 3 : Activités catalytiques pour les matériaux alcalino-terreux dans la littérature.	31
Tableau 4 : Activité catalytique des matériaux dans des conditions opératoires identiques.	33
Tableau 5 : Liste des réactions considérées dans cette étude avec les variations d'enthalpie et d'énergie libre de Gibbs associées à T = 1073 K.	59

Chapitre II

Tableau 5 : Liste des réactions considérées dans cette étude avec les variations d'enthalpie et d'énergie libre de Gibbs associées à T = 1073 K.	59
--	----

Chapitre III

Tableau 6 : Code, compositions massique et molaire de l'ensemble des catalyseurs de référence synthétisés.	83
Tableau 7 : Densités apparentes des catalyseurs de référence.	84
Tableau 8 : Données obtenues par l'analyse de physisorption d'azote avec les catalyseurs de référence.	88
Tableau 9 : Données obtenues par l'analyse de physisorption d'azote pour les supports et les catalyseurs à phase unique.	89
Tableau 10 : Énergies de liaison (B.E ou binding energy en anglais) et composition atomique de surface des catalyseurs de référence.	91

Tableau 11 : Activités catalytiques mesurées avec des tests en montée de température pour la silice vierge et imprégnée avec un unique oxyde ($F_{CH_4} : 20 \text{ NmL.min}^{-1}$; $F_{O_2} : 10 \text{ NmL.min}^{-1}$ – $m_{cata} = 25 \text{ mg}$ – $T = 850 \text{ °C}$).	94
Tableau 12 : Activités catalytiques mesurées avec des tests en montée de température pour la silice imprégnée avec le tungstate de sodium et l'oxyde de manganèse (GHSV : $38\,000 \text{ h}^{-1}$ – $CH_4:O_2 = 2$).	95
Tableau 13 : Activités catalytiques des catalyseurs 2M5NW-2VP calcinés à des températures et sur des durées variables (GHSV : $38\,000 \text{ h}^{-1}$ – $CH_4:O_2 = 2$).	97
Tableau 14 : Liste des différents principes de chimie verte respectés dans le chapitre III.	108

Chapitre IV

Tableau 15 : Composition massique et molaire oxydes mixtes et des oxydes simples, le code des catalyseurs correspond à une composition molaire d'oxyde mixte (* pour une synthèse pseudo sol-gel et par mélange mécanique).	114
Tableau 16 : Paramètres de maille cubique et taille des cristallites des oxydes mixtes cérium-yttrium.	116
Tableau 17 : Données obtenues par physisorption d'azote pour les oxydes mixtes cérium-yttrium.	117
Tableau 18 : Données obtenues à la suite des analyses de TPR- H_2 sur les oxydes mixtes (n.d : non déterminé).	117
Tableau 19 : Activités catalytiques des oxydes mixtes cérium-yttrium	118
Tableau 20 : Sélectivités des produits formés lors des tests de stabilité réalisés pour les catalyseurs $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$ SG et $Ce_{1,5}Y_{0,5}O_{3,75}$ SG.	122
Tableau 21 : Énergies de liaison et composition atomique de surface obtenues par XPS pour les oxydes mixtes Ce-Y et simples (CeO_2 , Y_2O_3).	125
Tableau 22 : Proportion des différents types d'oxygène pour les catalyseur à base de cérium et d'yttrium.	126
Tableau 23 : Données obtenues par physisorption d'azote des oxydes alcalino-terreux.	132
Tableau 24 : Bilan des activités catalytiques des alcalino-terreux sous la forme d'oxydes, des oxydes de cérium et d'yttrium (GHSV $\approx 75\,000 \text{ h}^{-1}$; $CH_4:O_2 = 2:1$).	132
Tableau 25 : Énergies de liaison et composition atomique de surface obtenu par XPS pour les oxydes de strontium et de calcium comparés aux oxydes d'yttrium et de cérium.	134
Tableau 26 : Proportion des différents types d'oxygène pour les oxydes de cérium, yttrium, strontium et calcium.	135
Tableau 27 : Compositions massique et molaire des catalyseurs Y-AT (* pour les catalyseurs synthétisés par la méthode pseudo sol-gel et par mélange mécanique).	137
Tableau 28 : Paramètres de maille cubique et taille des cristallites des oxydes mixtes yttrium-calcium-strontium.	139
Tableau 29 : Données obtenues par physisorption d'azote pour les catalyseurs Y-AT.	140
Tableau 30 : Bilan des activités catalytiques catalyseurs Y-AT (GHSV $\approx 75\,000 \text{ h}^{-1}$; $CH_4:O_2 = 2:1$).	142
Tableau 31 : Énergies de liaison et composition atomique de surface obtenu par XPS pour les matériaux Y-AT.	150
Tableau 32 : Proportion des différents types d'oxygène pour les catalyseur Y-AT et Y_2O_3 .	152
Tableau 33 : Composition massique et molaire des catalyseurs Ce-Y-AT synthétisés.	155

Tableau 34 : Paramètres de maille cubique et taille des cristallites des oxydes mixtes cérium-yttrium-calcium/strontium/magnésium.	156
Tableau 35 : Données obtenues par physisorption d'azote avec les oxydes simples et les oxydes mixtes Y-AT, Ce-Y-AT.	157
Tableau 36 : Bilan des activités catalytiques catalyseurs Ce-Y-AT	159
Tableau 37 : Énergies de liaison et composition atomique de surface obtenues par XPS pour les matériaux Ce-Y-AT.	167
Tableau 38 : Proportions des différents types d'oxygène pour les catalyseur Ce-Y-AT de composition $Ce_{1,0}Y_{1,0-x}AT_xO_{3,5-\delta}$.	168
Tableau 39 : Proportions des différents types d'oxygène pour les catalyseurs $Ce_{0,5}Y_{1,5}O_{3,25}$ et $Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15}$.	169
Tableau 40 : Liste des différents principes de chimie verte respectés dans le chapitre IV.	173

Chapitre V

Tableau 41 : Nom de code et compositions molaire et massique des catalyseurs utilisés pour la réaction d'oxydation partielle du méthane.	178
Tableau 42 : Calcul de la réductibilité du nickel et de la cérine lors des analyses de TPR-H ₂ pour Ni/CY et Ni-CY.	181
Tableau 43 : Données obtenues par physisorption d'azote pour les catalyseurs d'oxydation partielle du méthane.	183
Tableau 44 : Activité catalytique mesurée de la réaction POM pour supports vierges (GHSV \approx 75 000 h ⁻¹ ; CH ₄ :O ₂ = 2:1).	184
Tableau 45 : Activité catalytique mesurée de la réaction POM pour les catalyseurs contenant du nickel (GHSV \approx 75 000 h ⁻¹ ; CH ₄ :O ₂ = 2:1).	184
Tableau 46 : Activités catalytiques mesurées pour la réaction POM avec les catalyseurs avec du nickel après une étape de réduction sous H ₂ (GHSV \approx 75 000 h ⁻¹ ; CH ₄ :O ₂ = 2:1).	186

Liste des équations

Chapitre I

Équation 1	$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow \frac{1}{2} C_2H_4 + H_2O$	$\Delta_r H^\circ_{298} = -281 \text{ kJ.mol}^{-1}$	20
Équation 2	$CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2O + H_2$	$\Delta_r H^\circ_{1073} = -274 \text{ kJ.mol}^{-1}$	20
Équation 3	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$\Delta_r H^\circ_{1073} = -803 \text{ kJ.mol}^{-1}$	20
Équation 4	$CH_4 (g) \rightarrow CH_3^-(ads) + H^+ (ads)$	[ads = adsorbé]	23
Équation 5	$H^+(ads) + O^{2-}(rés) \rightarrow HO^-(ads)$	[rés = réseau]	23
Équation 6	$CH_3^-(ads) + O_2 (g) \rightarrow CH_3 \cdot (g) + O_2^-(ads)$		23

Équation 7	$[\text{Li}^+\text{O}^-] + \text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow [\text{Li}^+\text{OH}^-] + \text{CH}_3\cdot(\text{g})$	23	
Équation 8	$\cdot\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}\cdot$	24	
Équation 9	$2\cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	24	
Équation 10	$\Phi_i = \frac{P_i}{e} A \Delta_{pi}$	39	
Équation 11	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\Delta_r H_{298\text{K}} = 206 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	48
Équation 12	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	$\Delta_r H_{298\text{K}} = -36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	48
Équation 13	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	$\Delta_r H_{298\text{K}} = 259 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	48

Chapitre II

Équation 14	$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum_{v_i} \cdot \Delta_f H^\circ_{i,298}$	58
Équation 15	$\Delta_r H^\circ_{T(K)} = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_P dT$	58
Équation 16	$\Delta_r S^\circ_{298} = \sum_{v_i} \cdot S^\circ_{i,298}$	58
Équation 17	$\Delta_r S^\circ_T = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT$	58
Équation 18	$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T \cdot \Delta_r S^\circ_T$	58
Équation 19	$\Delta_r G^0_T = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = -RT \cdot \ln K(T)$	59
Équation 20	$\text{GHSV} = \rho * \frac{Q}{m}$	66
Équation 21	Conversion du méthane = $\frac{\sum \text{FC}_i(\text{produits})}{\sum \text{FC}(\text{produits}) + \text{FC}(\text{CH}_4 \text{ sortant})}$	66
Équation 22	Sélectivité en éthylène (base carbone) = $\frac{2 \text{FC}(\text{C}_2\text{H}_4)}{\text{FC}(\text{CO}) + \text{FC}(\text{CO}_2) + 2\text{FC}(\text{C}_2\text{H}_4) + 2\text{FC}(\text{C}_2\text{H}_6)}$	66
Équation 23	Sélectivité en éthylène (base hydrogène) = $\frac{2 \text{FC}(\text{C}_2\text{H}_4)}{\text{FC}(\text{H}_2) + \text{FC}(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{FC}(\text{C}_2\text{H}_4) + 3\text{FC}(\text{C}_2\text{H}_6)}$	66
Équation 24	Conversion du méthane = $\frac{F_{\text{CH}_4\text{BLANC}} - F_{\text{CH}_4\text{T}}}{F_{\text{CH}_4\text{BLANC}}}$	66
Équation 25	$\rho = \frac{m(\text{g})}{\text{Volume apparent}(\text{cm}^3)}$	67
Équation 26	$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$	69
Équation 27	$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$	69
Équation 28	$a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	69

Équation 29	$\frac{p/p^0}{v^a \cdot \left(1 - \frac{p}{p^0}\right)} = \frac{C-1}{C \cdot V_m^a} \cdot \frac{p}{p^0} \cdot \frac{1}{C \cdot V_m^a}$	72
Équation 30	$S_{BET} = \frac{V_m^a}{V} * N_a * A$	72
Équation 31	$X_i (\%) = \frac{A_i / ASF_i}{\sum_i^n A_i / ASF_i}$	78
Équation 32	$^{18}\text{O}_2 (\text{g}) + ^{16}\text{O} (\text{s}) \rightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O} (\text{g}) + ^{18}\text{O} (\text{s})$	78

Chapitre I

État de l'art

I.1 Contexte environnemental

I.1.1 Émissions de gaz à effet de serre et réchauffement climatique

Le concept de réchauffement climatique est difficile à définir. Que faut-il prendre en compte pour faire une comparaison et parler de dérèglement climatique ? La découverte du phénomène ? L'impact sur la population et le début des actions menées pour en contrer les conséquences ? Quelles solutions ont et sont envisagées ? De nombreuses questions peuvent être soulevées pour cette thématique et dans de nombreux domaines autres que scientifiques. La notion de réchauffement climatique prend, dans une certaine mesure, naissance à la suite d'une étude réalisée par Joseph Fourier en 1824¹ qui définit pour la première fois l'effet de serre. Depuis, de nombreuses études pionnières²⁻⁷ ont pu mettre en lumière, avec des justifications, l'effet direct de l'activité de l'Homme et la hausse généralisée des températures.

À la suite de ces découvertes de nombreuses actions ont été menées⁸⁻¹². Une politique d'évitement d'émission des gaz à effet de serre a été mise en place dans différents pays. Les émissions du dioxyde de soufre SO₂ sont issues majoritairement de l'industrie¹³ et plus précisément des procédés de combustions des ressources fossiles¹⁴. À des concentrations élevées, le SO₂ se transforme en acide sulfurique dans l'atmosphère ce qui entraîne les phénomènes de pluies acides¹⁵. Ce gaz est également mortel à des concentrations élevées pour l'homme mais également pour la faune environnante¹⁶. En France, des valeurs limites d'émissions ont été fixées pour préserver la qualité de l'air ambiant avec une émission moyenne maximale de 50 µg/m³ sur une année. Des développements ont été apportés dans l'industrie pour parvenir à satisfaire ces objectifs en mettant en place des systèmes de désulfuration des gaz émis¹⁷. Les chlorofluorocarbures, principalement utilisés comme gaz réfrigérants, ont été interdits à la suite du protocole de Montréal en 1996. Cette interdiction fait suite à la mise en évidence de la participation de ces gaz à la destruction de la couche d'ozone. Suite à cette réglementation les hydrofluorocarbures sont désormais utilisés comme gaz réfrigérant avec un pouvoir de réchauffement important mais plus faible en comparaison avec les chlorofluorocarbures. De nombreux autres gaz sont également soumis à des restrictions d'émissions (NO_x-O₃-CO-...) en raison de leurs actions sur l'environnement et/ou sur la santé¹⁸.

Le développement de systèmes de captation de gaz efficaces et durables constitue un élément clé pour limiter le dérèglement climatique. Comme l'attestent les données de la Figure 1¹⁹, la quantité d'équivalent CO₂ des gaz qui agissent comme gaz à effet de serre est en constante augmentation depuis 1970 et plus largement depuis l'ère industrielle. Parmi ces gaz, le dioxyde de carbone est représenté ici sous deux formes différentes : FFI pour fossile-carburant (fuel)-industrie et LULUCF pour l'utilisation des terres, changements des utilisations des terres et foresterie (*land-use change, and forestry* en anglais). Les autres gaz représentés sont le méthane, le protoxyde d'azote et les gaz fluorés.

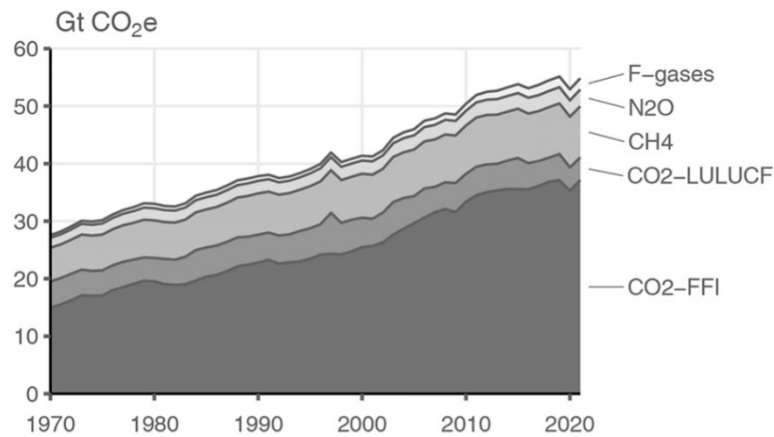


Figure 1 : Évolution de la quantité d’émission de gaz à effet de serre en gigatonne d’équivalent CO₂ depuis 1970¹⁹.

L’équivalent CO₂ est une unité de mesure créée par le GIEC (Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'évolution du Climat), elle permet de comparer les différents gaz à effet de serre entre eux. Ces gaz ne possèdent pas le même potentiel de réchauffement global, c’est-à-dire la capacité qu’a un gaz à conserver la chaleur dans l’atmosphère terrestre dans un certain laps de temps lié à la stabilité de la molécule. Pour les gaz représentés sur la figure 1, une hiérarchie décroissante de ce potentiel de réchauffement peut s’établir de la manière suivante : F-gaz > N₂O > CH₄ > CO₂. En normant le CO₂ à une valeur de 1, le méthane présente une valeur de 28, N₂O de 273, pour les gaz fluorés la valeur varie entre 79 (CH₂ClF) et 16200 (CClF₃) pour une durée de 100 ans. En France, les deux principaux gaz à effet de serre émis sont le CO₂ (74%) et le méthane (14%) en 2020.

L’accumulation de ces molécules, dites à effet de serre, dans l’atmosphère entraîne une série d’évènements qui conduisent au dérèglement climatique. L’augmentation progressive de la température terrestre est une conséquence directe de cette accumulation. La comparaison avec l’ère préindustrielle met en évidence la responsabilité de l’activité humaine dans la génération de ces molécules. Grâce aux extractions de carottes glaciaires, réalisées principalement en Antarctique, il est possible de connaître la composition de l’atmosphère des années passées et la température (jusqu’à plus de 700 000 ans). Pour estimer la température, une première estimation est effectuée en mesurant la proportion de O¹⁸ élément isotope de l’oxygène plus connu O¹⁶. La concentration de cet isotope varie proportionnellement selon la température, la concentration de l’isotope augmente lorsque la température augmente, il suffit donc d’étudier teneur de l’isotope dans la glace. Cette première estimation comporte une marge d’erreur qui peut être ajustée en mesurant l’évolution de la température le long de la carotte glaciaire tout en prenant en compte la répartition en fonction du temps de la température originelle à l’aide de modèles mathématiques²⁰. Pour estimer la composition de l’atmosphère d’une période passée, la glace extraite lors des forages réalisés en Antarctique contient des bulles de gaz qui joue un rôle de témoin de la composition atmosphérique de la période associée. Pour déterminer la date, il faut prendre en compte le temps de formation de la glace qui commence sous forme neigeuse pour former dans un premier temps un névé qui correspond à une période de transition entre l’état neige et glace. La diffusion des bulles de gaz doit être prise en compte pour arriver à estimer le plus précisément la date à laquelle la bulle s’est retrouvée coincée, il faut donc étudier son déplacement au sein du névé mais également dans la glace²¹. L’utilisation des glaces comme témoin du passé pour déterminer la composition atmosphérique a permis de mettre en évidence l’augmentation de la concentration en CO₂ et d’effectuer le lien avec l’augmentation de la température²².

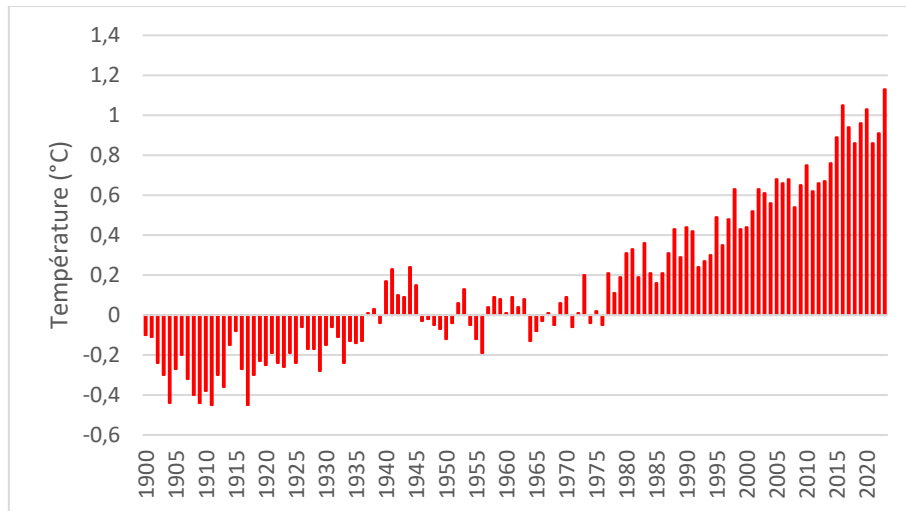


Figure 2 : Évolution de la température moyenne à la surface de la Terre de 1900 à 2023 (données de National Centers for Environmental Information ²³).

La référence est fixée en 1943 en attribuant une valeur de 0 à la température. En effectuant un comparatif entre la Figure 1 et la Figure 2, l’augmentation de l’émission des gaz à effet de serre est corrélée à l’augmentation progressive de la température moyenne à la surface de la Terre.

Afin de limiter ces émissions, de nombreux domaines doivent être repensés. En 2022 les émissions mondiale de CO₂ sont en hausse de de 0,9% en comparaison à 2021 soit une augmentation de 321 Mt d’après l’Agence Internationale de l’Énergie ²⁴. L’évolution des émissions par régions et par secteur a également été estimée, les valeurs sont illustrées dans la Figure 3 (international bunkers est associé aux émissions liés à l’aviation et au transport maritime).

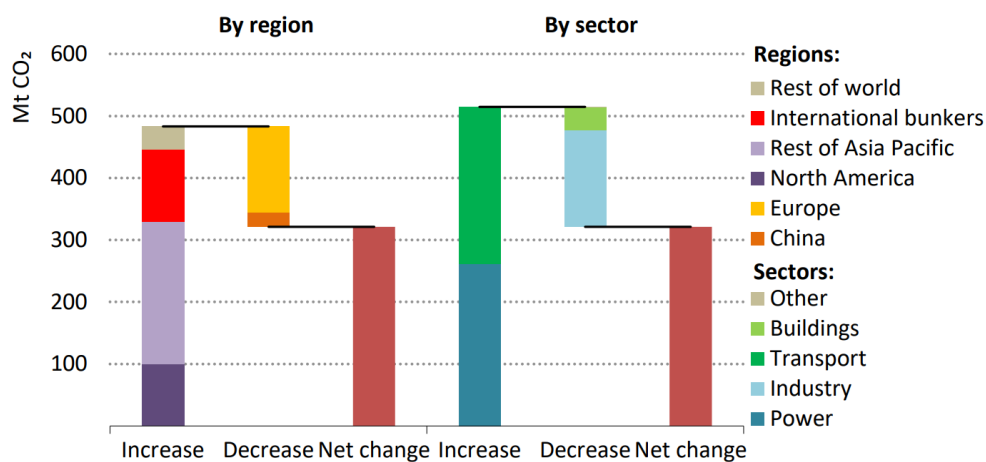


Figure 3 : Évolution des émissions de CO₂ par région et secteur entre 2021 et 2022 ²⁴.

L’Europe et la Chine sont les seuls à présenter une diminution de leurs émissions, l’Amérique du nord ainsi que l’Asie pacifique présentent des hausses conséquentes (100 et 200 Mt, respectivement). L’importance de la mise en place d’un traité international est nécessaire afin d’harmoniser l’évolution de ces émissions. Les secteurs qui ont augmenté leurs émissions de gaz à effet de serre en 2022 sont les transports et celui de l’énergie.

La valorisation du CO₂ doit prendre en compte deux facteurs essentiels pour s’inscrire dans une optique de dépollution. Premièrement ce gaz doit être capté ou piégé pour ensuite être stocké en vue d’une réutilisation. Pour le captage du CO₂ atmosphérique, ce dernier se retrouve largement dilué (412

ppm en 2019 ²⁵) compliquant ainsi la capture et génère des coûts non négligeables pour l’installation de ce type de centrale avec un rendement qui peut varier selon l’environnement de la centrale et le type d’alimentation en énergie ^{26,27}. Le rendement de capture du CO₂ peut ainsi fluctuer entre 9 et 95% selon l’analyse de cycle de vie. Pour la captation de CO₂ émis directement, de nombreux procédés existent et engendrent des coûts variables. Parmi ces procédés se trouvent le captage en pré-combustion, le captage des fumées post-combustion et le captage en oxy-combustion ²⁸. Ces technologies peuvent engendrer des coûts de production supplémentaires non négligeables (qui peut varier de 163 à 676 \$/tCO₂ capturé ²⁶), principalement liés à une hausse nette de la consommation d’énergie totale du système. L’introduction de ces technologies dans l’industrie est encore en développement, des optimisations sont attendues afin de diminuer les coûts de fonctionnement. Si ces procédés sont essentiels pour respecter les différentes restrictions liées aux émissions des gaz à effet de serre, des débordements subsistent. D’après une étude réalisée par PA Consulting, en 2021 ²⁹ les constructeurs automobiles européens ont dû payer un total de 14,5 milliards d’euros de pénalité pour ne pas avoir maîtrisé leurs émissions de CO₂ en lien avec les normes en vigueur en Europe. La rentabilité est donc une question essentielle lorsque le sujet de diminution des émissions de gaz à effet de serre est évoqué. Si l’installation d’un système permettant de diminuer l’émission de ces gaz dépasse le prix des sanctions, la décarbonation de l’atmosphère terrestre semble compromise. La décarbonation de la production énergétique permettrait ainsi de diminuer l’empreinte carbone de l’industrie.

I.1.2 Production d’énergies conventionnelles et « vertes »

Des objectifs ont été définis suite à la loi du 8 novembre 2019 relative à l’énergie et au climat ³⁰, qui fixent la part des énergies renouvelable à 33% de la production nationale en France pour 2030.

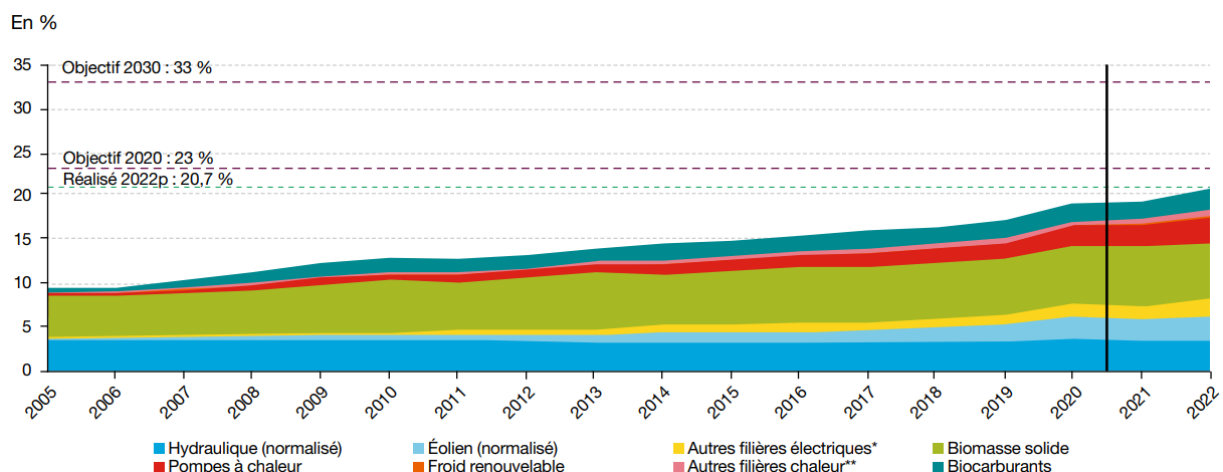


Figure 4 : Évolution de la part de la consommation des énergies renouvelables par rapport à la consommation totale en France de 2005 à 2022 ³¹.

La progression observée sur la Figure 4 de la part de la consommation des énergies renouvelable en France est faible, les objectifs fixés d’ici 2030 seront difficiles à atteindre. L’objectif intermédiaire de 2020 n’a pas été accompli même avec quatre ans de retard.

La production d’énergie en France repose majoritaire sur la production d’électricité nucléaire. Avec la mise en service de 37 réacteurs entre 1976 et 1985 ³² (pour un total de 56 réacteurs en 2024), le

nucléaire représente la grande majorité de la production électrique nationale. Parmi les autres modes de production d’électricité « conventionnels », le gaz représente 10% et le charbon 1% de la production en France ³³. La tendance de production d’énergie nucléaire n’est pas à la baisse puisqu’un programme visant à prolonger la durée de vie des réacteurs actuels et la conception de nouvelles unités a été adopté ³⁴. Les données présentées par l’agence de l’environnement et de la maîtrise de l’énergie (Ademe) mettent en avant la faible émission d’équivalent CO₂ émis pour la production d’un kilowattheure d’électricité nucléaire, comme l’atteste le Tableau 1.

Tableau 1 : Équivalent CO₂ émis par kWh produit selon les données de l’Ademe ³⁵.

Type de production	kg eq. CO ₂ émis / kWh produit
Centrale nucléaire	3,70.10 ⁻³
Centrale gaz	0,418
Centrale fioul	0,730
Centrale charbon	1,06

Dans la volonté de diminuer les émissions de gaz à effet de serre, l’énergie nucléaire est séduisante en comparaison avec les autres moyens de production conventionnels. Si cette énergie permet la diminution de ces émissions par un facteur variant entre 100 et 300, les déchets générés présentent des durées d’élimination variables qui peuvent nécessiter un enfouissement sous terre. Ces déchets étaient jetés auparavant dans les océans mais suite à une loi datant de 1993 cette pratique est dorénavant interdite ³⁶. Si la majorité des déchets (90%) peuvent être éliminés très rapidement en raison d’une radioactivité émise proche de la radioactivité naturelle, une autre partie présente des contraintes plus importantes. Avec des durées de vie allant jusqu’à 100 000 ans, certains déchets soulèvent des problématiques sur la sécurité associée à la gestion de leur traitement par enfouissement. Sur un tel intervalle de temps des questions peuvent être soulevées : les éventuels mouvements terrestres, la résistance des contenants, la communication avec les générations futures sur la dangerosité du lieu ³⁷.

Les modes de production d’électricité conventionnelle émettent des quantités non négligeables d’équivalent CO₂, ils restent nécessaires pour se prémunir d’un manque d’apport en énergie dans le pays. À la suite de la maintenance de nombreux sites nucléaires en simultanément en 2021, la production d’énergie en France a été insuffisante pour couvrir les besoins du pays. Ce déficit a forcé les instances à amplifier la production d’énergie par des moyens conventionnels dont les centrales à charbon ³⁸. La crise énergétique entre 2021 et 2022 liée à la guerre en Ukraine a également mis en avant la dépendance de certains pays de l’Union Européenne. La Russie est le premier exportateur de gaz en Europe et les nombreuses restrictions liées à l’invasion de l’Ukraine ³⁹ ont grandement affecté les exports de la Russie. L’approvisionnement de gaz en Europe depuis la Russie a été largement diminué sur un temps relativement restreint, empêchant une anticipation des pays importateurs. La fin des mesures restrictives lié à la pandémie du COVID-19 a conduit à une hausse nette de la demande énergétique à l’échelle mondiale alourdissant l’état de crise.

Les enjeux énergétiques sont nombreux pour prendre en compte un mode de production durable, non dépendant d’une entité extérieure et suffisamment puissant pour assumer la consommation effectuée à l’échelle nationale. L’Ademe effectue régulièrement des consultations en lien avec la transition énergétique en recueillant l’avis de spécialistes et d’un échantillon de particuliers ⁴⁰. Ces sondages

permettent d'appréhender l'accueil réservé à ces changements énergétiques. Si les français sont majoritairement favorables à l'implantation progressive d'énergies vertes sur le territoire (73%), les spécialistes cherchent à expliquer le retard dans les objectifs par différents facteurs comme l'investissement politique ou l'implantation des infrastructures à l'échelle locale.

Les énergies vertes permettent la production d'une énergie plus sûre, n'émettant pas de gaz à effet de serre (si seule la production d'électricité est prise en compte). Parmi ces modes de production figurent l'énergie éolienne, solaire, hydraulique, géothermique ou encore l'utilisation de biomasse. Ces technologies peuvent être limitées par l'inconstance de la production au fil des saisons et mêmes des heures mais également avec les matériaux utilisés pour développer ces technologies. L'intérêt de certains métaux comme le nickel ou le lithium pour le développement de ces technologies a entraîné une raréfaction pour l'obtention de ces éléments ⁴¹. D'autres modes d'extraction sont en cours de développement, l'extraction par des minerais à haute teneur en nickel ou en lithium ne suffisant plus à couvrir la demande. Les objectifs fixés sur la part de la production des énergies vertes dans les pays signataires amènent à une revalorisation de certains métaux, comme le cobalt et le lithium, qui d'ici 2050 vont voir leurs prix augmenter significativement ⁴².

Les éoliennes sont constituées à 98% (en masse) de cuivre, zinc, béton, fer, acier, aluminium et de plastique ⁴³. L'élément utilisant des métaux, qui peuvent devenir stratégiques au fil du temps, est l'alternateur qui permet la transformation du mouvement mécanique en énergie électrique. Ce dernier peut être composé de fer, nickel ou cobalt qui sont alliés à des terres rares comme le néodyme, le dysprosium ou le samarium. Les terres rares utilisées présentent une criticité élevée ⁴⁴. La quasi-totalité des terres rares provient de la Chine, ce qui accentue le risque en approvisionnement en plus de l'enjeu stratégique que représente le marché éolien. L'élément principal constitutif des panneaux photovoltaïques est le silicium, particulièrement abondant, il présente une criticité relativement basse. L'enjeu majeur de l'énergie photovoltaïque réside dans l'obtention de rendement de productivité plus élevés. Pour cela, l'élaboration de nouveaux types de revêtements, pour augmenter l'efficacité du système, est nécessaire. L'énergie solaire étant au cœur de la transition énergétique, de nombreuses recherches sont en cours ⁴⁵ afin de déterminer une structure qui permettrait d'aller au-delà du rendement moyen actuel, qui se situe autour de 18% ⁴⁶.

Un autre problème majeur des énergies verte réside dans les aléas climatiques, en effet la diminution de l'ensoleillement l'hiver, la baisse ou la hausse du vent selon la météo du jour affectent grandement la continuité de production d'énergie. Lorsque la production est moindre il faut compenser avec les méthodes conventionnelles afin d'éviter les pénuries mais à l'inverse lorsque la production est excédentaire, le surplus généré n'est pas valorisé. Ces surplus sont parfois perdus en raison du manque de technologie capable de stocker cet excédant énergétique.

I.1.3 Mode de stockage de l'électricité

Pour limiter les pénuries, le stockage de l'électricité pour une utilisation ultérieure est une solution qui permet de s'affranchir des aléas climatiques pour les énergies renouvelables. Les techniques de stockage de l'énergie électrique peuvent se distinguer selon 5 catégories distinctes : électrique, électrochimique, mécanique, thermique et chimique ⁴⁷.

Les systèmes de stockage d'énergie électrique se scindent en deux parties, le stockage d'énergie électrostatique et le stockage d'énergie magnétique. Pour le stockage de l'énergie électrostatique des

condensateurs et supercondensateurs sont utilisés. Les condensateurs peuvent accumuler de l'énergie électrostatique sur les électrodes du système (de charges différentes) qui sont, elles même, séparées par un semi-conducteur. L'électricité stockée peut être facilement restituée en coupant la tension induite entre les deux électrodes. Les systèmes associés aux supercondensateurs sont composés de deux électrodes mises sous tensions et d'un électrolyte liquide. Les électrodes sont recouvertes d'une membrane permettant la conduction ionique ⁴⁸. Cette technologie stocke l'énergie grâce aux interactions électrostatiques entre les ions présents dans l'électrolyte et les charges électroniques présentes à la surface des électrodes, qui sont mises sous tension. La différence entre ces deux technologies réside dans l'efficacité bien supérieure des supercondensateurs. Les supercondensateurs magnétique permettent le stockage de l'énergie magnétique, les technologies associées sont composés par trois éléments. La bobine supraconductrice, un système permettant le contrôle et le conditionnement de l'énergie et un réfrigérateur à refroidissement cryogénique. Le refroidissement permet de converser l'état supraconducteur de la bobine pendant la charge de cette dernière avec l'énergie magnétique qui doit être stockée.

Le stockage électrochimique se caractérise par l'utilisation des batteries, présentes dans de nombreux objets du quotidien (téléphones, ordinateurs, voitures...). Pour arriver au meilleur compromis entre la durée de vie et la performance, les matériaux qui composent les éléments constitutifs d'une batterie sont multiples. Une batterie est une succession de piles, qui chacune, est composée d'une anode (siège de la réaction d'oxydation), d'une cathode (siège de la réaction de réduction) et d'un électrolyte souvent sous forme liquide. En appliquant une source électrique sur le système, un état de charge se met en place, stockant ainsi de l'énergie. Des optimisations peuvent être effectuées en modifiant la composition des électrodes et de l'électrolyte. Il existe deux principaux types de technologies. Le plus utilisé permet le stockage de l'énergie à l'intérieur de électrodes, pour les systèmes de stockage d'énergie par batterie à flux l'énergie est stocké dans l'électrolyte. L'électrolyse de l'eau permet également de stocker de l'énergie grâce à la production de H₂. L'électrolyse de l'eau est largement utilisée pour les applications de stockage d'énergie sous forme électrochimique. Les électrolyseurs haute température (EHT) présentent de nombreux avantages pour cette réaction. Des études ont été réalisées afin de comparer les différents types d'électrolyse possibles pour l'eau afin de constater les prix résultants de ces modes de production. Le prix de production de l'hydrogène est plus compétitif pour les procédés de vaporeformage du méthane, mais les EHT ne nécessitent pas d'étape de purification puisque l'hydrogène produit présente une haute pureté ⁴⁹. Ces systèmes présentent un autre intérêt puisqu'en comparaison à d'autres technologies comme l'électrolyse alcaline ⁵⁰ les EHT utilisent à la fois une source d'énergie électrique mais également de l'énergie sous forme de chaleur. Une étude thermodynamique met en avant l'évolution de l'apport d'énergie électrique et sous forme de chaleur en fonction de la température ^{51,52}. Pour une demande d'énergie constante, la part d'énergie apportée sous forme de chaleur augmente avec la température et l'apport d'énergie électrique diminue. L'utilisation des électrolyseurs haute température dans la littérature présente rarement une voie de valorisation de l'oxygène. O₂ représente 90% des produits obtenus⁵³, pour l'électrolyse de l'eau. L'extraction de l'oxygène sous forme gazeuse est proposée dans une étude afin d'augmenter la rentabilité du système ⁴⁹.

Le stockage mécanique peut prendre différentes formes, par énergie de pompage, par air comprimé, par volant d'inertie et par gravité. Ce mode de stockage permet une conversion ainsi qu'une libération rapide de l'énergie ⁵⁴. En prenant exemple sur le stockage à air comprimé, l'électricité entrante est utilisée par le compresseur pour stocker de l'air dans des cavités en profondeur à l'aide d'un

compresseur. Pour récupérer l’énergie ainsi stockée, l’air comprimé est libéré en faisant tourner une turbine qui produit en retour de l’énergie électrique.

Le stockage thermique se décompose selon trois techniques. Le stockage sensible en augmentant la température d’un matériau, le stockage latent en modifiant l’état d’un matériau et enfin le stockage thermochimique en effectuant une réaction chimique entre plusieurs composés. Ce stockage dépend de la localisation du système, des matériaux utilisés pour l’installation, des développements sont encore à l’étude ⁵⁵. Cette technologie nécessite encore des optimisations pour augmenter l’efficacité et/ou les coûts associés à son implantation.

Le stockage d’énergie chimique diffère quelque peu des autres modes de stockage. Le stockage intrinsèque pour les hydrocarbures et la biomasse considérés comme des combustibles permettant de libérer ainsi de l’énergie ⁵⁶. La biomasse peut également être utilisée autrement que comme combustible pour d’autres transformations chimiques (méthanation – biocarburant). La production de dihydrogène est un autre type de stockage d’énergie chimique. L’énergie en surplus est injectée dans un électrolyseur qui produit H_2 , ce dernier peut être utilisé comme carburant ou comme réactif au sein d’une pile à combustible. Le dihydrogène est ainsi injecté à l’anode de la pile pour générer des électrons comme indiqué dans la figure 5. Les électrons sont ensuite transférés à la cathode par un circuit externe générant un courant électrique. La cathode est le siège de la réaction de réduction de l’oxygène qui va générer un dégagement d’eau et de chaleur et donc d’énergie.

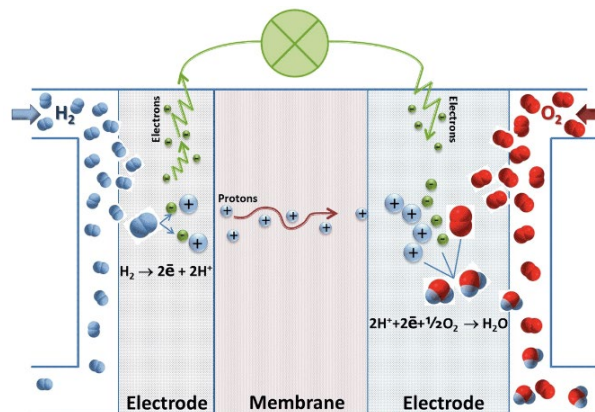


Figure 5 : Schéma de fonctionnement d’une pile à combustible avec O_2 et H_2 comme réactifs ⁵⁷.

Il existe donc de nombreuses possibilités pour stocker de l’énergie lorsque la production est excédentaire, pour ensuite la redistribuer lorsque la demande est supérieure à la production même. Pour chaque type de stockage d’énergie il existe une multitude de technologies. Des développements ont ainsi été réalisés afin d’améliorer à la fois l’efficacité et la durée de vie de ces technologies.

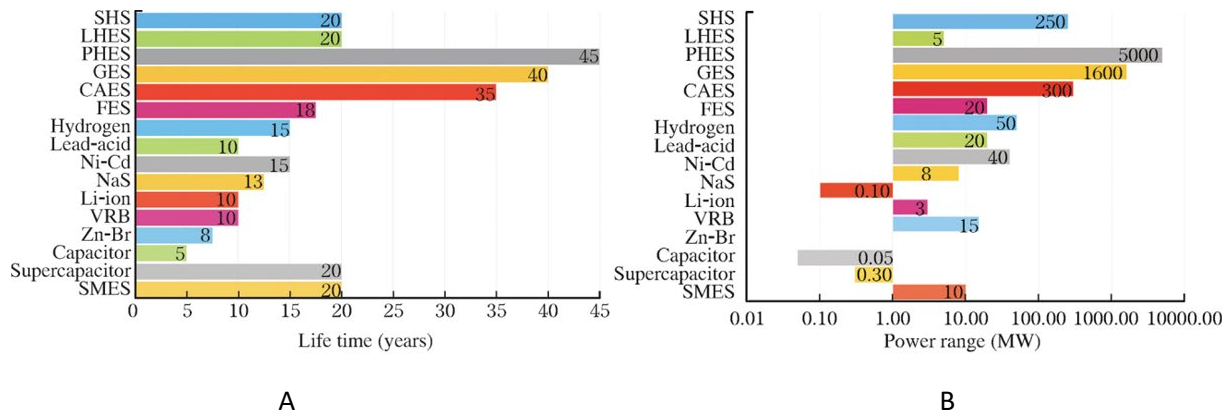


Figure 6 : Comparaison des durées de vie (graphique A) des technologies de stockage d’énergie et de la puissance générée par ces systèmes (graphique B) ⁴⁷.

Les différents acronymes correspondent à des technologies pour divers types de stockage. SHS : stockage sensible de chaleur / LHES : stockage latent de chaleur / PHES : stockage par pompage-turbinage / CAES : stockage par air comprimé / Ni-Cd ; NaS ; Li-ion ; VRB ; Zn-Br : stockage par batteries / SMES : stockage par supercondensateur magnétique. Selon les valeurs affichées dans la figure 6, en prenant en compte à la fois la durée de vie et la puissance générée, des systèmes se démarquent. Le stockage d’énergie mécanique possède à la fois les meilleures durées de vie les plus grandes puissances, les supercondensateurs sont légèrement en retrait mais présentent tout de même des capacités intéressantes. Il est compliqué de comparer certains systèmes entre eux du fait de la différence de taille qui conduit inévitablement à des différences de puissance délivrée.

I.1.4 Power-to-Gas

Une alternative existe en sortant des 4 catégories de stockage (électrique-électrochimique-mécanique-thermique). Toujours dans une optique de valoriser les excédents d’énergie verte, le concept de Power-to-Gas propose la production et le stockage de molécules à valeur ajoutée. Ce concept peut s’appliquer à la production spécifique de méthane, le « Power-to-Methane » permet de générer CH₄ avec ces surplus énergétiques liés aux énergies vertes ⁵⁸. Avec un réacteur de méthanation, il est ainsi possible de générer du méthane à partir de d’un mélange H₂/CO-CO₂. Le méthane peut ensuite être injecté dans les réseaux de gaz existants ⁵⁹. Le cycle de production avec la technologie du Power-to-Gas s’inscrit dans l’éthique de développement durable s’appuyant sur la valorisation de molécules nocives pour l’environnement et l’utilisation des surplus d’énergie qui étaient, généralement, gaspillés. Les différentes possibilités de cette technique sont résumées dans la figure 7 ci-dessous.

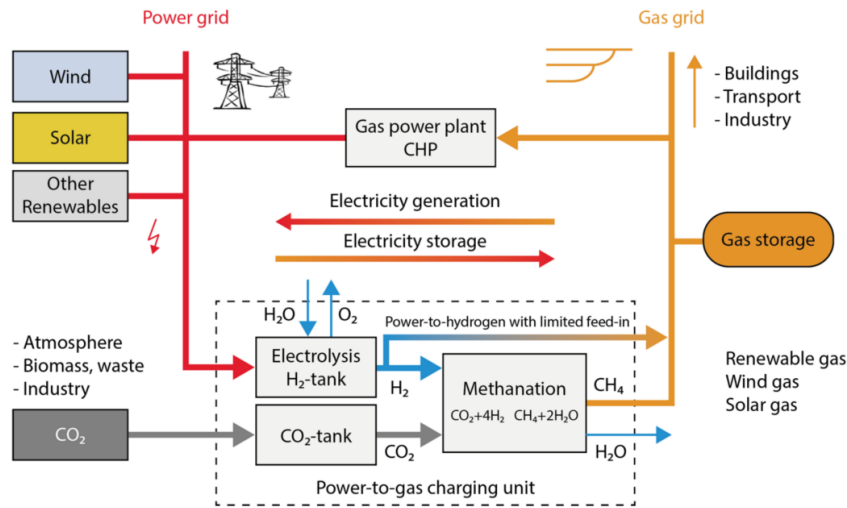


Figure 7 : Schéma du principe de fonctionnement de la technologie Power-to-Gas (PtG) ⁶⁰.

Cette technologie est déjà utilisée aujourd’hui, à Dunkerque pour assurer le chauffage de 200 foyers ⁶¹. Le projet Jupiter 1000 coordonné par GRTgaz depuis 2014, joue un rôle de démonstrateur industriel de Power-to-Gas ⁶², le projet a atteint la production à l’échelle du mégawattheure, une première pour ce type de technologie en France ⁶³. D’autres exemples sont à citer à l’international, Audi a lancé une centrale basée sur la méthanation avec de l’hydrogène et du dioxyde de carbone. Cette centrale, basée à Werlte au nord-ouest de l’Allemagne, opère depuis 2013 et présente une efficacité énergétique de 54%. La production de l’hydrogène du système est assurée par des électrolyseurs alcalins alimentés en énergie par un parc éolien offshore en mer du Nord et le dioxyde de carbone est séparé du biogaz brut, par le procédé de lavage aux amines, d’une usine de biométhane proche de l’usine. Une prévision de production de 1 000 tonnes de méthane de synthèse renouvelable par an est estimée. La productivité globale du système est limitée par l’apport énergétique du parc éolien associé à l’unité de production ⁶⁴.

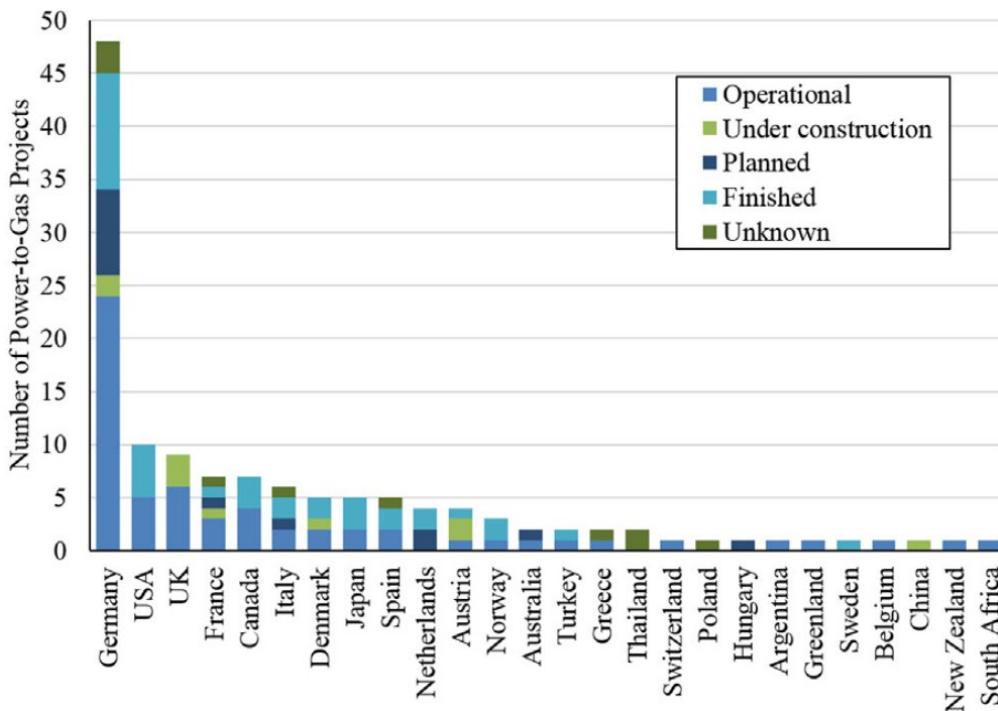


Figure 8 : Bilan des projets Power-to-Gas existants dans le monde en 2018 ⁶⁵.

Une liste non exhaustive des projets Power-to-Gas dans le monde est présentée dans la figure 8, elle a été établie par C. J. Quarton et S. Samsatli en 2018⁶⁵, la France figure au 4^{ème} rang mondial derrière le Royaume-Uni, les États-Unis et l’Allemagne. L’Allemagne se situe largement en tête du classement avec près de 50 projets en lien avec la technologie du Power-to-Gas, la moitié de ces projets sont opérationnels et 11 sont aboutis. La technologie de Power-to-Gas est bien maîtrisée en Europe avec l’Allemagne comme référence mondiale.

L’étude économique des usines de Power-to-Gas nécessite la prise en compte de nombreux coûts comme l’import ou la capture du CO₂, l’entretien du parc à énergie renouvelable, l’installation du procédé PtG, la maintenance des installations et le personnel. Une étude technico-économique a été réalisée en 2023 en considérant l’installation d’une usine de PtG au Qatar sur 20 ans de fonctionnement⁶⁶. La viabilité économique n’est pas bonne, une perte de revenus nets a été estimée. La marge est dépendante du prix de vente du méthane (ici estimé à 2€/kg) et du coût d’achat du CO₂ (0,6€/kg). Une légère modification des prix des imports/exports permet de modifier la rentabilité du système, par exemple pour un prix d’export du CH₄ à 2,5€/kg le montage présente une marge économique acceptable. La variation des prix des réactifs et des produits sans négliger le coût de l’énergie sont des facteurs déterminants pour la rentabilité de cette technologie.

En lien avec les enjeux environnementaux, avec les restrictions d’émissions des particules nocives pour l’environnement et pour l’Homme, la production énergétique mondiale fait face à de nombreux défis. La part des énergies vertes dans la production mondiale augmente progressivement, de ce fait, le stockage énergétique et la valorisation des excédents énergétique sont essentiels pour assurer une production pérenne. Les technologies alternatives comme le Power-to-Gas sont intéressantes, sans pour autant assurer directement un stockage de l’énergie mais permettent la production durable d’énergie. Les objectifs de production tendent vers une décarbonation de la production d’énergie et des projets de recherche ou industriel s’inscrivent dans cette lignée.

I.2 Projet CHEEC

En réponse à certaines problématiques énoncées dans la sous-partie précédente, le projet CHEEC (Coupling Catalysis and High Temperature Electrolysis for Ethylene from CO₂) propose une production d’éthylène décarboné. En partie financé par l’agence nationale de la recherche (ANR-20-CE05-0023), le projet CHEEC a pour but de montrer la faisabilité de produire de l’éthylène C₂H₄ à l’anode d’un électrolyseur haute température (EHT). La cellule finale s’apparente à la figure 9 proposée ci-dessous.

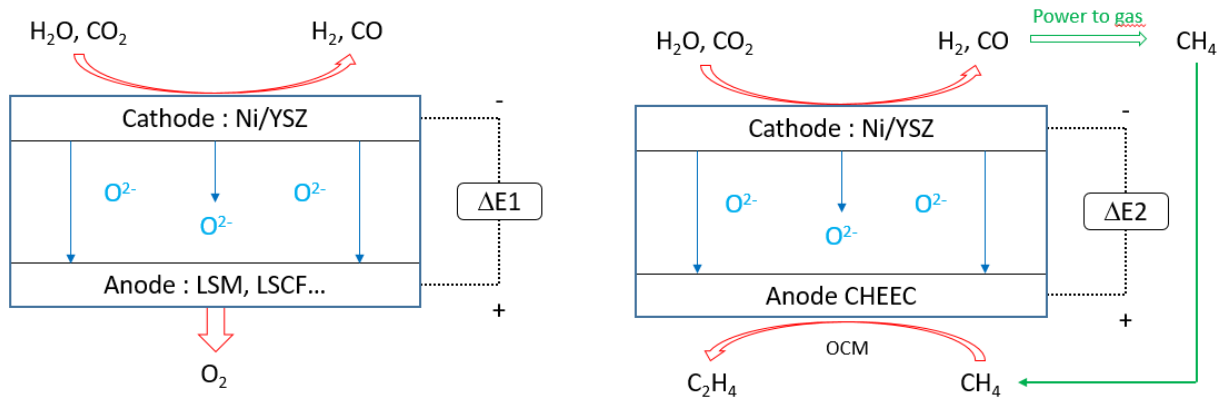


Figure 9 : Comparatif entre un électrolyseur haute température classique (à gauche) et le modèle d'EHT proposé par le projet CHEEC (à droite).

L'électrolyseur du projet est supposé être alimenté par des énergies vertes (éolien – solaire ou marin). L'idée est d'introduire à la cathode de l'eau et du dioxyde de carbone pour effectuer une co-électrolyse haute température pour obtenir du dihydrogène et du monoxyde de carbone gazeux. Grâce à la technologie de Power-to-Gas, décrite auparavant, il est possible de former du méthane avec les produits obtenus à la cathode avec un réacteur catalytique de méthanation en aval de l'électrolyseur. Le méthane formé est ainsi partiellement réinjecté à l'anode du système. Les ions oxygène O²⁻, coproduits lors de l'étape de réduction, sont ainsi associés au méthane pour effectuer la réaction du couplage oxydant du méthane (ou oxidative coupling of methane / OCM). Cette réaction est supposée se produire à l'anode, siège de la réaction d'oxydation, pour former sélectivement de l'éthylène. Pour des systèmes EHT conventionnels effectuant l'électrolyse de l'eau, l'oxygène produit à l'anode n'est pas valorisé comme indiqué sur la figure 9, l'oxygène gazeux est rarement récupéré pour une utilisation ultérieure. Un gain énergétique important est à considérer ($\Delta E1 \gg \Delta E2$) du fait de la réutilisation directe de l'oxygène coproduit et de la formation de produit à valeur ajoutée à l'anode grâce. Pour les système EHT l'oxygène est rarement valorisé à la sortie de l'anode.

L'anode développée dans le cadre du projet CHEEC doit répondre aux critères suivants :

- ✓ Agir comme une anode (présenter une conductivité mixte ionique et électronique) et comme catalyseur pour la réaction du couplage oxydant du méthane.
- ✓ Être suffisamment réactif pour permettre la production de C₂H₄ et stable pour être durable.

Des modèles de production d'éthylène par électrolyse ont été proposés dans la littérature^{67,68}. Les études économiques de ces systèmes dépendent des réactifs, de l'électrolyseur et de son mode d'alimentation⁶⁹. Dans une étude le CO₂ est considéré comme réactif, les auteurs mettent en lumière la dépendance de la rentabilité économique des différents paramètres de la réaction. La production d'éthylène est ainsi démontrée mais nécessite des nombreuses optimisations pour être envisagée à une échelle industrielle. Même si le projet CHEEC a pour but premier d'apporter la preuve de concept dans un électrolyseur haute température, il est intéressant d'avoir une certaine notion économique pour considérer la cohérence du système proposé dans le projet.

Le projet CHEEC est une collaboration entre 4 partenaires avec des tâches spécifiques :

- L'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) : Réaliser les dépôts des matériaux sur les demi-cellules par sérigraphie.
- Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) : Effectuer les tests catalytiques du couplage oxydant du méthane (OCM), déterminer les conditions

opératoires optimales. Caractériser la surface des matériaux et principalement les oxygène de surface par analyse XPS.

- Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers (IC2MP) : Réalisation de tests isotopiques avec de l’oxygène marqué O^{18} permettant d’obtenir une information sur la réaction des oxygène de surface du catalyseur et de la phase gazeuse. Mise en œuvre de tests catalytiques OCM sous polarisation pour la partie cathodique.
- Commissariat à l’Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA-Liten) : Proof of concept avec la mise en forme d’une cellule complète assistée par co-électrolyse et la réaction OCM, étude sur la stabilité du système avec des paramètres adaptés pour la température, le voltage, le courant.

La mise en forme des cellules électrochimiques suit deux stratégies. La première consiste à mettre en forme l’anode catalytique par sérigraphie du matériau présentant une conductivité mixte et si nécessaire une couche collectrice d’électrons sera ajoutée dans le but d’améliorer la conductivité électronique de l’électrode poreuse. La seconde stratégie a recours à l’infiltration de solutions dans les squelettes des électrolytes poreux (ici du cérium dopé au gadolinium CGO) avant leur frittage. L’idée est d’infiltrer l’anode avec des nanoparticules de catalyseur, présentant une conductivité électronique, à base du matériau développé pour la première stratégie. Ces deux stratégies sont représentées dans la figure 10.

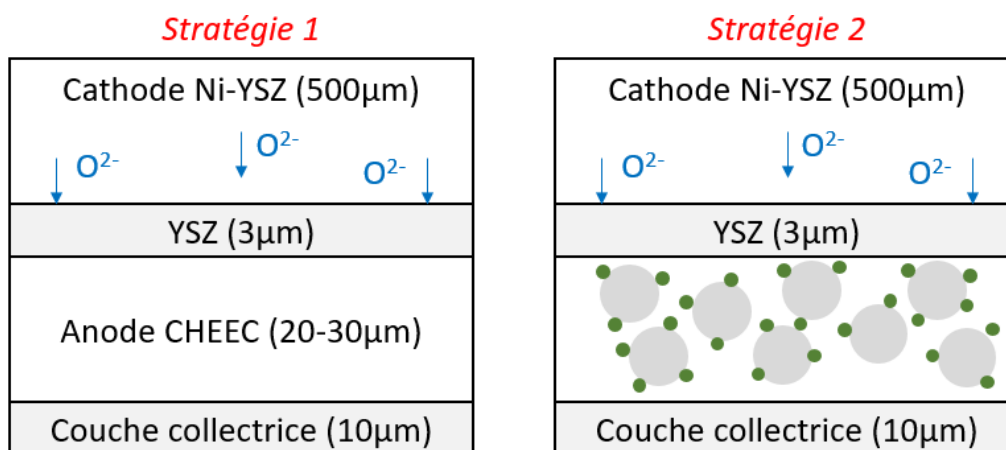


Figure 10 : Représentation des deux stratégies utilisées pour la mise en forme du système, les cercles gris dans la stratégie 2 représentent les électrolytes poreux qui sont infiltrés par les nanoparticules de catalyseurs (cercle vert).

Ces deux stratégies seront réalisées en parallèle pour amener la preuve de concept de production d’éthylène décarboné constituant potentiellement une alternative aux modes de production actuels de l’éthylène.

I.3 Production d’éthylène

I.3.1 Enjeux de l’éthylène

La production de l'éthylène est un enjeu majeur du XXI^{ème} siècle. Son utilisation est multiple et se décline dans de nombreux domaines d'activité :

- Pour la synthèse de polyéthylène pour la conception d'automobile, le domaine du bâtiment et des divers outils du quotidien (contenant, emballage...)
- Pour la synthèse de 1,2-dichloroéthane qui peut être utilisé comme solvant mais est principalement utilisé pour la production de chlorure de vinyle qui, lui-même, sert à la production de polychlorure de vinyle (PVC) ⁷⁰
- Pour la synthèse d'éthylène glycol, utilisé pour la mise au point d'agent antigel, de liquide de refroidissement et comme substrat pour la conception de polymères (Polytéréphtalate d'éthylène ou PET) ⁷¹.
- Pour la synthèse de monomère de styrène ⁷² intermédiaire du polystyrène.

Ces différents produits sont très largement utilisés dans des domaines divers à travers le monde, des solutions doivent donc être apportées pour définir une voie de production responsable pour l'avenir sans dépendre des ressources fossiles.

Une forte demande implique directement une production croissante d'éthylène dans le monde, elle se situe autour de 150 millions de tonne (Mt) en 2021 ⁷³ et augmente progressivement au fil du temps avec des projections annonçant 260 Mt en 2035 ⁷⁴. Pour les modes de production qui impliquent des quantités aussi importantes que celle de l'éthylène, le milieu de la recherche scientifique développe de nombreux projets en lien avec ces systèmes de production. Ainsi, des optimisations peuvent être amenées, par le biais de ces projets, en améliorant le rendement de production, en intégrant la valorisation de molécules telle que CO₂ ou CH₄ pour la production décarbonée de C₂H₄. De nombreuses pistes peuvent être considérées pour la production de l'éthylène, quelle réaction de synthèse choisir, quel système catalytique utiliser, quelles conditions utiliser pour obtenir une viabilité économique ? Beaucoup de paramètres peuvent être pris en compte selon l'objectif qui est fixé. L'idée du projet CHEEC réside dans la faisabilité de la production d'éthylène au sein d'un EHT, de là, la vision du choix des différents paramètres qui vont régir la production de C₂H₄ s'amenuisent.

I.3.2 Modes de production conventionnels

La production d'éthylène à partir de naphta (hydrocarbures légers contenant entre 8 et 12 atomes de carbone) est très répandue notamment par le procédé de vapocraquage ⁷⁵⁻⁷⁷. Un rendement de production de 30% en éthylène est obtenu avec production de sous-produits comme H₂ et CH₄ ⁷⁸. L'obtention de naphta vient principalement d'un traitement du pétrole impliquant généralement une importation de cette matière première et donc un transport pour ensuite être transformé jusqu'à la production d'éthylène limitant ainsi le rendement énergétique de ce mode de production. Il est à noter que le transport n'est que rarement pris en compte dans le calcul du rendement énergétique.

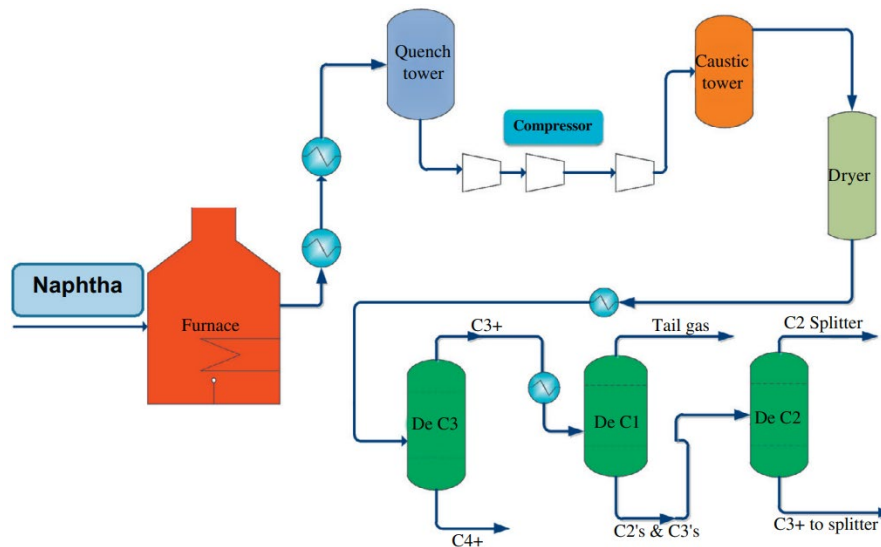


Figure 11 : Représentation des différentes étapes amenant à la production d'éthylène à partir de naphtha ⁷⁹.

L'obtention d'éthylène à partir de naphtha est décrite dans la figure 11. Ce procédé est utilisé dans la majeure partie des usines effectuant le craquage du naphtha. En premier lieu le naphtha est introduit dans le four de craquage thermique qui se décompose en 3 sous parties, une zone de convection (50 °C/5,8 bar) au sein de laquelle de la vapeur est ajoutée (175 °C / 5,7 bar) comme diluant pour abaisser la pression partielle des différents hydrocarbures en présence mais également diminuer le dépôt de coke formé. Le mélange est ensuite chauffé ($T > 600$ °C) et acheminé dans la zone de rayonnement au sein de laquelle se déroulent les réactions de craquage (entre 600 et 900 °C). Le mélange obtenu est acheminé à la zone d'échangeur pour être rapidement refroidi à 350 °C, représenté par la « quench tower » sur la figure 11. Une étape de compression s'ensuit ainsi qu'une purification suivie d'un séchage pour arriver à la séparation finale des produits par distillation selon la taille des coupes.

Outre le pétrole, le gaz naturel peut être utilisé pour la production d'espèces C_2 . Ce procédé amène à un rendement souvent supérieur à 50% en éthylène ⁸⁰, cette valeur est relative à la composition initiale du gaz naturel. En effet la composition de ce dernier est variable ⁸¹, une forte proportion d'éthane dans le mélange est désirée pour arriver à une production d'éthylène plus conséquente. La production d'éthylène à partir d'une source de gaz naturel contenant de l'éthane est résumée dans la figure 12.

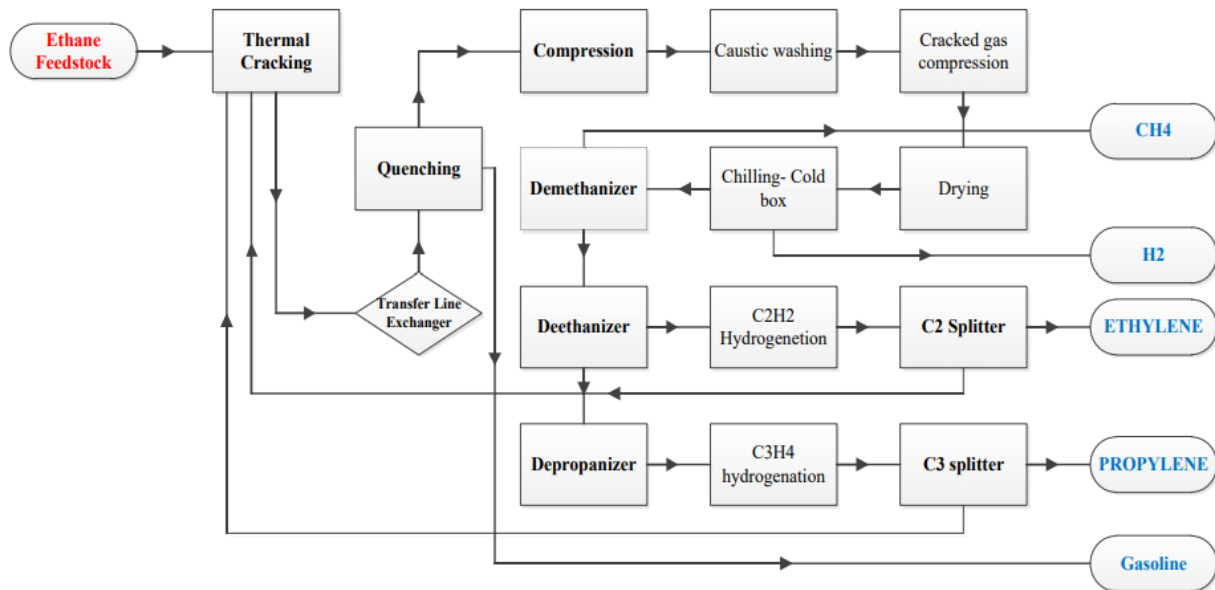


Figure 12 : Représentation des différentes étapes de production d'éthylène à partir d'une source d'éthane ⁸².

Le processus d'obtention de C_2H_4 à partir de gaz naturel comporte des étapes identiques avec la production à partir de naphta. Pour les procédés de transformation du gaz naturel brut en éthylène quelques changements sont à noter. Une réaction de combustion du gaz naturel mélangé avec du dihydrogène est effectuée afin de convertir les hydrocarbures présents en oléfines. La vapeur extraite est intégrée dans le four de craquage, les gaz craqués sont ensuite compressés et hydrogénés pour la transformation de l'acétylène C_2H_2 en éthylène C_2H_4 .

Les procédés de vapocraquage nécessitent des fortes consommations d'énergie, augmentant les émissions associées en équivalent CO_2 . Des estimations font état d'émissions correspondant à 1,5 kg d'équivalent CO_2 généré pour la production de 1 kg de C_2H_4 ⁸³.

Une autre voie de synthèse fait intervenir la réaction de déshydratation de l'éthanol. La production d'éthanol peut s'effectuer selon différentes voies, par fermentation des sucres (biocarburant de 1^{ère} génération), à partir de déchets lignocellulosiques (2^{ème} génération) ⁸⁴ et encore de nombreuses voies qui se développent encore aujourd'hui comme l'utilisation de gaz naturel ⁸⁵. La concurrence directe avec l'alimentation pour l'Homme constitue un frein et incite à la production de biocarburant de 3^{ème} génération ⁸⁶. Le cycle de production de l'éthanol ayant recouru aux produits alimentaires comme la betterave, le maïs ou le blé doit également prendre en compte les ressources nécessitant la culture de ces matières premières comme les pesticides, l'eau utilisée, le temps de culture et le transport ⁸⁷.

Différents verrous sont associés à ces modes de production, liés à l'éthanol, pour ne pas dépendre de ressources fossiles. Les procédés décarbonés en vigueur présentent encore des rendements faibles en comparaison avec les procédés conventionnels. Il ne faut également pas entrer en compétition avec des domaines vitaux pour l'Homme.

La production d'éthylène peut également s'effectuer à partir de méthane par deux types de voie : oxydante (oxidative coupling of methane, OCM) ou non oxydante (non-oxidative conversion of methane NOCM). Le méthane est le constituant principal du gaz naturel avec une proportion généralement supérieure à 80% ⁸⁸. Comme il a été expliqué dans la première partie, le méthane est nocif pour l'environnement ⁸⁹, sa conversion directe est un défi à relever pour minimiser son émanation dans l'atmosphère ⁹⁰. Il existe une multitude de réactions faisant intervenir le méthane

pour la production de molécules à valeur ajoutée comme les réactions de vaporeformage⁹¹, de reformage à sec⁹² et d’oxy-reformage⁹³. La réaction d’oxydation partielle du méthane, qui fera l’objet d’un chapitre d’étude dans ce travail, constitue une première étape de la conversion du méthane.

I.3.3 Aspect économique de l’éthylène

Le coût de l’éthylène en 2022 est estimé entre 1 000 et 1 400 €/tonne^{94,95}, le prix est variable selon la production qui varie également selon la demande⁹⁶. Des estimations du coût de production de l’éthylène par la réaction OCM ont été effectuées, dans une étude de fin 2019. Un prix de production variant entre 1 500 et 1000€/tonne est estimé par modélisation⁹⁷. La variation de ce prix est directement liée aux rendements de production de la réaction. Le prix de l’éthylène était légèrement supérieur à 1 000€/tonne en 2019⁹⁸, avec les résultats obtenus pour l’estimation du coût de l’éthylène produit par la réaction OCM, il semble possible d’aboutir à une viabilité économique.



Figure 13 : Évolution du prix de l’éthylène produit par les États-Unis, le Japon et l’Europe⁹⁹.

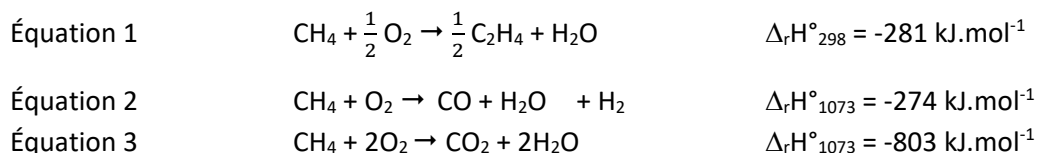
Comme l’atteste la Figure 13, le prix de l’éthylène est relativement variable selon le lieu de production mais également selon la demande. La différence du prix de vente des États-Unis en comparaison avec la plupart des autres pays producteurs (à l’exception des pays du Moyen Orient) s’explique par l’abondance de gaz naturel et du gaz de schiste dans le pays permettant de s’affranchir d’une éventuelle importation de pétrole, diminuant nettement le prix de production.

L’éthylène est une molécule d’intérêt à l’échelle mondiale, grâce à ses nombreuses applications dans des domaines variés, sa production ne semble pas tendre à la baisse. La décarbonation de ses différents modes de production semble complexe mais réalisable. Les réactions alternatives qui permettent la production d’éthylène à partir de méthane ne sont pas encore viables d’un point de vue économique. À l’aide d’une optimisation du type de procédé utilisé mais également par la mise au point de matériaux novateur, ces réactions peuvent devenir des candidats idéals pour constituer une alternative à la production de C₂H₄.

I.4 Activation directe du méthane : Couplage oxydant du méthane

I.4.1 Historique et enjeux de la réaction

La réaction du couplage oxydant du méthane est étudiée depuis le début des années 80 avec pour point d'ancrage les travaux de G.E. Keller et M.M. Bhasin¹⁰⁰. La réaction est décrite dans l'équation 1, cette dernière fait intervenir comme réactifs du méthane et du dioxygène gazeux. Les deux molécules sont chauffées à haute température (généralement à partir de 700-750 °C), ce qui amène à la formation de produits autres que l'éthylène¹⁰¹.



Avec une valeur d'enthalpie de réaction négative, la réaction OCM est exothermique, comme nombreuses réactions parallèles qui peuvent prendre place et qui seront décrites dans la partie suivante. Le phénomène d'exothermicité s'explique par la libération de chaleur du système lorsque la réaction se produit, compliquant ainsi la gestion de la température au sein du réacteur utilisé, tout comme le phénomène d'endothermicité qui est consommé la chaleur¹⁰². La présence de « points chauds » peut survenir au cours d'une réaction, au sein du catalyseur une portion localisée présente une température sensiblement supérieure à la température globale du matériau, leur présence a été démontrée¹⁰¹. Ces points chauds, qui influent sur la température globale du lit catalytique¹⁰³, sont reconnus pour être issus des réactions d'oxydation partielle ou totale (CO ou CO₂), dont les enthalpies de réaction peuvent présenter une exothermicité plus prononcée que pour la réaction OCM (Équation 2 et 3). Des suggestions en lien avec la gestion de la température lors de la réaction ont été formulées. J.Y. Lee *et al.*¹⁰¹ proposent une diminution de l'apport d'oxygène gazeux au système ainsi qu'une dilution appropriée. Leurs résultats mettent en avant une diminution de la température du lit catalytique proche de 100 °C avec une hausse de la dilution et une modification du rapport méthane/oxygène passant de 3,5 à 4. La mauvaise gestion de la température amène à un contrôle plus compliqué des réactions intervenant au sein d'un réacteur, la présence des nombreuses réactions parallèles ou consécutives amène à une diminution de la production d'éthylène. Avec l'utilisation d'un réacteur à lit fixe le rendement maximal se situe autour de 30% en espèces C₂ (C₂H₄ + C₂H₆)¹⁰⁴. Une industrialisation de ce procédé pourrait être viable économiquement avec un rendement minimum en C₂ de 30%¹⁰⁵, tout en ayant une sélectivité proche de 60%⁹⁷, or la grande majorité des catalyseurs mis au point à ce jour présentent des valeurs inférieures à cette limite¹⁰⁶.

Le mélange d'oxygène et de méthane peut amener à des explosions lorsque ces derniers ne sont pas introduits dans les proportions adéquates. L'utilisation d'un diagramme d'explosivité pour un mélange méthane-oxygène-azote a été utilisé, il est présenté dans la figure 14.

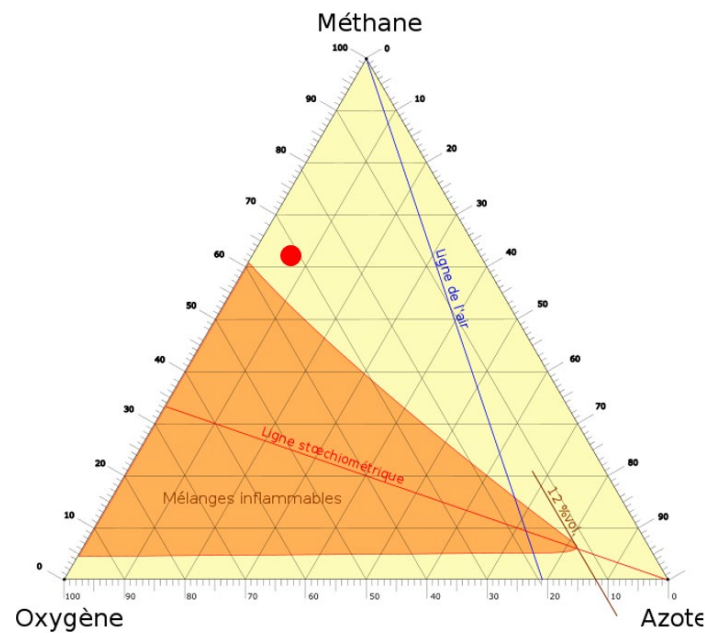


Figure 14 : Diagramme d’inflammabilité du mélange méthane-oxygène-azote¹⁰⁷.

Le point rouge qui apparaît sur la figure 14 représente les conditions utilisées pour la grande majorité des tests catalytiques effectués dans ce travail. Des précautions doivent être prises afin d’éviter une explosion pendant les tests catalytiques. Avec le dimensionnement du système catalytique utilisé dans ce travail, les explosions sont de faible ampleur et provoquent une hausse soudaine de la température dans le milieu réactif.

Malgré ces points qui rendent la réaction difficile à maîtriser et à rentabiliser, le couplage oxydant du méthane se présente comme candidat pour une alternative à la production d’éthylène à partir de ressources fossiles. L’intérêt scientifique porté à cette réaction ne suit pas une tendance linéaire, comme l’atteste la figure 15.

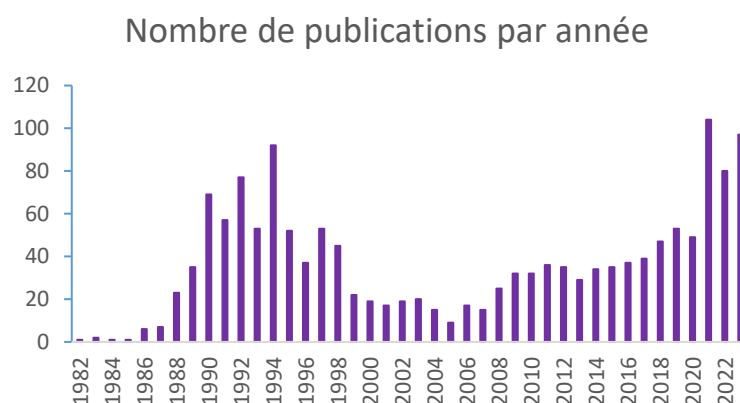


Figure 15 : Évolution du nombre de publications par an pour la réaction OCM.

L’intérêt pour le couplage oxydant du méthane prend naissance en 1982 puis se développe progressivement jusqu’à atteindre un pic au milieu des années 90 pour ensuite décliner jusqu’à 2007. Le nombre d’articles scientifiques acceptés est en augmentation depuis 2007 jusqu’à aujourd’hui. Cette tendance observée sur la figure 15 peut présenter des rapprochements avec la recherche d’une alternative pour s’affranchir de l’utilisation du pétrole dont les cours peuvent être fluctuants comme en témoigne la figure 16.

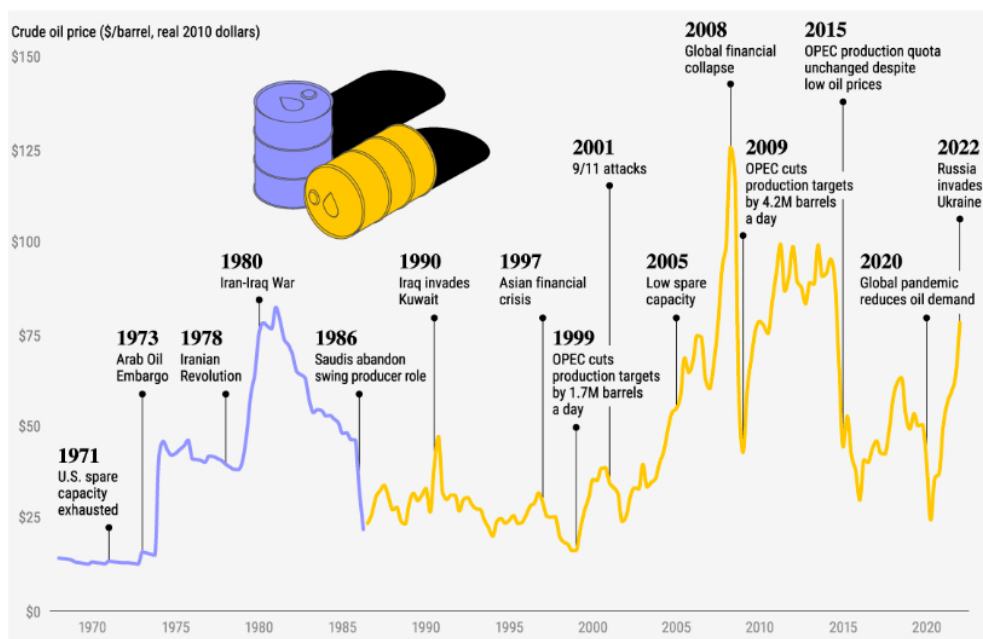


Figure 16 : Évolution du prix du baril de pétrole (159 L) en \$ de 1970 à 2022 ¹⁰⁸.

La production d'éthylène à partir de méthane permet de s'affranchir de l'utilisation de pétrole comme matière première. La réaction OCM présente des avantages en comparaison avec les réactions non oxydante MTOAH (methane to olefins, aromatics, hydrogen) ou MDA (methane dehydroaromatization). Ces avantages se caractérisent par une température de réaction plus basse et une conversion du méthane plus élevée, ce qui permet d'augmenter la rentabilité économique. Seulement cette réaction comporte de nombreuses limites d'un point de vue thermodynamique, la réaction OCM étant moins favorisée thermodynamiquement que les réactions d'oxydation partielle et totale.

I.4.2 Activation des réactifs et mécanismes

I.4.2.1 Activation du méthane

La molécule de méthane agit comme réactif dans la réaction OCM en interagissant avec du dioxygène, son activation à l'aide d'un catalyseur s'effectue à la surface de ce dernier pour réagir avec un oxygène de surface accompagné d'une perte d'un hydrogène, formant ainsi un groupement méthyl ¹⁰⁹, le groupement méthyl peut ainsi réagir avec une liaison OH ¹¹⁰. Le méthane est une molécule très stable, avec une première énergie de dissociation valant 493 kJ/mol c'est la molécule la plus stable des alcanes ¹¹¹. Cette stabilité provient de sa structure tétraédrique, avec une polarisation faible. CH₄ est faiblement acide (pKa = 48). Lorsque le méthane est adsorbé à la surface la structure tétraédrique est déformée ¹¹². Ainsi les liaisons de la molécule s'affaiblissent suite aux elongations des liaisons H-C ou de l'angle H-C-H permettant la formation des radicaux CH₃· ¹¹³. La rupture de la liaison C-H peut s'effectuer selon deux modèles définis, avec une rupture soit hétérolytique soit homolytique de la liaison.

Le mécanisme proposé sur la figure 17 décrit les différentes étapes par lesquelles les différents produits de la réaction OCM sont formés. Chaque produit ou espèce intermédiaire est susceptible de réagir avec l'oxygène pour former des espèces CO_x . Du fait de la difficulté à comprendre et à définir clairement chaque étape de la réaction OCM amenant à la formation des produits C_2 , l'élaboration d'un mécanisme faisant l'unanimité est complexe. L'activation des réactifs est supposée se dérouler selon trois étapes :

1. L'adsorption dissociative ou non de l'oxygène gazeux à la surface du catalyseur
2. L'activation du méthane avec l'oxygène adsorbé à la surface pour former un radical méthyle
3. Le couplage des radicaux méthyle obtenus pour former de l'éthane
4. Une double déshydrogénation de l'éthane avec ou sans l'oxygène adsorbé à la surface, en passant par un intermédiaire radicalaire, pour former l'éthylène

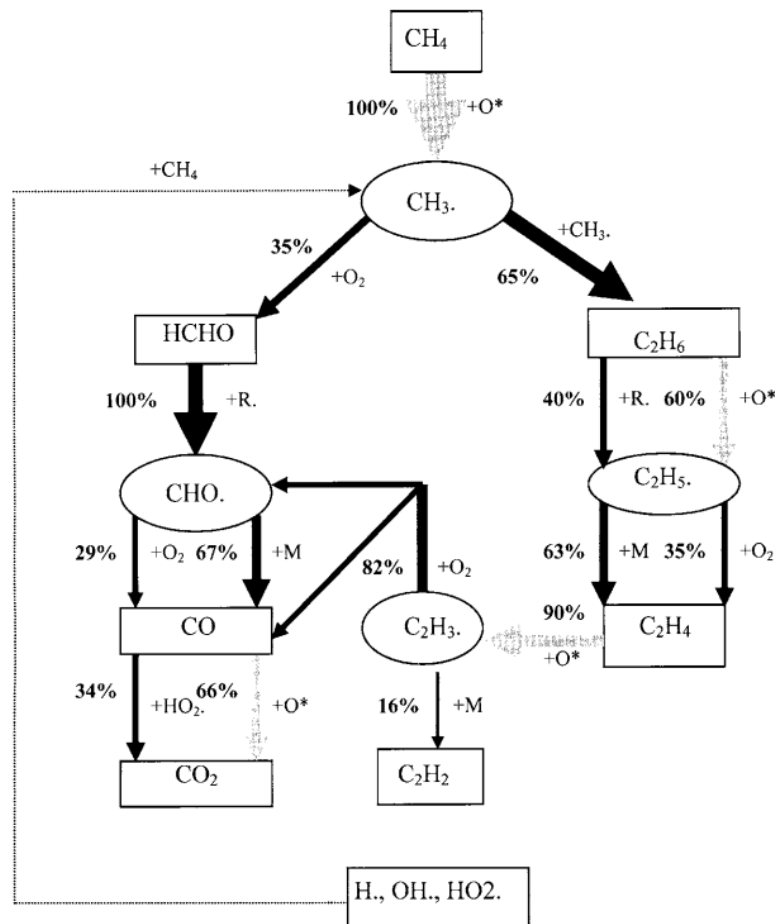
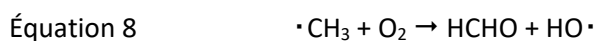


Figure 18 : Mécanisme détaillé de la réaction OCM proposé par Y. Simon *et al.*¹²¹.

Sur la base de catalyseur de type La_2O_3 , l'étude de Y. Simon *et al.*¹²¹ propose une modélisation cinétique de la réaction OCM. Cette modélisation prend en compte les paramètres d'énergie d'activation des réactions et les facteurs pré-exponentiels (proportionnel à la fréquence des chocs entre les molécules). En prenant en compte les deux chemins possibles de l'activation du méthane pour former soit des espèces CO_x soit des espèces C_2 , une vitesse de réaction est calculée selon les équations de réaction 8 et 9.



L’estimation de cette vitesse de réaction a permis de mettre en forme le mécanisme proposé sur la figure 18. Des chemins préférentiels sont déterminés, après la formation du radical $\cdot\text{CH}_3$, les auteurs mettent en avant la recombinaison des deux radicaux pour former l’éthane. Ce chemin est favorisé dans l’étude par rapport à la réaction du radical avec l’oxygène gazeux. La formation des espèces CO_x intervient après la formation de l’éthylène dans cette ébauche de mécanisme. Les paramètres qui régissent la réaction présentent une influence sur les différentes étapes de formation des produits. Après quelques observations expérimentales les auteurs mettent en avant une hausse de la sélectivité en C_2 lorsque la concentration en oxygène gazeux diminue et lorsque le flux gazeux des réactifs diminue et passe plus de temps sur le lit catalytique. À l’inverse lorsque la conversion de O_2 est élevée la sélectivité diminue. Le rôle de l’oxygène pour le couplage oxydant du méthane est crucial, ces espèces sont à l’origine de la dualité de la réactivité en phase gaz et à la surface du catalyseur.

La formation de radicaux méthyle est admise par la majeure partie des publications en lien avec la réaction OCM, avec différentes possibilités, selon le type de rupture de liaison, de transfert de charge entre les réactifs en phase gazeuse et la surface du catalyseur. Les différentes espèces oxygène qui interviennent pendant la réaction, dont les origines seront spécifiées ultérieurement dans ce chapitre, jouent un rôle essentiel dans le processus d’activation du méthane. Une étude a été portée sur le lien entre la conductivité électronique des matériaux et leur réactivité¹²², différentes conclusions sont réalisées. L’oxygène en phase gaz réagit avec du méthane en phase gaz faiblement adsorbé à la surface du catalyseur. Pour les auteurs l’activation du méthane avec les oxygène de réseau du catalyseur se déroule *via* un mécanisme de rupture de liaison hétérolytique. L’importance du type d’oxygène est soulignée, les oxygène adsorbés sont réputés pour favoriser l’oxydation totale des réactifs et même des produits formés c’est pourquoi il est préférable que les oxygène de réseau du matériau utilisé pour la réaction, soient les acteurs principaux de l’activation du méthane pour arriver à une oxydation dite sélective. L’obtention d’une bonne activité catalytique dépendrait d’une conductivité de type p et d’une bonne conductivité des ions oxygène. Ces caractéristiques permettraient de transformer la majeure partie des espèces oxygène en oxygène de réseau (moins oxydant mais aussi réactif) augmentant ainsi leur concentration à la surface du catalyseur et facilitant l’activation du méthane gazeux.

La conductivité des ions oxygène peut être améliorée avec l’insertion d’une espèce agissant comme dopant dans le matériau créant ainsi une lacune cationique favorisant la mobilité d’oxygène au sein du réseau du matériau¹²³. Le terme dit de lacune est utilisé lorsqu’un atome vient à manquer au sein d’une maille cristalline¹²⁴.

Les notions de caractère électrophile et nucléophile semblent déterminantes pour l’activation du méthane. Une espèce électrophile est déficiente en électrons et se comporte comme accepteur d’électrons, c’est-à-dire que l’espèce va chercher à former une liaison avec une autre molécule en acceptant le doublet électronique de l’autre molécule excédentaire en électrons qui est considéré, elle, comme nucléophile. Dans une série de synthèse de pérovskite à base de lanthane, LaXO_3 avec $X = \text{Al}, \text{Fe}, \text{ou Ni}$, I. Kim *et al.*¹²⁵ ont mis en évidence l’amélioration des performances catalytiques des matériaux présentant une surface majoritairement électrophile en lien avec l’état d’oxydation supérieur du site B par rapport au site A. En confirmant également la formation d’espèces CO_x à partir d’oxygène en phase gaz, les auteurs mettent en évidence par analyse XPS et à l’aide de leurs résultats catalytiques que les oxygène de réseau de surface à caractère électrophile améliorent le rendement en espèces C_2 à l’inverse des surfaces à caractère nucléophile qui entraînent la formation de CO_x principalement par réaction de combustion du méthane.

L’activation du méthane a été étudiée à l’aide de différents outils, dont l’analyse par DFT, sur des matériaux de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ en faisant varier le taux de strontium¹²⁶. Dans cette étude, la DFT

permet de mettre en évidence le rôle joué par les lacunes d’oxygène favorisant l’activation du méthane, mais également la stabilité des possibles formes de méthane adsorbées à la surface du catalyseur ($\text{CH}_4 < \text{CH}_3 < \text{CH}_2 < \text{CH} < \text{C}$). Par spectroscopie Raman, les auteurs mettent en avant les différentes formes de CD_x absorbés. En couplant toutes ces analyses et en ajoutant la RMN du proton, D. M. Zakharov *et al.*¹²⁶ concluent sur l’existence de différentes formes du méthane lorsqu’il est adsorbé à la surface du catalyseur à travers un mécanisme d’adsorption dissociatif amenant à la formation d’espèce $\text{CH}_2 - \text{CH}$ ou juste H.

L’activation du méthane est l’étape déterminante de la réaction OCM. Suivant un mécanisme d’activation par rupture hétérolytique et homolytique, l’activation dépend également de la composition de surface du catalyseur. Il est important de souligner que l’obtention d’une forte conversion, et donc d’activation du méthane, n’est pas gage d’une bonne sélectivité en espèce C_2 .

I.4.2.2 Activation de l’oxygène

Les espèces réactives de l’oxygène peuvent se présenter avec des charges variées sous les formes suivantes : O_2^- , O^{2-} , O_3^{2-} , O^- , O_2^{2-} . Ces espèces jouent un rôle spécifique lors de la réaction du couplage oxydant du méthane, différentes techniques d’analyse ont permis d’apporter une meilleure compréhension à leur mécanisme d’activation. Les oxygène de réseau O^{2-} agissent sur les cations métalliques facilement réductibles, qui transfèrent un électron à ces oxygènes, modifiant ainsi le degré d’oxydation des cations¹²⁷. Des tests catalytiques ont été effectués en comparant la conversion de méthane ainsi que la sélectivité en espèces C_2 avec la présence ou non d’oxygène gazeux dans le flux réactif. En utilisant un catalyseur de peroxyde de sodium les espèces O_2^{2-} (ions peroxydes) ont été mises en évidence sur le rôle joué pour la conversion de méthane sélective pour la production de C_2H_4 et de C_2H_6 . Les valeurs de conversion de méthane sont similaires avec et sans oxygène gazeux et les sélectivités chutent drastiquement lorsque l’oxygène est ajouté au flux réactif. Ces ions peroxydes ont été mis en évidence par spectroscopie Raman *in situ*¹²⁸. La formation d’ions superoxyde O_2^- , discutée dans la partie concernant l’activation du méthane, est supposée provenir d’ions O_3^{2-} , eux-mêmes formés par le couplage de O_2 et O^{2-} ¹²⁹. Enfin les sites O^- sont formés à la suite de la réaction entre une lacune cationique, présente à la surface du catalyseur, et O_2 sous forme gazeuse¹¹⁸. Une étude a été portée sur l’évolution de l’activité catalytique à l’aide de calculs DFT. Avec du dioxyde de titane les espèces actives d’oxygène les plus actives pour la réaction OCM sont celles de réseau des catalyseurs, soit O_2^{2-} et O^{2-} ¹³⁰. Les oxygène adsorbés à la surface du catalyseur, originaires de la phase gaz (O_2), seraient sélectifs pour la conversion de CH_4 en CO_2 ¹²⁵. La formation de ces ions actifs, et sélectifs pour une partie, dépend de la structure et de la surface des catalyseurs utilisés pour la réaction comme indiqué dans la figure 19.

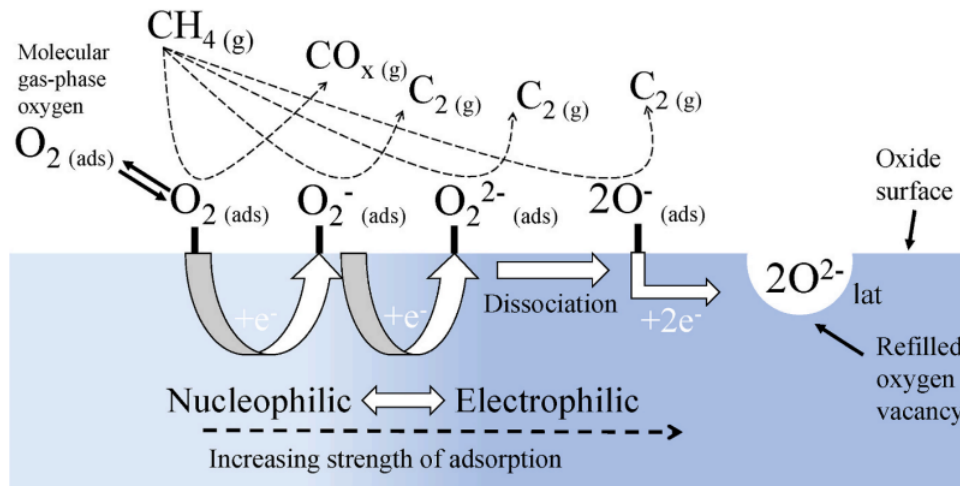


Figure 19 : Illustration proposée pour définir l'action des différentes espèces d'oxygène pour la conversion du méthane ¹³¹.

Un lien est effectué entre les structures des différents catalyseurs mis au point pour la réaction OCM et l'activité catalytique. La formation de défauts structuraux des matériaux peut amener à l'obtention de grandes activités catalytiques. Des exemples faisant le rapprochement entre la présence de défauts structuraux des catalyseurs et la présence en excès d'espèces O_2^{2-} ont été relatés ¹³². Ces défauts peuvent prendre de nombreuses formes selon les familles de défaut ponctuels ou étendus. Pour la réaction du couplage oxydant, les lacunes en oxygène, appartenant aux défauts ponctuels, représentent un élément clé pour l'activation du méthane et de l'oxygène gazeux. Une lacune en oxygène amène donc à une mobilité des oxygène au sein du matériau afin de compenser les défauts de charge amenés par cette lacune, pouvant intervenir lors de la réduction du cation métallique. Un lien a été démontré entre l'activité catalytique et la réductibilité de surface d'un oxyde de terbium, élément présentant deux états d'oxydation stables : TbO_2 (+IV) et Tb_2O_3 (+III). En comparaison avec d'autres types d'oxydes ne présentant qu'un unique état d'oxydation stable, une haute réductibilité de la surface des matériaux amène à une forte activation de la liaison C-H mais présente une faible sélectivité en espèce C_2 , inversement, une faible valeur de la réductibilité de surface amène à une faible activation de la liaison mais conduit à de meilleures sélectivités ¹⁰⁹. Les oxydes présentant différents états d'oxydation au cours de la réaction seraient un compromis pour l'obtention d'une bonne activation du méthane et l'obtention de sélectivités satisfaisantes.

I.4.2.3 Échange isotopique

Pour avoir la confirmation de la réactivité des espèces oxygène en phase gaz, la méthode d'échange isotopique a été utilisée. Cette analyse repose sur l'insertion, dans une proportion connue, de l'oxygène « marqué » (O^{18}) dans un le mélange réactif qui va réagir avec le catalyseur qui sera chauffé qui peut être polarisé. Le flux sortant est ensuite analysé pour observer si les proportions sont différentes dans le flux sortant par rapport au flux entrant et ainsi confirmer la réactivité des oxygène de réseau du catalyseur avec l'obtention de d'un mélange $O^{16}O^{18}$. Cette méthode expérimentale peut également être appliquée à du méthane CH_4 en utilisant du méthane deutéré CD_4 pour observer les éventuelles recombinaisons lors de la réaction OCM.

L'élaboration d'un mécanisme pour la réaction OCM ne fait pas consensus dans la littérature^{119,133,134} mais un consensus est établi sur la formation de radicaux $\cdot\text{CH}_3$ qui seraient à l'origine de la formation d'éthane par recombinaison de deux radicaux^{119,133-135}. Leur formation a déjà été mise en évidence par analyse de résonance paramagnétique électronique¹¹⁸, par décomposition de tétraméthyle de plomb à haute température¹³⁶. Le couplage des radicaux pour expliquer la formation d'éthane a été mis en évidence en « marquant » le méthane inséré dans le milieu réactionnel, une proportion CH_4 - CD_4 équivalente comme réactif a mis en lumière la formation d'éthane sous la forme ${}^3\text{HCCD}_3$ ¹³⁷. Des différences de réactivité entre le méthane deutéré CD_4 et le méthane conventionnel CH_4 sont observées, il apparait que la rupture de la liaison C-H soit cinétiquement déterminante et influe sur la sélectivité en espèce C_2 . En effet l'utilisation de méthane deutéré diminue la formation d'éthane favorisant la formation d'espèces CO_x diminuant ainsi les sélectivités des espèces désirées¹³⁸.

La mobilité des espèces oxygène a été mise en évidence avec des tests d'échange isotopique entre O^{18} et O^{16} . Dans une expérience menée sur des catalyseurs de type $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot\text{Mn}/\text{SiO}_2$ de l'oxygène O^{18} est ajouté de façon continue sur le catalyseur avec une température en constante augmentation¹³⁹. La production d'oxygène O^{16} est constatée à $T > 450^\circ\text{C}$ comme indiqué dans la figure 20.

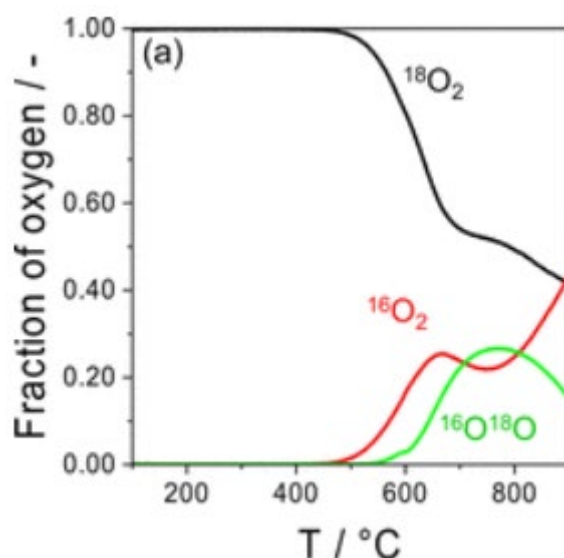


Figure 20 : Évolution des fractions des différents oxygènes selon la température¹³⁹.

Les éventuels phénomènes de fusion des différentes phases en présence dans le catalyseur sont écartés en raison de la température trop faible. La baisse de la fraction correspondant à O^{18} corrélée à l'augmentation de O^{16} observée à $T > 450^\circ\text{C}$ est attribuée à l'échange des oxygène de réseau et ceux de la phase gaz sans conduire à la formation du mélange $\text{O}^{16}\text{O}^{18}$. Ce mélange $\text{O}^{16}\text{O}^{18}$ apparait dès 550°C , sa formation est expliquée dans la figure 21.

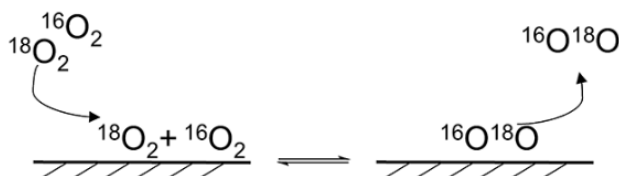


Figure 21 : Mécanisme proposé pour la formation du mélange $\text{O}^{16}\text{O}^{18}$ ¹³⁹.

Dans ce mécanisme les oxygènes de réseaux n'interviennent pas, ce qui prend sens au vu de l'évolution de la formation de O^{16} qui commence avant la formation du mélange $\text{O}^{16}\text{O}^{18}$. La quantité maximale du

mélange $O^{16}O^{18}$ est produite en même temps que le minimum intermédiaire de la formation de O^{16} renforçant ainsi la suggestion de mécanisme de la figure 20. Les auteurs précisent qu’en raison de la force de la liaison du dioxygène moléculaire, l’échange isotopique de l’oxygène ne peut prendre place en dessous de 1 027 °C sans l’aide d’un catalyseur. Une autre étude menée sur les mêmes catalyseurs précise le type d’espèces oxygène qui intervient pendant la réaction OCM¹⁴⁰. Pour l’oxyde de manganèse supporté par la silice, les ions O^- à la surface sont responsables de la conversion du méthane en espèces CO_x , en ajoutant du tungstate de sodium au catalyseur, les ions O_2^{2-} et O_2^- permettent l’oxydation partielle en C_2 avec une participation moindre de O^- qui forme des CO_x . Un taux optimal de chargement massique de manganèse est défini à une valeur inférieure à 1,5%, au-delà la formation d’ions O^- occupe la majorité des espèces réactives de surface limitant ainsi le rendement en espèces C_2 . Un échange isotopique de méthane est également réalisé permettant de mettre en évidence la teneur optimale du manganèse dans le matériau, un lien est établi entre l’activité catalytique et la formation d’espèce CH_3D . La formation des radicaux $\cdot CH_3$ est déterminante pour la réaction du couplage oxydant du méthane, le manganèse a également la faculté d’activer le méthane en formant des intermédiaires CH_2 qui sont repérés lors de l’échange isotopique par la formation de CH_2D_2 ^{134,141}. Cette technique d’analyse permet donc une meilleure compréhension des différentes réactions pouvant intervenir pendant une réaction dans des conditions proches d’un réacteur catalytique. Dans un travail porté sur la recherche d’oxydant alternatif au dioxygène pour la réaction OCM, le marquage du carbone en C^{13} a permis de mettre en évidence le rôle du CO_2 agissant comme espèce oxydante¹⁴². Du dioxyde de carbone $^{13}CO_2$ et du méthane $^{12}CD_4$ ont été ajoutés dans les conditions de la réaction OCM, les produits obtenus sont les suivants : ^{13}CO et $^{12}C_2$. La formation de CO s’effectue donc exclusivement à partir de CO_2 et C_2H_4 et C_2H_6 à partir de CH_4 , il est à noter que les auteurs mettent en avant la réaction des C_2H_6 avec CO_2 pour la formation de C_2H_4 . Le dioxyde de carbone peut lui-même interagir pendant la réaction avec les oxygène de surface comme il a été montré dans les travaux de Z. Kalenik et E.E. Wolf¹⁴³.

I.4.3 Bilan des catalyseurs développés

De nombreux matériaux ont été étudiés pour la réaction du couplage oxydant du méthane. Du fait de la large variété des matériaux utilisés, une meilleure compréhension de la réaction a pu être acquise. Des caractéristiques spécifiques ont été jugées essentielles à l’obtention d’une bonne activité catalytique. Dans cette partie, une étude bibliographique sera portée sur les propriétés de surface des matériaux en mettant en avant les caractéristiques recherchées ainsi que la stabilité associée. Le but est de comprendre quels catalyseurs présentent des caractéristiques intéressantes qui seraient en lien avec le projet CHEEC.

I.4.3.1 Catalyseurs à base de terres rares

Cette appellation vient de la difficulté à extraire ces éléments, qui nécessitent des traitements de roches brutes souvent supérieures à 50 000 fois la masse de la terre rare désirée. Comme dans de nombreux domaines de la catalyse hétérogène, les terres rares sont largement recensées pour cette réaction.

Tableau 2 : Activités catalytiques pour les matériaux à base de terres rares dans la littérature.

Composition	X _{CH4} (%)	S _{C2} (%)	Y _{C2} (%)	Conditions opératoires	Réf
Eu ₂ O ₃	20	67	14,0	795/12,9 L.h ⁻¹ .g ⁻¹ /7:1:4	144
La ₂ O ₃	19	70	13,9	800/6,3 L.h ⁻¹ .g ⁻¹ /8:1:4	144
Sm ₂ O ₃	19	62	12,3	810/14,4 L.h ⁻¹ .g ⁻¹ /5:1:4	144
Y ₂ O ₃	15	64	10,4	825/11,6 L.h ⁻¹ .g ⁻¹ /7:1:4	144
Yb ₂ O ₃	14	68	10,4	805/13,3 L.h ⁻¹ .g ⁻¹ /7:1:4	144
Tb ₄ O ₇	11	65	7,8	800/11,2 L.h ⁻¹ .g ⁻¹ /14:1:4	144
Tm ₂ O ₃	9	58	5,9	800/13,5 L.h ⁻¹ .g ⁻¹ /7:1:4	144
CeO ₂	10	16	1,6	805/7,7 L.h ⁻¹ .g ⁻¹ /6:1:4	144
Pr ₆ O ₁₁	35	2	0,7	775/2400 h ⁻¹ /7:1:0	145

La colonne « conditions » dans le tableau 2 présente les paramètres opératoires sous la forme suivante : Température (°C) / GHSV (unité selon l'étude) / Ratio CH₄:O₂:Ar. Selon les données regroupées dans le Tableau 2, l'oxyde de lanthane La₂O₃ et l'oxyde d'euporium Eu₂O₃ sont les meilleurs catalyseurs sous forme d'oxyde de terre rare pour la réaction OCM avec une valeur de conversion de méthane mais également pour la sélectivité en espèce C₂ permettant d'atteindre un rendement supérieur à 13%. Un lien est établi entre la basicité des oxydes et leur activité catalytique, plus le catalyseur est basique et plus ses performances catalytiques seraient exaltées¹⁴⁶. Pour les éléments considérés dans le Tableau 2, l'ordre de basicité allant du plus basique au moins basique est le suivant : La > Pr > Sm > Eu > Tb > Tm-Yb > Ce. Cette série a été définie à la suite d'une étude effectuée sur les carbonates de terres rares par un couplage d'analyse thermodifférentielle et thermogravimétrique¹⁴⁷. Il a été supposé que plus la température associée à la perte des carbonates était importante et plus le métal peut être considéré comme basique. À l'exception du praséodyme, les 4 oxydes qui présentent la basicité la plus forte présentent les meilleures activités catalytiques même s'il est compliqué d'effectuer une comparaison directe entre ces catalyseurs avec des conditions de test sensiblement différentes. Pour des matériaux présentant des structures relativement simples, sous forme d'un unique oxyde, les rendements de 10 à 14% sont intéressants. Une synergie avec un support adéquat peut permettre d'augmenter ces valeurs de rendement.

L'yttrium est relativement peu recensé dans la littérature à l'exception de son utilisation dans les matériaux YSZ (zircone stabilisée à l'yttrium) en agissant comme dopant. L'oxyde d'yttrium présente néanmoins une activité catalytique prometteuse pour la réaction OCM sous la forme Y₂O₃, avec des rendements proches de 10%¹⁴⁸. J. L. Dubois et C. J. Cameron ont mis au point des catalyseurs alliant l'oxyde d'yttrium avec des métaux alcalino-terreux (Sr, Ca, Ca), cet ajout permet d'augmenter légèrement les valeurs de conversion de CH₄ ainsi que la sélectivité en C₂. De nature basique¹⁴⁹, des ions superoxyde O₂⁻ sont détectés à la surface du matériau à partir de 100 °C sous flux d'oxygène¹⁵⁰. L'apport de l'yttrium a été étudié sur des catalyseurs BaM_{1-x}Y_xO_{3-δ} (M=Zr, Ce; x=0,2)¹⁵¹. L'activité catalytique augmente sensiblement lors de l'ajout d'yttrium peu importe le métal considéré en site B. Des analyses d'adsorption de CO₂ en température programmée met en évidence l'augmentation du nombre de sites basiques considérés comme forts (température de désorption plus haute), les auteurs

font le lien avec la création de lacune en oxygène induites par l’introduction d’yttrium dans la pérovskite.

Un effet synergique peut être attendu entre le cérium et l’yttrium dans des proportions adaptées. Des ajouts variés de cérium ont été effectués sur Y_2O_3 , une hausse de l’activité catalytique est remarquée dès lors que le CeO_2 est ajouté avec un chargement optimal de 3% molaire ¹⁵². L’ensemble des synthèses réalisées sont réalisées par coprécipitation, suite à des analyses approfondies (DRX-Raman-TEM), il a été observé que les particules de CeO_2 sont bien dispersées à la surface de Y_2O_3 sans former une solution solide entre les deux oxydes. Lors des tests isotopiques il est remarqué que l’introduction du cérium permet de diminuer la température associée à la formation de $^{16}O_2$ et de $^{16}O^{18}O$. Les auteurs attribuent ainsi la hausse de l’activité catalytique à la présence d’espèces oxygène active pour la réaction OCM grâce à l’introduction du cérium sur l’yttrium.

I.4.3.2 Métaux alcalins et alcalino-terreux

En faisant le lien entre la basicité et l’exaltation de la performance catalytique des matériaux pour la réaction OCM, les métaux alcalino-terreux ont suscité un intérêt particulier, encore aujourd’hui. Ces métaux correspondent aux éléments de la deuxième colonne du tableau périodique allant du béryllium au radium.

Tableau 3 : Activités catalytiques pour les matériaux alcalino-terreux dans la littérature.

Composition	X_{CH_4} (%)	S_{C_2} (%)	Y_{C_2} (%)	Conditions opératoires	Réf
MgO	18	50	9	850/37500 h ⁻¹ /6:1:13	¹⁴⁹
CaO	15	41	6	750/37500 h ⁻¹ /6:1:13	¹⁴⁹
SrO	8	69	5	850/37500 h ⁻¹ /6:1:13	¹⁴⁹

La colonne « conditions » dans le tableau 3 présente les paramètres sous la forme suivante : Température (°C) / GHSV (unité selon l’étude) / Ratio $CH_4:O_2:Ar$. Les activités des oxydes simples des éléments alcalino-terreux représentées dans le Tableau 3 sont relativement faibles en comparaison avec les activités obtenues avec les terres rares. Une mesure de la basicité de ces éléments a également été effectuée en prenant en compte la température de décomposition des carbonates pour arriver à la formation de l’oxyde sous flux de dioxyde de carbone. Plus la température de décomposition est élevée et plus la basicité est importante ¹⁴⁷. La série suivante est obtenue allant de la basicité la plus importante à la moins importante : $BaO > SrO > CaO > MgO$, il est à noter que la méthode de préparation des catalyseurs influe sur la distribution des sites basiques impactant ainsi l’activité catalytique de ces derniers ¹⁵³. Le manque de stabilité de l’oxyde de baryum ne permet pas d’effectuer une étude comparative avec les autres métaux. En effet cet oxyde réagit à l’air pour former des carbonates, les mesures des activités catalytiques présentées correspondent au carbonate de baryum. L’étude menée par A. M. Maitra *et al.* ¹⁵⁴ met en évidence la dépendance de la basicité des catalyseurs sous forme de carbonate sur la sélectivité en éthylène et en éthane. Si l’oxyde de strontium et le carbonate de baryum présentent des sélectivités nettement supérieures au calcium et au magnésium, la stabilité, décrite dans l’étude, de ces matériaux n’est pas idéale. En reprenant les données présentées dans le tableau 3, l’oxyde de strontium permet d’obtenir une sélectivité en C_2 bien supérieure mais avec une

conversion du méthane 2 fois inférieure à celle obtenue avec le magnésium et le calcium. Des matériaux à base de strontium ont été synthétisés dans cette étude et des difficultés ont été observées lors des tests de stabilité, sans pour autant les présenter. Ces oxydes ne sont pas stables dans les conditions de test de la réaction du couplage oxydant du méthane, la présence d'eau dans la réaction amène à la formation d'hydroxyde de strontium ou de baryum non-sélectifs pour la réaction OCM¹³¹. Les recherches se sont donc orientées vers les catalyseurs à base de magnésium et de calcium, plus stable dans les conditions opératoires nécessaire pour réaliser la réaction OCM.

La conception d'un catalyseur pour la réaction du couplage oxydant du méthane doit prendre en compte plusieurs paramètres comme la stabilité du matériau vis-à-vis du mélange gazeux auquel le matériau va être confronté. En considérant les activités obtenues pour les oxydes de terre rare et des alcalino-terreux et en ne négligeant pas le coût en matière première de ces métaux, les catalyseurs à base de manganèse et de lanthane ont été très largement étudiés. L'insertion de dopant visant à améliorer le rendement en éthylène et en éthane a été longtemps investiguée en cherchant le compromis idéal pour allier activité catalytique et stabilité des matériaux.

Les premières études sur des matériaux à base de lithium supporté par l'oxyde de manganèse apparaissent en 1985^{118,155,156} et des changements remarquables sur la réactivité sont observés. L'ajout du lithium permet l'obtention de rendements proches de 20% en C₂ mais un manque de stabilité dans les mesures est constaté. Une baisse de la conversion de méthane de 7% de la valeur initiale est enregistrée après moins de 10 h de réaction, en parallèle les mesures de sélectivité ne sont pas stables et varient de façon nette entre 45 et 35%. Il est à noter que les conditions utilisées lors des tests catalytiques amenant à des valeurs de rendement proche de 20% sont sensiblement éloignées de celles décrites auparavant pour les terres rares et alcalino-terreux. Le ratio CH₄/O₂ est de 2, le GHSV n'est pas explicité tout comme la proportion du gaz diluant dans l'étude, et à une température de 720 °C. Des recherches ont été menées sur la cause de la désactivation de ces matériaux. La fusion de la phase liquide Li₂CO₃, obtenue à haute température, entraîne le recouvrement des sites actifs de l'oxyde de manganèse diminuant ainsi les performances catalytiques¹⁵⁷. Des études complémentaires ont pu mettre en évidence la vaporisation du lithium¹⁵⁸ ou la diffusion du lithium dans le quartz du réacteur pour former Li₂SiO₂¹⁵⁹. D'autres types de dopants ont été testés pour effectuer une comparaison avec le lithium. L'ajout de cérium, de praséodyme, de samarium et de terbium sur un support d'oxyde de manganèse a été mis en œuvre¹⁶⁰. Les résultats obtenus sont loin des 19% de rendement obtenus avec le lithium, la meilleure activité enregistrée correspond au samarium imprégné sur MgO avec un rendement de 11% mais présentant un profil en cloche lors des tests à différentes températures laissant penser à une éventuelle désactivation à plus haute température.

I.4.3.3 Catalyseurs mixtes (Terres rares-alcalins-alcalino-terreux)

Les catalyseurs à base d'oxyde de lanthane sont encore aujourd'hui optimisés dans le but de se rapprocher des 30% de rendements en espèces C₂. Des comparaisons ont été effectuées sur l'impact de la morphologie des catalyseurs, une faible variation est observée avec un optimum déterminé pour une composition morphologique en nanofibre¹⁶¹. Des dopages ont été réalisés pour exalter l'activité catalytique de l'oxyde de lanthane en variant la proportion ajoutée de ces espèces dopantes. R.C. Schucker *et al.*¹⁶² mettent en avant l'amélioration de l'activité catalytique des matériaux à base d'oxyde de lanthane par ajout de strontium dans des proportions définies. Après une étude portée sur la synthèse de 35 catalyseurs à base de métaux alcalino-terreux sur le lanthane, l'ajout de strontium

permet l’obtention d’un rendement proche de 16% en C_2 . La formation de nombreuses phases secondaires telles que $Sr(OH)_2$, SrO_2 and $SrCO_3$ complique la compréhension de la nature des sites actifs. Des observations similaires sont constatées en mettant en avant le rôle joué par les modifications de structures liées au dopage du lanthane par un élément alcalino-terreux ¹⁶³. Les auteurs dressent diverses conclusions pour expliquer l’amélioration des performances avec l’ajout de strontium. La diminution de la taille des particules de La_2O_3 est observée à chaque imprégnation des alcalino-terreux ainsi que la présence légère de sites de surface de type alcalin. Enfin la présence non-négligeable d’espèces oxygène de type O_2^- , induite par l’ajout des alcalins, agirait sur la performance catalytique. L’ajout de strontium sur un oxyde d’yttrium permet d’augmenter légèrement les valeurs de conversion du méthane et des sélectivités en C_2 ¹⁶⁴. Du sodium a également été imprégné sur l’yttrium mais un effet négatif a été observé avec une légère baisse de la conversion du méthane et de la sélectivité en C_2 par rapport à Y_2O_3 .

Très peu d’études recensent l’impact des catalyseurs sur la proportion éthylène/éthane. Des catalyseurs ont été développés dans le but de limiter la réaction d’oxydation de l’éthylène ¹⁶⁵. À l’aide de trois catalyseur (CaO , La_2O_3/CaO , $SrO-La_2O_3/CaO$), des expériences sont menées en injectant de l’éthylène avec de l’oxygène à haute température pour évaluer la conversion de C_2H_4 selon le type de catalyseur. Les auteurs font le lien entre la basicité et l’effet inhibiteur pour la réaction d’oxydation de l’éthylène. Les valeurs de conversion de C_2H_4 sont très proches à haute température, limitant la détermination d’un gain catalytique réel entre les matériaux.

I.4.3.4 Catalyseurs $Na_2WO_4.MnO_x/SiO_2$

Parmi les catalyseurs les plus actifs recensés dans la littérature pour la réaction du couplage oxydant du méthane, le mélange du tungstate de sodium avec un oxyde de manganèse déposé sur la silice présente les meilleurs résultats en termes d’activité catalytique. De nature complexe, des études ont été menées dans le but de déterminer comment les espèces agissent pendant la réaction. A. Palermo *et al.* ¹⁶⁶ ont développé une série de matériaux en séparant la silice, le tungstate de sodium et l’oxyde de manganèse en mesurant les activités catalytiques dans des conditions de tests identiques, les résultats sont référencés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4 : Activité catalytique des matériaux dans des conditions opératoires identiques.

Composition massique	X_{CH_4} (%)	S_{C_2} (%)	Y_{C_2} (%)	Conditions opératoires
SiO_2	17	23	4	850 °C/4,5:1/2000 h ⁻¹
0,9% Na/ SiO_2	13	15	2	
4,1% W/ SiO_2	12	20	2	
1,9% Mn/ SiO_2	23	23	5	
5,0% Na_2WO_4/SiO_2	44	52	23	
5,0% Na_2WO_4 .2,0% MnO_x/SiO_2	33	80	26	

À la lecture du Tableau 4, la silice (sous forme amorphe ici) présente de meilleures valeurs de conversion de méthane et de sélectivité en espèce C_2 après ajout du tungstate de sodium par rapport à un ajout unique de tungstène ou de sodium. L’ajout de l’oxyde de manganèse améliore la conversion du méthane en conservant la même sélectivité. L’ajout de tungstate de sodium améliore drastiquement l’ensemble de ces grandeurs, passant d’un rendement proche de 5% à 23%. En ajoutant le manganèse, la conversion de CH_4 diminue mais la sélectivité augmente de façon plus intense permettant de gagner 3% de rendement par rapport à la valeur initiale. Une modification structurelle majeure intervient lors de l’imprégnation de sodium sur la silice, cette dernière passe d’un état amorphe à la phase cristalline α -cristobalite. Néanmoins ce changement structurel ne modifie pas l’activité catalytique et l’inverse peut même être à citer en regardant les résultats obtenus lorsque le sodium est déposé sur la silice. Un effet synergique de l’ensemble des éléments présents dans ces catalyseurs seraient à l’origine de ces excellents résultats. Depuis la première étude effectuée sur ces catalyseurs en 1992, par X. Fang *et al.*¹⁶⁷, la compréhension de cet effet synergique ainsi que l’élucidation des rôles individuels de chaque métal a été étudiée en détail. La cristallisation du support passant de silice amorphe à cristobalite est observée en mettant au point différents chargements de Na_2WO_4 sur la silice. À 1% massique de tungstate de sodium la transformation intervient, à 4% elle est totale¹⁶⁸, enfin lorsque le chargement est supérieur à 4% la phase cristalline de Na_2WO_4 est détectée par analyse de diffraction des rayons X. Les particules cristallines de Na_2WO_4 sont inactives pour la réaction OCM. Les espèces dispersées à la surface sont supposées être des tétraèdres WO_4 déformés, confirmés par analyse XPS avec la détection de liaison $W=O$ et $W-O-Si$, 3 liaisons $W-O-Si$ et une double liaison $W=O$ semble prendre place à la surface du catalyseur¹³¹. Lorsque WO_3 est seul sur la silice, le tungstène présente une structure octaédrique, lié à 6 atomes d’oxygène. L’ajout de Na permet la formation de cristobalite et favorise la formation de tétraèdre WO_4 . L’activité catalytique est bien supérieure lorsque les tétraèdres de WO_4 sont formés en comparaison avec l’activité obtenue avec les octaèdres de WO_3 ¹⁶⁹.

Le rôle de la silice dans la réaction OCM n’est pas clairement établi, des changements structurels ont lieu pendant la réaction, ne permettant pas d’établir de lien entre la structure observée à température ambiante et l’activité catalytique à haute température. Des dépôts de Mn-Na-W ont été effectués sur d’autres supports que SiO_2 . Avec l’ajout de titane et de magnésium sous la forme $Mn-Na_2WO_4/Mg_{0,05}Ti_{0,05}Si_{0,90}O_n$, une hausse du rendement C_2 est constatée. Les auteurs justifient cette hausse par la suppression de la complexation, grâce à l’ajout du titane, des éléments Na, Mn et W améliorant ainsi leur disponibilité à la surface du support¹⁷⁰. Des essais de dépôt de Na_2WO_4 et MnO_x sur de la cristobalite commerciale ont été effectués sans présenter des activités catalytiques aussi bonnes que celles obtenues avec de la silice amorphe cristallisant grâce à l’ajout de sodium¹⁶⁶.

Le catalyseur Na/SiO_2 est inactif pour la réaction OCM mais son association avec Mn et W permet donc de créer une synergie rendant le catalyseur ainsi actif pour la réaction. Na introduirait des sites basiques permettant l’augmentation de la conversion du méthane^{171,172}. Des comparaisons ont été effectuées sur ce degré de basicité en substituant le sodium par d’autres métaux alcalins ou alcalino-terreux sur des matériaux d’oxydes de manganèse déposés sur silice, la meilleure activité et stabilité correspond au sodium¹³⁶. Il est également actif dans la cristallisation sélective de la silice en α -cristobalite. Lorsque le sodium est ajouté à la silice, même à température ambiante, Na se diffuse dans le réseau de la silice entraînant ainsi une élongation des liaisons Si-O formant ainsi des liaisons oxygène non pontantes Si-O-Na qui sont typiquement présentes dans les phases de silice cristalline¹⁷³. La formation sélective d’ α -cristobalite n’est pas gage d’une activité pour la réaction du couplage oxydant, d’autres métaux permettent cette formation de cristobalite (K, Rb, Cs) sans être pour autant actifs¹⁷⁴.

Il existe de nombreuses hypothèses sur l’influence des rapports molaires Na/W amenant à penser que les phases cristallines du tungstate de sodium et de la cristobalite ne sont peut-être pas nécessaires à la réaction du couplage oxydant du méthane. Le travail réalisé par S. Ji *et al.*¹⁷⁵ donne une indication sur la teneur en éléments dopés. Lorsque la teneur massique de Na est supérieur à 7,8% la surface de la silice est recouverte d’atomes de sodium. Des échantillons avec différents ratios Na/W ont été synthétisés. L’ajout de sodium diminue la distorsion des atomes W avec un ratio molaire Na/W de 1,6, ce qui entraîne la formation unique de phase Na-WO₄ tétraédrique sans cristobalite. Pour un ratio de 2, un mélange de phases cristallines Na₂WO₄ et Na-WO₄ est observé avec également formation de cristobalite. Les meilleurs résultats catalytiques sont obtenus pour le ratio Na/W de 1,6 mettant en avant le fait que la phase cristalline de Na₂WO₄ est inutile à la réaction OCM¹⁷⁶.

Pour le tungstène, selon sa symétrie, il peut influencer sur la sélectivité en espèces C₂ positivement (T_d tétraédrique) ou négativement (O_h octaédrique) en favorisant la formation d’espèces CO_x¹⁷⁶. Des études ont été réalisées sur l’impact de la teneur de W en formant un catalyseur de type 0.8%Na-x%W-2%Mn/SiO₂. Lorsque x est compris entre 3 et 4,5% des meilleurs activités catalytique sont remarquées, l’augmentation progressive du tungstène met en lumière son rôle joué pour la conversion du méthane qui augmente jusqu’à un optimum déterminé à 3,1%. Pour des chargements supérieurs à 4,5% la sélectivité baisse plus rapidement que la conversion de méthane, il est noté que lorsque W est mis en excès par rapport au sodium, la conversion chute autour de 1%¹⁷⁵. Des synthèses ont été effectuées par S. Mahmoodi *et al.*¹⁷⁷ pour mettre en évidence l’impact bénéfique du tungstène pour les catalyseurs Na₂WO₄.MnO_x/SiO₂. En substituant le tungstène par d’autres éléments chimiques (Cr, V, Nb, Mo), les activités catalytiques mesurées mettent en avant les meilleurs résultats lorsque le tungstène est utilisé. Les sélectivités en C₂ évoluent de la manière suivante : W>Mo>Nb>Cr>V.

Pour comprendre le rôle joué par le manganèse sur les catalyseurs Na₂WO₄.MnO_x/SiO₂, des études ont été portées sur l’oxyde de manganèse seul et/ou ajouté avec les autres phases actives de ces catalyseurs. Par analyse de réduction en température programmée de méthane (TPR-CH₄), un lien a été fait entre le degré de cristallinité des oxydes MnO_x et la température de réduction. Plus ce degré de cristallinité est bas et plus la température de réduction est basse, ce qui peut altérer les performances catalytiques en considérant le pouvoir réducteur du mélange réactif utilisé pour la réaction OCM¹⁷⁸. Une étude cite comme un des raisons de la désactivation de ces catalyseurs, après 450h, la transformation des octaèdres MnO₆ en tétraèdres¹⁷⁹. Les auteurs montrent la nécessité de la présence des deux cations de degré d’oxydation différents et de symétrie différente pour favoriser l’activation du méthane, ces critères sont remplis par le tungstène et le manganèse. La teneur en manganèse peut jouer un rôle important sur la répartition des espèces oxygène à la surface du catalyseur comme indiqué dans la figure 22.

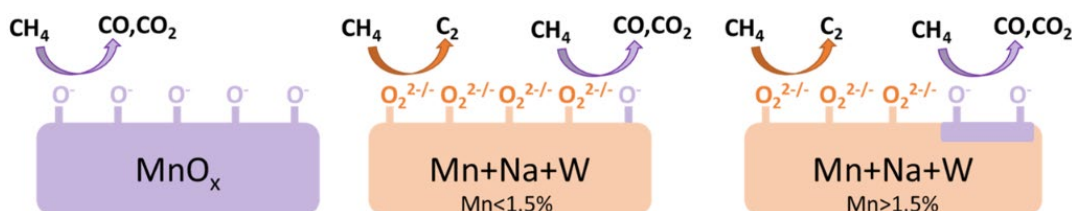


Figure 22 : Répartition des différentes espèces oxygène actives à la surface du catalyseur selon les espèces en présence ainsi que le taux de chargement de MnO_x¹⁴⁰.

Le rôle joué par les catalyseurs Na₂WO₄.MnO_x/SiO₂ sur la réaction de déshydrogénation de l'éthane, qui permet la formation de C₂H₄, a été investiguée¹⁸⁰. Dans cette étude, de l'éthane est introduit avec de l'oxygène et la conversion de C₂H₆ est mesurée. La répartition des produits formés indique un effet

négligeable de ces matériaux sur la transformation directe de C_2H_6 en C_2H_4 , avec l’obtention majoritaire de CO_x .

I.4.3.5 Catalyseurs de type pyrochlores

Les pyrochlores sont des matériaux qui présentent de nombreux points d’intérêt pour la réaction OCM tels qu’une bonne stabilité thermique, des vacances en oxygène favorisant ainsi leur mobilité au sein du catalyseur et une basicité de surface pouvant être améliorée par l’ajout de dopant. La famille des matériaux appartenant à la famille des pyrochlores présente une formulation de type $A_2B_2O_7$ avec A et B correspondant à des cations métalliques de degrés d’oxydation +III/+IV ou +II/+V. Le rôle du site B a été investigué en conservant A avec des terres rares afin d’observer l’apport de B sur l’activité catalytique ¹⁸¹. L’insertion d’étain au site B permet d’améliorer nettement la sélectivité en C_2 et la conversion de CH_4 pour un rendement en C_2 autour de 20% à 750 °C. Cette hausse significative en comparaison aux autres éléments étudiés (Zr et Ti) est corrélée à la faible valeur d’énergie de liaison pour Sn-O, la liaison A-O variant peu le type de métal considéré pour B. Des améliorations des pyrochlores ont été ensuite réalisées en ajoutant du bismuth au site A et dans un second temps au site B ¹⁸², du samarium a également été considéré en site A permettant d’améliorer légèrement l’activité catalytique et la stabilité du matériau ¹⁸³. Après l’élaboration des catalyseurs $La_2Ce_2O_7$, sur lesquels des rendements en C_2 de 17% sont obtenus, la mise en évidence d’une surface composée d’ions O_2^- a été réalisée par analyse DRIFTS (Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy), la composition de la surface est, selon les auteurs, liée à la présence de sites alcalins ¹⁸⁴. Un dopage du site B, composé de cérium, par l’ajout de calcium, sous la forme suivante $La_2Ce_{1,5}Ca_{0,5}O_7$, a été réalisé ¹⁸⁵. Le calcium possède un rayon ionique proche du cérium¹⁸⁵. L’ajout de calcium, qui possède un rayon ionique proche du cérium, permet l’amélioration de la basicité de la surface du catalyseur et la mobilité d’oxygène suite à son insertion dans le réseau cristallin. Les valeurs de rendement en C_2 de 22% à 750 °C attestent de l’amélioration générée par ce dopage. Le dopage en site A par le calcium a également été réalisé mais l’activité catalytique était moindre avec des rendements en C_2 de 13% dans des conditions de test identiques. L’insertion du strontium a également été réalisée par un autre groupe, les résultats catalytiques sont très proches de ceux obtenus avec le strontium ¹⁸⁶.

I.4.4 Optimisation des procédés pour les rendements en C_2

Dans un effort d’optimisation du rendement en C_2 , le réacteur utilisé pour effectuer la réaction du couplage oxydant du méthane est l’objet de nombreuses discussions. Le développement d’un système pour cette réaction nécessite la prise en compte de plusieurs points clés ¹⁸⁷:

- La gestion de la température en lien avec la chaleur dégagée par les réactions liées au mélange de CH_4 et O_2 à haute température.
- La distribution de l’oxygène soit sous forme gazeuse ou sous forme ionique pour agir sur la sélectivité du système.
- L’intégration d’unités complémentaires permettant la séparation des produits formés lors de la réaction.

I.4.4.1 Réacteurs catalytique conventionnels

De nombreux réacteurs ont été considérés pour la réaction du couplage oxydant du méthane (multitubulaires, micro-canaux, en série, à flux inversé, sel fondus, à tubes perforés, monolithiques). Le but de cette partie est de donner un aperçu des avancées et des limites de ces conceptions. La cellule catalytique qui doit être mise au point dans le projet CHEEC s’inscrit davantage dans la lignée des réacteurs membranaires. Les avantages techniques comme la gestion de la température, l’homogénéité de la distribution des produits ou les capacités de production sont principalement pris en compte. Peu d’exemples concrets ont été apportés dans la littérature pour les réacteurs non-membranaires pour un système qui se rapprocherai de celui proposé dans le projet CHEEC.

La majorité des systèmes utilisés dans les publications relatant de la réaction OCM sont les réacteurs à lit fixe. Ces réacteurs sont de conception simple, rapides à mettre en œuvre et peu chers. Il est possible de combler les parties vides du réacteur avec une substance inerte à la réaction afin de diminuer le volume mort dans le réacteur. Les points négatifs de ce système sont liés principalement à la difficulté rencontrée pour la gestion de la température, de plus comme il a été vu précédemment pour les catalyseurs à base de lithium, les tubes en quartz ne sont pas inertes à haute température. D’autres matériaux, comme le verre, peuvent être utilisé pour répondre à ce problème.

Les réacteurs à micro-canaux présentent une distribution homogène et contrôlée des réactifs sur le catalyseur qui peut être enduit sur des micro-canaux ou remplir directement ces micro-canaux. Un fluide de refroidissement est acheminé dans une partie du système permettant d’acquérir une bonne gestion de la température. La température des tubes qui récupèrent les produits grâce à la gestion du refroidissement. Les barrières qui s’opposent à ce type de réacteur sont associées à la difficulté d’augmenter les capacités de production, une augmentation de la taille des micro-canaux pourrait amener à des modifications prononcées de l’activité catalytique. Le coût représenté par l’insertion du catalyseur sur l’ensemble des canaux semble également trop élevé surtout si le catalyseur doit être remplacé régulièrement¹⁸⁷. Une étude a été effectuée par simulation en couplant la réaction du couplage oxydant du méthane (exothermique) et la réaction de vaporeformage du méthane (endothermique) pour évaluer le transfert de chaleur dans le système sans système de refroidissement¹⁸⁸. L’échange de chaleur semble possible en raison de la grande capacité d’échange thermique des réacteurs à micro-canaux, des mesures précises doivent être réalisées sur la taille des lits catalytiques pour ajuster les flux de chaleur produits et consommés par les réactions.

Un concept de réacteur consiste à mettre en série plusieurs réacteurs à lit fixe. L’oxygène, ou un autre type de réactif oxydant, peut être inséré entre deux étages de manière contrôlée afin de favoriser les sélectivités en espèces C_2 ¹⁸⁹, de la même manière un système de refroidissement peut être intégré entre ces étages pour parvenir à un meilleur contrôle de la température. En considérant les différentes conceptions proposés pour ce système^{190,191}, des difficultés seront rencontrées en cas d’une éventuelle augmentation du mode de production en raison des coûts d’opération liés à la complexité du système (quantité de catalyseur impliquée, renouvellement des lits catalytiques, présence de points chauds...).

Des systèmes ont recours à l’utilisation de sels fondus. Le catalyseur est mélangé avec le sel en phase liquide, les gaz réactifs sont acheminés de bas en haut du réacteur sous forme de bulle traversant ainsi le milieu liquide pour réagir. Les multitudes de bulles dans le système initient un mouvement dans le liquide permettant l’homogénéisation de la température dans cette phase. Des études ont été menées avec l’utilisation de sel fondu^{192,193}, les conversions de méthane obtenues sont relativement faibles

(≈10%) et peuvent être expliqués par la faible interaction entre la phase liquide et la phase gaz limitant le temps de passage diminuant ainsi la conversion.

L'utilisation de la chaleur générée pendant la réaction OCM peut être valorisée en mettant en forme un réacteur spécifique.

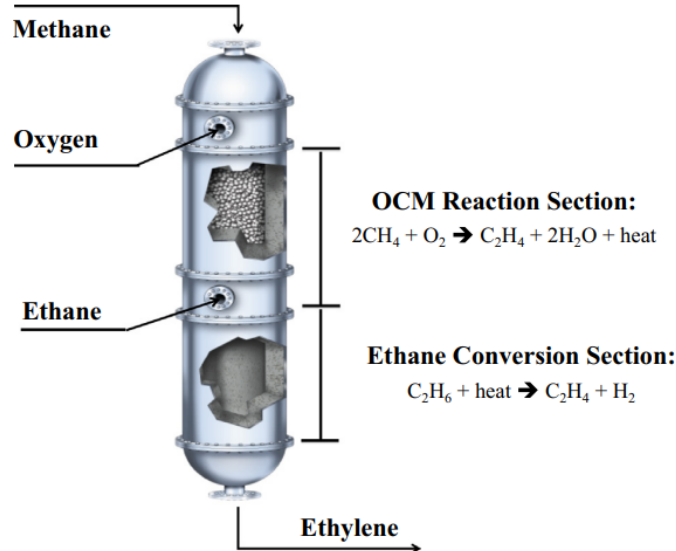


Figure 23 : Exemple de réacteur Siluria proposé par G. Radaelli et R. Kemper¹⁹⁴.

Le réacteur présenté en Figure 23 propose la réutilisation de la chaleur générée par l'exothermicité de la réaction OCM pour transformer de l'éthane en éthylène. En suivant la figure 21, le méthane est inséré sur la partie supérieure du réacteur pour être mélangé avec de l'oxygène pour la réaction OCM. De l'éthane est injecté dans la partie médiane du réacteur pour effectuer une déshydrogénation de l'éthane avec la chaleur générée précédemment par la réaction OCM. L'éthylène produit soit par OCM soit par déshydrogénation est récupéré en sortie de réacteur. Ce système ne semble pas permettre une meilleure gestion de la température au sein du lit catalytique et éviter la formation de point chaud, mais il ouvre la voie à une valorisation du dégagement de chaleur généré pendant la réaction. Cette conception de réaction peut permettre d'augmenter sensiblement la production sélective d'éthylène par rapport à l'éthane qui agit ici comme réactif.

La production sélective d'éthylène par rapport à l'éthane constitue un défi supplémentaire à celui imposé par la thermodynamique de la réaction OCM. L'influence des différents paramètres qui agissent sur la réaction a été étudié à l'aide d'un réacteur à lit fixe simple¹⁹⁵. Le rapport $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ tend à la baisse lorsque le GHSV augmente, à l'inverse, lorsque la température augmente le rapport augmente également. Enfin, plus le ratio $\text{CH}_4:\text{O}_2$ augmente et plus la proportion d'éthylène dans le mélange C_2 diminue. Une tendance similaire a été observée pour des réacteurs membranaires¹⁹⁶, une température optimale de 800 °C a été définie expérimentalement¹⁹⁷. Au-delà de cette température les auteurs expliquent la baisse du ratio par la tendance des radicaux méthyle ou éthyle à former des espèces CO_x . L'intégration d'une unité permettant la déshydrogénation de l'éthane en série de la réaction OCM est une piste qui peut permettre d'augmenter la part d'éthylène dans la fraction des produits récupérés.

I.4.4.2 Réacteurs membranaires

Les réacteurs membranaires nécessitent le développement d’une membrane dont les propriétés texturales diffèrent des catalyseurs qui ont été décrits jusqu’ici. Cette technologie de réacteurs permet de repousser les limites thermodynamiques présentes pour les configurations des réacteurs à lit fixe. L’intégration d’un réacteur membranaire pour la réaction OCM permettrait de trouver une alternative à l’utilisation d’oxygène gazeux en abondance. L’utilisation de O_2 comme réactif est souvent associée à l’oxydation totale ou partielle du méthane favorisant ainsi la formation de points chauds. Ainsi une membrane peut permettre d’agir sur la distribution d’oxygène sous forme ionique, ce qui permet d’augmenter sensiblement la sélectivité en produits C_2 . Dans un réacteur membranaire, la distribution de l’oxygène peut être soumise à la perméation de la membrane dans le cadre d’une application pour la réaction OCM. Cette notion de perméation provient de membranes dites non-poreuses dans lesquelles prend place un mécanisme de dissolution et de diffusion du gaz au travers de la membrane. La perméabilité peut être définie selon l’équation 10 ¹⁹⁸ :

$$\text{Équation 10} \quad \Phi_i = \frac{P_i}{e} A \Delta p_i$$

Φ_i le flux de gaz ($Ncm^3.s^{-1}$) ; P_i le coefficient de perméabilité pour un gaz i ($m^2.s^{-1}.Pa^{-1}$) ; e est l’épaisseur de la couche dense (m) ; A l’aire de la membrane (m^2) ; Δp_i la différence de pression partielle du gaz i (Pa) des deux côtés de la membrane.

Selon l’équation 10, le flux de gaz traversant la membrane dépend donc de la perméabilité qui elle est dépendante du type de composé utilisé pour constituer la membrane et de ses propriétés. Plus ce facteur de perméabilité est important et plus le débit de gaz sera grand. Le développement de la membrane doit donc être optimisé afin d’obtenir un coefficient de perméabilité permettant d’obtenir un débit de gaz suffisant pour permettre la réaction. La cinétique de la réaction du couplage oxydant du méthane, avec des réacteurs utilisant des membranes, est limitée par la vitesse de perméation des ions oxyde O^{2-} . En conséquence, si cette vitesse n’est pas suffisamment élevée, la membrane doit être introduite dans des proportions supérieures engendrant alors une hausse du coût de production. Le problème de cokage du catalyseur constitue également une limite à ces systèmes, le milieu étant bien moins riche en oxygène que dans un réacteur à lit fixe par exemple, la désactivation prématurée du matériau amènera des coûts d’opérations supplémentaires ¹³¹.

Des études comparatives entre différentes technologies de réacteurs catalytiques ont été proposées. Par modélisation il a été montré que l’utilisation des membranes permet de passer d’un rendement de 16% en espèces C_2 pour un réacteur à lit fixe contre 36% pour le système membranaire décrit dans la figure 24 ¹⁹⁹.

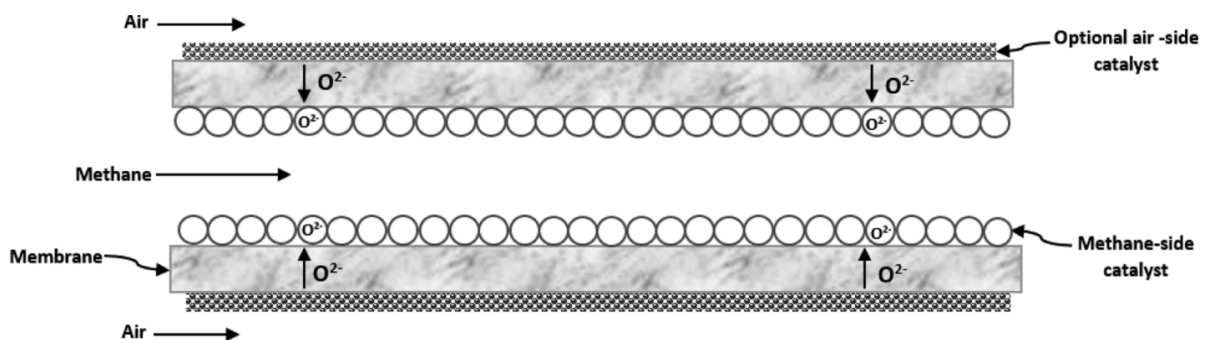


Figure 24 : Schéma du système membranaire utilisé pour la simulation ¹⁹⁹.

Cet écart de rendement peut s’expliquer par la présence d’oxygène sous forme O^{2-} qui, comme il a été vu auparavant, permettent l’obtention de meilleures sélectivités en C_2 .

Les réacteurs membranaires permettent une alimentation séparée des réactifs. Le méthane entre en contact direct avec le catalyseur, l’oxygène doit franchir la membrane avant de réagir sur le lit catalytique permettant d’aboutir à une distribution homogène de l’espèce oxydante²⁰⁰. Le principal frein à l’utilisation de membrane pour la réaction OCM réside dans l’utilisation de très hautes températures allant parfois au-delà de 800 °C pouvant détériorer la membrane et le catalyseur. Les membranes dites MIEC (mixed ionic electronic conducting) possèdent la capacité de présenter une conductivité mixte électronique et ionique pouvant conduire des protons ($BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$: BZY10) ou des ions oxydes O^{2-} ($La_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$: LSCF). Les propriétés des pérovskites LSCF sont utiles pour les procédés ayant recours à une entrée d’air comme réactif oxydant puisque ces matériaux sont capables de séparer l’oxygène de l’air²⁰¹. Les conductivités des membranes BZY10 et LSCF ont été comparées dans des conditions oxydantes. Pour BZY10, la conductivité de la membrane est dépendante de la pression partielle d’oxygène, dans des conditions réductrices elle reste constante. Pour LSCF, la conductivité ne varie que très faiblement dans les deux types de conditions¹³¹. Des résultats très prometteurs ont été obtenus expérimentalement, avec des valeurs de rendement en C_2 de 35% pour une membrane de type $Ba_{0,5}Ce_{0,4}Gd_{0,1}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. La partie interne du tube membranaire est recouverte par un catalyseur $Na_2WO_4.MnO_x/SiO_2$ ¹⁹⁷. La conversion du méthane atteint 52% avec une sélectivité en C_2 de 67% à 850 °C. Pour améliorer les rendements en C_2 sur les membranes présentant une faible conductivité électronique, C. Karakaya et R. J. Kee²⁰² proposent une polarisation de la membrane en implémentant des électrodes aux extrémités de la membrane.

L’étude portée par V.V. Thyssen *et al.* présente les activités catalytiques obtenues avec des membranes MIEC, les valeurs référencées sont présentées dans la figure 25.

membrane	catalyst	T	X_{CH_4}	S_{C_2}	Y_{C_2}	référence
BCG	BCG	810	4.2 $\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$	80%	-	Igenegbai et al. (2019) ¹⁵
BSCF	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$	1000	5%	73%	3.5%	Garcia-Fayos et al. (2018) ¹⁷⁷
LSCF	BYS	900	50%	79%	39%	Othman et al. (2015) ¹⁵⁵
LSCF	BYS	850	19%	52%	10%	Othman et al. (2014) ¹⁷⁸
$BaCo_2Fe_2Zr_2O_{3-\delta}$ (BCFZ)	Na-W-Mn/SiO ₂	800	6%	75%	5%	Czurat et al. (2010) ¹⁷⁹
BSCF	LaSr/CaO	950	25%	65%	16%	Olivier et al. (2009) ¹⁸⁰
BCGCF	Na-W-Mn/SiO ₂	850	51.6%	67.4%	34.7%	Bhatia et al. (2009) ¹⁵⁴
LSCF	$SrTi_{0,9}Li_{0,1}O_3$	880	30%	50%	13%	Tan et al. (2007) ¹⁸¹
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSMFO)	Pt/MgO	950	6.6%	46%	-	Haag et al. (2007) ⁹¹
LSCF	-	950	35%	43.8%	15.3%	Tan and Li (2006) ¹⁸²
BSCF	La-Sr/CaO	775	15%	90%	13%	Wang et al. (2005) ¹⁷²
BYS	-	900	15%	69%	10%	Akin and Lin (2002) ¹⁸³
BYS	-	850	15%	69%	10.4%	Zeng and Lin (2001) ¹⁸⁴
BSCF	-	875	2.3%	72.8%	-	Shao et al. (2001) ¹⁸⁵
25 mol % of Y_2O_3/Bi_2O_3 (BY25)	-	850	5%	90%	3%	Zeng and Lin (2000) ¹⁷¹
BCG	-	780	26%	62%	16%	Lu et al. (2000) ¹⁸⁶
LSCF	-	850	14.6%	76%	11.1%	Zeng et al. (1998) ¹⁸⁷
LSCF	-	825	<3%	28.6%	-	Xu and Thomson (1997) ¹⁸⁸
$La_{0,2}Sr_{0,8}CoO_{3-\delta}$ (LSC)	-	800	<5%	40%	14%	Lin and Zeng (1996) ¹⁸⁹
BCG	-	900	7%	68%	-	Hibino et al. (1995) ^{190,191}
LSCF	-	850	2.3%	62%	-	Elshof et al. (1995) ¹⁹²
LSCF	-	880	1.5%	62%	-	Elshof et al. (1995) ¹⁹³
$SrCo_{0,8}Li_{0,2}O_3$	-	750	11.5 mmol/h-g	98%	-	Omata et al. (1994) ¹⁹⁴

Figure 25 : Activités catalytique obtenues avec des membranes MIEC pour la réaction OCM.

Les matériaux utilisés dans la figure 25 sont majoritairement des pérovskites qui permettent d’obtenir une conductivité mixte. Un rendement en C_2 supérieur à 34% est obtenu dans l’étude de Bhatia *et al.* L’utilisation des pérovskites permet d’obtenir une excellente conductivité ionique et électronique, grâce aux défauts présents dans la structure cristalline, à des températures supérieures à 700°C ce qui est idéal pour réaliser la réaction OCM. Ces matériaux présentent également des inconvénients avec

une faible stabilité catalytique et des sélectivités en espèces C_2 relativement faibles. L’addition d’espèces dopantes peut permettre d’améliorer la stabilité des pérovskites et d’améliorer les sélectivités en C_2 . Les pérovskites peuvent être utilisées pour constituer la membrane mais également comme catalyseur pour la réaction OCM.

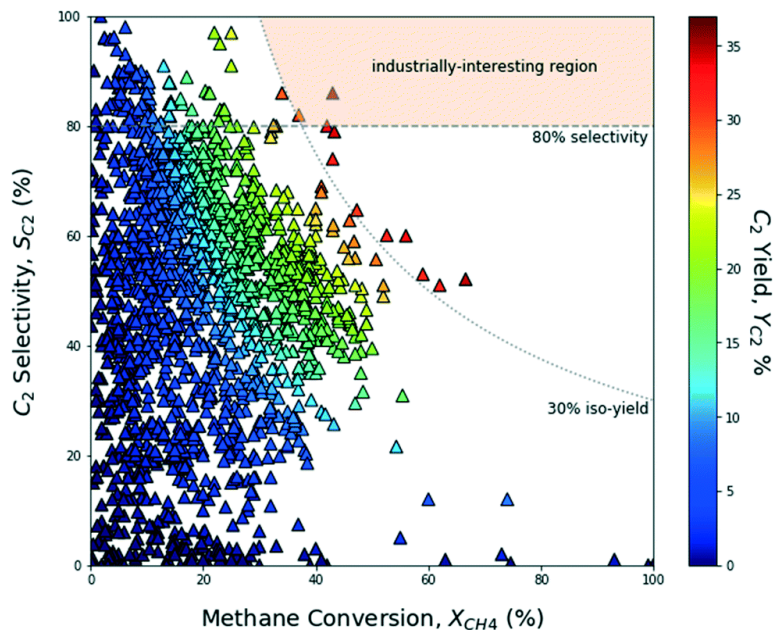


Figure 26 : Activités catalytiques obtenues avec différents matériaux pour la réaction OCM²⁰³.

L’utilisation des membranes permet de s’affranchir de l’étape d’activation du dioxygène et favorise ainsi l’obtention de meilleures sélectivités en espèces C_2 pour ces systèmes. La figure 26 présente les différents matériaux mis au point pour la réaction OCM selon leur conversion du méthane et leur sélectivité en espèces C_2 . Si une grande partie de ces catalyseurs se situent en dessous d’un rendement de 30% quelques matériaux présentent des rendements supérieurs à cette valeur. L’ensemble des points se situant au-delà du rendement en C_2 à 30% utilise l’oxygène sous forme ionique par l’intermédiaire de membrane.

Les pérovskites conviennent aux exigences du projet CHEEC en apportant à la fois une conductivité mixte en vue d’une insertion à l’anode d’un électrolyseur haute température mais également une certaine activité catalytique pour la réaction OCM. Les pérovskites $SrTiO_3$ dopées au site A et B n’ont pas pu être mise au point lors de ce projet mais elles auraient été particulièrement intéressantes pour cette application. Les performances catalytiques, dans ce travail, sont mesurées à l’aide d’oxygène gazeux ce qui a limité notre intérêt à utiliser ces matériaux.

Des études doivent être menées sur la rentabilité économique de cet ajout et l’impact sur l’activité catalytique d’un point de vue expérimental. Une estimation économique a été menée, par simulation, pour déterminer les coûts de production associé à la synthèse d’éthylène, sans prendre en compte l’éthane, dans un système membranaire. Le coût de l’éthylène est calculé en effectuant la somme des OPEX (dépenses d’exploitation) ajouté aux CAPEX (dépenses d’investissement) ainsi que les coûts associés au fonctionnement et à la maintenance annuelle, le tout divisé par la quantité de C_2H_4 produite en 1 an. Les estimations des différents facteurs intervenant dans la rentabilité globale sont spécifiées dans l’étude, comme la durée de vie du catalyseur, de la membrane mais aussi le prix de l’électricité pour le chauffage du système. L’étude se focalise sur deux types de membranes, une membrane poreuse ou une membrane dense. Les membranes poreuses sont supposées présenter une

meilleure efficacité, les membranes denses nécessitent une plus grande surface pour arriver à des résultats identiques.

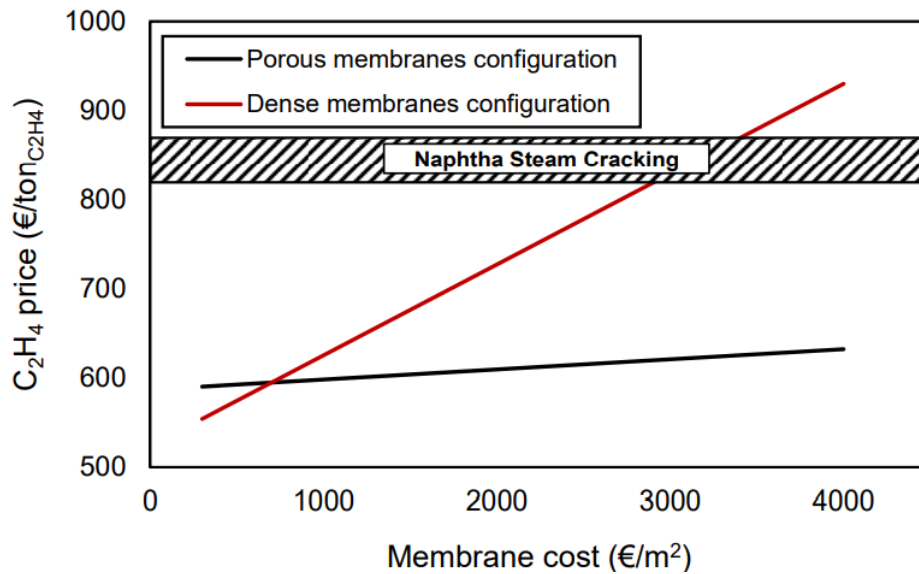


Figure 27 : Estimation du prix de l'éthylène produit selon le coût de la membrane dense ou poreuse en comparaison avec le prix de production par les procédés de vapo-craquage ²⁰⁴.

L'évolution des prix affichés dans la figure 25 met en avant la faible dépendance du prix de la membrane si elle est poreuse, la tendance inverse est observée pour les membranes denses. Cette faible dépendance s'explique par la petite quantité utilisée dans le cas des membranes poreuses en comparaison avec les membranes denses, s'affranchissant ainsi du prix de la membrane dans la gamme des prix considérés dans l'étude. Des suppositions relativement contraignantes nuancent cette étude économique. Un rendement en éthylène est supposé proche de 60% avec une durée de vie de 5 ans, encore aucun système n'a présenté une fiabilité aussi longue ni de valeur de rendement en C₂H₄ aussi important sans une baisse conséquente de productivité. De plus des travaux mettent en avant une faible valeur du rapport C₂H₄/C₂H₆ pour les procédés membranaires malgré un fort rendement en espèces C₂ ²⁰⁵. Il est à noter que l'étude prend en compte l'utilisation de CO₂ comme réactif pour la réaction OCM grâce au procédé Power-to-gas. Les auteurs mettent au premier plan la nécessité de considérer des systèmes à plus grandes échelles pour prendre en compte l'impact des points chauds. Une estimation plus approfondie doit également être menée sur le prix réel de la membrane utilisée.

En parallèle des systèmes membranaires, des études ont été menées sur des systèmes alternatifs permettant d'obtenir de l'éthylène par transformation du méthane comme pour le projet CHEEC. Les systèmes de piles à combustibles sont les plus recensés dans la littérature. Une étude économique a été effectuée en 1995 afin de jauger la viabilité économique d'une production d'éthylène par l'intermédiaire d'une pile à combustible ²⁰⁶. Les auteurs soulignent un potentiel non-négligeable sur le plan financier qui présente une alternative à la mise en œuvre classique des procédés OCM mais qui nécessite un travail de fond et de nombreuses améliorations avant que l'industrie adopte ces procédés. Une anode de type La_{0,3}Sr_{0,7}TiO₃ a été expérimentée sous un flux de 35 NmL.min⁻¹ de CH₄ réagissant avec O₂ produit à la cathode sous la forme O²⁻. Les tests catalytiques sont réalisés à 850 °C sous potentiel. Il est remarqué que la conversion des ions oxydes reste constante (95%) lorsque la densité de courant augmente, il en est de même pour la sélectivité des produits C₂H₄ (5%) et C₂H₆ (27%) ²⁰⁷. En regardant les sélectivités en CO et CO₂ de 45 et 22%, respectivement, les auteurs émettent l'hypothèse que le méthane réagit directement avec les ions oxydes et non à la surface de l'anode expliquant ainsi les faibles valeurs de sélectivité en C₂ obtenues. Dans une étude portée cette fois ci

sur l’électrolyse à oxyde solide, les valeurs obtenues pour mesurer l’activité catalytique sont prometteuses. Une pérovskite de type $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,5}\text{-Mo}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$ est utilisée à l’anode pour oxyder le méthane avec l’oxygène co-produit à l’anode par la réaction de réduction du dioxyde de carbone. Différents voltages sont utilisés et un test en isotherme à 850 °C est réalisé mettant en avant la bonne stabilité du système avec des rendements en espèces C_2 proches de 17% avec une sélectivité supérieure à 82%. La stabilité thermique est expliquée par la croissance des interfaces métal-oxyde ainsi que la porosité de l’anode établie permettant une meilleure résistance à la formation de coke et ainsi une meilleure stabilité²⁰⁸. En utilisant le même type d’électrolyseur, S. K. Kim *et al.*²⁰⁹ ont mis en avant un nouveau procédé en séparant la partie l’électrolyse à oxyde solide et la partie faisant intervenir la réaction du couplage oxydant du méthane comme indiqué sur la figure 24.

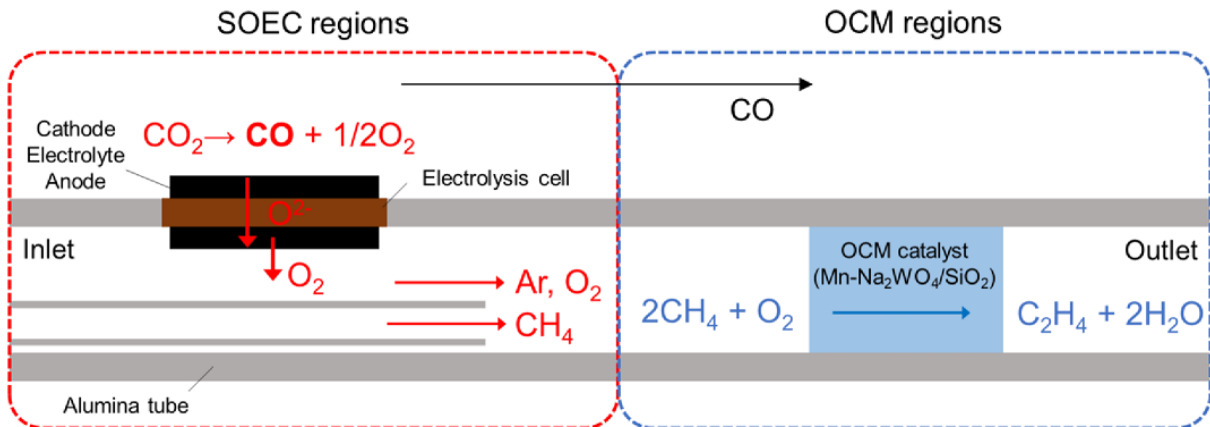


Figure 28 : Schéma du système utilisé en combinant la réduction du CO_2 et la production de C_2H_4 ²⁰⁹.

Comme indiqué sur la figure 26, la réaction OCM prend place en parallèle de la réaction de réduction du CO_2 et non directement comme il est proposé dans le projet CHEEC. L’apport en chaleur exigé pour la partie SOEC (solid oxid electrolysis cell) est compensé par le dégagement thermique que représente la réaction OCM. Des tests de stabilité ont été réalisés, mettant en avant des valeurs de rendement en C_2 autour de 27% sur 100h.

De nombreux réacteurs ont été proposés pour la réaction du couplage oxydant du méthane. Peu d’études ont été portées sur l’optimisation de réacteurs dit conventionnels mais plutôt sur les réacteurs membranaires. Les résultats obtenus mettent en avant un gain de rendement en espèces C_2 important sans pour autant décrire la valeur du rapport $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$. La recherche s’oriente majoritairement sur des développements de membrane permettant l’obtention de rendement en C_2 conséquents. Pour influencer sur le ratio éthylène/éthane, ce sont les paramètres expérimentaux qui sont principalement pris en compte.

I.4.4.3 Influence de la nature de l’oxydant

Le rôle joué par l’espèce oxydante ajouté comme réactif pour la réaction du couplage oxydant du méthane constitue une étape clé pour l’obtention de bons rendements en C_2 . En substitution de l’oxygène, d’autres gaz peuvent agir comme oxydant, le dioxyde de carbone ou le protoxyde d’azote N_2O en sont des exemples. De nombreux travaux ont été réalisés sur l’utilisation de CO_2 pour la réaction OCM mais l’absence généralisée de comparaison des activités catalytiques complique la comparaison entre les deux espèces oxydantes. Y. Zhang *et al.*²¹⁰ ont mesuré l’activité catalytique de

catalyseurs à base d'oxyde de calcium en utilisant du CO_2 comme espèce oxydante. Un rendement proche de 7% en C_2 est obtenu à 950 °C pour le catalyseur $\text{Ca}:\text{Na}:\text{NaCl}$ (1:1:0,2). L'activité catalytique est relativement faible, les auteurs mettent en avant l'abondance des éléments chimiques utilisés ainsi que la faible optimisation de synthèse apportée aux catalyseurs. La comparaison n'a pas été effectuée avec l'utilisation de dioxygène gazeux. De nombreuses études ont été menées avec l'usage de CO_2 comme oxydant mais les rendements obtenus ne dépassent pas 10% en C_2 ²¹¹⁻²¹⁵. Le problème majeur de l'utilisation de CO_2 réside dans l'activation du méthane, les études recensent des valeurs de conversion souvent proches ou inférieures à 10%. L'activation du CO_2 nécessite un plus grand apport énergétique que pour l'activation de O_2 , ce qui peut expliquer les différences de conversion du méthane. En comparant les enthalpies libres, la formation d'éthylène à partir de dioxyde de carbone est moins favorable en comparaison avec l'utilisation d'oxygène (71 kJ/mol contre -307 kJ/mol) mais en regardant les enthalpies de réaction l'utilisation de CO_2 permet l'obtention d'éthylène par une réaction endothermique ce qui permet de limiter la formation de points chauds en comparaison avec O_2 .

L'utilisation de protoxyde d'azote en substitution à l'oxygène pour la réaction OCM est envisageable. Comme il a été précisé dans la première partie, N_2O ainsi que CO_2 sont tous deux des gaz à effet de serre et leur utilisation pour la production d'espèce C_2 , facilement valorisables, est largement encouragée. Des études comparant l'apport de O_2 et N_2O sur des matériaux de type Li/CaO ont été menées pour effectuer une comparaison²¹⁶⁻²¹⁸. L'oxydation partielle du méthane assistée par le protoxyde d'azote permet, sur ces catalyseurs, de diminuer la proportion de CO produit et ainsi une hausse des sélectivités en espèce C_2 . À la suite de ces travaux, Roguleva *et al.*²¹⁷ ont émis plusieurs hypothèses expliquant la hausse nette de la sélectivité en C_2 en comparaison avec l'utilisation de O_2 en s'appuyant sur l'analyse REP (Résonance paramagnétique électronique). Cette technique notamment permet de détecter et quantifier les radicaux libres et le degré redox des métaux. Une hypothèse est émise sur la formation de défaut de type O_3^{2-} , CO_2^{2-} and LiCO_3^- lors de l'utilisation de O_2 comme oxydant, à l'inverse, lorsque N_2O est utilisé ces défauts ne sont pas observés et la formation de CO est diminuée. Lors de l'utilisation de N_2O une hausse est remarquée dans la formation d'espèce O^- qui proviendrait de l'activation de N_2O à la surface du catalyseur et contribueraient également à l'augmentation de la sélectivité en C_2 . Les propriétés recherchées des matériaux pour obtenir une bonne activité catalytique dans le cadre de la réaction OCM sont identiques (basicité, mobilité d'oxygène) peu importe l'agent oxydant considéré.²¹⁹ La différence résiderait dans la formation des espèces oxygène active pour la réaction OCM, l'utilisation de O_2 amènerait à la production d'ions peroxyde O_2^{2-} qui agissent comme précurseur pour la formation d'espèces CO_x . En revanche l'utilisation de N_2O amènerait à la formation d'ions O^- limitant ainsi la formation d'espèces CO_x en phase gaz²²⁰.

De nombreux autres oxydants ont été considérés pour le couplage oxydant du méthane comme O_3 ¹³⁴, S_2 ²²¹ ou NO ²²². Les espèces oxydantes substituant l'utilisation d'oxygène gazeux amènent des limites thermodynamiques. La valeur des énergies libres pour la formation directe d'éthylène à partir du méthane sont nettement supérieures à celle associés à l'utilisation de O_2 . Les auteurs des différentes publications considérées dans cette rapide analyse, mettent en avant une hausse significative des sélectivités en C_2 . Seulement ces valeurs doivent être nuancées avec l'obtention de valeur de conversion du méthane relativement faibles (souvent inférieures à 10%). Des études plus approfondies doivent encore être menées afin d'apporter une meilleure compréhension sur les caractéristiques apportées par les différents agents oxydant sur l'activation du méthane.

I.4.5 Choix des catalyseurs pour l’application CHEEC

La multitude de catalyseurs mis au point pour la réaction du couplage oxydant du méthane dans un effort d’optimisation a permis de mettre à la lumière, les différentes caractéristiques déterminantes pour l’obtention d’un bon catalyseur. Une bonne activité catalytique nécessite de prendre en compte la conversion de méthane ainsi que la sélectivité en espèce C_2 sans pour autant négliger la stabilité du catalyseur. Selon le réacteur considéré, de nouvelles contraintes apparaissent, comme dans le cadre de ce travail. Les caractéristiques associées au matériau recherché pour le projet CHEEC doivent répondre aux critères cités en ajoutant les propriétés de conduction électronique et ionique afin d’agir comme anode au sein d’un électrolyseur haute température.

En synthétisant les différentes caractéristiques qui ont été énoncées dans ce chapitre, le catalyseur qui doit être mis au point dans ce travail doit répondre aux critères ci-dessous.

- **Présenter une conductivité mixte électronique et ionique**

Il a été montré que la conductivité ionique agit de façon bénéfique sur les sélectivités en C_2 ²²³, elle est intrinsèquement liée à la mobilité d’oxygène, permettant le déplacement de l’oxygène à travers le matériau. Cette caractéristique amène à la conduction d’oxygène de réseau à la surface du catalyseur. Il a été vu que ces espèces permettent l’activation sélective du méthane et son favorables à la formation d’espèce C_2 . La conductivité électrique ne semble pas agir directement sur la réaction OCM²²⁴. Après avoir mis au point deux matériaux présentant des conductivités électriques différentes (Al_2O_3 et Pt/Al_2O_3), S. Jo *et al.*²²⁵ ont étudié l’activation du méthane sur ces catalyseurs ainsi que la sélectivité résultantes. Les résultats obtenus ne présentent pas de différence permettant de conclure sur un apport bénéfique de la conductivité électrique²²⁵, Il existe peu d’études relatant des bienfaits de cette propriété. Les catalyseurs ayant une conductivité mixte sont supposés activer sélectivement le méthane en produits d’oxydation CO_x ²²⁶. Une étude a été réalisée sur la mise au point d’une anode présentant une conductivité mixte dans une cellule électrolytique à oxyde solide (figure 23). L’anode utilisée, $SrTi_{0,3}Fe_{0,55}Co_{0,15}O_{3-6}$, présente une bonne stabilité après une utilisation consécutive de 100 h de réaction avec un rendement en C_2 supérieur à 25%.

- **Présenter une mobilité d’oxygène et une basicité de surface**

Différents exemples ont été montrés dans ce chapitre pour souligner le lien entre la basicité et l’activité catalytique tout comme l’apport bénéfique d’un matériau ayant une bonne mobilité d’oxygène. La migration des oxygène de réseau à la surface du catalyseur permet non seulement de convertir sélectivement le méthane mais également d’abaisser la température de réaction²²⁷. La basicité et la mobilité d’oxygène d’un matériau peuvent être ajustées simultanément par introduction d’un cation dopant dans la maille cristalline du catalyseur. L’introduction d’un métal alcalin ou alcalino-terreux augmente le nombre de sites basiques du catalyseur^{228,229}, et peut amener à la formation de lacunes en oxygène qui ont pour effet d’augmenter la mobilité en oxygène.

- **Présenter une bonne stabilité pour une utilisation prolongée**

La stabilité réactionnelle des catalyseurs est propre à la structure considérée. Un élément clé de la stabilité est relatif à la température à laquelle les meilleurs rendements en C_2 sont obtenus. Comme la réaction du couplage oxydant opère à de températures généralement supérieures à 700 °C, l’activité catalytique peut être amenée à baisser en raison de différents phénomènes. La modification de la structure du cristal actif est un problème qui peut aboutir à la formation d’une nouvelle phase non active pour la réaction. Le phénomène de frittage peut se résumer à l’action de la température sur les

grains, lorsque la température est suffisamment élevée, les grains s'agglomèrent limitant ainsi l'efficacité du catalyseur lors de la réaction. Le frittage est à l'origine de la désactivation de nombreux catalyseurs dont $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ ²³⁰. Ce facteur est à prendre en compte et peut être limité en ayant un contrôle optimal de la température sur la région où la réaction prend place afin de limiter la présence de point chaud ou tout simplement d'abaisser la température de réaction. Une phase non-active MnWO_4 pour la réaction OCM a été observée, sur des catalyseurs de type $\text{MnO}_x\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ dopé avec du fer, entraînant une désactivation progressive.

L'ensemble des caractéristiques citées permettrait d'envisager une certaine viabilité économique de par l'amélioration de l'activité catalytique sur du long terme. Dans le cadre de cette étude, la conductivité électrique doit être également prise en compte pour l'insertion au sein de l'électrolyseur.

Les catalyseurs à base d'oxyde de cérium présentent des caractéristiques intéressantes. Une bonne capacité de stockage de l'oxygène²³¹, ce qui est bénéfique pour l'activité catalytique²²⁹ ainsi qu'une grande stabilité liée à sa structure fluorine MX_2 (avec X les anions)²³¹. L'oxyde de cérium peut facilement se réduire, passant de l'état Ce^{4+} à l'état Ce^{3+} donnant au matériau d'excellentes propriétés redox amenant à la création de lacunes d'oxygène dans la structure cristalline²³² et augmentant la basicité globale de l'oxyde²³³. La conductivité électrique de CeO_2 n'est pas excellente et peut être améliorée par l'ajout d'une espèce dopante²³⁴. Il a été montré que la formation de lacune en oxygène influence la structure de la surface de ces matériaux et agit directement sur la conductivité électrique²³⁵. L'activité catalytique de l'oxyde de cérium simple en OCM n'est pas excellente²³⁶, l'ajout de métaux alcalin et de terre rare permet l'obtention d'un rendement en C_2 légèrement inférieur à 10%²³⁷.

La conception d'oxyde mixte cérium-yttrium pour la réaction du couplage oxydant du méthane n'est que très peu recensée dans la littérature. Dans des proportions identiques, ou proche, un effet synergique peut être attendu. La capacité du cérium à se réduire pendant la réaction et la basicité de surface que peut offrir l'yttrium sont des caractéristiques très intéressantes pour l'obtention d'une activité catalytique convenable. Le peu d'études réalisées dans le cadre de la réaction OCM couplé au potentiel catalytique de ces matériaux laisse la possibilité d'effectuer de nombreuses optimisations de synthèse.

À la fin de chaque chapitre traitant de la mise au point d'un catalyseur, une brève analyse en lien avec les différents principes de la chimie verte est réalisée. Officiellement, le concept de chimie verte prend naissance en 1990 avec le « pollution prevent act » après que le congrès des États-Unis ait reconnu la part de son pays dans la participation à la pollution mondiale et en faisant le lien avec les dépenses générées par la gestion de la pollution²³⁸. Pour sensibiliser l'industrie des récompenses sont mises en place afin d'honorer les efforts fournis pour réduire la pollution générée²³⁹. En 1997, une organisation à but non-lucratif est lancée sous le nom de Green Chemistry Institute (GCI) alliant des universités ainsi que des organisations industrielles. Le GCI a pour but d'intégrer et de diffuser des principes de chimie verte dans les établissements concernés. C'est en 1998 que les 12 principes fondateurs de la chimie verte sont énoncés par P. Anastas et J. C. Warner²⁴⁰. Ces 12 principes sont les suivants :

1. Prévention (moins produire de déchets plutôt que de développer un système en fonction de la quantité produite)
2. Économie d'atomes (maximiser l'incorporation des matériaux utilisés lors d'une synthèse)
3. Synthèses moins dangereuses (en utilisant des produits moins nocifs pour l'Homme et l'environnement lorsque cela est possible)
4. Conception de produits chimiques plus sûrs (design de produits plus sûrs et plus efficaces)

5. Utilisation de solvants et de substances auxiliaires plus sûrs (réduire l'utilisation de substances auxiliaires le plus possible)
6. Conception pour l'efficacité énergétique (baisser la température et la pression des systèmes dans la mesure du possible)
7. Utilisation de matières premières renouvelables
8. Réduction des produits dérivés d'une synthèse pour diminuer les déchets générés
9. Catalyse (favoriser l'utilisation de réactifs catalytique au lieu de réactif stœchiométrique moins efficaces)
10. Conception pour la dégradation (les produits obtenus doivent se décomposer en respectant l'environnement)
11. Prévention de la pollution en temps réel (des méthodologies analytiques doivent permettre de suivre et contrôler la potentielle production de substances nocives)
12. Prévention des accidents avec une chimie plus sûre (minimiser les risques en étudiant les risques associés aux substances utilisés et aux conditions opératoires)

Ces 12 principes ont pour but de servir de lignes directrices pour aider et faire évoluer la chimie du futur ²⁴¹. Comme il a été vu précédemment, dans le cadre du contexte actuel avec les nombreuses restrictions en lien avec le réchauffement climatique, les mesures prises font sens avec ces principes.

À l'issue de ce travail se déroulant sur trois années, une rapide analyse en lien avec les principes de la chimie sera effectuée en prenant en compte :

- Les différents modes de synthèses
- Les matériaux utilisés et les différents réactifs pour les tests catalytiques / synthèses.
- Les conditions utilisés pour réaliser les tests catalytiques

D'autres critères peuvent être appliqués dans cette analyse, avec l'aspect socio-économique notamment en prenant en compte la criticité des matériaux et le devenir des catalyseurs synthétisés.

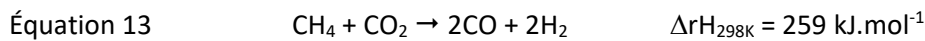
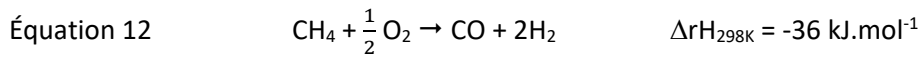
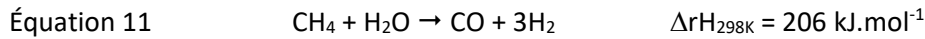
L'analyse de chimie verte qui sera réalisée dans les chapitres suivants peut être nuancée avec la mise en place du système catalytique proposée dans le projet CHEEC. Avec du méthane produit par la technologie Power-to-gas et avec un électrolyseur alimenté par des énergies renouvelables, l'analyse devient sensiblement différente. Néanmoins, la preuve de concept n'a pas encore été apportée pour la production d'éthylène décarboné du projet, le choix de l'analyse s'est donc portée sur le travail expérimental réalisé au laboratoire et non sur les avancées potentielles qui peuvent être apportées grâce au projet CHEEC.

Le but de cette étude de chimie verte est de lister les voies d'amélioration du travail qui peut être réalisé en laboratoire. Bien que le matériel et les réactifs utilisés dans ce travail soient dépendants du projet ANR, les optimisations apportées et les pistes suggérées peuvent s'appliquer pour d'autres types d'études.

I.5 Activation indirecte du méthane : Oxydation partielle du méthane

I.5.1 Historique et enjeux de la réaction

La réaction d’oxydation partielle du méthane (ou POM en anglais) consiste à produire CO et H₂ à partir de CH₄ et O₂. D’autres réactions permettent d’obtenir ces produits dont celle du vaporeformage (équation 11), celle d’oxy-reformage (équation 12) et celle de reformage sec du méthane (équation 13). Une des premières études portant sur la réaction d’oxydation partielle du méthane (oxy-reformage) est réalisée dès 1929²⁴² dans laquelle H. Liander met en avant l’aspect prometteur de la réaction et les avancements à réaliser sur les conditions de tests et la mise au point d’un catalyseur efficace.



Depuis les années 1990 l’intérêt porté à la réaction POM ne cesse de croître au fil des années et plus particulièrement depuis 2012 comme le montre le graphique de la figure 27.

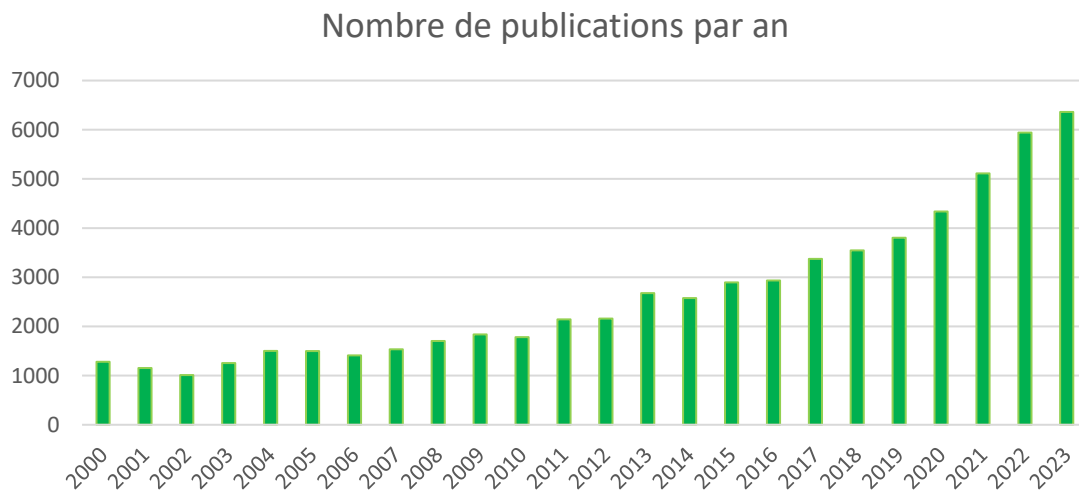


Figure 29 : Évolution du nombre de publications par an pour la réaction d’oxydation partielle du méthane.

La hausse progressive du nombre de recherches n’est pas sans suivre la tendance, également à la hausse, de demande énergétique de syngas. Le gaz naturel est présent en abondance sur Terre mais la répartition des sources d’extraction n’est pas équitable géographiquement. De plus les installations nécessaires à son extraction peuvent être lourdes et donc onéreuses²⁴³. La production de méthane peut s’effectuer à partir de la fermentation ou décomposition de composants organiques. Ainsi l’élaboration de procédés permettant l’extraction de méthane par ces processus de décomposition couplé à un système catalytique de la réaction d’oxydation partielle constitue un intérêt économique important.

Comme pour la réaction du couplage oxydant du méthane, la réaction POM fait intervenir les réactifs CH₄ et O₂. L’enjeu principal de la réaction POM consiste à tendre sélectivement vers la production de CO et H₂ et non vers la production de CO₂. Une analyse thermodynamique plus approfondie sera proposée dans le chapitre suivant, mais la production de CO₂ est favorisée d’un point de vue thermodynamique. L’enjeu suivant consiste à développer un matériau capable de résister au dépôt de carbone, caractéristique pour cette réaction, qui entraîne la désactivation des catalyseurs. Un effort

doit donc être fourni sur le développement d’un catalyseur capable de se rapprocher au plus près des limites thermodynamique en jouant sur les différentes sélectivités et conversion sans négliger la résistance du matériau pour espérer une viabilité économique en vue d’une éventuelle industrialisation. Ces limites thermodynamiques sont dépendantes des conditions appliquées lors des tests catalytiques.

Une étude a été portée sur cette réaction après avoir effectués des tests catalytiques sur des catalyseurs mis au point lors d’un doctorat²⁴⁴. Le but premier était de savoir si ces matériaux pouvaient être performant pour la réaction OCM. Après avoir constaté une faible activité catalytique pour la réaction OCM mais très bonne pour la réaction POM, des nouvelles synthèses, avec un protocole de synthèse similaire, ont été réalisées.

I.5.2 États des lieux des catalyseurs recensés

La première étude publiée relatant de catalyseur à base de nickel remonte à 1946²⁴⁵, depuis de nombreuses avancées ont vu le jour, sur la conception des catalyseurs mais également la mise en forme des réacteurs et leur intégration dans les différents procédés.

I.5.2.1 Effet du métal actif

Le choix de la phase active des catalyseurs utilisés pour la réaction POM s’est orienté sur le nickel. Des études plus approfondies sont envisageables pour déterminer si l’ajout de rhodium, ruthénium ou même de platine est nécessaire pour exalter l’activité catalytique. Suite à une rapide analyse économique, les prix de ces phases actives peuvent varier de 16€/kg pour le nickel²⁴⁶ à 121 000€/kg pour le rhodium avec le ruthénium entre les deux à 12 000€/kg²⁴⁷. En plus d’être 1000 à 10 000 fois moins cher que ces deux autres métaux, le nickel présente un score de criticité plus raisonnable que Rh et Ru²⁴⁸. Ce score est établi en corrélant l’intérêt stratégique de l’élément pour l’industrie française en fonction du risque représenté par l’approvisionnement du matériau. À la lecture de la figure 26, il est compréhensible que le rhodium et le ruthénium présentent une criticité plus élevée sur le risque en approvisionnement que le nickel puisque ce dernier peut être extrait dans de nombreux pays à l’inverse des deux autres métaux qui proviennent principalement d’un unique pays.

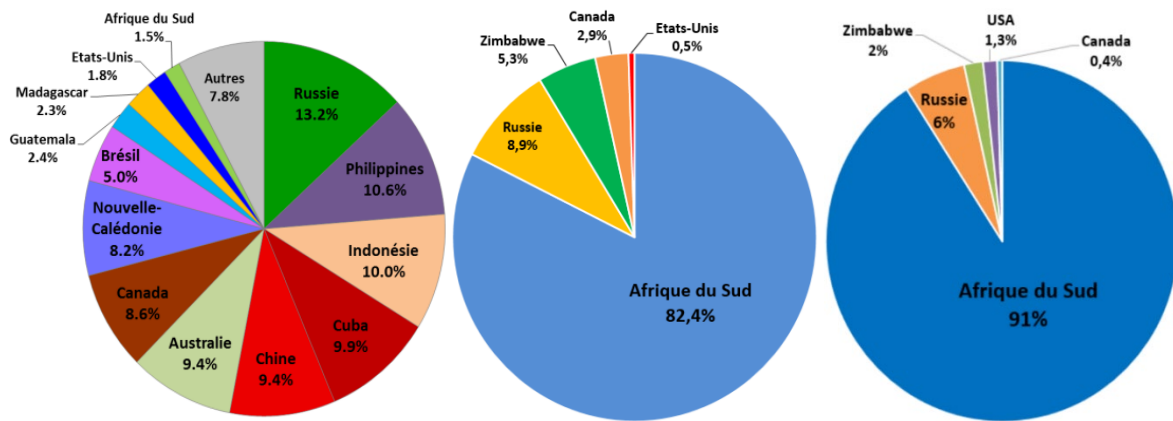


Figure 30 : Répartition des lieux de productions pour le nickel (à gauche), le rhodium (au centre) et le ruthénium (à droite) ²⁴⁸.

Le nickel a été largement utilisé comme phase active pour la réaction POM, les défauts principaux résident dans la formation de coke ²⁴⁹, la perte de l'espèce métallique Ni⁰ par frittage et peut également conduire à la formation d'oxyde avec les espèces présentes dans le support (comme NiAl₂O₄ pour un support d'alumine) ²⁵⁰. La formation d'oxydes issus de l'interaction nickel-support peut être limitée par l'ajout d'une espèce supplémentaire comme MgO dans le cas des supports d'alumine pour limiter la formation de NiAl₂O₄ qui diminue la performance catalytique ²⁵¹. La formation de tétr oxyde de ruthénium RuO₄ est également observée lorsque le métal est imprégné sur de la silice ²⁵².

De nombreux développements ont été apportés afin de mieux comprendre les propriétés nécessaires à la mise au point d'un catalyseur résistant au dépôt de coke à sa surface. Il a été montré sur un test de stabilité de 500h que l'ajout du platine sur un catalyseur Ni/CeO₂ permettait de s'affranchir d'une désactivation liée à la formation de coke ²⁵³. L'ajout du platine permet d'améliorer la dispersion du nickel, l'interaction métal-support et permet de créer des défauts dans le réseau de la cériine, augmentant ainsi la capacité de stockage de l'oxygène (quantifiable par analyse TPR-H₂). L'échantillon Ni/CeO₂ sans ajout de platine, présente une baisse conséquente de l'activité catalytique sur les tests de stabilité et la présence de coke est observée à la fin de l'expérience. En quantifiant la capacité de stockage de l'oxygène pour des matériaux de type BaFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ}, un lien est effectué entre l'absence de désactivation liée à la formation de coke et la capacité de stockage de l'oxygène ²⁵⁴.

Pour des réacteurs à lit fixe, des études ont été orientées sur l'apport des supports à la réaction POM avec des phases métalliques différentes. E. Ruckenstein et H. Y. Wang ont synthétisé une série de catalyseurs à base de rhodium (1% massique) avec différents types de supports ²⁵⁵. Les activités mesurées mettent en avant un effet du support notable. La surface spécifique ne semble pas influencer sur l'activité catalytique tout comme la taille des particules de rhodium, mesurée par désorption en température programmée de CO. La réductibilité des supports semble jouer un rôle sur la réaction, plus le support est susceptible de se réduire et moins les valeurs mesurées pour la conversion de méthane ainsi que les sélectivités en dihydrogène et en monoxyde de carbone sont importantes. Les meilleurs supports dans cette étude sont MgO et Al₂O₃, pour des tests réalisés sous les conditions suivantes : T = 750 °C ; GHSV = 720 000 mL.g⁻¹.h⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1. Les mêmes supports ont été testés dans une autre étude en imprégnant à la place du rhodium du nickel (5%_{mass} de Ni⁰) dans les conditions suivantes : T = 750 °C ; m_{cat} = 0,1 g ; F_{réactifs} = 18 NmL.min⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1. Le catalyseur à base de nickel et supporté par l'alumine présente, comme avec le rhodium dans l'étude précédente, la meilleure activité catalytique et une bonne stabilité dans le temps ²⁵⁶. Un ajout simultané de nickel et de rhodium (10%_{mass} de Ni⁰ et 0,1%_{mass} de Rh⁰) a été effectué sur les différents supports, une hausse de la réductibilité du nickel est constatée entraînant une meilleure activité catalytique. L'effet synergique

entre le nickel et le ruthénium est mis en avant avec des catalyseurs qui présentent une meilleure résistance au dépôt de carbone que lorsqu'une unique phase active est déposée ²⁵⁷. Les auteurs soulignent que la surface métallique du catalyseur ne peut pas être corrélée à la résistance à la formation de coke.

1.5.2.2 Effet du support

Des travaux ont été effectués sur un effet synergique pour l'association de deux oxydes. Le mélange cérine-zircone a été largement étudié ²⁵⁸⁻²⁶⁰. La recherche de la composition optimale a été effectuée sur la base des oxydes simples (ZrO et CeO₂), puis en faisant varier le taux de cérium et de zirconium. Pour les catalyseurs à base de nickel ou de platine, une proportion plus faible du cérium dans le catalyseur (25%) permet d'obtenir de meilleurs résultats catalytiques ^{258,259}. Le cérium présente un intérêt de par sa capacité à se réduire pendant la réaction (Ce⁴⁺ → Ce³⁺), capacité qui est améliorée par l'introduction de Zr⁴⁺ ²⁶¹, la mobilité d'oxygène se retrouve ainsi accrue et agit sur la concentration en oxygène de surface. H. Chang *et al.* ²⁶² mettent en avant que plus cette dernière est importante plus l'activité augmente, pour l'activation du méthane mais une petite surface permet de diminuer la sélectivité en CO₂, un compromis est à trouver. Le zirconium a également été largement étudié en l'associant à l'yttrium ²⁶³⁻²⁶⁵, jouant un rôle de stabilisateur de la structure cubique du zirconium en vue d'application à haute température ²⁶⁶. Les résultats catalytiques de ces matériaux atteignent des conversions de méthane supérieures à 80% ainsi que des sélectivités en CO et H₂ supérieure à 90% mais à des températures supérieures à 800 °C ²⁶⁷.

L'acidité des supports, dans le cas des zéolithes, semble agir sur l'activité catalytique. En comparant un support de type SiO₂-ZrO₂ présentant une faible acidité et une zéolite H-Y ayant une acidité plus élevée, des différences sont observées. Dans des conditions de test identiques et avec le même taux de chargement pour Ni, plus l'acidité est importante et plus la conversion de CH₄ est faible, les sélectivités en CO et H₂ sont également à la baisse ²⁶⁸. Cette tendance a également été observée sur des zéolithes ZSM-5 en comparant l'ajout de nickel sur la zéolite seule et sur un mélange ZSM-5/25%_{mass.} CeO₂-ZrO₂. L'étude montre l'acidité plus faible de l'oxyde mixte en comparaison avec ZMS-5, l'activité catalytique résultante pour ce mélange est optimale ²⁶⁹.

L'effet de la basicité sur les catalyseurs utilisés pour la réaction POM a été investigué par H. Özdemir *et al.* ²⁷⁰ et plus particulièrement sur le dépôt de carbone sur différents matériaux ayant des basicités variables. Plus le matériau catalytique présente une basicité importante et plus le dépôt de carbone, entraînant la désactivation du catalyseur est faible, l'oxydation du dépôt de carbone sur les sites basiques est plus aisée ²⁵⁰. La proportion d'espèce CO à la surface du catalyseur est un élément à considérer, un excès de présence de cette molécule peut amener à la réaction de Boudouard. Pour éviter cette réaction, la réductibilité du support est mise en avant par S. Tang *et al.* ²⁷¹ comme un facteur déterminant pour améliorer l'activité catalytique. Lorsque la réductibilité du support est faible, une dispersion optimale du nickel est observée ainsi qu'une faible habileté à agir comme « donneur » de nickel lié à une forte interaction entre les particules de nickel et le support.

I.5.2.3 Choix des catalyseurs

Après cette rapide étude bibliographique, les catalyseurs à base de zirconium ont été très largement étudiés avec l’ajout de cérium mais également d’yttrium. Des catalyseurs à base de nickel supportés par l’oxyde de cérium ont été synthétisés et présentent d’excellentes activités catalytiques ($X_{\text{CH}_4} = 98\%$ / $S_{\text{CO}} > 95\%$ à 800 °C)²⁷². Différents modes de synthèses sont utilisés, les auteurs mettent en avant l’importance de la taille des cristallites et l’interaction NiO-CeO₂. L’utilisation de cérine permet d’augmenter la mobilité d’oxygène ce qui favoriserait l’élimination du dépôt de carbone formé²⁷³. L’interaction de l’oxyde de cérium avec l’oxyde d’yttrium n’est l’objet que de très peu d’étude pour la réaction d’oxydation partielle du méthane. Des catalyseurs avec différentes proportions d’yttrium par rapport au cérium ont été étudiés pour la réaction de reformage sec du méthane²⁷⁴. Une optimisation d’un matériau à base de nickel et supporté par un support d’oxyde mixte cérium-yttrium semble prometteuse afin d’aboutir à une bonne activité pour la réaction POM tout en présentant une durée de vie des catalyseurs satisfaisante.

I.6 Objectifs de thèse

Ce manuscrit présente l’élaboration de matériaux pour permettre la production d’éthylène au sein d’un électrolyseur haute température. En couplant la co-électrolyse de l’eau et du dioxyde de carbone, la technologie du power-to-gas et la réaction du couplage oxydant du méthane à l’anode de l’électrolyseur, une preuve de concept de la production d’éthylène décarboné peut être apportée par le projet CHEEC. La production d’éthylène par une voie alternative qui utilise le CO₂ comme réactif constitue un axe de recherche intéressant pour permettre de s’affranchir de l’utilisation de ressources premières fossiles. Le travail présenté se concentre sur l’élaboration des matériaux qui composeront l’anode de cet électrolyseur. Un effort doit donc être fourni sur la conception de matériaux réactifs pour permettre la production d’éthylène par le biais de la réaction OCM, sur des propriétés de conductivité ionique et électronique et sur une stabilité avérée pour limiter les coûts de production. Le choix des matériaux avait initialement été porté sur des pérovskites de type SrTiO₃ en raison des bonnes caractéristiques recensées dans la littérature en termes de conductivité et de stabilité. Les pérovskites peuvent être modifiées par l’intermédiaire de dopage au site A ou au site B pour améliorer les performances catalytiques ou les propriétés de conductivité. Les pérovskites devaient être mise au point par un institut partenaire du projet, néanmoins, ces matériaux n’ont jamais été mis au point dans les délais appropriés. Ainsi pour répondre aux demandes du projet, des catalyseurs ont été développés à l’ICPEES avec des oxydes mixtes.

Ces oxydes mixtes avaient déjà été mis au point dans un projet de recherche antérieur au sein du même laboratoire. Ces catalyseurs répondaient à un certain nombre de critères imposés par la conception d’une anode catalytique, ainsi diverses optimisations ont été apportées pour améliorer les performances catalytiques et la stabilité de ces matériaux. Des variations ont été apportées sur : le mode de synthèse, les proportions des différents oxydes, l’ajout ou non d’espèces dopantes. Ces matériaux ont été caractérisés par différentes techniques puis testés dans les conditions de la réaction OCM. Des liens ont ainsi pu être établis entre les propriétés physicochimiques et les performances catalytiques.

Les performances catalytiques ont été enregistrées en utilisant du méthane et du dioxygène ce qui diffère du mode de fonctionnement de l’électrolyseur. L’oxygène est fourni sous forme ionique dans l’électrolyseur du projet CHEEC tandis qu’il est sous forme gazeuse lors des tests de réactivité. Des écarts sont à prévoir en termes de sélectivité, l’utilisation d’oxygène sous forme ionique permet de s’affranchir de l’activation du dioxygène.

La réaction du couplage oxydant du méthane présente une alternative à la production d’éthylène à partir de naphta, même si la réaction présente des limitations thermodynamiques. Suite à l’analyse bibliographique réalisée précédemment, des systèmes catalytiques sont prometteurs et permettent de déplacer des limites thermodynamiques qui restreignent les rendements en C₂ à 30%. Le projet CHEEC n’a pas pour but de développer le meilleur système catalytique pour la réaction OCM, l’objectif principal de ce projet est d’apporter une preuve de concept de l’application de cette réaction à l’anode d’un électrolyseur haute température.

Le matériau développé pour le projet CHEEC doit donc répondre à certains critères (caractéristiques d’une anode et d’un catalyseur pour la réaction OCM) pour permettre la production d’éthylène au sein d’un électrolyseur haute température. La mise au point du catalyseur constitue le cœur de cette étude, pour apporter la preuve de concept de la production d’éthylène au sein d’un électrolyseur haute température des objectifs ont été définis.

Les objectifs de cette étude sont les suivants :

- ❖ Élaborer un matériau suffisamment réactif pour permettre d’effectuer la réaction OCM, il n’est pas nécessaire d’aboutir à la création du meilleur catalyseur mais d’apporter une preuve de concept.
- ❖ Concevoir un matériau ayant une composition simple qui permet de mieux comprendre la réactivité de ce dernier et ainsi apporter une éventuelle optimisation.
- ❖ Réaliser des liens entre l’activité catalytique de la réaction OCM et les propriétés de surface des catalyseurs.
- ❖ Mise en forme d’un matériau qui sera mis en forme dans une cellule d’électrolyseur haute température pour apporter la preuve de concept de la production d’éthylène décarboné.

Pour répondre à ces objectifs, ce manuscrit de thèse se décompose en 5 chapitres distincts :

Chapitre I - Introduction : donne le contexte et les motivations liées au développement du projet CHEEC sur la recherche d’une production décarbonée de l’éthylène. Une étude bibliographique sera réalisée pour permettre d’avoir une vue d’ensemble sur les différents matériaux et systèmes développés pour les réactions OCM et POM.

Chapitre II – Partie expérimentale : présente les limites imposées par la thermodynamique avec le mélange gazeux réactif utilisé (CH₄+O₂). L’ensemble de outils de caractérisation utilisés tout au long de ce travail sont également présentés ainsi que le montage réactionnel utilisé pour effectuer les tests catalytiques.

Chapitre III – Catalyseurs référence et mise en place du montage catalytique : décrit les variations apportées au protocole de synthèse, à la composition et aux traitements thermiques des catalyseurs dits de « référence ». Ces matériaux, choisis à la suite d’une étude bibliographique, figurent parmi les meilleurs catalyseurs référencés avec la composition Na₂WO₄.MnO_x/SiO₂.

Chapitre IV – Développement des matériaux anodiques pour CHEEC : expose les différents catalyseurs mis au point pour répondre aux attentes du projet. Des comparaisons sont réalisées entre les différents matériaux en essayant de mettre en avant des propriétés essentielles pour l’obtention

d’une bonne activité catalytique dans le cadre de la réaction OCM. Le chapitre se compose de 4 parties avec la présentation des caractérisations et activités catalytiques des oxydes mixtes, des espèces dopantes et des dopages effectués sur les oxydes mixtes.

Chapitre V – Étude sur l’oxydation partielle du méthane : met en avant les activités catalytiques des catalyseurs imprégnés au nickel. Ce chapitre n’intègre pas les objectifs de thèse mais ouvre la voie à un développement plus poussé pour certains matériaux.

Conclusions et perspectives : dresse les conclusions générales des 5 chapitre et présente les perspectives de ces travaux.

CHAPITRE II

Partie expérimentale

II.1 Introduction

Ce chapitre se divise en quatre parties.

La première partie traitera des aspects thermodynamiques liés aux réactions du couplage oxydant du méthane et de la réaction d'oxydation partielle du méthane. L'objectif est de comprendre les limitations observées lors du chapitre précédent pour les réaction OCM et POM.

La seconde partie présente les différents modes de synthèses utilisés dans ce travail, avec les paramètres opératoires et les sels précurseurs utilisés.

La troisième partie présentera le montage catalytique et l'appareillage associé pour réaliser les différents tests catalytiques. Les différents gaz utilisés ainsi que leurs teneurs seront explicités, la procédure utilisée pour chaque type de test sera décrite et une explication sera fournie sur la variation des paramètres régissant la réaction.

La quatrième partie portera sur les différentes techniques d'analyses utilisées au long de ce doctorat pour caractériser les différents matériaux mis au point. Pour chacune des techniques une description des appareils utilisés sera présentée avec les conditions opératoires, le principe de l'analyse et l'information qui est recueillie à la suite de cette analyse.

II.2 Analyse thermodynamique

Pour ce travail, à chaque test catalytique du méthane et du dioxygène gazeux ont été mélangés à différentes températures entre 500 et 850 °C. Le mélange de ces deux espèces induit de nombreuses réactions qui peuvent survenir en simultanément ou de manière consécutive. L'analyse thermodynamique effectuée dans cette partie a pour but de calculer les grandeurs d'enthalpie, d'entropie, d'énergie libre de Gibbs et de constante d'équilibre thermodynamique associée aux réactions qui seront considérées. Ces grandeurs permettent d'obtenir différents types d'informations :

- La variation d'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ représente la quantité d'énergie thermique transférée ²⁷⁵. Lorsque $\Delta_r H^\circ > 0$ la réaction consomme de l'énergie, la réaction est alors endothermique, ce qui peut être caractérisé par une baisse de la température du milieu réactif sans apport externe. À l'inverse, quand $\Delta_r H^\circ < 0$ la réaction libère de l'énergie, la réaction est alors exothermique, ce qui peut être caractérisé par une hausse de la température du milieu réactif sans évacuation du flux émis.

$$\text{Équation 14} \quad \Delta_r H^\circ_{298} = \sum \nu_i \cdot \Delta_f H^\circ_{i,298}$$

$$\text{Équation 15} \quad \Delta_r H^\circ_{T(K)} = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

Avec ν_i le coefficient stœchiométrique, $\Delta_f H^\circ_{i,298}$ l'enthalpie de formation de i à 298 K et à 1 atmosphère, C_p la capacité calorifique molaire de i à 1 atmosphère et à la température T . Les équations 14 et 15 permettent de calculer l'enthalpie molaire de réaction à 298 K et à une température T , respectivement.

- La variation de l'entropie $\Delta_r S^\circ$ associée à une réaction permet de décrire l'ordre d'un système. Plus sa valeur est importante et plus le « désordre » est important. Dans un gaz les particules sont moins organisées que dans un solide, un système à l'état gazeux présente une entropie plus importante que lorsqu'il est à l'état solide.

$$\text{Équation 16} \quad \Delta_r S^\circ_{298} = \sum \nu_i \cdot S^\circ_{i,298}$$

$$\text{Équation 17} \quad \Delta_r S^\circ_T = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

Les équations 16 et 17 permettent de calculer l'entropie molaire de réaction à 298K et à une température T à 1 atmosphère, respectivement.

- La variation de l'énergie libre de Gibbs $\Delta_r G^\circ$ associée à une réaction donne une information sur la spontanéité de la réaction à la température considérée. Cette grandeur dépend des valeurs de variations d'enthalpie et d'entropie de réaction. Pour $\Delta_r G^\circ > 0$ la réaction n'est pas spontanée et évolue spontanément dans le sens inverse de l'équation de réaction. La réaction est alors endergonique. Pour $\Delta_r G^\circ < 0$ la réaction est spontanée, dans ce cas la réaction est exergonique. Enfin lorsque $\Delta_r G^\circ = 0$ le processus est décrit comme étant à l'équilibre. Le calcul de l'énergie libre de Gibbs est explicité dans l'équation 18.

$$\text{Équation 18} \quad \Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T \cdot \Delta_r S^\circ_T$$

- La constante d'équilibre thermodynamique K est directement reliée à la variation de l'énergie libre de Gibbs, elle représente l'équilibre du système. Des comparaisons de la valeur de la constante peuvent être effectuées entre deux réactions. Si une réaction présente une

constante d'équilibre thermodynamique plus importante qu'une autre réaction, alors elle est favorisée d'un point de vue thermodynamique.

$$\text{Équation 19} \quad \Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -RT \cdot \ln K(T)$$

La constante d'équilibre thermodynamique est calculée selon l'équation 19, avec R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Pour simplifier la lisibilité de cette étude thermodynamique, un petit échantillon des principales réactions qui peuvent intervenir pendant un test catalytique a été sélectionné. Des travaux bien plus approfondis dans ce domaine prennent en compte un nombre de réaction bien plus important ce qui permet d'obtenir une analyse plus aboutie²⁷⁶. Le but de cette analyse dans ce chapitre est d'avoir un aperçu des contraintes générées par l'utilisation de méthane et de dioxygène gazeux comme réactifs à haute température. Les calculs effectués pour les différentes grandeurs se sont appuyés sur la base de donnée NIST Chemical WebBook²⁷⁷.

Dans un premier temps les enthalpies molaires de réaction ont été calculées pour les réactions présentées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Liste des réactions considérées dans cette étude avec les variations d'enthalpie et d'énergie libre de Gibbs associées à $T = 1073 \text{ K}$.

N° de réaction	Equation de réaction	$\Delta_r H^0_{1073} \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_r G^0_{1073} \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
1	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-803	-796
2	$\text{CH}_4 + \frac{1}{4}\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-174	-148
3	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	-274	-507
4	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-281	-293
5	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-24	-318
6	$\text{C}_2\text{H}_6 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-108	-185
7	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-764	-905
8	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	140	5
9	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	227	-148
10	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-30	-2
11	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	-92	-151
12	$2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$	-166	-35

Les valeurs affichées dans pour les calculs de variation d'enthalpie de réaction et d'énergie libre de Gibbs correspondent à une température de 1073 K, cette température fait suite aux observations réalisées lors des tests catalytiques, la majorité des catalyseurs développés dans cette étude présentent des valeurs de rendements en C_2 optimales à une température proche de 1073 K. Les équations de réaction de 1 à 5 représentent les réactions faisant intervenir les deux réactifs utilisés lors des tests. Pour les réactions allant de 6 à 10, il s'agit des réactions consécutives faisant réagir les produits entre eux ou avec les réactifs initiaux. La quasi-totalité des enthalpies de réaction calculée à 1073 K sont inférieures à 0 et donc exothermiques. Le problème de la gestion de la chaleur dans les réacteurs lors des tests catalytiques est expliqué par la thermodynamique. Les plus faibles valeurs d'enthalpie de réaction sont obtenues pour les réactions d'oxydation totale du méthane et de l'éthylène (réactions 1 et 9). Le fort dégagement de chaleur généré par ces réactions favorise la formation de points chauds dans le lit catalytique. Les réactions de couplage oxydant du méthane (réaction 4) et d'oxydation partielle du méthane (réaction 5) sont également exothermiques.

Les valeurs d'énergie libre de Gibbs sont également présentées dans le tableau 5. À l'exception de la déshydrogénation de l'éthane (réaction 8), l'ensemble des réactions considérées dans cette étude sont spontanées à 800 °C. D'un point de vue thermodynamique, la formation des produits CO_x est largement favorisée, la réaction OCM correspond à la 5^{ème} valeur d'énergie libre la plus faible et est donc moins favorisée par la thermodynamique que d'autres réactions ($\Delta_r G^\circ_{1073\text{K}} = -293 \text{ kJ/mol}$ contre $\Delta_r G^\circ_{1073\text{K}} = -905 \text{ kJ/mol}$ pour l'oxydation de l'éthylène). La réaction POM présente une valeur légèrement inférieure à la réaction OCM avec la 4^{ème} valeur. Parmi les trois réactions les plus favorisées de cette liste il y a, premièrement, l'oxydation de l'éthylène en CO et H_2O (réaction 9) puis il y a l'oxydation totale du méthane en CO_2 et H_2O (réaction 1) et enfin l'oxydation du méthane en CO, H_2O et H_2 (réaction 3).

Les constantes d'équilibre thermodynamique ont été calculées et tracées dans la figure 29 pour les réactions en compétition avec les réactions OCM et POM.

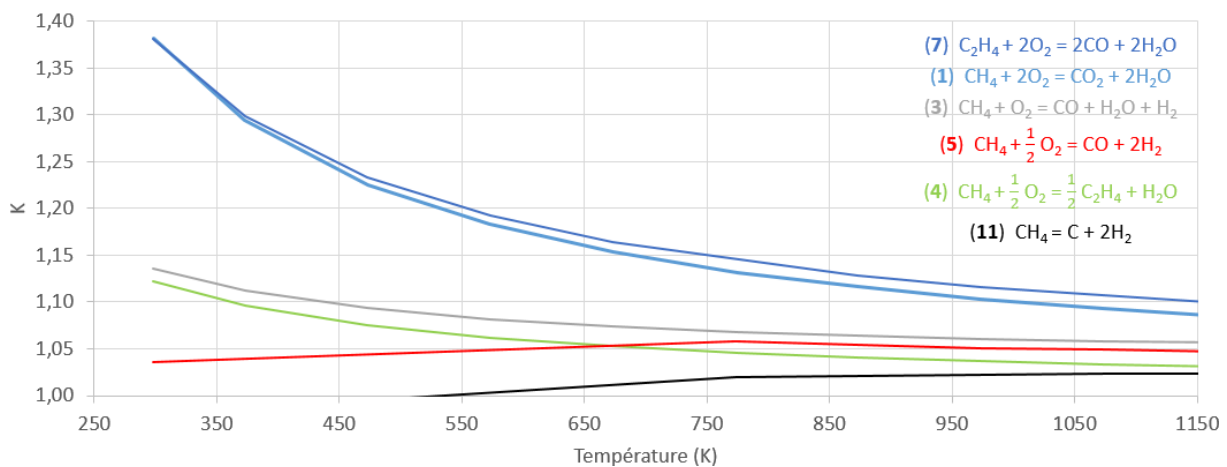


Figure 31 : Évolution de la constante d'équilibre thermodynamique des différentes réactions selon la température.

La formation de coke a été ajoutée à l'étude pour étudier son profil thermodynamique par rapport aux autres réactions. Bien qu'en OCM les catalyseurs, principalement sous forme d'oxyde, sont moins propices à former un dépôt de carbone en surface, pour la réaction POM il s'agit du problème principal lié à la désactivation des matériaux. Le dépôt de carbone peut s'effectuer par le craquage du méthane (réaction 11) ou la réaction de Boudouard (réaction 12), la première est endothermique et la seconde exothermique. L'agent oxydant utilisé (O_2 ou air) conduit à des différences sur l'activité catalytique. L'étude de modélisation menée par A. M. De Groote et G. F. Froment²⁷⁸ met en lumière une formation de coke moins prononcée lorsque O_2 seul est utilisé sur une zone localisée.

Les réactions POM et OCM sont limitées d'un point de vue thermodynamique en regardant les variations des constantes sur la figure 29. La réaction successive de l'éthylène est largement favorisée ainsi que la réaction d'oxydation totale du méthane. Pour la réaction POM la production d'éthylène est faible et peut être négligée en utilisant un catalyseur suffisamment sélectif. Un effort doit néanmoins être fourni pour la mise au point des deux catalyseurs. Pour éviter une formation majoritaire de CO_2 favorisée par la thermodynamique, les matériaux doivent préférentiellement catalyser les réactions 4 et 5.

Des simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel ProSimPlus3TM en utilisant le modèle SRK-MHV2-UNIFAC. Du méthane, de l'oxygène et de l'azote ont été appliqués comme réactifs pour la simulation selon le rapport suivant $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 10:5:1$. Les constituants considérés pour ce système sont les

suivants : H_2O , H_2 , CO , CO_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , O_2 . Un réacteur de Gibbs a été modélisé à différentes températures, à pression atmosphérique.

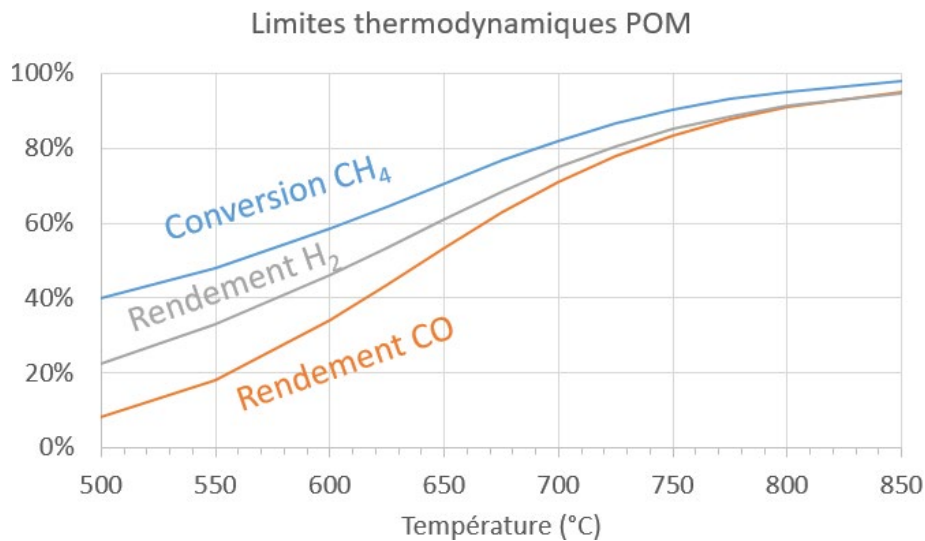


Figure 32 : Évolution des limites thermodynamiques des valeurs de conversion de CH_4 et de rendement en CO et H_2 .

La gamme de température choisie pour la figure 30 est en lien avec les conditions utilisées lors des tests catalytiques pour la réaction POM. Pour obtenir des rendements en CO ou H_2 supérieurs à 80% une température supérieure à 725 °C est nécessaire. Un des objectifs de la réaction partielle du méthane est d'allier des bonnes valeurs de rendement pour CO et H_2 mais également de travailler à une température la plus faible possible sans compromettre ces valeurs de rendement. D'un point de vue thermodynamique il sera impossible d'atteindre des rendements supérieurs à 90% en dessous de 800 °C.

Les enjeux des deux réactions OCM et POM sont nombreux. Pour la réaction OCM, la production sélective d'éthylène est complexe comme il a été vu avec les calculs des différentes énergies libre de Gibbs, un effort doit être fourni pour limiter les réactions d'oxydation de l'éthylène et du méthane qui sont favorisées thermodynamiquement. D'un point de vue économique il est souhaitable que cette réaction se déroule à plus basse température (600-700 °C) mais c'est en travaillant à plus haute température (>800 °C) que la thermodynamique de la réaction est légèrement moins contraignante. Pour la réaction POM les catalyseurs doivent également être sélectifs à la production de CO et H_2 mais pour des températures inférieures à 700 °C la viabilité économique, du système utilisé dans ce travail, ne sera pas satisfaisante. Les calculs et simulations effectués dans cette partie permettent de mieux comprendre les limitations observées sur les rendements pour la réaction OCM et les hautes températures utilisées dans les différentes publications en lien avec la réaction POM.

II.3 Méthodes de synthèse des matériaux

Les propriétés des catalyseurs développés pour le couplage oxydant du méthane peuvent être affectées par le mode de synthèse, ainsi différentes préparations ont été développées dans cette étude.

II.3.1 Imprégnation à sec et par voie humide

Les imprégnations à sec et par voie humide ont été utilisées pour l'élaboration des catalyseurs de référence $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{MnO}_x / \text{SiO}_2$.

L'imprégnation à sec consiste à imprégner le support au volume poreux mesuré par physisorption d'azote. Pour cela une analyse de physisorption d'azote est nécessaire pour déterminer le volume poreux du support et ainsi déposer la phase liquide contenant les phases actives dans les proportions adéquates. Les deux sels de manganèse et de tungstate de sodium sont dissous (0,34 M pour $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 0,73M pour $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau distillée à température ambiante ou sous léger chauffage (50 °C) et ils sont ensuite déposés, à l'aide d'une seringue, sur la silice amorphe. La silice imprégnée est ensuite homogénéisée mécaniquement à l'aide d'une spatule puis séchée à l'étuve pendant la nuit à 100 °C et enfin calcinée sous air à 850 °C pendant 6 h avec une rampe de 3 °C/min.

Pour l'imprégnation par voie humide, la silice est mise en suspension avec de l'eau distillée avec un rapport massique $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ de 1/30, les sels de manganèse et de tungstate de sodium sont ajoutés successivement après avoir été dissous dans de l'eau distillée à des concentrations identiques à celles de l'imprégnation à sec.

II.3.2 Méthode pseudo sol-gel

Également appelée méthode des « résines » ou des « propionates », cette voie de synthèse permet l'obtention d'excellents rendements, uniquement limités par des pertes associées aux transferts du matériau lors des différentes étapes de la synthèse. La différence avec la méthode sol-gel réside dans l'oligomérisation des précurseurs sans former des particules colloïdales, ou en d'autres termes que les sels précurseurs ne se retrouvent pas en suspension dans le solvant mais forment un oligomère.

La synthèse des catalyseurs se déroule en 6 étapes :

1. Les sels précurseurs sont mélangés, séparément, avec de l'acide propionique à une concentration fixe (0,12M), un léger chauffage (70 °C) est appliqué sous agitation pendant 1 heure. Lors de cette étape, une attention particulière est portée sur la dissolution des sels précurseurs. Les durées de réaction et la température associée peuvent varier dans cette étape selon le sel précurseur utilisé.
2. Les solutions obtenues à l'étape précédente sont assemblées dans un ballon à fond rond au volume adapté, le mélange est ainsi porté à reflux de l'acide propionique ($T_{\text{ébullition}} = 141 \text{ °C}^{279}$) pendant 2 heures sous agitation.

3. Après le reflux, une étape de distillation est réalisée pour extraire l'acide et arriver à l'obtention d'une résine. Le système est ainsi porté à la température d'ébullition de l'acide propionique qui est récupéré pour être réutilisé avec des synthèses impliquant les mêmes sels précurseurs. Le système peut également être mis sous vide partiel.
4. De l'azote liquide est inséré dans le ballon ($T = -196\text{ °C}$) afin de solidifier la résine et de permettre son extraction.
5. Le solide obtenu est placé dans un creuset pour être séché à l'étuve (100 °C pendant 16h).
6. Le matériau est calciné sous air à 800 °C pendant 6 h avec une rampe de température de $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les rendements obtenus à l'issue des synthèses peuvent varier entre 90 et 99%. Selon les sels utilisés, il est plus ou moins complexe d'extraire la totalité de la résine du ballon. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des grains nettement plus fins que pour les catalyseurs de référence, la granulométrie se situe généralement entre 100 et 200 μm .

II.3.3 Mélange mécanique

Des synthèses nommées « mélange mécanique » ont également été réalisées pour mettre en évidence la nécessité d'utiliser la voie pseudo sol-gel pour créer des phases cristallines spécifique. Les sels précurseurs d'acétates métalliques sont calcinés isolément à 900 °C pendant 3 h sous air ($8\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) pour obtenir des oxydes simples qui sont ensuite mélangés mécaniquement par broyage.

II.3.4 Synthèse des catalyseurs à base de nickel

Dans le cadre du chapitre V, du nickel a été ajouté selon deux modes de synthèse.

À la suite de la synthèse des supports, le nickel a été imprégné. Dans ce mode de dépôt, du nitrate de nickel est dissous dans de l'éthanol à une concentration de 0,12M puis déposé sur le support (3,5 mL de solution pour 1,0 g de support). Le mélange est ensuite séché à l'aide de l'évaporateur rotatif puis subit les mêmes traitements thermiques que ceux utilisés lors de la synthèse des supports. Une teneur de 10% massique de nickel sous la forme Ni^0 est considérée pour l'ensemble des imprégnations.

L'ajout de nickel s'est également effectué par un autre protocole, lors de la synthèse du support CY une solution contenant de l'acétate de nickel a été ajoutée à la liste des sels réactifs lors de l'étape de formation des propionates pour ensuite être intégré dans le gel. Les conditions de réaction et les traitements thermique sont restés identiques tout comme la quantité de nickel ajoutée.

II.3.5 Réactifs utilisés pour les synthèses

Les différents réactifs utilisés pour développer les catalyseurs sont listés ci-dessous.

Chapitre III : Nitrate de manganèse (II) tétrahydraté 98% ($\text{Mn}[\text{NO}_3]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) *Alfa Aesar* ; Tungstate de sodium dihydraté 99-100% ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) *Alfa Aesar* ; Silice amorphe (SiO_2) *Si-300, EVONIK*

Chapitre IV : Acétate de cérium (III) hydraté 99,9% ($[\text{CH}_3\text{CO}_2]_3\text{Ce} \cdot \text{H}_2\text{O}$) *Strem Chemicals* ; Acétate d'yttrium (III) tétrahydraté 99,9% ($[\text{CH}_3\text{CO}_2]_3\text{Y} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) *Thermo Scientific* ; Acide propionique 99,0% ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$) *Alfa Aesar* ; Acétate de strontium (II) hémihydraté 99,7% ($[\text{CH}_3\text{CO}_2]_2\text{Sr} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) *Alfa Aesar* ; Acétate de calcium (II) monohydraté 99% ($[\text{CH}_3\text{CO}_2]_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$) *Alfa Aesar* ; Acétate de magnésium (II) tétrahydraté 97% ($[\text{CH}_3\text{CO}_2]_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) *Alfa Aesar*.

Chapitre V : Acétate de cérium (III) hydraté 99,9% ($[\text{CH}_3\text{CO}_2]_3\text{Ce} \cdot \text{H}_2\text{O}$) *Strem Chemicals* ; Acétate d'yttrium (III) tétrahydraté 99,9% ($[\text{CH}_3\text{CO}_2]_3\text{Y} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) *Thermo Scientific* ; Acide propionique 99,0% ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$) *Alfa Aesar* ; Acétate de lanthane (III) sesquihydraté 99,9% ($[\text{CH}_3\text{CO}_2]_3\text{La} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) *Alfa Aesar* ; Acétate de strontium (II) hémihydraté 99,7% ($[\text{CH}_3\text{CO}_2]_2\text{Sr} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) *Alfa Aesar* ; Acétate de cobalt (II) tétrahydraté 98,0% ($[\text{CH}_3\text{CO}_2]_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) - *Alfa Aesar* ; Acétate de fer (II) anhydre 99,6% ($[\text{CH}_3\text{CO}_2]_2\text{Fe}$) *Alfa Aesar* ; Acétate de nickel (II) tétrahydraté 98,0% ($[\text{CH}_3\text{CO}_2]_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) *Alfa Aesar* ; Nitrate de nickel (II) hexahydraté 98,5% ($[\text{NO}_3]_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) *Sigma Aldrich*.

II.4 Mesure de l'activité catalytique

II.4.1 Montage réactionnel

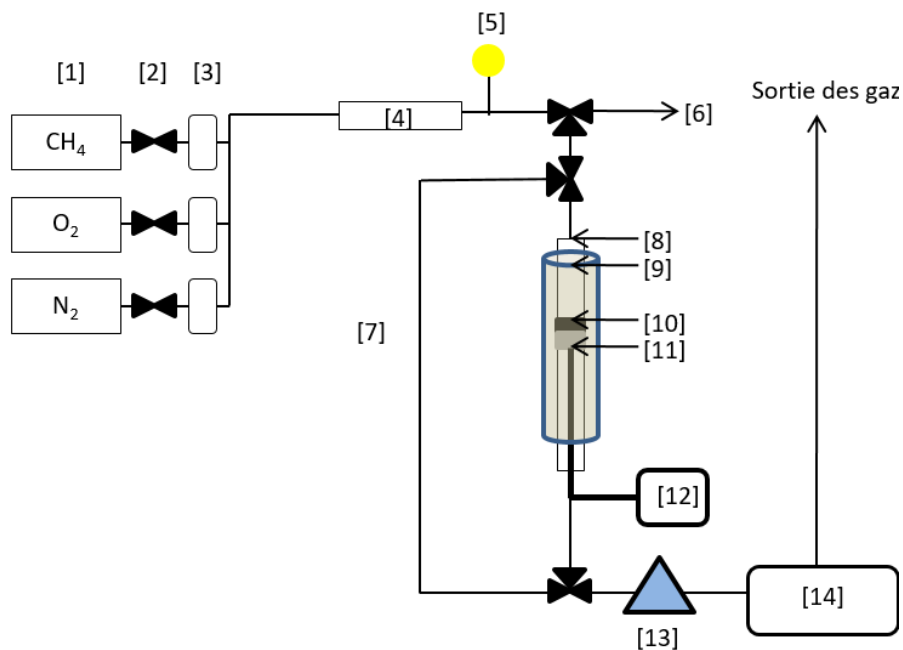


Figure 33 : Schéma du montage utilisé pour les tests catalytiques.

La figure 31 présente les différentes étapes du cheminement du flux réactionnel dans le montage catalytique : des bouteilles de gaz sont utilisées pour stocker le mélange dans le système [1], des vannes d'arrêt [2] se situent juste avant les débitmètres [3] qui permettent de réguler les flux désirés. L'ensemble du mélange gazeux est acheminé jusqu'au mélangeur [4] juste après lequel la pression est mesurée à l'aide d'un manomètre [5] qui permet de détecter les éventuelles pertes de charges. La perte de charge devient importante pour des pressions absolues de valeurs supérieures à 0,15/0,20 bar pour un système sous pression atmosphérique, une valeur trop élevée donne une indication sur la mauvaise circulation du gaz dans le système, ce qui peut arriver lorsque le lit catalytique est trop dense

mais aussi lorsque des gouttes d'eau se condensent dans les lignes. Après avoir passé le manomètre, le flux peut alors prendre deux chemins, par le by-pass [7], souvent utile pour la mesure ou stabilisation des débits, ou par le réacteur, siège de la réaction. La zone du réacteur se distingue en 5 éléments constitutants : le réacteur tubulaire vertical à lit fixe en quartz (de 33 cm de long avec un diamètre interne variant entre 3,0 et 5,9 mm) [8] qui est entouré d'un four chauffant dont la température est régulée par un thermocouple de régulation se situant à mi-hauteur [9], le catalyseur [10] est maintenu par de la laine de quartz [11], et enfin un thermocouple [12] qui permet d'effectuer une lecture de la température à la base du lit catalytique. Le flux sortant du réacteur passe dans un piège à eau [13] refroidi à une température légèrement supérieure à 0 °C, de telle sorte que l'eau condensée ne gèle pas, enfin les gaz sont analysés par micro-chromatographie en phase gazeuse (μ -GC) [14]. La sortie [6] est essentiellement réservée à la mesure des débits pour permettre de vérifier l'absence de fuite, la sortie des gaz après l'analyse par μ -GC est aspirée par une hotte.

Le détecteur micro-chromatographe en phase gazeuse (Micro GC M200H) présente deux colonnes qui utilisent deux gaz vecteur distincts, l'argon et l'hélium. La colonne A (Tamis 5A), avec pour gaz vecteur l'argon, sépare les molécules suivantes : H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 et CO . La colonne B (Poraplot U), avec pour gaz vecteur l'hélium, sépare les molécules suivantes : CH_4 , CO_2 , C_2H_4 et C_2H_6 . Ces deux colonnes séparent communément le méthane permettant de faire le lien entre les colonnes.

II.4.2 Procédure expérimentale

Pour effectuer un test avec ce montage, une masse m de catalyseur est introduite dans le réacteur en quartz, une fois placé dans le montage réactionnel, une analyse dite « blanc » est effectuée : les gaz réactifs sont envoyés sur le lit catalytique à température ambiante. Ces injections permettent d'obtenir une information sur les conditions du test catalytique à venir en convertissant les débits des gaz entrants convertis en unités d'aire sur le logiciel Soprane[®]. Le lit catalytique est ensuite soumis à une montée en température sous inerte afin d'éviter les réactions parasites pouvant intervenir avant la température désirée pour la réaction. Enfin le flux réactif est de nouveau acheminé sur le lit catalytique à la température désirée et une stabilisation de 30 minutes est observée avant de débiter une série d'injections. Les différentes connexions et les lignes qui permettent le transit des gaz après passage sur le lit catalytique sont entourées de fils chauffants jusqu'au piège à eau pour empêcher la condensation de gouttes d'eau pouvant obstruer le passage des gaz sortant.

Un temps de stabilisation a été fixé à 30 min pour stabiliser le flux sortant avant de commencer les injections. Lors des analyses 10 injections sont réalisées sur un peu plus de 30 min, les 5 premières servent à observer la stabilité ou la fin de la stabilisation des mesures. Les 5 dernières sont utilisées pour effectuer les différents calculs liés au bilan de matière et permettent de s'assurer que le régime permanent est atteint.

II.4.3 Variation des paramètres réactionnels (Température, GHSV, ratio $CH_4:O_2$, dilution)

Avant d'effectuer les manipulations, des tests d'étalonnage ont été réalisés en amont pour le four et les débitmètres avec les gaz associés.

Comme il a été montré dans le premier chapitre, la réaction OCM est très sensible à la température. Pour étudier son impact sur la réaction et la performance du catalyseur, des tests ont été réalisés en faisant varier la température de 675 à 850 °C par paliers de 25 °C.

D'autres types de test sont également réalisés pour étudier la stabilité du catalyseur sur la durée. Le système est placé à la température, au ratio CH₄ : O₂ et au GHSV optimaux, sur une durée suffisante pour observer une désactivation éventuelle du matériau et la variation des conversions et/ou sélectivités.

Les paramètres comme le ratio CH₄ : O₂ sont étudiés pour obtenir les meilleurs sélectivités/conversions/rendements, une variation de 1 à 5 est réalisée.

Le GHSV (ou **gas hourly space velocity** en anglais), qui s'exprime en h⁻¹, permet d'exprimer la vitesse du flux réactif en fonction de la masse de catalyseur.

Cette grandeur est étudiée sur une large gamme allant de 10 000 à 140 000 h⁻¹, elle est calculée selon l'équation 20.

$$\text{Équation 20} \quad \text{GHSV} = \rho * \frac{Q}{m}$$

Avec GHSV en h⁻¹.

ρ la masse volumique apparente du lit catalytique (g/cm³)

Q le flux total réactif (NmL/h)

m la masse du matériau catalytique (g)

La valeur du GHSV est donc reliée à la densité apparente du catalyseur utilisé, plus cette densité sera importante et plus la valeur de GHSV sera grande.

Pour observer l'impact des variations de ces paramètres sur l'activité catalytique, un bilan carbone, hydrogène et oxygène est effectué pour chaque test avec des calculs liés à la conversion de méthane (équation 21) et d'oxygène, la sélectivité des différentes espèces (équations 22 et 23) analysées par μ -GC.

$$\text{Équation 21} \quad \text{Conversion du méthane} = \frac{\sum F_{Ci}(\text{produits})}{\sum F_{C}(\text{produits}) + F_{C}(\text{CH}_4 \text{ sortant})}$$

$$\text{Équation 22} \quad \text{Sélectivité en éthylène (base carbone)} = \frac{2 F_{C}(\text{C}_2\text{H}_4)}{F_{C}(\text{CO}) + F_{C}(\text{CO}_2) + 2F_{C}(\text{C}_2\text{H}_4) + 2F_{C}(\text{C}_2\text{H}_6)}$$

$$\text{Équation 23} \quad \text{Sélectivité en éthylène (base hydrogène)} = \frac{2 F_{C}(\text{C}_2\text{H}_4)}{F_{C}(\text{H}_2) + F_{C}(\text{H}_2\text{O}) + 2F_{C}(\text{C}_2\text{H}_4) + 3F_{C}(\text{C}_2\text{H}_6)}$$

Le flux de l'eau a été déterminé à l'aide du bilan oxygène. Les « blancs », décrit auparavant, permettent de calculer ces grandeurs différemment. En reprenant l'exemple de la conversion du méthane, l'équation suivante est obtenue :

$$\text{Équation 24} \quad \text{Conversion du méthane} = \frac{F_{\text{CH}_4\text{BLANC}} - F_{\text{CH}_4\text{T}}}{F_{\text{CH}_4\text{BLANC}}}$$

Ainsi, dans l'équation 24, pour calculer la conversion du méthane le flux sortant de méthane mesuré lors des « blancs » (=flux entrant) est soustrait au flux sortant du méthane à une température T, le tout étant divisé par le flux du méthane sortant des « blancs » pour obtenir une conversion. L'azote à été

utilisé comme étalon interne pour effectuer les mesures de conversion et de sélectivité à un débit fixe de 2,0 NmL.min⁻¹.

II.5 Techniques de caractérisation

II.5.1 Masse volumique apparente

La masse volumique apparente ou densité apparente permet de donner une information de la densité d'un lit de matériau avant tout traitement par l'intermédiaire d'une presse ou même d'huile de coude en tassant l'échantillon. La masse volumique apparente dépend du mode de synthèse, de la composition du matériau avec les sels précurseurs utilisés, de l'organisation des particules selon leurs formes et tailles puisque lorsqu'un volume quelconque est prélevé le composé possède des espaces inter et intraparticulaire. Cette grandeur s'obtient en divisant la masse d'échantillon par le volume qu'elle occupe comme il est indiqué dans la figure 25.

$$\text{Équation 25} \quad \rho \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} = \frac{m \text{ (g)}}{\text{Volume apparent (cm}^3\text{)}}$$

Afin d'effectuer cette mesure, un petit tube cylindrique de 2,0 mm de diamètre interne est utilisé, le catalyseur est inséré dedans avec des hauteurs différentes (généralement 1, 2 et 3 cm), à chaque palier de hauteur la masse est mesurée, avec ces données le volume peut être calculé.

En ajoutant une étape de tamisage au préalable, la densité apparente permet de mesurer l'écart, entre deux composés identiques, de vide intraparticulaire mais aussi de calculer le volume du lit catalytique.

II.5.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse permettant de collecter de informations sur la structure cristalline d'un matériau et de déterminer les différentes phases cristallisées.

Pour obtenir cette information, un diffractomètre de rayons X est utilisé, cet appareil se décompose en 3 parties :

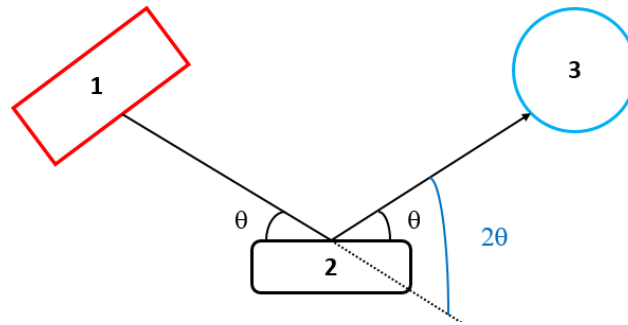


Figure 34 : Schéma représentant les différentes composantes de l'appareillage DRX.

Le schéma de la figure 32 se décompose en 3 parties distinctes : La source de rayons x (1), le matériau analysé (2) et le détecteur de rayons X (3). La source est un tube à rayons X, sous vide, couplé avec un monochromateur qui permet de filtrer le faisceau incident.

Lorsqu'un faisceau incident entre en contact avec un solide plusieurs phénomènes peuvent se produire, parmi eux : l'absorption en chaleur par le réseau composant le solide, la fluorescence par émission d'un rayon X secondaire après excitation par la source incidente, la transmission sans interaction avec le solide, la diffusion sans modification des caractéristiques de l'onde et la diffraction avec modification de l'onde.

Le principe de la DRX peut être expliqué à l'aide du schéma suivant :

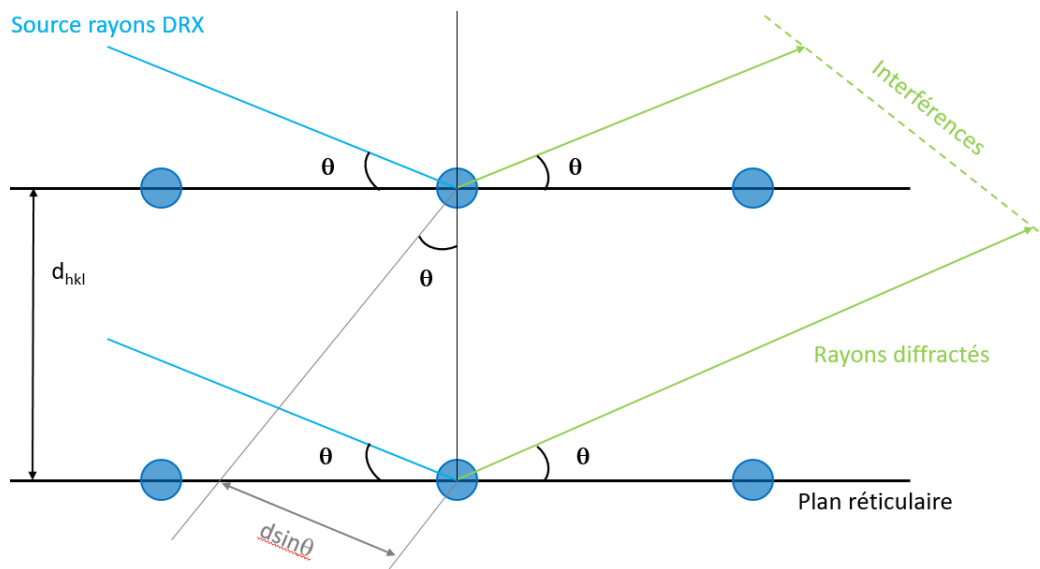


Figure 35 : Schéma explicatif du principe de la diffraction des rayons X.

En suivant la figure 33, la source de rayons X envoie un faisceau sur le matériau, lorsque ce faisceau rencontre un atome (son nuage électronique plus précisément) sur un plan réticulaire il est alors diffracté. D'après la relation de Bragg, utilisée pour les processus de diffraction, l'angle entre la source et les plans cristallins (θ) est identique à l'angle entre les rayons diffractés et l'échantillon, en revanche si la source ne croise pas d'atomes elle poursuit son chemin jusqu'au plan réticulaire suivant. Pour avoir un maximum d'intensité et ainsi obtenir une raie de diffraction, un second plan réticulaire doit être considéré, comme représenté dans la figure 3 il faut que la diffraction de la source incidente soit

en phase avec le faisceau diffracté du premier plan réticulaire, de ce phénomène découlent ainsi des interférences constructives. La somme de ces interférences est collectée par le détecteur selon l'angle de déviation 2θ , un signal est alors obtenu par le logiciel de traitement permettant d'observer un diffractogramme. La condition d'obtention d'un maximum d'intensité lumineuse, appelée aussi condition de Bragg, est explicitée dans l'équation 26.

$$\text{Équation 26} \quad 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

d_{hkl} : distance interréticulaire, soit la distance entre deux plans hkl

θ : demi-angle de diffraction ou angle d'incidence, soit la moitié de l'angle entre la source de rayons X et la direction du détecteur

n : ordre de diffraction ($n = 1$ dans ce manuscrit)

λ : longueur d'onde de la source Cu ($1,54 \text{ \AA}$)

Avant d'effectuer une analyse, l'échantillon est broyé dans un mortier, éventuellement tamisé, afin d'avoir une poudre avec des grains relativement homogènes. Le matériau est placé ensuite sur une lame de verre entourée d'un porte-échantillon, il est nécessaire d'avoir une surface plane. Deux méthodes sont possibles : la première implique qu'il y ait suffisamment de poudre pour répartir le matériau sur toute la partie centrale de la lame en répartissant le tout à l'aide d'une spatule. La deuxième méthode permet d'effectuer une analyse avec des petites quantités en immobilisant une petite quantité de l'échantillon avec de l'éthanol qui est ensuite évaporé avant analyse. Le porte-échantillon est ensuite placé sur le socle adéquat pour débiter l'analyse. Une méthode est imposée au logiciel de traitement, dans cette étude une gamme allant de 10 à 70° avec un pas de $0,02^\circ$ par demi-seconde. Une fois l'analyse terminée un diffractogramme peut être extrait du logiciel.

Le diffractogramme d'un échantillon permet de donner plusieurs types d'informations. Tout d'abord les phases cristallines en présence, s'il existe une base de données dans le logiciel, des comparaisons peuvent être réalisées en comparant avec les informations de la base de donnée. Ainsi des rapports d'intensité entre les raies diffractées peuvent être mesurés, observer un éventuel décalage du paramètre de maille, calculer les tailles des cristallites selon les plans cristallins considérés.

La taille des cristallites, calculé à partir de la largeur à mi-hauteur des raies cristallines, peut être calculée à partir de l'équation de Debye-Scherrer, représentée dans l'équation 27.

$$\text{Équation 27} \quad d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

d : diamètre des cristallites (\AA)

k : constante sans dimension utilisés pour les particules sphériques (0,89)

λ : longueur d'onde de la source incidente ($1,54 \text{ \AA}$)

β : largeur à mi-hauteur de la raie considérée (radian)

La taille des cristallites représente la taille moyenne des domaines cristallins.

Le paramètre de maille a pu être calculé en connaissant la symétrie de la maille. L'équation permettant de calculer le paramètre de maille relie la distance interréticulaire d_{hkl} et les indices hkl du plan correspondant, la formule est donnée dans l'équation 28 pour une maille cubique.

$$\text{Équation 28} \quad a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

La formule indiquée ci-dessus correspond à une symétrie de type cubique, avec a et d_{hkl} en nanomètre. Selon la symétrie des phases cristallines cette équation est amenée à changer, dans le cadre de cette étude l'ensemble des paramètres de maille calculés sont associés à une maille cubique à face centrée.

II.5.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG ou analyse thermogravimétrique permet d'extraire des informations liées à la composition des matériaux étudiés, ainsi que leurs comportements face à des températures élevées (900 °C maximum). Il est possible de faire varier l'atmosphère sous laquelle l'analyse se produit (inerte ou sous air). Le principe est de soumettre une faible masse d'un composé à une rampe de température progressive en intégrant ou non des paliers à des températures prédéfinies afin d'observer des éventuelles pertes de masse.

En amont d'une analyse les nacelles utilisées sont nettoyées par brûlage et sont tarées par l'appareil. Une masse inférieure à 5 mg du matériau est pesée puis ajoutée à la nacelle en platine, stable chimiquement à haute température, ce qui permet de ne pas perturber l'analyse. Enfin les paramètres expérimentaux sont définis sur l'outil d'exploitation (plateau à température ambiante (TA) pour stabiliser la masse sur 10 minutes, rampe de température de TA à 900 °C, 15 °C/min sous air). L'appareil place ensuite la nacelle, contenant le matériau, sur un crochet pour commencer l'analyse. Les mesures réalisées dans ce manuscrit ont été réalisées sous air pour les calculs liés à la mesure du degré d'hydratation des sels précurseurs ou pour quantifier le coke formé sur les catalyseurs. L'appareillage se décompose en plusieurs parties : une balance, un four, une entrée de gaz et un logiciel de traitement. Tout au long de l'analyse la masse de l'échantillon est enregistrée grâce à la balance qui possède une précision allant jusqu'à $1 \cdot 10^{-6}$ g permettant d'observer ainsi des variations de masse qui, selon la température, peuvent être infimes

Avant chaque synthèse effectuée au long de ce travail, chaque sel précurseur a été soumis à l'analyse thermogravimétrique afin de vérifier différents paramètres. En prenant l'exemple d'un sel acétate, largement utilisés dans cette étude, l'ATG permet de mesurer le degré d'hydratation et le nombre d'acétate du sel précurseur.

Des hypothèses doivent être fournies pour réaliser les différents calculs. En reprenant l'exemple d'un sel acétate, deux pertes de masse sont généralement observées. La première, entre 100 et 200 °C, qui correspond à une perte d'eau et la seconde, entre 250 et 500 °C, qui correspond à la décomposition des acétates pour aboutir à la formation d'un oxyde. En supposant que la forme finale du matériau est un oxyde, il est alors possible de déterminer le nombre d'acétate et le degré d'hydratation du sel précurseur.

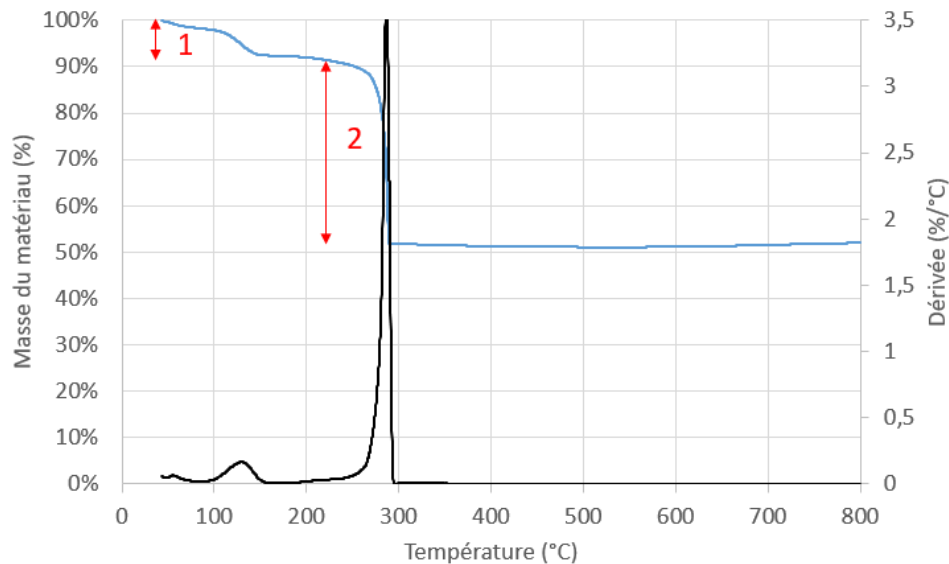


Figure 36 : Exemple d'un graphique obtenu à la suite d'une analyse ATG pour l'acétate de cérium.

En prenant l'exemple de la figure 34 avec l'acétate de cérium, deux pertes de masse sont observées. La première correspond à une perte d'eau (1), la masse se stabilise ensuite pour ensuite arriver à la perte des acétates (2). La masse reste ensuite invariante de 300 à 800 °C ce qui concorde avec l'hypothèse que le cérium se retrouve sous sa forme oxydée CeO_2 . De cette hypothèse peuvent être calculées les différentes quantités de matière associées à l'état du matériau selon la gamme de température considérée.

II.5.4 Physisorption – désorption d'azote

L'analyse par physisorption d'azote permet de renseigner sur les propriétés texturales d'un matériau. Cette méthode non-destructive permet d'observer un équilibre établi entre un liquide et un gaz.

Les analyses de physisorption ont été selon deux étapes distinctes sur l'appareil Micromeritics ASAP 2420. La première consiste à dégazer les matériaux à analyser sous vide (76 Pa pendant 5h sous 250 °C), cette étape permet de désorber l'humidité adsorbée à la surface des matériaux et également des carbonates qui peuvent se former à la surface avec le dioxyde de carbone atmosphérique. La seconde étape nécessite de placer les matériaux dégazés sous une température constante qui est fixée à -196 °C avec l'utilisation de Dewar remplis d'azote liquide. De l'azote gazeux est ensuite ajouté progressivement au sein des cellules contenant les matériaux à analyser sur une gamme de pression relative allant de 0 à 1. Les points collectés par l'outil de traitement donnent ainsi une information sur la quantité d'azote gazeux adsorbée ou désorbée selon la pression relative.

Différentes grandeurs peuvent ensuite être mesurées à l'aide des isothermes collectés par l'outil de traitement. Pour la surface BET (Brunauer, Emmett et Teller) la gamme de pression relative à considérer pour effectuer les calculs se situe entre 0,1 et 0,3.

La courbe représentant l'isotherme s'exprime en quantité adsorbée selon la pression relative. Les données obtenues sont traitées selon l'équation générale du modèle BET :

Équation 29

$$\frac{p/p^0}{v^a \cdot \left(1 - \frac{p}{p^0}\right)} = \frac{C-1}{C \cdot v_m^a} \cdot \frac{p}{p^0} \cdot \frac{1}{C \cdot v_m^a}$$

v^a (mL): Volume de gaz adsorbé à température et pression standard (NTP) soit 273,15 K et à 1 atmosphère.

p (Pa): Pression partielle d'adsorbat de vapeur en équilibre avec la surface de la température d'ébullition de l'azote à pression atmosphérique.

p^0 (Pa): pression de vapeur saturante de l'azote à 77,36 K.

C : Valeur constante liée à l'enthalpie d'adsorption de la première couche par rapport à l'enthalpie d'adsorption des couches suivantes

V_m^a : Volume de gaz adsorbé dans les conditions standards de température et de pression (STP) afin de produire une monocouche sur la surface du matériau (mL/g)

D'après l'équation 29 une courbe de type $y = ax+b$ est obtenue. La pente de cette courbe correspond donc à $\frac{C-1}{C \cdot v_m^a}$ et l'ordonnée à l'origine à $\frac{1}{C \cdot v_m^a}$. Il est ainsi possible de déterminer la valeur associée à v_m^a selon le calcul $1/(pente+ordonnée \text{ à l'origine})$.

Ainsi la surface spécifique notée S_{BET} est déterminée selon l'équation 30.

Équation 30

$$S_{BET} = \frac{v_m^a}{V} * N_a * A$$

V : Volume molaire de N_2 dans les conditions NTP (22,4 L.mol⁻¹)

N_a : Constante d'Avogadro (6,022.10²³ mol⁻¹)

A : Surface transversale efficace d'une molécule d'azote (0,162 nm²)

Il existe différents types de pores qui peuvent être classés selon leurs tailles : pour une taille inférieure à 2 nm il s'agit de micropores, entre 2 et 50 nm des mésopores et enfin pour une taille supérieure à 50 nm des macropores²⁸⁰. Par suite d'une analyse par physisorption d'azote différents isothermes sont obtenus communiquant une information relative à la structure des pores associés. Ces derniers sont classés selon des normes établies, ils se classent en six types, comme présentés dans la figure 35.

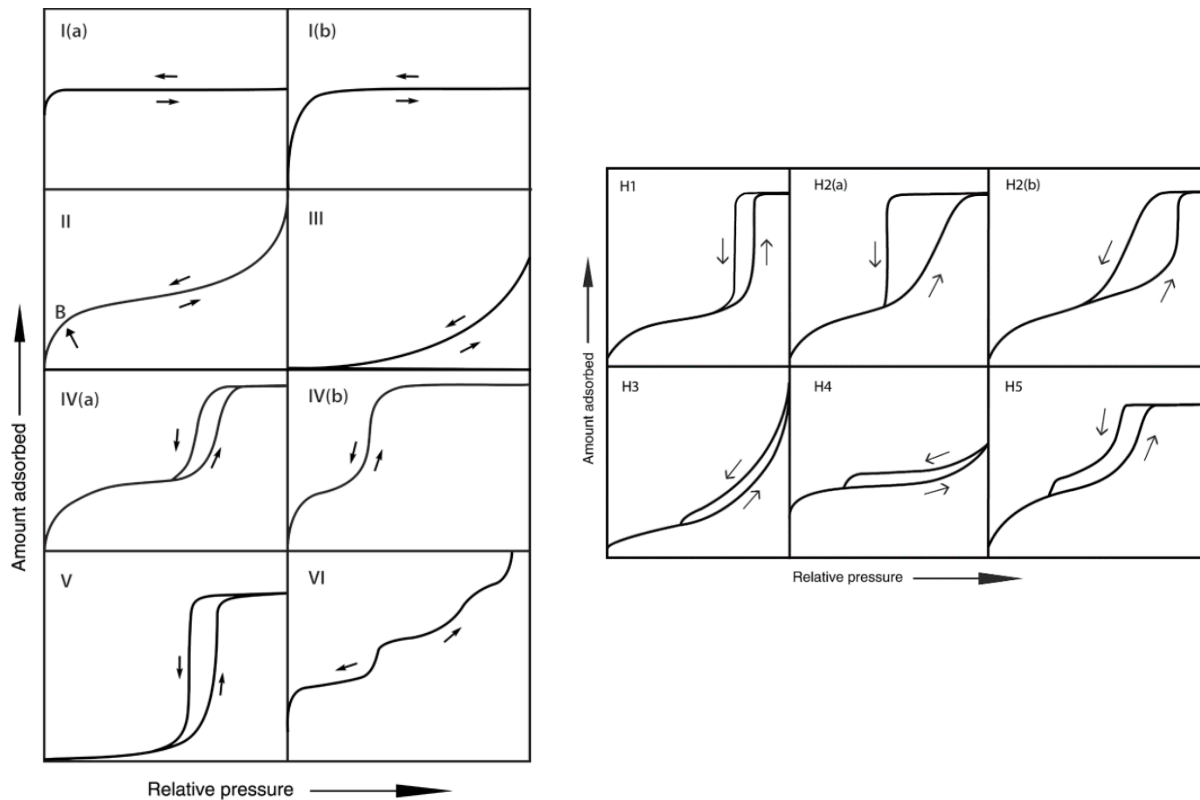


Figure 37 : Différents types d'isothermes par physisorption et les boucles d'hystérésis ²⁸¹.

Les matériaux développés tout au long de cette étude présentent des porosités avec des mésopores, les isothermes obtenus correspondent au type IV(a) sur la figure 35. Les traitements thermiques appliqués à l'issue des synthèses sont proches pour l'ensemble des catalyseurs qui seront présentés dans les chapitres suivant. Ces traitements nécessitent des températures relativement élevées qui influent négativement sur la porosité et la surface BET des matériaux, principalement en raison du phénomène de frittage qui conglomère les différentes particules présentes à la surface sous l'effet de la température.

II.5.5 Réduction en température programmée avec le dihydrogène (TPR-H₂)

La réduction en température programmée assistée par le dihydrogène a été utilisée dans ce travail pour déterminer la capacité des catalyseurs synthésés à se réduire. Cette analyse permet de récolter des informations sur la température de réduction d'un échantillon permettant de définir une température minimum à imposer lors d'une réduction précédant un test catalytique mettant en jeu une phase métallique. La TPR-H₂ renseigne également sur la quantité d'hydrogène consommé lors de l'analyse (mmol/g_{catalyseur}) donnant une information sur la réductibilité des espèces.

L'analyse est effectuée sur l'appareil Micromeritics Autochem II, le dispositif utilisé pour l'analyse peut être résumé selon le schéma suivant :

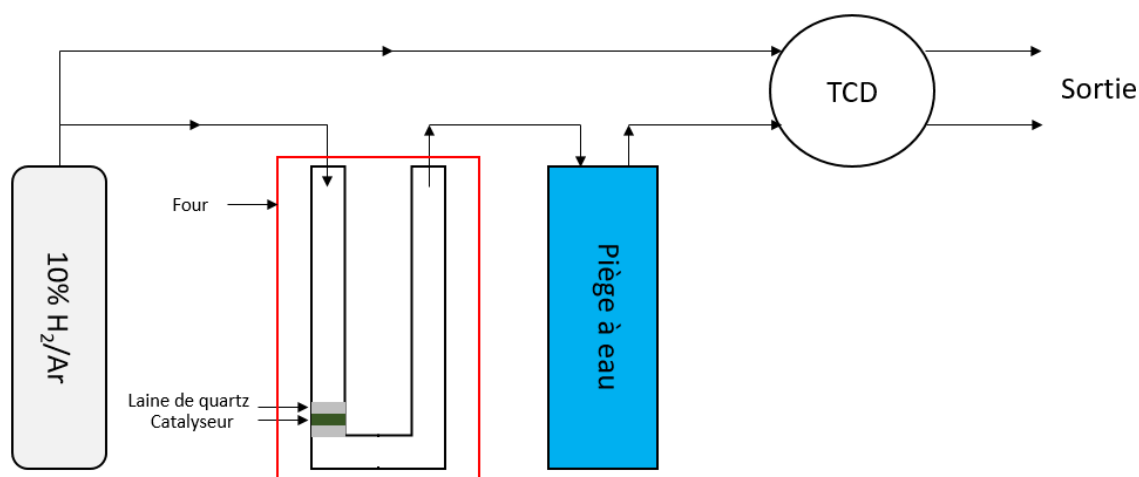


Figure 38 : Schéma descriptif du principe de l'analyse TPR.

Comme indiqué dans la figure 36 un flux d'hydrogène à une concentration connue (10% H₂ dans Ar) et continu est introduit dans le réacteur en quartz sur le lit catalytique (supporté par de la laine de quartz), le réacteur est entouré d'un four chauffant et la mesure de la température est obtenue avec un thermocouple placé au niveau du lit catalytique à l'extérieur du réacteur. Suite aux réactions de réduction associées à chaque type d'échantillons, de l'eau est produite et piégée avant analyse par l'intermédiaire d'un piège refroidi à -20 °C. La détection associée à la consommation d'hydrogène s'effectue par une différence de conductivité relevée par un détecteur de conductivité thermique (TCD) et un TCD référence, l'enregistrement s'effectue tout au long de la manipulation. Une calibration est réalisée au préalable en utilisant un mélange H₂/N₂ qui permet dans un premier temps d'obtenir une information sur les compositions instantanées, puis après intégration des pics obtenus, d'accéder aux quantités d'hydrogène consommées lors de la réduction.

Il est possible de déterminer la réductibilité des catalyseurs en s'appuyant sur la consommation d'hydrogène, obtenue à l'issue d'une analyse (en mmol/g). Il faut alors déterminer la quantité de matière du dihydrogène consommé ainsi que la quantité de matière théorique du métal sous sa forme oxydée. En divisant ces deux quantités de matière un pourcentage est obtenu et indique la réductibilité du catalyseur analysé.

Il est possible de modifier des paramètres qui sont fixés ici, dans ce travail, la rampe de température (10 °C/min jusqu'à 900 °C), la masse d'échantillon (50 mg de catalyseur) et le flux entrant (50 NmL/min).

II.5.6 Désorption en température programmée de CO₂ et de NH₃ (TPD-CO₂ / TPD-NH₃)

La quantification des sites basiques est effectuée à l'aide de la TPD-CO₂. Le dioxyde de carbone étant une molécule acide, elle agit ici comme molécule sonde de la basicité. En se fixant aux sites basiques du catalyseur, avec des forces d'interaction variables, une variation du signal TCD est obtenue aux températures correspondantes.

L'appareil, utilisé pour effectuer les analyses, est identique à celui présenté dans la figure 7, à l'exception du gaz utilisé pour l'analyse qui est ici 5%CO₂/He avec une masse d'échantillon d'environ 300 mg. Dans un premier temps le système entier est purgé, puis une rampe de température est

effectuée sous inerte (He) jusqu'à 700 °C (20 °C.min⁻¹) pour nettoyer l'échantillon d'éventuelles espèces adsorbées sur le composé. Le refroidissement s'effectue jusqu'à 50 °C, toujours sous inerte. De cette température le mélange gazeux utilisé pour l'analyse est inséré dans le système sous un flux de 50 NmL.min⁻¹. Les sites basiques du catalyseur sont ainsi saturés lors de cette étape d'adsorption de CO₂ à 50 °C. Une purge sous inerte est effectuée afin d'éliminer le « surplus » des molécules physisorbées aux sites basiques pouvant ainsi perturber l'analyse. La dernière étape consiste à monter en température (20 °C.min⁻¹ dans ce travail) progressivement dans l'optique de désorber les molécules sondes des sites basiques. Lors de la désorption, plusieurs variations du signal TCD, en fonction de la température, peuvent être observées selon le catalyseur analysé. À des températures de désorption plus faibles (50-250 °C) sont caractérisés les sites faiblement basiques résultant d'une faible interaction entre le site et la molécule sonde, puis des sites moyennement basiques (250-500 °C) à des températures légèrement supérieures et enfin des sites à forte basicité aux températures plus élevées (500-700 °C).

Des déconvolutions de ces différents pics peuvent être réalisées afin de quantifier les différents types de site observés lors de l'analyse. Dans cette étude la déconvolution de ces pics s'est avérée complexe, la TPD-CO₂ a été utilisée pour comparer des catalyseurs avec des métaux différents ce qui a entraîné des décalages sur les températures de désorption du CO₂ ainsi que de superpositions de ces pics. Une superposition des différents profils a été préférée pour juger visuellement les proportions des différents types de sites. Des comparaisons ont néanmoins pu être réalisées en comparant les températures de désorption des différents sites ainsi que la proportion de ces derniers en s'appuyant sur la représentation visuelle du profil associé au catalyseur.

La mesure de l'acidité de la surface s'effectue à l'aide de la désorption en température programmée de NH₃ (TDP-NH₃). L'ammoniac est une molécule basique, elle agit donc comme molécule sonde de l'acidité. La procédure de l'analyse est similaire à la TPD-CO₂ tout comme l'appareillage utilisé, exception faite au gaz utilisé lors des mesures qui est ici 5%NH₃/He. Les variations du signal TCD, observées à l'issue d'une analyse, donnent une information sur la force des sites acides détectés. En suivant le même raisonnement décrit auparavant, les sites détectés à basse température (50-250 °C) sont identifiés comme faiblement acides, pour des températures supérieures (250-500 °C) les pics observés sont associés à des sites moyennement acides et des sites fortement acides pour les hautes températures (500-700 °C).

La quantification de ces différents sites acides n'est pas présentée dans cette étude. Comme il a été énoncé pour la TPD-CO₂, le décalage des pics en fonction de la température et le chevauchement de ces derniers restreint la mise en place d'une déconvolution claire et cohérente. Pour la TPD-NH₃ les observations se sont portées sur la comparaison des différents profils associés aux catalyseurs en regardant les différentes températures de désorption et la proportion des sites acides en suivant l'intensité du signal TCD. Les données relatives à ces analyses présentées dans ce manuscrit sont rapportées à la masse des catalyseurs.

II.5.7 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique permet d'obtenir des informations sur la structure de surface, sur son homogénéité et sur l'organisation structurale du matériau analysé avec des images de très haute résolution (avec un grossissement allant jusqu'à x100 000 pour un champ de vision situé à une échelle de 100 nm).

Comme il est montré sur la figure 37 cette méthode utilise le principe des interactions électrons-matière :

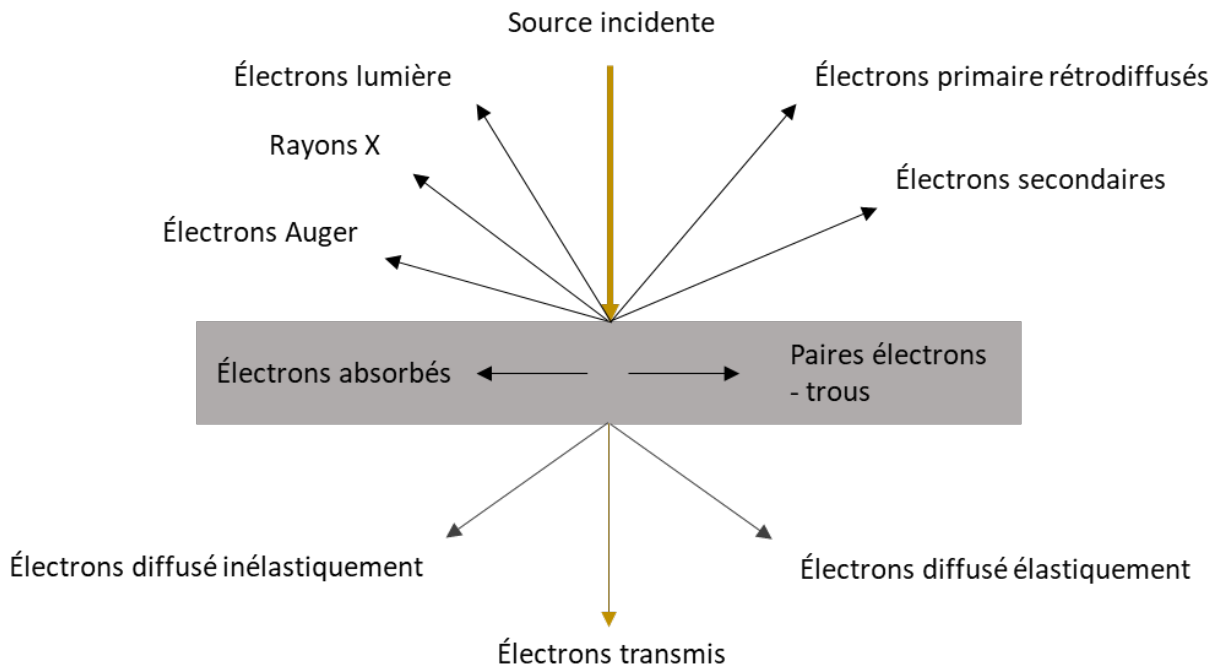


Figure 39 : Schéma représentant le principe d'interaction électron-matière utilisé dans le cadre des analyses MEB.

Selon la figure 37, lorsqu'une source incidente sous la forme d'un faisceau d'électrons entre en contact avec un solide, de multiples interactions se produisent. Les rayons X trouvent une utilité dans l'analyse EDX et DRX, les électrons Auger pour l'XPS. Dans le cas du MEB les électrons secondaires sont utilisés, ils possèdent une énergie inférieure aux électrons primaires (ces derniers ne perdent que très peu d'énergie mais sont amenés à changer de direction suite à une interaction élastique). Ces électrons primaires subissent dans le solide des interactions inélastiques qui, lorsqu'elles produisent suffisamment d'énergie, éjectent l'électron secondaire permettant alors de reconstituer les images haute résolution en trois dimensions.

Avant de procéder à l'observation d'images sur le MEB il est nécessaire de traiter l'échantillon auparavant. Une faible masse de l'échantillon est prélevée (1-5 mg) et est ensuite recouverte d'une fine pellicule d'or pour les échantillons non conducteurs. Si une analyse EDX est réalisée en parallèle ce recouvrement n'est pas réalisé pour éviter une perturbation lors de la quantification. Une fois cette étape accomplie le solide est placé dans le microscope ZEISS GeminiSEM 500.

L'utilité dans ce manuscrit du MEB réside dans la compréhension de la morphologie du catalyseur synthétisé et de son homogénéité.

II.5.8 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

Le principe de l'analyse par spectroscopie de photoélectrons X peut s'expliquer à l'aide de la figure 38.

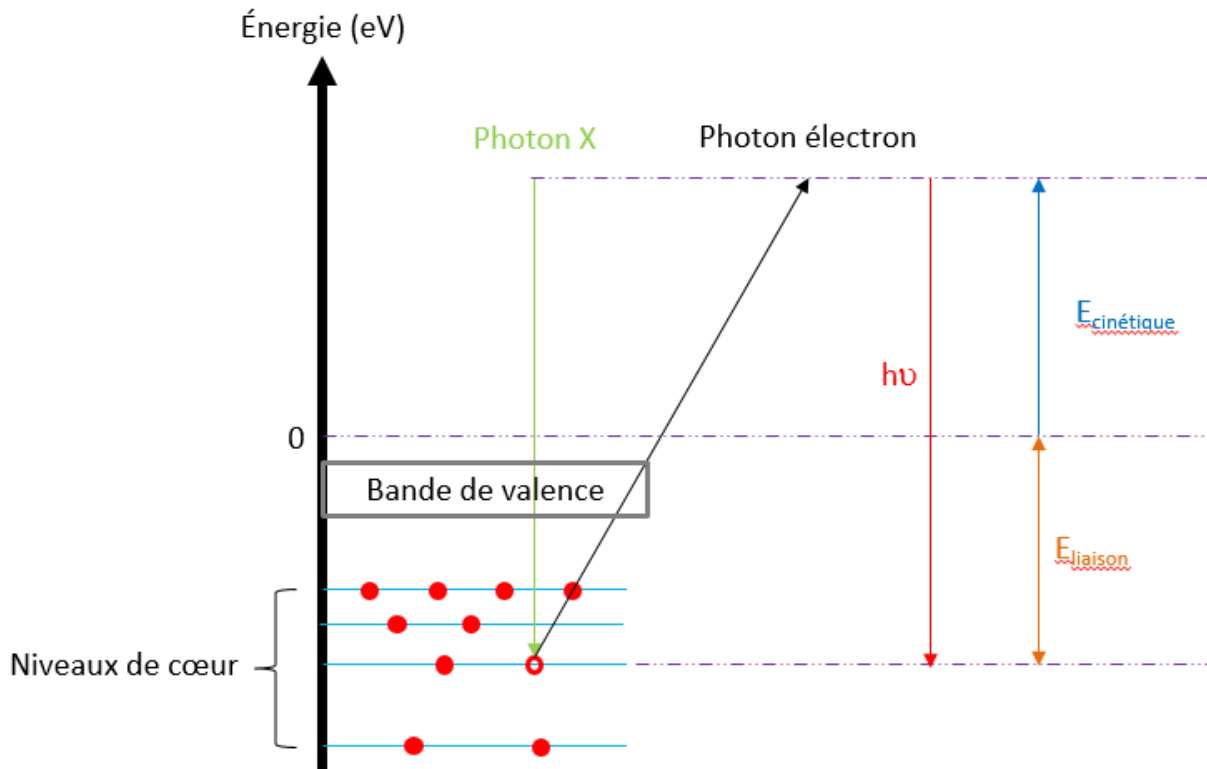


Figure 40 : Schéma explicatif de l'analyse par spectroscopie de photoélectrons X.

Le principe de l'analyse XPS, schématisé dans la figure 38, est le suivant : une source incidente de photons X est émise sur l'échantillon analysé jusqu'à rencontrer un électron dans les niveaux de cœur, cet électron est alors réémis sous forme de photo électron détectable par XPS. Cet électron possède une énergie de liaison inférieure à l'énergie émise par la source ($h\nu$). L'énergie peut être calculée en effectuant la différence entre $h\nu$ et l'énergie de liaison, donnant une information sur la structure électronique de l'échantillon.

Les analyses ont été effectuées par Dr. Papaefthymiou avec un spectromètre à vide ultra-haut couplé à un analyseur d'électrons hémisphériques VSW Class WA. La source de rayons X utilisée correspond à une double anode d'aluminium Al K α X-ray de 1486,6 eV, les spectres dit généraux et haute résolution sont enregistrés sous énergie constante (44 et 22 eV).

La spectroscopie de photoélectrons X permet de recueillir diverses informations comme l'énergie de liaison des éléments, cette grandeur est mesurée après une correction par le pic caractéristique du carbone (284,6 eV). Chaque analyse XPS présente une pollution au carbone même si le matériau considéré ne présente pas de carbone dans sa structure, cette contamination peut s'expliquer par la présence de carbone, omniprésent dans l'atmosphère ambiante, ce dernier se déposant sous forme de nanocouches à la surface de l'échantillon, l'analyse XPS mesurant la surface des échantillons (de l'ordre du nanomètre) il est logique de retrouver l'élément à chaque analyse.

Les résultats sont traités à l'aide du logiciel CasaXPS[®], un fond non-linéaire du modèle Shirley est soustrait au spectre, la forme des pics et l'énergie de liaison associée aux différents éléments peuvent être comparées avec les données présentées dans la littérature. Il est également possible de déterminer le degré d'oxydation des éléments pour les pics bien définis, il arrive que pour certains composés des pics de plus grande taille présentent différents degrés d'oxydations, il est alors nécessaire d'effectuer une déconvolution. Enfin une quantification en pourcentage atomique est

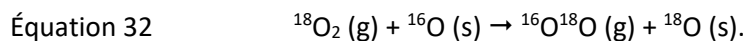
réalisable en prenant soin de vérifier l'intégration et la déconvolution de chaque pic considéré pour l'analyse. La composition atomique de la surface des catalyseurs est déterminée avec l'équation 31.

$$\text{Équation 31} \quad X_i (\%) = \frac{A_i / \text{ASF}_i}{\sum_1^n A_i / \text{ASF}_i}$$

Avec X_i le pourcentage atomique de l'élément considéré, A_i l'aire obtenue après déconvolution du pic de l'élément et ASF_i le facteur de sensibilité atomique (ou atomic sensitivity factor en anglais) qui ont été obtenus dans une publication ²⁸² et qui ont été utilisés dans l'ensemble de ce travail. La composition atomique ainsi calculée ne prend en compte que la surface analysée de l'échantillon (avec une profondeur d'analyse située entre 2 et 3 nm par rapport à la surface) et non l'ensemble du matériau.

II.5.9 Échange isotopique de l'oxygène

Des analyses d'échange isotopique réalisées avec de l'oxygène marqué $^{18}\text{O}_2$ ont été réalisées à l'IC2MP à Poitiers par Dr. Nicolas Bion. Le procédé utilisé pour réaliser les analyses est le suivant : activation du matériau (sous inerte à haute température) → refroidissement à la température du début d'analyse → purge sous vide et/ou sous inerte → envoi du mélange isotopique (sous pression 50-100mbar). Une masse de catalyseur comprise entre 20 et 200 mg est utilisée pour un test, les données sont traitées par un spectromètre de masse qui permet de détecter les différents produits obtenus. Seules les valeurs obtenues pour $^{18}\text{O}_2$ et $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ sont représentées sur les résultats d'échange isotopique, l'équation 32 est considérée pour ces analyses.



Cette analyse délivre une information sur la mobilité des oxygènes à la surface des catalyseurs en considérant la proportion d'oxygène marqué $^{18}\text{O}_2$ consommée et du mélange $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ en fonction de la température.

Chapitre III

Catalyseurs de référence et mise en place du montage catalytique

III.1 Introduction

La mise en place du montage réactionnel utilisé pour effectuer des mesures d'activité catalytique pour la réaction du couplage oxydant du méthane a nécessité l'élaboration de matériaux dits de référence. Des catalyseurs à la fois réactifs et stables ont été privilégiés pour optimiser le montage réactionnel.

À la suite d'une étude bibliographique portée sur les différents catalyseurs recensés dans la littérature, des catalyseurs du type $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot\text{Mn}/\text{SiO}_2$ ont été choisis pour réaliser cette étude préliminaire. Ces matériaux figurent parmi les meilleurs catalyseurs recensés avec des rendements en C_2 supérieurs à 20% avec une stabilité acceptable²⁸³. De plus, les synthèses associées à ces catalyseurs sont relativement simples, peu onéreuses et en adéquation avec le matériel disponible dans le laboratoire.

Différentes synthèses ont été réalisées en variant certaines étapes du protocole originel établi en s'inspirant du travail réalisé par A. Aseem *et al.*²⁸⁴. Les matériaux obtenus ont ainsi pu être caractérisés à l'aide de différentes méthodes de caractérisation (DRX ; BET ; XPS ; MEB).

Les performances catalytiques des catalyseurs ont été mesurées en scrutant les différents paramètres qui peuvent influencer le rendement en C_2 pour la réaction OCM (température, GHSV, ratio $\text{CH}_4:\text{O}_2$, effet d'une dilution, vérification de l'absence de limitations diffusionnelles) afin de déterminer des conditions opératoires idéales pour maximiser la production d'éthylène avec ces matériaux. Des tests de stabilité ont également été réalisés.

Ce chapitre se décompose en 6 parties. La première porte sur les synthèses des catalyseurs et les variations opérées. La deuxième partie recense les caractérisations des matériaux. La troisième partie présente les activités catalytiques des catalyseurs avec les optimisations des conditions de réaction, les tests de stabilité et la vérification de l'absence de limitation de diffusion. La quatrième partie présente les différentes configurations du réacteur utilisées pour effectuer les tests catalytiques. Enfin un bilan de chimie verte sera effectué dans la cinquième partie, suivie des conclusions du chapitre dans la sixième et dernière partie.

III.2 Synthèse des catalyseurs de référence $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$

Les catalyseurs de référence ont été synthétisés avec les méthodes d'imprégnations à sec et par voie humide.

Les différentes modifications apportées à ces deux modes de synthèses sont présentées dans la figure 39.

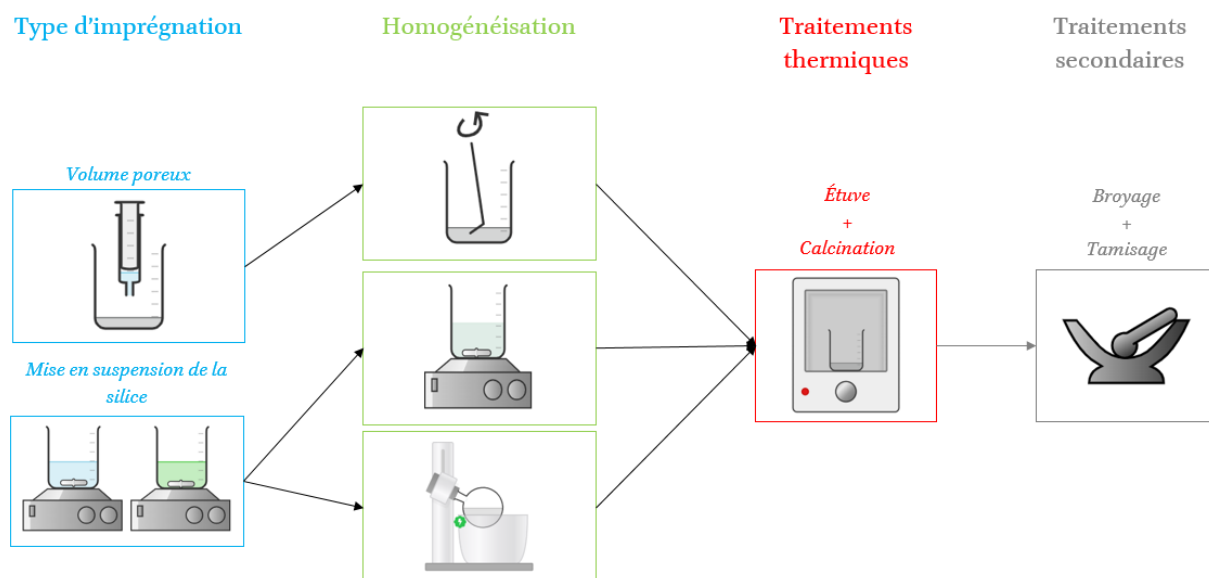


Figure 41 : Schéma des différentes étapes des synthèses des catalyseurs de référence.

Pour l'imprégnation à sec le chemin de synthèse présenté dans la figure 39 ne montre pas de modification possible, les variations du chargement des espèces actives sur le support sont, avec les variations apportées aux températures de calcination, les seules modifications qui ont été apportées pour ce mode de synthèse. Pour l'imprégnation voie humide deux modes d'homogénéisation ont été considérés, à savoir l'agitation magnétique et l'utilisation d'un évaporateur rotatif, des variations ont également été réalisées sur les différents chargement des phases actives.

Pour les imprégnations par voie humide, une étude a été portée sur l'ordre d'imprégnation des deux phases actives (Na_2WO_4 et MnO_x) en suivant deux protocoles distincts :

- Déposer une unique phase active sur la silice (MnO_x ou Na_2WO_4), effectuer l'étape d'homogénéisation et de séchage à l'étuve puis imprégner la seconde phase active en effectuant à nouveau les étapes d'homogénéisation et les traitements thermiques.
- Déposer une unique phase active sur la silice (MnO_x ou Na_2WO_4), effectuer l'étape d'homogénéisation, de séchage à l'étuve et la calcination puis imprégner la seconde phase active en effectuant à nouveau l'ensemble des différentes étapes.

Ces séparations ont pour but de mettre en évidence l'impact des espèces actives sur les modifications structurales du support et sur l'activité catalytique. L'ordre d'imprégnation a également été considéré en effectuant deux synthèses du même type mais en ajoutant le tungstate de sodium en premier puis le manganèse ensuite et inversement. Enfin une rapide analyse de l'influence du temps et de la température de calcination a également été réalisée pour déterminer la température limite nécessaire pour l'obtention d'une activité catalytique équivalente à celle obtenue pour une calcination à $850\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$.

Tableau 6 : Code, compositions massique et molaire de l'ensemble des catalyseurs de référence synthétisés.

Code	Composition % massique	Composition % molaire
2M-R	2,2%Mn/SiO ₂	2,4%Mn/SiO ₂
5NW-R	5,1%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	1,1%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂
1M3NW-VP	1,1%Mn.2,7%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	1,2%Mn.0,6%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂
2M5NW-VP	1,9%Mn.4,7%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	2,2%Mn.1,0%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂
2M5NW-2VP	1,9%Mn.4,7%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	2,2%Mn.1,0%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂
2M5NW-R	2,3%Mn.5,0%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	2,6%Mn.1,1%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂
7M18NW-R	7,5%Mn.18,4%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	13,2%Mn.6,1%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂
2M5NW-AM	2,4%Mn.5,1%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	2,7%Mn.1,1%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂
2M5NW-AMISE	2,7%Mn.4,9%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	3,1%Mn.1,0%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂
2M5NW-RISE	2,0%Mn.5,2%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	2,3%Mn.1,1%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂
5NW2M-RISE	2,0%Mn.5%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	2,3%Mn.1,1%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂
2M5NW-RISEC	2,0%Mn.5,1%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	2,3%Mn.1,1%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂
5NW2M-RISEC	2,0%Mn.5,0%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	2,3%Mn.1,1%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂
2M5NW-2VP8001	2,0%Mn.5,0%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	2,3%Mn.1,1%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂
2M5NW-2VP7508	2,0%Mn.5,0%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	2,3%Mn.1,1%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂
2M5NW-2VP7501	2,0%Mn.5,0%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	2,3%Mn.1,1%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂
2M5NW-2VP7008	2,0%Mn.5,0%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	2,3%Mn.1,1%Na ₂ WO ₄ /SiO ₂

Le Tableau 6 liste l'ensemble des catalyseurs synthétisés dans ce chapitre avec les compositions massique et molaire associées. Na₂WO₄ correspond à NW et Mn à M, l'ordre d'imprégnation est défini dans l'ordre, si M est positionné avant NW dans le code, c'est que le manganèse a été imprégné avant le tungstate de sodium. Les chiffres correspondent à la composition massique de l'échantillon. La terminaison renseigne sur la modification de synthèse considérée :

- R pour une homogénéisation à l'évaporateur rotatif
- VP pour une imprégnation à sec au volume poreux, 2VP le double du volume poreux de la silice
- AM pour une homogénéisation par agitation magnétique
- IS pour une imprégnation séparée, par l'étuve E, par l'étuve et la calcination EC
- 8001-7508 correspondent à l'étape de calcination : 8001 pour 800 °C pendant 1h, 7508 pour 750 °C pendant 8 h ect.
- R, AM, AMISE, RISE, RISEC correspondent à des imprégnations voie humide.

En prenant deux exemples cela donne pour 2M5NW-AMISE : 2%_{mass}Mn.5%_{mass}Na₂WO₄/SiO₂ par agitation magnétique avec une imprégnation séparée par l'étuve en imprégnant le manganèse en premier. 7M18NW-R : 7%_{mass}Mn.18%_{mass}Na₂WO₄/SiO₂ par évaporateur rotatif avant l'ajout du manganèse en premier.

L'ensemble des synthèses réalisées dans ce chapitre présente un rendement proche de 100%.

III.3 Caractérisation des catalyseurs de référence

III.3.1 Densité apparente

La densité apparente de l'ensemble des catalyseurs synthétisés a été mesurée, les valeurs sont répertoriées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Densités apparentes des catalyseurs de référence.

Code	Densité apparente (g/cm ³)
2M-R	N.D
5NW-R	0,38
2M5NW-VP	0,23
2M5NW-2VP	0,26
1M1NW-2VP	0,20
2M5NW-R	0,36
7M18NW-R	0,55
2M5NW-AM	0,42
2M5NW-AMISE	0,47
2M5NW-RISE	0,54
5NW2M-RISE	0,45
2M5NW-RISEC	0,57
5NW2M-RISEC	0,34

Le mode de synthèse influe sur la densité apparente, lorsque la silice est imprégnée au volume poreux la densité résultante est moindre en raison d'un manque d'homogénéité observable à l'œil nu avec la présence de silice amorphe. La présence de silice amorphe est facilement repérable, de couleur blanche et avec une texture poudreuse particulièrement pulvérulente. Lorsque le taux de chargement des phases actives diminue, la densité diminue également, la proportion de silice amorphe augmente visuellement.

III.3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Une étude a été portée sur l'évolution de la cristallisation des catalyseurs selon les espèces ajoutées sur le support. Une comparaison a donc été réalisée entre différents matériaux dont les diffractogrammes sont présentés dans la figure 2.

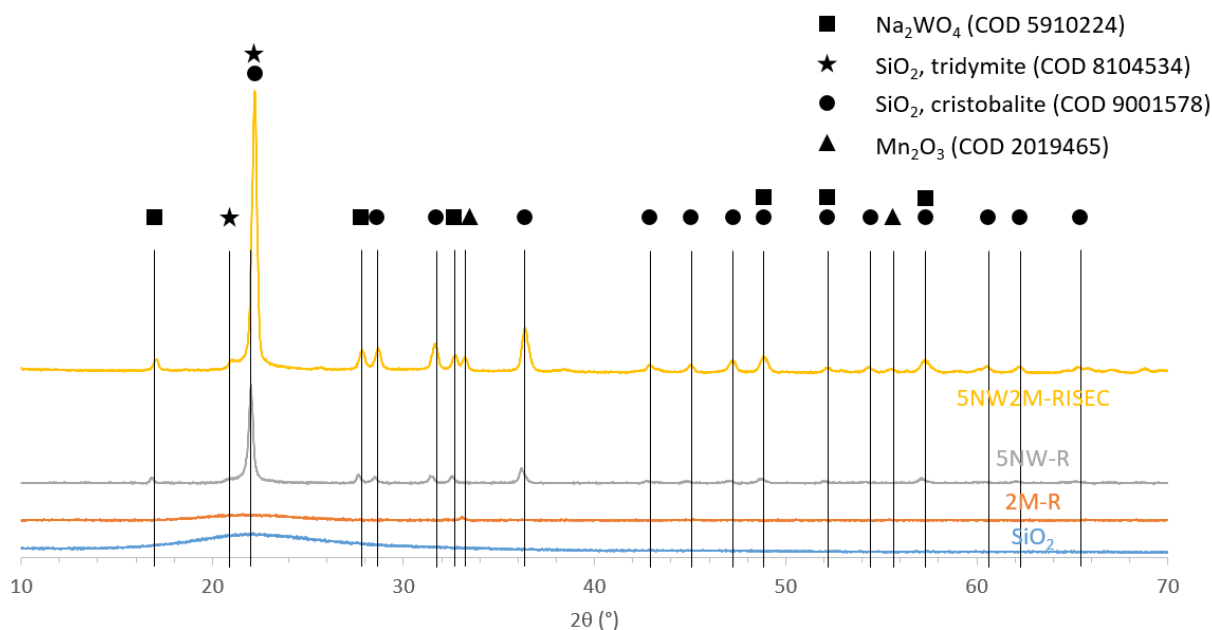


Figure 42 : Évolution de la cristallinité de la silice selon les espèces imprégnées, SiO₂ sans traitement, 2M-R, 5NW-R et 5NW2M-RISEC.

L'ensemble des raies présentes dans les catalyseurs de référence est attribué dans la Figure 42. La silice seule n'est pas cristalline et donc amorphe, l'ajout du manganèse (2M-R) conduit à l'obtention d'une raie caractéristique de la phase Mn₂O₃ sans pour autant contribuer à la cristallisation de la silice. L'ajout du tungstate de sodium sur la silice amorphe (5NW-R) permet d'observer la phase Na₂WO₄ mais également les raies caractéristiques de la silice cristallisée cristobalite. Le catalyseur 5NW2M-RISEC contient l'ensemble des raies observées pour les précédents matériaux, à savoir de l'oxyde de manganèse, du tungstate de sodium et de la silice cristallisée sous la forme de cristobalite. Le diffractogramme de 5NW2M-RISEC présente la meilleure cristallinité pour la série présentée dans la figure 2, un effet synergique du tungstate de sodium et de l'oxyde de manganèse semble être à l'origine de la cristallisation de la silice.

Dans la littérature, l'attribution des raies associées à l'oxyde de manganèse n'est pas toujours identique^{101,284,285} pour la raie à $2\theta \approx 33^\circ$. L'ensemble des catalyseurs de référence synthétisés présentent des diffractogrammes similaires, des comparaisons ont donc été réalisées entre les différents catalyseurs pour effectuer des attributions cohérentes.

Selon la base de données de l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), le passage de la forme cristalline du quartz en tridymite s'effectue à 870 °C et de la tridymite en cristobalite à 1 470 °C²⁸⁶. Il a été vu dans le chapitre I que l'ajout de sodium permettait de catalyser la formation de cristobalite à une température bien plus basse que 1 470 °C, la formation de tridymite ne semble pas être catalysée. Il est observé dans la figure 2 que le manganèse ne participe pas à la cristallisation de la silice lorsqu'il est ajouté seul sur le support, en revanche, lorsque le tungstate de sodium est ajouté sur la silice, cette dernière se cristallise en cristobalite.

L'ajout des phases actives conduit à la formation de silice cristallisée sous la forme cristobalite mais également sous la forme tridymite, repérée par une étoile sur la figure 40. Cette autre phase cristalline de la silice est repérée par deux épaulements à $2\theta = 21^\circ$ et à $2\theta = 23^\circ$ mais qui est, lui, confondu avec la cristobalite. La faible définition de la tridymite sur le diffractogramme de 5NW2M-RISEC, présenté dans la figure 2, peut s'expliquer par la température de calcination du catalyseur, définie à 850 °C. En reprenant les données de l'INRS, cette température est inférieure à celle nécessaire pour l'obtention

de la phase cristalline de la tridymite. Sa formation ne semble donc pas être catalysée par les éléments imprégnés sur la silice..

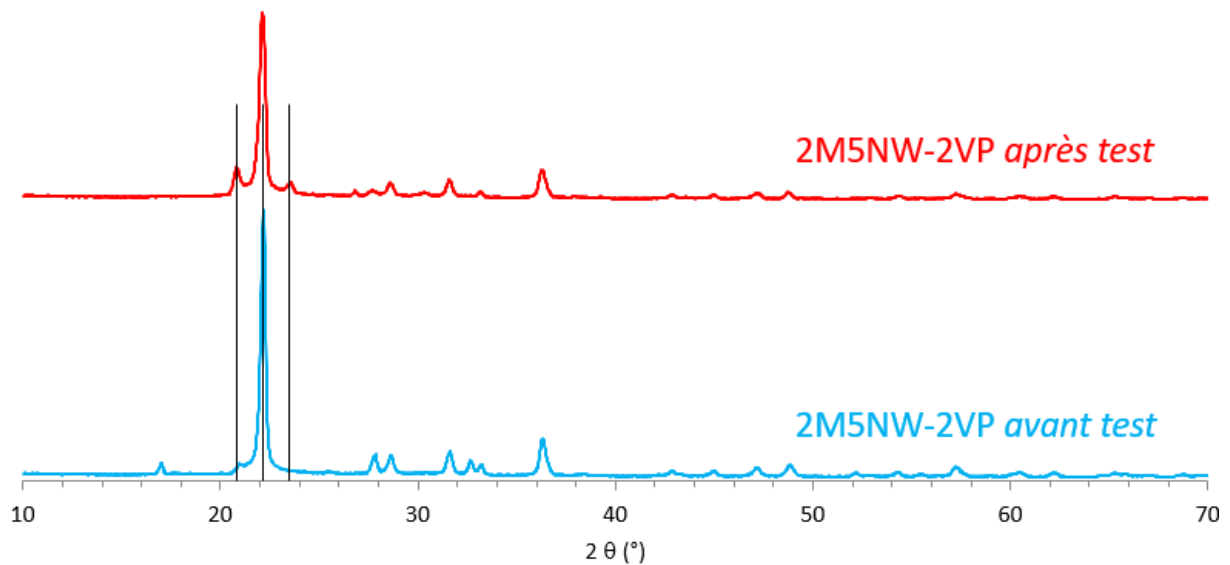


Figure 43 : Diffractogrammes du catalyseur 2M5NW-2VP avant et après un test catalytique en montée de température (750→850 °C par échelon de 25 °C sous un flux de 30 NmL.min⁻¹, CH₄:O₂ = 2:1).

Les trois raies principales de la phase cristalline associée à la tridymite sont représentées par les traits noirs (COD 8104534) sur la Figure 43. Ces raies sont mieux définies à la suite d'un test catalytique dont la température maximale atteinte est de 850 °C. Le caractère exothermique de la réaction OCM et la présence, supposée, de points chauds dans le lit catalytique laisse penser que le catalyseur récupéré après le test a été exposé à des températures supérieures à 850 °C favorisant ainsi la formation de la tridymite.

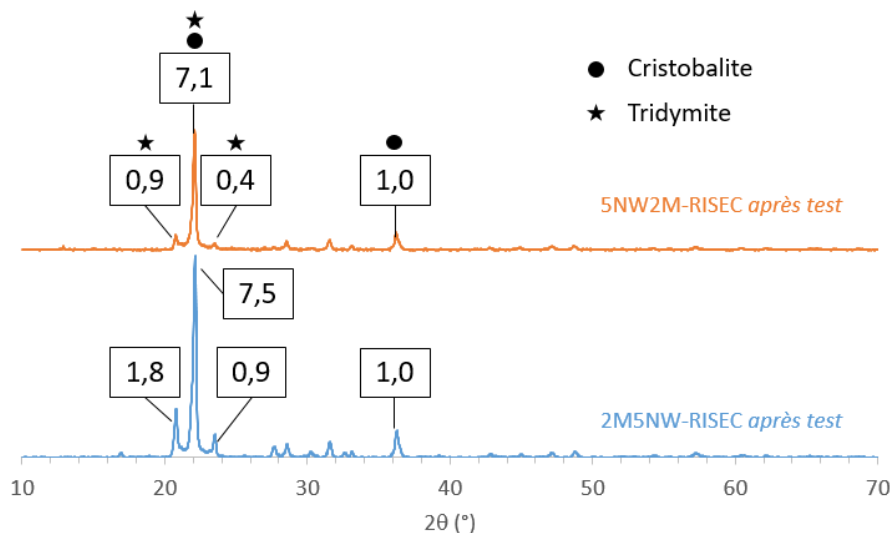


Figure 44 : Comparaison des intensités des raies associées à la tridymite et à la cristobalite des diffractogrammes des catalyseurs 2M5NW-RISEC et 5NW2M-RISEC après un test catalytique en montée de température (750→850 °C par tranche de 25 °C sous un flux de 30 NmL.min⁻¹, CH₄:O₂ = 2:1).

Il a été remarqué dans cette étude que l'ordre d'imprégnation des phases actives (avec les catalyseurs –RISEC principalement) conduisait à une définition plus ou moins définie de la tridymite. La figure 42 présente un comparatif entre les différentes intensités des raies associées à la phase cristalline de la tridymite pour deux catalyseurs où l'ordre d'imprégnation est inversé (tungstate de sodium avant le manganèse et inversement). En normant à 1 la raie correspondant à la cristobalite à $2\theta = 36,5^\circ$, une comparaison des rapports d'intensité avec les raies correspondantes à la tridymite peut être effectuée en divisant l'intensité des raies de la tridymite par l'intensité de la raie de la cristobalite. La raie à $2\theta = 36,5^\circ$ est choisie puisqu'elle est la mieux définie sans présenter une double phase (avec la tridymite ou le tungstate de sodium). En comparant les deux diffractogrammes de la Figure 44, un rapport 2 d'intensité relative entre les deux catalyseurs est visible pour les raies à $2\theta = 20,9$ et $23,6^\circ$ avec une intensité des raies associées à la tridymite bien supérieures lorsque le manganèse est imprégné en premier sur la silice. L'ordre d'imprégnation de ces deux sels présente une influence dans l'évolution structurale du composé après un test catalytique. En effet lorsque Na_2WO_4 est ajouté en premier sur la silice, la phase tridymite semble moins favorisée à être formée à l'issue d'un test. Cette hypothèse s'appuie principalement sur les raies à $2\theta = 20,9$ et $23,6^\circ$ puisque la raie à $2\theta \approx 22^\circ$ confond les deux phases cristallines de la silice. L'ajout du manganèse en premier permet de favoriser la formation de tridymite à l'inverse du tungstate de sodium qui va, de manière sélective, former majoritairement la phase α -cristobalite. Des comparaisons des activités catalytiques seront présentées dans une partie suivante pour mesurer l'effet catalytique de ces modifications structurales intervenant pendant la réaction.

La formation de tridymite (α -tridymite) a déjà été recensée dans la littérature^{285,287–289}, mais la plupart des publications n'apportent pas d'explications approfondies à la formation de cette phase. L'étude de G. D. Nipan²⁸⁹ met en avant le rôle joué par le tungstate de sodium et le l'oxyde de manganèse imprégnés sur la silice. En l'absence de ces espèces la transition observée cristobalite \rightarrow tridymite n'est pas constatée.

Une autre comparaison des rapports d'intensité a été réalisée, les résultats sont présentés dans la figure 5.

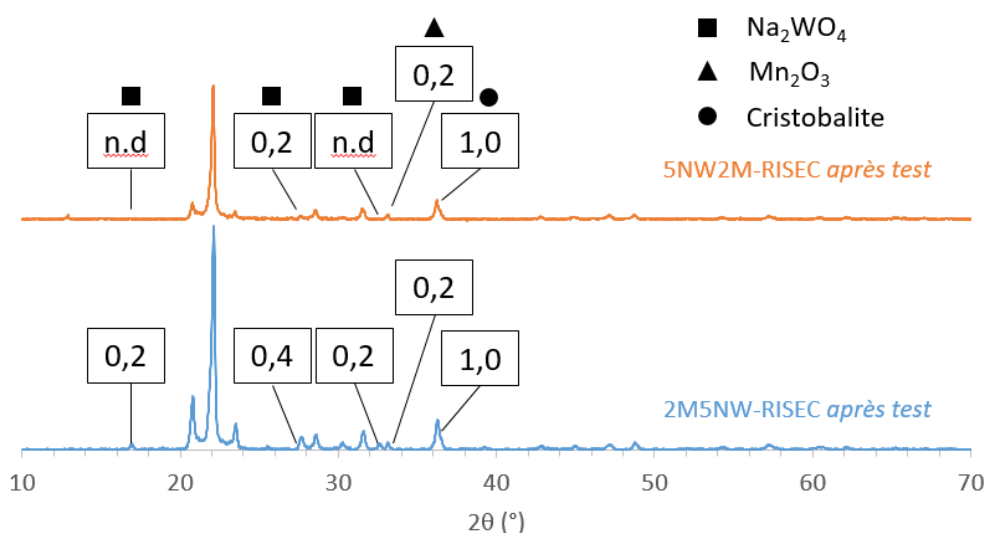


Figure 45 : Comparaison des intensités des raies Na_2WO_4 et Mn_2O_3 des diffractogrammes des catalyseurs 2M5NW-RISEC et 5NW2M-RISEC après un test catalytique sous forme de rampe de température ($750 \rightarrow 850^\circ\text{C}$ par tranche de 25°C sous un flux de $30\text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).

La comparaison présentée dans la figure 43 se concentre sur les intensités des raies associées à Na_2WO_4 et Mn_2O_3 pour deux catalyseurs, dont l'ordre d'imprégnation des phases actives est différent, après un test catalytique. La même raie associée à la phase cristobalite, sélectionnée dans la comparaison précédente, est normée à 1. Par lecture de la Figure 45, le rapport d'intensité de la phase Mn_2O_3 cubique n'est pas modifié selon l'ordre d'imprégnation des espèces actives, en revanche, pour la phase Na_2WO_4 des modifications sont à noter. Lorsque le manganèse est imprégné en premier, selon ce mode de synthèse, la phase cristalline de Na_2WO_4 est toujours observable. Lorsque le tungstate de sodium est imprégné en premier seule une raie caractéristique est observée pour Na_2WO_4 . Le rapport d'intensité de cette même raie présente est deux fois inférieure à la même raie observée lorsque le manganèse est imprégné en premier.

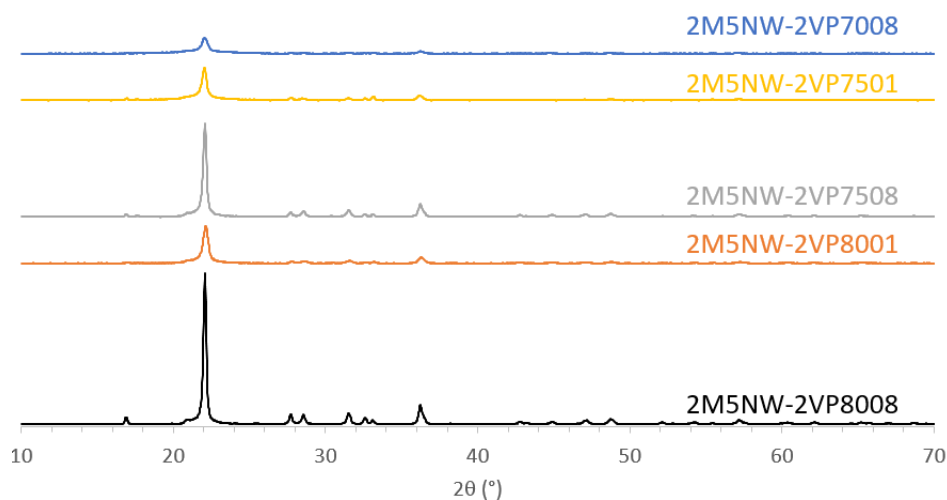


Figure 46 : Diffractogrammes des catalyseurs calcinés à des températures et sur des durées différentes.

La comparaison présentée dans la figure 44 met en évidence l'impact des températures et des durées de calcination sur la cristallinité des catalyseurs. La durée du traitement thermique prédomine sur la température, le catalyseur 2M5NW-2VP7508 présente un diffractogramme mieux défini que celui obtenu pour 2M5NW-2VP8001. L'étude a été portée jusqu'à une calcination effectuée à 700 °C pendant 8 h et le diffractogramme associée ne présente que les deux raies principales associées à la cristobalite. Les temps de calcination plus importants permettent d'obtenir une meilleure définition des raies cristallines, néanmoins, la définition faiblit progressivement lorsque la température diminue, indépendamment de la durée de calcination.

III.3.3 Physisorption d'azote

L'ensemble des catalyseurs de référence a été analysé par physisorption d'azote, les résultats sont présentés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Données obtenues par l'analyse de physisorption d'azote avec les catalyseurs de référence.

Matériaux	S _{BET} (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Type d'isotherme	Type de pore
SiO ₂ (calcinée 850°C)	266	0,60	IV (a)	Mésopores
1M3NW-2VP	26	0,07		
2M5NW-2VP	13	0,04		
Autres catalyseurs	1-5	≈ 0,01		

La silice présente une surface spécifique d'environ 266 m²/g avant les imprégnations des phases actives. Cependant, dès lors que les deux phases actives sont ajoutées, une diminution drastique de la surface BET est constatée. Les catalyseurs imprégnés au volume poreux et au double du volume poreux présentent une surface active supérieure à celle mesurée pour les autres matériaux (« Autres catalyseurs » dans le tableau 8) qui ont été homogénéisés par une mise en suspension de la silice. Cette différence peut s'expliquer par la présence de silice amorphe dans l'échantillon, les catalyseurs, dont l'imprégnation est réalisée au volume poreux du support, présentent un manque d'homogénéité qui est visible à l'œil nu. Un facteur 2 est observé pour la surface BET des deux catalyseurs imprégnés au volume poreux. Un facteur 2 sur le chargement des espèces actives est également appliqué lors de la synthèse de ces deux catalyseurs, ce qui peut expliquer les écarts des surface BET avec la silice amorphe qui est présente dans une proportion moindre pour 2M5NW-2VP par rapport à 1M3NW-2VP. La silice amorphe n'est pas observée pour les catalyseurs dont la synthèse implique une mise en suspension de la silice avec l'absence de poudre pulvérulente. La cristallisation de la silice semble donc entraîner une baisse drastique de la surface spécifique des matériaux.

Pour la réaction du couplage oxydant du méthane une surface spécifique de faible valeur semble favorable pour la production d'hydrocarbures de type C₂ et prévenir la formation de produits d'oxydation²⁹⁰. Les faibles valeurs obtenues pour les mesures de la surface spécifique sont cohérentes avec les traitements thermiques appliqués lors de la synthèse des catalyseurs. Avec des températures de calcination de 850 °C le phénomène de frittage conduit à une diminution notable des propriétés texturales de la surface des matériaux.

Tableau 9 : Données obtenues par l'analyse de physisorption d'azote pour les supports et les catalyseurs à phase unique.

Matériaux	S _{BET} (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Type d'isotherme	Type de pore
SiO ₂	266	0,60	IV (a)	Mésopores
MnO _x /SiO ₂	158	0,70		
Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	3	0,01		

Afin de comprendre la diminution de la surface spécifique entre le support et les catalyseurs, différents lots ont été étudiés, les résultats sont présentés dans le tableau 9. Dans un premier temps la silice a été mise en suspension sans ajout de phase active puis a été traitée thermiquement de la même façon que les catalyseurs (800 °C/6 h sous air), aucun changement n'a été remarqué. Ensuite les catalyseurs présentant une unique phase active sur la silice ont été étudiés, comme il a été vu par analyse DRX, la tungstate de sodium joue un rôle prépondérant dans la cristallisation de la silice et le passage d'un état amorphe à un état cristallin prend sens dans la compréhension de cette diminution de surface BET.

L'imprégnation du manganèse sur la silice diminue de presque moitié la valeur de la surface BET de la silice amorphe, comme indiqué dans le tableau 9. L'imprégnation du tungstate de sodium conduit à l'obtention d'une surface spécifique similaire à celles des catalyseurs présentées dans le tableau 8. Il a été montré par l'analyse DRX que le manganèse ne permet pas la cristallisation de la silice à l'inverse du tungstate de sodium. La baisse de la surface BET après l'ajout de MnO_x peut être liée au frittage du manganèse à la surface de la silice, entraînant ainsi un recouvrement partiel de cette dernière. Pour Na_2WO_4 , la baisse de la surface BET semble être liée à la cristallisation de la silice.

La variation de la surface spécifique avec la silice amorphe s'explique donc par la différence de cristallinité des deux matériaux, ce phénomène a déjà été démontré dans la littérature^{103,291,292}.

III.3.4 Spectrométrie des photoélectrons X

L'analyse XPS a été réalisée dans le but de mettre en évidence les différents atomes en présence dans les matériaux synthétisés et d'évaluer la différence de composition de surface entre les échantillons.

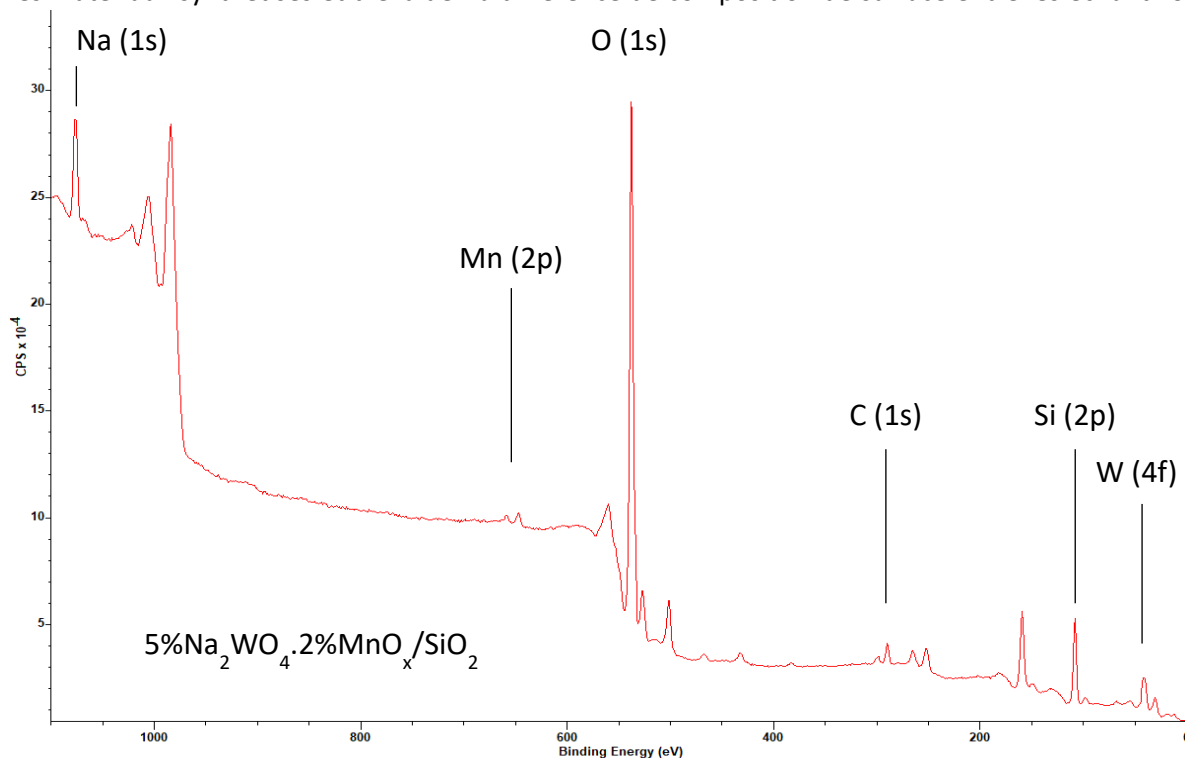


Figure 47 : Exemple de spectre obtenu par analyse XPS pour le catalyseur 2M5NW-RISE.

La Figure 47 donne un exemple d'enregistrement réalisé à la suite de l'analyse XPS. La détection du manganèse est relativement compliquée et présente une certaine perturbation avec le bruit de fond de l'analyse, son intensité est relativement faible en comparaison avec les autres éléments.

Des compositions atomiques ont été mesurées pour certains catalyseurs afin d'observer si des variations de la composition de surface étaient observées selon les modifications de synthèses effectuées.

Tableau 10 : Énergies de liaison (B.E ou binding energy en anglais) et composition atomique de surface des catalyseurs de référence.

Code	O (1s)		Na (1s)		Si (2p)		Mn(2p)		W(4f)	
	B.E (eV)	% ato.	B.E (eV)	% ato.	B.E (eV)	% ato.	B.E (eV)	% ato.	B.E (eV)	% ato.
2M5NW-RISE	530,1 532,5	68,5 (66,4)	1071,2	4,1 (0,3)	103,1	25,3 (32,2)	641,3 652,8	0,9 (0,9)	34,9 37,1	1,2 (0,2)
5NW2M-RISE	530,0 532,5	70,5 (66,4)	1071,3	3,7 (0,3)	103,1	23,7 (32,2)	641,5 652,8	1,1 (0,9)	35,2 37,2	1,0 (0,2)
2M5NW-RISEC	530,3 532,6	69,7 (66,4)	1071,4	4,5 (0,3)	103,2	23,8 (32,2)	641,5 653,3	0,6 (0,9)	35,3 37,3	1,4 (0,2)
5NW2M-RISEC	530,3 532,6	68,8 (66,4)	1071,4	4,2 (0,3)	103,3	25,0 (32,2)	641,4 653,0	0,5 (0,9)	35,4 37,4	1,5 (0,2)
2M5NW-R	530,2 532,5	69,1 (66,4)	1071,8	3,8 (0,3)	103,4	25,6 (32,1)	641,7 652,8	0,5 (1,0)	35,7 37,7	1,0 (0,2)

Les valeurs entre parenthèses correspondent aux pourcentages atomiques théorique attendus. Certains éléments présentés dans le Tableau 10 présentent deux valeurs pour les énergies de liaison (B.E). En accord avec la littérature^{288,293} les attributions suivantes ont été définies :

O(1s) : 532,5 eV → MO_x / 530 eV → SiO₂ (M = métal)

Mn(2p) : 653 eV → Mn (2p_{1/2}) / 641 eV → Mn(2p_{3/2})

W(4f) : 37 eV → W(4f_{5/2}) / 35 eV → W(4f_{7/2})

Peu de variations sont à observer pour les valeurs des énergies de liaisons des différents éléments en présence. Des écarts peuvent être relevés d'un catalyseur à un autre sur les pourcentages atomiques des éléments mais ces variations ne sont pas suffisamment significatives et sont plutôt considérées comme étant dans l'erreur liée aux calculs effectués qui prennent en compte une zone d'intégration spécifique ainsi qu'une déconvolution.

Des décalages des valeurs d'énergies de liaison ont été constatés sur la détection du sodium. A. Palermo *et al.*²⁸⁷ supposent l'incorporation du sodium dans la structure de la silice en s'appuyant sur les observations en lien avec le changement de phase de la silice en α -cristobalite. Un décalage léger est observé lorsque le tungstate de sodium est déposé sur de la cristobalite et sur de la silice initialement amorphe. La différence notable de la réponse catalytique enregistrée entre les deux composés incite les auteurs à mettre en avant le rôle joué par le sodium dans l'organisation des sites actifs pour la réaction OCM à la surface du composé.

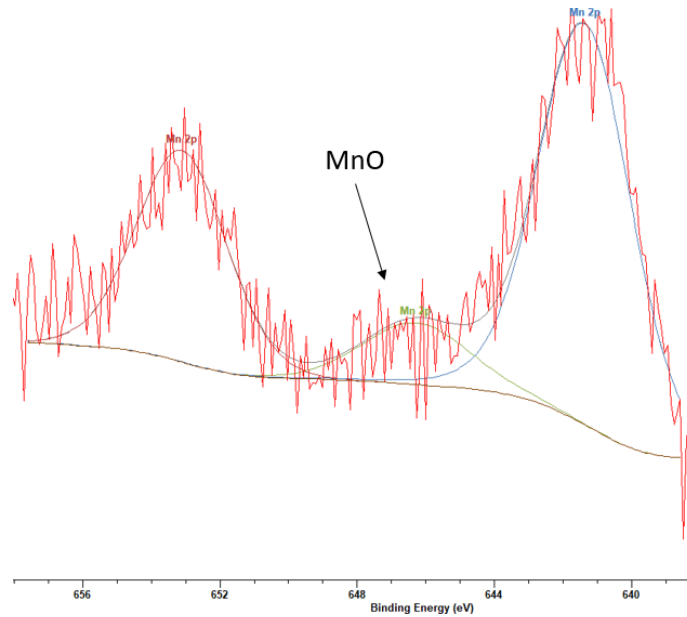


Figure 48 : Exemple d'une déconvolution pour Mn(2p) avec le catalyseur 5NW2M-RISE.

Une étude approfondie a été menée sur l'évolution des spectres XPS pour les éléments Mn (2p) et W (4f) en fonction des traitements subis par les composés (frais-oxydé-réduit). Les auteurs détectent la présence de Mn^{2+} et de Mn^{3+} , avec la présence d'un pic entre le doublet Mn ($2p_{3/2}$) et Mn ($2p_{1/2}$), pic qui est également observé dans ce travail avec une définition relativement faible, présenté dans la figure 46. Ce pic, associé à MnO, gagne en définition lorsque le catalyseur est réduit²⁹³. Le pic associé à MnO présente une énergie de liaison d'environ 646,5 eV, la résolution de ce pic est moindre comme l'atteste la figure 46.

III.3.5 Microscopie électronique à balayage

La différence structurale de la silice a été observée par analyse microscopique en comparant les échantillons 2M-R et 5NW-R. Comme il a été démontré par analyse DRX, l'imprégnation de l'oxyde de manganèse sur la silice ne permet pas sa cristallisation en α -cristobalite, en revanche, l'ajout du tungstate de sodium permet ce changement de phase.

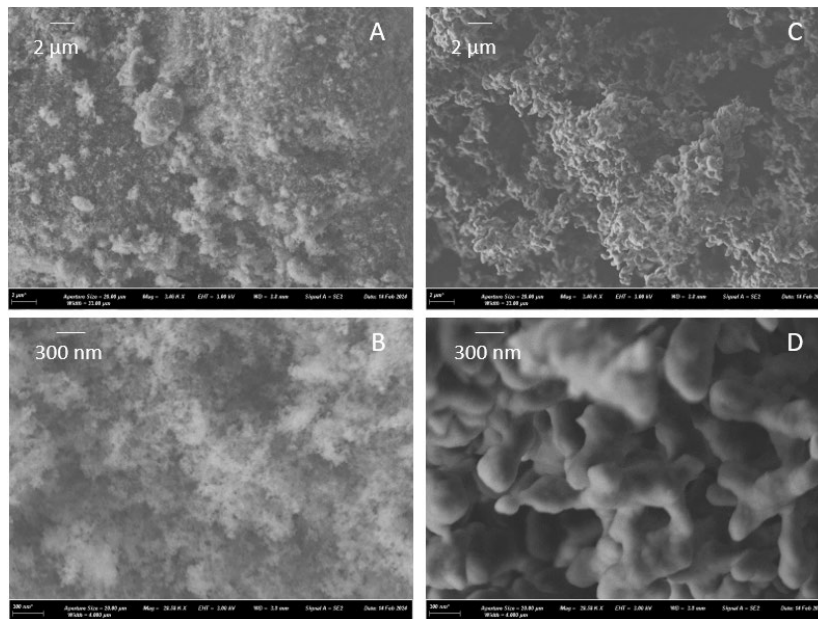


Figure 49 : Clichés de microscopie à balayage pour 2M-R (A-B) et 5NW-R (C-D).

Le caractère très fin du matériau 2M-R est remarqué sur l'image B de la Figure 49. La comparaison entre les images A et B avec les images C et D montre une nette différence de la morphologie des deux matériaux. L'ajout du tungstate de sodium sur la silice permet d'obtenir des formes relativement bien définies comme il est montré sur l'image D de la figure 9. En utilisant le détecteur ESB qui est dédié aux hautes résolutions spatiales sur le composé 5NW-R, des formes supplémentaires apparaissent.

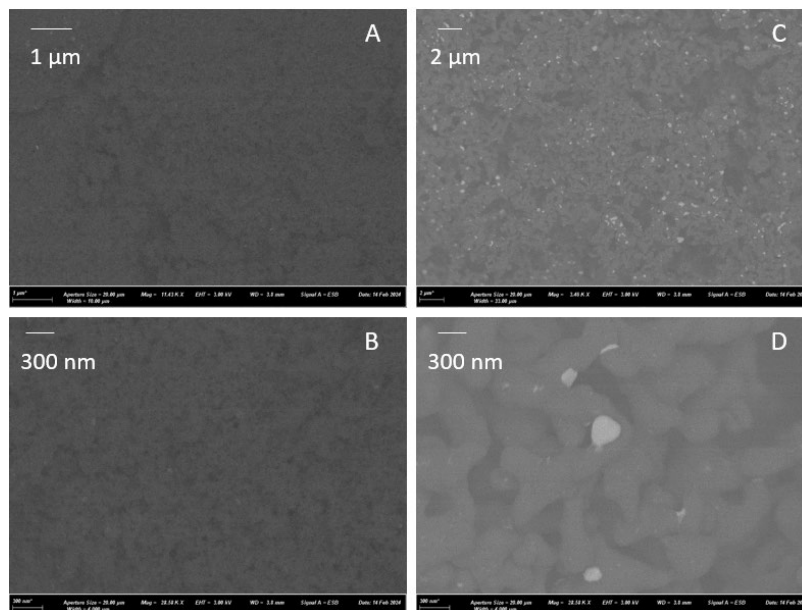


Figure 50 : Cliché de microscopie 2M-R (A-B) et 5NW-R (C-D) avec le détecteur ESB.

En utilisant le détecteur ESB qui est dédié aux hautes résolutions spatiales sur le composé 5NW-R, des formes supplémentaires apparaissent. Les images obtenues pour les deux échantillons dans la Figure 50 présentent une différence, la présence d'une multitude de tâches blanches est constatée sur l'image C mais pas sur A. Il en est de même entre D et B. Une explication peut associer ces particules blanches au tungstate de sodium puisqu'elles n'apparaissent pas pour le matériau 2M-R. Une autre

explication peut associer ces particules à la présence d' α -cristobalite seulement présente dans les catalyseurs qui contiennent du tungstate de sodium.

Des morphologies similaires ont été obtenues dans la littérature pour des catalyseurs similaires à 2M-R et 5NW-R avec notamment la présence des ces particules blanches^{101,294}, aucune explication n'a été fournie à ce sujet même si leur présence a été repertoriée²⁹⁵.

III.4 Activités catalytiques

III.4.1 Bilan des activités catalytiques

Les catalyseurs de type $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot\text{Mn}/\text{SiO}_2$ figurent parmi les meilleurs catalyseurs recensés dans la littérature²⁸³. De nombreuses études ont été apportées afin d'obtenir une meilleure compréhension de ces composés. Pour comprendre le rôle des différents oxydes lors de la réaction, différents catalyseurs ont été testés dans ce travail avec les catalyseurs présentant un unique oxyde imprégné sur la silice.

Tableau 11 : Activités catalytiques mesurées avec des tests en montée de température pour la silice vierge et imprégnée avec un unique oxyde (F_{CH_4} : 20 NmL.min⁻¹ ; F_{O_2} : 10 NmL.min⁻¹ – $m_{\text{cata}} = 25 \text{ mg}$ – $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$).

Nom	χ (CH ₄)	χ (O ₂)	S(C ₂)	Rdt(C ₂) %
Blanc	0,9 %	0,5 %	51,3 %	0,4 %
SiO ₂	4,8 %	0,8 %	93,2 %	4,5 %
2M-R	6,3 %	4,3 %	51,5 %	3,2 %
5NW-R	13,8 %	9,6 %	53,3 %	7,3 %

Dans le tableau 11, « Blanc » correspond à un test catalytique avec un réacteur rempli uniquement de laine de quartz pour simuler la présence d'un lit catalytique. Pour l'ensemble des matériaux, la conversion du méthane est supérieure à celle enregistrée pour le blanc témoignant ainsi d'une activité catalytique non nulle.

L'ajout du manganèse sur la silice mène à une diminution la sélectivité en C₂ à une valeur de conversion du méthane qui peut être considérée comme identique. L'ajout de tungstate de sodium sur le support se démarque, l'ensemble des conversions sont nettement améliorées, avec une sélectivité en C₂ de 53%, augmentant ainsi le rendement en C₂ de 4 à 7% par rapport à la silice vierge.

Deux hypothèses peuvent être évoquées avec ces résultats : la cristallisation de la silice présente un intérêt pour la réaction OCM et/ou le tungstate de sodium agit directement sur la conversion de méthane tout en conservant une bonne sélectivité en espèce C₂. Il a été vu dans le chapitre I que la présence d' α -cristobalite n'impactait pas l'activité catalytique et ne présentait donc pas d'avantage dans l'obtention de bon rendements en espèce C₂²⁸⁷. L'étude menée par A. Palermo *et al.*²⁸⁷ compare l'ajout du tungstate de sodium et du manganèse sur de la silice amorphe et de la silice cristallisée. Lorsque la silice est cristallisée pendant la synthèse, une meilleure activité catalytique est obtenue, confirmant l'intérêt du tungstate de sodium pour la réaction OCM.

Les activités catalytiques des catalyseurs avec les deux oxydes imprégnés sur la silice sont présentés dans le tableau 12.

Tableau 12 : Activités catalytiques mesurées avec des tests en montée de température pour la silice imprégnée avec le tungstate de sodium et l'oxyde de manganèse (GHSV : 38 000 h⁻¹ – CH₄:O₂ = 2).

Code	χ (CH ₄) (%)	χ (O ₂) (%)	S (C ₂) (%)	Y (C ₂) (%)	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	T (°C)
2M5NW-VP	43	81	46	20	2,5	775
2M5NW-2VP	43	86	45	20	3,0	800
1M1NW-2VP	38	61	40	15	3,6	850
2M5NW-R	41	81	43	18	3,0	825
7M18NW-R	43	81	44	19	3,5	850
2M5NW-AM	44	88	44	19	2,8	800
2M5NW-AMISE	44	89	42	18	3,3	825
2M5NW-RISE	43	87	46	20	2,9	825
5NW2M-RISE	43	88	45	19	2,9	825
2M5NW-RISEC	42	81	45	19	2,9	775
5NW2M-RISEC	42	80	46	20	2,6	825

Les activités catalytiques présentées dans le tableau 12 ont été relevées à différentes températures selon le catalyseur considéré. Les valeurs de conversion et du rapport C₂H₄/C₂H₆ peuvent ainsi être affectées. Ces températures correspondent à l'obtention des meilleures valeurs de rendement en C₂.

Les catalyseurs synthétisés dans ce chapitre présentent des activités catalytiques relativement proches. La diminution du chargement des oxydes imprégnés conduit à l'obtention du moins bon rendement en C₂ avec les moins bonnes valeurs de conversion du méthane et des sélectivités en C₂ pour 1M1NW-2VP.

Les catalyseurs imprégnés au volume poreux de la silice présentent des valeurs optimales de rendement en C₂ à des températures inférieures aux catalyseurs imprégnés par une mise en suspension de la silice. Pour 2M5NW-2VP, le rapport éthylène/éthane obtenu figure parmi les meilleurs de la série à 800 °C. Les variations de synthèses opérées sur les différents matériaux ont un effet moindre sur l'activité, les valeurs de conversion du méthane et de la sélectivité en C₂ varient très légèrement d'une synthèse à une autre. La variation des compositions, avec l'augmentation ou la diminution du chargement des espèces imprégnées sur la silice, conduit à des différences qui peuvent être soulignées. Pour les deux catalyseurs (1M1NW-2VP et 7M18NW-R) une température de 850 °C est nécessaire pour obtenir le meilleur rendement en C₂ possible, il semble que le chargement fixé à 2%_{mass} de Mn et 5%_{mass} de Na₂WO₄ soit idéal pour la réaction OCM. Il est à noter que pour l'ensemble des catalyseurs présentés dans le tableau 12 l'activité catalytique n'augmente pas progressivement, les matériaux s'activent à une température définie puis l'activité reste constante.

L'étude portée sur la séparation des imprégnations par un séchage à l'étuve (-RISE) et par une calcination (-RISEC) montre des activités catalytiques identiques pour les 4 matériaux avec des variations de conversion du méthane et de sélectivité en C₂ inférieure à 1% par rapport à leurs valeurs initiales. Néanmoins le catalyseur 2M5NW-RISEC s'active à plus basse température, avec un écart de 50 °C par rapport aux autres matériaux. La principale différence de ce catalyseur par rapport aux autres matériaux réside dans sa capacité à former, plus sélectivement, la phase tridymite de la silice. Les autres méthodes de caractérisation ne montrent pas de différence notable entre ces quatre matériaux ce qui limite la compréhension des différentes activités catalytiques.

Une représentation des activités catalytiques du tableau 12 est proposée dans les figures 49 et 50.

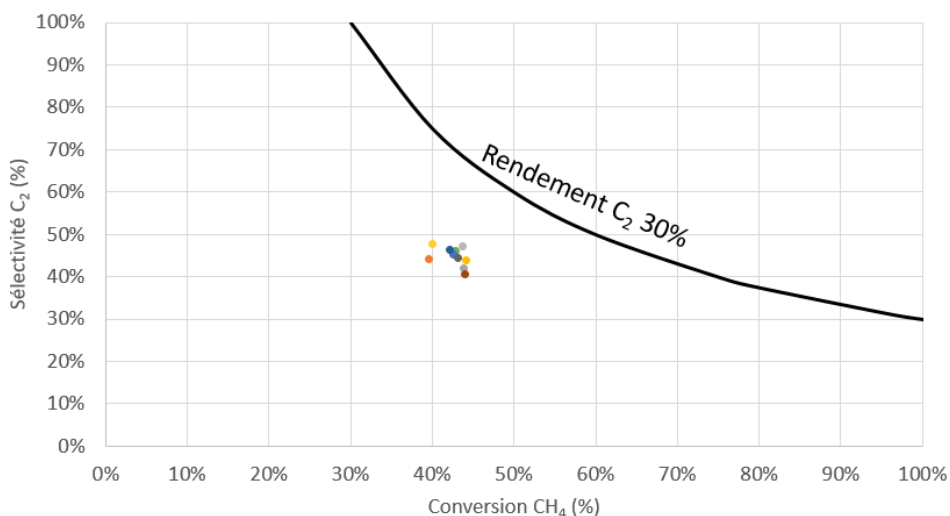


Figure 51 : Représentation des activités catalytiques du tableau 12 sous forme de graphique avec les températures optimales pour chaque catalyseur (GHSV : 38 000 h⁻¹ – CH₄:O₂ = 2).

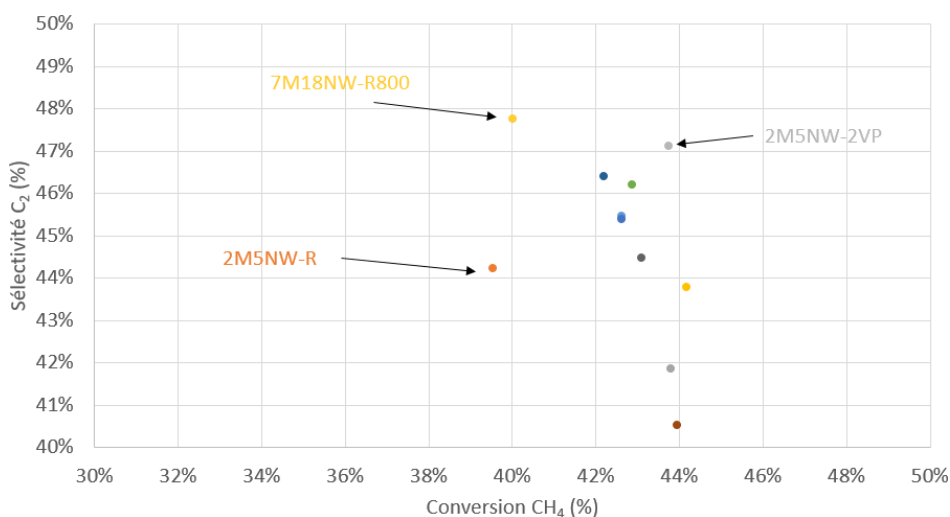


Figure 52 : Zoom de la figure 49.

Les représentations visuelles proposées dans les figures 49 et 50 permettent de mettre en évidence les faibles écarts observés lors des mesures des activités catalytiques des catalyseurs de référence. La conversion du méthane est particulièrement homogène entre les matériaux à l'exception des catalyseurs 7M18NW-R800 et 2M5NW-R avec une valeur proche de 40%. La variation de la sélectivité en C₂ est un peu plus prononcée avec des écarts pouvant aller jusqu'à 7% de la valeur initiale entre deux matériaux.

En parallèle, les catalyseurs dont l'étude est portée sur l'influence de la température et du temps de calcination ont également été testés catalytiquement dans des conditions identiques, les activités catalytiques sont présentés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Activités catalytiques des catalyseurs 2M5NW-2VP calcinés à des températures et sur des durées variables (GHSV : 38 000 h⁻¹ – CH₄:O₂ = 2).

Code	χ (CH ₄) (%)	χ (O ₂) (%)	S (C ₂) (%)	Y (C ₂) (%)	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	T (°C)
2M5NW-2VP8008	43,0	93,3	47,5	20,4	3,0	800
2M5NW-2VP8001	42,2	82,5	47,5	20,5	2,4	775
2M5NW-2VP7508	44,7	86,0	45,9	20,2	2,4	775
2M5NW-2VP7501	45,2	90,4	45,4	19,7	2,9	800
2M5NW-2VP7008	43,0	78,7	45,7	20,4	2,4	775

Des faibles variations sont également constatées pour cette série de catalyseurs. Les conversions du méthane, les sélectivités en C₂ et les rapports éthylène/éthane sont proches pour les différents traitements thermiques appliqués. Une baisse de la sélectivité en C₂ peut toutefois être relevée dès que la température de calcination devient inférieure à 800 °C avec une perte d'environ 1,5% par rapport à la valeur initiale. Les traitements thermiques appliqués semblent faiblement influencer sur les activités catalytiques des matériaux, il est donc possible d'obtenir un rendement supérieur à 20% en abaissant la température de calcination de 150 °C ou en diminuant la durée associée de 7 h.

III.4.2 Limitations diffusionnelles

En catalyse hétérogène, solide-gaz dans ce travail, la réaction implique l'adsorption d'un réactif à la surface du catalyseur, un transfert de matière s'opère donc entre la phase gaz et le solide. La vitesse de la réaction peut être limitée par deux processus, d'un côté les processus chimiques parmi lesquels se trouve l'adsorption, la désorption et la réaction elle-même. De l'autre côté, les processus physiques avec le transfert de matière et de chaleur entre le catalyseur et la phase gazeuse. La vitesse globale de la réaction considérée est déterminée par l'étape la plus lente de la réaction. Les différentes étapes élémentaires d'une réaction en catalyse hétérogène sont représentées dans la figure 51.

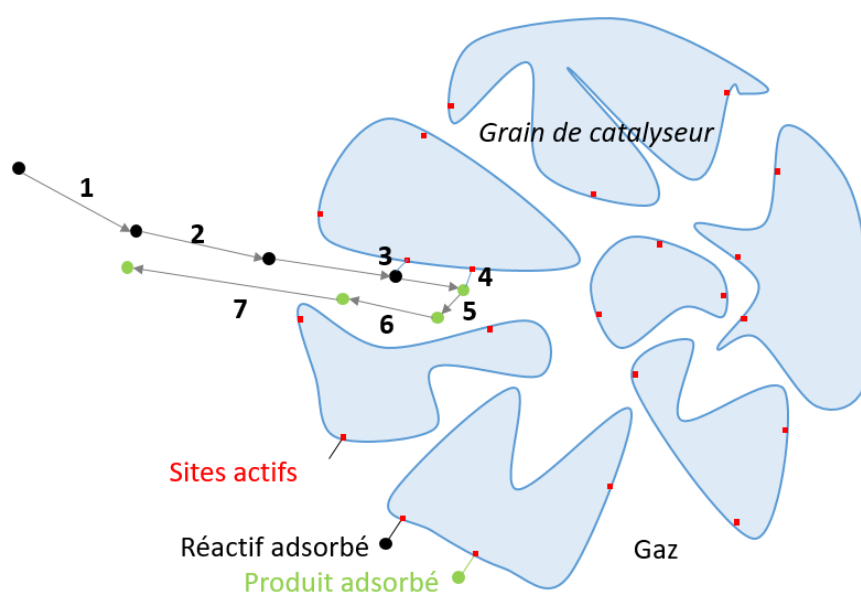


Figure 53 : Schéma représentatif des étapes élémentaires d'une réaction en catalyseur hétérogène.

Les étapes présentées dans la Figure 53 font appel aux processus chimiques et physiques comme expliqué auparavant.

1. Diffusion externe de la phase gazeuse réactive vers la surface du grain.
2. Diffusion interne de la phase gazeuse réactive dans les pores du grain.
3. Adsorption de réactifs à la surface du grain dans les pores.
4. Réaction de surface
5. Désorption du produit formé
6. Diffusion interne du produit
7. Diffusion externe du produit

Les étapes faisant appel aux phénomènes chimiques vont de l'étape 3 à 5, les autres étapes (1,2,6,7) sont liées aux phénomènes physique. En considérant les étapes régies par une cinétique chimique comme « rapides », la vitesse de la réaction peut se retrouver limitée par la cinétique physique en présence de limitations diffusionnelles (étapes 1,2, 6 et 7).

Il est possible de déterminer expérimentalement la présence ou l'absence de limitation de diffusion interne et externe. La mise en évidence des limitations de diffusion interne peut s'effectuer en variant la longueur de diffusion des réactifs aux sites actifs du catalyseur. Pour savoir si la réaction présente des limitations de diffusion internes, un tamisage de l'échantillon doit être réalisé en amont du test pour obtenir différentes granulométries afin de faire varier la longueur de diffusion interne. Trois granulométries ont été utilisées pour réaliser les tests catalytiques, une première fraction est obtenue pour $\varnothing > 400 \mu\text{m}$ (avec \varnothing le diamètre des grains), une seconde $400 > \varnothing > 250 \mu\text{m}$ et la troisième pour $\varnothing < 250 \mu\text{m}$. Trois tests catalytiques ont donc été effectués dans des conditions identiques pour les trois granulométries, les résultats sont présentés dans la figure 52.

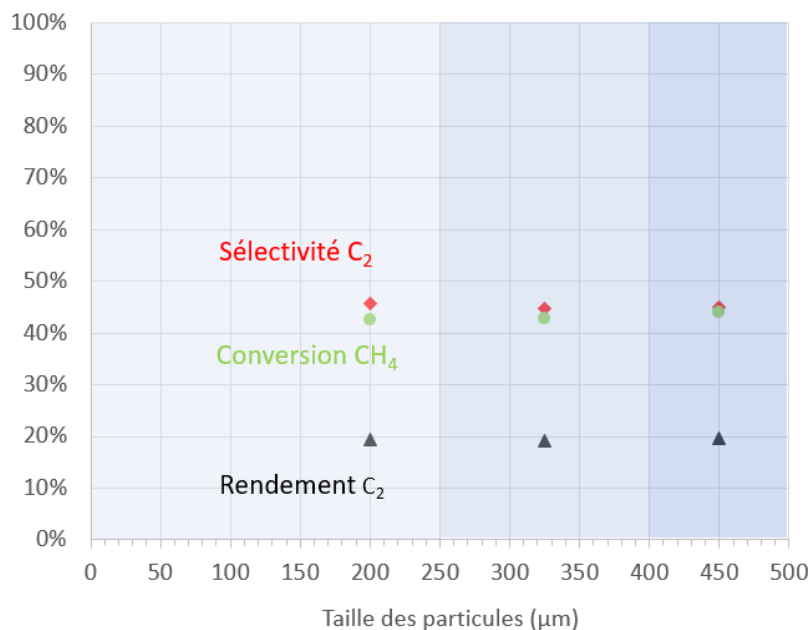


Figure 54 : Vérification de l'absence de limitations de diffusion interne pour la réaction OCM avec le catalyseur 2M5NW-RISEC (CH_4 : $20 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$; O_2 : $10 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$; N_2 : $2,0 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ – $m = 25 \text{ mg}$ - $\text{GHSV} = 39\,000 \text{ h}^{-1}$ – $800 \text{ }^\circ\text{C}$).

Pour les trois fractions de tailles de grains, les valeurs de sélectivité en C_2 ainsi que la conversion de méthane varient faiblement, l'absence de limitations de diffusion interne est ainsi confirmée dans les

conditions opératoires utilisées. La granulométrie correspondant à l'ensemble des activités catalytiques présentées auparavant correspondant à un diamètre de grain inférieur à $400\mu\text{m}$.

Pour les limitations de diffusion externe, une unique gamme de taille de grain est considérée ($250 < \phi < 400\ \mu\text{m}$), une variation est appliquée pour augmenter la vitesse des gaz sur les grains pour favoriser la diffusion externe. Dans le cadre de ce travail cette variation a été réalisée en fixant une masse m et un flux réactif F . En considérant le même flux que pour les tests réalisés sur la diffusion interne (F) et la même masse de catalyseur (m), le rapport F/m reste constant mais évolue sous la forme suivante : $F/m \rightarrow 1,5F/1,5m \rightarrow 2F/2m$. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 53.

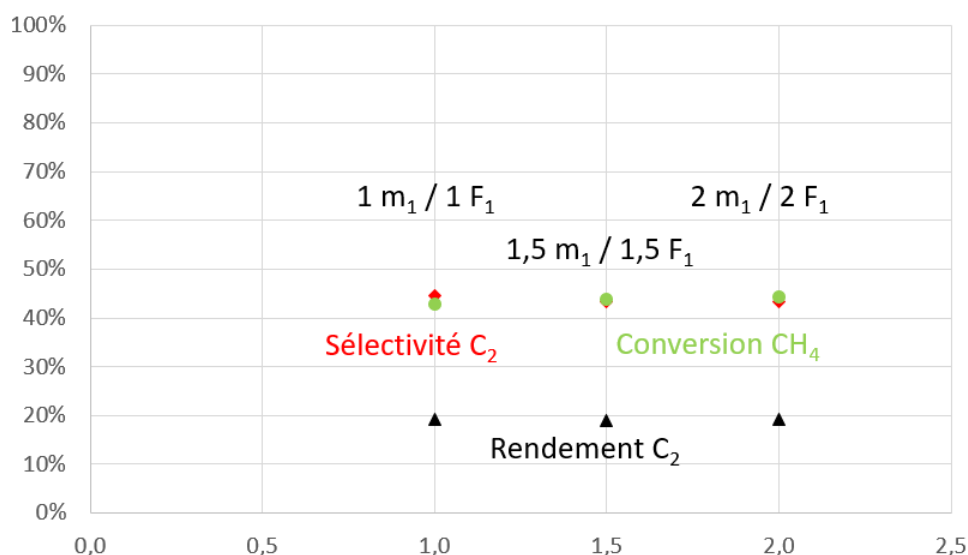


Figure 55 : Vérification de l'absence de limitations de diffusion externe pour la réaction OCM avec le catalyseur 2M5NW-RISEC ($F_1 = 30\ \text{NmL}\cdot\text{min}^{-1}\ (\text{CH}_4+\text{O}_2)$ – $m_1 = 25\ \text{mg}$ – $\text{GHSV}_1 = 39\ 000\ \text{h}^{-1}$).

Comme précédemment, la sélectivité en C_2 et la conversion de CH_4 varient faiblement, comme l'attestent les résultats de la figure 53, et donc l'absence de limitation de diffusion externe peut être considérée.

Avec les résultats obtenus dans les figures 52 et 53, il a été considéré que la réaction OCM ne présente pas de limitations diffusionnelles sur les catalyseurs de référence dans les conditions utilisées pour mesurer les activités catalytiques.

III.4.3 Stabilité des catalyseurs de référence

La stabilité des catalyseurs est un facteur déterminant dans le cadre du projet CHEEC pour arriver à la mise en forme d'une anode active et durable. Pour constater une éventuelle désactivation sur les catalyseurs de référence, des tests sur la durée (TOS en anglais pour time on stream) ont été mis en œuvre. Pour réaliser les tests de stabilité, la température a été fixée à la suite des tests réalisés en montée de température en prenant celle à laquelle les catalyseurs délivre la meilleure activité catalytique pour la réaction OCM.

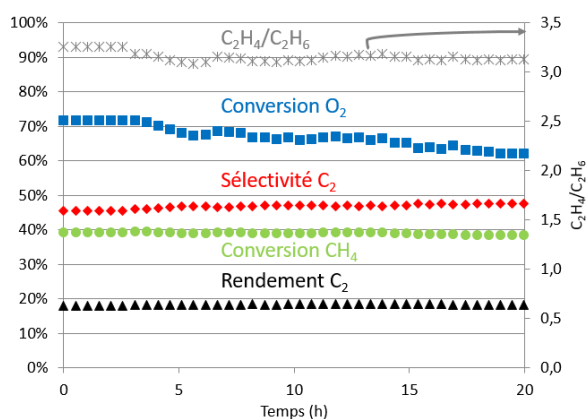


Figure 56 : Test de stabilité du catalyseur 7M18NW-R (850 °C – GHSV = 39 000 h⁻¹ - CH₄:O₂ = 2 :1).

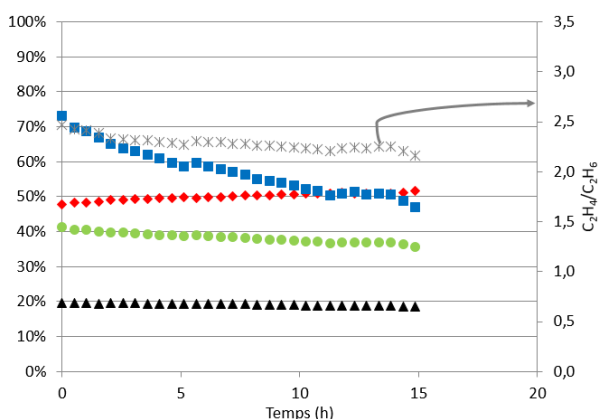


Figure 57 : Test de stabilité du catalyseur 2M5NW-RISEC (775 °C – GHSV = 39 000 h⁻¹ - CH₄:O₂ = 2 :1).

Deux exemples des valeurs obtenues au cours d'un test de stabilité sont présentés dans les figures 54 et 55 pour les catalyseurs 7M18NW-R et 2M5NW-RISEC, respectivement. Une tendance commune est observée sur les deux figures mais également sur l'ensemble des matériaux présentés auparavant, à savoir une baisse progressive de la conversion du méthane et de l'oxygène accompagnée d'une hausse de la sélectivité en C₂. Pour 2M5NW-RISEC la baisse des conversions du méthane et l'oxygène est plus importante que celle observée pour 7M18NW-R. Ces deux catalyseurs ont été synthétisés dans des conditions similaires à l'exception de la teneur en Na₂WO₄ et MnO_x.

L'impact des modifications du protocole de synthèse pour 2M5NW-RISEC peut être négligé au vu des faibles écarts de l'activité catalytique avec les autres catalyseurs. La quantité du chargement des phases actives sur le support semble jouer un rôle prépondérant sur la désactivation des catalyseurs de référence. Un écart de 75 °C est à souligner entre les deux tests présentés dans les figures 54 et 55, le phénomène de frittage ne semble pas être à l'origine de la désactivation. La réduction des sites actifs présents dans le catalyseur peut être à l'origine de la baisse de l'activité catalytique des catalyseurs.

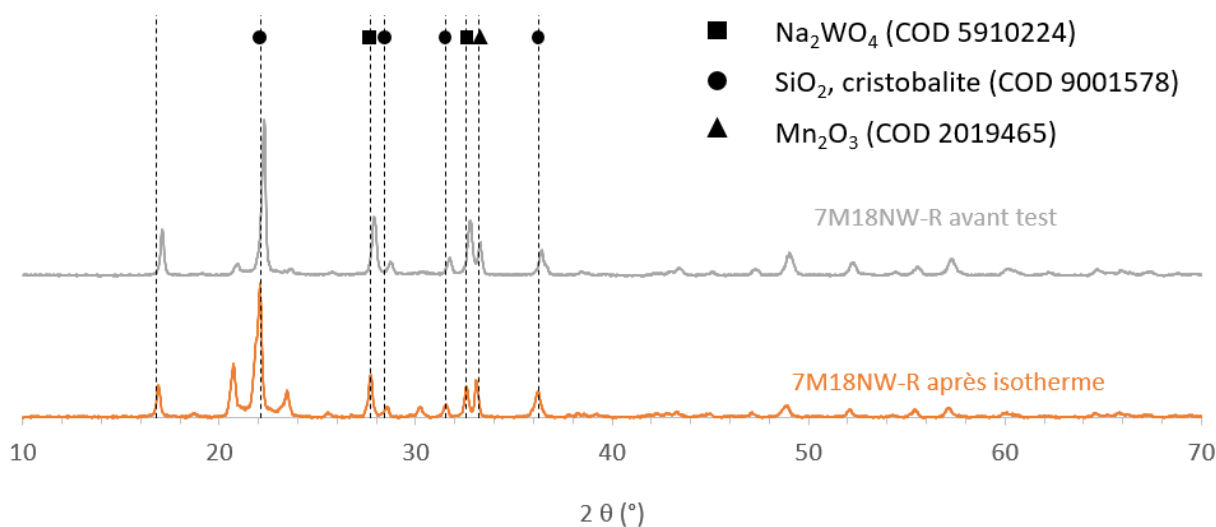


Figure 58 : Diffractogrammes du catalyseur 7M18NW-R avant test catalytique et après un test de stabilité sur 20 h (850 °C) [GHSV = 39 000 h⁻¹ - CH₄:O₂ = 2 :1] et après un isotherme et une rampe de température.

La figure 56 présente une comparaison entre les différents diffractogrammes du catalyseur 7M18NW-R avant et après un test de stabilité. Comme il a été montré auparavant, la phase cristalline de la tridymite se développe après 20 h de réaction à 850 °C. L'ensemble des phases cristallines observées pour le catalyseur n'ayant pas subi de test de stabilité sont retrouvées pour le catalyseur qui a subi ce test. En effectuant une comparaison pour les rapports des intensités entre les raies, l'intensité des raies associées à Na_2WO_4 diminue après 20 h de réaction. La raie de l'oxyde de manganèse reste inchangée. Pour le catalyseur 2M5NW-RISEC, le même constat est réalisé avec une diminution plus importante des intensités liées aux raies de Na_2WO_4 .

La désactivation observée pour les catalyseurs de référence peut être liée à la modification structurale des matériaux avec la disparition progressive des raies de tungstate de sodium. La proportion massique de Na_2WO_4 ajouté sur la silice est supérieure pour 7M18NW-R par rapport à 2M5NW-RISEC, ainsi la « perte » progressive du tungstate de sodium entraîne une désactivation moins prononcée pour 7M18NW-R.

III.4.4 Détermination des paramètres expérimentaux optimums

Divers paramètres régissent la réaction du couplage oxydant du méthane, outre la température qui a déjà été évoquée dans ce chapitre :

- Le ratio méthane/oxygène a été testé en variant la proportion de méthane par rapport à celle de l'oxygène à un GHSV constante
- Le GHSV (gas hourly space velocity) a été testé en variant le flux entrant des gaz réactifs sur une masse définie et à un rapport méthane/oxygène fixe.
- La dilution du mélange réactionnel avec un gaz inerte (azote dans cette étude) à la réaction OCM. De l'argon a été ajouté progressivement au mélange réactif sous GHSV et ratio $\text{CH}_4:\text{O}_2$ constant.

Ces variations ont été réalisées en isotherme et avec la configuration de réacteur B dans ce chapitre (les configurations seront présentées dans la partie III.5).

Ces tests ont été réalisés avec le catalyseur 7M18NW-R qui correspond au catalyseur le plus stable de cette série.

III.4.4.1 Ratio $\text{CH}_4:\text{O}_2$

De nombreuses publications expérimentent la variation du rapport méthane/oxygène afin d'observer son effet sur l'activité catalytique des matériaux testés. Il est généralement admis que la conversion du méthane tend à baisser légèrement lorsque ce rapport augmente²⁹⁶. H. Liu *et al.* présentent une diminution progressive des valeurs de conversion du méthane et de l'oxygène ainsi qu'une augmentation de la sélectivité en C_2 principalement liée à la hausse de la proportion de l'éthane dans les produits formés^{297,298}. La conversion d'oxygène peut rester constante et même augmenter lorsque ce ratio augmente, de plus un rapport constant de la proportion $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ a été obtenu par S. M. K. Shahri et A. N. Pour dans des conditions relativement proches de celles utilisées dans ce travail²⁹⁹.

Dans ce travail, pour effectuer cette étude le débit entrant de méthane reste fixe, c'est le débit d'oxygène qui varie.. Les ratio méthane/oxygène suivants ont été considérés : 1,5/2/3/4 et 5, les résultats sont affichés sur la figure 57.

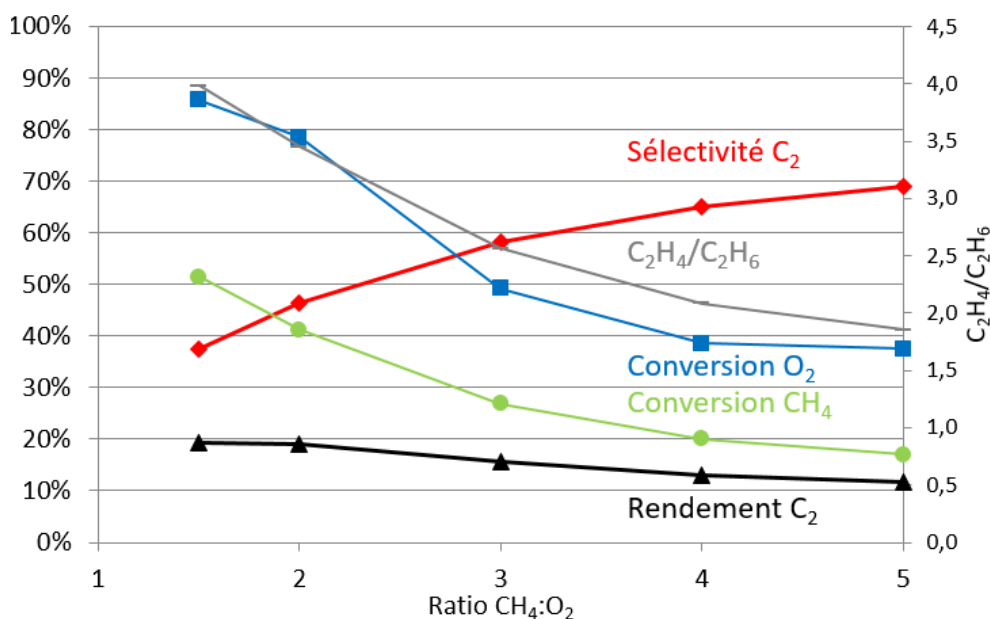


Figure 59 : Évolution des différentes grandeurs en fonction du ratio méthane/oxygène avec le catalyseur 7M18NW-R (GHSV = 39000 h⁻¹ ; T = 850 °C).

L'augmentation progressive du rapport méthane/oxygène conduit à une baisse du rendement en C₂. Les conversion de méthane et d'oxygène diminuent graduellement pour un ratio allant de 1,5 à 5 tandis que la sélectivité en C₂ augmente. La proportion de l'éthylène par rapport à l'éthane tend également à la baisse lorsque le ratio augmente. Pour optimiser le rendement en C₂ deux ratios peuvent être considéré, celui à 1,5 et à 2. Pour ces deux ratios les valeurs de rendement en C₂ sont proches grâce à un équilibre sélectivité-conversion, un choix est à faire entre l'obtention de la meilleure conversion du méthane ou d'une meilleure sélectivité en C₂.

Dans le cadre de cette étude, un rapport méthane/oxygène de 2 a été défini comme optimal pour s'éloigner des limites d'explosivité associées au mélange gazeux méthane-oxygène-azote tout en conservant une bonne valeur de rendement en C₂.

III.4.4.2 GHSV

Après avoir déterminé le ratio CH₄:O₂ idéal à 2, les tests visant à observer le comportement catalytique en fonction du GHSV ont pu être effectués. Dans l'étude menée par A. Karimi *et al.* sur des catalyseurs 5%Na₂WO₄.2%MnO_x/SiO₂, une hausse du GHSV conduit à une baisse de la conversion du méthane et une hausse progressive de la sélectivité en C₂²⁹⁸. Cette étude est menée à des valeurs de GHSV sensiblement plus faibles que dans ce travail (1 320 → 2 220 h⁻¹ contre 19 000 h⁻¹ pour la plus faible valeur dans ce travail), les observations effectuées sur l'évolution des sélectivités de chaque produit diffèrent.

Toujours sur le même catalyseur (7M18NW-R), les résultats obtenus à la suite du test ayant pour but de varier le GHSV sont présentés dans la figure 58.

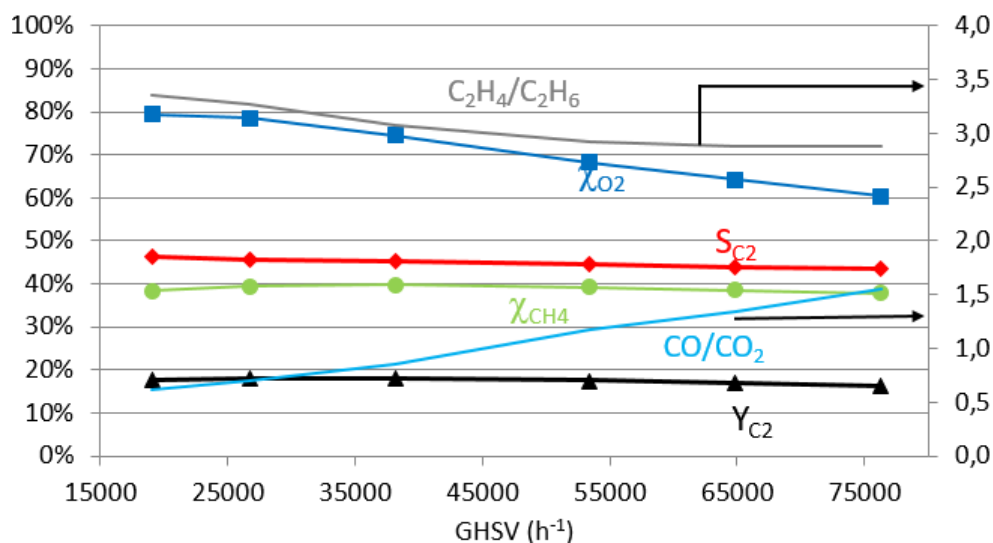


Figure 60 : Évolution des différentes grandeurs en fonction du GHSV pour le catalyseur 7M18NW-R (CH₄:O₂ = 2:1 ; T = 850 °C).

L'augmentation du GHSV conduit à des variations notables de la réponse catalytique. Sur la figure 58, il peut être constaté que lorsque le GHSV tend vers des valeurs plus grandes, l'ensemble des grandeurs considérées ici tendent à diminuer. La conversion du méthane passe de 39 à 38% et la sélectivité en C₂ de 46 à 43% sur une gamme de GHSV allant de 25 000 à 75 000 h⁻¹ abaissant le rendement en C₂ de 18 à 16%. Lorsque le GHSV augmente, la proportion d'éthylène dans le mélange C₂ diminue et la proportion de CO dans le mélange CO_x augmente. Une valeur de GHSV élevée indique un temps de séjour du mélange réactif plus court sur le lit catalytique. Ainsi plus ce temps de séjour est faible et plus la formation de CO est favorisée. A l'inverse, pour la production d'éthylène un temps de séjour important est préférable. Pour les tests catalytiques réalisés sur les catalyseurs de référence, un GHSV optimal de 27 000 h⁻¹ a été défini. À cette valeur un rendement maximal en C₂ est obtenu malgré un proportion d'éthylène légèrement plus faible qu'à 19 000 h⁻¹.

III.4.4.3 Dilution du mélange réactif

Le dernier paramètre testé dans ce chapitre est l'effet d'une dilution du mélange réactif sur l'activité catalytique. Pour la réaction du couplage oxydant du méthane, la dilution permet de limiter l'inertie thermique amenée par l'exothermicité de la réaction³⁰⁰. Des études portées sur l'influence de la dilution sur la réponse catalytique présentent une tendance à la baisse pour la conversion du méthane et le ratio C₂H₄/C₂H₆ et une augmentation des sélectivité en C₂^{195,301}. L'utilisation d'un gaz inerte pour diluer le mélange réactionnel est très répandu dans la littérature pour la réaction du couplage oxydant du méthane²⁸³. Cette dilution n'est pas un pré-requis pour l'obtention d'un bon rendement en C₂ mais elle est principalement liée à un gain économique. En effet des nombreuses études sont menées en utilisant l'air comme agent oxydant^{134,302,303}, la forte teneur en azote (80%) dans l'air contraint les auteurs à effectuer les mesures des activités catalytiques avec un mélange réactionnel dilué.

Plusieurs pourcentage de dilution (par rapport au mélange réactif) ont été considérés dans ce travail pour observer une éventuelle diminution des conversions et sélectivités. Les résultats obtenus avec le catalyseur 7M18NW-R à 850 °C sont présentés dans la figure 59.

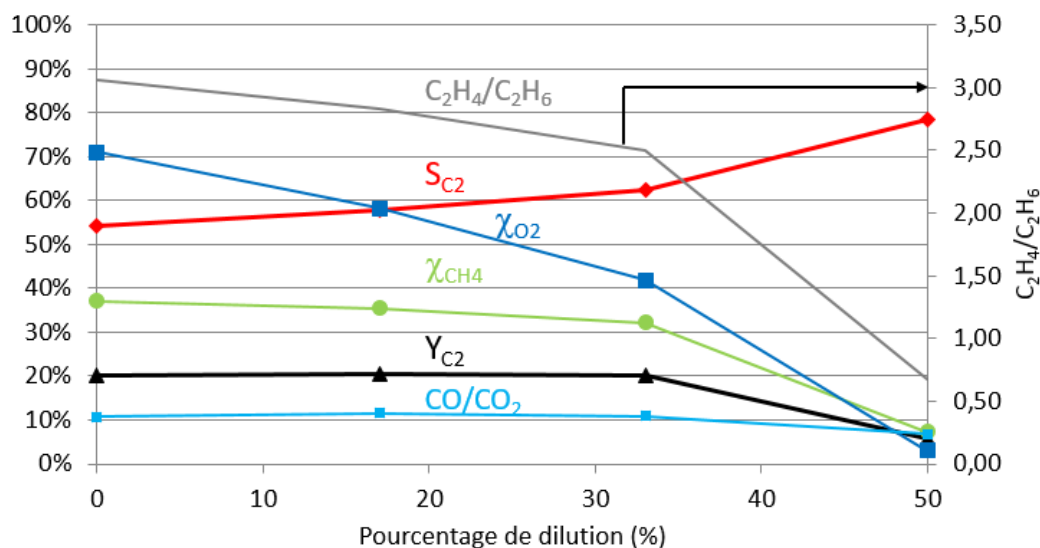


Figure 61 : Évolution des différentes grandeurs en fonction du pourcentage de dilution à l'argon pour le catalyseur 7M18NW-R ($CH_4:O_2 = 2:1$; GHSV = 39 000 h^{-1} ; T = 850 °C).

L'ajout progressif d'argon dans le mélange réactionnel conduit à une baisse de la conversion du méthane et à une hausse de la sélectivité en C_2 . Le rendement en C_2 reste constant jusqu'à un pourcentage de dilution légèrement supérieur à 30%, pour un pourcentage de dilution de 50% la conversion du méthane s'effondre en passant de 32 à 8% entraînant ainsi une chute du rendement en C_2 . La proportion d'éthylène dans le mélange C_2 tend également à la baisse avec la dilution à l'inerte du mélange réactionnel.

Selon les activités catalytiques présentées dans la figure 59, la dilution à l'inerte n'a pas été retenue pour la suite de ce travail afin de favoriser la production d'éthylène.

III.5 Optimisation de la configuration du réacteur

L'étude portée sur la réaction OCM avec des mesures de l'activité catalytique nécessite d'obtenir des résultats catalytiques fiables et répétables. Pour la réaction du couplage oxydant du méthane la configuration du réacteur utilisé pour réaliser les tests catalytiques est un élément central pour optimiser les rendements en C_2 et obtenir une répétabilité des mesures. Dans cette étude plusieurs configuration du réacteur ont été considérées, des représentations schématisées sont présentées dans la figure 60.

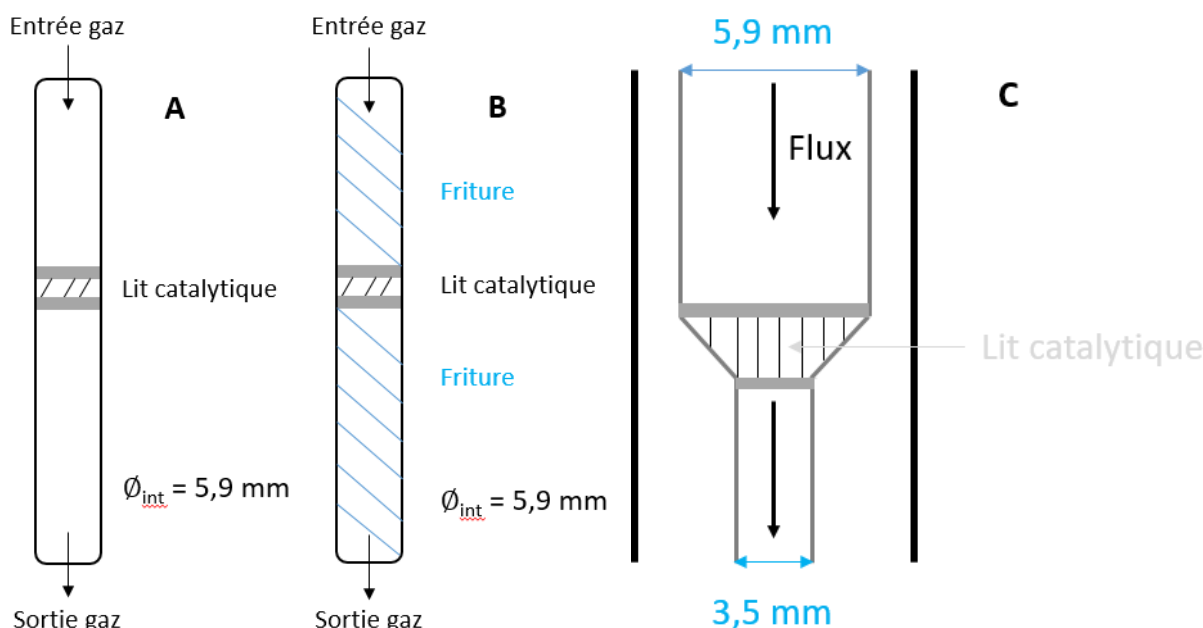


Figure 62 : Représentation schématique des trois configurations de réacteur utilisées dans ce travail.

La configuration A consiste à placer le lit catalytique au milieu d'un réacteur au diamètre interne uniforme de 5,9 mm, une mesure de la température peut être réalisée en insérant un thermocouple. La configuration B reprend la configuration A en ajoutant de la friture de quartz sur les parties supérieures et inférieures du lit catalytique ce qui empêche d'insérer le thermocouple à la base du lit catalytique. La configuration C fait appel à un réacteur ayant deux diamètres interne différents, l'entrée des gaz s'effectue par la partie supérieure ($\varnothing=5,9\text{mm}$), après le lit catalytique le diamètre interne est réduit à 3,5 mm. La configuration A est la configuration la plus simple qui peut être utilisée pour effectuer des mesures d'activités catalytiques. L'ajout de la friture de quartz dans la configuration B permet de limiter le temps de séjour des produits formés, après le passage des gaz réactifs sur le lit catalytique, mais également de diminuer les réactions en phase gazeuse. La diminution du diamètre interne du réacteur de la configuration C a pour but de diminuer le temps de passage des produits formés pour s'affranchir le plus possible des réactions successives d'oxydation de l'éthylène.

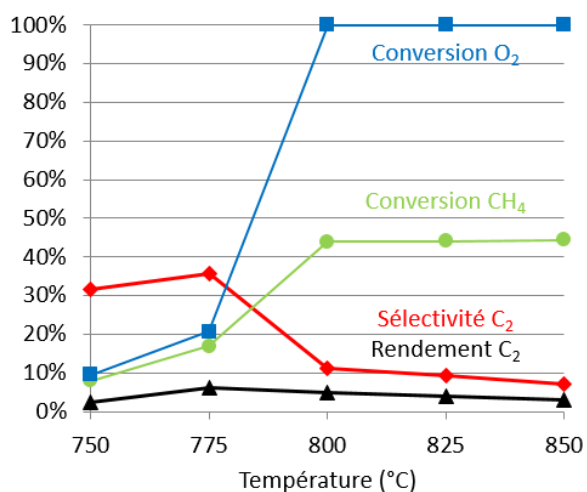


Figure 63 : Activité catalytique mesurée pour le catalyseur 2M5NW-2VP avec la configuration A (GHSV = 39 000 h⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1).

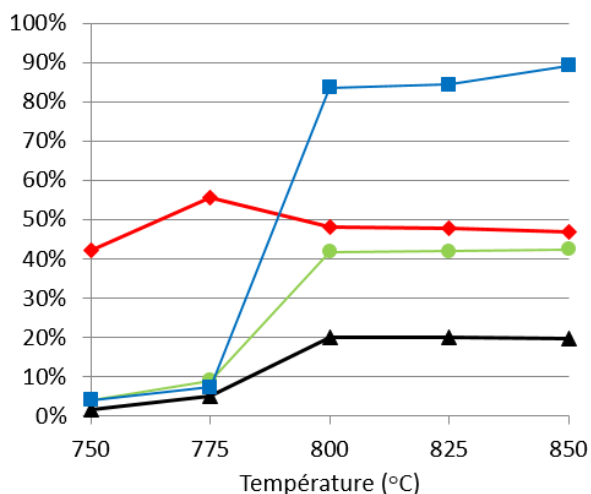


Figure 64 : Activité catalytique mesurée pour le catalyseur 2M5NW-2VP avec la configuration B (GHSV = 39 000 h⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1).

La figure 61 présente les activités catalytiques obtenues avec la configuration A en présence d'un thermocouple pour mesurer la température. L'effondrement de la sélectivité en C₂ montre qu'une autre réaction prend place à 800 °C. Les produits majoritaires formés sont, à partir de cette température, du CO et H₂. Deux voies peuvent ainsi expliquer l'effondrement de la sélectivité en C₂, la première avec les réactions successives à la formation de l'éthylène qui ont été détaillées dans le chapitre II et la seconde en considérant que le thermocouple présent dans le réacteur agit comme catalyseur pour la réaction d'oxydation partielle du méthane.

Un second test a donc été mis au point en utilisant la configuration B, sans thermocouple. Les résultats obtenus pour ce test sont présentés dans la figure 62. Le contraste avec la figure 61 est marqué par le maintien de la sélectivité en C₂ proche de 50% contre 10% sans utilisation de friture de quartz et avec la présence du thermocouple. Pour savoir si la baisse de la sélectivité est liée à l'introduction du thermocouple dans le réacteur ou à un temps de séjour trop important des produits formés dans le réacteur, deux tests ont été réalisés en utilisant la configuration C avec et sans insertion du thermocouple.

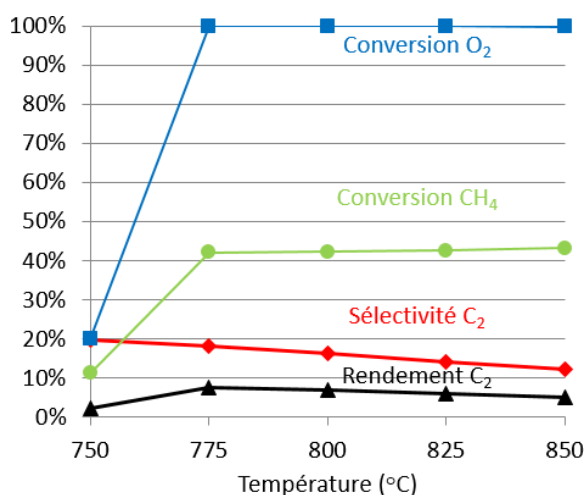


Figure 65 : Activité catalytique mesurée pour le catalyseur 2M5NW-2VP avec la configuration C avec le thermocouple (GHSV = 39 000 h⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1).

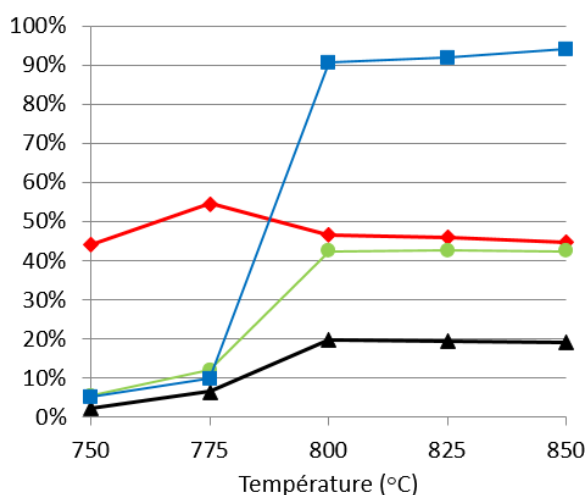


Figure 66 : Activité catalytique mesurée pour le catalyseur 2M5NW-2VP avec la configuration C sans le thermocouple (GHSV = 39 000 h⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1).

Les tests catalytiques présentés dans les figures 63 et 64 s'affranchissent de l'utilisation de laine de quartz. L'introduction du thermocouple conduit à une baisse importante de la sélectivité en C₂ lorsque la température augmente, comme indiqué sur la figure 64. En l'absence de ce thermocouple les résultats présentés dans la figure 64 coïncident avec ceux de la figure 62 et témoignent ainsi d'une répétabilité des mesures pour ce catalyseurs dans ces conditions opératoires. Le thermocouple est donc responsable de l'effondrement de la sélectivité en C₂ en favorisant les réactions d'oxydation partielle du méthane et/ou du craquage du méthane.

Une analyse ICP (Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif) a été réalisée sur des fragments du thermocouple qui agit comme catalyseur dans le montage réactionnel. Les résultats sont présentés dans la figure 65.

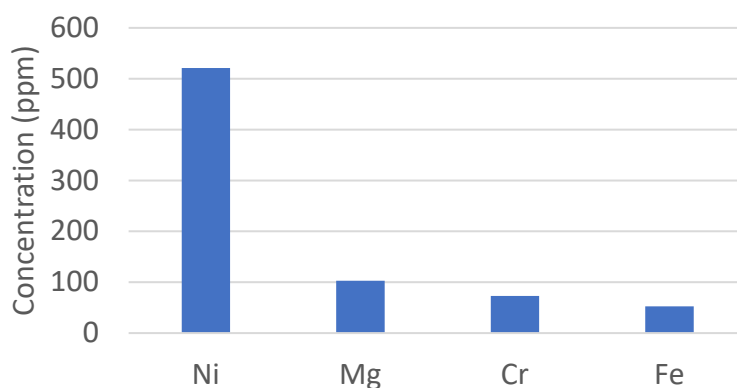


Figure 67 : Résultats de l'analyse ICP effectuée pour des fragments du thermocouple.

Les alliages de nickel-chrome sont souvent constitués à 80% de nickel pour 20% de chrome, les résultats présentés dans la figure 65 mettent en avant un rapport 7 entre les deux éléments au lieu de 4. Il a été vu dans le premier chapitre que le nickel était particulièrement actif pour les réactions d'oxydation partielle du méthane en formant principalement du CO et H₂. Le nickel est également utilisé dans les catalyseurs pour la réaction de craquage du méthane en formant de grande quantité de H₂ et de carbone entraînant la désactivation des catalyseurs³⁰⁴. La présence de magnésium est courante dans de nombreux thermocouples, de l'oxyde de magnésium est souvent utilisé comme isolant par de nombreux fabricants. Le fer est supposé être l'élément constituant du thermocouple lui-même. D'autres éléments ont été détectés dans des proportions inférieures mais il est intéressant de noter la présence de manganèse et de silicium pouvant provenir des tests réalisés avec les catalyseurs de référence. Pour conforter ces résultats une analyse XPS a également été réalisée et confirme la présence de ces éléments.

Suite à ces observations la configuration C a été considérée comme optimale pour réaliser les mesures des activités catalytiques. Des mesures de températures ont pu être réalisées avec cette température, suite à l'achat d'un nouveau thermocouple, permettant ainsi d'estimer la température approximative du lit catalytique selon les températures de consigne du four utilisé. Après deux mois de manipulation le nouveau thermocouple est, comme le précédent, devenu actif lors des tests catalytiques. Ce dernier était censé tenir à des températures supérieures à 1 100 °C mais les conditions utilisées lors des tests catalytiques semblent être à l'origine de la dégradation du thermocouple.

Les activités catalytiques présentées dans le chapitre III et V ont eu recours à l'utilisation de la configuration de réacteur B avec ajout de friture de quartz. Pour les activités du chapitre IV la configuration de réacteur C a été utilisée sans le thermocouple. Les écarts observés entre les activités pour ces deux configurations sont très faibles et peuvent être négligés.

III.6 Bilan chimie verte

Différents éléments chimiques ont été utilisés pour les synthèses des catalyseurs de référence dans ce chapitre. Une rapide analyse de chimie verte peut être effectuée en prenant en compte ces éléments mais également les modes de synthèses et les optimisations apportées.

- Le sodium est particulièrement abondant et ne pose pas de problématique quant à son utilisation ou son approvisionnement.

- Le manganèse s’inscrit dans la lignée du sodium avec toutefois une abondance un peu moindre mais n’est pas considéré comme un matériau stratégique et présente un prix de vente plutôt faible ³⁰⁵.
- Le silicium, élément le plus utilisé lors des synthèses, est l’élément le plus abondant, après l’oxygène, dans la croûte terrestre et ne pose donc aucun soucis d’approvisionnement.
- Le tungstène est l’élément le plus à risque pour cette famille de catalyseur, essentiel à la réaction OCM et plus particulièrement pour l’activation du méthane. En raison d’une production minière concentrée à plus de 80% en Chine en 2020 et d’une utilisation non négligeable dans de nombreux domaines (outillage – aéronautique – armement – automobile), les risques d’utilisation de ce métal sont encore aujourd’hui faibles mais non négligeables ³⁰⁶.

En prenant en compte les quantités faibles utilisées pour effectuer les imprégnations de ces métaux sur la silice et en considérant les rendements de synthèses proches de 100% avec des pertes associés à une mauvaise récupération des composés post-synthèse, ces facteurs de criticité peuvent être négligés.

Lors des synthèses des catalyseurs plusieurs variations ont été appliquées sur le mode d’homogénéisation, le pourcentage massique des oxydes imprégnés sur la silice où encore sur les traitements thermique. Tous les catalyseurs présentés dans ce chapitre ont été synthétisés à température ambiante.. Seul les catalyseurs dont l’étape d’homogénéisation a eu recours à l’utilisation d’un évapoteur rotatif ont nécessité un apport énergétique (pour le chauffage du bain marie et la mise sous vide partiel). Enfin l’étude portée sur la durée et la température de calcination a pu mettre en évidence la possibilité d’abaisser ces deux paramètres pour aboutir à des activités catalytique identiques.

Pour les tests catalytiques aucune optimisation du mode opératoire n’a été appliquée dans le but de satisfaire des principes de la chimie verte. Le méthane présente un fort pouvoir de réchauffement global (25 contre 1 pour le CO₂). La transformation du méthane en CO₂ ou en espèce C₂ est toutefois bénéfique d’un point de vue environnemental (en raisonnant sur le pouvoir réchauffant de ces gaz) mais ne s’inscrit pas dans un cercle vertueux puisque l’achat d’une bouteille de gaz de méthane fait appel à une extraction du gaz et non une valorisation. Trois gaz ont été utilisés pour effectuer les différents tests catalytiques : le méthane, l’oxygène et l’azote. Selon les informations délivrées par le fournisseur (Linde Gas), les bouteilles, en format B50, de méthane et d’oxygène ont été conçues à Portet-Sur-Garonne en France et la bouteille d’azote à Salaise-Sur-Sanne en France.

Les principes de la chimie verte respectés dans ce chapitre portant sur l’élaboration des catalyseurs de référence sont présentés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Liste des différents principes de chimie verte respectés dans le chapitre III.

Principes respectés	Exemple
1 ^{er}	Quantités de catalyseurs synthétisés cohérentes avec les besoins de l’étude
2 ^{ème}	Rendements de synthèse proches de 100%
5 ^{ème}	Utilisation d’eau distillée comme solvant
6 ^{ème}	Suppression du chauffage pour la dissolution des sels précurseurs
8 ^{ème}	Pas de produits dérivés formés
12 ^{ème}	Simplification du protocole de synthèse diminuant le risque d’accident

Des améliorations peuvent encore être apportées avec les moyens du laboratoire dans lequel cette étude a été menée, en considérant un recyclage des catalyseurs mis au point, ce qui n'a pas été fait ici. Il peut également être intéressant de baisser le rapport massique $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ utilisé lorsque la silice est mise en suspension afin de diminuer la quantité d'eau distillée utilisée et limiter le temps d'utilisation de l'évaporateur rotatif. L'élaboration des catalyseurs dits de référence aurait pu faire appel à un autre type de composition en faisant intervenir d'autres éléments chimiques, moins critiques que le tungstène, tout en conservant un matériau actif et stable pour la réaction OCM.

III.7 Conclusions

Des catalyseurs de composition $\text{Na}_2\text{WO}_4.\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ ont été synthétisés pour servir comme référence pour la réaction OCM.

Plusieurs modifications ont été apportées au protocole de synthèse pour constater d'éventuelles modifications structurelles accompagnées d'une variation de l'activité catalytique. Les différents catalyseurs synthétisés ont été caractérisés à l'aide de plusieurs techniques d'analyses permettant d'obtenir des informations sur la structure et les propriétés des matériaux. Les modifications structurelles apportées par l'imprégnation du tungstate de sodium et du manganèse sur la silice ont été mise en évidence à l'aide de la diffraction des rayons X. L'apport du tungstate de sodium pour la cristallisation de la silice en α -cristobalite a ainsi pu être mis en évidence. Il a été montré que la formation d'une autre phase cristalline de la silice (tridymite) peut être favorisée en imprégnant l'oxyde de manganèse avant le tungstate de sodium tout en séparant les deux imprégnations par des traitements thermiques (séchage+calcination).

Les activités catalytiques de l'ensemble des catalyseurs mis au point dans cette étude ont été présentées en considérant les grandeurs comme la conversion du méthane, la sélectivité en C_2 ou encore la proportion d'éthylène obtenue dans le mélange C_2 . Il a été observé que les variations apportées au protocole de synthèse n'apportaient qu'une faible variation de l'activité catalytique pour la réaction OCM. Toutefois, des catalyseurs se démarquent grâce à une température à laquelle le matériau délivre le meilleur rendement en C_2 possible. Ainsi le catalyseur 2M5NW-2VP est considéré comme étant le meilleur catalyseur pour cette série avec un rendement en C_2 de 20% obtenu à une température de 775 °C. Il a été montré que la stabilité de ce type de matériau n'est pas optimale et peut être améliorée en ajoutant dans des proportions plus importantes les oxydes imprégnés sur la silice. Ainsi la stabilité peut être améliorée mais l'augmentation du chargement des oxydes implique une température de réaction supérieure (850 °C) pour arriver à un rendement en C_2 proche de 20%.

L'absence de limitations diffusionnelles pour la réaction OCM a été confirmée pour cette famille de catalyseur dans les conditions de test utilisées. Différentes mises en forme du réacteur utilisé pour effectuer les mesures de l'activité catalytique ont été présentées dans l'optique de produire sélectivement de l'éthylène et de s'affranchir autant que possible des réactions d'oxydation partielle et totale du méthane.

Une optimisation des paramètres qui régissent l'activité catalytique des catalyseurs a été réalisée en déterminant des conditions optimales, à savoir : une valeur du ratio $\text{CH}_4:\text{O}_2$ égale à 2:1, un GHSV de 25 000 h^{-1} et l'absence de dilution du mélange réactionnel.

Pour les besoins du projet ANR CHEEC associé à ce travail, de nouveaux matériaux ont été mis au point afin de satisfaire au mieux les exigences liées à une insertion au sein d'un électrolyseur haute température. De part leur nature complexe, il est complexe de réaliser des hypothèses cohérentes sur le rôle joué par chaque oxyde pour les catalyseurs $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot\text{Mn}/\text{SiO}_2$. Les recherches se sont donc orientées vers la mise au point d'un catalyseur ayant une composition simplifiée permettant une meilleure compréhension des méthodes de caractérisation pour effectuer des liens avec les activités catalytiques.

Chapitre IV

Développement des matériaux anodiques pour CHEEC

IV.1 Introduction

Après avoir réalisé l'étude sur les catalyseurs de référence $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ et mis au point un montage réactionnel sûr et répétable pour effectuer la mesure des activités catalytiques, les recherches se sont orientées sur le développement d'un catalyseur anodique pour le projet CHEEC. L'élaboration d'un matériau avec une composition simplifiée a constitué un axe prioritaire pour parvenir à une meilleure compréhension de la réactivité de surface et de volume du catalyseur. La réactivité des oxygène de surface est cruciale pour la réaction du couplage oxydant du méthane, pour cela l'analyse de spectrométrie photoélectronique X (XPS) est particulièrement intéressante. La composition des catalyseurs de référence, présentés dans le chapitre précédent, est complexe avec la présence de nombreux oxydes qui perturbe la lecture des différentes analyses de caractérisation réalisées et la formulation d'hypothèses en lien avec les activités catalytiques. Des efforts ont donc été fournis pour simplifier la composition des matériaux candidats pour le projet CHEEC permettant ainsi d'aboutir à une meilleure compréhension des caractéristiques nécessaires à l'obtention d'une bonne activité catalytique pour la réaction OCM.

Des travaux antérieurs ont été menés dans le même laboratoire sur l'étude de catalyseurs structurés pour le post-traitement du gaz de synthèse issu de la gazéification de bois pressé³⁰⁷. Une forte mobilité en oxygène avait été attribuée aux catalyseurs développés lors de ce doctorat, caractéristique intéressante pour la réaction du couplage oxydant du méthane. Parmi les nombreux catalyseurs développés au long du doctorat de D. J. Fuentes, des oxydes mixtes CY ($\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$) ainsi qu'une pérovskite LSCF ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) étaient encore disponibles au laboratoire. En lien avec les effets bénéfiques des matériaux présentant une forte mobilité d'oxygène ces catalyseurs ont été testés en catalyse pour la réaction du couplage oxydant du méthane. Les tests catalytiques réalisés en montée de température ont mis en avant un rendement en C_2 supérieur à 6% pour CY, pour LSCF du CO_2 est principalement obtenu avec une sélectivité supérieure à 90%.

Ainsi, l'attention s'est portée sur l'oxyde mixte CY pour la réaction OCM comme matériau de base. CY semble répondre à une majeure partie des critères définis pour le projet CHEEC mais s'inscrit également dans la recherche d'un matériau présentant une structure simple.

Pour mieux comprendre l'apport du cérium et de l'yttrium dans cet oxyde mixte, des variations de synthèses ont été réalisées afin de mettre en évidence le rôle joué par ces espèces pendant la réaction. En couplant les données catalytiques aux nombreuses analyses de caractérisation réalisées, le but de ce chapitre est d'apporter une compréhension de ces matériaux et de leur intérêt catalytique en vue d'une insertion dans un électrolyseur haute température.

Ce chapitre est structuré sur 4 points distincts, le premier porte sur les optimisations des synthèses réalisées sur l'oxyde mixte cérium-yttrium en variant les proportions de cérium et d'yttrium du matériau. Une étude est ensuite portée sur des oxydes d'alcalino-terreux considérés pour agir comme espèces dopantes afin d'améliorer l'activité catalytique des deux matériaux choisis pour les dopages (Y_2O_3 et $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$). Le troisième point porte sur les dopages réalisés sur l'oxyde d'yttrium et enfin le quatrième point recense les résultats obtenus pour le dopage de $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$.

IV.2 Développement de l'oxyde mixte cérium-yttrium (Ce-Y)

IV.2.1 Synthèse des catalyseurs Ce-Y

Dans ce chapitre la majorité des synthèses ont été réalisées selon un même protocole : la méthode pseudo sol-gel. Des synthèses par mélange mécanique ont également été réalisées pour effectuer une comparaison entre ces deux modes de synthèse et observer un impact éventuel sur l'activité catalytique et la structure des catalyseurs.

Les conditions utilisées pour effectuer les synthèses ont été choisies afin de se rapprocher le plus possible des conditions utilisées par D. J. Fuentes pour effectuer une comparaison cohérente entre ses catalyseurs et ceux issus des nouvelles synthèses.

Les compositions des catalyseurs ont été modifiées tout en conservant le même mode de synthèse. Les compositions massique et molaire des synthèses réalisées sont présentées dans le tableau 15.

Tableau 15 : Composition massique et molaire oxydes mixtes et des oxydes simples, le code des catalyseurs correspond à une composition molaire d'oxyde mixte (* pour une synthèse pseudo sol-gel et par mélange mécanique).

Formule développée	Composition massique	Composition molaire
CeO_2	100%. CeO_2	100%. CeO_2
$\text{Ce}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3,75}$	82%. CeO_2 -18%. Y_2O_3	75%. CeO_2 -25%. Y_2O_3
$\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}^*$	60%. CeO_2 -40%. Y_2O_3	50%. CeO_2 -50%. Y_2O_3
$\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{O}_{3,25}$	34%. CeO_2 -66%. Y_2O_3	25%. CeO_2 -75%. Y_2O_3
Y_2O_3	100%. Y_2O_3	100%. Y_2O_3

Le but principal de ces synthèses est de déterminer le rôle joué par le cérium et l'yttrium sur l'activité catalytique, les oxydes simples ont également été synthétisés par le même mode de synthèse pour effectuer une comparaison cohérente. Ainsi une gamme complète a pu être mise au point en variant les proportions de cérium et d'yttrium.

IV.2.2 Caractérisation des catalyseurs Ce-Y

IV.2.2.1 Diffraction des rayons X des catalyseurs Ce-Y

Les matériaux ont été caractérisés par analyse DRX pour avoir des informations sur la structure cristalline des oxydes mixtes. Les oxydes simples CeO_2 et Y_2O_3 ont également été caractérisés pour effectuer une comparaison avec les oxydes mixtes.

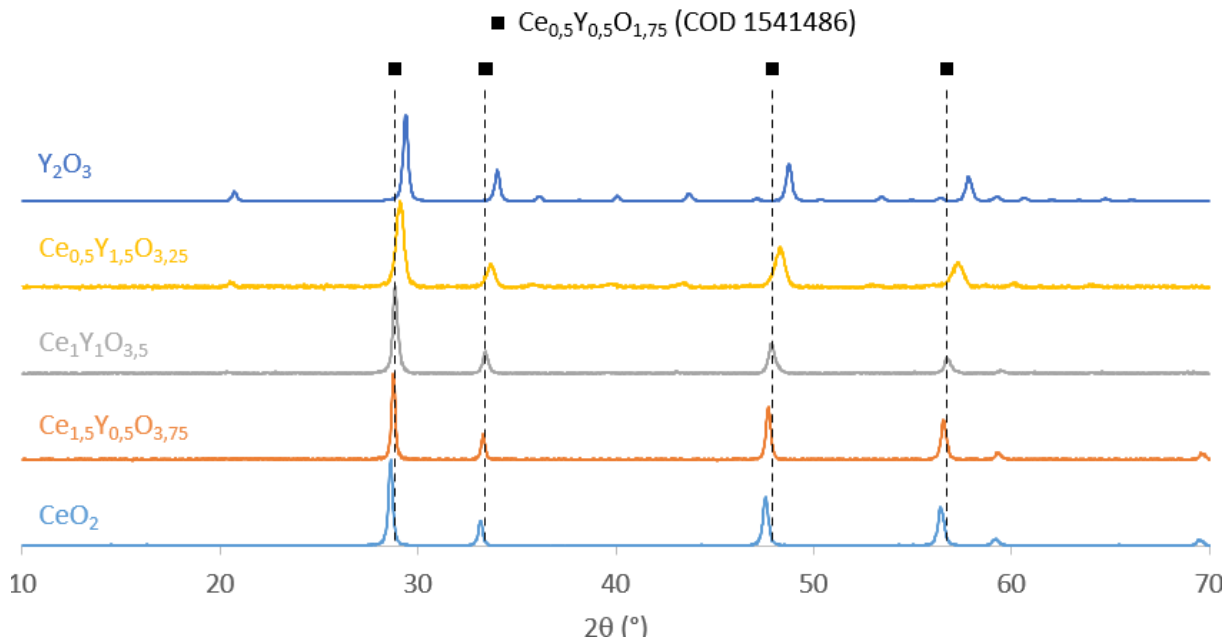


Figure 68 : Diffractogrammes des oxydes mixtes cérium-yttrium et des oxydes simples.

Les trois oxydes mixtes synthésisés présentent la phase associée à $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{1,75}$, des décalages des angles de Bragg sont observés sur la figure 66. Les autres raies, peu visibles sur la figure 66, ont été attribuées à l'oxyde de cérium (COD 9009008) ou à l'oxyde d'yttrium (COD 1009017).

La loi de Vegard stipule que pour les solutions solides de substitution³⁰⁸, le paramètre de maille cubique varie proportionnellement selon la composition du matériau. Avec les paramètres de maille cubique calculés, une courbe de tendance a été tracée pour les trois oxydes mixtes et présente coefficient de détermination (R^2) de 0,9993 comme représenté sur la figure 67.

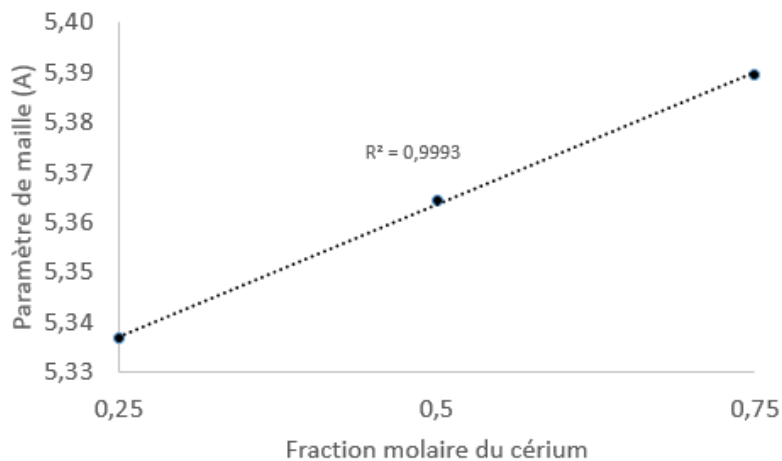


Figure 69 : Paramètre de maille cubique des catalyseurs selon la fraction molaire de cérium dans l'oxyde cérium-yttrium.

La loi de Vegard est vérifiée, confirmant ainsi le succès des synthèses dans les bonnes proportions et l'obtention de solutions solides sur toute la gamme de compositions.

Les paramètres de maille cubique des matériaux et la taille des cristallites sont présentés dans le tableau 16.

Tableau 16 : Paramètres de maille cubique et taille des cristallites des oxydes mixtes cérium-yttrium.

Formule développée	Paramètre de maille cubique moyen (Å)	Taille moyenne des cristallites (nm)	Taille moyenne des cristallites après test(nm)
CeO ₂	5,39	29	n.d
Ce _{1,5} Y _{0,5} O _{3,75}	5,39	35	33
Ce _{1,0} Y _{1,0} O _{3,5}	5,36	26	23
Ce _{0,5} Y _{1,5} O _{3,25}	5,34	18	21
Y ₂ O ₃	5,27	28	32

Les calculs de la taille des cristallites ont été réalisés selon les 4 raies les plus intenses observées sur les diffractogrammes appartenant respectivement aux plans (111), (200), (202) et (311). La totalité des matériaux présentent une symétrie cubique à face centrés avec un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ à l'exception de Y₂O₃ dont le groupe d'espace est différent ($Ia\bar{3}$). Le paramètre de maille cubique moyen augmente progressivement lorsque la proportion d'yttrium dans le catalyseur baisse comme il est indiqué dans le tableau 16. La taille des cristallites varie légèrement après avoir subi un test catalytique en montée de température. La taille moyenne des cristallites augmente pour les catalyseurs qui présentent une fraction molaire de cérium importante, lorsque la proportion d'yttrium augmente la taille diminue.

Enfin pour confirmer la création d'une phase cristalline cérium-yttrium suite aux synthèses réalisées par la voie des propionates, un mélange mécanique a été mis en œuvre. Une comparaison des diffractogrammes associés à ces deux modes de synthèse est présentée dans la figure 68.

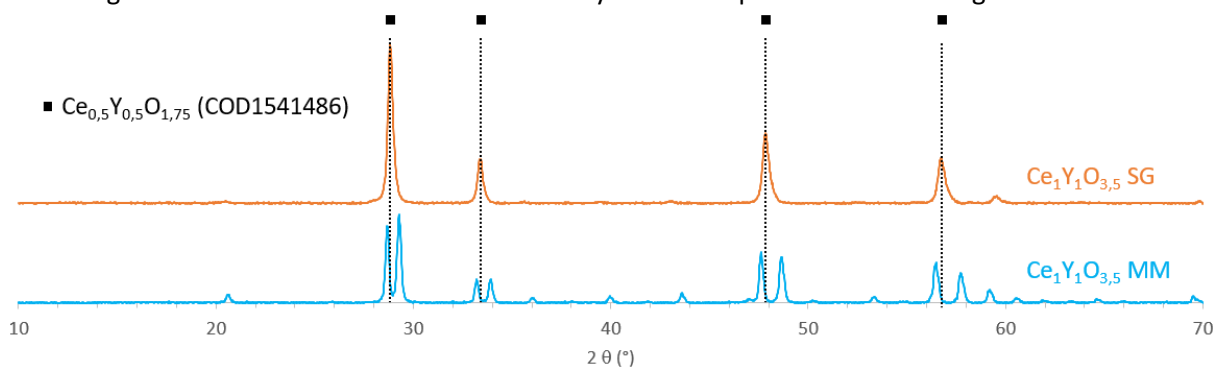


Figure 70 : Diffractogrammes comparatifs des modes de synthèses pseudo sol-gel (SG) et par mélange mécanique (MM).

Le mélange mécanique des oxydes de cérium et d'yttrium ne permet pas d'obtenir la solution solide Ce-Y-O. Les raies observées correspondent à CeO₂ et Y₂O₃. Un effet peut donc être attendu sur l'activité catalytique de la réaction OCM entre ces deux catalyseurs.

IV.2.2.2 Physisorption d'azote des catalyseurs Ce-Y

Les oxydes mixtes cérium-yttrium ont été caractérisés par physisorption d'azote pour avoir des informations sur les propriétés de surface de ces catalyseurs.

Tableau 17 : Données obtenues par physisorption d'azote pour les oxydes mixtes cérium-yttrium.

Formule développée	S _{BET} (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Type d'isotherme	Type de pore
CeO ₂	18	0,07	IV (a)	Mésopores
Ce _{1,5} Y _{0,5} O _{3,75}	12	0,03		
Ce _{1,0} Y _{1,0} O _{3,5}	17	0,05		
Ce _{0,5} Y _{1,5} O _{3,25}	10	0,04		
Y ₂ O ₃	10	0,03		

Les données affichées dans le tableau 17 présentent des surfaces spécifiques ainsi que des volumes poreux faibles. Les traitements thermiques utilisés lors des synthèses, avec une calcination à 800 °C pendant 6 h, favorisent le phénomène de frittage diminuant ainsi la surface spécifique et le volume poreux.

IV.2.2.3 Réduction en température programmée avec H₂ des catalyseurs Ce-Y

Le profil de réduction selon la température des trois oxydes mixtes a été étudié. Il a été montré dans le premier chapitre que la cérine a tendance à facilement se réduire dans des conditions réductrices. L'oxyde d'yttrium se réduit principalement à des températures supérieures à 900 °C³⁰⁹. Les valeurs obtenues pour l'analyse de TPR-H₂ sont référencées dans le tableau 18.

Tableau 18 : Données obtenues à la suite des analyses de TPR-H₂ sur les oxydes mixtes (n.d : non déterminé).

Formule développée	Quantité H ₂ consommée (mmol/g)	Rapport H/Ce
CeO ₂	1,83	31%
Ce _{1,5} Y _{0,5} O _{3,75}	1,65	52%
Ce _{1,0} Y _{1,0} O _{3,5}	1,20	34%
Ce _{0,5} Y _{1,5} O _{3,25}	1,24	32%
Y ₂ O ₃	n.d	n.d

La tendance observée dans le tableau 18 ne semble pas cohérente au premier abord, la quantité de H₂ consommée ne suit pas l'augmentation progressive de la fraction molaire de cérium présent dans les catalyseurs. En lien avec les observations effectuées lors de l'analyse DRX, les catalyseurs Ce_{1,5}Y_{0,5}O_{3,75} et Ce_{0,5}Y_{1,5}O_{3,25} possèdent la phase cristalline d'oxyde mixte mais également de l'oxyde de cérium et d'yttrium, respectivement. La présence du cérium en excès pour le catalyseur Ce_{1,5}Y_{0,5}O_{3,75} peut expliquer la plus grande réductibilité de cet oxyde mixte. Pour les deux autres oxydes mixtes la quantité de H₂ consommée est plus faible. Le cérium se réduit donc plus difficilement pour les compositions Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5} et Ce_{0,5}Y_{1,5}O_{3,25}. Les valeurs obtenues pour le rapport H/Ce montre une autre tendance. Des valeurs similaires sont obtenues pour la cérine et les oxydes mixtes à l'exception de Ce_{1,5}Y_{0,5}O_{3,75}. Un rôle bénéfique de l'ajout de l'oxyde d'yttrium peut être à l'origine des écarts observés.

Les oxydes simples CeO₂ et Y₂O₃ ont été analysés dans des conditions similaires. La cérine se réduit facilement, pour l'oxyde d'yttrium le signal de l'appareil reste à la ligne de base. Un très léger pic de

consommation peut être considéré avec une certaine marge d'erreur mais qui peut correspondre à l'écart de 0,04 mmol/g de H₂ observé dans le tableau 18 entre Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5} et Ce_{0,5}Y_{1,5}O_{3,25}.

Les profils de TPR-H₂ obtenus pour les oxydes mixtes sont présentés dans la figure 69.

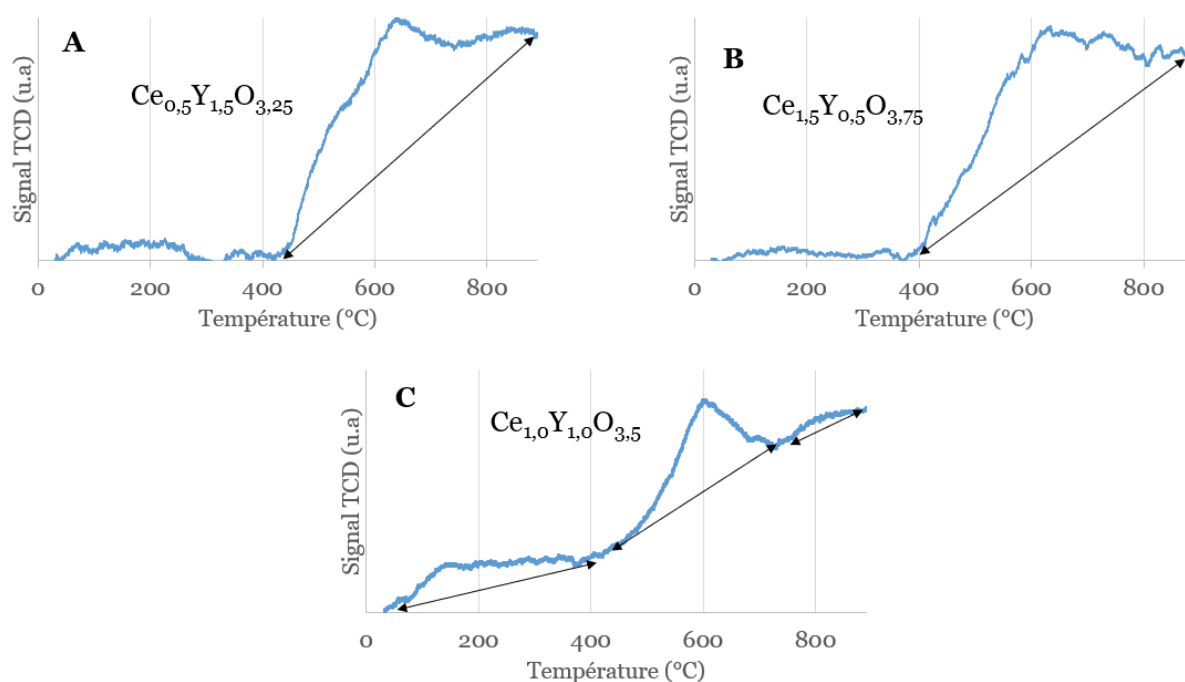


Figure 71 : Profils de TPR-H₂ obtenus pour Ce_{0,5}Y_{1,5}O_{3,25} (A), Ce_{1,5}Y_{0,5}O_{3,75} (B) et Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5} (C).

Les profils présentés dans la figure 69 ne présente pas de retour à la ligne de base après avoir obtenu le pic de réduction associé à la cérine (débutant à T = 400°C). Les flèches noires correspondent à la zone qui a été intégrée pour obtenir la quantité de H₂ consommée au cours de l'analyse. La mauvaise définition du pic de réduction complique alors les mesures effectuées ce qui peut expliquer le manque de cohérence des résultats présentés dans le tableau 18. Il serait intéressant d'augmenter la masse du matériau analysé pour constater si la définition du profil de réduction peut être améliorée.

IV.2.3 Activités catalytiques des catalyseurs Ce-Y

Les activités catalytiques des matériaux synthétisés ont été mesurées en montée de température.

Tableau 19 : Activités catalytiques des oxydes mixtes cérium-yttrium (GHSV ≈ 75 000 h⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1).

Formule développée	χ _{CH₄} (%)	S _{C₂} (%)	Y _{C₂} (%)	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	T (°C)
CeO ₂	30,1	12,6	3,8	1,2	855
Ce _{1,5} Y _{0,5} O _{3,75}	30,0	11,7	3,5	1,2	855
Ce _{1,0} Y _{1,0} O _{3,5}	31,7	18,7	5,9	0,9	727
Ce _{1,0} Y _{1,0} O _{3,5} MM	32,7	23,9	7,8	1,1	735
Ce _{0,5} Y _{1,5} O _{3,25}	32,3	24,9	8,1	1,1	740
Y ₂ O ₃	31,3	28,5	8,9	1,7	761

Le tableau 19 présente les activités catalytiques des différents catalyseurs mis au point dans cette partie avec les températures auxquelles les matériaux délivrent le meilleur rendement en C_2 .

Une tendance se dessine : plus la proportion d'yttrium dans les matériaux augmente et meilleure est l'activité catalytique. Ainsi Y_2O_3 présente les meilleures valeurs pour le rendement en C_2 et le rapport C_2H_4/C_2H_6 à 760 °C. La moins bonne activité catalytique mesurée ne correspond pas à CeO_2 mais à $Ce_{1,5}Y_{0,5}O_{3,25}$. Suite aux observations effectuées lors des différentes analyses, cet oxyde mixte comporte les deux phases cristallines de l'oxyde mixte Ce-Y mais également de CeO_2 . Même si la variation est relativement faible, la phase cristalline de l'oxyde mixte ne permet pas d'améliorer l'activité catalytique du matériau. Étant donné que l'activité mesurée pour $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$ est supérieure à celle de CeO_2 , la phase Ce-Y ne peut pas être considérée comme néfaste à l'obtention d'un bon rendement en espèces C_2 . Pour le catalyseur $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$, la valeur du ratio éthylène/éthane obtenue est la plus faible de cette série de synthèse. La formation de la phase cristalline de l'oxyde mixte permet d'augmenter la sélectivité en C_2 et la conversion du méthane, augmentant ainsi que le rendement en C_2 à une température bien inférieure ($\Delta=128$ °C) en comparaison avec CeO_2 .

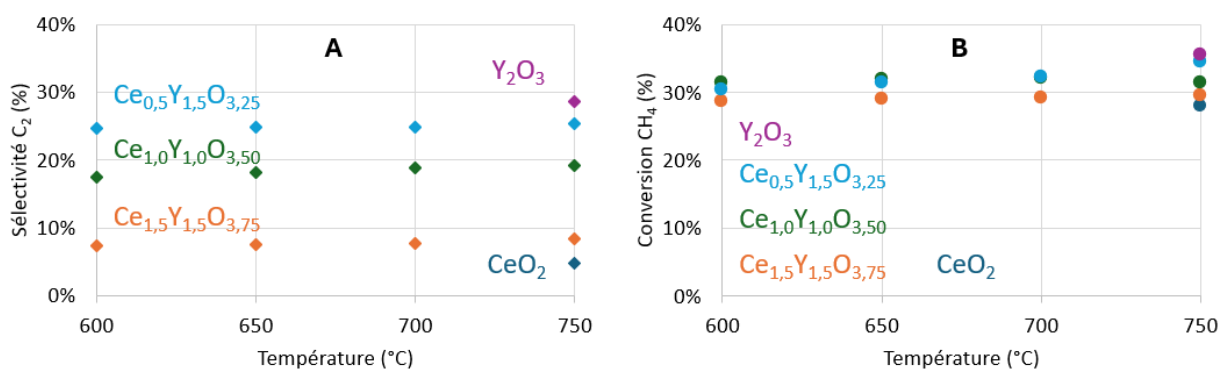


Figure 72 : Évolution de la sélectivité en espèces C_2 (A) et de la conversion de CH_4 (B) en fonction de la température des oxydes mixtes cérium-yttrium (GHSV $\approx 75\ 000\ h^{-1}$; $CH_4:O_2 = 2:1$).

L'évolution de la sélectivité en espèces C_2 et de la conversion de CH_4 en fonction de la température présentée dans la figure 70 permet de visualiser les différences entre les matériaux. Plus la proportion en oxyde d'yttrium augmente et plus la sélectivité en espèces C_2 augmente. La conversion du méthane reste relativement proche pour l'ensemble des catalyseurs développés.

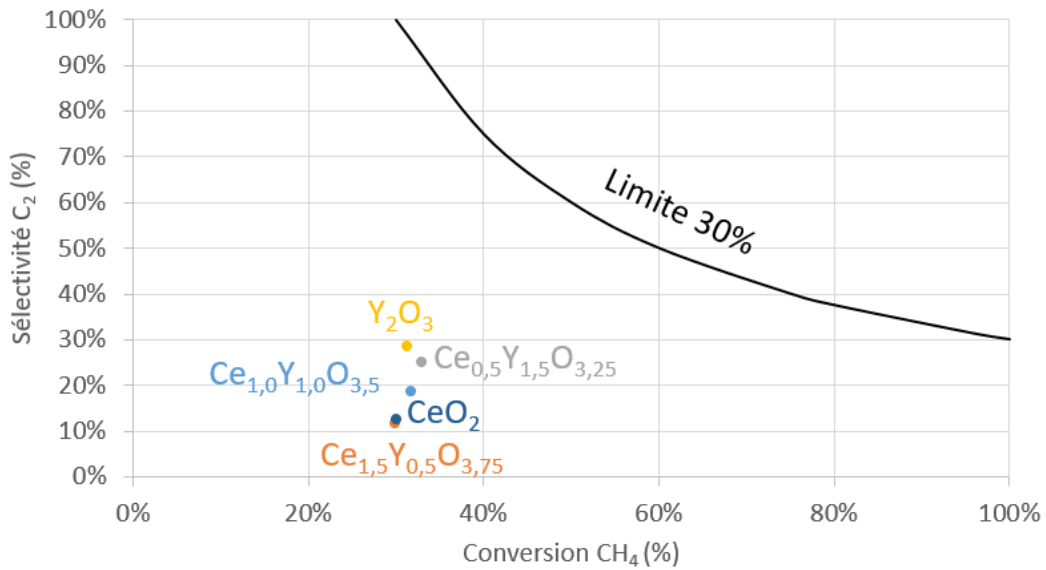


Figure 73 : Bilan des activités catalytiques pour les matériaux à base de cérium et d'yttrium (GHSV $\approx 75\ 000\ \text{h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).

Les activités catalytiques des catalyseurs à base de cérium et d'yttrium sont référencées dans la figure 70.

Des tests de stabilité ont été réalisés pour les oxydes mixtes synthétisés, ils sont présentés dans les figures 70 et 71.

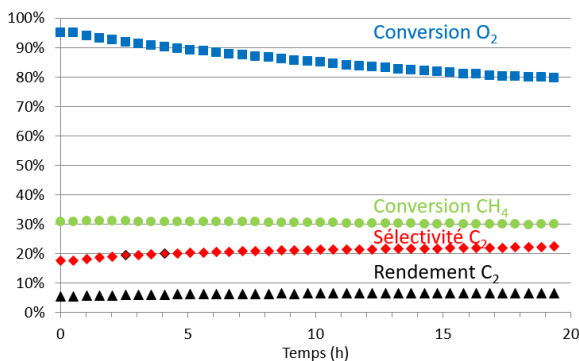


Figure 74 : Test de stabilité à 750 °C sur 20h pour $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$ SG (GHSV $\approx 75\ 000\ \text{h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).

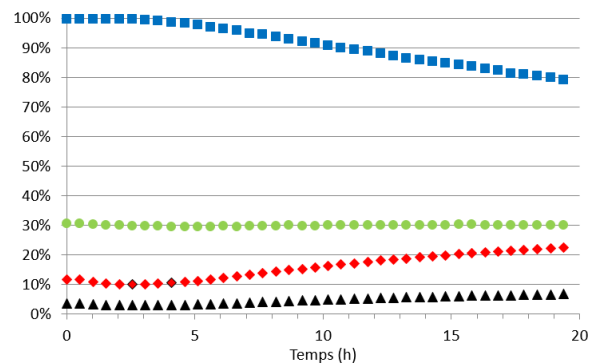


Figure 75 : Test de stabilité à 750 °C sur 20 h pour $\text{Ce}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3,75}$ SG (GHSV $\approx 75\ 000\ \text{h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).

Les tests de stabilité des oxydes mixtes ont été réalisés dans des conditions opératoires identiques. Selon la figure 70 et 71 ces matériaux s'activent progressivement pour délivrer la meilleure activité catalytique possible pour la réaction OCM. Cette activation se caractérise surtout par une hausse de la sélectivité en C_2 , la conversion du méthane diminue très faiblement et peut être considérée comme constante, la conversion du dioxygène baisse également de 100 à 80% pour les deux catalyseurs. Ainsi après 20 h de réaction $\text{Ce}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3,75}$ et $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$ présentent des sélectivités en C_2 et une conversion de CH_4 presque identiques à 30%.

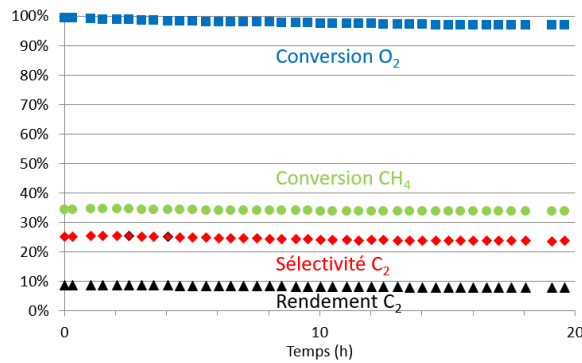


Figure 76 : Test de stabilité à 750 °C sur 20 h pour $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{O}_{3,75}$ SG (GHSV $\approx 75\ 000\ \text{h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).

Les résultats présentés dans la figure 72 pour $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{O}_{3,25}$ sont différents avec une sélectivité en C_2 et une conversion du méthane stables sur 20 h de réaction. Des analyses DRX ont été réalisées sur les matériaux récupérés après les tests de stabilité. Aucune modification significative n'a été détectée, les mêmes phases cristallines sont obtenues avec les mêmes paramètres de maille cubique que ceux décrits auparavant.

Des tests de stabilité sur des durées plus longues ont été réalisés pour $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$ et $\text{Ce}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3,75}$ allant jusqu'à 65 h de réaction pour voir une éventuelle stabilisation des sélectivités en C_2 .

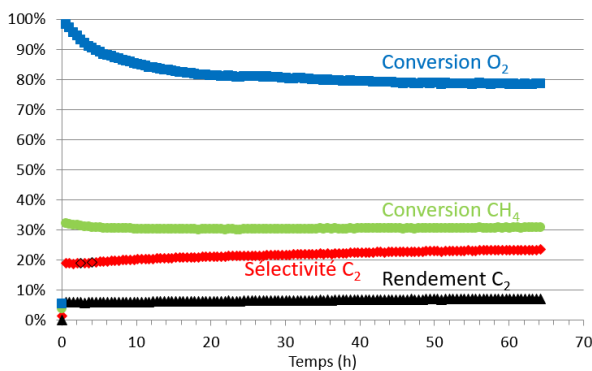


Figure 77 : Test de stabilité à 750 °C sur 65 h
 $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$ SG
(GHSV $\approx 75\ 000\ \text{h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).

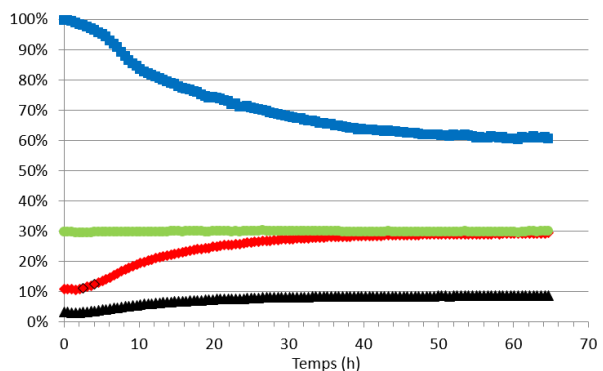


Figure 78 : Test de stabilité à 750 °C sur 65 h
pour $\text{Ce}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3,75}$ SG
(GHSV $\approx 75\ 000\ \text{h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).

Des différences sont à noter entre les deux catalyseurs, pour $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$ SG la hausse de la sélectivité est relativement faible mais constante, la conversion du méthane se stabilise après 5 h de réaction pour rester constante sur la figure 73. Pour le catalyseur $\text{Ce}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3,75}$, la conversion du méthane reste stable et la sélectivité en C_2 augmente sur la figure 74. L'augmentation de la sélectivité en C_2 est plus prononcée pour $\text{Ce}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3,75}$ jusqu'à 25 h de réaction, puis la pente s'atténue pour augmenter faiblement comme il est observé sur la figure 73 pour le catalyseur $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$ SG. La hausse de la sélectivité en C_2 est accompagnée d'une diminution de la conversion de O_2 . Plus la proportion du cérium est importante dans l'oxyde mixte et plus la conversion de O_2 diminue au cours du test de stabilité. Après 20h de réaction la conversion de O_2 stagne à 80% pour $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$ SG et 60% pour $\text{Ce}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3,75}$ SG. Après avoir suspecté que la réduction du cérium est à l'origine de cette augmentation de la sélectivité en C_2 , des tests de stabilité ont été réalisés sur CeO_2 .

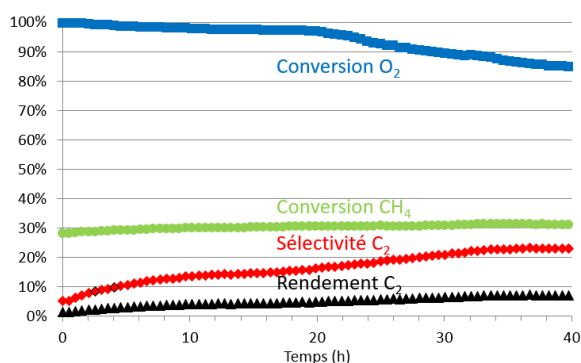


Figure 79 : Test de stabilité à 750 °C sur 40 h pour CeO₂ (GHSV \approx 75 000 h⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1).

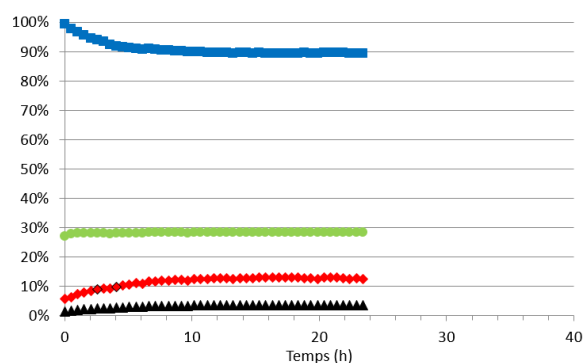


Figure 80 : Test de stabilité à 750 °C pour CeO₂ après réduction sous H₂ (GHSV \approx 75 000 h⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1).

Le rendement en C₂ représenté sur la figure 75 passe de 2 à 7% après 40 h de réaction, la cérine semble donc se réduire dans ces conditions de test. La baisse de la conversion du dioxygène ne peut pas être directement corrélée à la hausse de la sélectivité en C₂. Un autre test de stabilité a été effectué en réalisant en amont du test une réduction sous H₂ à 750 °C pendant 16h. Le but est d'observer si le cérium sous la forme Ce³⁺ permet d'obtenir une meilleure activité catalytique que celle observée pour CeO₂ sans prétraitement. Les résultats présentés dans la figure 76 ne témoignent pas d'un gain apporté par la réduction du cérium sur l'activité catalytique. La sélectivité en C₂ est calculée à 5% au début du test, valeur identique pour le cérium n'ayant pas subi de prétraitement réducteur. La conversion du méthane reste identique et la conversion de l'oxygène tend à diminuer dès le début de la réaction lorsqu'un prétraitement réducteur est appliqué. L'activation progressive observée dans la figure 75 ne peut donc pas s'expliquer par l'augmentation de la proportion du cérium sous l'état d'oxydation Ce³⁺. Les tests réalisés ne permettent donc pas de confirmer la réduction de la cérine au cours d'un test catalytique et donc d'un effet bénéfique de Ce³⁺ pour la réaction OCM.

Au long des 65 h de réaction, les sélectivités des différents gaz formés évoluent, une comparaison est effectuée entre deux temps de réaction des tests de stabilité des deux catalyseurs dans le tableau 20.

Tableau 20 : Sélectivités des produits formés lors des tests de stabilité réalisés pour les catalyseurs Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5} SG et Ce_{1,5}Y_{0,5}O_{3,75} SG.

Formule développée	S _{CO2} (%)	S _{CO} (%)	S _{C2H4} (%) Base carbone	S _{C2H6} (%) Base carbone	S _{H2O} (%) Base hydrogène	S _{H2} (%) Base hydrogène	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆
Ce _{1,0} Y _{1,0} O _{3,5} t=5h	75	6	11	9	78	10	1,2
Ce _{1,0} Y _{1,0} O _{3,5} t=60h	62	15	14	9	75	11	1,5
Ce _{1,5} Y _{0,5} O _{3,75} t=5h	82	5	7	7	81	9	0,9
Ce _{1,5} Y _{0,5} O _{3,75} t=60h	44	17	18	11	71	17	1,7

Pour les deux matériaux les sélectivités associées aux produits d'oxydation totale (CO₂ et H₂O) diminuent avec le temps, les sélectivités des produits d'oxydation partielle augmentent (CO et H₂), tout comme la part des espèces C₂. Après 60 h de réaction une sélectivité en CO₂ inférieure à 50% est obtenue pour le catalyseur Ce_{1,5}Y_{0,5}O_{3,75} SG, ce qui contraste avec les résultats obtenus lors des tests

catalytiques en montée de température. En effet ce matériau présente un meilleur rendement en C_2 que $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$ SG mais nécessite un temps d'activation supérieur à 20h.

IV.2.4 Analyses complémentaires et discussion des catalyseurs Ce-Y

Pour aller plus loin dans la compréhension de la réactivité catalytique des différents matériaux étudiés, des analyses complémentaires ont été réalisées. Ainsi les techniques de désorption en température programmée de CO_2 ou de NH_3 ont été appliquées pour mesurer la basicité ou l'acidité de surface des catalyseurs et observer d'éventuels liens avec l'activité catalytique pour la réaction OCM. La spectrométrie des photoélectrons X est également utilisée pour établir les différentes compositions atomiques de surface des catalyseurs et observer les spectres associés à l'oxygène.

Désorption en température programmée de CO_2 et NH_3

Les analyses de désorption en température programmée de CO_2 et NH_3 ne présentent pas d'analyse quantitatives. Une calibration aurait nécessaire avant chaque série de mesure pour mesurer la quantité d'adsorbat sur le catalyseur. L'appareil utilisé était calibré chaque semaine ce qui augmentait considérablement le temps de manipulation. Pour avoir une approche quantitative de l'étape de désorption, il aurait été judicieux d'utiliser la spectrométrie de masse de l'appareil. Ces considérations n'ont pas pu être mise en œuvre lors des mesures, aucune approche quantitative n'a été proposée dans cette étude.

La présence des sites basiques a été investiguée par TPD- CO_2 pour les oxydes mixtes, les résultats obtenus sont répertoriés dans la figure 77.

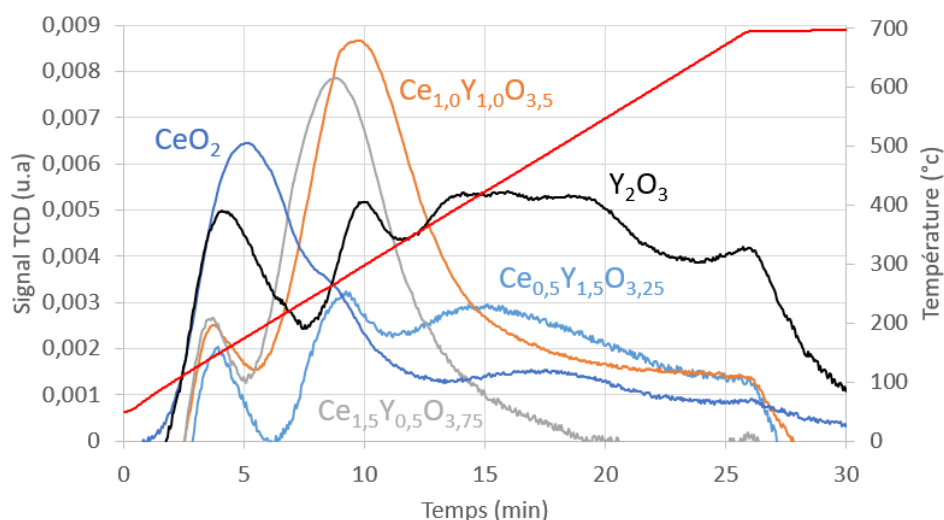


Figure 81 : Profils TPD- CO_2 des oxydes mixtes cérium-yttrium des oxydes simples de cérium et d'yttrium.

L'analyse TPD- CO_2 permet de donner une information sur la force des sites, ici basiques, selon la température à laquelle la molécule sonde est désorbée. Par lecture de la figure 77, 3 types de sites

basiques peuvent être identifiés. À environ 150 °C sont associés les sites basiques « faibles » en raison d'une faible température de désorption liée à une faible interaction entre la molécule sonde et le site basique. À 300 °C sont détectés les sites « moyens » et à 450 °C les sites « forts » (seulement présents pour $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{O}_{3,75}$). L'ajout de cérium et d'yttrium dans les mêmes proportions molaires permet d'obtenir la plus grande proportion de sites faiblement et moyennement basiques. Seul le catalyseur $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{O}_{3,25}$ présente un épaulement, avec un maximum du signal TCD à 450 °C, qui peut être associé à la détection de sites fortement basiques. Pour l'oxyde de cérium la distinction entre les sites faiblement et moyennement basiques est plus compliquée que pour l'oxyde d'yttrium. Un épaulement est observé sur le pic associé aux sites faiblement basiques à 300°C ce qui peut correspondre aux sites moyennement basiques. Un décalage est observé entre les deux oxydes simples pour les températures de désorption, particulièrement pour les sites moyennement basiques (≈ 40 °C). Des différences de basicité semblent être à l'origine de ces écarts avec Y_2O_3 qui présente des sites ayant une basicité plus importante que CeO_2 . Le signal obtenu pour Y_2O_3 semble présenter des sites fortement basiques entre 350 et 650 °C tout comme il a été observé pour le catalyseur $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{O}_{3,25}$.

Si la présence de sites basiques est reconnue pour améliorer les valeurs de sélectivités en espèces C_2 , la présence de sites acides semblent favoriser la sélectivité en espèces CO_x ¹⁸⁴. Ainsi, les mêmes matériaux ont été analysés par TPD- NH_3 pour quantifier la présence de sites acides à la surface des matériaux.

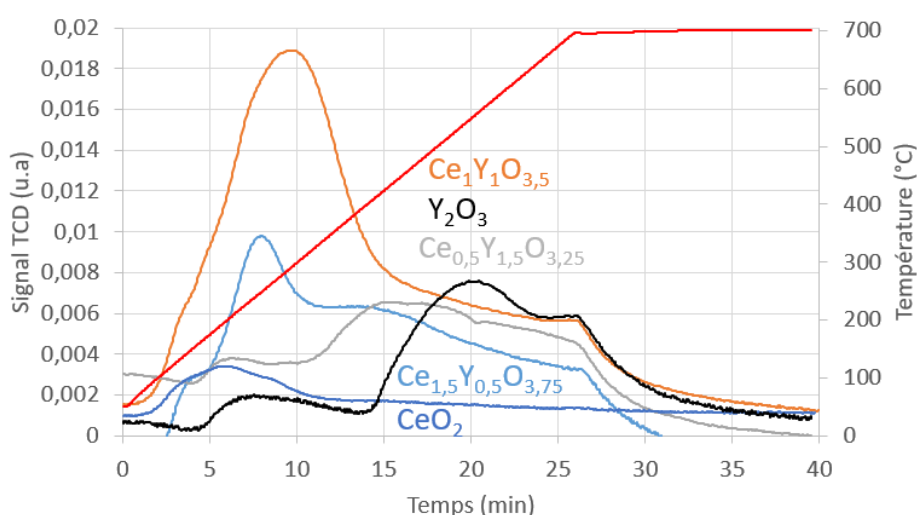


Figure 82 : Profils TPD- NH_3 des oxydes mixtes cérium-yttrium et des oxydes simples de cérium et d'yttrium.

La répartition des sites acides à la surface des oxydes mixtes est similaire aux observations effectuées sur la répartition des sites basiques. La ligne de base pour le matériau $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{O}_{3,25}$ est éloignée de celle des autres matériaux et complique la lecture de la figure 78. Néanmoins, la meilleure acidité de surface correspond à la présence de cérium et d'yttrium dans des proportions stœchiométriques. Pour $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{O}_{3,25}$, des sites fortement acides semblent être détectés dès 400 °C, ces sites ne sont pas observés pour les autres oxydes mixtes. La cérine possède des sites faiblement acides, pour l'oxyde d'yttrium ce sont principalement des sites moyennement et fortement acides qui sont détectés sur la figure 78. L'oxyde mixte présente une forte proportion de site faiblement acides (avec un décalage de 100 °C par rapport aux sites faiblement acide de la cérine).

Spectrométrie des photoélectrons X

L'analyse XPS des oxydes mixtes a été effectuée pour l'ensemble des matériaux. Les compositions atomiques ont été déterminées ainsi que les énergies de liaison associées aux différents éléments présents.

Tableau 21 : Énergies de liaison et composition atomique de surface obtenues par XPS pour les oxydes mixtes Ce-Y et simples (CeO_2 , Y_2O_3).

Code	O (1s)		Ce (3d)		Y(3d)		Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺
	B.E (eV)	% ato.	B.E (eV)	% ato.	B.E (eV)	% ato.	
CeO₂	529,5 531,4 533,4	70 (67)	881,2 ↓ 917,3	30 (33)			16%
Ce_{1,5}Y_{0,5}O_{3,25}	526,6 528,4 531,1	68 (65)	881,4 ↓ 915,6	24 (25)	153,7 155,6 157,6	8 (10)	11%
Ce₁Y₁O_{3,5}	526,9 528,5 531,1	69 (63)	881,4 ↓ 915,7	15 (17)	154,0 155,9 157,9	15 (20)	15%
Ce_{0,5}Y_{1,5}O_{3,75}	527,2 528,8 531,4	73 (62)	881,7 ↓ 916,0	5 (8)	154,5 156,1 158,0	23 (30)	6%
Y₂O₃	527,2 528,9 531,4	68 (60)			154,8 156,4 158,2	32 (40)	

Les énergies de liaisons du cérium ne sont pas toutes décrites dans le tableau 21, la déconvolution du signal associé pouvant conduire à la création de 10 pics par spectre. Les variations observées pour les compositions atomiques de surface des catalyseurs suivent les compositions des matériaux, plus la fraction molaire d'une espèce augmente plus sa répartition à la surface du catalyseur augmente. Pour le matériau $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$, la surface est composée du même pourcentage atomique de cérium et d'yttrium. Pour les oxydes mixtes, plus le catalyseur contient du cérium et plus les énergies de liaison associées à O(1s), Ce(3d) et Y(3d) tendent vers des valeurs plus faibles. Inversement lorsque la proportion d'yttrium augmente, ces énergies de liaisons tendent vers des valeurs plus importantes. Les énergies de liaison associées à O(1s) des oxydes mixtes sont très proches des valeurs obtenues pour Y_2O_3 .

Une mesure du rapport $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ a été réalisée à l'aide d'une méthode qui sera explicitée ci-dessous. Il est important de noter que pour le catalyseur $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{O}_{3,25}$ les deux pics associés à Ce^{3+} ne sont pas observés (v' absent lors de la déconvolution) ce qui limite la lecture du rapport pour ce catalyseur. Néanmoins une comparaison peut être réalisée entre les trois autres matériaux qui contiennent du cérium. Il n'est pas possible d'effectuer de lien entre les observations des tests de stabilité et la teneur en Ce^{3+} des catalyseurs. La plus forte proportion de Ce^{3+} est obtenue pour CeO_2 et $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$, seulement, la sélectivité en espèces C_2 augmente plus significativement pour la cérine par rapport à l'oxyde mixte. Les matériaux CeO_2 et $\text{Ce}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3,75}$ présentent des profils de stabilité relativement proches et pourtant la proportion de Ce^{3+} est plus importante pour la cérine simple. La mesure du rapport $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ne permet donc pas d'apporter une preuve cohérente pour expliquer la hausse de la sélectivité en espèce C_2 lors des tests de stabilité.

Les mesures liées à l'activité catalytique de ces matériaux peuvent être hiérarchisées de la manière suivante : $\text{Y}_2\text{O}_3 > \text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{O}_{3,25} > \text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5} > \text{Ce}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3,75} > \text{CeO}_2$. Les oxygènes de surface constituent un point d'ancrage pour permettre la réaction du couplage oxydant du méthane, des hypothèses peuvent

alors être émises. Les spectres obtenus pour O (1s) des oxydes mixtes sont représentés sur la figure 79 et pour les oxydes simples sur la figure 80.

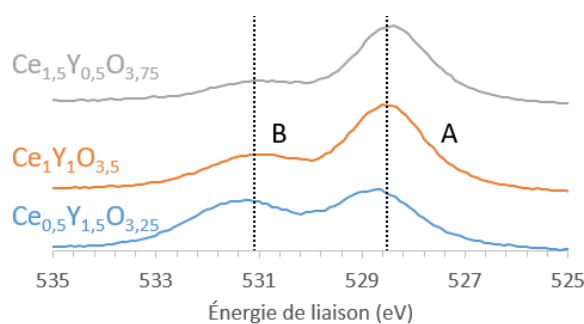


Figure 83 : Spectres XPS O (1s) des trois oxydes mixtes cérium-yttrium.

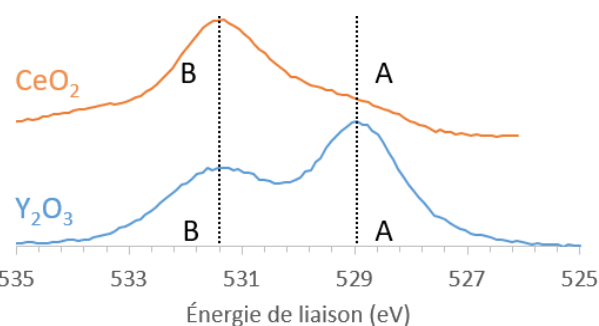


Figure 84 : Spectres XPS O (1s) des oxydes simples CeO_2 et Y_2O_3 .

Une tendance claire se dessine, plus la proportion d'yttrium augmente dans les matériaux et plus la proportion du pic B (B.E = 531,1 eV) est importante par rapport au pic A (B.E = 528,5 eV). Pour savoir si la proportion du pic B peut être corrélée à l'obtention d'une bonne activité catalytique pour la réaction OCM, les spectres O(1s) des oxydes simples ont aussi été représentés sur la figure 80. L'oxyde d'yttrium présente la meilleure activité catalytique pour cette série de synthèse, pourtant en comparant avec le spectre O(1s) de $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{O}_{3,25}$ la proportion du pic B est plus faible pour l'oxyde d'yttrium.

Différentes attributions ont été réalisées dans la littérature des différents pics observés pour l'oxygène. Pour le pic obtenu à une énergie de liaison comprise entre 528 et 529 eV des associations ont été faites avec des oxygène de réseau à caractère nucléophile (favorisant la conversion de C_2H_6 en CO_x)³¹⁰, avec des oxygène de réseau en surface O^{2-} qui lorsque sa proportion est importante permet l'obtention d'une meilleure activité catalytique³¹¹⁻³¹³. Pour le signal avec une énergie de liaison comprise entre 531 et 532 eV, le pic a été attribué à des oxygène de réseau à caractère électrophile favorisant la réaction OCM³¹⁰, à des carbonates CO_3^{2-} ³¹¹, à des oxygène O_2^{2-} qui favorisaient la conversion du méthane en CO ³¹³.

Suite à la non-concordance de l'attribution des différents pics observés en XPS dans la littérature, des suppositions ont été réalisées dans cette étude. Le pic présentant l'énergie de liaison la plus faible (pic A) a été relié aux oxygène de réseau ($\text{O}_{\text{rés}}$) et le pic avec l'énergie de liaison la plus importante (pic B) aux oxygène de surface induits par les vacances en oxygène (O_{sur}). Lors de la déconvolution des pics O(1s), 3 pics sont identifiés, le dernier pouvant être associé à des oxygène à caractère nucléophile représenté sous la forme O^δ (B.E ≈ 527 eV) et est supposé comme favorisant la conversion du méthane en espèce CO_x ³¹⁰. La proportion des trois types d'oxygène a été calculée dans le tableau 22 selon l'aire obtenue lors de la déconvolution.

Tableau 22 : Proportion des différents types d'oxygène pour les catalyseur à base de cérium et d'yttrium.

Formule développée	O^δ (%) (B.E = 528,2 eV)	$\text{O}_{\text{rés}}$ (%) (B.E = 528,5 eV)	O_{sur} (%) (B.E = 531,1 eV)
CeO_2	18	18	64
$\text{Ce}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3,75}$	7	72	21
$\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$	7	60	33
$\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{O}_{3,25}$	8	42	50
Y_2O_3	7	49	44

La proportion de O^δ est importante pour la cériine par rapport aux autres matériaux. Selon les données du tableau 22, la hausse de la proportion d'yttrium mène à une diminution de la part des oxygène de réseau et une augmentation des oxygène de surface.

En lien avec les observations réalisées sur l'éventuelle réduction de la cériine au cours d'un test catalytique, le spectre associé au cérium a été représenté sur la figure 81.

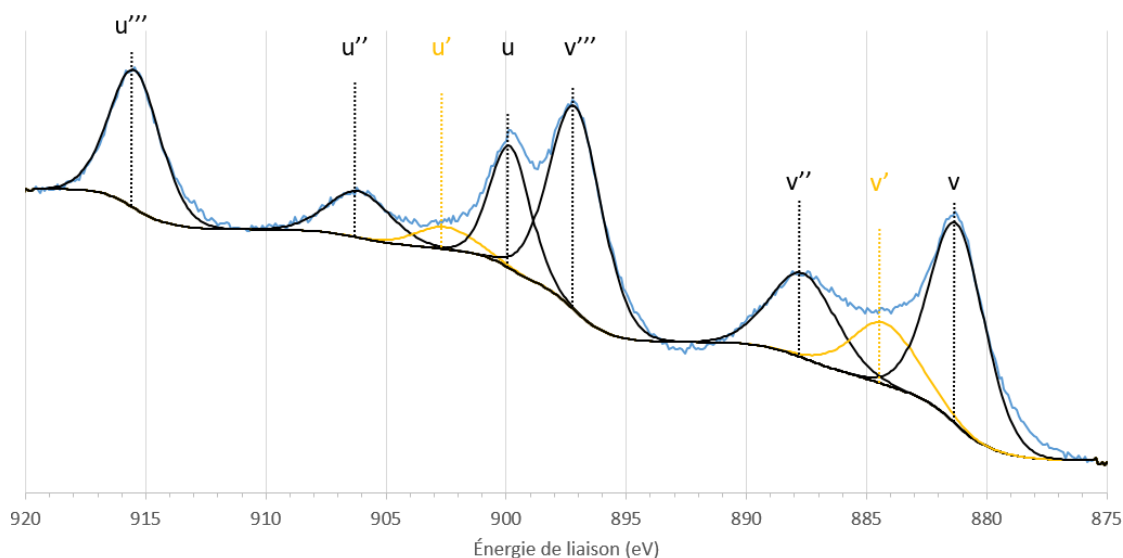


Figure 85 : Spectre obtenu pour le cérium Ce(3d) du catalyseur $Ce_{1,5}Y_{0,5}O_{3,75}$.

Les pics u sont associés à $Ce\ 3d_{3/2}$ et les pics v à $Ce\ 3d_{5/2}$ (3 correspondant au nombre quantique principal, 3/2 et 5/2 correspondant à l'addition du nombre quantique secondaire et du spin de l'électron). Les pics u' et v' représentés sur la figure 81 sont généralement attribués au cérium(III) les autres pics étant attribués au cérium(IV) ^{314,315}. Il est ainsi possible de quantifier la proportion de cérium sous ses deux états d'oxydation.

Suite aux observations réalisées lors des tests de stabilité il a été supposé que le cérium se réduisait au cours d'un test catalytique, bien que cette supposition n'ait pas été vérifiée sous les conditions de la réaction OCM. Les échantillons ayant subi un test de stabilité ont été analysés par XPS, le but étant d'observer une éventuelle variation des proportions associées aux pics u' et v'. La proportion calculée des pics associés à Ce^{3+} , pour les catalyseurs $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$ et $Ce_{1,5}Y_{0,5}O_{3,75}$ avant et après le test de stabilité peuvent être considérée comme identiques. L'hypothèse de la réduction de la cériine n'est toutefois pas réfutée, il est possible que cette dernière se réoxyde à la suite du test catalytique.

Échange isotopique $^{18}O_2/^{16}O_2$

Des tests d'échange isotopique ont été réalisés sur les oxydes mixtes cérium-yttrium, les résultats sont présentés dans la figure 82.

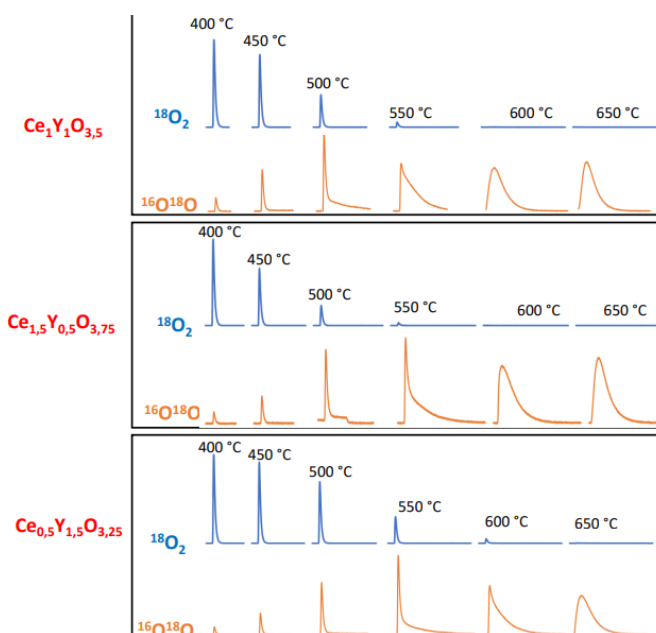


Figure 86 : Résultats obtenus suite aux échanges isotopiques réalisés sur les oxydes mixte cérium-yttrium. La consommation de l'oxygène marqué $^{18}\text{O}_2$ est représentée en bleu et la formation du mélange oxygène du catalyseur – oxygène marqué $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ en orange.

Les trois catalyseurs présentent des bonnes valeurs de mobilité de l'oxygène selon les données présentées dans la figure 82. En effet pour les trois catalyseurs l'oxygène marqué $^{18}\text{O}_2$ est entièrement consommé dès 650°C avec la formation du mélange $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ dans des proportions significatives dès 550°C. En quantifiant les pics associés à la détection de $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{O}_{3,25}$ possède les plus faibles proportions et donc une mobilité d'oxygène de moindre ampleur par rapport aux deux autres matériaux. L'écart entre $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$ et $\text{Ce}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3,75}$ est plus faible, l'excès de cérium semble conduire à une activation plus tardive de l'échange (50 °C) avec une consommation plus tardive de l'oxygène marqué et forme une proportion de $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ légèrement supérieure dès 600 °C par rapport à $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$.

Discussion

Les mesures de la basicité de surface de l'ensemble des matériaux développés dans cette partie a permis de mettre en évidence des différences. Pour les oxydes mixtes, la basicité de surface des matériaux $\text{Ce}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3,75}$ et $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$ est très proche avec la présence de sites faiblement et moyennement basiques, pour $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{O}_{3,25}$ la proportion des sites moyennement basiques diminue fortement mais des sites plus fortement basiques sont observés autour de 450 °C. Selon les résultats des tests effectués en montée de température, l'activité catalytique est améliorée lorsque la proportion d'yttrium augmente, tout comme la basicité de surface qui est améliorée lorsque la proportion d'yttrium augmente. La proximité des catalyseurs $\text{Ce}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{3,75}$ et $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$ en terme de basicité de surface peut expliquer la similarité des activités catalytiques enregistrées lors des tests de stabilité longue durée. Le meilleur rendement en C_2 est obtenu avec Y_2O_3 , l'étude portée sur les oxydes simples de cérium et d'yttrium a permis d'observer la présence de sites fortement basiques pour l'yttrium avec une proportion moindre de site moyennement et faiblement basiques en comparaison avec les oxydes mixtes et la cériine. Des hypothèses peuvent ainsi être formulées :

- La présence et la proportion des sites faiblement et moyennement basiques influe peu sur l'activité catalytique.
- Les sites fortement basiques sont ceux qui permettent d'obtenir une bonne activité catalytique pour la réaction OCM.

La basicité semble jouer principalement sur la sélectivité en C_2 pour la réaction OCM, lorsque la proportion d'yttrium augmente la basicité de surface est améliorée et c'est, principalement, la sélectivité en C_2 qui est en hausse jusqu'à atteindre une valeur maximum pour Y_2O_3 .

L'étude menée sur l'acidité de surface des matériaux peut aboutir aux mêmes conclusions que celles effectuées sur la basicité de surface. Une augmentation de la proportion de l'yttrium dans les oxydes mixtes mène à la formation de sites plus fortement acides, Y_2O_3 présente la meilleure acidité de surface en considérant les hypothèses émises sur la force des sites. L'acidité de surface d'un matériau ne semble pas favoriser la production d'espèces CO_x selon les résultats présentés dans cette étude. Les mêmes hypothèses que celle émises sur la basicité de surface peuvent donc être appliquées à l'acidité de surface :

- La présence et la proportion des sites faiblement et moyennement acides influe peu sur l'activité catalytique.
- Les sites fortement acides sont ceux qui permettent d'obtenir une bonne activité catalytique.

Ainsi il est plus compliqué de déterminer si l'augmentation des valeurs de sélectivités en espèces C_2 est proportionnelle à la basicité ou à l'acidité de surface.

L'analyse XPS des matériaux a permis de montrer les différentes organisations de surface selon les compositions atomiques des catalyseurs. Il semble complexe de corréliser les décalages observés lors des mesures des énergies de liaisons de l'oxygène et la composition atomique avec l'activité catalytique des matériaux. Néanmoins, en raisonnant avec les données obtenues à la suite des tests catalytiques en montée de température, une forte proportion d'oxygène de réseau ou d'oxygène de surface ne semble pas bénéfique pour l'obtention de bons rendements en C_2 . En considérant les proportions obtenues pour le meilleur oxyde mixte et pour Y_2O_3 un équilibre semble être à trouver entre les oxygène de réseau et de surface avec un ratio proche de 1:1. L'oxyde d'yttrium ayant la meilleure activité catalytique pour les matériaux présentés dans cette série.

Les échanges isotopiques ont permis de remarquer des différences entre les trois oxydes mixtes développés dans cette partie. Il n'est pas possible de corréliser l'activité catalytique avec la mobilité d'oxygène observée pour ces matériaux mais les résultats obtenus semblent aller dans le sens des observations réalisées avec les tests de stabilité. La plus forte proportion de cérium contenue dans $Ce_{1,5}Y_{0,5}O_{3,75}$ permet d'obtenir une bonne mobilité d'oxygène de par sa tendance à facilement se réduire. Pour $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$, la formation de la phase cristalline de l'oxyde mixte favorise la création de défaut dans la structure cristalline augmentant ainsi la mobilité d'oxygène. Enfin pour $Ce_{0,5}Y_{1,5}O_{3,25}$ la faible mobilité d'oxygène observée peut être expliquées par l'excès d'yttrium qui n'a pas tendance à se réduire et limite l'échange isotopique d'oxygène. Cette analyse n'a été réalisée que pour les trois oxydes mixtes de cette partie et pour la cérine, il est à noter que pour tous ces catalyseurs qui contiennent du cérium, des bonnes valeurs de mobilité d'oxygène sont obtenues.

Les tests de stabilités des catalyseurs $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$ et $Ce_{1,5}Y_{0,5}O_{3,75}$ montrent une activation progressive des catalyseurs, la sélectivité en espèces C_2 augmente quand la conversion du dioxygène diminue. Les analyses DRX réalisées à la suite des tests longue durée ne montrent pas une modification significative des phases avec notamment un paramètre de maille cubique qui reste constant. Une amélioration des rendements en C_2 est observée en raison d'une hausse progressive de la sélectivité en espèces C_2

tandis que la conversion du méthane restant constante, des hypothèses peuvent être formulées. En prenant en compte les analyses de TPR-H₂ et d'échange isotopique de l'oxygène, le cérium semble se réduire au cours des tests de stabilité améliorant ainsi la régénération des oxygène de surface. La réduction du cérium Ce⁴⁺ en Ce³⁺ n'est pas facilitée lorsqu'il est ajouté à l'yttrium expliquant ainsi les écarts observés lors des tests de stabilité pour les 3 oxydes mixtes. La difficulté que présente le cérium à se réduire en présence d'yttrium peut s'expliquer par un rayon ionique plus important de l'yttrium (1,02 Å) par rapport au cérium (0,97 Å). Pour Ce_{0,5}Y_{1,5}O_{3,25} les grandeurs restent invariantes, dont la conversion de O₂ indiquant que le cérium ne semble pas apte à se réduire pour ce type de composition. La baisse de la conversion de O₂ est plus prononcée pour Ce_{1,5}Y_{0,5}O_{3,75} que pour Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}, ce qui confirme la présence de CeO₂ lorsque le cérium est ajouté en excès. La chute de la conversion de O₂ semble proportionnelle à la quantité de cérium apte à se réduire. Avec les observations XPS réalisées pour ces oxydes mixtes l'hypothèse suivante peut être considérée : le cérium contenu dans les oxydes mixtes est plus difficilement réductible lorsque la proportion d'yttrium augmente. Il a été vu que l'yttrium possède un rayon ionique supérieur à celui du cérium, en se réduisant, le rayon ionique du cérium ionique augmente (0,97 (+IV) → 1,14 Å (+III), dans une coordinence 8).

Les méthodes de caractérisations et les tests catalytiques réalisés ne permettent pas de confirmer avec certitude la réduction de la cérine. La chute de la conversion de l'oxygène, accompagnée d'une hausse de la sélectivité en C₂ laisse fortement penser à une réorganisation/régénération des oxygène de surface. Cette réorganisation semble être liée à la bonne mobilité des oxygènes pour les catalyseurs Ce_{1,5}Y_{0,5}O_{3,75} et Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5} avec la présence de défauts dans ces structures.

Dans le cadre de la réaction OCM une étude a été réalisée sur le dopage de Y₂O₃ avec CeO₂, dans des proportions plus faibles (3%mol de CeO₂) que celles utilisées dans ce chapitre, les résultats présentés montrent une amélioration de l'activité catalytique grâce au dopage¹⁵². Les auteurs ciblent la forte dispersion des particules de CeO₂ à la surface du catalyseur comme étant acteur principal de l'amélioration de l'activité catalytique, la phase cristalline Ce_{0,5}Y_{0,5}O_{1,75} n'est pas formée pour un chargement aussi faible.

IV.2.5 Conclusions des catalyseurs Ce-Y

Les hypothèses suivantes ont été énoncées dans cette partie :

1. Pour les matériaux Ce_{1,5}Y_{0,5}O_{3,75} et Ce_{0,5}Y_{1,5}O_{3,75}, les oxydes de cérium et d'yttrium sont présents en plus de l'oxyde mixte cérium-yttrium.
2. Les sites faiblement et moyennement acides et basiques influent faiblement sur l'activité catalytique des catalyseurs.
3. La présence et la proportion des sites fortement acides et basiques influent sur l'activité catalytique en augmentant la sélectivité en C₂.
4. Un rapport $O_{rés}/O_{surf}$ proche de 1 est souhaitable pour améliorer l'activité catalytique.
5. Pour les compositions Ce_{1,5}Y_{0,5}O_{3,75} et Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}, le cérium est apte à se réduire ce qui améliore la sélectivité en C₂ avec une mobilité des oxygène qui semble permettre de régénérer les oxygène de surface des oxydes mixtes.

IV.3 Étude des alcalino-terreux (AT) sous forme d'oxyde simples

Avant d'ajouter les métaux considérés comme dopant sur les matériaux à base d'yttrium et de cérium, une rapide étude préliminaire a été menée sur ces métaux sous leur forme d'oxyde. Ces dopants, pour être ajoutés à l'yttrium et à l'oxyde mixte cérium-yttrium, ont pour but d'améliorer les performances catalytiques des matériaux étudiés dans la partie précédente.

IV.3.1 Synthèse des catalyseurs AT

Les trois alcalino-terreux sous la forme d'oxydes ont été mis au point en suivant le protocole de synthèse du mélange mécanique.

IV.3.2 Caractérisations des catalyseurs AT

IV.3.2.1 Diffraction des rayons X des AT

Les oxydes simples (SrO, CaO et MgO) ont été analysés par DRX. Pour le calcium et le magnésium, les diffractogrammes obtenus correspondent aux oxydes (COD 1011095 pour CaO et COD 4001314 pour MgO tous deux cubiques).

Le diffractogramme associé à CaO n'a pas été représenté, le manque de définition lié au mode de représentation ne permet pas de visualiser des raies mal cristallisées qui apparaissent en plus des raies associées à CaO. La base de données utilisée au long de ce doctorat n'a pas permis d'attribuer ces raies, à l'aide de la littérature³¹⁶ de la portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et du quartz seraient à l'origine de ces raies supplémentaires.

Pour le strontium, l'oxyde SrO est obtenu mais également du carbonate de strontium SrCO_3 mieux cristallisé. Le diffractogramme associé est représenté dans la figure 83.

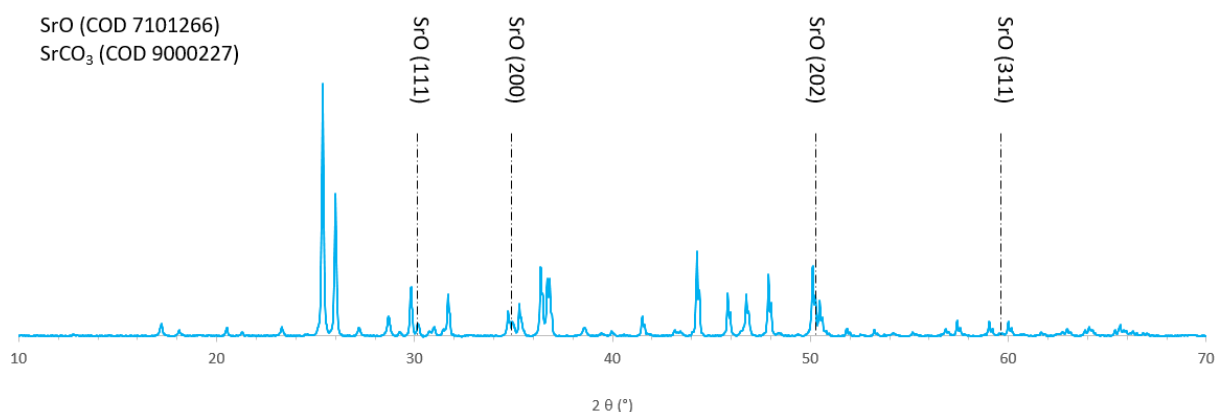


Figure 87 : Diffractogramme obtenu suite à la calcination du sel d'acétate de strontium.

L'oxyde de strontium est difficilement repérable sur la figure 83, le carbonate de strontium est majoritaire sur le diffractogramme. Pour simplifier la lecture du chapitre sa forme oxyde SrO sera considérée. Les diffractogrammes obtenus pour SrO, CaO et MgO (non représenté ici) sont cohérents avec ceux présentés dans la littérature³¹⁶⁻³¹⁸.

IV.3.2.2 Physisorption d'azote des AT

Les trois oxydes ont été analysés par physisorption d'azote pour obtenir des informations relatives à la surface spécifique et au volume poreux des matériaux, les résultats sont présentés dans le tableau 23.

Tableau 23 : Données obtenues par physisorption d'azote des oxydes alcalino-terreux.

Oxyde	S_{BET} (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Type d'isotherme	Type de pore
SrO	<1	<0,01	IV (a)	Mésopores
CaO	8	0,02		
MgO	16	0,07		

Les données présentées dans le tableau 23 mettent en avant des surfaces spécifiques et des volumes poreux très faibles. Pour l'oxyde de strontium une surface spécifique inférieure à 1 m²/g est obtenue, la valeur n'est donc pas exploitable. Les surfaces spécifiques concordent avec les données de la littérature pour les mêmes oxydes avec des traitements thermiques proches³¹⁹⁻³²¹.

IV.3.3 Activité catalytique des AT

L'activité catalytique des oxydes simples alcalino-terreux a été mesurée en montée de température, une comparaison est présentée dans le tableau 24 avec les oxydes de cérium et d'yttrium.

Tableau 24 : Bilan des activités catalytiques des alcalino-terreux sous la forme d'oxydes, des oxydes de cérium et d'yttrium (GHSV \approx 75 000 h⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1).

Oxyde	χ_{CH_4} (%)	S_{C_2} (%)	Y_{C_2} (%)	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	T (°C)
CeO ₂	30,1	12,6	3,8	1,2	855
Y ₂ O ₃	31,3	28,5	8,9	1,6	761
SrO	15,8	41,0	6,5	1,9	855
CaO	32,0	35,9	11,5	1,3	722
MgO	30,2	33,2	10,0	3,5	862

Les valeurs affichées dans le tableau 24 montrent une meilleure activité catalytique pour l'oxyde de magnésium et de calcium en comparaison avec l'oxyde d'yttrium qui présentait jusqu'ici la meilleure activité catalytique dans ce chapitre. L'oxyde de strontium présente une valeur de sélectivité en C₂ intéressante mais avec une conversion du méthane faible. L'activité catalytique associée à MgO est progressive selon la température, la meilleure valeur enregistrée correspond donc à la plus haute

température du test, mais ce matériau présente un rendement en C_2 nul à une température proche de 750 °C. CaO et SrO sont actifs dès 700°C, la valeur de la conversion du méthane augmente progressivement pour SrO avec la température. La comparaison du rapport C_2H_4/C_2H_6 est compliquée à des températures et à des conversions de méthane différentes, il n'est pas possible de faire des conclusions sur ces données car les températures sont trop éloignées. L'oxyde de calcium peut donc prétendre agir comme un bon catalyseur pour la réaction du couplage oxydant du méthane, il présente la meilleure activité des oxydes simples testés dans ce chapitre.

En considérant l'ensemble des données présentées dans le tableau 24 l'ajout de calcium sur l'oxyde d'yttrium et sur les matériaux cérium-yttrium semble prometteur. En se basant sur les activités catalytiques, l'ajout de strontium ou de magnésium est moins prometteur.

IV.3.4 Analyses complémentaires et discussion sur les AT

Désorption en température programmée de CO_2 et NH_3

Des TPD- CO_2 ont été réalisées sur l'ensemble des catalyseurs pour avoir une information sur la répartition des sites basiques de chaque échantillon. Pour les oxydes mixtes cérium-yttrium des liens ont pu être effectués entre la présence de site fortement basiques ou acides et l'obtention d'une bonne activité catalytique, caractérisée par une hausse des sélectivités en espèces C_2 .

Dans un premier temps une comparaison a été réalisée entre le strontium, le calcium et le magnésium. La comparaison entre l'oxyde de cérium et d'yttrium ayant déjà été réalisée auparavant.

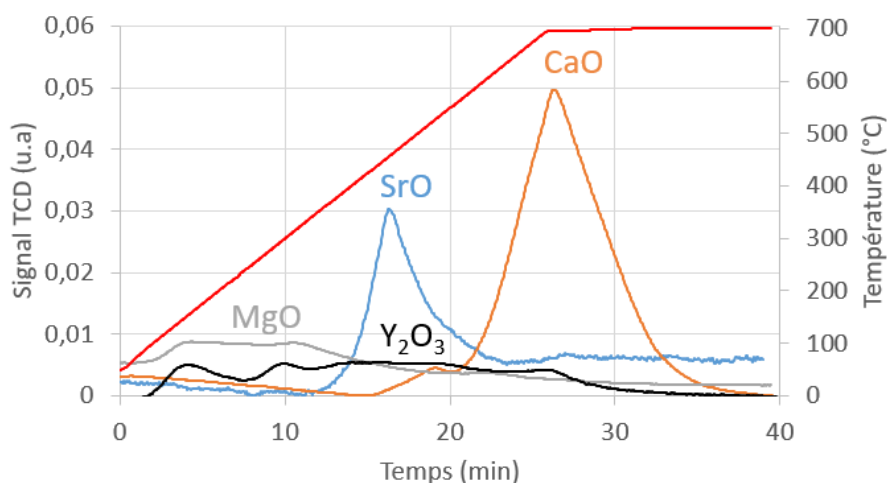


Figure 88 : Profils TPD- CO_2 pour SrO, CaO, Y_2O_3 et MgO.

Les résultats présentés dans la figure 84 montrent une basicité de surface plus importante pour l'oxyde de calcium en comparant avec les données obtenus pour l'oxyde de strontium et de magnésium. Le profil associé à CaO possède un pic de désorption avec un maximum à 700 °C contre 480 °C pour SrO. La basicité de surface des oxydes alcalino-terreux est nettement supérieure à celle de Y_2O_3 . L'oxyde de magnésium présente une proportion de sites faiblement basiques supérieure à l'oxyde d'yttrium mais la basicité des deux oxydes reste proche si ce n'est inférieure pour MgO. La différence observée entre l'oxyde d'yttrium et de strontium met en avant une basicité de surface plus importante pour le strontium,

pourtant l'activité catalytique de l'yttrium est nettement supérieure. L'acidité de surface de ces matériaux a donc été scrutée pour trouver un élément de réponse.

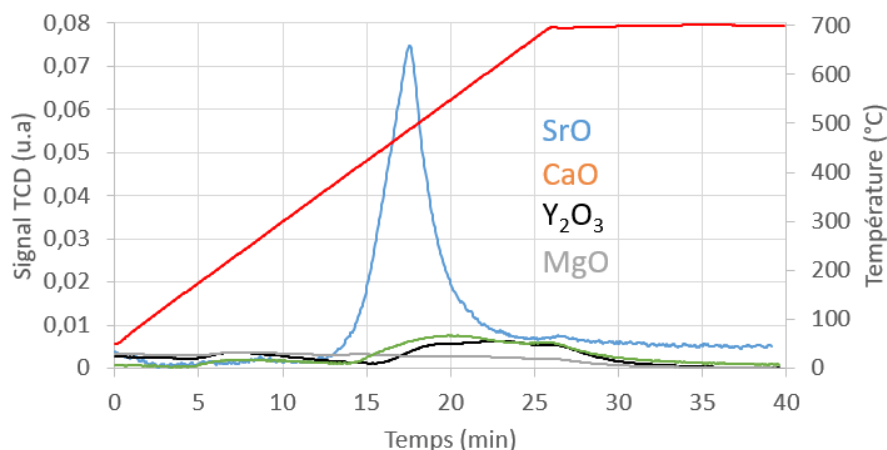


Figure 89 : Profils TPD-NH₃ pour SrO, CaO, Y₂O₃ et MgO.

Seul l'oxyde de strontium présente une acidité de surface significative avec l'analyse de désorption en température programmée d'ammoniac présentée dans la figure 85. Des sites moyennement acides sont détectés entre 350 et 550 °C pour le strontium. L'acidité de surface des oxydes d'yttrium et de cérium est proche de l'acidité des oxydes de calcium et de magnésium et donc faible en comparaison avec celle du strontium.

Spectrométrie des photoélectrons X

Les oxydes de strontium et de calcium ont été analysés par spectrométrie des photoélectrons X en effectuant une comparaison avec l'oxyde de cérium et d'yttrium, les résultats sont présentés dans le tableau 25.

Tableau 25 : Énergies de liaison et composition atomique de surface obtenu par XPS pour les oxydes de strontium et de calcium comparés aux oxydes d'yttrium et de cérium.

Code	O (1s)		Ce (3d)		Y(3d)		Sr(3d)		Ca(2p)	
	B.E (eV)	% ato.	B.E (eV)	% ato.	B.E (eV)	% ato.	B.E (eV)	% ato.	B.E (eV)	% ato.
Y ₂ O ₃	527,2 528,9 531,4	68 (60)			154,8 156,4 158,2	32 (40)				
CeO ₂	529,5 531,4 533,4	70 (67)	881,2 ↓ 917,3	30 (33)						
SrO	530,1 531,5 532,9	74 (50)					130,9 132,5 133,4 134,9	26 (50)		
CaO	528,8 531,3 533,9	74 (50)							344,9 347 350,5	26 (50)

Selon les données du tableau 25, les oxydes de strontium et de calcium possèdent une surface plus riche en oxygène par rapport à l'yttrium (+4%) et au cérium (+6%). Les variations des énergies de liaison pour l'oxygène O(1s), dans représentées dans la figure 86.

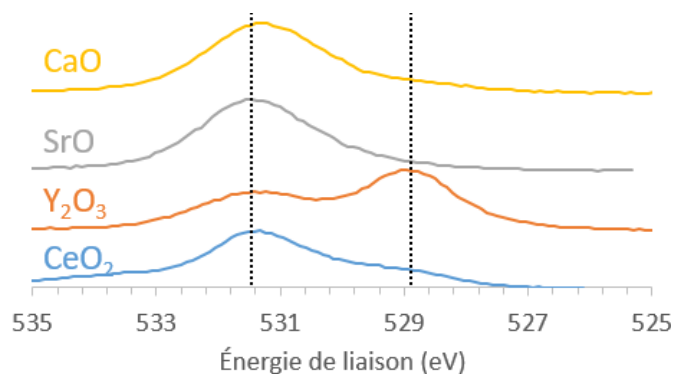


Figure 90 : Spectres associés à l'oxygène O(1s) pour les oxydes de cérium, yttrium, strontium et calcium.

Les énergies de liaison des différents oxydes ne varient que très peu selon les données de la figure 86. Un léger décalage est observé pour l'oxyde de calcium mais rentre dans la marge d'erreur associée à la calibration effectuée sur le carbone. La proportion des différents types d'oxygène de l'oxyde d'yttrium est sensiblement différente par rapport aux autres oxydes, ces valeurs ont été calculées et sont présentées dans le tableau 26.

Tableau 26 : Proportion des différents types d'oxygène pour les oxydes de cérium, yttrium, strontium et calcium.

Oxyde	O ^δ (%)	O _{rés} (%)	O _{sur} (%)
CeO ₂	18	18	64
Y ₂ O ₃	7	49	44
SrO	n.d	10	90
CaO	1	10	89

En suivant les hypothèses émises auparavant, les oxydes de strontium et de calcium présentent principalement des oxygène de surface avec une faible proportion d'oxygène de réseau (10%).

Discussion

L'étude préliminaire menée sur les formes oxydes des alcalino-terreux présente des résultats prometteurs. L'activité catalytique mesurée pour les trois oxydes est satisfaisante avec des valeurs de rendement en C₂ supérieures à celles obtenues pour l'oxyde d'yttrium qui était, jusque-là, le meilleur catalyseur mis au point dans ce chapitre. Seul l'oxyde de strontium présente un rendement inférieur en raison d'une conversion du méthane deux fois inférieure. Les oxydes de strontium et de calcium sont actifs dès 700 °C tout comme les catalyseurs ciblés (Y₂O₃ ; Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}) pour effectuer les dopages.

Les analyses de désorption en température programmée révèlent des différences notables entre les oxydes. Seul l'oxyde de strontium possède une surface qui contient à la fois des sites moyennement acides et basiques. L'oxyde de calcium présente une forte proportion de sites fortement basiques et une acidité de surface négligeable. Enfin l'oxyde de magnésium présente une acidité et basicité de surface négligeables en comparaison avec le calcium et le strontium.

À une température identique, l'oxyde de calcium présente la meilleure activité catalytique devant l'oxyde de strontium, lui-même devant l'oxyde de magnésium. La basicité de surface semble influencer de manière positive sur l'activité catalytique, la présence de sites fortement basiques semble permettre d'obtenir des meilleures valeurs de sélectivité en C_2 mais également de conversion du méthane. Le rôle joué par les sites acides pendant la réaction du couplage oxydant du méthane n'est pas encore déterminé avec cette étude. L'oxyde de calcium présente une répartition des sites acides presque identique à celle obtenue pour Y_2O_3 pourtant les deux catalyseurs présentent des différences notables en terme de réactivité catalytique. Une hypothèse peut être émise sur l'obtention d'une proportion « site basique / site acide » idéale pour améliorer les valeurs de conversion de CH_4 et de sélectivité en C_2 . Les quantifications des sites faiblement, moyennement et fortement acide ou basique n'ont pas été réalisées dans ce travail.

Les compositions atomiques, déterminées par XPS, des oxydes de calcium et de strontium sont identiques avec un pourcentage associé à l'oxygène supérieur à celui obtenu pour les oxydes de cérium et d'yttrium. La proportion des différents types d'oxygène pour SrO et CaO est également similaire et est sensiblement différente de celle calculée pour Y_2O_3 . Pour le calcium et le strontium la part des oxygène de surface est très largement dominante par rapport aux oxygène de réseau, les mono-oxygène n'étant presque pas détectés. Ainsi la 4^{ème} hypothèse émise avec les oxydes mixtes cérium-yttrium est invalidée, l'oxyde de calcium ayant une meilleure activité catalytique que l'oxyde d'yttrium. La proportion des différents type d'oxygène n'influe donc pas sur la sélectivité en C_2 ou la conversion du méthane.

IV.3.5 Conclusions sur les formes oxydes des alcalino-terreux

Les caractérisations et les mesures des activités catalytiques des différents oxydes considérés pour réaliser les dopages permettent d'avoir une idée des gains potentiels pour la réaction OCM. Un excellent rendement en C_2 a été obtenu à la suite des tests catalytiques en montée de température pour l'oxyde de calcium avec des valeurs supérieures à celles obtenues pour Y_2O_3 qui jusqu'ici était le meilleur catalyseur de ce chapitre. Pour SrO et MgO les activités catalytiques globales ne sont pas intéressantes à une température proche de 700 °C, néanmoins ces oxydes peuvent apporter des nouvelles propriétés aux matériaux dopés.

Les oxydes de strontium et de calcium présentent une basicité de surface importante en particulier pour CaO. Seul SrO possède des sites moyennement acides, l'acidité de surface des autres oxydes n'est pas significative en comparaison. En relation avec les hypothèses émises dans la partie précédente un gain significatif peut être attendu avec l'ajout de strontium ou de calcium sur l'activité catalytique. L'oxyde de magnésium ne semble pas être un candidat idéal pour améliorer les performances OCM des matériaux en raison d'une faible acidité et basicité de surface, de plus les tests catalytiques mettent en avant une activation progressive avec la température et nécessite donc des températures élevées pour délivrer un bon rendement en C_2 .

En reprenant les hypothèses émises dans la partie précédente, il n'est pas possible de valider ou d'invalider celles reliées à la basicité et acidité de surface. Néanmoins la 4^{ème} hypothèse stipulant qu'un ratio $O_{rés}/O_{surf}$ de 1:1 est souhaitable pour obtenir une bonne activité catalytique peut être invalidée.

IV.4 Catalyseurs à base d'oxyde d'yttrium dopé (Y-AT)

Après avoir étudié les oxydes de strontium, calcium et magnésium, des dopages ont été réalisés avec l'oxyde d'yttrium (Y-AT avec Y pour Y_2O_3 et AT pour alcalino-terreux) selon deux modes de synthèses pour observer l'apport sur l'activité catalytique. Les dopages ont été réalisés avec le strontium et le calcium uniquement pour ces matériaux.

IV.4.1 Synthèse des catalyseurs Y-AT

Le mode de synthèse pseudo sol-gel utilisé pour les oxydes mixtes de cérium-yttrium a été appliqué de la même manière pour la synthèse des matériaux Y-AT. Pour certains catalyseurs des mélanges mécaniques ont été réalisés, là aussi les conditions de synthèses sont identiques à celles utilisés pour les oxydes mixtes cérium-yttrium. Les matériaux Y-AT mis au point sont référencés dans le tableau 27.

Tableau 27 : Compositions massique et molaire des catalyseurs Y-AT (* pour les catalyseurs synthétisés par la méthode pseudo sol-gel et par mélange mécanique).

Formule développée	Composition massique	Composition molaire
$Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ *	86%. Y_2O_3 -14%SrO	85%. Y_2O_3 -15%SrO
$Y_{1,85}Sr_{0,15}O_{2,925}$	93%. Y_2O_3 -7%SrO	92%. Y_2O_3 -8%SrO
$Y_{1,9}Sr_{0,1}O_{2,95}$	95%. Y_2O_3 -5%SrO	95%. Y_2O_3 -5%SrO
$Y_{1,95}Sr_{0,05}O_{2,975}$	98%. Y_2O_3 -2%SrO	97%. Y_2O_3 -3%SrO
$Y_{1,7}Ca_{0,3}O_{2,85}$ *	92%. Y_2O_3 -8%.CaO	85%. Y_2O_3 -15%CaO
$Y_{1,9}Ca_{0,1}O_{2,95}$	97%. Y_2O_3 -3%.CaO	95%. Y_2O_3 -5%CaO
$Y_{1,93}Ca_{0,07}O_{2,965}$	98%. Y_2O_3 -2%.CaO	97%. Y_2O_3 -3%CaO
$Y_{1,95}Ca_{0,05}O_{2,975}$	99%. Y_2O_3 -1%.CaO	97%. Y_2O_3 -3%CaO

Les synthèses par mélange mécanique ont été réalisées pour observer une éventuelle modification de la structure cristalline des catalyseurs selon le mode de synthèse considéré.

IV.4.2 Caractérisations des catalyseurs Y-AT

IV.4.2.1 Diffraction des rayons X des catalyseurs Y-AT

Les catalyseurs de type $Y_{2-x}AT_xO_{3-\delta}$ ont été analysés, lorsque le calcium est ajouté deux raies caractéristiques de CaO (COD 1011095) apparaissent en supplément des raies de Y_2O_3 .

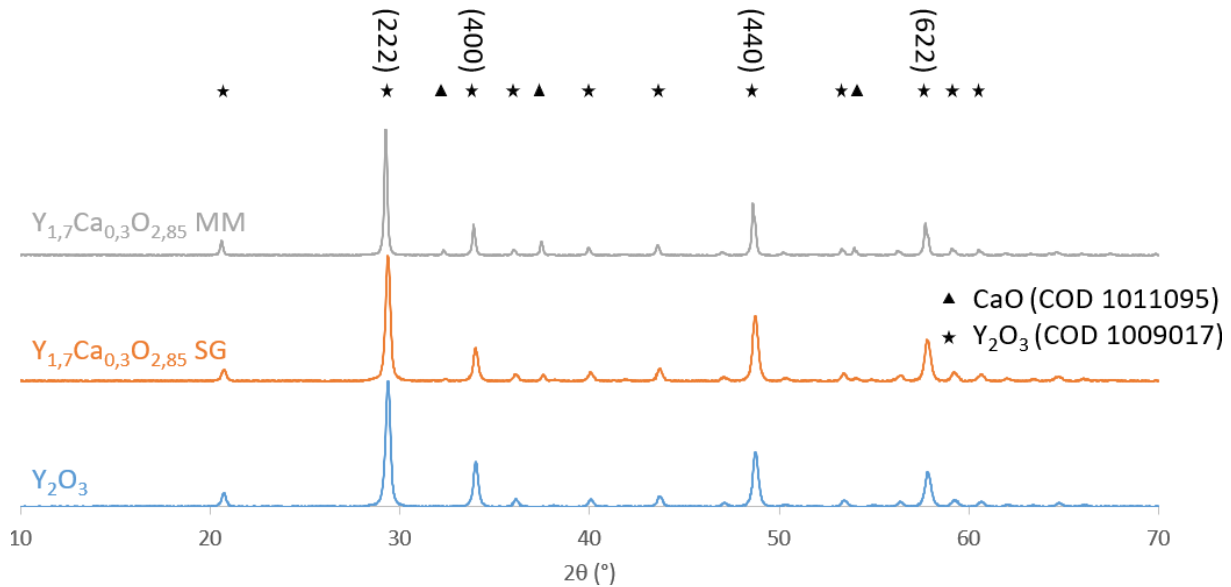


Figure 91 : Diffractogrammes de Y_2O_3 et $Y_{1.7}Ca_{0.3}O_{2.85}$ synthétisé par la voie pseudo sol-gel (SG) et par mélange mécanique (MM).

En regardant la figure 87, les raies associées à l'oxyde de calcium possèdent une intensité relativement faible, la totalité des raies non attribuées correspondent à l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , le diffractogramme obtenu pour le mélange mécanique est similaire. L'ajout de calcium ne permet donc pas de créer une phase cristalline avec l'yttrium.

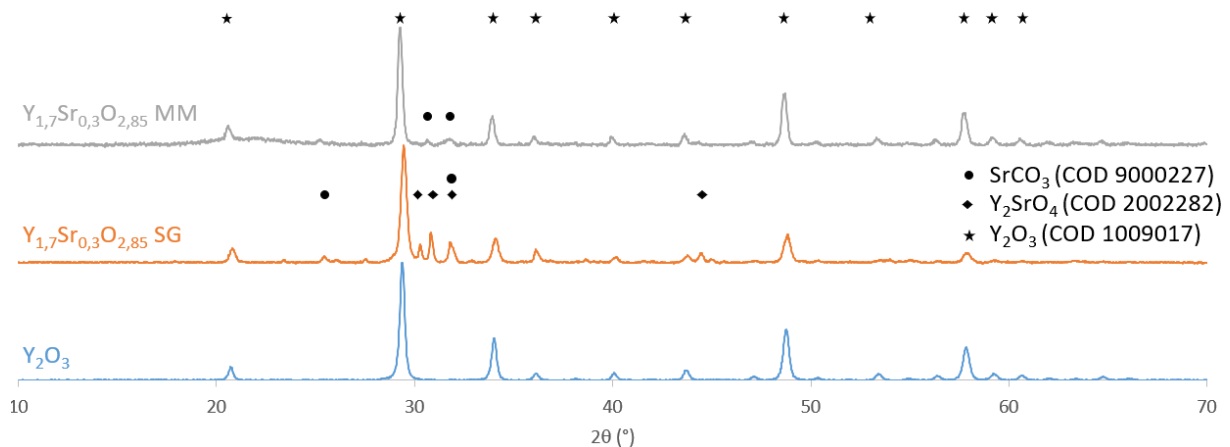


Figure 92 : Diffractogrammes de $Y_{1.7}Sr_{0.3}O_{2.85}$ synthétisé par la voie pseudo sol gel (SG) et par mélange mécanique (MM).

Cependant l'ajout du strontium amène à la formation de la phase cristalline Y_2SrO_4 (COD 2002282) comme il est montré dans la figure 88, phase cristalline déjà recensée dans la littérature³²². La phase cristalline Y_2SrO_4 n'est pas obtenue avec la synthèse par mélange mécanique. Lorsque la proportion de strontium diminue dans le catalyseur, la phase cristalline Y_2SrO_4 est toujours visible, pour $Y_{1.95}Sr_{0.05}O_{2.975}$, la phase est à peine visible mais tout de même détectée (non représentée).

Le catalyseur $Y_{1.7}Sr_{0.3}O_{2.85}$ a été analysé par DRX après les tests catalytiques, des rapports d'intensités ont été mesurés afin de voir si des modifications intervenaient au cours de ces tests.

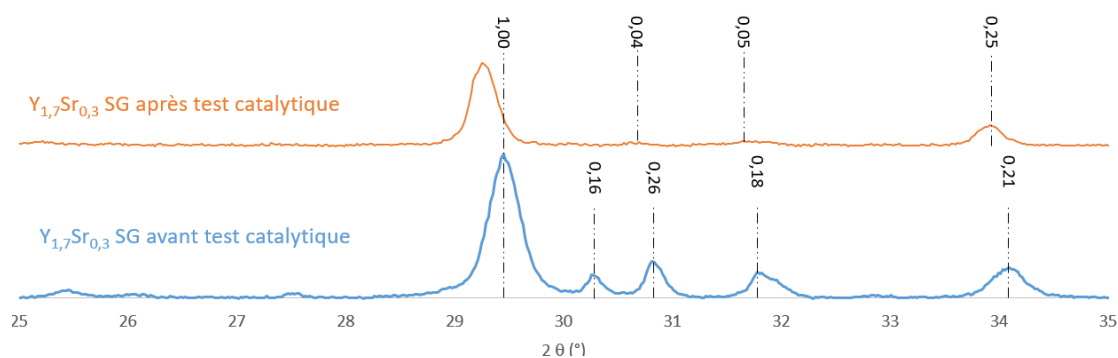


Figure 93 : Diffractogrammes de $Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ avant et après un test de stabilité (GHSV $\approx 75\,000\text{ h}^{-1}$; $CH_4:O_2 = 2:1$; $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$).

Comme indiqué sur la figure 89, la raie à $2\theta = 29,5^\circ$, associée à Y_2O_3 , est normée à 1 pour suivre l'évolution du rapport d'intensité avec les raies de Y_2SrO_4 . Après avoir effectué un test catalytique de stabilité seules deux des trois raies associées à Y_2SrO_4 sont détectées. Pour effectuer une comparaison avec les raies associées à l'oxyde d'yttrium, la raie à $2\theta = 33,9^\circ$ est utilisée. Pour les raies associées à Y_2SrO_4 les intensités relatives diminuent drastiquement après le test catalytique, à l'inverse la comparaison utilisant la raie associée à l'oxyde d'yttrium met en avant une hausse non significative de l'intensité relative après test. En revanche la diminution observée pour Y_2SrO_4 témoigne d'une altération structurale au cours la réaction pouvant alors agir sur l'activité catalytique. Pour $Y_{1,7}Ca_{0,3}O_{2,85}$, les diffractogrammes sont identiques et ne présentent pas de différences selon le mode de synthèse après les tests catalytiques.

Le dopage de l'oxyde d'yttrium par du strontium a déjà été réalisé dans le cadre de la réaction OCM¹⁶⁴, les analyses réalisées ne mettent pas en avant la formation de la phase cristalline Y_2SrO_4 . Les diffractogrammes de ces matériaux correspondent à ceux référencés dans la littérature pour des oxydes mixtes yttrium-strontium^{150,323}, il est à noter que dans ces publications la formation de la phase cristalline Y_2SrO_4 n'est pas discutée.

Les paramètres de maille cubique de cette famille de catalyseurs ont été calculés ainsi que la taille des cristallites associées à la phase cristalline de Y_2O_3 cubique (COD 1009017).

Tableau 28 : Paramètres de maille cubique et taille des cristallites des oxydes mixtes yttrium-calcium-strontium.

Formule développée	Paramètre de maille cubique moyen (Å)	Taille moyenne des cristallites (nm)
Y_2O_3	10,54	28
$Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ MM	10,57	43
$Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ SG	10,57	23
$Y_{1,85}Sr_{0,15}O_{2,925}$	10,57	27
$Y_{1,9}Sr_{0,1}O_{2,95}$	10,57	29
$Y_{1,95}Sr_{0,05}O_{2,975}$	10,62	28
$Y_{1,7}Ca_{0,3}O_{2,85}$ MM	10,57	43
$Y_{1,7}Ca_{0,3}O_{2,85}$ SG	10,54	27
$Y_{1,9}Ca_{0,1}O_{2,95}$	10,56	29
$Y_{1,93}Ca_{0,07}O_{2,965}$	10,57	29
$Y_{1,95}Ca_{0,05}O_{2,975}$	10,56	31

Pour calculer le paramètre de maille cubique des catalyseurs Y-AT (AT : alcalino-terreux), les plans cristallins (222), (400), (440) et (622) ont été utilisés. Les valeurs obtenues pour les différents paramètres de maille cubique dans le tableau 28 augmentent lorsque les métaux alcalino-terreux sont ajoutés à l'oxyde d'yttrium mais ne sont pas proportionnels au taux de dopage.

Les rayons ioniques du strontium et du calcium à un degré d'oxydation +II et en coordinence 8 sont de 1,26 Å pour le strontium et 1,12 Å pour le calcium. L'yttrium possède un rayon ionique de 1,02 Å pour la même coordinence et à un degré d'oxydation +III. L'ajout des métaux alcalino-terreux sur l'oxyde d'yttrium entraîne logiquement une augmentation du paramètre de maille cubique si une phase mixte est obtenue, le rayon ionique des métaux dopants étant supérieurs à celui de l'yttrium. Comme il a été vu sur le diffractogramme de la figure 88, le strontium s'intègre dans la maille de Y_2O_3 , en revanche le calcium ne s'intègre pas directement dans la maille. Pourtant lorsque le calcium est ajouté, le paramètre de maille cubique calculé augmente légèrement pour les teneurs inférieures à 15% molaire. Une marge d'erreur liée à la mise en forme de l'analyse DRX peut être à l'origine de ces écarts, le paramètre de maille cubique pour $Y_{1,7}Ca_{0,3}O_{2,85}$ SG est identique à Y_2O_3 , de plus les paramètres de maille cubique calculés ne sont pas aussi constants que ceux liés à l'ajout de strontium. Une autre hypothèse peut être réalisée en admettant que le calcium s'intègre, comme le strontium, dans la maille de l'oxyde d'yttrium. Cette hypothèse s'appuie sur l'existence d'une phase cristalline alliant yttrium et calcium dont les raies ne seraient pas suffisamment définies pour être détectées lors de l'analyse. Un écart peut alors être attendu lors des mesures des activités catalytiques entre les deux modes de synthèse utilisés lors du dopage de l'yttrium par le strontium.

IV.4.2.2 Physisorption d'azote des catalyseurs Y-AT

Les catalyseurs ont été analysés par physisorption de N_2 pour avoir des informations sur la surface spécifique et le volume poreux.

Tableau 29 : Données obtenues par physisorption d'azote pour les catalyseurs Y-AT.

Formule développée	S_{BET} (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Type d'isotherme	Type de pore
Y_2O_3	10	0,03	IV (a)	Mésopores
$Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ MM	7	0,01		
$Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ SG	8	0,04		
$Y_{1,85}Sr_{0,15}O_{2,925}$	8	0,03		
$Y_{1,9}Sr_{0,1}O_{2,95}$	8	0,03		
$Y_{1,95}Sr_{0,05}O_{2,975}$	9	0,05		
$Y_{1,7}Ca_{0,3}O_{2,85}$ MM	9	0,02		
$Y_{1,7}Ca_{0,3}O_{2,85}$ SG	8	0,03		
$Y_{1,9}Ca_{0,1}O_{2,95}$	9	0,04		
$Y_{1,93}Ca_{0,07}O_{2,965}$	4	0,01		
$Y_{1,95}Ca_{0,05}O_{2,975}$	5	0,02		

Selon les données du tableau 29, l'ajout de strontium entraîne une légère baisse de la surface spécifique en comparant avec Y_2O_3 , le volume poreux, très faible, reste constant. La diminution du taux de calcium entraîne une baisse de la surface spécifique et du volume poreux. Ce changement n'est pas

observé pour l'ajout de strontium. Les données obtenues par physisorption d'azote sont cohérentes avec les traitements thermiques appliqués lors des synthèses.

IV.4.3 Activités catalytiques des catalyseurs Y-AT

IV.4.3.1 Diffusion interne et externe des catalyseurs Y-AT

Des tests similaires à ceux effectués sur les catalyseurs de référence ont été réalisés pour vérifier l'absence de limitation de diffusion interne et externe. Les propriétés physicochimiques des oxydes mixtes sont bien différentes des catalyseurs supportés par la silice. 3 gammes de taille de grain ont été définies pour vérifier l'absence de limitation de diffusion interne, une première avec $\varnothing > 400\mu\text{m}$ (\varnothing : taille de grain), une seconde $400 > \varnothing > 250\mu\text{m}$ et la dernière avec $\varnothing < 250\mu\text{m}$. Ces tests ont été réalisés avec le catalyseur $\text{Y}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{O}_{2,95}$.

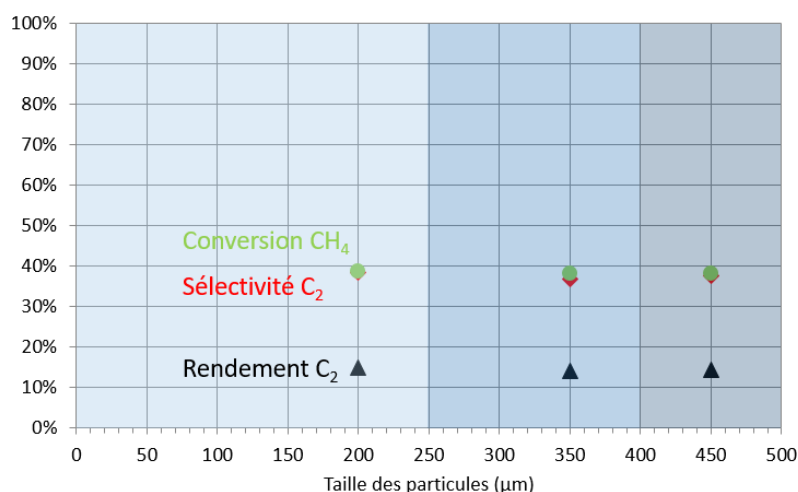


Figure 94 : Activités catalytique mesurées pour trois gammes de taille de grain pour vérifier l'absence de limitation de diffusion interne avec $\text{Y}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{O}_{2,95}$ (CH_4 : $20 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$; O_2 : $10 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$; N_2 : $2,0 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$; $m_{\text{cata}} = 25 \text{ mg}$ - $\text{GHSV} = 75\,000 \text{ h}^{-1}$ – $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$).

Les données présentées dans la figure 90 montrent une variation faible des trois grandeurs considérées pour mesurer l'activité catalytique, l'absence de limitation de diffusion interne est confirmée avec les matériaux Y-AT dans les conditions opératoires utilisées. Les mesures des activités catalytiques de l'ensemble des catalyseurs ont été mesurées pour une taille de grain inférieure à $250\mu\text{m}$ qui correspond également à la fraction majoritaire pour le mode de synthèse pseudo sol-gel.

Pour vérifier l'absence de limitation de diffusion externe, les tests ont été effectués selon le même mode opératoire que celui présenté dans le chapitre III. Trois mesures sont réalisées pour une granulométrie définie, en considérant le même flux que pour les tests réalisés sur la diffusion interne (F) et la même masse de catalyseur (m), le rapport F/m reste constant mais évolue sous la forme suivante : $F/m \rightarrow 1,5F/1,5m \rightarrow 2F/2m$.

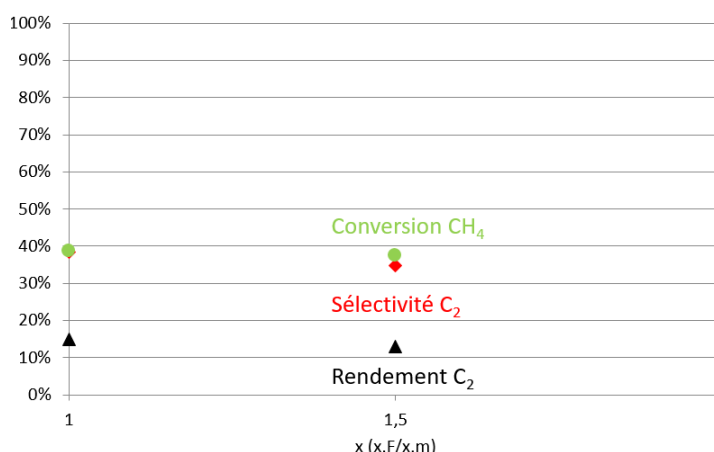


Figure 95 : Activités catalytique mesurées pour vérifier l'absence de limitation de diffusion externe avec $Y_{1,9}Sr_{0,1}O_{2,95}$ ($F = 30 \text{ NmL.min}^{-1}$; $CH_4:O_2 = 2:1$; $m = 25 \text{ mg}$ - $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ - $\varnothing < 250\mu\text{m}$).

Les données de la figure 91 montrent une baisse de la sélectivité en espèce C_2 au cours du test catalytique tandis que la conversion du méthane reste constante. Cette variation de la sélectivité en C_2 n'est pas attribuée à une limitation de diffusion externe mais plutôt à l'augmentation des réactions en phase gazeuse qui favorisent la formation d'espèces CO_x lorsque le débit du mélange réactif augmente¹⁹⁵. En se basant sur la conversion du méthane qui reste stable, il a été admis que la réaction OCM ne présente pas de limitation de diffusion externe avec les matériaux Y-AT dans les conditions de test utilisées dans ce chapitre.

IV.4.3.2 Bilan des activités catalytiques des catalyseurs Y-AT

Les catalyseurs Y-AT mis au point ont été testés dans des conditions opératoires identiques en utilisant un test en montée de température. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 30.

Tableau 30 : Bilan des activités catalytiques catalyseurs Y-AT ($GHSV \approx 75 \text{ 000 h}^{-1}$; $CH_4:O_2 = 2:1$).

Formule développée	χ_{CH_4} (%)	S_{C_2} (%)	Y_{C_2} (%)	C_2H_4/C_2H_6	T ($^\circ\text{C}$)
Y_2O_3	31,3	28,5	8,9	1,7	761
$Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ MM	36,3	33,1	12,0	2,0	750
$Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ SG	36,5	36,3	13,3	1,6	750
$Y_{1,85}Sr_{0,15}O_{2,925}$	35,7	39,4	14,1	1,4	730
$Y_{1,9}Sr_{0,1}O_{2,95}$	36,7	38,6	14,2	1,4	730
$Y_{1,95}Sr_{0,05}O_{2,975}$	35,0	39,2	13,7	1,4	728
$Y_{1,7}Ca_{0,3}O_{2,85}$ MM	34,3	35,9	12,3	1,4	725
$Y_{1,7}Ca_{0,3}O_{2,85}$ SG	33,4	37,2	12,4	1,2	725
$Y_{1,9}Ca_{0,1}O_{2,95}$	34,8	36,3	12,6	1,4	726
$Y_{1,93}Ca_{0,07}O_{2,965}$	33,5	38,8	13,0	1,5	726
$Y_{1,95}Ca_{0,05}O_{2,975}$	34,4	37,6	12,9	1,4	726

Selon les données du tableau 30, le mode de synthèse joue un rôle déterminant pour les oxydes mixtes Y-AT. Le mélange mécanique yttrium-strontium permet d'obtenir une conversion du méthane identique à celle de la synthèse pseudo sol-gel mais une baisse de 3% pour la sélectivité en C_2 est à

noter par rapport à la valeur obtenue avec la synthèse pseudo sol-gel. Le rapport C_2H_4/C_2H_6 est supérieur pour le mélange mécanique avec un gain de 0,4. Il a été démontré par DRX que l'association du strontium avec l'yttrium par la voie des propionates permettait l'obtention d'une phase cristalline Y_2SrO_4 qui n'est pas obtenue par mélange mécanique. L'écart observé sur les sélectivités en C_2 entre ces deux synthèses peut être lié à la présence de la phase cristalline Y_2SrO_4 . Pour le mélange yttrium-calcium, entre les deux synthèses le rendement évolue peu ($\Delta = 0,1\%$), le mélange mécanique permet d'obtenir une meilleure conversion du méthane mais une sélectivité en C_2 moins importante, néanmoins le rapport C_2H_4/C_2H_6 est, là aussi, meilleur en comparaison avec la synthèse pseudo sol-gel. Lorsque CaO est ajouté à Y_2O_3 un simple mélange mécanique des deux espèces permet d'avoir une activité catalytique identique, si ce n'est meilleure par rapport à la synthèse pseudo sol-gel, pour une composition et une température identique. Ces résultats vont dans le sens de ce qui a été observé par analyse DRX, l'oxyde de calcium s'ajoute en supplément de l'oxyde d'yttrium. Le mode de synthèse importe peu puisqu'aucune synergie n'a été détectée entre ces deux oxydes.

L'ensemble des dopages réalisés permettent d'améliorer les performances catalytiques de l'oxyde d'yttrium. Un gain est observé à la fois pour la conversion de méthane mais également pour la sélectivité en C_2 , conduisant ainsi à une hausse du rendement en C_2 pouvant aller jusqu'à 5% par rapport à la valeur initiale obtenue avec Y_2O_3 . Le dopage de l'oxyde d'yttrium avec les alcalino-terreux ne permet pas d'améliorer significativement la proportion d'éthylène dans le mélange C_2 . Le dopage de l'oxyde d'yttrium par des oxydes alcalino-terreux s'avère donc être bénéfique pour la réaction OCM.

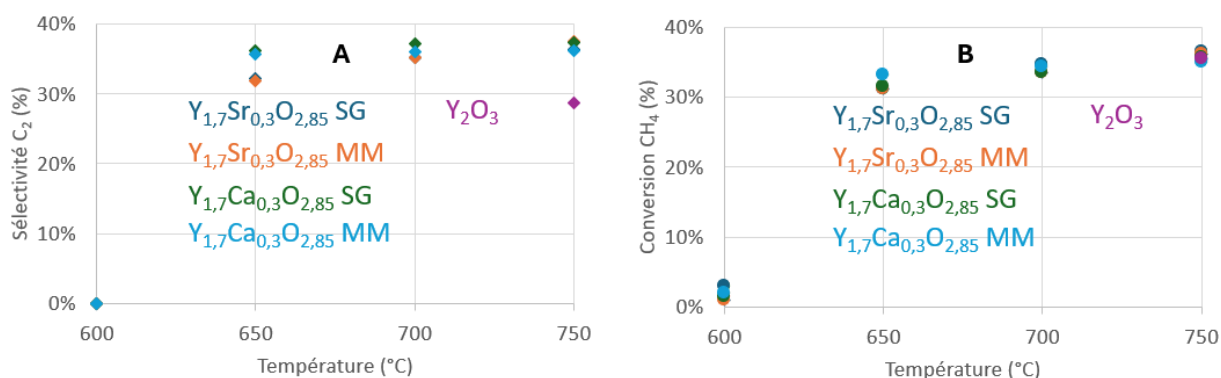


Figure 96 : Évolution de la sélectivité en espèces C_2 (A) et de la conversion de CH_4 (B) en fonction de la température des catalyseurs Y-AT (GHSV $\approx 75\ 000\ h^{-1}$; $CH_4:O_2 = 2:1$).

Les résultats présentés dans la figure 94 montre un gain pour la sélectivité en espèces C_2 suite au dopage de l'oxyde d'yttrium avec les espèces dopantes tandis que la conversion du méthane reste similaire. L'impact de l'espèce dopante ou du mode de synthèse semble minime sur l'activité catalytique.

Les optimisations de synthèses effectuées en variant la proportion ajoutée de calcium ou de strontium sur l'oxyde d'yttrium conduisent à des variations des grandeurs considérées pour la mesure de l'activité catalytique. Lorsque le strontium est introduit en plus petite quantité, les valeurs de sélectivités en C_2 augmentent alors que la conversion du méthane tend plutôt à diminuer ou stagner. Le catalyseur $Y_{1,9}Sr_{0,1}O_{2,95}$ offre le meilleur compromis entre une bonne valeur de conversion de CH_4 et de sélectivité en C_2 . Ce matériau affiche le meilleur rendement en C_2 par rapport aux autres catalyseurs même si l'activité de $Y_{1,85}Sr_{0,15}O_{2,925}$ est sensiblement proche. Les tests effectués en montée de température montrent une activation des catalyseurs à 600 °C pour atteindre les valeurs optimales référencées dans le tableau 30 à environ 700 °C.

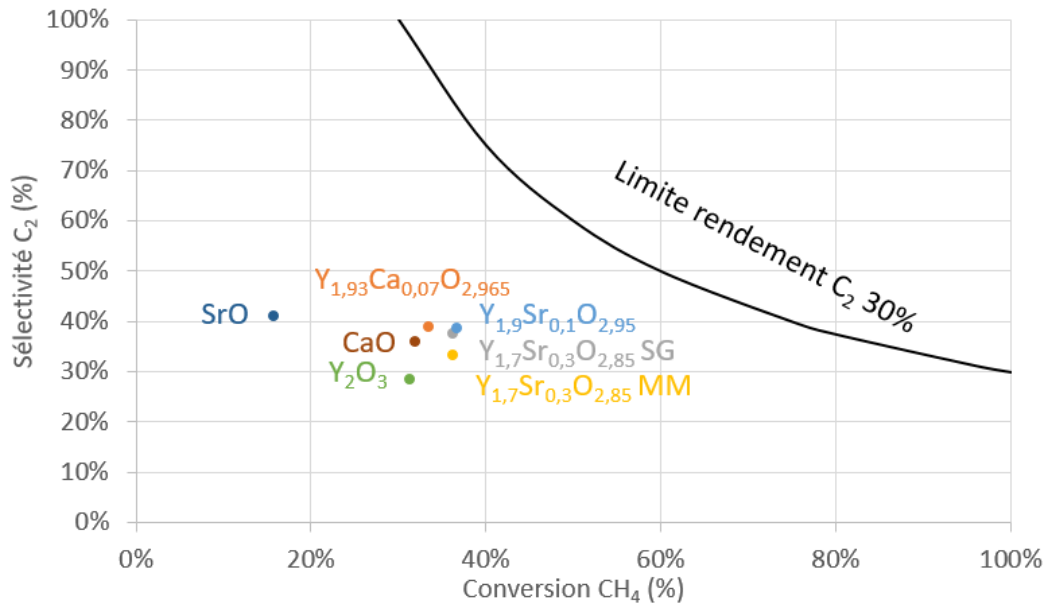


Figure 97 : Bilan des activités catalytiques pour les matériaux à base de d'yttrium, de calcium et de strontium aux températures affichées dans le tableau 18 qui correspondent à la meilleure activité catalytique mesurée (GHSV $\approx 75\ 000\ \text{h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).

La figure 92 permet de visualiser l'effet de l'ajout des alcalino-terreux sur l'oxyde d'yttrium avec les différents gains associés en sélectivité de C_2 et en conversion de CH_4 . L'apport de l'oxyde de calcium est principalement représenté par une hausse de la sélectivité en C_2 . Pour le dopage avec l'oxyde de strontium une hausse significative à la fois de la conversion de méthane et de la sélectivité en C_2 est observée.

IV.4.3.3 Stabilité des catalyseurs Y-AT

Des tests de stabilité ont été réalisés pour $\text{Y}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}_{2,85}$ SG et $\text{Y}_{1,7}\text{Ca}_{0,3}\text{O}_{2,85}$ SG dans le but d'observer l'évolution de l'activité catalytique sur la durée dans des conditions fixes. Les résultats sont présentés dans les figures 93 et 94.

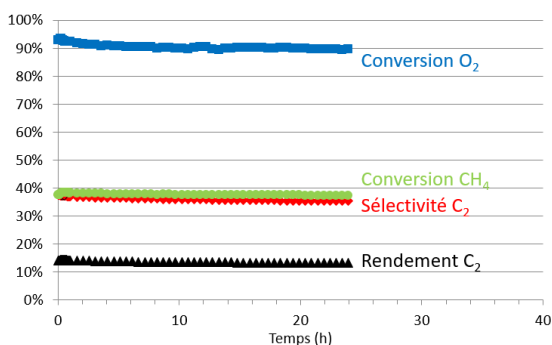


Figure 98 : Test de stabilité à 800 °C pour $\text{Y}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}_{2,85}$ SG (GHSV = $75\ 000\ \text{h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).

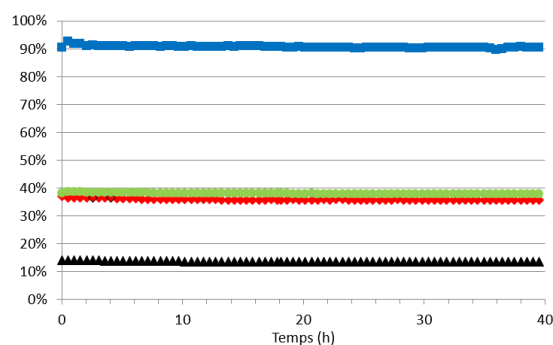


Figure 99 : Test de stabilité à 800 °C pour $\text{Y}_{1,7}\text{Ca}_{0,3}\text{O}_{2,85}$ SG (GHSV = $75\ 000\ \text{h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).

Les figures 93 et 94 témoignent d'une grande stabilité pour les deux catalyseurs, les deux tests ont été réalisés sur des durées différentes mais présentent la même tendance. Après 2 h de réaction, les

valeurs de conversion du méthane et de sélectivité en espèces C_2 restent constante ainsi que la conversion du dioxygène gazeux. Pour les catalyseurs $Y_{1,9}Sr_{0,1}O_{2,95}$ et $Y_{1,93}Ca_{0,07}O_{2,965}$, les tests de stabilité réalisés à 750 °C sur 20 h donnent des résultats similaires à ceux obtenus dans les figures 93 et 94 avec un rendement en C_2 constant d'environ 14%. Il a été observé lors des tests de stabilité que des rendements en C_2 similaires étaient obtenus pour les catalyseurs avec du strontium ou du calcium.

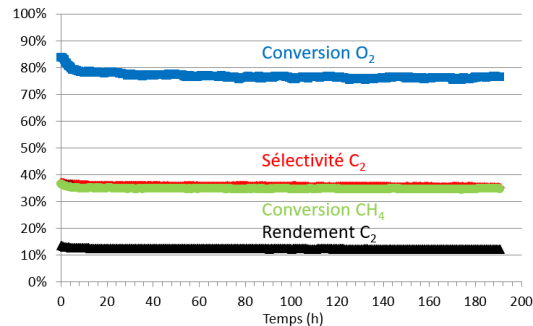


Figure 100 : Test de stabilité à 800 °C pour $Y_{1,9}Sr_{0,1}O_{2,95}$ SG (GHSV = 75 000 h⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1).

Le test de stabilité présenté dans la figure 95 a été réalisé sur le meilleur catalyseur de la série. La même tendance est observée pour l'ensemble des oxydes mixtes Y-AT. Un rendement en C_2 de 12% est obtenu à l'issue des 190 heures de réaction.

IV.4.3.4 Étude des conditions opératoires des tests catalytiques avec Y-AT

Des tests catalytiques faisant varier le ratio méthane/oxygène et la valeur du GHSV ont été menés pour voir l'évolution de l'activité catalytique. Pour réaliser ces tests, le meilleur catalyseur de la série Y-AT a été choisi, à savoir $Y_{1,9}Sr_{0,1}O_{2,95}$ synthétisé par la voie des propionates.

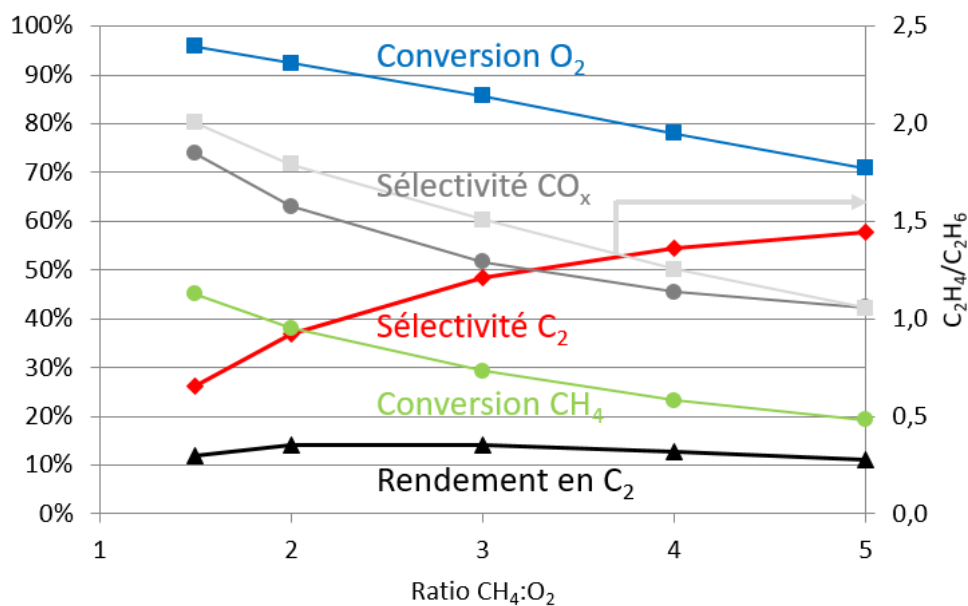


Figure 101 : Activité catalytique enregistrée pour le catalyseur $Y_{1,9}Sr_{0,1}O_{2,95}$ en variant le ratio CH₄:O₂ (GHSV = 75 000 h⁻¹ / T = 750 °C).

Les différentes grandeurs considérées dans la figure 96 tendent à la baisse lorsque le rapport méthane/oxygène augmente à l'exception de la sélectivité en C_2 . Un compromis est à trouver pour allier des bonnes valeurs de conversion du méthane et de sélectivité en C_2 pour aboutir à des valeurs de rendement correctes. Les rendements en C_2 sont très proches pour les ratio $CH_4:O_2 = 2$ ou 3, la répartition des produits est détaillée dans la figure 97.

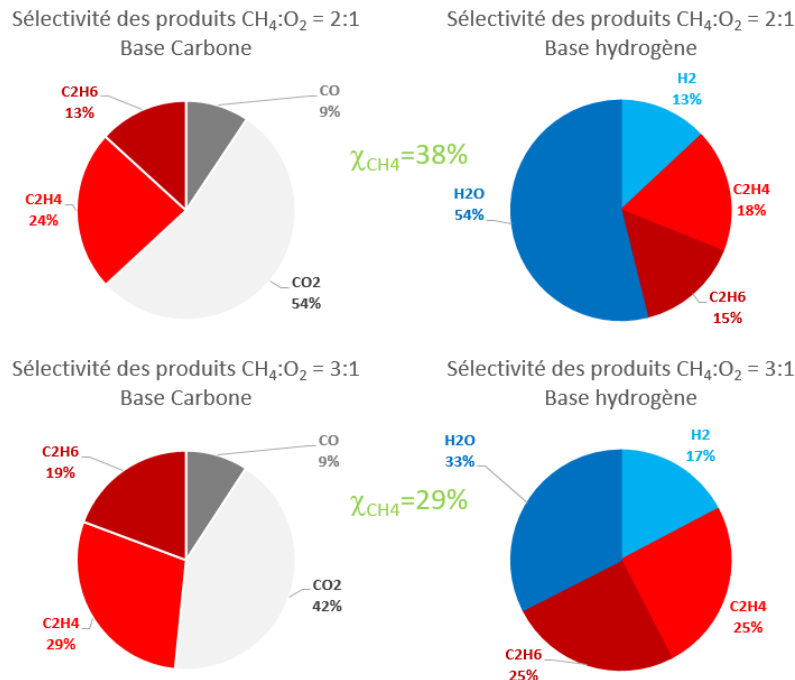


Figure 102 : Sélectivité des produits pour le catalyseur $Y_{1.9}Sr_{0.1}O_{2.95}$ selon une base carbone et hydrogène pour les ratio méthane/oxygène de 2 et 3 à 750 °C.

Lorsque la proportion d'oxygène diminue dans le mélange réactif la proportion des produits d'oxydation totale diminue. En s'appuyant sur la base carbone, la part du dioxyde de carbone diminue de 12%, le monoxyde de carbone reste identique à 9% en passant d'un rapport 2 à un rapport 3. Pour la base hydrogène un constat similaire est observé avec une diminution de la sélectivité de 21% pour l'eau accompagnée d'une légère hausse de 4% pour le dihydrogène par rapport aux valeurs de sélectivité obtenues pour un ratio 2:1. Suite à ces diminutions la part des espèces C_2 s'approche des 50% mais avec un mélange légèrement moins riche en éthylène par rapport à l'éthane

Pour compléter l'étude sur les catalyseurs Y-AT une variation du GHSV a été effectuée sur le même catalyseur, $Y_{1.9}Sr_{0.1}O_{2.95}$, tout en conservant un rapport méthane/oxygène identique durant le test.

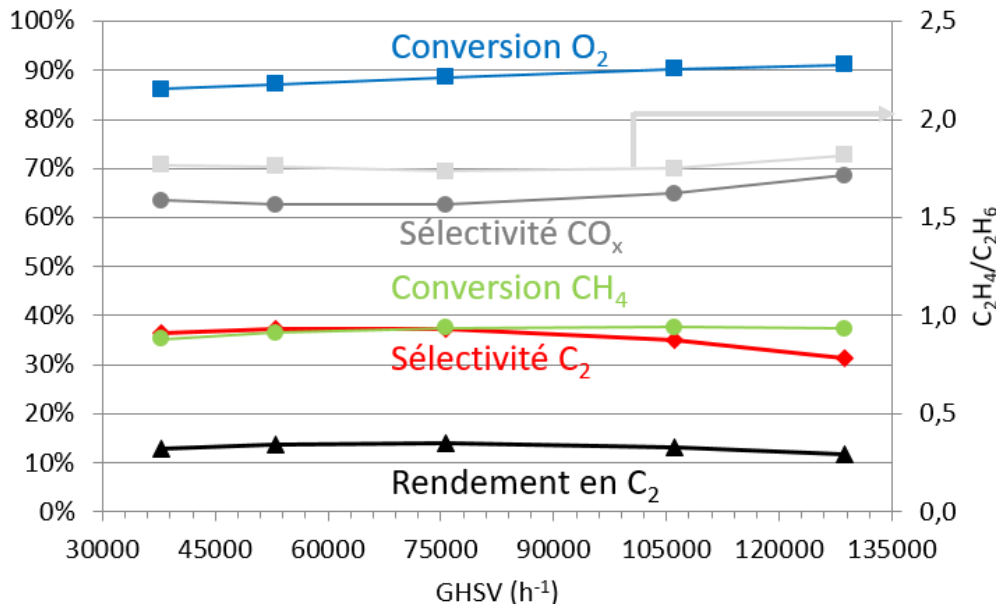


Figure 103 : Activité catalytique enregistrée pour le catalyseur $Y_{1,9}Sr_{0,1}O_{2,95}$ en variant le GHSV ($CH_4:O_2 = 2:1$; $m_{cata} = 25$ mg ; $T = 750$ °C).

Les grandeurs représentées dans la figure 98 évoluent faiblement lorsque le GHSV augmente. Un rendement en C₂ maximum est obtenu pour un GHSV de 75 000 h⁻¹, au-delà de cette valeur la sélectivité des produits CO_x augmente sensiblement ce qui entraîne une diminution de la sélectivité en C₂. La conversion du méthane augmente faiblement mais progressivement lorsque le GHSV augmente. La proportion d'éthylène est minimale lorsque le meilleur rendement en C₂ est obtenu puis augmente lorsque le GHSV est supérieur à 110 000 h⁻¹. La répartition des produits est représentée dans la figure 99, en prenant les valeurs de GHSV correspondant à la plus faible et la plus grande.

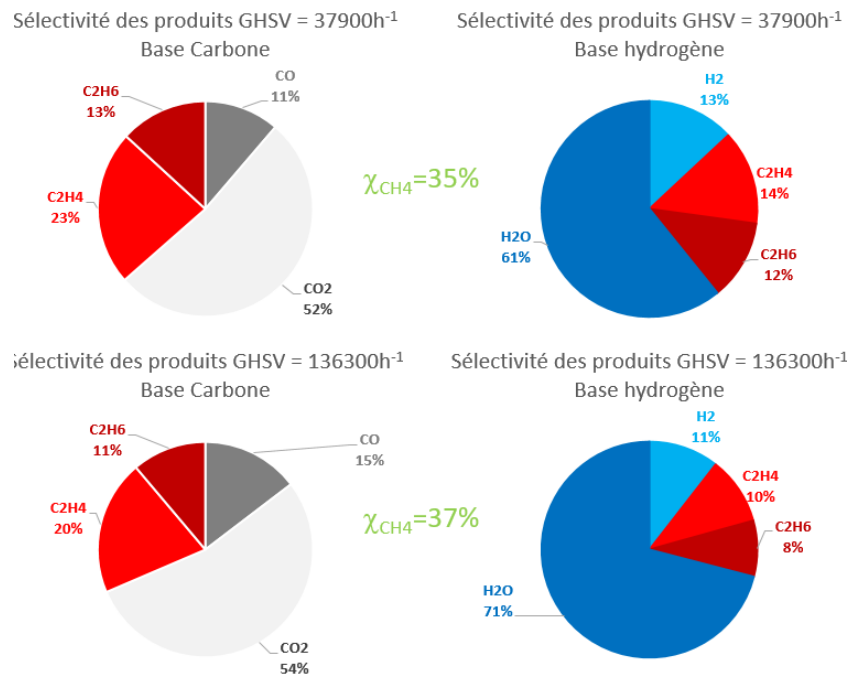


Figure 104 : Sélectivité des produits pour le catalyseur $Y_{1,9}Sr_{0,1}O_{2,95}$ selon une base carbone et hydrogène pour un GHSV de 37900 et 136 300 h⁻¹ à 750 °C.

L'augmentation du GHSV conduit à diminution de la formation des produits C_2 . La part de CO_2 et de CO augmente légèrement lorsque le GHSV augmente tout comme la proportion d'eau. Une diminution non significative de la sélectivité en H_2 est observée pour des valeurs de GHSV supérieures sur la figure 99.

IV.4.4 Analyses complémentaires et discussion des catalyseurs Y-AT

Désorption en température programmée de CO_2 et NH_3

L'introduction de calcium et de strontium s'est révélée bénéfique pour l'activité catalytique des catalyseurs mis au point peu importe la composition considérée. Une étude a donc été portée sur la basicité et l'acidité de surface de ces matériaux dopés.

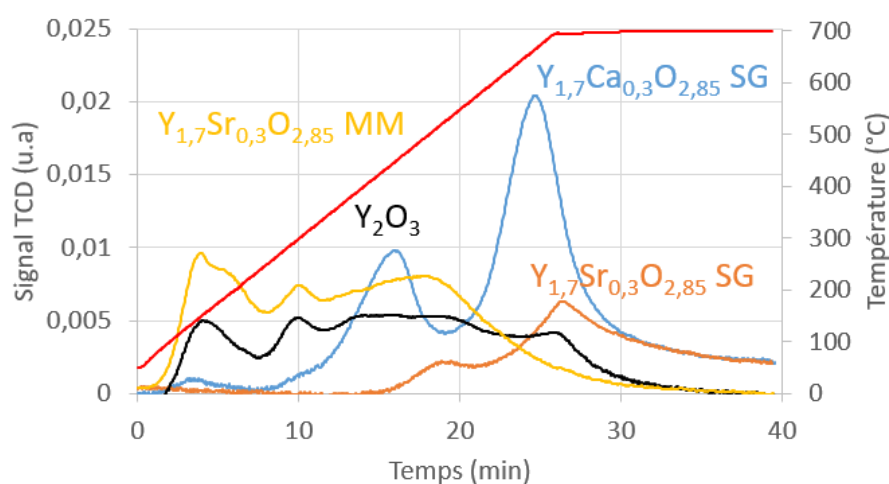


Figure 105 : Profils TPD- CO_2 pour Y_2O_3 et les oxydes mixtes Y-AT SG/MM.

Le dopage de l'oxyde d'yttrium avec les alcalino-terreux permet d'améliorer la basicité de surface des matériaux en regardant les données de la figure 100. Comme il pouvait être attendu, suite à l'étude de la basicité de surface des oxydes alcalino-terreux, l'ajout de calcium permet d'obtenir la plus grande proportion des sites moyennement et fortement basiques. Pourtant une meilleure activité catalytique pour la réaction OCM est obtenue avec le strontium, la proportion de ces sites basiques ne semble donc pas influencer sur la réaction. Un écart de température est observé entre les deux oxydes mixtes, pour les sites moyennement basiques avec un écart de $80^\circ C$ entre $Y_{1,7}Ca_{0,3}O_{2,85}$ et $Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ et de $50^\circ C$ pour les sites fortement basiques. Une hypothèse peut ainsi être émise en stipulant que les catalyseurs qui présentent des sites fortement basiques, avec des plus grandes températures de désorption de CO_2 , délivre une meilleure activité catalytique. L'ajout des alcalino-terreux sur l'oxyde d'yttrium permet d'augmenter la conversion du méthane mais également de la sélectivité en C_2 . Ainsi il est compliqué de déduire le rôle précis de la basicité de surface sur l'activité catalytique des matériaux. Pour $Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$, il a été observé en DRX qu'une phase cristalline mixte apparaît par synthèse pseudo sol-gel et est active pour la réaction OCM mais elle n'apparaît pas par mélange mécanique. Le catalyseur synthétisé par mélange mécanique présente des sites faiblement et moyennement basique. La synthèse pseudo sol-gel permet la formation de sites fortement basiques,

qui peuvent être reliés à la phase cristalline formée lors de la synthèse et à l'obtention d'une meilleure activité catalytique.

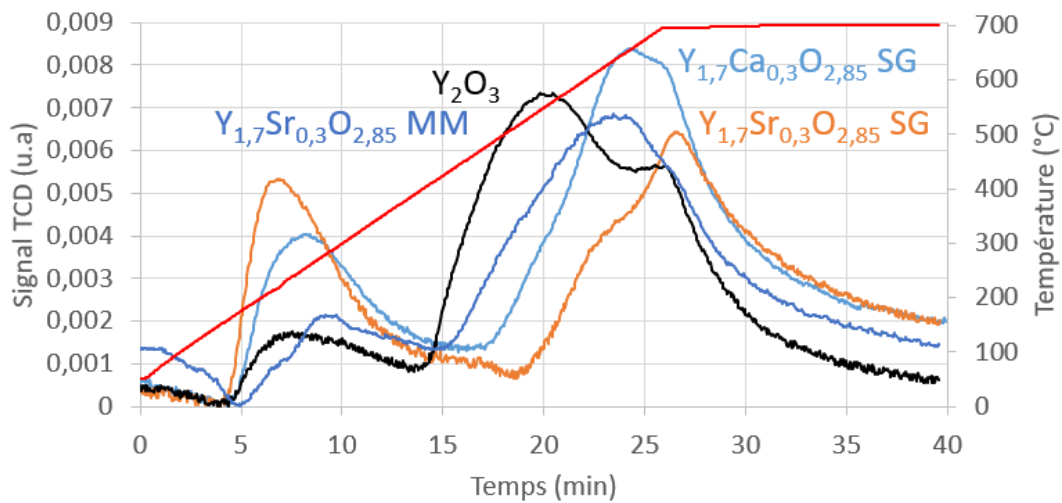


Figure 106 : Profils TPD-NH₃ pour Y₂O₃ et les oxydes mixtes Y-AT SG/MM.

Des analyses de désorption en température programmée d'ammoniac ont été réalisées pour mesurer l'effet de l'ajout des métaux alcalino-terreux sur l'acidité de surface de l'oxyde d'yttrium. Pour les synthèses pseudo sol-gel, les données sont présentées dans la figure 101. Lorsque le strontium ou le calcium est ajouté à Y₂O₃ la proportion des sites acides faible augmente significativement. La température de désorption des sites considérés comme fortement acides augmente en suivant la série suivante : Y₂O₃ < Y_{1,7}Ca_{0,3}O_{2,85} < Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}. L'étude menée sur l'acidité de surface des oxydes simples du strontium et du calcium mettait en avant une acidité de surface plus importante en nombre de sites pour le strontium en comparaison avec le calcium. Le dopage de l'oxyde d'yttrium avec les oxydes de strontium et de calcium mène une acidité plus importante en raisonnant sur la force des sites. Un décalage est également observé entre les deux matériaux avec une désorption plus tardive pour la synthèse pseudo sol-gel par rapport au mélange mécanique de Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}. La forme générale du profil de TPD-NH₃ est proche pour les deux catalyseurs, la synthèse pseudo sol-gel permet d'augmenter la proportion des sites faiblement acides.

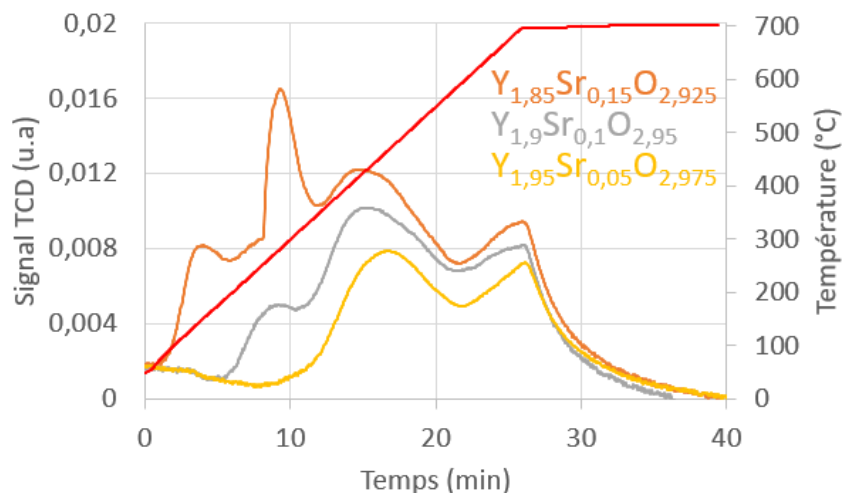


Figure 107 : Profils TPD-CO₂ pour les oxydes mixtes Y-AT avec la variation de la proportion molaire du strontium.

La diminution du taux de strontium dopant l'oxyde d'yttrium conduit à des modifications de la basicité de surface. Selon les données de la figure 102 plus la proportion du strontium est importante et plus la basicité de surface augmente en raisonnant en nombre de site, la force des sites reste inchangée.

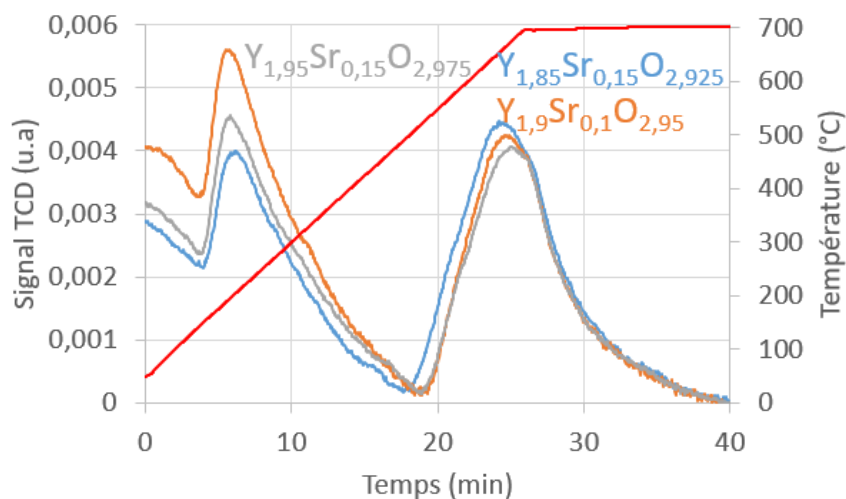


Figure 108 : Profils TPD-NH₃ des oxydes mixtes Y-AT avec la variation de la proportion molaire du strontium.

Pour les mesures de l'acidité de surface, selon la figure 103, lorsque la proportion de strontium augmente la proportion des sites faiblement acides diminue et celle des sites fortement acides augmente. Pour les catalyseurs contenant du calcium des observations similaires, non représentés ici, ont été relevées pour les mesures d'acidité et de basicité de surface.

Spectrométrie des photoélectrons X

Certains catalyseurs de la série Y-AT ont été analysés par spectrométrie des photoélectrons X, les résultats sont présentés dans le tableau 31.

Tableau 31 : Énergies de liaison et composition atomique de surface obtenu par XPS pour les matériaux Y-AT.

Code	O (1s)		Y (3d)		Ca (2p)		Sr (3d)	
	B.E (eV)	% ato.	B.E (eV)	% ato.	B.E (eV)	% ato.	B.E (eV)	% ato.
$Y_{1,9}Sr_{0,1}O_{2,95}$ SG	526,9 528,7 531,3	67 (59)	154,6 156,1 158,1 160,4	32 (36)			131,7 133,3 135,2	1 (5)
$Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ SG	526,6 528,7 531,3	68 (59)	154,4 156,1 158,1 160,2	29 (34)			133,6	2 (8)
$Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ MM	532,3 531,6 529,8	67 (59)	158,7 156,8 155,3	33 (34)			134,1 136,2	<1 (8)
$Y_{1,93}Ca_{0,07}O_{2,965}$ SG	527,1 528,7 531,3	67 (60)	154,1 156,1 158,1 160,4	30 (39)	345,5 347,4 350,9	3 (2)		
$Y_{1,7}Ca_{0,3}O_{2,85}$ SG	527,3 528,4 531,1	70 (59)	154,1 155,8 157,8 160,2	24 (34)	344,5 346,8 350,3	6 (8)		
$Y_{1,7}Ca_{0,3}O_{2,85}$ MM	528,1 529,0 531,2	68 (59)	155,0 156,4 158,4 160,3	26 (34)	346,8 350,4	7 (8)		

Selon les données du tableau 31, pour un mode de synthèse identique, la hausse du chargement de strontium et de calcium conduit à une augmentation de leur pourcentage atomique à la surface des matériaux. Le strontium présente un pourcentage atomique de surface moins important que le calcium pour des compositions proches. Pour une composition identique, l'effet du mode de synthèse impacte l'organisation de la surface différemment si du strontium ou du calcium est ajouté à l'oxyde d'yttrium. Pour l'ajout de strontium, ce dernier est détecté dans des proportions minimales ($\approx 0,4\%$) pour la synthèse par mélange mécanique de $Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ alors que pour la synthèse pseudo sol-gel le pourcentage atomique en surface de strontium est à 2%. Pour l'ajout du calcium l'écart entre les deux modes de synthèses est relativement faible et peut être attribué à une marge d'erreur des mesures réalisées lors de l'analyse. La phase cristalline Y_2SrO_4 peut expliquer la présence du strontium à la surface du catalyseur lorsque ce dernier est synthétisé par la voie des propionates. Pour un mode de synthèse identique, la diminution du chargement du strontium et du calcium conduit à une modification similaire de l'organisation de la surface des catalyseurs. En effet, pour les deux métaux alcalino-terreux, lorsque leurs proportions molaires diminuent dans la composition le pourcentage atomique associé à l'oxygène diminue légèrement tandis que celui de l'yttrium augmente.

Les spectres associés à l'oxygène O(1s) de certains catalyseurs ont été comparés dans le but d'obtenir une représentation visuelle de la variation des énergies de liaison.

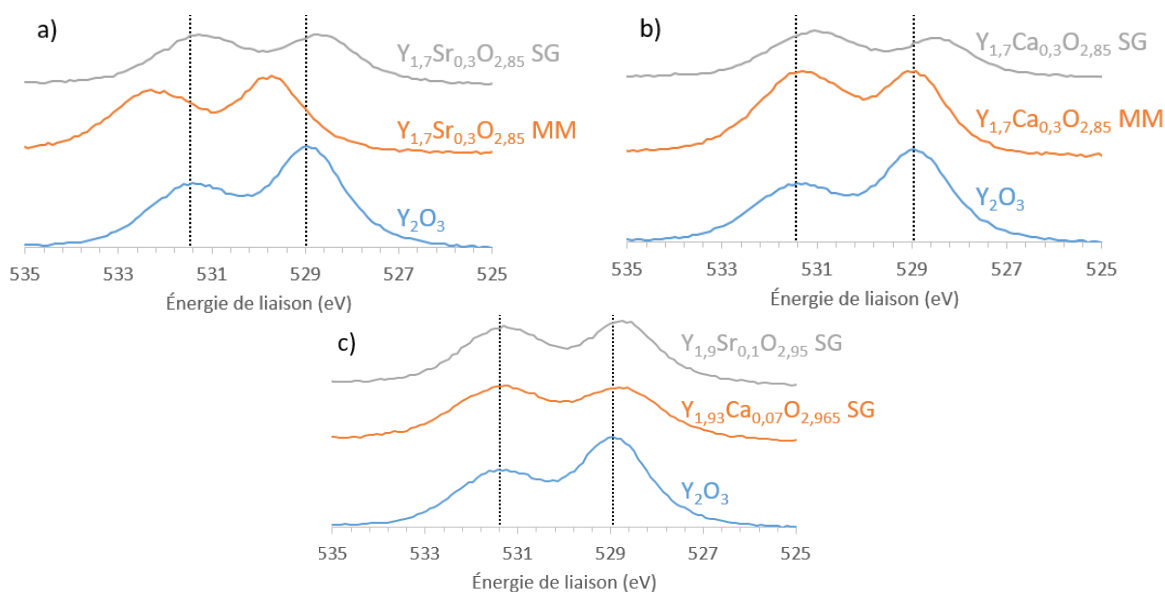


Figure 109 : Spectres associés à l'oxygène O(1s) pour les matériaux Y-AT et Y_2O_3 .

Les variations des valeurs d'énergie de liaison des différents matériaux, représentées sur les graphiques de la figure 104, sont faibles à l'exception de $Y_{1,9}Sr_{0,1}O_{2,95}$ SG et $Y_{1,93}Ca_{0,07}O_{2,965}$ SG. Un décalage notable est observé pour la synthèse de $Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ par mélange mécanique en comparant avec la synthèse pseudo sol-gel. La phase cristalline Y_2SrO_4 permet de conserver des valeurs d'énergies de liaison associées à O(1s) similaires aux matériaux contenant du calcium, pour la synthèse effectuée par mélange mécanique un décalage d'environ 1 eV est observé. Pour $Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ MM un pic associé est obtenu à B.E=531,5 eV lors de la déconvolution et semble être caractéristique d'oxygène liés au carbonate de strontium³¹². Ce pic n'est pas observé pour les synthèses sol-gel quelle que soit la composition, ce qui peut permettre d'expliquer le décalage observé dans les énergies de liaison pour cette voie de synthèse. Pour la synthèse pseudo sol-gel, un faible décalage vers des valeurs d'énergie de liaison plus faibles est remarqué, à l'inverse, pour le mélange mécanique un décalage vers des énergies de liaison plus importantes. Sur figure 104 c), une comparaison est réalisée entre les meilleurs catalyseurs de la série Y-AT et Y_2O_3 , un décalage négligeable vers des valeurs d'énergie de liaison plus basses est observé pour le calcium et le strontium.

La proportion des différents pics représentés dans la figure 104 a été calculée, les résultats sont répertoriés dans le tableau 32.

Tableau 32 : Proportion des différents types d'oxygène pour les catalyseur Y-AT et Y_2O_3 .

Formule développée	O ^δ (%)	O _{rés} (%)	O _{sur} (%)
Y_2O_3	7	49	44
$Y_{1,9}Sr_{0,1}O_{2,95}$ SG	4	46	50
$Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ SG	3	44	53
$Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ MM	n.d	55	45
$Y_{1,93}Ca_{0,07}O_{2,965}$ SG	3	44	53
$Y_{1,7}Ca_{0,3}O_{2,85}$ SG	7	37	56
$Y_{1,7}Ca_{0,3}O_{2,85}$ MM	7	31	61

Le mode de synthèse, le taux des espèces dopantes et le type de dopant conduisent à des modifications de la répartition des différents types d'oxygène qui est présentée dans le tableau 32. Pour les catalyseurs contenant du strontium, les matériaux présentent une proportion proche de 1:1 entre les

oxygène de surface et les oxygène de réseau. Un écart notable est à souligné entre les modes de synthèses, le mélange mécanique conduit à une plus forte proportion d'oxygène de réseau de la série et à l'absence de mono-oxygène. La méthode pseudo sol-gel conduit à une plus forte proportion d'oxygène de surface avec la présence de mono-oxygène, ces différences peuvent s'expliquer par la création de la phase Y_2SrO_4 . Pour les matériaux contenant du calcium, la proportion du calcium dans le catalyseur est l'unique paramètre à prendre en compte. La diminution du chargement en calcium conduit à un équilibre $O_{rés}/O_{surf}$ proche de 1 avec une diminution des mono-oxygène.

Discussions

Des différences notables ont été observées pour les catalyseurs Y-AT, le mode de synthèse, la composition des catalyseurs et l'espèce dopante jouent un rôle crucial sur l'activité catalytique de la réaction OCM.

La phase cristalline Y_2SrO_4 détectée par DRX est obtenue grâce à la synthèse pseudo sol-gel, un mélange mécanique ne suffit pas pour l'obtenir. Le comparatif entre les synthèses par mélange mécanique et par la méthode pseudo sol-gel montre une différence nette pour les catalyseurs à base de strontium et une différence plus nuancée pour ceux à base de calcium. L'ajout de calcium n'a pas permis d'obtenir une phase cristalline mixte.

L'étude portée sur la basicité et l'acidité de surface des catalyseurs à base de strontium a permis d'observer la présence de site plus fortement basique et acides pour la synthèse pseudo sol-gel que pour la synthèse par mélange mécanique à des compositions identiques, cette différence s'explique par la formation de la phase Y_2SrO_4 . L'ajout de ces métaux alcalino-terreux permet d'augmenter la basicité et l'acidité de surface de l'oxyde d'yttrium avec la formation de site fortement basiques/acides. Le dopage par le strontium et le calcium sur Y_2O_3 conduit à une hausse de la conversion du méthane et de la sélectivité en C_2 . Le calcium permet d'augmenter la basicité de surface d'une façon plus significative que le strontium. Pourtant à haute température les catalyseurs Y-Ca présentent des valeurs similaires aux catalyseurs Y-Sr et à une plus basse température le calcium présente une activité catalytique en léger recul par rapport au strontium. L'étude menée sur l'influence du taux de dopage sur l'acidité et la basicité de surface met en avant un équilibre à trouver pour obtenir un catalyseur avec des bonnes propriétés acido-basiques. Les faibles différences des activités catalytiques pour les matériaux dopés à différentes proportions ne permettent pas d'approuver ou de réfuter les hypothèses lien avec le caractère acido-basiques de surface des catalyseurs.

L'étude menée avec l'analyse XPS montre quelques différences entre les catalyseurs. La proportion des différents type d'oxygène montre une augmentation significative des oxygène de surface lorsque le calcium et le strontium (uniquement par synthèse pseudo sol-gel) sont ajoutés à Y_2O_3 , plus la quantité d'espèces dopante est ajouté et plus la proportion des oxygène de surface augmente et celle des oxygène de réseau diminue. La proportion des oxygène de surface ne peut pas être corrélée à l'obtention d'une bonne activité catalytique (conversion ou sélectivité). Le mélange mécanique réalisé entre l'oxyde d'yttrium et de calcium contient la plus forte proportion en oxygène de surface de la série et il ne figure pas parmi les meilleurs catalyseurs de la série.

Une étude a été réalisée sur des catalyseurs Y_2O_3 -CaO synthétisés par co-précipitation¹⁵⁰, des valeurs de rendements en C_2 proches de 14% sont également obtenues. Les auteurs remarquent une hausse de la basicité de surface des catalyseurs lorsque la proportion en calcium augmente. Une explication

est fournie en effectuant un lien entre la distorsion du paramètre de maille cubique de l'oxyde d'yttrium et la hausse de la sélectivité en C_2 . Pour une même composition, des températures de calcination différentes sont appliquées et, dans cette étude, la plus haute valeur de sélectivité en C_2 revient au catalyseur calciné à la température la plus haute (700 °C). Une composition optimale est définie pour un mélange 50-50 molaire entre Y_2O_3 et CaO, cette composition permet d'obtenir la meilleure activité catalytique des matériaux développés par les auteurs. Dans une autre étude menée sur des matériaux Sr- Y_2O_3 (1:10 molaire)¹⁶⁴, l'absence de la détection de strontium libre mène les auteurs à conclure sur l'intégration des cations Sr^{2+} dans la maille de l'oxyde d'yttrium. Les analyses EDX réalisées après test catalytique montre des modifications structurales avec la détection de strontium. L'amélioration de l'activité catalytique (conversion CH_4 et sélectivité C_2) liée à l'introduction du strontium sur l'oxyde d'yttrium est reliée à la création de site vacants, le dopage au strontium agit ainsi comme un dopage de type p sur la conductivité. Ces études présentent des activités catalytiques similaires à celle obtenues dans cette étude pour le dopage de Y_2O_3 avec des oxydes de calcium et de strontium. L'explication de la hausse de la sélectivité en C_2 avec la distorsion de la maille cubique de Y_2O_3 ne peut pas s'appliquer dans ce travail mais plutôt avec l'amélioration de la basicité de surface et la présence de défauts dans la structure cristalline.

IV.4.5 Conclusions sur les catalyseurs Y-AT

Une amélioration des valeurs de conversion du méthane et des sélectivités en C_2 ainsi qu'une proportion en éthylène plus importante sont obtenues par le dopage de Y_2O_3 avec les alcalino-terreux. Les différentes analyses effectuées montrent des différences relativement faibles en comparant l'introduction du strontium avec l'introduction de calcium. Une augmentation similaire de la basicité et de l'acidité de surface est observée et l'organisation de la surface peut être considérée comme similaire pour les catalyseurs dopés au strontium et au calcium. Néanmoins, avec la série de catalyseur Y-AT, le dopage de l'oxyde d'yttrium mène certes à une hausse significative de la basicité de la surface des matériaux mais également au développement d'une acidité de surface conséquente. Il semble que ces deux caractéristiques soient nécessaires pour améliorer l'activité catalytique des catalyseurs pour la réaction OCM. Les méthodes de caractérisation utilisées n'ont pas permis d'observer les interactions entre l'yttrium et le calcium mais un effet est tout de même constaté. En effet une activité catalytique supérieure à celles obtenues avec CaO et Y_2O_3 est remarquée, ce qui renseigne sur un effet synergique entre ces deux oxydes avec une réorganisation de la surface des catalyseurs comme il a été observé en XPS.

En comparant les sélectivités des différents produits formés pour les catalyseurs Y_2O_3 et $Y_{1,9}Sr_{0,1}O_{2,95}$, une hausse est constatée pour la proportion d'éthylène et d'éthane à la suite de l'introduction du strontium mais également une diminution de la formation des produits d'oxydation partielle (CO et H_2). L'ajout du calcium conduit également à une diminution de la formation de ces produits mais surtout à la diminution de la formation des produits d'oxydation totale (CO_2 et H_2O). Le calcium, qui ne semble pas s'intégrer dans la maille de Y_2O_3 , augmente également la proportion des produits C_2 en diminuant à la fois la formation des produits d'oxydation partielle mais également ceux de l'oxydation totale du méthane.

Les hypothèses reliant l'activité catalytique à l'acidité et la basicité de la surface des catalyseurs sont vérifiées pour les matériaux Y-AT. Pour les meilleures activités catalytiques, les catalyseurs associés

présentent les meilleures acidité et basicité de surface. L'hypothèse émise sur le rapport $O_{rés}/O_{surf}$ proche de 1:1 est également vérifiée pour ces catalyseurs.

En observant les données associées aux sélectivités des différents produits formés (non représentées ici), une hausse des sélectivités de 6% pour C_2H_4 et 2% pour C_2H_6 sont observées lorsque le strontium est ajouté à Y_2O_3 . Cette comparaison est réalisée entre $Y_{1,9}Sr_{0,1}O_{2,95}$ et Y_2O_3 . Il peut être considéré que l'éthane est produit dans des proportions similaires et que les modifications apportées à l'oxyde d'yttrium avec l'ajout d'un alcalino-terreux permettent de limiter l'oxydation successive de l'éthylène.

IV.5 Catalyseurs à base de cérium, yttrium et alcalino-terreux (Ce-Y-AT)

Deux compositions ont été considérées dans cette partie pour observer l'apport du cérium sur la réaction OCM : $Ce_1Y_{1-x}AT_xO_{3,5-\delta}$ et $Ce_{0,5}Y_{1,5-x}AT_xO_{3,5-\delta}$. Ces deux compositions permettront d'effectuer une comparaison avec les oxydes mixtes cérium-yttrium et conclure sur l'apport des métaux alcalino-terreux sur la réaction OCM.

IV.5.1 Synthèse des catalyseurs Ce-Y-AT

Les matériaux mis au point dans cette section ont été synthétisés par la voie des propionates, les compositions sont précisées dans le tableau 33.

Tableau 33 : Composition massique et molaire des catalyseurs Ce-Y-AT synthétisés.

Formule développée	Composition massique	Composition molaire
$Ce_1Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$	61%.CeO ₂ -28%.Y ₂ O ₃ -11%.SrO	49%.CeO ₂ -35%.Y ₂ O ₃ -16%.SrO
$Ce_1Y_{0,7}Ca_{0,3}O_{3,35}$	64%.CeO ₂ -29%.Y ₂ O ₃ -6%.CaO	50%.CeO ₂ -35%.Y ₂ O ₃ -15%.CaO
$Ce_1Y_{0,7}Mg_{0,3}O_{3,35}$	65%.CeO ₂ -30%.Y ₂ O ₃ -5%.MgO	50%.CeO ₂ -35%.Y ₂ O ₃ -15%.MgO
$Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15}$	35%.CeO ₂ -60%.Y ₂ O ₃ -5%.CaO	25%.CeO ₂ -63%.Y ₂ O ₃ -12%.CaO

Aucun mélange mécanique n'a été réalisé pour cette famille de catalyseur.

IV.5.2 Caractérisation des catalyseurs Ce-Y-AT

IV.5.2.1 Diffraction des rayons X des catalyseurs Ce-Y-AT

Les catalyseurs composés de cérium, d'yttrium et d'alcalino-terreux (Sr, Ca ou Mg) ont été analysés par DRX.

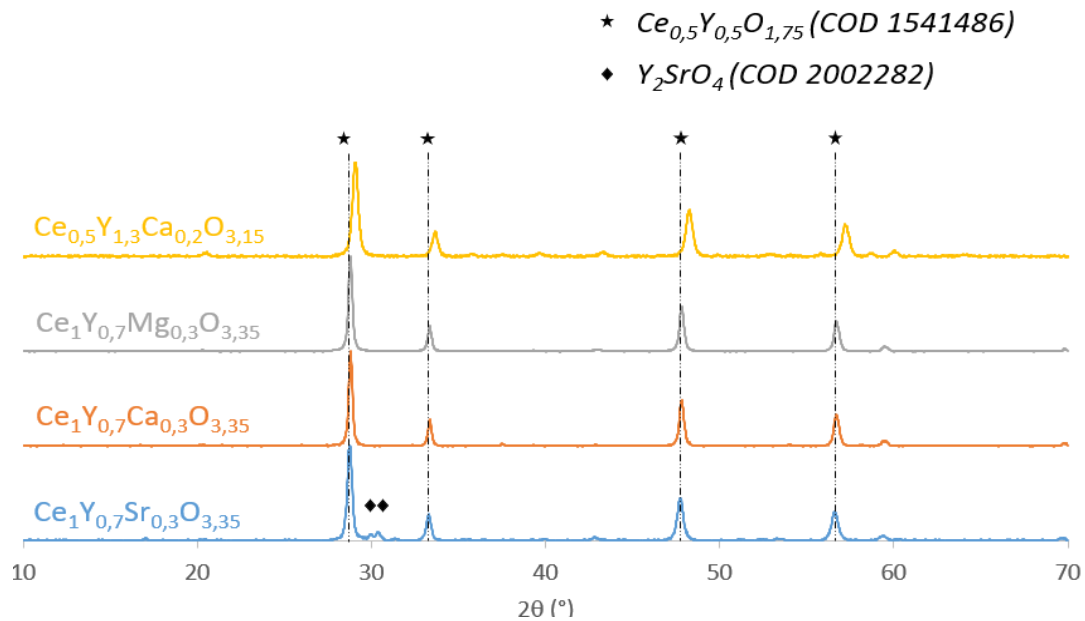


Figure 110 : Diffractogrammes des catalyseurs Ce-Y-Mg/Ca/Sr.

La solution solide Ce-Y mène à la formation de la phase cristalline $CeYO_x$. Il est compliqué de distinguer les différences liées à l'ajout de strontium, le calcium et de magnésium sur la figure 105. Les raies caractéristiques de la phase Y_2SrO_4 sont observées pour le catalyseur $Ce_1Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$.

Tableau 34 : Paramètres de maille cubique et taille des cristallites des oxydes mixtes cérium-yttrium-calcium/strontium/magnésium.

Formule développée	Paramètre de maille cubique moyen (Å)	Taille moyenne des cristallites (nm)
$Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$	5,36	23
$Ce_1Y_{0,7}Mg_{0,3}O_{3,35}$	5,37	31
$Ce_1Y_{0,7}Ca_{0,3}O_{3,35}$	5,37	32
$Ce_1Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$	5,38	24
$Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15}$	10,65	20

La variation du paramètre de maille cubique observée dans le tableau 34 est relativement faible entre CY et les matériaux correspondant à Ce-Y-AT. Une supposition peut être effectuée en considérant que le strontium s'intègre à la maille cubique cristalline Ce-Y. Le paramètre de maille cubique augmente légèrement après ajout du strontium ce qui semble cohérent en raison de son rayon ionique (1,29 Å) supérieur à l'yttrium (1,02 Å) et au cérium (0,97 Å). Le rayon ionique du calcium (1,12 Å) est également supérieur à ceux de l'yttrium et du cérium, par contre le rayon ionique du magnésium est le plus faible avec une valeur de 0,89 Å. Pour $Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15}$, une maille double est considérée.

Les tailles moyennes des cristallites pour $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$ et $Ce_1Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$ sont proches. Lorsque Mg ou Ca sont ajoutés, la taille augmente de 8 nm environ par rapport aux autres matériaux. Pour la composition $Ce_{0,5}Y_{1,5-x}AT_xO_{3,5-\delta}$ la modification de la taille moyenne des cristallites est négligeable. Des différences peuvent être attendues au niveau de l'activité catalytique avec la composition $Ce_1Y_{1-x}AT_xO_{3,5-\delta}$.

IV.5.2.2 Physisorption d'azote des catalyseurs Ce-Y-AT

Les catalyseurs Ce-Y-AT ont été analysés par physisorption d'azote, les résultats sont référencés dans le tableau 35.

Tableau 35 : Données obtenues par physisorption d'azote avec les oxydes simples et les oxydes mixtes Y-AT, Ce-Y-AT.

Formule développée	S_{BET} (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Type d'isotherme	Type de pore
Ce _{1,0} Y _{1,0} O _{3,5}	17	0,05	IV (a)	Mésopores
Ce ₁ Y _{0,7} Mg _{0,3} O _{3,35}	7	0,02		
Ce ₁ Y _{0,7} Ca _{0,3} O _{3,35}	11	0,02		
Ce ₁ Y _{0,7} Sr _{0,3} O _{3,35}	11	0,02		
Ce _{0,5} Y _{1,5} O _{3,25}	10	0,04		
Ce _{0,5} Y _{1,3} Ca _{0,2} O _{3,15}	10	0,08		

Pour les compositions Ce_{1,0}Y_{1,0-x}AT_xO_{3,5-δ}, l'ajout des alcalino-terreux conduit à une baisse de la surface spécifique des catalyseurs ainsi qu'à une baisse du volume poreux. Cette baisse est plus marquée lorsque le magnésium est inséré, pourtant l'oxyde de magnésium seul présentait la plus grande valeur de surface BET. Pour la composition Ce_{0,5}Y_{1,5-x}AT_xO_{3,25-δ}, l'ajout du calcium ne modifie pas la surface BET mais augmente, par un facteur 2, le volume poreux même si ce dernier reste faible (0,08 cm³/g).

IV.5.3 Activité catalytique des catalyseurs Ce-Y-AT

IV.5.3.1 Diffusion interne et externe des catalyseurs Ce-Y-AT

La vérification de l'absence de limitation de diffusion interne et externe a également été réalisée sur cette famille de catalyseur, toujours en suivant la même procédure expérimentale. Trois gammes de taille de grain ont été définies, une première avec $\phi > 250 \mu\text{m}$, une seconde $250 > \phi > 100 \mu\text{m}$ et la dernière avec $\phi < 100 \mu\text{m}$.

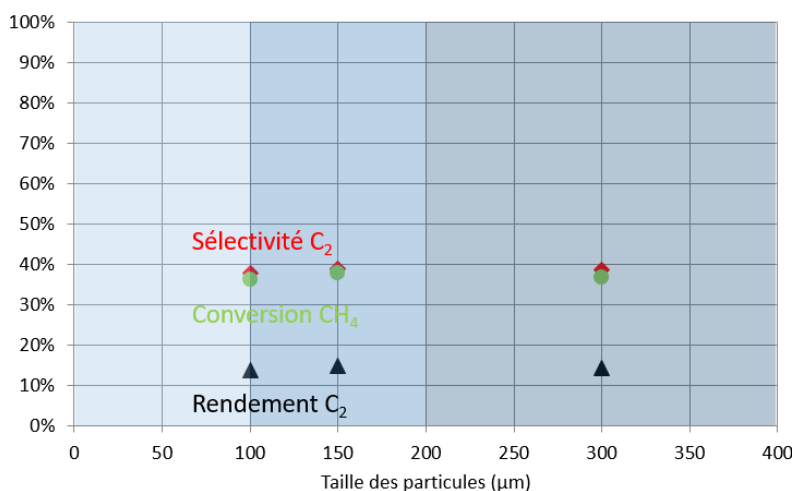


Figure 111 : Activités catalytiques mesurées pour trois gammes de taille de grain pour vérifier l'absence de limitation de diffusion interne pour $Ce_1Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$ ($CH_4:O_2 = 2:1$; $GHSV = 75\ 000\ h^{-1}$ – $T = 750\ ^\circ C$).

Les valeurs de sélectivité en C_2 et de conversion du méthane varient faiblement selon les différentes tailles de grain du catalyseur selon les données présentées dans la figure 106. L'absence de limitation de diffusion interne est ainsi confirmée et l'ensemble des mesures des activités catalytiques pour les matériaux Ce-Y-AT ont été réalisées avec des tailles de grain dont le diamètre est inférieur à $100\ \mu m$.

Pour vérifier l'absence de limitation de diffusion externe, la même procédure que celle appliquée pour les matériaux Y-AT est suivie.

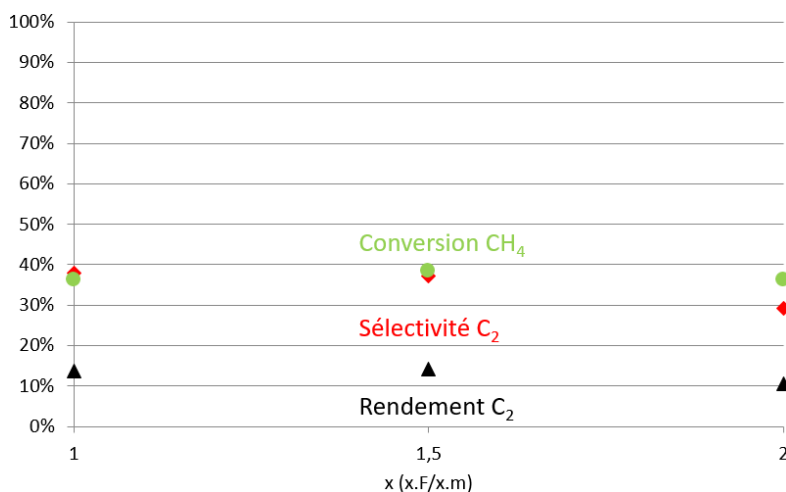


Figure 112 : Activités catalytiques mesurées pour vérifier l'absence de limitation de diffusion externe pour $Ce_1Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$ ($F = 30\ NmL.min^{-1}$; $CH_4:O_2 = 2:1$; $m = 25\ mg$ - $T = 750\ ^\circ C$ - $\varnothing < 100\ \mu m$).

Les résultats de la figure 107 présentent une tendance identique à celle qui avait été obtenue pour les matériaux Y-AT. Une baisse de la sélectivité en C_2 est constatée tandis que la conversion du méthane reste stable. Les mêmes suppositions ont donc été appliquées pour les Ce-Y-AT, l'augmentation du débit du mélange réactif conduit à une hausse des réactions en phase gaz qui favorisent la formation d'espèces CO_x . La conversion du méthane est considérée comme stable, l'absence de limitations de diffusion externe est donc confirmée dans ces conditions de réaction.

IV.5.3.2 Bilan des activités catalytiques des catalyseurs Ce-Y-AT

Les activités des catalyseurs Ce-Y-AT ont été mesurées par l'intermédiaire de test en montée de température. Les résultats des tests sont répertoriés dans le tableau 36.

Tableau 36 : Bilan des activités catalytiques catalyseurs Ce-Y-AT
(GHSV \approx 75 000 h⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1).

Formule développée	χ_{CH_4} (%)	S _{C₂} (%)	Y _{C₂} (%)	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	T (°C)
Ce _{1,0} Y _{1,0} O _{3,5}	31,7	18,7	5,9	0,9	727
Ce ₁ Y _{0,7} Sr _{0,3} O _{3,35}	35,5	37,0	13,1	1,2	727
Ce ₁ Y _{0,7} Ca _{0,3} O _{3,35}	36,1	34,4	12,4	1,2	719
Ce ₁ Y _{0,7} Mg _{0,3} O _{3,35}	30,6	16,1	4,9	0,9	717
Ce _{0,5} Y _{1,5} O _{3,25}	32,3	24,9	8,1	1,1	740
Ce _{0,5} Y _{1,3} Ca _{0,2} O _{3,15}	30,1	27,9	8,4	1,2	741
Y _{1,7} Sr _{0,3} O _{2,85} SG	36,5	36,3	13,3	1,6	750
Y _{1,7} Ca _{0,3} O _{2,85} SG	33,4	37,2	12,4	1,2	725

Les données affichées dans le tableau 36 présentent des grandes disparités selon l'alcalino-terreux ajouté ou selon la composition de l'échantillon. Pour la composition de type Ce_{1,0}Y_{1,0-x}AT_xO_{3,5- δ} , l'ajout de strontium permet l'obtention de la meilleure activité par comparaison avec l'ajout de calcium et de magnésium. Les différences entre le strontium et le calcium se traduisent principalement par l'obtention d'une meilleure sélectivité en C₂ avec le strontium. Le calcium permet d'obtenir une conversion du méthane légèrement supérieure (+0,6% de la valeur initiale) par rapport à l'ajout de strontium, la valeur du rapport C₂H₄/C₂H₆ est identique entre les deux matériaux. L'ajout du magnésium conduit à une baisse de l'activité catalytique en comparant avec celle de Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}. Son introduction mène à une baisse de la conversion du méthane qui passe de 31,7 à 30,6% et à une baisse de la sélectivité en C₂ qui passe de 18,7 à 16,1%. Enfin l'activité catalytique mesurée pour Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15} peut être comparée à celle de Ce_{0,5}Y_{1,5}O_{3,25}. L'ajout de calcium dans cette composition baisse la conversion du méthane qui passe de 32,3 à 30,1% et à une hausse de la sélectivité qui passe de 24,9 à 27,9% ce qui conduit à une très légère hausse du rendement en C₂ (+0,3% de la valeur initiale).

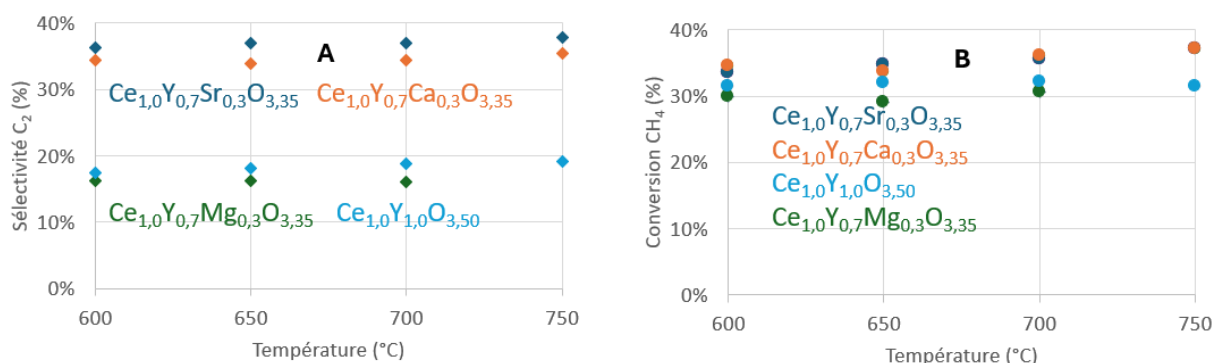


Figure 113 : Évolution de la sélectivité en espèces C₂ (A) et de la conversion de CH₄ (B) en fonction de la température des catalyseurs Ce-Y-AT (GHSV \approx 75 000 h⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1).

La tendance observée dans la figure 111 est similaire à celle observée pour les catalyseurs Y-AT. Suite au dopage avec Sr ou Ca la sélectivité en espèces C₂ augmente significativement tandis que la

conversion du méthane peut être considérée comme identique. Néanmoins le dopage avec l'oxyde de magnésium baisse légèrement la sélectivité en espèces C_2 par rapport à l'oxyde mixte non dopé.

L'apport du cérium sur l'activité catalytique peut être visualisé en comparant les données obtenues les catalyseurs $Ce_1Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$ et $Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ SG. L'ajout de cérium impacte négativement la conversion du méthane mais améliore la sélectivité en C_2 par comparaison avec $Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ SG. Pour les catalyseurs à base de calcium, l'inverse est observé avec une hausse de la conversion mais une baisse de la sélectivité en comparant avec $Y_{1,7}Ca_{0,3}O_{2,85}$ SG.

Les activités catalytiques des catalyseurs Ce-Y-AT sont représentées dans la figure 108.

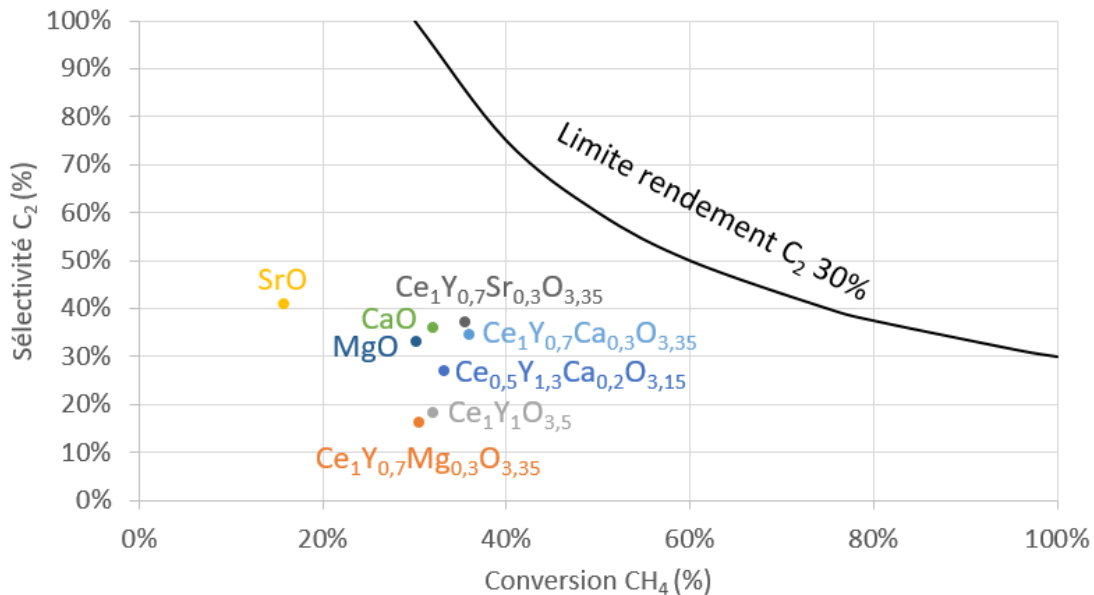


Figure 114 : Bilan des activités catalytiques pour les matériaux Ce-Y-AT (GHSV $\approx 75\ 000\ h^{-1}$; $CH_4:O_2 = 2:1$).

La figure 108 permet de visualiser l'effet bénéfique ou néfaste, pour la réaction OCM, de l'ajout des métaux alcalino-terreux sur la composition $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$. Les activités des oxydes de strontium, calcium et magnésium sont également représentées. L'ajout des métaux alcalino-terreux est bénéfique pour l'ensemble des catalyseurs à l'exception du magnésium. L'oxyde de calcium possède une très bonne activité catalytique pour une température similaire, son ajout sur la composition $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$ mène à une légère baisse de la sélectivité et à une hausse de la conversion du méthane. En diminuant la proportion du cérium et en augmentant celle d'yttrium l'activité globale décline et devient moins intéressante que celle de CaO . Le strontium est l'espèce la moins active en catalyse pour cette série. Son ajout sur les oxydes mixtes cérium-yttrium permet d'augmenter considérablement la conversion du méthane.

Pour les compositions du type $Ce_{1,0}Y_{1,0-x}AT_xO_{3,5-\delta}$, l'ajout des alcalino-terreux permet d'augmenter la conversion du méthane et la sélectivité en C_2 . Bien que les catalyseurs développés pour cette composition présentent des rendements en C_2 encore loin des 30% possibles, ces derniers se démarquent par une réactivité à basse température pour la réaction OCM ($700 < T < 750^\circ C$).

IV.5.3.3 Stabilité des catalyseurs Ce-Y-AT

Les stabilités des catalyseurs $\text{Ce}_1\text{Y}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}_{3,35}$ et $\text{Ce}_1\text{Y}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{O}_{3,35}$ sont représentées dans les figures 109 et 110, respectivement.

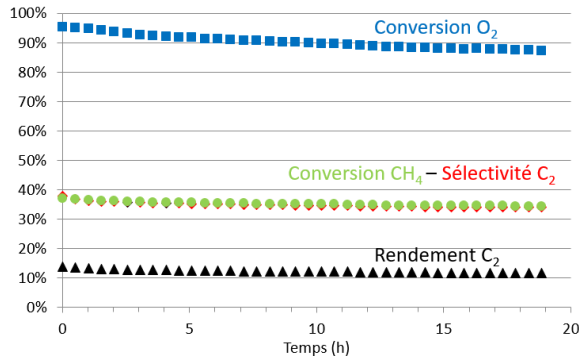


Figure 115 : Test de stabilité à 750 °C pour $\text{Ce}_1\text{Y}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}_{3,35}$ (GHSV $\approx 75\,000\text{ h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).

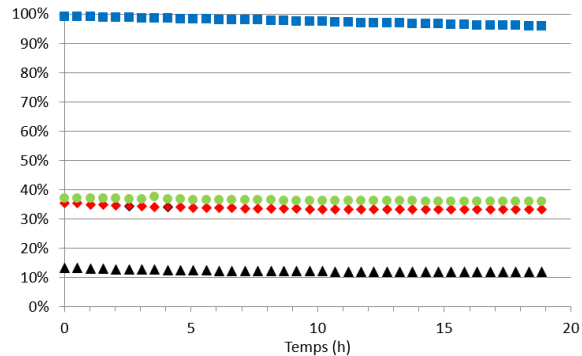


Figure 116 : Test de stabilité à 750 °C pour $\text{Ce}_1\text{Y}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{O}_{3,35}$ (GHSV $\approx 75\,000\text{ h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).

Pour le catalyseur avec du strontium la baisse simultanée de la conversion du méthane et de la sélectivité entraîne la baisse du rendement en C_2 et de la conversion du dioxygène. Pour le catalyseur avec du calcium la même baisse est observée pour la sélectivité en C_2 mais la conversion du méthane et de O_2 diminuent plus faiblement en comparaison avec $\text{Ce}_1\text{Y}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}_{3,35}$. Pour les deux catalyseurs un rendement en C_2 similaire est obtenu après 20 h de réaction ($\approx 12\%$).

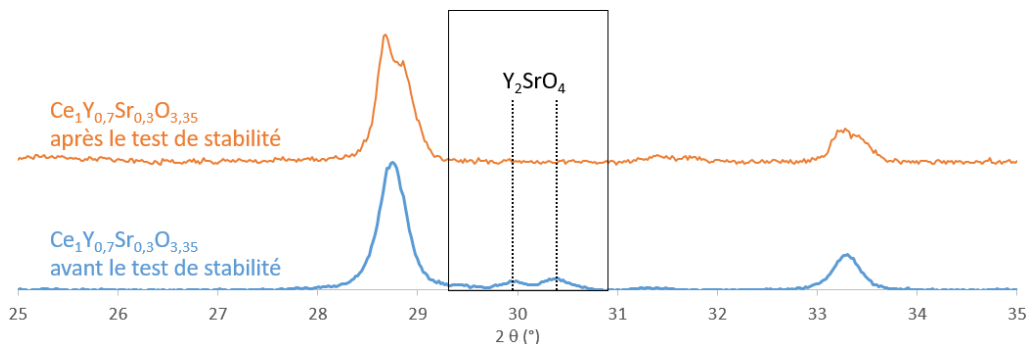


Figure 117 : Diffractogrammes de $\text{Ce}_1\text{Y}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}_{3,35}$ avant et après le test de stabilité à 750°C sur 20h (GHSV $\approx 75\,000\text{ h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).

La chute de l'activité catalytique observée pour $\text{Ce}_1\text{Y}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}_{3,35}$ peut être associée à la disparition de la phase cristalline YSrO_4 , représentée sur la figure 111. Pour le catalyseur avec du calcium la structure cristalline n'est pas modifiée.

IV.5.3.4 Étude des conditions opératoires des tests catalytiques avec Ce-Y-AT

Le meilleur catalyseur de cette série de catalyseur, $\text{Ce}_1\text{Y}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}_{3,35}$, a été choisi pour effectuer les variations du ratio $\text{CH}_4:\text{O}_2$ et du GHSV pour voir l'évolution de l'activité catalytique. Les données catalytiques pour la variation du ratio sont présentées dans la figure 112.

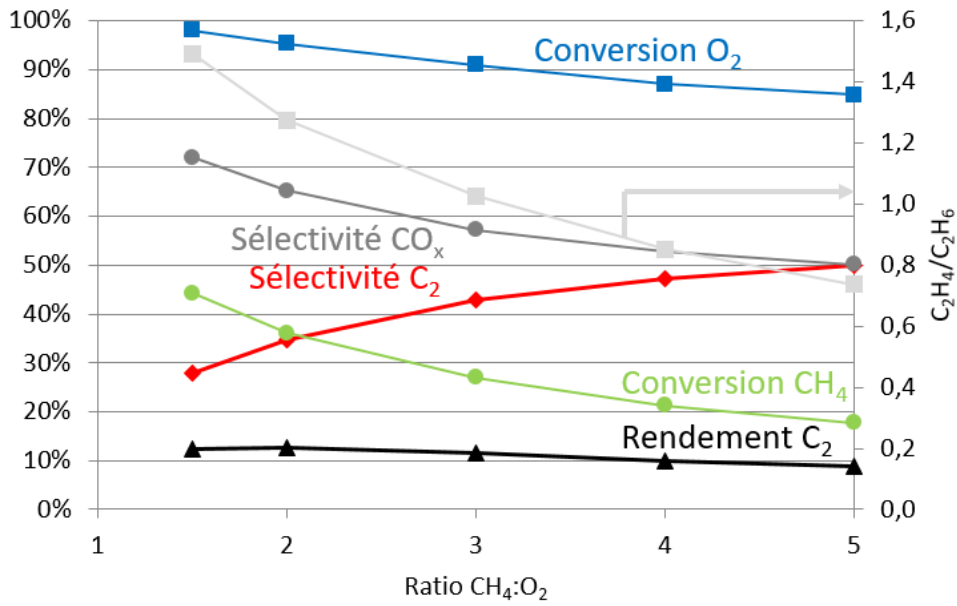


Figure 118 : Activité catalytique enregistrée pour le catalyseur $Ce_1Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$ en variant le ratio $CH_4:O_2$ (GHSV = $75\ 000h^{-1}$; T = $750\ ^\circ C$).

L'augmentation progressive du rapport méthane/oxygène entraîne en simultané l'augmentation de la sélectivité en espèce C_2 mais aussi la baisse de la conversion du méthane. À l'exception de la sélectivité en C_2 l'ensemble des grandeurs tendent à la baisse lorsque la proportion d'oxygène diminue dans le flux réactif. En se focalisant sur les valeurs de rendement en C_2 , l'utilisation d'un ratio compris entre 1,5 et 2 est intéressant. Un compromis doit être effectué entre la sélectivité en C_2 et la conversion du méthane mais il est à noter que la proportion d'éthylène est plus importante lorsque la part d'oxygène augmente dans le flux réactif.

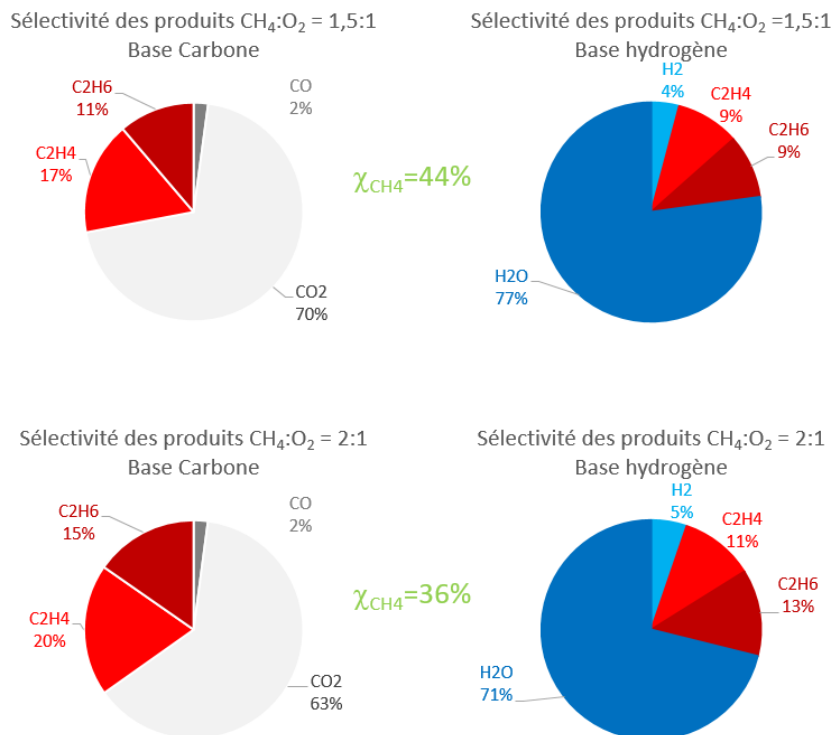


Figure 119 : Sélectivité des produits pour $Ce_1Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$ selon une base carbone et hydrogène pour les ratios méthane/oxygène de 1,5 et 2 à $750\ ^\circ C$.

Les meilleurs rendements en C_2 sont obtenus pour des valeurs de ratio méthane/oxygène de 1,5 et 2, la répartition des différentes sélectivités obtenus pour ces valeurs de ratio sont représentées dans la figure 113. À 750 °C les produits d'oxydation totale sont majoritairement formés (H_2O et CO_2), leur proportion diminue lorsque l'ajout de dioxygène gazeux diminue dans le mélange réactif. Ainsi, la part des produits d'oxydation partielle (H_2 et CO) augmente légèrement. Comme indiqué dans la figure x lorsque le rapport CH_4/O_2 augmente la proportion d'éthylène dans le mélange C_2 diminue, à un ratio supérieur à 3 l'éthane devient le produit majoritaire des espèces C_2 .

Un test visant à faire varier la valeur du GHSV a également été réalisée sur le même catalyseur.

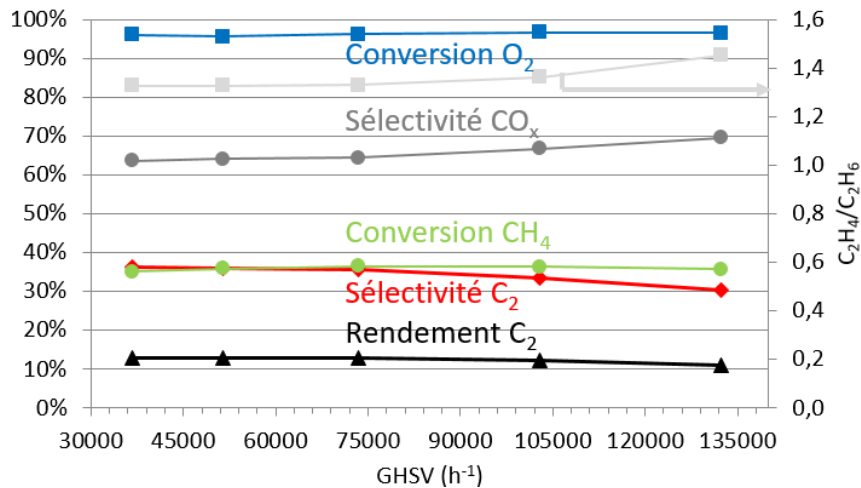


Figure 120 : Activité catalytique enregistrée pour le catalyseur $Ce_1Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$ en variant le GHSV ($CH_4:O_2 = 2:1$; $T = 750$ °C).

Les grandeurs considérées dans la figure 114 varient légèrement lorsque la valeur du GHSV augmente progressivement. La conversion du méthane peut être considérée comme inchangée tout comme la conversion du dioxygène. Pour des valeurs de GHSV supérieures à environ 75 000 h⁻¹ un déclin est constaté pour la sélectivité en C_2 conduisant à une hausse de la sélectivité en espèce CO_x et à une légère hausse de la proportion d'éthylène dans le mélange C_2 . Le rapport éthylène/éthane peut être considéré comme constant jusqu'à $GHSV = 75\ 000\ h^{-1}$ puis il augmente une fois cette valeur dépassée. Pour $GHSV > 75\ 000\ h^{-1}$ le rendement en C_2 diminue également, dû à la perte de sélectivité en C_2 , ce qui limite fortement l'intérêt de travailler dans ces conditions. La répartition des produits est représentée dans la figure 115, en prenant les valeurs de GHSV correspondant à la plus faible et la plus grande.

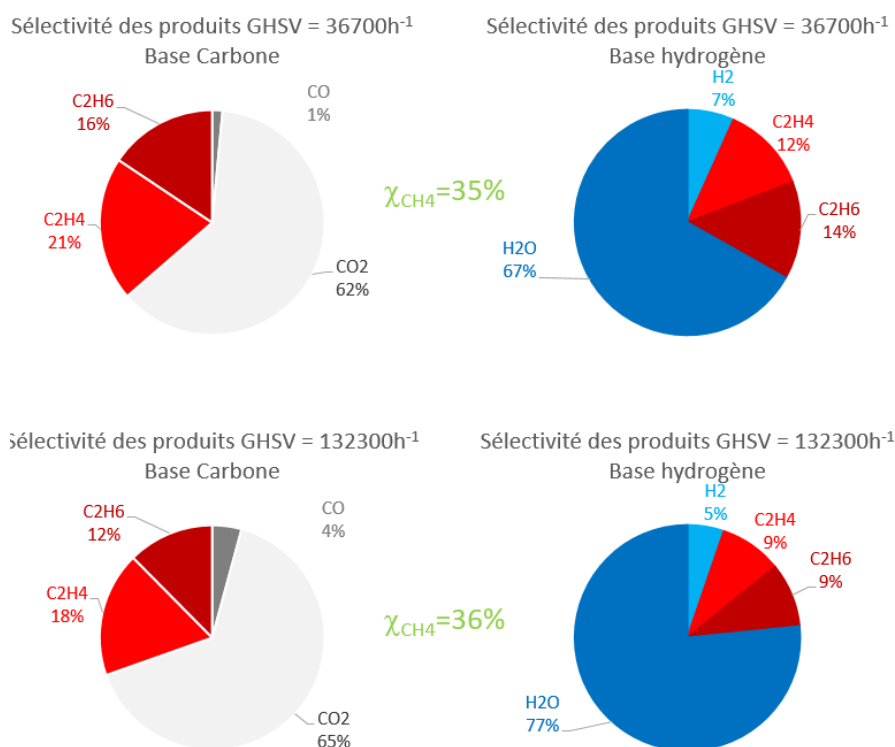


Figure 121 : Sélectivités des produits pour le catalyseur $Ce_1Y_{0.7}Sr_{0.3}O_{3.35}$ selon une base carbone et hydrogène pour un GHSV de 36 700 et 132 300 h^{-1} à 750 °C.

La sélectivité des différents produits obtenus varie plutôt faiblement en considérant les valeurs de GHSV les plus éloignées. En augmentant la valeur du GHSV la formation des produits d'oxydation totale est favorisée. Il est préférable de travailler à des valeurs de GHSV plus basses pour limiter la formation de dioxyde de carbone et d'eau néanmoins dans ces conditions la proportion d'éthylène dans le mélange C_2 sera moins importante avec un débit fortement diminué.

L'étude portée sur le ratio $CH_4:O_2$ et le GHSV a permis de déterminer des conditions opératoires optimales pour obtenir la meilleure activité catalytique possible pour $Ce_1Y_{0.7}Sr_{0.3}O_{3.35}$. Un ratio méthane/oxygène de 2 et une valeur de GHSV proche de 75 000 h^{-1} conduit à l'obtention de la meilleure activité catalytique obtenue avec le catalyseur $Ce_1Y_{0.7}Sr_{0.3}O_{3.35}$. Ces conditions permettent de limiter la production de produits d'oxydation totale pour favoriser la formation d'espèces C_2 . L'étude thermodynamique réalisée dans le chapitre II mettait en avant les différentes réactions parallèles et consécutives à la formation d'éthylène qui parasitaient le rendement de la réaction OCM. Des hypothèses peuvent être émises en faisant un lien entre les réactions d'oxydation des produits et la variation des sélectivités observées lors des tests catalytiques. Des analyses complémentaires doivent être apportées pour arriver à une compréhension plus fine des réactivités catalytiques.

IV.5.4 Analyses complémentaires et discussion des catalyseurs Ce-Y-AT

Désorption en température programmée de CO_2 et NH_3

L'ajout de strontium et de calcium a permis d'améliorer significativement l'activité catalytique du catalyseur de base $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$. À l'inverse l'ajout de magnésium s'est révélé néfaste pour ce type de composition, une étude comparative a donc été réalisée sur la répartition des différents types de site basiques et acides à la surface des catalyseurs.

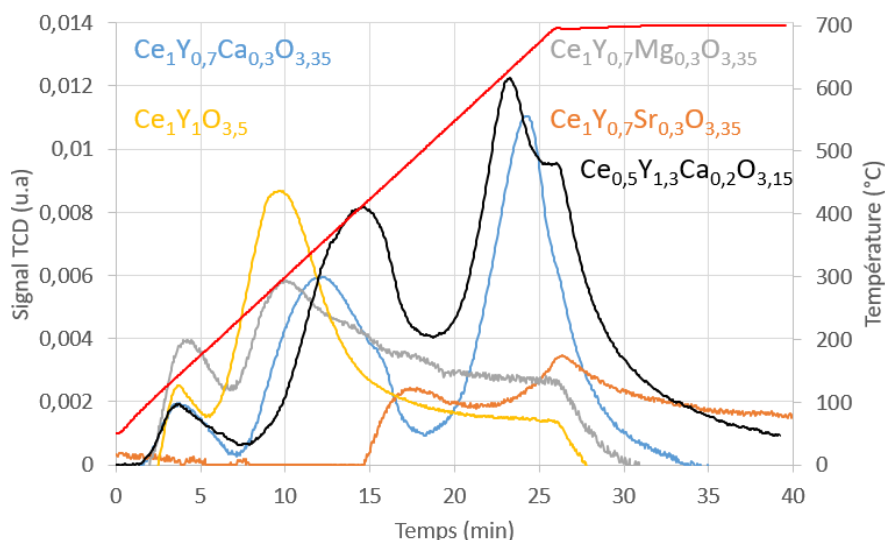


Figure 122 : Profils TPD-CO₂ pour les matériaux de composition $Ce_{1,0}Y_{1,0-x}AT_xO_{3,35}$, $Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15}$ et $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$.

Le catalyseur $Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15}$ présente la meilleure basicité de surface parmi les matériaux présentés dans la figure 50, avec une forte proportion de site faiblement, moyennement et fortement basiques. La basicité de surface des 3 catalyseurs synthétisés à l'aide des différents métaux alcalino-terreux selon la composition $Ce_{1,0}Y_{1,0-x}AT_xO_{3,35}$ a été analysée, les résultats sont présentés dans la figure 116. Le dopage du magnésium sur l'oxyde mixte cérium-yttrium ne modifie que très peu la basicité de surface avec une hausse des sites faiblement basiques et une diminution des sites moyennement basiques. Ces deux catalyseurs présentent des activités catalytiques différentes, $Ce_{1,0}Y_{0,7}Mg_{0,3}O_{3,35}$ présente une conversion du méthane et une sélectivité en C₂ inférieures à obtenues avec $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,35}$. Pour les deux catalyseurs la phase cristalline associée à $Ce_{0,5}Y_{0,5}$ est obtenue et l'oxyde de manganèse ne s'intègre pas dans la maille de CY et est détecté sous sa forme MgO en DRX. Pour ces deux catalyseurs la température de désorption des sites faiblement et moyennement basiques peut être considérée comme identique avec une proportion des sites faiblement et moyennement basiques plus importante pour $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,35}$. Pour les catalyseurs $Ce_{1,0}Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$ et $Ce_{1,0}Y_{0,7}Ca_{0,3}O_{3,35}$ un constat presque identique à celui effectué sur les matériaux Y-AT peut être dressé. L'ajout de strontium et de calcium permet l'obtention de sites fortement basiques détecté à $T > 500$ °C avec une proportion des sites fortement basiques moindre pour $Ce_{1,0}Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$ en comparaison avec $Ce_{1,0}Y_{0,7}Ca_{0,3}O_{3,35}$. Un écart identique par rapport aux oxydes mixtes Y-AT est observé pour la température associée au maximum des pics de désorption des catalyseurs contenant le strontium et le calcium. L'hypothèse selon laquelle l'activité catalytique est principalement influencée par la force des sites basiques est ici vérifiée, $Ce_{1,0}Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$ ayant un rendement en C₂ supérieur (+0,7%) par rapport à l'ajout de calcium.

L'acidité de surface des mêmes catalyseurs a été investiguée par TPD-NH₃.

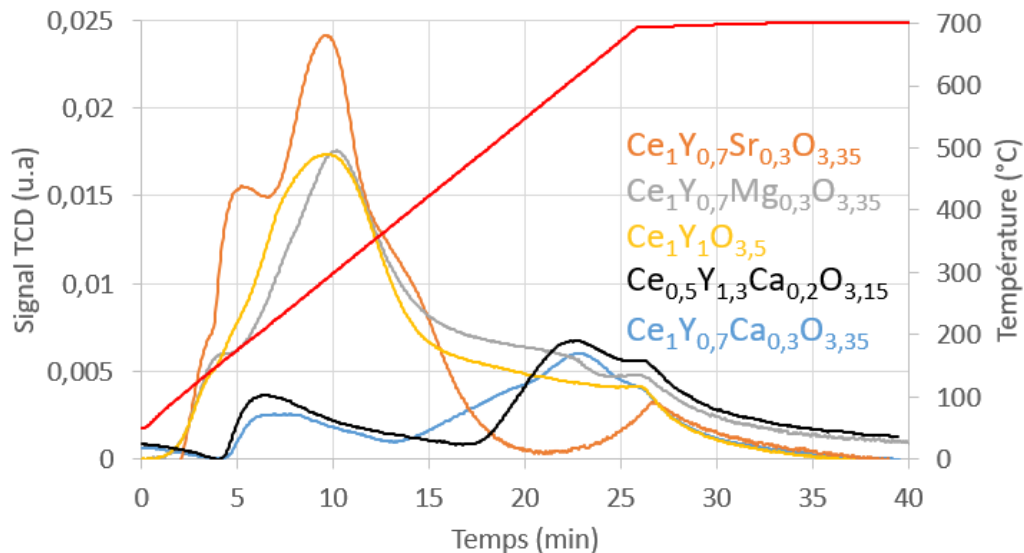


Figure 123 : Profils TPD-NH₃ pour les matériaux de composition Ce_{1,0}Y_{1,0-x}AT_xO_{3,35} et Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}.

Les courbes associées aux différents matériaux dans la figure 117 présentent une tendance similaire, à l'exception de Ce₁Y_{0,7}Ca_{0,3}O_{3,35} avec une proportion moindre des sites faiblement et moyennement acides, avec la présence majoritaire de sites faiblement acides et une petite proportion de sites fortement basiques. Les catalyseurs à base de calcium et de strontium présentent des sites fortement acides qui sont clairement définis. Le catalyseur Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15} présente une plus faible proportion de site faiblement et moyennement acides et une proportion similaire des sites fortement acides par rapport aux autres catalyseurs présentés dans la figure 51. Malgré une bonne acidité et basicité de surface le catalyseur Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15}, l'activité catalytique de ce matériau est en retrait par rapport aux autres catalyseurs de composition différente.

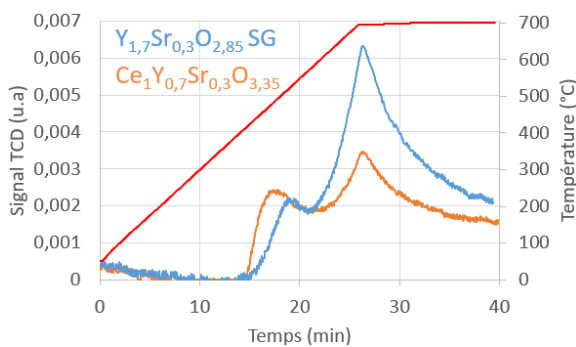


Figure 124 : Profils TPD-CO₂ des catalyseurs Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85} SG et Ce₁Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}.

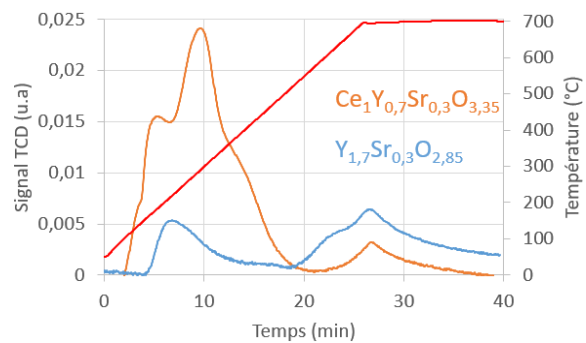


Figure 125 : Profils TPD-NH₃ des catalyseurs Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85} SG et Ce₁Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}.

Les figures 118 et 119 présentent la comparaison de la basicité et de l'acidité de surface, respectivement, entre deux catalyseurs des séries Ce-Y-AT et Y-AT avec ici l'utilisation de strontium comme alcalino-terreux. Un décalage est observé pour la détection des sites moyennement basiques avec une température de désorption plus faible pour les matériaux avec du cérium. Pour les sites fortement basiques ce décalage de température n'est pas observé. La contribution de la phase cristalline CY peut être à l'origine du décalage observé pour les sites moyennement basiques. La proportion des sites fortement acide et basique est supérieure pour le catalyseur Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}. L'ajout de cérium permet d'augmenter sensiblement la proportion et la force des sites faiblement acides et conduit à une diminution de la proportion des sites fortement acides.

Spectrométrie des photoélectrons X

Les catalyseurs ont été analysés par spectrométrie des photoélectrons X, les résultats sont présentés dans le tableau 37.

Tableau 37 : Énergies de liaison et composition atomique de surface obtenues par XPS pour les matériaux Ce-Y-AT.

Code	O (1s)		Ce (3d)		Y (3d)		Ca (2p)		Sr (3d)		Mg (1s)	
	B.E (eV)	% ato.	B.E (eV)	% ato.	B.E (eV)	% ato.	B.E (eV)	% ato.	B.E (eV)	% ato.	B.E (eV)	% ato.
$Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$	526,9 528,5 531,1	69 (63)	881,4 ↓ 915,7	15 (17)	154,0 155,9 157,9	15 (20)						
$Ce_{1,0}Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$	527,6 529,2 531,7	72 (62)	881,9 ↓ 916,3	13 (17)	154,7 156,4 158,3 160,0	12 (14)			133,2 135,4	3 (8)		
$Ce_{1,0}Y_{0,7}Ca_{0,3}O_{3,35}$	526,47 528,5 531,2	72 (62)	879,0 ↓ 915,4	11 (17)	154,4 155,7 157,6	12 (14)	344,4 346,4 350,0	5 (8)				
$Ce_{1,0}Y_{0,7}Mg_{0,3}O_{3,35}$	526,6 528,6 531,3	68 (62)	881,3 ↓ 915,6	9 (17)	154,4 155,9 157,8 159,2	10 (14)					1300,6 1301,9 1303,6	13 (8)
$Ce_{0,5}Y_{1,5}O_{3,75}$	527,2 528,8 531,4	73 (62)	881,7 ↓ 916,0	5 (8)	154,5 156,1 158,0	23 (30)						
$Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15}$	526,6 528,7 531,2	69 (61)	881,4 ↓ 915,7	6 (8)	154,9 156,1 158,0	22 (26)	345,0 346,8 349,7 350,6	3 (5)				

Le dopage de $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$ avec le strontium et le calcium conduit à une légère hausse du pourcentage atomique de l'oxygène (+4%). L'ajout de magnésium ne modifie pas significativement ce pourcentage. Le pourcentage atomique des alcalino-terreux (Sr, Ca, Mg) pour les catalyseurs dopés est sensiblement différent selon l'espèce dopante considéré. Ainsi, la concentration d'atomes de magnésium observée en surface est nettement supérieure par rapport à la concentration du strontium et du calcium pour les matériaux de composition $Ce_{1,0}Y_{1,0-x}AT_xO_{3,5-\delta}$. Cet écart significatif (13% de Mg contre 3% de Sr en comparant $Ce_{1,0}Y_{0,7}Mg_{0,3}O_{3,35}$ et $Ce_{1,0}Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$) peut être à l'origine des différences observées précédemment sur l'activité catalytique et le caractère acide ou basique à la surface des catalyseurs. Les pourcentages atomiques du strontium et du calcium sont proches (3 et 5% respectivement).

Le dopage de la composition $Ce_{0,5}Y_{1,5}O_{3,25}$ avec le calcium conduit à une diminution de la concentration des oxygène à la surface de l'échantillon, les pourcentages atomiques de l'yttrium et du cérium peuvent être considérés comme constants.

Une attention particulière a été portée sur les spectres associés à l'oxygène O(1s).

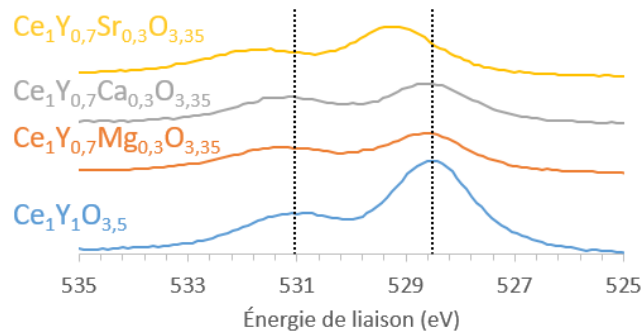


Figure 126 : Spectres associés à l'oxygène O(1s) pour les matériaux Ce-Y-AT de composition $Ce_{1,0}Y_{1,0-x}AT_xO_{3,5-\delta}$.

Selon le métal alcalino-terreux ajouté un décalage est observé pour les énergies de liaisons de l'oxygène O(1s) dans la figure 120. La comparaison avec le spectre associé au catalyseur $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$ met en avant une augmentation de l'énergie de liaison pour les deux pics de l'oxygène lorsque le strontium est ajouté, l'ajout de calcium ou de magnésium ne modifie pas significativement les valeurs d'énergie de liaison.

Les proportions des trois pics déterminées lors de la déconvolution du spectre de l'oxygène sont présentées dans le tableau 38.

Tableau 38 : Proportions des différents types d'oxygène pour les catalyseur Ce-Y-AT de composition $Ce_{1,0}Y_{1,0-x}AT_xO_{3,5-\delta}$.

Formule développée	O ^δ (%)	O _{rés} (%)	O _{sur} (%)
$Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$	7	60	33
$Ce_1Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$	6	53	41
$Ce_1Y_{0,7}Ca_{0,3}O_{3,35}$	2	58	40
$Ce_1Y_{0,7}Mg_{0,3}O_{3,35}$	5	52	43

La proportion des différents types d'oxygène varie relativement peu à la suite des dopages réalisés. La proportion des oxygène de surface augmente légèrement (+7-10%) et la proportion des oxygène de réseau diminue. Pour les catalyseurs à base de strontium et de magnésium, les mêmes proportions sont obtenues (à 1% près). Le pourcentage atomique des différents type d'oxygène et la proportion entre les oxygène de réseau et de surface n'influent donc pas sur l'activité catalytique puisque les deux catalyseurs à base de strontium et de magnésium présentent des rendements en C₂ très différents.

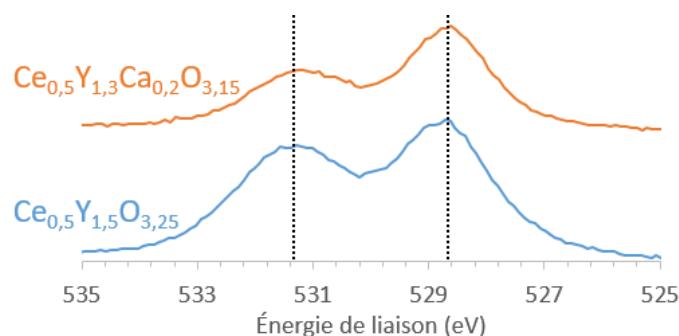


Figure 127 : Spectres associés à l'oxygène O(1s) pour les catalyseurs $Ce_{0,5}Y_{1,5}O_{3,25}$ et $Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15}$.

L'introduction de calcium sur la composition $Ce_{0,5}Y_{1,5}O_{3,25}$ ne modifie pas significativement les énergies de liaisons des pics associées à O(1s), comme il est montré dans la figure 121.

Tableau 39 : Proportions des différents types d'oxygène pour les catalyseurs $Ce_{0,5}Y_{1,5}O_{3,25}$ et $Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15}$.

Formule développée	O ^δ (%)	O _{rés} (%)	O _{sur} (%)
$Ce_{0,5}Y_{1,5}O_{3,25}$	8	42	50
$Y_{1,7}Ca_{0,3}O_{2,85}$ SG	7	37	56
$Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15}$	4	60	36

La proportion des différents types d'oxygène présentée dans le tableau 39 met en avant une plus forte proportion d'oxygène de réseau lorsque le calcium est ajouté. Pour les compositions $Ce_{1,0}Y_{1,0-x}AT_xO_{3,5-\delta}$, l'ajout de calcium permettait d'augmenter la proportion des oxygènes de surface tout en conservant une proportion d'oxygène de réseau similaire à $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$. Une comparaison avec Y-Ca a également été réalisée pour savoir si le catalyseur $Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15}$ présente une structure qui se rapproche des matériaux Y-AT plutôt que les matériaux Ce-Y-AT. Aucune des deux comparaisons ne permet d'identifier à quelle famille de catalyseurs $Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15}$ appartient.

Discussion

Dans cette partie l'effet du cérium a été considéré avec deux compositions : $Ce_{1,0}Y_{1,0-x}AT_xO_{3,5-\delta}$ et $Ce_{0,5}Y_{1,5-x}AT_xO_{3,25-\delta}$. Le dopage par des oxydes alcalino-terreux sur les oxydes mixtes cérium-yttrium ont été étudiés à l'aide des techniques de caractérisation et en mesurant les activités catalytiques des catalyseurs. L'ajout de strontium conduit à la formation de la phase cristalline $YSrO_4$ comme il avait été observé avec les catalyseurs de la série Y-AT avec l'analyse DRX.

La meilleure activité catalytique obtenue pour cette série de matériaux correspond à $Ce_1Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$. Suite à l'obtention d'une activité catalytique moindre mesurée pour le catalyseur $Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15}$ les optimisations de synthèse ont été portées sur la composition $Ce_{1,0}Y_{1,0-x}AT_xO_{3,5-\delta}$. L'ajout de strontium et de calcium sur la composition $Ce_{1,0}Y_{1,0-x}AT_xO_{3,5-\delta}$ conduit à des activités catalytiques relativement proches pour la réaction du couplage oxydant du méthane, en revanche, l'ajout de magnésium amène à un rendement en C_2 inférieur à celui enregistré pour $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$. La comparaison des catalyseurs $Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ et $Ce_1Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$ montre une meilleure activité catalytique pour l'oxyde mixte Y-Sr.

Une étude a été portée sur la basicité de surface des catalyseurs suivant la composition $Ce_{1,0}Y_{1,0-x}AT_xO_{3,5-\delta}$. Les matériaux à base de strontium et de calcium possèdent des sites fortement basiques qui sont clairement définis. En comparant $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$ avec $Ce_1Y_{0,7}Mg_{0,3}O_{3,35}$, l'introduction de magnésium augmente la proportion de sites faiblement basiques mais diminue celle des sites moyennement basiques. D'un point de vue général, la basicité de surface de $Ce_1Y_{0,7}Mg_{0,3}O_{3,35}$ est inférieure à celle de $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$ en raisonnant sur le nombre de site détectés lors des analyses. La diminution du rendement en C_2 suite à l'introduction du magnésium est principalement liée à une baisse de la sélectivité en C_2 ce qui confirme l'hypothèse faisant le lien entre la basicité de surface et la sélectivité en C_2 . Pour les matériaux contenant du calcium ou du strontium des différences majeures sont observées avec des sites plus fortement basiques pour le strontium mais la proportion des sites fortement et moyennement basiques est largement supérieure lorsque le calcium est ajouté. La différence de rendement en C_2 entre ces deux matériaux est de 0,7% ce qui est relativement faible mais un écart de 2,6%, par rapport à la valeur initiale et à l'avantage du dopage au strontium, est constaté sur les sélectivités en C_2 . Pour la composition $Ce_{0,5}Y_{1,5-x}AT_xO_{3,25-\delta}$ l'ajout de calcium permet d'augmenter

nettement la basicité de surface par rapport à $Ce_{0,5}Y_{1,5}O_{3,25}$. Une hausse de la sélectivité est observée lorsque le calcium est ajouté avec une baisse de la conversion du méthane.

Les matériaux contenant du strontium ou du calcium sont les seuls de la série à présenter des sites fortement acides bien définis, la meilleure acidité de la série correspondant au catalyseur $Ce_{1,0}Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$. Le lien entre l'acidité ou la basicité de surface des catalyseurs et l'activité catalytique enregistrée n'est pas clairement défini pour cette série. Une quantification des sites selon leur force (acide ou basique) est difficilement réalisable tant des décalages sont observés sur les températures de désorption. Pour la composition $Ce_{0,5}Y_{1,5-x}AT_xO_{3,25-\delta}$ l'ajout du calcium conduit à une modification de l'acidité de surface similaire à celle observée pour $Ce_{1,0}Y_{0,7}Ca_{0,3}O_{3,35}$. L'apport du calcium sur l'acidité de surface est complexe à déterminer puisque l'introduction du métal permet la création de site fortement acides mais baisse drastiquement la proportion des sites moyennement et faiblement acides. La comparaison des catalyseurs $Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ et $Ce_{1,0}Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$ montre un plus grand nombre de site fortement acide et basique pour l'oxyde mixte Y-Sr. Pour $Ce_{1,0}Y_{0,7}Sr_{0,3}O_{3,35}$ un plus grand nombre site faiblement et moyennement acides et basiques est observé.

La spectrométrie des photoélectrons X a permis d'observer les répartitions des différences espèces à la surface des catalyseurs. Pour les compositions $Ce_{1,0}Y_{1,0-x}AT_xO_{3,5-\delta}$, le pourcentage atomique observé pour le magnésium est sensiblement supérieur à celui mesuré pour le calcium ou le strontium. Ainsi la surface est structurée différemment lorsque le magnésium est ajouté, par comparaison avec les deux autres métaux, ce qui peut apporter un argument supplémentaire dans l'explication des différences observées lors des mesures de l'activité catalytique. Une faible proportion du métal alcalino-terreux à la surface du catalyseur n'est néanmoins pas gage d'obtention d'une bonne activité catalytique. Il a été vu pour les matériaux Y-AT que pour la synthèse par mélange mécanique entre l'yttrium et le strontium un pourcentage atomique très faible a été mesuré pour le strontium, pourtant ce catalyseur ne présentait pas la meilleure activité pour la réaction OCM de la série de synthèse. Les variations observées sur les énergies de liaison associées à O(1s) ainsi que la répartition des différents type d'oxygène ne semblent pas présenter de lien direct avec l'activité catalytique. L'hypothèse, précédemment émise, sur le lien entre un juste équilibre $O_{sur}/O_{rés}$ et l'obtention de bonnes valeurs de rendement en C_2 pour la réaction OCM peut donc être invalidée.

Pour terminer, lorsqu'il a été possible de mesurer la température à la base du lit catalytique les écarts observés suggèrent des chemins de réaction différents. En comparant $Ce_{1,0}Y_{0,7}Ca_{0,3}O_{3,35}$ et $Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15}$ dont la valeur de conversion du méthane est proche, le catalyseur qui présente les meilleures sélectivités en C_2 génère un dégagement de chaleur plus important pour une température de consigne identique (données non présentées dans ce manuscrit). Selon l'étude thermodynamique réalisée dans le chapitre II, les réactions les plus exothermiques sont celles de l'oxydation totale du méthane en dioxyde de carbone et l'oxydation de l'éthylène en monoxyde de carbone toutes deux accompagnées par la formation d'eau. Les sélectivités en eau et en dioxyde de carbone sont proches pour les deux matériaux mais la proportion des produits d'oxydation partielle (CO et H_2) est plus importante en utilisant le catalyseur $Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15}$. L'oxydation de l'éthylène semble être à l'origine de cet écart thermique bien que cette hypothèse ne puisse pas être vérifiée expérimentalement dans cette étude. En suivant cette suggestion, le catalyseur $Ce_{1,0}Y_{0,7}Ca_{0,3}O_{3,35}$ semble permettre d'acquérir une meilleure résistance à l'oxydation de C_2H_4 après sa formation en comparaison avec le catalyseur $Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15}$.

IV.5.5 Conclusions des catalyseurs Ce-Y-AT

En comparant les activités catalytiques des matériaux Ce-Y-AT avec celles des matériaux Y-AT, l'ajout du cérium ne permet pas d'obtenir un meilleur rendement en C_2 . Sa présence entraîne une diminution à la fois de la conversion du méthane et de la sélectivité en espèce C_2 , une moins bonne stabilité est observée pour les catalyseurs contenant du cérium. La comparaison effectuée sur l'acidité et la basicité de surface met en avant une meilleure acidité et basicité de surface pour les matériaux Y-AT caractérisée par un plus grand nombre de sites fortement acides et basiques. Les hypothèses émises précédemment sur l'influence de la force des sites acides et basiques sur l'activité catalytique des matériaux pour la réaction OCM sont donc validées dans cette étude.

En reprenant les suppositions effectuées au début de ce chapitre l'ajout du cérium diminue la proportion des oxygène de surface induit par la création de lacune d'oxygène. En admettant que les hypothèses émises sur les attributions des différents pics de O(1s) soient justes cela indique que l'introduction de la cérine ne favorise pas la formation de lacune en oxygène. Il a été vu dans le premier chapitre que la présence de lacunes en oxygène favoriserait la performance catalytique des catalyseurs pour la réaction OCM. Pour les $Ce_{1,0}Y_{1,0-x}AT_xO_\delta$ la conversion de O_2 ne baisse pas lors des tests de stabilité ce qui laisse penser que l'hypothétique réduction de la cérine ne se produit pas pour cette composition. Les analyses XPS réalisées sur des catalyseurs ayant subi des tests catalytiques sur des longues durées ne montrent pas de modification du degré d'oxydation du cérium.

Quatre hypothèses avaient été formulées à la suite de l'étude sur les oxydes mixtes cérium-yttrium pour expliquer les gains observés sur l'activité catalytique des matériaux pour la réaction OCM :

1. Pour les matériaux $Ce_{1,5}Y_{0,5}O_{3,75}$ et $Ce_{0,5}Y_{1,5}O_{3,75}$, les oxydes de cérium et d'yttrium sont présents en plus de l'oxyde mixte cérium-yttrium.
2. Les sites faiblement et moyennement acides et basiques influent faiblement sur l'activité catalytique des catalyseurs.
3. La présence et la proportion des sites fortement acides et basiques influent sur l'activité catalytique en augmentant la sélectivité en C_2 .
4. Une rapport $O_{rés}/O_{surf}$ proche de 1 est souhaitable pour améliorer l'activité catalytique.

La 1^{ère} hypothèse avait été proposée à la suite des observations liées à la TPR- H_2 avec une réductibilité moindre du catalyseur $Ce_{1,0}Y_{1,0}O_{3,5}$ et semble valide suite à l'étude portée sur les matériaux Ce-Y-AT. Le lien peut donc être réalisé avec les analyses XPS des matériaux Ce-Y-AT qui présentent une plus faible proportion des oxygènes O^{2-} . La 2^{ème} et 3^{ème} hypothèse a été validée pour l'ensemble des catalyseurs mis au point dans ce chapitre. Enfin la 4^{ème} hypothèse est invalidée à la suite des observations réalisées en XPS pour les matériaux Ce-Y-AT.

IV.6 Bilan chimie verte

De nombreux éléments chimiques, notamment des terres rares, ont été utilisés pour l'étude de ce chapitre, des nouvelles synthèses ont également été mises au point.

- Le cérium fait partie de la famille des terres rares, il s'agit du métal le plus abondant de cette famille et peut être considéré comme relativement abondant. Utilisé dans le domaine du verre et des céramiques, l'élaboration des pots catalytique et comme additif au diesel ³²⁴, le cérium est l'élément majoritaire des minerais de terre rares, la production de ces minerais est estimée à plus de 350 kilotonnes en 2023 (dont 240 kilotonnes venant de la Chine) ³²⁵. La Chine est le pays principal producteur de terre rare avec ici une part de la production mondiale proche de 70%.
- L'yttrium est un élément de la famille des terres rares, présent dans la croûte terre (28^{ème} élément le plus abondant), 3,4 kilotonnes d'yttrium sous la forme oxyde ou métallique ont été exportées par la Chine en 2022 ³⁰⁵. L'yttrium est utilisé dans le domaine des céramiques, des lasers, des composants électroniques et dans la métallurgie. Comme l'ensemble des terres rares, la Chine est le principal pays exportateur. La criticité de l'yttrium est donc relative, son utilisation semble relativement faible par rapport à son abondance.
- Le zirconium est un métal de transition relativement abondant (1,6 millions de tonnes produites en 2023 ³²⁶), près de 75% du stock mondial se situe en Australie. Le zirconium est largement utilisé (céramique, produits chimiques, matériaux réfractaires, métallurgie) ce qui en fait une substance stratégique avec un degré de criticité relativement élevé.
- Les métaux dopants utilisés dans ce chapitre (strontium, calcium et magnésium) sont des alcalino-terreux relativement abondants ³²⁷⁻³²⁹. Ces éléments sont présents dans l'alimentation humaine et dans de nombreux domaines (pyrotechnie, alliage d'aluminium, bâtiment). En considérant la large production de ces métaux à l'échelle mondiale, la criticité de ces éléments est considérée comme très faible.

En prenant en compte la logique du développement des catalyseurs dans ce chapitre les principaux matériaux utilisés, et pouvant être considérés comme critiques, sont le cérium et l'yttrium. L'appellation terre rare n'est pas synonyme d'une abondance faible mais plutôt d'une difficulté à extraire des minerais purs des minerais brut récupérés. Néanmoins ces deux métaux présentent des criticités relativement faibles du fait d'une abondance relativement élevée pour le cérium et d'une utilisation moindre pour l'yttrium dans le domaine industriel.

Deux modes de synthèses ont été utilisés dans ce chapitre, le premier suivant la voie des propionates et le second à l'aide d'un mélange mécanique entre deux oxydes. Les paramètres qui régissent la synthèse pseudo sol-gel n'ont pas été modifiés et peuvent être optimisés dans le but d'améliorer la rentabilité énergétique du processus en diminuant les temps de réaction. Il est envisageable d'abaisser le temps de formation de propionates à 30 minutes au lieu de 1 h mais également de diminuer le temps de reflux de ces synthèses. Ces modifications doivent être accompagnées d'un suivi en utilisant les mêmes méthodes de caractérisation et en mesurant l'activité catalytique pour voir si des modifications sont observées. Enfin les traitements thermiques appliqués nécessitent des températures relativement hautes (800 °C) mais qui ne peuvent pas être modifiées pour les besoins de cette étude. Néanmoins le temps de calcination peut être abaissé de 6 à 4 h ou moins pour obtenir un matériau identique. Pour les mélanges mécaniques des calcinations sont effectuées dans un four à moufle, ici aussi les températures et les durées de réaction peuvent être étudiées afin de les diminuer.

Les tests catalytiques sont effectués avec les mêmes gaz et dans des conditions similaires à celles présentées dans le chapitre précédent.

Certains principes de la chimie verte ont été respectés au long de cette étude portée sur le développement de matériaux anodiques pour le projet CHEEC, ces principes sont référencés dans le tableau 40.

Tableau 40 : Liste des différents principes de chimie verte respectés dans le chapitre IV.

Principes respectés	Exemple
1 ^{er}	Quantités de catalyseurs synthétisés cohérentes avec les besoins de l'étude et du projet
2 ^{ème}	Rendements de synthèse proche de 100%
6 ^{ème}	Optimisation du mode opératoire appliqué lors de la distillation
8 ^{ème}	Produits dérivés non néfastes pour l'activité catalytique (carbonates)
12 ^{ème}	Acquisition d'ustensiles adaptés pour la synthèse pseudo sol-gel pour augmenter la sécurité

Les éléments utilisés sont relativement abondant et peu onéreux avec une criticité plutôt faible, laissant la place à une optimisation postérieure à ce travail. Les catalyseurs de la même famille que ceux présentés dans le chapitre III, l'étude portée sur l'aspect chimie verte des matériaux $\text{Na}_2\text{WO}_4.\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ a permis de comprendre les limites qui s'opposent à l'optimisation de ces catalyseurs. Les catalyseurs à base de cérium et d'yttrium présentent une criticité moins élevée, les matériaux utilisés présentent un intérêt stratégique qui semble moindre en effectuant la comparaison avec le tungstène et le manganèse.

IV.7 Conclusions

Des oxydes mixtes à base de cérium et/ou d'yttrium ont été développés dans ce chapitre, de nombreux paramètres pouvant jouer un rôle sur l'activité catalytique ont été étudiés et une série de caractérisation a été réalisée pour aboutir à une meilleure compréhension des matériaux mis au point.

Trois familles de catalyseurs ont été mises au point dans ce chapitre, dans un premier temps les oxydes mixtes cérium-yttrium dont les activités catalytiques dépendent principalement de la proportion d'yttrium dans le matériau, plus cette dernière est importante et plus l'activité est améliorée. Pour améliorer les valeurs de conversion du méthane et des sélectivités en espèces C_2 des dopages ont été réalisés avec des métaux alcalino-terreux. Le but de des dopages était d'améliorer les performances catalytiques des oxydes mixtes et de l'oxyde d'yttrium. Ainsi l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 a été dopé avec du strontium et du calcium, une hausse nette de la conversion du méthane et de la sélectivité en C_2 a été observée, accompagnée d'une hausse de l'acidité et basicité de surface des catalyseurs. Des dopages similaires ont été réalisés sur l'oxyde mixte de composition initiale $\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$, des observations similaires à celles du dopage de Y_2O_3 sont à noter avec toutefois une activité catalytique en léger recul.

À la suite de ces différentes séries de synthèse, divers effets ont pu être observés : l'effet du métal alcalino-terreux considéré pour le dopage, l'effet du mode de synthèse, l'effet de la composition des catalyseurs et des proportions de l'espèce dopante et enfin l'apport du cérium pour la réaction OCM.

- ✓ L'ajout de strontium ou de calcium permet d'augmenter significativement l'acidité et la basicité de surface des matériaux non-dopés ($\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{O}_{3,5}$ et Y_2O_3), les différences entre ces deux métaux sont négligeables. L'ajout de magnésium s'est révélé être néfaste pour les matériaux Ce-Y-AT, la caractéristique acido-basique obtenue suite au dopage peut être considérée comme identique.
- ✓ La synthèse pseudo sol-gel permet d'obtenir des meilleurs résultats catalytiques par rapport aux synthèses réalisées par mélange mécanique. De plus le mode pseudo sol-gel permet d'aboutir à la formation d'une raie cristalline Y_2SrO_4 qui semble améliorer la basicité des catalyseurs dopés au strontium.
- ✓ L'étude menée sur la variation de la proportion de l'espèce dopante indique un taux de dopage idéal, pour le strontium et le calcium, se situant à près de 10% molaire d'espèce dopante à ajouter pour améliorer à la fois la conversion du méthane et la sélectivité en C_2 pour le strontium et le calcium pour les oxydes mixtes Y-AT.
- ✓ L'ajout du cérium n'est pas favorable pour améliorer l'activité globale des catalyseurs pour les compositions considérées dans cette étude. Son insertion mène à une baisse de la conversion du méthane et de la sélectivité en C_2 , de plus les matériaux Ce-Y-AT présentent une stabilité moindre par rapport aux matériaux Y-AT. Une hypothèse a été formulée en expliquant que cette réactivité moindre serait liée à la non-réduction de la cérine, et/ou de l'oxyde mixte cérium-yttrium, qui limiterait la formation de lacune en oxygène et ainsi la réactivité des catalyseurs pour la réaction OCM.

Des matériaux actifs et stables ont été développés dans ce chapitre, des hypothèses ont été proposées et sont vérifiées avec les résultats obtenus dans cette étude pour corréler les caractéristiques de surface des catalyseurs et l'activité catalytique de la réaction. Les éléments utilisés pour l'élaboration de ces catalyseurs sont relativement abondants, peu onéreux et avec un intérêt stratégique plutôt faible laissant place à des optimisations postérieures.

Chapitre V

Étude sur l'oxydation partielle du méthane

V.1 Introduction

La réaction d'oxydation partielle du méthane (POM) utilise les mêmes gaz réactifs que ceux de la réaction du couplage oxydant du méthane (CH_4 et O_2).

L'étude thermodynamique associée à un mélange gazeux du méthane et du dioxygène porté à haute température dans le chapitre II a permis de mettre en évidence les contraintes thermodynamiques de la réaction POM. La formation du monoxyde de carbone et du dihydrogène peut survenir pour de nombreuses réactions, dans le cadre de la réaction POM un rapport $\text{H}_2:\text{CO} = 2 : 1$ est attendu.

L'intérêt de la réaction POM réside dans l'obtention de gaz de synthèse qui est principalement utilisé dans la production de carburants, ainsi les produits obtenus à la suite de la réaction ne sont pas directement valorisables. Le rapport H_2/CO de la réaction POM est moins intéressant que d'autres réactions (comme le vaporeformage du méthane) pour être considéré comme une voie de production prometteuse de l'hydrogène. Des efforts sont à fournir pour développer un catalyseur sélectif, stable, résistant à haute température et suffisamment actif pour se rapprocher au plus près des limites imposées par la thermodynamique de la réaction POM selon conditions opératoires.

Ce chapitre se décompose en 6 parties, la première porte sur la synthèse des catalyseurs. La deuxième sur les différentes caractérisations réalisées sur ces matériaux. La troisième partie porte sur l'activité catalytique des catalyseurs avec une quatrième partie qui fait l'objet d'une discussion. Enfin la cinquième partie sera le bilan de chimie verte des manipulations réalisées dans cette étude et des conclusions seront dressées dans la sixième partie.

Les matériaux utilisés pour la réaction POM n'ont pas été optimisés comme dans le chapitre précédent, ce chapitre a pour but de montrer le potentiel de certains catalyseurs pour la catalyse de la réaction d'oxydation partielle du méthane. Ce chapitre présente les synthèses des catalyseurs et les caractérisations associées, la mesure des activités catalytiques et une partie discussion.

V.2 Synthèse des matériaux

Les compositions des matériaux synthétisés dans cette étude sont répertoriées dans le tableau 41. Lorsque le nickel est intégré dans l'étape de formation des propionates le symbole « - » est utilisé, quand il est déposé après la synthèse des supports le symbole « / » est utilisé.

Tableau 41 : Nom de code et compositions molaire et massique des catalyseurs utilisés pour la réaction d'oxydation partielle du méthane.

Code	Composition massique	Composition molaire
CY	60%.CeO ₂ -40%Y ₂ O ₃	50%.CeO ₂ -50%Y ₂ O ₃
Ni-CY	10%.Ni ⁰ -56%.CeO ₂ -34%Y ₂ O ₃	26%.Ni ⁰ -50%.CeO ₂ -23%Y ₂ O ₃
Ni/CY	10%.Ni ⁰ -56%.CeO ₂ -34%Y ₂ O ₃	26%.Ni ⁰ -50%.CeO ₂ -23%Y ₂ O ₃
LSCF	41%.La-22%.Sr-7%.Co-29%.Fe	25%.La-21%.Sr-10%.Co-44%.Fe
Ni-LSCF	10%.Ni ⁰ -37%.La-20%.Sr-7%.Co-26%.Fe	14%.Ni ⁰ -21%.La-18%.Sr-10%.Co-37%.Fe
Ni/LSCF	10%.Ni ⁰ -37%.La-20%.Sr-7%.Co-26%.Fe	14%.Ni ⁰ -21%.La-18%.Sr-10%.Co-37%.Fe
Ni/CGO	10%.Ni ⁰ -81%.CeO ₂ -9%.Gd ₂ O ₃	26%.Ni ⁰ -71%.CeO ₂ -4%.Gd ₂ O ₃
Ni/YSZ	10%.Ni ⁰ -75%.ZrO ₂ -15%Y ₂ O ₃	20%.Ni ⁰ -72%.ZrO ₂ -8%.Y ₂ O ₃

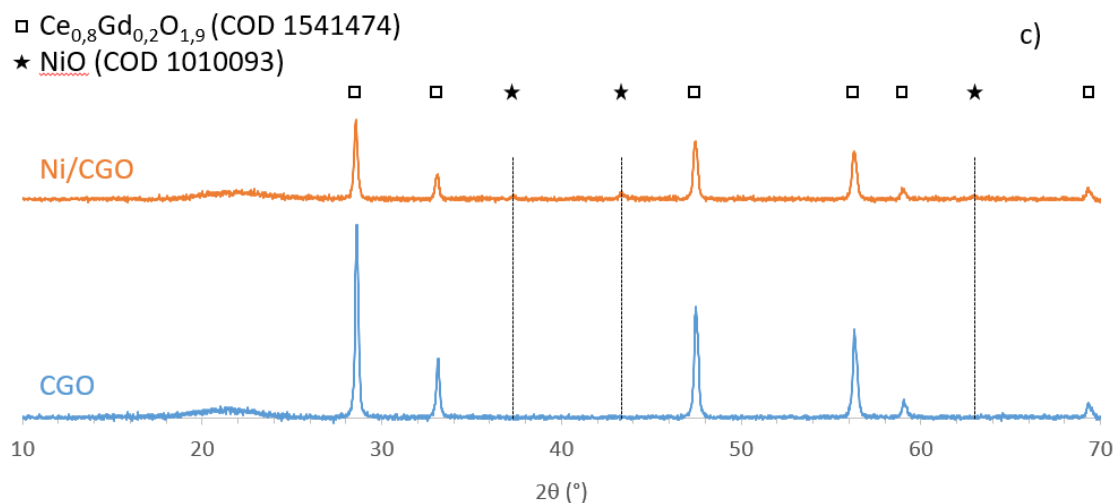
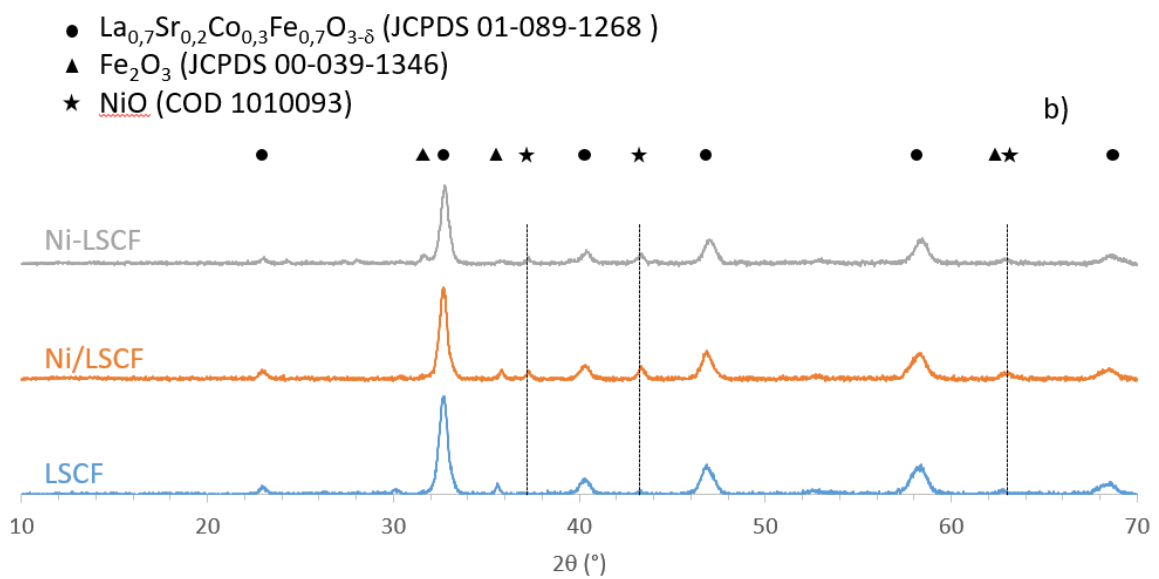
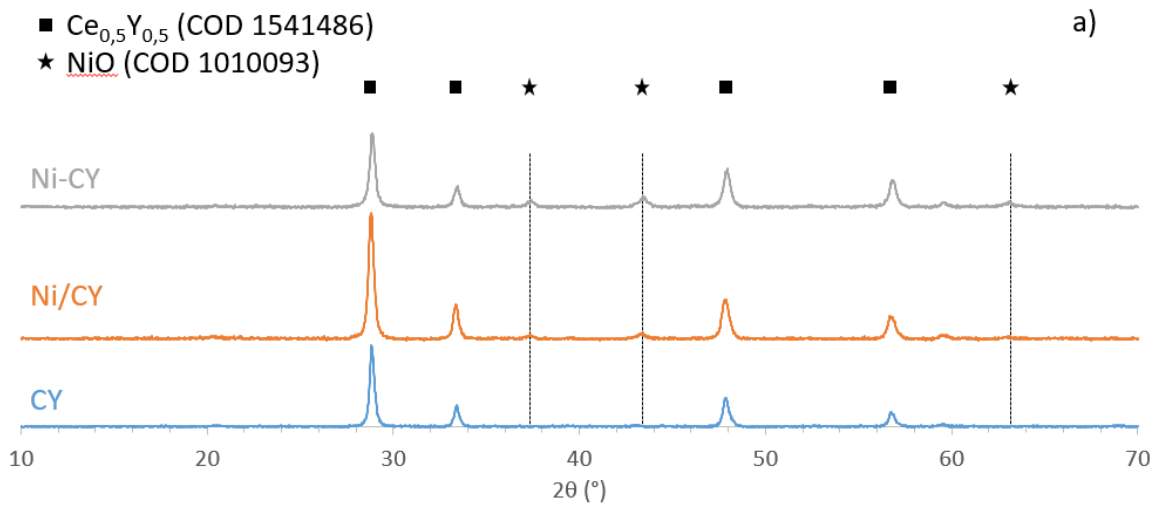
Les supports LSCF ET CY ont été synthétisés en utilisant la méthode pseudo sol-gel. Les rendements associés à ces synthèses sont compris entre 90 et 99%. Si la récupération du gel de CY, ne pose pas de problème particulier, la récupération du gel de LSCF est nettement plus compliquée de par sa texture faisant ainsi chuter le rendement de la synthèse à 90%.

Les supports CGO et YSZ sont des supports commerciaux et n'ont donc pas été synthétisés.

V.3 Caractérisation des matériaux

V.3.1 Diffraction des rayons X

Les catalyseurs mis au point dans cette étude ont été caractérisés par analyse DRX. Pour ces matériaux, le but est de visualiser les phases cristallines associées au support et le nickel sous la forme oxydée NiO pour confirmer le succès des imprégnations. Des mesures ont également été réalisées pour déterminer la taille des cristallites avant et après test catalytique pour les différentes phases cristallines.



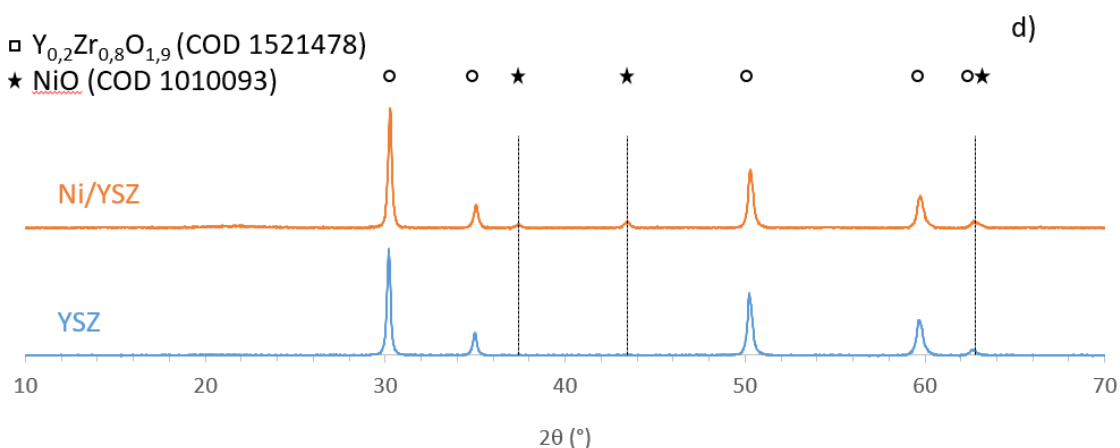


Figure 128 : Diffractogrammes des catalyseurs à base de nickel pour les supports sur a) CY b) LSCF c) CGO d) YSZ.

Les différents diffractogrammes présentés dans la figure 122 confirment le succès des synthèses pour les supports CY et LSCF en retrouvant les raies des phases cristallines associées à ces supports. Les raies associées à NiO sont mises en évidence par des traits en pointillés pour plus de visibilité. En effet ces raies cristallines sont faiblement définies et peuvent être à peine visibles pour Ni/CY (a) et Ni/CGO (c). Pour les supports synthétisés, deux modes d'ajout du nickel ont été considérés et amènent à des résolutions différentes pour les raies de NiO. Pour CY, la phase NiO n'est pas visible sur le diffractogramme a) lorsque le nickel est imprégné post-synthèse du support. Lorsque le nickel est ajouté lors de la synthèse du support, les trois raies principales de NiO sont détectées. Pour LSCF l'inverse est observé sur le diffractogramme b).

V.3.2 Réduction en température programmée

Des réductions en température programmée ont été effectuées sur l'ensemble des supports vierges et pour les catalyseurs à base de nickel sous un flux de dihydrogène connu. Le but de cette analyse dans ce chapitre est de déterminer un pourcentage de réductibilité du nickel présent dans le catalyseur et d'obtenir la gamme de température à laquelle le nickel se réduit.

Les résultats obtenus avec le support CY, avec et sans nickel, sont présentés dans la figure 123.

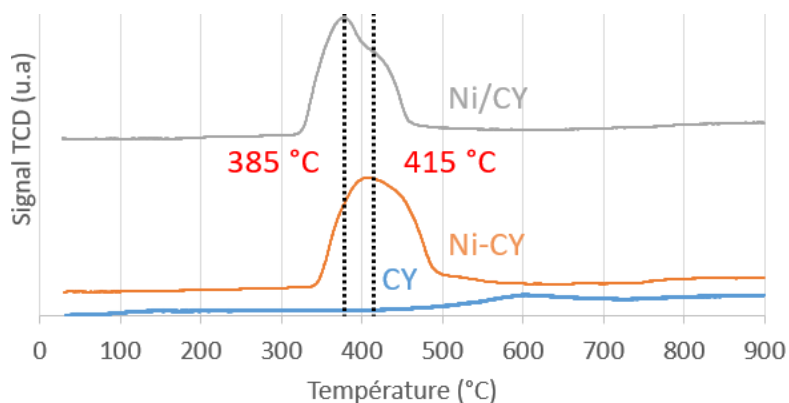


Figure 129 : Profils TPR-H₂ du support CY vierge et avec ajout du nickel selon deux modes de synthèses.

Pour le support CY, un début de réduction est observé à partir de 500 °C sur la figure 123. La réaction de réduction partielle de l'oxyde de cérium CeO_2 (IV) en Ce_2O_3 (III) est associée à cette variation du signal. Les deux modes de synthèses utilisés pour ajouter le nickel sur CY conduisent à des profils de réduction différents. Pour Ni-CY un pic grossièrement arrondi est obtenu, pour Ni/CY un pic principal avec un épaulement qui semble synonyme d'un deuxième pic par dédoublement du pic principal est observé. Lorsque le nickel est déposé sur le support (Ni/CY) la réduction du nickel débute à une température moins importante ($\Delta \approx 20$ °C) que lorsqu'il est ajouté pendant la synthèse du support (Ni-CY).

Tableau 42 : Calcul de la réductibilité du nickel et de la cérine lors des analyses de TPR- H_2 pour Ni/CY et Ni-CY.

Catalyseur	Quantité H_2 consommée (mmol/g)	Réductibilité NiO (%)	Réductibilité CeO_2 (%)
Ni/CY	2,1	100	22
Ni-CY	2,2	100	27

Les calculs présentés dans le tableau 42 dépendent des hypothèses suivantes :

- La totalité du nickel présent dans les catalyseurs est réduit.
- La cérine du support CY se réduit en plus du nickel.

Ainsi, le nickel n'est pas la seule espèce réduite lors d'une TPR- H_2 mais également la cérine présente dans le support passant d'un état d'oxydation +IV à +III.

Le phénomène de « spillover » semble être à l'origine des différences observées avec les matériaux supportés par CY. Une représentation schématique du spillover est proposé dans la figure 124.

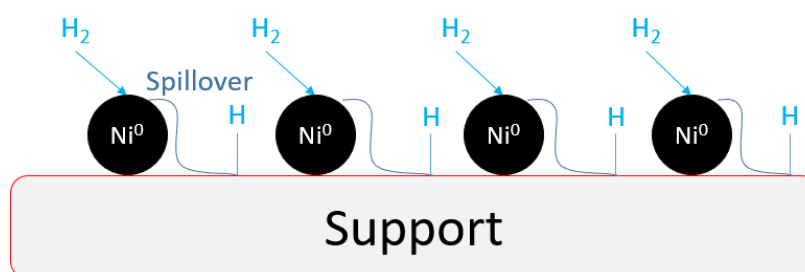


Figure 130 : Schéma représentatif du phénomène de « spillover » de l'hydrogène.

Ce phénomène peut se traduire comme un débordement de l'hydrogène des sites métalliques. Du dihydrogène gazeux se dissocie à la surface du métal Ni^0 , un atome d'hydrogène reste sur le métal tandis que l'autre atome peut migrer à la surface ou au sein du support, qui dans cette étude est sous une forme d'oxyde³³⁰. Avec la propagation d'hydrogène sur le support ce dernier peut se réduire plus facilement lorsque le phénomène prend place. La réduction du cérium est ainsi confondue avec la réduction du nickel dans les pics présentés dans la figure 2 pour les catalyseurs qui contiennent du nickel.

Une étude menée sur des catalyseurs à base de cérine imprégnée avec du nickel met en avant le rôle du spillover sur les températures de réduction de la cérine³³¹. Les auteurs corrélient la présence de phénomène avec une diminution de la température de réduction de CeO_2 . Une forme similaire du pic de réduction est obtenue avec une forme arrondie.

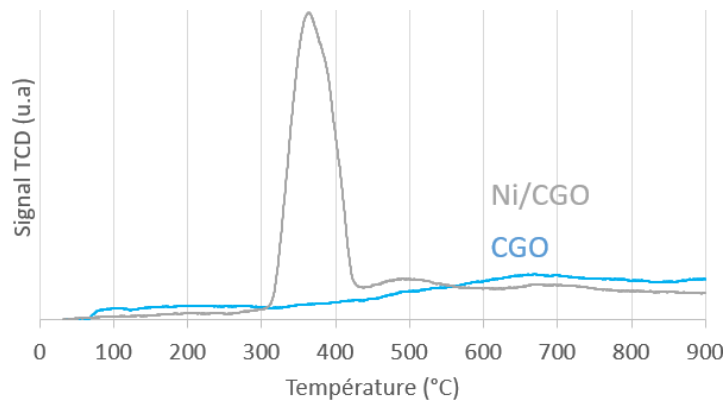


Figure 131 : Profils TPR-H₂ du support CGO seul et imprégné au nickel.

Le pic de réduction présenté dans la figure 125 pour le catalyseur supporté par CGO se situe dans la même gamme de température (maximum à 370°C) que pour les catalyseurs supportés par CY. Un second pic de réduction est observé entre 450 et 550 °C, ce dernier peut être associé à la réduction de la cérine. En regardant le profil obtenu pour CGO, une consommation maximum de H₂ est détectée peu après 650 °C, un décalage d'environ 150 °C est à noter lorsque du nickel est imprégné sur ce support. Ces observations suivent l'idée d'un phénomène de spillover amplifié pour ce type de catalyseur. Une réductibilité de 100% pour le nickel a été calculée sans prendre en compte le second pic de réduction à 500 °C.

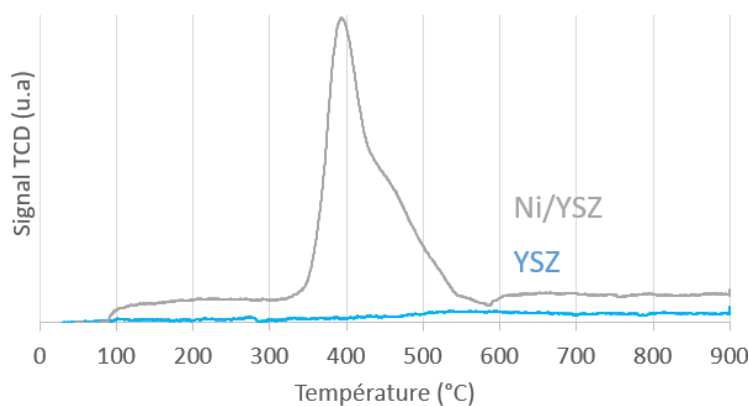


Figure 132 : Profils TPR-H₂ du support YSZ seul et imprégné au nickel.

Le pic de réduction du nickel pour le catalyseur Ni/YSZ se décompose en 2 pics. Un effet de spillover peut encore une fois être considéré avec la réduction de la zircone. Une étude a été réalisée sur des catalyseurs similaires³³², les auteurs obtiennent des profils de TPR-H₂ similaires à celui présenté dans la figure 126. Différents types d'interactions métal-support seraient à l'origine de l'asymétrie du pic de réduction. Le premier pic de réduction qui intervient à une température plus basse serait lié à la réduction d'espèces NiO faiblement liées au support et pour le second pic à plus haute température des espèces NiO fortement liées au support. La pluralité des types d'interaction métal-support cumulée à la présence de spillover peut expliquer la forme du pic obtenu pour la réduction du catalyseur Ni/YSZ. Une réductibilité du nickel de 90% a été calculée en supposant que le support YSZ ne se réduit pas.

À la suite des résultats obtenus grâce à l'analyse de TPR-H₂, la température des réductions effectuées en amont de certains tests catalytiques a été fixée à 600 °C.

V.3.3 Physisorption d'azote

Les supports vierges et imprégnés ont été analysés avec l'analyse de physisorption d'azote afin de récolter des informations sur le volume poreux, la surface spécifique et le type de pore présent dans les composés. Les résultats sont listés dans le tableau 43.

Tableau 43 : Données obtenues par physisorption d'azote pour les catalyseurs d'oxydation partielle du méthane.

Code	Surface BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Type d'isotherme
CY	17	0,05	IV (a)
Ni/CY	11	0,07	
Ni-CY	8	0,04	
LSCF	9	0,02	
Ni/LSCF	7	0,02	
Ni-LSCF	9	0,02	
CGO	7	<0,01	
Ni/CGO	6	0,02	
YSZ	5	<0,01	
Ni/YSZ	5	0,01	

Les résultats de la physisorption ne contribuent pas de manière significative à la compréhension de la réactivité des catalyseurs mais cette analyse communique des informations sur la faible porosité des matériaux ainsi que sur leur faible surface spécifique.

V.4 Activités catalytiques

La mesure de l'activité catalytique de l'ensemble des supports et des catalyseurs à base de nickel a été réalisée. Contrairement aux tests catalytiques présentés pour les catalyseurs de la réaction OCM, les conditions de réaction n'ont pas été optimisées (variation ratio CH₄:O₂ ; GHSV ; vérification d'absence de limitations diffusionnelles). La majeure partie des tests réalisés implique des montées de température, accompagnées de quelques tests de stabilité à une température fixe. Pour ce chapitre les tests ont été réalisés avec un réacteur sous la configuration B du chapitre III. Les températures présentées dans les tests catalytiques de la réaction POM sont estimées et donc non lues.

V.4.1 Activités des supports

Les activités catalytiques obtenues pour les supports vierges sont listées dans le tableau 44.

Tableau 44 : Activité catalytique mesurée de la réaction POM pour supports vierges (GHSV \approx 75 000 h⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1).

Code	χ_{CH_4} (%)	χ_{O_2} (%)	S _{CO} (%)	S _{H₂} (%)	Y _{CO} (%)	Y _{H₂} (%)	T (°C)
CY	31	95	1	12	0	4	600
LSCF	27	99	0	0	0	0	550
CGO	28	92	1	15	0	4	600
YSZ	22	33	46	24	10	5	850

Dans le chapitre précédent il avait été montré que le support CY s'activait progressivement dans la durée avec une hausse de la sélectivité en C₂, dès 600°C les meilleures valeurs de rendement en CO et H₂ sont obtenues. À cette température une sélectivité en H₂ de 12% et une conversion du méthane de 31% sont obtenues.

Pour LSCF malgré la large gamme de température étudiée (500-850 °C), le support conduit à toujours des sélectivités supérieures à 95% pour les produits d'oxydation totale néanmoins le matériau s'active à une faible température (550 °C).

La cérine dopée au gadolinium s'active également à basse température dès 550 °C. Le support CGO permet la production d'espèce C₂ dans de faibles proportions (\approx 5% de sélectivité), les produits d'oxydation totale sont là aussi majoritaires.

Les supports CGO et CY présentent des similarités en termes de réactivité dans des conditions opératoires similaires. Le support YSZ s'active progressivement jusqu'à atteindre la meilleure activité catalytique à 850°C (température maximale pour les tests réalisés. Le support YSZ présente la meilleure activité pour la réaction d'oxydation partielle du méthane mais ces valeurs sont à nuancer puisqu'elles sont obtenues à bien plus haute température (+200 °C).

Les supports considérés dans ce chapitre pour effectuer la réaction POM sont faiblement réactifs avec des valeurs de conversion du méthane et de sélectivité en CO et H₂ très éloignées des limites thermodynamiques. Ainsi, il est espéré que l'ajout du nickel par imprégnation permette d'augmenter significativement l'activité catalytique.

V.4.2 Activités des catalyseurs à base de nickel

Les catalyseurs à base de nickel ont été testés dans des conditions similaires sans prétraitement réducteur, les résultats sont répertoriés dans le tableau 45.

Tableau 45 : Activité catalytique mesurée de la réaction POM pour les catalyseurs contenant du nickel (GHSV \approx 75 000 h⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1).

Code	χ_{CH_4} (%)	χ_{O_2} (%)	S _{CO} (%)	S _{H₂} (%)	Y _{CO} (%)	Y _{H₂} (%)	T (°C)
Ni/CY	89	100	93	91	83	81	850
Ni-CY	36		28	31	11	12	850
Ni/LSCF	31		5	7	2	2	850
Ni-LSCF	27		0	1	0	0	750
Ni/CGO	86		95	92	82	79	850
Ni/YSZ	88		96	92	84	81	850

En reprenant les données du tableau 45, l'ajout de nickel sur les supports permet d'augmenter considérablement les rendements en CO et H₂ pour la plupart des catalyseurs.

Pour les catalyseurs avec comme support CY le mode d'imprégnation du nickel influe grandement sur l'activité catalytique. Lorsque l'imprégnation est réalisée post-synthèse du support des rendements en CO et H₂ supérieurs à 80% sont obtenus et lorsque le nickel est intégré à la synthèse du support des rendements inférieurs à 12% sont mesurés. L'ajout du nickel sur LSCF conduit à des activités catalytiques peu importantes avec des valeurs de rendement éloignées de celles des autres catalyseurs. L'ajout du nickel après la synthèse du support permet d'atteindre des rendements en CO et H₂ de 2% contre 0% lorsque le nickel est ajouté pendant la synthèse du support. Enfin pour les supports CGO et YSZ, les activités catalytiques enregistrées sont proches de celles obtenues pour Ni/CY à une température identique.

Les trois matériaux les moins efficaces pour la réaction POM de cette série de synthèse (Ni-CY ; Ni/LSCF ; Ni-LSCF) ne sont pas inertes puisqu'une conversion du méthane comprise entre 27 et 36% est enregistrée dans le tableau 45. Pour les catalyseurs supportés par LSCF des sélectivités en CO₂ et H₂O supérieures à 90% sont mesurées à une température de 850 °C. Pour CY, ces sélectivités sont proches de 70%, la proportion d'espèces C₂ formées pendant la réaction est négligeable. La structure des matériaux supportés par LSCF ne semble pas propice à activer sélectivement le méthane pour produire du monoxyde de carbone et du dihydrogène. L'ajout du nickel sur LSCF peut être considéré comme inefficace en comparant les données obtenues pour le support seul dans le tableau 44 et avec les catalyseurs à base de nickel dans le tableau 45. L'intégration du nickel lors de la synthèse de CY conduit à une baisse considérable de la conversion du méthane en comparaison avec l'ajout post-synthèse ($\Delta = -53\%$). Sur les trois meilleurs catalyseurs (Ni/CY, Ni/CGO, Ni/YSZ) l'imprégnation du nickel conduit à une hausse nette de la conversion du méthane mais également des sélectivités des produits d'oxydation partielle. Ainsi les sites actifs du nickel semblent être organisés différemment avec une accessibilité moindre lorsqu'il est ajouté pendant la synthèse du support.

Les analyses de réduction en température programmée avaient mis en avant une réductibilité proche des deux catalyseurs Ni/CY et Ni-CY. Une étape de réduction semble donc nécessaire pour que le catalyseur Ni-CY délivre une meilleure activité catalytique.

VI.4.3 Prétraitement réducteur des catalyseurs

Les catalyseurs ont été testés après une réduction effectuée sous flux de H₂ pendant une nuit (≈ 16 h). Une unique température de réduction a été déterminée pour l'ensemble des matériaux à 600 °C, cette température fait suite aux résultats obtenus en TPR-H₂. À l'exception des catalyseurs supportés par LSCF, aucune variation du signal TCD n'est observée au-delà de 600 °C et donc que le nickel est supposé être entièrement réduit. Dans l'optique d'effectuer une comparaison cohérente avec les activités décrites auparavant, les tests catalytiques ont été réalisés dans des conditions similaires, les données recueillies sont présentées dans le tableau 46.

Tableau 46 : Activités catalytiques mesurées pour la réaction POM avec les catalyseurs avec du nickel après une étape de réduction sous H₂ (GHSV ≈ 75 000 h⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1).

Code	χ_{CH_4} (%)	χ_{O_2} (%)	S _{CO} (%)	S _{H₂} (%)	Y _{CO} (%)	Y _{H₂} (%)	T (°C)
Ni/CY	87	100	96	90	83	78	850
Ni-CY	46		60	66	28	31	
Ni/LSCF	29		11	13	3	4	
Ni-LSCF	32		12	16	4	5	
Ni/CGO	83		93	91	78	75	
Ni/YSZ	85		95	93	81	80	

Un écart est toujours observé entre les catalyseurs Ni/CY et Ni-CY avec des rendements en CO et H₂ de 83 et 78% pour Ni/CY contre 28 et 31% pour Ni-CY. Ces différences s'expliquent par une conversion de méthane deux fois inférieure pour Ni-CY. Pour les catalyseurs supportés par LSCF l'étape de réduction ne permet pas d'obtenir des rendements supérieurs à 5% en CO ou H₂. Enfin, pour les catalyseurs supportés par YSZ et CGO une très bonne activité catalytique est obtenue à 850°C avec des rendements supérieurs à 75% en CO et H₂ pour des conversions de méthane proches de 85%

Pour les trois meilleurs catalyseurs de la série (Ni/CY ; Ni/CGO ; Ni/YSZ) une légère baisse de la conversion du méthane est observée ($\Delta \approx -3\%$), les valeurs de sélectivités en CO et H₂ varie également faiblement. Les écarts sont trop faibles pour considérer l'étape de réduction comme néfaste pour la réaction POM.

Pour les moins bons catalyseurs de la série, la réduction sous H₂ permet d'augmenter les valeurs de rendement en CO et H₂ à petite échelle. Pour Ni-CY une hausse de 10%, par rapport à la valeur obtenue sans prétraitement, est observée pour la conversion du méthane et plus de 30% pour les valeurs de sélectivité en CO et H₂ permettant d'obtenir une hausse proche de 20% pour les rendements. Avec le même type de synthèse avec le support LSCF des observations similaires peuvent être effectuées avec des gains moins importants (+4% de rendement). Pour ces catalyseurs la réduction semble permet d'améliorer l'accessibilité du nickel ce qui contribue à l'amélioration des performances catalytique dans le cadre de la réaction POM. Enfin pour le catalyseur Ni/LSCF la réduction permet simplement d'améliorer faiblement les valeurs de sélectivités en CO et H₂ mais la conversion du méthane est considérée comme constante.

V.4.4 Stabilité des catalyseurs

Un test de stabilité a été réalisé à 800°C pour le catalyseur Ni/CY pour observer une éventuelle désactivation au cours de l'analyse. Aucun prétraitement n'a été appliqué avant le test catalytique.

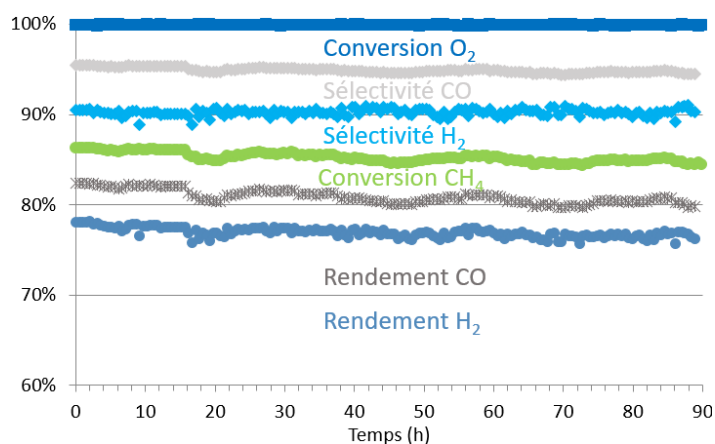


Figure 133 : Test en isotherme à 800 °C pour Ni/CY
(GHSV $\approx 75\,000\text{ h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$).

Le catalyseur Ni/CY présente une excellente stabilité comme l'indiquent les données de la figure 127. Les valeurs de sélectivités en CO et H₂ stagnent à 95 et 90%, respectivement, tout comme la conversion du méthane à 85%. Ainsi les valeurs de rendement en CO et H₂ ne varient que très faiblement passant pour CO de 82 à 81% et pour H₂ de 78 à 77% après 90 h de réaction. Le rapport H₂:CO reste stable sur l'ensemble du test avec une valeur de 1,9. Une tendance similaire est observée pour Ni/CGO dans des conditions identiques sur 90h (non présenté ici).

Un autre test de stabilité a été réalisé à 750 °C pour Ni/CY dans des conditions similaires sans prétraitement réducteur.

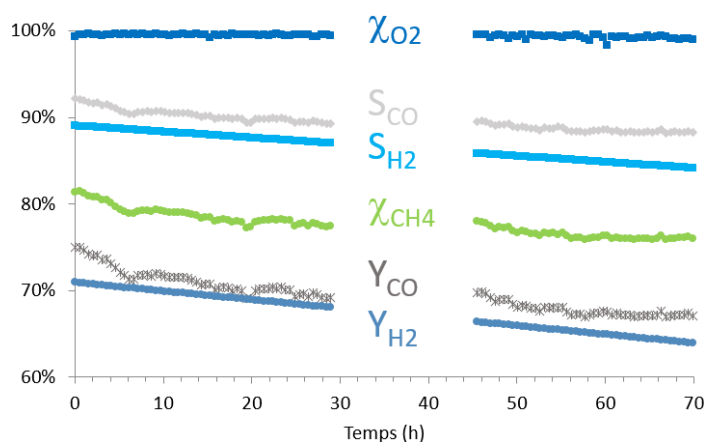


Figure 134 : Test en isotherme à 750 °C pour Ni/CY
(GHSV $\approx 75\,000\text{ h}^{-1}$; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$), avec un traitement réducteur entre 30 et 40h.

Des moyennes ont été réalisées pour représenter la sélectivité et le rendement en H₂, les points originaux étaient trop variables ce qui perturbait la lecture des données de la figure 128. Une baisse nette est observée pour l'ensemble des grandeurs de conversion, de sélectivité et donc de rendement. Le traitement réducteur opéré après 30 h de réaction ne « régénère » pas le catalyseur et ne modifie pas la tendance observée pour la désactivation. Seule la température a été modifiée par rapport au test présenté dans la figure 127. Le rapport H₂:CO reste également constant tout au long du test de stabilité à une valeur de 2,0.

V.5 Discussions

Les catalyseurs développés dans ce chapitre présentent des différences notables repérées à l'aide des méthodes d'analyses et des mesures des activités catalytiques.

L'activité catalytique est améliorée lorsque le nickel est ajouté par imprégnation après la synthèse des supports. Les analyses de TPR-H₂ ont mis en évidence des réductibilités du nickel proche de 100% pour les catalyseurs Ni/CY, Ni-CY, Ni/CGO et Ni/YSZ. La consommation de H₂, lors des analyses, est identique pour Ni/CY et Ni-CY ce qui semble incohérent au vu des différences observées sur les mesures d'activité catalytique. Les diffractogrammes de ces deux catalyseurs sont identiques et présentent donc les mêmes raies cristallines. La dispersion du nickel peut être à l'origine de ces différentes activités catalytiques, des TPD-H₂ ont été réalisées sur ces deux catalyseurs mais la résolution de l'analyse n'a pas permis d'obtenir des résultats fiables.

Pour les trois meilleurs catalyseur (Ni/CY, Ni/CGO et Ni/YSZ) les valeurs de sélectivité, conversion et rendement ont été représentées dans la figure 129.

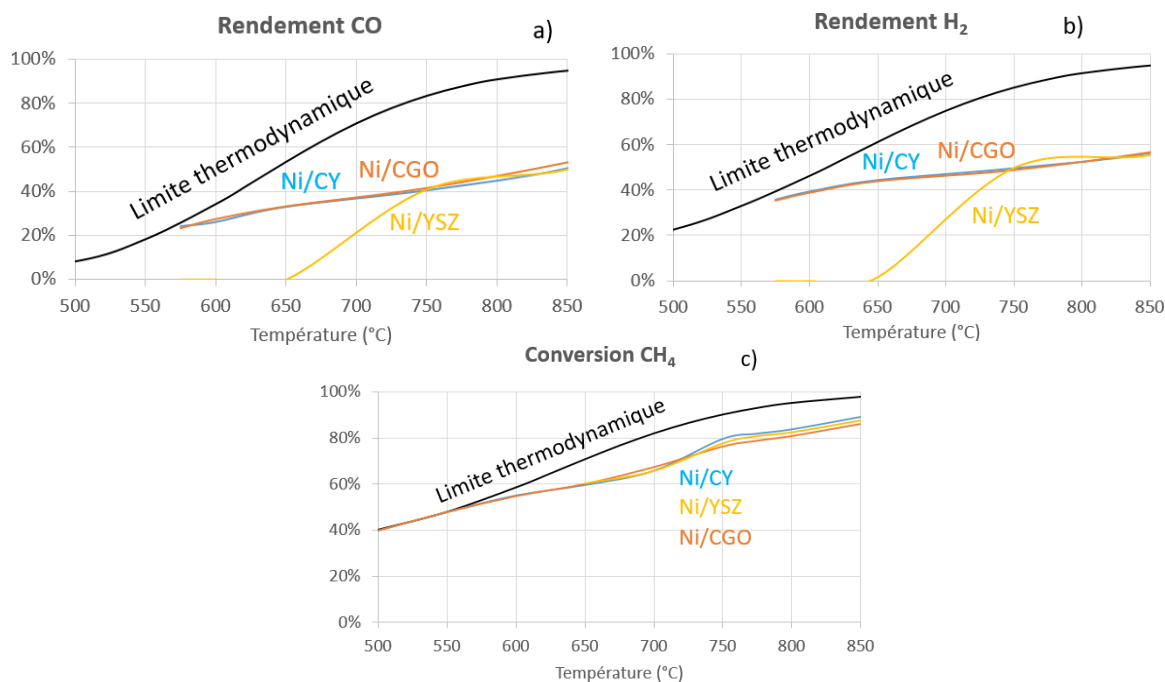


Figure 135 : Comparaison des activités catalytiques enregistrées pour les catalyseurs Ni/CY, Ni/CGO et Ni/YSZ avec les limites thermodynamiques pour a) le rendement en CO b) le rendement en H₂ c) la conversion de CH₄ (GHSV ≈ 75 000 h⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1)

La limite thermodynamique représentée sur les trois graphiques de la figure 129 a été déterminée par simulation grâce au logiciel ProSim dont le modèle est présenté dans le chapitre II. La limite a été déterminée en considérant un mélange réactif avec des proportions CH₄:O₂:N₂ = 10:5:1. La formation des produits suivants a été considérée pour établir cette limite : CO₂, CO, C₂H₆, H₂, H₂O. La formation de ces produits implique la présence de réactions à caractère exothermiques mais également endothermiques.

Sur l'ensemble des trois graphiques de la figure 129 les catalyseurs Ni/CY et Ni/CGO sont très proches, le catalyseur Ni/YSZ se distingue par une activation qui nécessite une température plus élevée pour

convertir le méthane (dès 750 °C). L'apport des supports semble négligeable lorsque la température est supérieure à 750°C pour la réaction d'oxydation partielle du méthane.

Une étude ¹⁴ a été réalisée avec l'imprégnation du nickel sur un support d'oxyde mixte cérium-yttrium. Différentes compositions sont considérées pour le support, la proportion de l'yttrium varie entre 5 et 20%_{molaire} et les synthèses des supports sont réalisées par co-précipitation. La meilleure activité catalytique pour la réaction POM correspond au support $Ce_{0,8}Y_{0,2}O_{1,9}$ avec une conversion du méthane inférieure (78%) à celle obtenue dans cette étude à 850°C avec des conditions expérimentales proches (GHSV = 35 000h⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1) . Plus la proportion d'yttrium augmente et plus la conversion de méthane, les sélectivités en CO et H₂ sont améliorées.

L'ajout d'une étape de réduction n'est pas nécessaire pour les catalyseurs dont l'imprégnation du nickel a été réalisée après la synthèse du support. Lorsque Ni est ajouté pendant la synthèse du support son accessibilité semble réduite comme l'atteste les résultats obtenus avec et sans réduction sous H₂ des catalyseurs. Des réductions à plus haute température n'ont pas permis de recueillir des meilleures valeurs de conversion ou de sélectivité, l'origine de cette baisse d'activité ne semble donc pas venir des conditions dans laquelle l'étape de réduction est effectuée. Pour les catalyseurs supportés par LSCF une compétition des différents sites actifs semble être à l'origine des mauvais résultats constatés pour la réaction d'oxydation partielle du méthane.

L'hypothèse émise sur le maintien du nickel sous la forme Ni⁰ a pu être vérifiée lors des tests de stabilité avec une étape de régénération. Une désactivation du catalyseur Ni/CY a été mise en évidence et l'ajout d'une étape de réduction, dont le but est de réduire les sites NiO formés en Ni⁰, n'a pas pour autant modifié la tendance observée. Même en considérant une perte d'activité catalytique liée à la formation de coke à la surface du catalyseur, un léger gain des grandeurs considérées aurait pu être observé, mais les données (de sélectivité en CO et H₂ et la conversion de CH₄) recueillies après l'étape de réduction sont inférieures au dernier point enregistré avant la réduction. Ainsi le mélange réactionnel utilisé lors de cette étude peut être considéré comme ayant un pouvoir suffisamment réducteur pour maintenir le nickel sous sa forme métallique. Une étude a mis en avant l'utilité limitée d'ajouter une étape de réduction pour la réaction POM ³³³, les auteurs considère que le mélange réactif est suffisamment réducteur pour maintenir le nickel sous forme métallique.

La formation de coke à la surface est, comme il a été explicité dans le chapitre I, le problème le plus récurrent pour la réaction POM. Une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur le catalyseur Ni/CY après un test de stabilité réalisé à 750 °C sans étape de traitement intermédiaire.

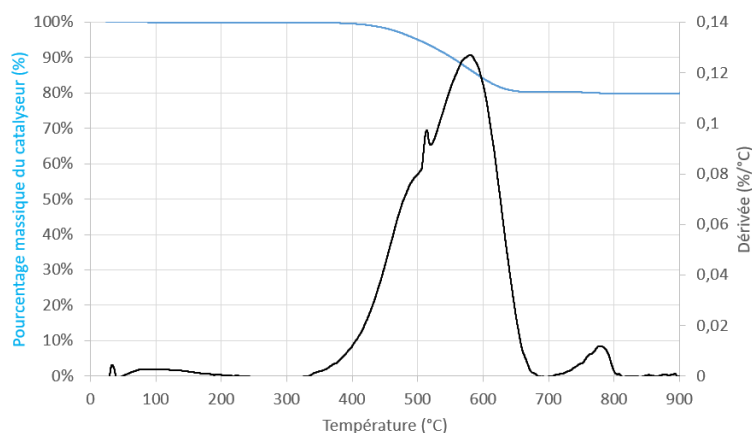


Figure 136 : Analyse ATG sous air du catalyseur Ni/CY après un test de stabilité (GHSV \approx 75 000 h⁻¹ ; CH₄:O₂ = 2:1 ; T = 750 °C).

La figure 130 présente une perte de 20% massique du matériau à l'issue d'une analyse ATG. Pour la première perte de masse entre 400 et 600°C, les températures associées sont caractéristiques de l'élimination de coke³³⁴. Le pic, issu de la fonction dérivée, associée à cette perte de masse n'est pas symétrique avec la présence d'un épaulement qui peut être lié à la perte de différents types de coke formé au cours du test catalytique. Le dépôt de carbone à la surface du catalyseur à base de nickel peut prendre de nombreuses formes³³⁵. Il a été admis que le coke éliminé entre 400 et 600°C correspondait à du carbone amorphe et du carbone filamenteux²⁵³. Une seconde perte de masse est constatée peu avant 800 °C, cette perte est minime et l'écart de température entre l'élimination du coke et ce pic est conséquent. Deux hypothèses peuvent être associées à cette perte de masse. La première en considérant que la perte de masse à 800 °C peut être associée à un élément polluant présent dans la nacelle d'analyse qui s'est déposé au préalable de l'analyse. La seconde en attribuant cette perte de masse à un type de coke graphitique³³⁶, une perte de masse similaire à une température proche de 800 °C est observée dans une étude sur des catalyseurs Ni/Al₂O₃³³⁷, les auteurs ne décrivent pas cette perte de masse. L'analyse ATG a été réalisée sous un flux d'air, des nombreux gaz oxydants peuvent être considérés pour éliminer le coke formé. L'air n'est le meilleur agent oxydant en raison de la faible proportion d'oxygène, la mise en place d'une analyse ATG sous un flux de O₂ pur serait intéressante pour observer les différences entre les températures associées aux pertes de masse.

Pour éviter l'accumulation du coke caractérisé à l'aide de l'analyse ATG une régénération du catalyseur peut être effectuée par l'intermédiaire d'un traitement oxydant de la surface du catalyseur où se dépose généralement le coke. Le test réalisé en isotherme à 800 °C (présenté auparavant dans la figure 127) ne montre pas de signe de désactivation sur plus de 70 h de réaction, il peut ainsi être considéré que les conditions utilisées permettent de s'affranchir des phénomènes de cokage. En effet il semble qu'à 800°C le coke formé n'altère pas l'activité catalytique, il n'est pas possible de dire avec certitude, avec les caractérisations effectuées, que ce dernier est éliminé pendant un test catalytique. Les conditions utilisées lors de ce test semblent donc permettre de s'affranchir de deux sources possibles de désactivation : la formation de coke mais également le maintien du nickel sous sa forme métallique.

Pour l'ensemble des catalyseurs qui présentent une activité catalytique significative le ratio H₂:CO correspond à celui de la réaction d'oxydation partielle du méthane soit 2:1. Cette indication permet de vérifier que le monoxyde de carbone et le dihydrogène sont formés via la réaction POM et non suite à l'oxydation de l'éthylène.

Les catalyseurs présentés dans ce chapitre présentent des caractéristiques intéressantes avec une très bonne activité catalytique accompagnée d'une stabilité accrue. Dans la littérature²⁶⁸, d'excellents résultats sont obtenus avec des catalyseurs Ni/Al₂O₃. Une conversion de méthane et des sélectivités en CO et H₂ supérieures à 95% sont obtenues à 780°C (20%_{vol} CH₄ – 10%_{vol} O₂ – 70%_{vol} N₂) avec un chargement massique du nickel compris entre 1 et 5%. Toujours sur le même catalyseur, une bonne stabilité est obtenue dans une autre étude³³⁸ avec un test effectué à 600°C sur 40h. Les tests de stabilité de Ni/CY et Ni/CGO semblent s'affranchir des causes de désactivation recensées : mauvaise mobilité d'oxygène du catalyseur menant à l'accumulation de carbone²⁵⁹, frittage de l'espèce métallique active³³⁹, réaction à l'état solide et volatilisation sous forme de carbonyles métalliques³⁴⁰.

Une étude similaire à celle réalisée pour la réaction du couplage oxydant du méthane peut être réalisée en variant la proportion du cérium et de l'yttrium et mesurer l'influence sur l'activité catalytique. Des analyses de désorption en température programmée d'ammoniac et de dioxyde de carbone seraient intéressantes pour avoir une information sur le caractère acide ou basique de la surface des catalyseurs. Pour la réaction POM, l'obtention d'une bonne basicité de surface permettrait de limiter à la formation de coke à la surface du catalyseur^{256,270}, à l'inverse une acidité de surface favoriserait le

dépôt de carbone à la surface des catalyseurs³⁴¹. Les auteurs ne mettent pas avant la formation de coke au cours des tests catalytiques.

V.6 Bilan chimie verte

L'élaboration des catalyseurs pour la réaction d'oxydation partielle du méthane a nécessité de nombreux matériaux déjà étudiés dans le chapitre précédent (Ce, Y, Sr, Gd, Zr). Pour la synthèse des matériaux supportés par LSCF les éléments suivants ont été utilisés : lanthane, cobalt et fer (le strontium ayant déjà été traité précédemment).

- Le lanthane fait partie de la famille des terres rares, il n'est pas considéré directement comme une substance critique mais sa production est effectuée à 95% par la Chine²⁴⁸ augmentant ainsi le risque d'approvisionnement. Le lanthane est principalement utilisé dans des alliages aux applications diverses : métallurgie (agent réducteur et résistant à l'oxydation), en électrolyse (principalement à la cathode), en catalyse (raffinage du pétrole). La criticité du lanthane peut être considérée comme faible d'après une étude portée sur les ressources disponibles et la demande en lanthanides³⁴² avec une demande inférieure à la production.
- Le cobalt est un métal de transition avec un degré de criticité élevé. La majorité du cobalt (>70%) est produit par la République Démocratique du Congo dans des conditions qui font polémique à l'international³⁴³ (utilisation d'enfants pour extraire les minerais). Ce métal est relativement abondant avec une production minière mondiale estimée à 163kt en 2022. Son utilisation se décline dans de nombreux sous-domaines mais est concentrée à 70% par la production de véhicules électriques et de portable. Avec le développement de l'électrique dans le domaine des transports la criticité du cobalt ne semble pas tendre vers la baisse.
- Le fer est un métal de transition largement abondant sur Terre et présente donc une criticité faible. La production mondiale du fer est estimée à 2500 millions de tonnes par an³⁴⁴, son utilité réside à 98% dans la conception d'acier. Le développement de catalyseurs supportés par LSCF ne s'inscrit pas dans l'optique du développement durable mais n'empiète pas sur les principes de la chimie verte.
- Du nickel a été ajouté sur l'ensemble des catalyseurs développés dans ce chapitre, ce métal de transition présente un degré de criticité plutôt élevé. Avec une production minière mondiale estimée à 3600 millions de tonnes en 2023³⁴⁵ ce métal est relativement abondant sur Terre et son extraction est réalisée dans de nombreux pays. Mais le nickel est largement consommé (2929kt en 2022) et les ressources ne sont pas renouvelables ce qui fait du nickel une substance stratégique. Dans le cadre de la réaction POM, le nickel agit comme un site actif permettant l'activation du méthane, avec la rapide comparaison effectuée dans le chapitre I avec le ruthénium et le rhodium, le nickel reste la meilleure solution pour développer un catalyseur qui peut s'inscrire dans une optique de développement durable.

Selon les informations délivrées ci-dessus, le développement d'un catalyseur idéal en termes de réactivité pour la réaction POM tout en prenant en compte les enjeux stratégiques des substances utilisés lors des synthèses les matériaux à base de cérium et d'yttrium sont des bons candidats. Des solutions à long terme semblent tout de même nécessaires pour s'affranchir de l'utilisation de terres rares dont les capacités d'extractions restent limitées.

Les synthèses réalisées pour l'élaboration des différents catalyseurs sont identiques à celles du chapitre IV à l'exception des imprégnations au nickel des supports. Les sels d'acétate et de nitrate de nickel sont dangereux (agit comme comburant, toxicité aiguë pour les milieux aquatiques, cancérigène) et des précautions doivent être prises lors des manipulations, le troisième principe de la chimie verte n'est donc pas respecté. Les alternatives sont tout de même limitées et les quantités utilisées dans cette étude sont faibles ce qui diminue le risque considéré. L'éthanol est utilisé comme solvant pour les imprégnations, ce solvant est non nocif pour l'Homme et largement disponible (5^{ème} principe). Une seconde série de traitements thermiques est réalisée à l'issue de l'imprégnation à haute température (800 °C), il serait intéressant de mesurer l'impact des durées de calcination sur la structure et l'efficacité des matériaux pour diminuer ces temps de traitement et ainsi réduire la consommation énergétique globale de la réaction.

Lors des tests catalytiques les mêmes gaz réactifs que ceux explicités dans les chapitre III et IV sont utilisés, les traitements réducteurs ont été réalisés sous hydrogène synthétisé par un générateur de H₂ assisté par l'électrolyse de l'eau. Les traitements oxydants ont été réalisés avec de l'oxygène pur considéré dans la littérature comme l'agent oxydant le plus efficace pour procéder à l'élimination de coke. Une étude approfondie (non réalisée dans ce travail) pourrait permettre de définir le meilleur agent oxydant en se basant sur un bilan énergétique, la séparation de l'oxygène du mélange O₂-N₂ étant particulièrement énergivore³⁴⁶.

Les principes de la chimie verte respectés dans ce chapitre sont sensiblement identiques à ceux du chapitre IV et n'ont donc pas été représentés à nouveau sous forme de tableau. La toxicité associée aux sels précurseurs de nickel contraste avec les sels précurseurs de rhodium ou de ruthénium moins toxiques mais également moins disponibles. Une amélioration globale de l'efficacité énergétique peut être menée dans l'optique de diminuer les temps associés aux différents traitements thermiques utilisés lors des synthèses.

V.7 Conclusions

Différents catalyseurs ont été mis au point dans ce chapitre pour la réaction d'oxydation partielle du méthane. Les catalyseurs développés ont été imprégnés avec du nickel selon deux modes opératoires, le premier en déposant le nickel après la synthèse du support, le second en ajoutant le nickel lors de la synthèse des supports. Ces deux modes de synthèses ont conduit à l'obtention de performances catalytiques indiquant des différences structurelles. La dispersion du nickel à la surface des matériaux semble être à l'origine de ces écarts bien que les analyses de TPD-H₂ n'ont pas permis de conclure sur cette hypothèse. Les activités catalytiques des supports sans imprégnation mesurées ont mis en évidence leurs faibles réactivité pour la réaction POM. L'ajout du nickel après la synthèse du support permet d'obtenir les meilleurs rendements en CO et H₂ par rapport à l'autre protocole de synthèse. La comparaison des trois meilleurs catalyseurs entre eux (Ni/CY, Ni/CGO et Ni/YSZ) montre des valeurs de conversion du méthane et de rendement en CO et H₂ très proches, l'effet du support semble négligeable dans ce travail à 800°C. Suite aux tests de stabilité, la formation de coke à la surface du catalyseur semble être à l'origine de sa désactivation progressive (à 750°C), l'oxydation du nickel métallique semble négligeable en raison du caractère réducteur du mélange réactif. En outre, l'utilisation d'un prétraitement réducteur s'est avéré inefficace pour les 3 meilleurs catalyseurs développés dans ce chapitre.

De nombreuses perspectives sont envisageables à la suite des résultats présentés pour améliorer la compréhension des matériaux mais également optimiser leurs performances catalytiques. Le catalyseur Ni/CY figure parmi les trois meilleurs de la série, il est le seul parmi ces trois matériaux à avoir été synthétisé puis imprégné, il présente une stabilité remarquable sur 90 h de réaction. Des modifications peuvent être apportées sur le protocole d'imprégnation du nickel en variant le pourcentage massique ajouté (fixée à 10%_{mass} dans cette étude).

Conclusions générales et perspectives

Conclusions

Ce manuscrit de thèse présente les différents catalyseurs développés pour la réaction du couplage oxydant du méthane. De nombreuses variations ont été apportées (composition – type de métaux – mode de synthèse – dopages) pour aboutir à la mise au point d'un matériau apte à remplir les conditions imposées par le projet CHEEC.

L'étude portée sur les catalyseurs de référence $\text{Na}_2\text{WO}_4.\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ a permis de mettre en place un montage réactionnel fiable, sûr et répétable pour effectuer les mesures des activités catalytiques des matériaux. Les variations des activités catalytiques sont relativement faibles selon les modifications apportées au protocole de synthèse pour cette famille de catalyseur. Les imprégnations à sec de la silice mènent à des catalyseurs qui sont réactifs à plus basse température (dès 775°C) en comparaison avec la mise en suspension de la silice. Bien que les écarts soient faibles, ce mode de synthèse permet également d'obtenir les meilleures activités catalytiques, pour les lots synthétisés dans ce chapitre. Le travail mené sur l'influence des traitements thermiques montre des différences sur le degré de cristallinité des matériaux mais aboutissent à des rendements en C_2 similaires malgré des écarts allant jusqu'à 150°C lors des calcinations. Différentes mises en forme du réacteur utilisé pour effectuer les mesures de l'activité catalytique ont été réalisées. Du fait de la présence de réactions pouvant intervenir en phase gazeuse et à la surface du catalyseur, un effort a été fourni dans l'optique de limiter les réactions d'oxydation successives à la formation de l'éthylène. Ainsi deux mises en forme du réacteur ont été considérées dans cette étude, la première en comblant l'espace vide du réacteur par de la friture de quartz et la seconde en diminuant le diamètre interne du réacteur après le lit catalytique. Ces deux configurations ont permis d'obtenir des résultats répétables et qui semblent optimiser la production d'espèces C_2 .

Les matériaux $\text{Na}_2\text{WO}_4.\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ n'ont pas été retenus pour le projet CHEEC, jugés trop complexes de par la multitude des espèces oxygène présentes dans ces catalyseurs. De plus cette famille de catalyseur est très largement étudiée dans la littérature.

En lien avec les prérequis souhaités pour développer le matériau du projet CHEEC (conductivité mixte, catalyseur actif et stable pour la réaction OCM), les recherches se sont orientées sur des oxydes mixtes de cérium et d'yttrium. L'étude portée sur la variation de la proportion de cérium par rapport à l'yttrium a permis de définir deux compositions pour réaliser les dopages $\text{Y}_{2-x}\text{AT}_x\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{Ce}_1\text{Y}_{1-x}\text{AT}_x\text{O}_{3,5-\delta}$.

Pour les compositions $\text{Y}_{2-x}\text{AT}_x\text{O}_{3-\delta}$, le strontium et le calcium ont été considérés comme espèces dopantes. Des variations ont été apportées au protocole de synthèse et à la proportion de ces dopants. Les effets apportés par les deux métaux peuvent être considérés comme similaires, des différences ont été relevées avec la mesure du caractère oxydo-basique de la surface des catalyseurs mis au point. Il a été vu en DRX que l'ajout du strontium avec l'oxyde d'yttrium conduit à la formation d'une phase cristalline Y_2SrO_4 qui semble favorable pour la réaction OCM. Les catalyseurs présentent une stabilité remarquable tout en restant actifs (12% de rendement en C_2 après 190 h de réaction), les activités catalytiques associées à l'introduction du calcium et du strontium peuvent être considérées comme similaires.

Pour les compositions $\text{Ce}_1\text{Y}_{1-x}\text{AT}_x\text{O}_{3,5-\delta}$, du magnésium a été considéré en plus du calcium et du strontium. Une autre composition a également été considérée, suite aux bons rendements en C_2 obtenu avec les oxydes mixtes, pour voir l'effet du calcium sur l'activité catalytique avec la composition suivante : $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,3}\text{Ca}_{0,2}\text{O}_{3,15}$. Les proportions des dopants n'ont pas été ajustées pour cette famille de

catalyseur. L'ajout du calcium et du strontium présentent des similarités avec le dopage de l'oxyde d'yttrium. En effet, la basicité et l'acidité de surface sont améliorées suite à l'introduction des dopants, l'activité catalytique est également améliorée avec l'obtention d'un rendement en C_2 proche de 13% contre 7% pour l'oxyde mixte non dopé.

Des liens ont été établis entre le caractère acido-basique de la surface des catalyseurs et l'obtention d'une bonne activité catalytique pour la réaction OCM. L'introduction du magnésium ne permet pas d'aboutir aux mêmes observations, l'acidité et la basicité de surface ne sont pas autant améliorées par rapport à l'introduction du calcium ou du strontium. Une autre différence a été constatée sur l'organisation de la surface, caractérisée par XPS, avec une forte proportion de magnésium dans la composition atomique de la surface. Pour la composition $Ce_{0,5}Y_{1,3}Ca_{0,2}O_{3,15}$, l'activité catalytique est très légèrement améliorée par rapport à l'oxyde mixte, une hausse de la basicité de surface est constatée avec une acidité de surface proche de celle de l'oxyde mixte. Les stabilités des matériaux contenant du cérium sont moindres en comparaison avec les matériaux $Y_{2-x}AT_xO_{3-\delta}$. Lors de l'étude sur les oxydes mixtes il avait été montré que lorsque le cérium est introduit dans des proportions suffisantes, une hausse de la sélectivité en C_2 est constatée au cours des tests de stabilités. Pour les compositions $Ce_1Y_{1-x}AT_xO_{3,5-\delta}$ le cérium ne semble pas pouvoir se réduire, des suppositions ont donc été réalisées, sans pouvoir les vérifier expérimentalement, en admettant que pour ces compositions le cérium manquait « d'espace » pour se réduire (rayon ionique $Ce^{3+} > Ce^{4+}$). Les dopages sont essentiellement bénéfiques pour les compositions $Ce_1Y_{1-x}AT_xO_{3,5-\delta}$ en considérant l'introduction de calcium ou de strontium.

Pour répondre aux besoins du projet CHEEC avec le développement d'un matériau spécifique à une introduction au sein d'un électrolyseur haute température pour produire sélectivement de l'éthylène à l'anode, de nombreux matériaux ont été développés. Deux catalyseurs ont été retenus pour mettre en œuvre la preuve de concept : $Ce_1Y_1O_{3,5}$ et $Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$. L'oxyde mixte cérium-yttrium pour sa mobilité d'oxygène et ses performances catalytique raisonnable et l'oxyde d'yttrium dopé au strontium pour ses performances catalytiques et sa stabilité.

L'étude portée sur la réaction d'oxydation partielle du méthane a permis de mettre en avant des caractéristiques prometteuses en vue d'un développement des catalyseurs. Les mesures des activités catalytiques montrent que le catalyseur Ni/CY ne figure pas parmi les meilleurs catalyseurs développés pour la réaction POM mais présente toutefois des caractéristiques intéressantes. Les tests de stabilité réalisés sur plus de 90 h montrent une stabilité remarquable avec des pertes de rendement en CO et H_2 inférieures à 1%. Ce catalyseur ne semble donc pas présenter de phénomène de désactivation lié à l'interaction entre le nickel et le support.

Quelques observations ont pu être réalisées en modifiant le procédé de dépôt du nickel. Quand le nickel est ajouté lors de la synthèse des supports, l'activité catalytique est moindre par rapport à une imprégnation du nickel post-synthèse. Les caractérisations appliquées dans ce chapitre n'ont pas permis d'expliquer ces différences mais une supposition a été effectuée en considérant une différente dispersion du nickel à la surface du support, limitant ainsi sa réactivité. D'autres supports ont été étudiés (CGO et YSZ), les activités catalytiques sont particulièrement proches avec le support CY lorsque le nickel est imprégné. Une faible interaction nickel-support semble appuyer les résultats présentés dans le chapitre V, le support peut, néanmoins, jouer un rôle sur la température à laquelle les performances catalytiques sont optimales.

Les objectifs de thèse, énoncés dans le premier chapitre, ont été atteints avec le développement des oxydes mixtes et des différents dopages réalisés. Les catalyseurs Y-AT répondent aux objectifs de réactivité et stabilité dans les conditions de la réaction du couplage oxydant du

méthane. Ces matériaux présentent une composition relativement simplifiée avec la présence de deux métaux sous la forme d'oxyde mixte et séparé selon l'espèce dopante considérée. Des liens ont pu être établis entre l'activité catalytique mesurée et les observations reliées aux différentes méthodes de caractérisation.

Pour le projet CHEEC, une étude doit encore être menée sur $Y_{1,7}Sr_{0,3}O_{2,85}$ pour obtenir une information sur la mobilité d'oxygène du catalyseur et ainsi déterminer quel matériau serait idéal en vue d'une insertion au sein de l'anode de l'électrolyseur haute température. La preuve de concept de la production d'éthylène doit encore être apportée avant d'envisager des pistes d'amélioration pour ce système.

Perspectives

De nombreuses perspectives peuvent être envisagées à la suite de ce travail, ces dernières peuvent être variables selon l'étude considérée.

Chapitre IV

- Un développement peut être apporté sur les compositions du type $Ce_{1-x}Y_xAT_xO_{3,5-\delta}$. Une augmentation de la proportion du cérium dans cette composition peut conduire à faciliter la réduction de la cérine et ainsi améliorer l'activité catalytique et la stabilité de ces matériaux. Dans ce sens il serait intéressant d'effectuer des dopages sur la composition suivante : $Ce_{1,5}Y_{0,5-x}AT_xO_{3,75-\delta}$.
- Réaliser des mélanges mécaniques pour les catalyseurs contenant du cérium et dopés avec les métaux alcalino-terreux. Ces synthèses permettraient d'obtenir une information supplémentaire sur l'importance des phases cristallines associées aux mélanges Ce-Y et Y-Sr sur l'activité catalytique pour la réaction OCM. Suite à l'affinement des compositions pour les matériaux Y-AT avec la diminution de la proportion des espèces dopantes, des mélanges mécaniques peuvent être réalisés. Il a été observé en DRX que l'intensité des raies associées à Y_2SrO_4 diminuait proportionnellement avec la diminution du chargement, les mélanges mécaniques permettraient de confirmer l'importance de la présence de cette raie sur l'activité catalytique pour les catalyseurs Y-Sr.
- Pour approfondir l'étude portée sur les oxygènes de surface, il serait intéressant de réaliser des analyses Raman dans les conditions des tests catalytiques. Cette analyse serait particulièrement intéressante pour les catalyseurs au sein desquels la cérine tend à se réduire. Dans cette optique, des analyses XPS in-situ apporteraient également des informations précieuses sur les oxygène mais également sur la potentielle réduction du cérium.
- Considérer un autre mode de synthèse pour observer une éventuelle amélioration des performances catalytiques (co-précipitation ; méthode citrate³⁴⁷ ; hydrothermale ; combustion du nitrate de glycine¹⁰⁵).
- Diminuer le temps de reflux pour les synthèses pseudo sol-gel et les temps de calcination dans une optique de chimie verte. Ces modifications nécessitent des vérifications des modifications sur la structures et la réactivité des catalyseurs développés.

Chapitre V

- Réaliser les mêmes variations de synthèses pour le support cérium-yttrium en variant les proportions du cérium et d'yttrium et ainsi observer un éventuel effet du support.
- Effectuer des désorptions en température programmée de H₂ pour avoir des informations sur la dispersion du nickel à la surface des supports. Des méthodes d'analyses ont été mise en place dans le laboratoire mais il est nécessaire d'ajuster la masse introduite dans le réacteur pour effectuer l'analyse (une masse de 300 mg devrait suffire).
- Une optimisation des conditions opératoires utilisées lors des tests catalytiques peut permettre d'améliorer les performances catalytiques des matériaux (GHSV ; ratio CH₄:O₂ ; dilution à l'inerte).
- Une variation du protocole de synthèse des supports si des effets bénéfiques sont observés en variant les proportions de cérium et d'yttrium.

Les perspectives pour le chapitre III sont limitées, le grand nombre d'études sur ces catalyseurs limite les voies d'amélioration possibles pour augmenter le rendement en C₂.

Références

1. Annales de chimie et de physique [Internet]. Gallica. 1824 [cité mars 2024]. Consulté le: <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k65708960>
2. Foote, E. (1856). Circumstances affecting the heat of the sun's rays. *Am. J. Sci. Arts*, 22(66), 383-384.
3. Tyndall J. Note on the Transmission of Radiant Heat through Gaseous Bodies. *Proceedings of the Royal Society of London*. 1859;10:37-9.
4. Arrhenius S, Holden ES. On the Influence of Carbonic Acid in the Air Upon the Temperature of the Earth. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*. 1897;9(54):14-24.
5. Manabe S, Wetherald RT. Thermal Equilibrium of the Atmosphere with a Given Distribution of Relative Humidity. *Journal of the Atmospheric Sciences*. 1 mai 1967;24:241-59.
6. Charney JG, Arakawa A, Baker DJ, Bolin B, Dickinson RE, Goody RM, et al. CARBON DIOXIDE AND CLIMATE: A SCIENTIFIC ASSESSMENT.
7. FAR Climate Change: Scientific Assessment of Climate Change — IPCC [Internet]. [cité déc 2023]. Consulté le: <https://www.ipcc.ch/report/ar1/wg1/>
8. Sundholm M. PNUE : Programme des Nations Unies pour l'Environnement [Internet]. Office of the Secretary-General's Envoy on Youth. 2013 [cité déc 2023]. Consulté le: <https://www.un.org/youthenvoy/fr/2013/08/pnue-programme-nations-unies-lenvironnement/>
9. Dispositifs de prevention des risques technologiques et industriels | vie-publique.fr [Internet]. 2021 [cité déc 2023]. Consulté le: <http://www.vie-publique.fr/questions-reponses/270872-dispositifs-de-prevention-des-risques-technologiques-et-industriels>
10. United Nations Treaty Collection [Internet]. [cité déc 2023]. Consulté le: https://treaties.un.org/Pages/ViewDetailsIII.aspx?src=TREATY&mtdsg_no=XXVII-7&chapter=27&Temp=mtdsg3&clang=_fr

11. Code de l'environnement - Légifrance [Internet]. [cité déc 2023]. Consulté le: https://www.legifrance.gouv.fr/codes/texte_lc/LEGITEXT000006074220/
12. Qu'est-ce que l'accord de Paris sur le climat ? | vie-publique.fr [Internet]. 2020 [cité déc 2023]. Consulté le: <http://www.vie-publique.fr/fiches/274839-quest-ce-que-laccord-de-paris-sur-le-climat>
13. Dioxyde de soufre (SO₂) | Atmo Nouvelle-Aquitaine [Internet]. [cité févr 2024]. Consulté le: <https://www.atmo-nouvelleaquitaine.org/article/dioxyde-de-soufre-so2>
14. Zhong Q, Shen H, Yun X, Chen Y, Ren Y, Xu H, et al. Global Sulfur Dioxide Emissions and the Driving Forces. *Environ Sci Technol*. 2 juin 2020;54(11):6508-17.
15. Clarke AG, Radojevic M. Oxidation of SO₂ in rainwater and its role in acid rain chemistry. *Atmospheric Environment* (1967). 1 janv 1987;21(5):1115-23.
16. Léraud I, Van Hove P. Algues vertes : l'histoire interdite. Lyon [Paris: « La Revue dessinée » Delcourt; 2019. 159 p.
17. Zaidi Z, Gupta Y, Gayatri SL, Singh A. A comprehensive discussion on fuel combustion and desulfurization technologies. *Inorganic Chemistry Communications*. 1 août 2023;154:110964.
18. La réglementation en France | Airparif [Internet]. [cité févr 2024]. Consulté le: <https://www.airparif.fr/la-reglementation-en-france>
19. Forster PM, Smith CJ, Walsh T, Lamb WF, Lamboll R, Hauser M, et al. Indicators of Global Climate Change 2022: annual update of large-scale indicators of the state of the climate system and human influence. *Earth System Science Data*. 8 juin 2023;15(6):2295-327.
20. Maupassant L carottes de glace | LSPT | S au L. Les carottes de glace [Internet]. La Science Pour Tous. 2016 [cité janv 2024]. Consulté le: <https://lasciencepourtous.cafe-sciences.org/articles/les-carottes-de-glace/>
21. Delmas RJ, Ascencio JM, Legrand M. Polar ice evidence that atmospheric CO₂ 20,000 yr BP was 50% of present. *Nature*. mars 1980;284(5752):155-7.
22. Petit JR, Jouzel J, Raynaud D, Barkov NI, Barnola JM, Basile I, et al. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*. juin 1999;399(6735):429-36.
23. Climate at a Glance | Global Time Series | National Centers for Environmental Information (NCEI) [Internet]. [cité févr 2024]. Consulté le: <https://www.ncei.noaa.gov/access/monitoring/climate-at-a-glance/global/time-series>
24. CO₂ Emissions in 2022 – Analysis [Internet]. IEA. [cité janv 2024]. Consulté le: <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>
25. Willeit M, Ganopolski A, Calov R, Brovkin V. Mid-Pleistocene transition in glacial cycles explained by declining CO₂ and regolith removal. *Science Advances*. 3 avr 2019;5(4):eaav7337.
26. Dubey A, Arora A. Advancements in carbon capture technologies: A review. *Journal of Cleaner Production*. 1 nov 2022;373:133932.

27. Okonkwo EC, AlNoouss A, Shahbaz M, Al-Ansari T. Developing integrated direct air capture and bioenergy with carbon capture and storage systems: progress towards 2 °C and 1.5 °C climate goals. *Energy Conversion and Management*. 15 nov 2023;296:117687.
28. IFPEN | Réduire l’empreinte carbone de l’industrie : captage, stockage et valorisation du CO₂ [Internet]. IFPEN. [cité févr 2024]. Consulté le: <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/climat-environnement-et-economie-circulaire/reduire-les-emissions-industrielles-co2-captage-et-stockage-du-co2>
29. PA Consulting’s analysis shows top car makers will... [Internet]. PA Consulting. [cité janv 2024]. Consulté le: <https://www.paconsulting.com/newsroom/pa-consultings-analysis-shows-top-car-makers-will-face-14-5bn-fines-for-missing-the-eus-co-emissions-targets-13-january-2020>
30. LOI n° 2019-1147 du 8 novembre 2019 relative à l’énergie et au climat (1). 2019-1147 nov 8, 2019.
31. Les énergies renouvelables en France en 2022 - Suivi de la directive (UE) 2018/2001 relative à la promotion de l’utilisation des énergies renouvelables [Internet]. Données et études statistiques pour le changement climatique, l’énergie, l’environnement, le logement, et les transports. [cité janv 2024]. Consulté le: <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/les-energies-renouvelables-en-france-en-2022-suivi-de-la-directive-ue-20182001-relative-la>
32. Perros S. L’État du parc nucléaire français : vers un retour à la normale pour 2024 ? [Internet]. Optima Énergie. 2023 [cité févr 2024]. Consulté le: <https://www.optima-energie.fr/blog/actualites/letat-du-parc-nucleaire-francais-une-situation-preoccupante/>
33. Bilan électrique 2022 | RTE [Internet]. [cité janv 2024]. Consulté le: <https://analysesetdonnees.rte-france.com/bilan-electrique-synthese>
34. LOI n° 2023-491 du 22 juin 2023 relative à l’accélération des procédures liées à la construction de nouvelles installations nucléaires à proximité de sites nucléaires existants et au fonctionnement des installations existantes (1) - Légifrance [Internet]. [cité janv 2024]. Consulté le: <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000047715784>
35. Base Empreinte® [Internet]. [cité janv 2024]. Consulté le: <https://base-empreinte.ademe.fr/donnees/jeu-donnees>
36. Convention sur la prévention de la pollution des mers résultant de l’immersion de déchets [Internet]. [cité janv 2024]. Consulté le: <https://www.imo.org/fr/about/Conventions/pages/convention-on-the-prevention-of-marine-pollution-by-dumping-of-wastes-and-other-matter.aspx>
37. Nucléaire : on fait quoi des déchets ? [Internet]. 2017 [cité janv 2024]. Consulté le: <https://www.youtube.com/watch?v=uDDI-Re6CJk>
38. Charbon : la France va relancer ses centrales en 2022 pour éviter la pénurie d’électricité - Refrance : Revue Economique de France [Internet]. 2022 [cité janv 2024]. Consulté le: <https://refrance.fr/penurie-electricite-relancer-charbon-france/>
39. Primeo Energie France - Retour sur la crise énergétique de 2022 [Internet]. [cité févr 2024]. Consulté le: <https://www.primeo-energie.fr/actuenergie/retour-sur-la-crise-energetique-de-2022/>

40. Les représentations sociales du changement climatique - 24ème vague du baromètre [Internet]. La librairie ADEME. [cité janv 2024]. Consulté le: <https://librairie.ademe.fr/changement-climatique-et-energie/6706-les-representations-sociales-du-changement-climatique-24eme-vague-du-barometre.html>
41. Dilshara P, Abeysinghe B, Premasiri R, Dushyantha N, Ratnayake N, Senarath S, et al. The role of nickel (Ni) as a critical metal in clean energy transition: applications, global distribution and occurrences, production-demand and phytomining. *Journal of Asian Earth Sciences*. 1 janv 2024;259:105912.
42. Herrington R. Mining our green future. *Nat Rev Mater*. juin 2021;6(6):456-8.
43. La filière éolienne prépare le recyclage de ses matériaux à grande échelle - Renouvellement [Internet]. [cité janv 2024]. Consulté le: <https://www.renouvelle.be/fr/la-filiere-eolienne-prepare-le-recyclage-de-ses-materiaux-a-grande-echelle/>
44. Terres rares | MineralInfo [Internet]. [cité janv 2024]. Consulté le: <https://www.mineralinfo.fr/fr/tag/terres-rares-0>
45. Vijayan DS, Koda E, Sivasuriyan A, Winkler J, Devarajan P, Kumar RS, et al. Advancements in Solar Panel Technology in Civil Engineering for Revolutionizing Renewable Energy Solutions—A Review. *Energies*. janv 2023;16(18):6579.
46. Quel est le rendement d'un panneau solaire ? Vérité et calcul [Internet]. [cité janv 2024]. Consulté le: <https://mypower.engie.fr/conseils/energie-solaire/production-energie-solaire/rendement-panneau-solaire.html>
47. Mitali J, Dhinakaran S, Mohamad AA. Energy storage systems: a review. *Energy Storage and Saving*. 1 sept 2022;1(3):166-216.
48. ACL. Supercondensateurs : technologie et applications [Internet]. [cité févr 2024]. Consulté le: <https://www.centraliens-lyon.net/news/supercondensateurs-technologie-et-applications-5006>
49. Motazedi K, Salkuyeh YK, Laurenzi IJ, MacLean HL, Bergerson JA. Economic and environmental competitiveness of high temperature electrolysis for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 15 juin 2021;46(41):21274-88.
50. Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*. 1 juin 2010;36(3):307-26.
51. Laguna-Bercero MA. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources*. 1 avr 2012;203:4-16.
52. Dönitz W, Erdle E. High-temperature electrolysis of water vapor—status of development and perspectives for application. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1 janv 1985;10(5):291-5.
53. Squadrito G, Maggio G, Nicita A. The green hydrogen revolution. *Renewable Energy*. 1 nov 2023;216:119041.
54. Guney MS, Tepe Y. Classification and assessment of energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 1 août 2017;75:1187-97.

55. Stockage thermique et réseaux de chaleur [Internet]. [cité févr 2024]. Consulté le: <https://reseaux-chaaleur.cerema.fr/espace-documentaire/stockage-thermique-et-reseaux-chaaleur>
56. Stockage d'énergie : définition, explications, formes et principes [Internet]. 2011 [cité févr 2024]. Consulté le: <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/stockage-de-lenergie>
57. Pile à combustible : fonctionnement, avantages et inconvénients [Internet]. [cité févr 2024]. Consulté le: <https://www.h2-mobile.fr/dossiers/pile-combustible-fonctionnement-avantages-inconvenients/>
58. Le Power to Gas, une solution d'avenir pour stocker l'électricité renouvelable [Internet]. 2017 [cité déc 2023]. Consulté le: <https://www.youtube.com/watch?v=IOvjMio7-Qo>
59. Navajas A, Mendiara T, Gandía LM, Abad A, García-Labiano F, de Diego LF. Life cycle assessment of power-to-methane systems with CO₂ supplied by the chemical looping combustion of biomass. *Energy Conversion and Management*. 1 sept 2022;267:115866.
60. Sterner M, Specht M. Power-to-Gas and Power-to-X—The History and Results of Developing a New Storage Concept. *Energies*. janv 2021;14(20):6594.
61. | ENGIE [Internet]. Engie.com. [cité janv 2024]. Consulté le: <https://www.engie.com/activites/infrastructures/power-to-gaz>
62. Jupiter 1000 - Power-to-Gas - Le Projet [Internet]. [cité janv 2024]. Consulté le: <https://www.jupiter1000.eu/projet>
63. Jupiter 1000 : l'installation Power-to-Gas atteint l'échelle industrielle du mégawatt pour la première fois en France | Techniques de l'Ingénieur [Internet]. [cité janv 2024]. Consulté le: <https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/jupiter-1000-linstallation-power-to-gas-atteint-lechelle-industrielle-du-megawatt-pour-la-premiere-fois-en-france-126486/>
64. Otten R. The first industrial PtG plant – Audi e-gas as driver for the energy turnaround.
65. Quarton CJ, Samsatli S. Power-to-gas for injection into the gas grid: What can we learn from real-life projects, economic assessments and systems modelling? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 1 déc 2018;98:302-16.
66. Al-Breiki M, Bicer Y. Techno-economic evaluation of a power-to-methane plant : Levelized cost of methane, financial performance metrics, and sensitivity analysis. *Chemical Engineering Journal*. 1 sept 2023;471:144725.
67. Hara K, Tsuneto A, Kudo A, Sakata T. Change in the product selectivity for the electrochemical CO₂ reduction by adsorption of sulfide ion on metal electrodes. *J Electro anal Chem Interfacial Electro chem*. 15 août 1997;434(1-2):239-43.
68. Cook RL, MacDuff RC, Sammells AF. High Rate Gas Phase CO₂ Reduction to Ethylene and Methane Using Gas Diffusion Electrodes. *J Electrochem Soc*. 1 févr 1990;137(2):607-8.
69. Berkelaar L, Linde J van der, Peper J, Rajhans A, Tiemessen D, Ham L van der, et al. Electrochemical conversion of carbon dioxide to ethylene: Plant design, evaluation and prospects for the future. *Chemical Engineering Research and Design*. 1 juin 2022;182:194-206.

70. Chauhan R, Sartape R, Minocha N, Goyal I, Singh MR. Advancements in Environmentally Sustainable Technologies for Ethylene Production. *Energy Fuels*. 7 sept 2023;37(17):12589-622.
71. Panda S, Fung VYK, Zhou JFJ, Liang H, Zhou K. Improving ethylene glycol utilization in *Escherichia coli* fermentation. *Biochemical Engineering Journal*. 1 avr 2021;168:107957.
72. Musgrave CBI, Zhu W, Coutard N, Ellena JF, Dickie DA, Gunnoe TB, et al. Mechanistic Studies of Styrene Production from Benzene and Ethylene Using $[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}(\mu\text{-OAc})_2]$ as Catalyst Precursor: Identification of a Bis-Rh Mono-Cull Complex As the Catalyst. *ACS Catal*. 7 mai 2021;11(9):5688-702.
73. Riley CR, De La Riva A, Ibarra IL, Datye AK, Chou SS. Achieving high ethylene yield in non-oxidative ethane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*. 25 août 2021;624:118309.
74. Ethylene Market Size, Growth, Analysis & Forecast, 2035 [Internet]. [cité déc 2023]. Consulté le: <https://www.chemanalyst.com/industry-report/ethylene-market-638>
75. Young B, Hawkins TR, Chiquelin C, Sun P, Gracida-Alvarez UR, Elgowainy A. Environmental life cycle assessment of olefins and by-product hydrogen from steam cracking of natural gas liquids, naphtha, and gas oil. *Journal of Cleaner Production*. 20 juill 2022;359:131884.
76. Ren T, Patel M, Blok K. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. *Energy*. 1 mars 2006;31(4):425-51.
77. Yoshimura Y, Kijima N, Hayakawa T, Murata K, Suzuki K, Mizukami F, et al. Catalytic Cracking of Naphtha to Light Olefins. *Catalysis Surveys from Asia*. 1 juill 2001;4(2):157-67.
78. The GaBi LCA Refinery Model 2022.
79. Seifzadeh Haghighi S, Rahimpour MR, Raeissi S, Dehghani O. Investigation of ethylene production in naphtha thermal cracking plant in presence of steam and carbon dioxide. *Chemical Engineering Journal*. 15 juill 2013;228:1158-67.
80. Ding D, Zhang Y, Wu W, Chen D, Liu M, He T. A novel low-thermal-budget approach for the co-production of ethylene and hydrogen via the electrochemical non-oxidative deprotonation of ethane. *Energy Environ Sci*. 11 juill 2018;11(7):1710-6.
81. Faramawy S, Zaki T, Sakr AAE. Natural gas origin, composition, and processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 1 août 2016;34:34-54.
82. Atiku FA, Pirouzfard V, Su CH, Wei SY. The technical and economic comparison of ethylene production from natural gas and ethane. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 1 avr 2021;19(4):415-25.
83. Keller F, Lee RP, Meyer B. Life cycle assessment of global warming potential, resource depletion and acidification potential of fossil, renewable and secondary feedstock for olefin production in Germany. *Journal of Cleaner Production*. 20 mars 2020;250:119484.
84. Dahman Y, Dignan C, Fiayaz A, Chaudhry A. 13 - An introduction to biofuels, foods, livestock, and the environment. In: Verma D, Fortunati E, Jain S, Zhang X, éditeurs. *Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy* [Internet]. Woodhead Publishing; 2019 [cité déc 2023]. p. 241-76. (Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering). Consulté le: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081024263000138>

85. Liu G, Yang G, Peng X, Wu J, Tsubaki N. Recent advances in the routes and catalysts for ethanol synthesis from syngas. *Chem Soc Rev.* 4 juill 2022;51(13):5606-59.
86. Medipally SR, Yusoff FM, Banerjee S, Shariff M. Microalgae as sustainable renewable energy feedstock for biofuel production. *Biomed Res Int.* 2015;2015:519513.
87. Ghanta M, Fahey D, Subramaniam B. Environmental impacts of ethylene production from diverse feedstocks and energy sources. *Appl Petrochem Res.* 1 juin 2014;4(2):167-79.
88. On reprend les bases : quelle est la composition du gaz naturel ? [Internet]. 2019 [cité déc 2023]. Consulté le: <https://www.sefe-energy.fr/gazmagazine/2019/06/composition-gaz-naturel>
89. Howarth RW. A bridge to nowhere: methane emissions and the greenhouse gas footprint of natural gas. *Energy Science & Engineering.* 2014;2(2):47-60.
90. Heede R, Oreskes N. Potential emissions of CO₂ and methane from proved reserves of fossil fuels: An alternative analysis. *Global Environmental Change.* 1 janv 2016;36:12-20.
91. Xu J, Froment GF. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE Journal.* 1989;35(1):88-96.
92. Usman M, Wan Daud WMA, Abbas HF. Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 1 mai 2015;45:710-44.
93. Choudhary TV, Choudhary VR. Energy-Efficient Syngas Production through Catalytic Oxy-Methane Reforming Reactions. *Angewandte Chemie International Edition.* 2008;47(10):1828-47.
94. Ethylene prices per ton 2022 | Statista [Internet]. [cité déc 2023]. Consulté le: <https://www.statista.com/statistics/1170573/price-ethylene-forecast-globally/>
95. Current prices for Ethylene in December 2022 | PENPET [Internet]. [cité déc 2023]. Consulté le: <https://www.penpet.com/news/ethylene-dec-2022>
96. Prix du plastique : quelle tendance pour les polyoléfines à la rentrée ? | Polyvia [Internet]. Prix du plastique : quelle tendance pour les polyoléfines à la rentrée ? | Polyvia. [cité déc 2023]. Consulté le: <https://www.polyvia.fr/fr/economie/prix-du-plastique-quelle-tendance-pour-les-polyolefines-la-rentree>
97. Cruellas A, Bakker JJ, van Sint Annaland M, Medrano JA, Gallucci F. Techno-economic analysis of oxidative coupling of methane: Current state of the art and future perspectives. *Energy Conversion and Management.* 15 oct 2019;198:111789.
98. World Energy Investment 2020. 2020;
99. Kim S, Oh S. Impact of US Shale Gas on the Vertical and Horizontal Dynamics of Ethylene Price. *Energies.* janv 2020;13(17):4479.
100. Keller GE, Bhasin MM. Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts. *Journal of Catalysis.* 1 janv 1982;73(1):9-19.

101. Lee JY, Jeon W, Choi JW, Suh YW, Ha JM, Suh DJ, et al. Scaled-up production of C2 hydrocarbons by the oxidative coupling of methane over pelletized Na2WO4/Mn/SiO2 catalysts: Observing hot spots for the selective process. *Fuel*. 1 avr 2013;106:851-7.
102. Schweer D, Mieczko L, Baerns M. OCM in a fixed-bed reactor: limits and perspectives. *Catalysis Today*. 2 déc 1994;21(2):357-69.
103. Pak S, Lunsford JH. Thermal effects during the oxidative coupling of methane over Mn/Na2WO4/SiO2 and Mn/Na2WO4/MgO catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 13 mars 1998;168(1):131-7.
104. Labinger JA. Oxidative coupling of methane: An inherent limit to selectivity? *Catal Lett*. 1 nov 1988;1(11):371-5.
105. Zhang Y, Xu J, Xu X, Xi R, Liu Y, Fang X, et al. Tailoring La2Ce2O7 catalysts for low temperature oxidative coupling of methane by optimizing the preparation methods. *Catalysis Today*. 15 sept 2020;355:518-28.
106. Schmack R, Friedrich A, Kondratenko EV, Polte J, Werwatz A, Kraehnert R. A meta-analysis of catalytic literature data reveals property-performance correlations for the OCM reaction. *Nat Commun*. 25 janv 2019;10(1):441.
107. Fichier:Diagramme d'inflammabilité du méthane.svg — Wikipédia [Internet]. 2019 [cité févr 2024]. Consulté le: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diagramme_d%27inflammabilit%C3%A9_du_m%C3%A9thane.svg
108. Ross J. Visualizing Historical Oil Prices (1968-2022) [Internet]. Advisor Channel. 2022 [cité janv 2024]. Consulté le: <https://advisor.visualcapitalist.com/historical-oil-prices/>
109. Kumar G, Lau SLJ, Krcha MD, Janik MJ. Correlation of Methane Activation and Oxide Catalyst Reducibility and Its Implications for Oxidative Coupling. *ACS Catal*. 4 mars 2016;6(3):1812-21.
110. Latimer AA, Aljama H, Kakekhani A, Yoo JS, Kulkarni A, Tsai C, et al. Mechanistic insights into heterogeneous methane activation. *Phys Chem Chem Phys*. 1 févr 2017;19(5):3575-81.
111. Luo YR. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. Boca Raton: CRC Press; 2007. 1688 p.
112. Li C, Yan W, Xin Q. Interaction of methane with surface of alumina studied by FT-IR spectroscopy. *Catal Lett*. 1 sept 1994;24(3):249-56.
113. Schwach P, Pan X, Bao X. Direct Conversion of Methane to Value-Added Chemicals over Heterogeneous Catalysts: Challenges and Prospects. *Chem Rev*. 12 juill 2017;117(13):8497-520.
114. Garrone E, Zecchina A, Stone FS. Anionic intermediates in surface processes leading to O2-formation on magnesium oxide. *Journal of Catalysis*. 1 avr 1980;62(2):396-400.
115. Xu J, Zhang Y, Xu X, Fang X, Xi R, Liu Y, et al. Constructing La2B2O7 (B = Ti, Zr, Ce) Compounds with Three Typical Crystalline Phases for the Oxidative Coupling of Methane: The Effect of Phase Structures, Superoxide Anions, and Alkalinity on the Reactivity. *ACS Catal*. 3 mai 2019;9(5):4030-45.

116. Wang JX, Lunsford JH. Evidence for the thermal generation of superoxide ions on lanthanum oxide (La₂O₃). *J Phys Chem.* 1 août 1986;90(17):3890-1.
117. Lee SH, Jung DW, Kim JB, Kim YR. Effect of altrivalent cation-doping on catalytic activity of neodymium sesquioxide for oxidative coupling of methane. *Applied Catalysis A: General.* 23 déc 1997;164(1):159-69.
118. Driscoll DJ, Martir W, Wang JX, Lunsford JH. Formation of gas-phase methyl radicals over magnesium oxide. *J Am Chem Soc.* 1 janv 1985;107(1):58-63.
119. Beck B, Fleischer V, Arndt S, Hevia MG, Urakawa A, Hugo P, et al. Oxidative coupling of methane—A complex surface/gas phase mechanism with strong impact on the reaction engineering. *Catalysis Today.* 1 juin 2014;228:212-8.
120. Zou S, Li Z, Zhou Q, Pan Y, Yuan W, He L, et al. Surface coupling of methyl radicals for efficient low-temperature oxidative coupling of methane. *Chinese Journal of Catalysis.* 1 juill 2021;42(7):1117-25.
121. Simon Y, Baronnet F, Côme GM, Marquaire PM. Detailed mechanism of the oxidative coupling of methane. In: Bao X, Xu Y, éditeurs. *Studies in Surface Science and Catalysis [Internet]. Elsevier; 2004 [cité janv 2024]. p. 571-6. (Natural Gas Conversion VII; vol. 147). Consulté le: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299104801137>*
122. Zhang Z, Verykios XE, Baerns M. Effect of Electronic Properties of Catalysts for the Oxidative Coupling of Methane on Their Selectivity and Activity. *Catalysis Reviews.* 1 août 1994;36(3):507-56.
123. Anshits AG, Bayukov OA, Kondratenko EV, Anshits NN, Pletnev ON, Rabchevskii EV, et al. Catalytic properties and nature of active centers of ferrospheres in oxidative coupling of methane. *Applied Catalysis A: General.* 25 août 2016;524:192-9.
124. Laulhé C. – Chapitre VI – Défauts dans les cristaux.
125. Kim I, Lee G, Na HB, Ha JM, Jung JC. Selective oxygen species for the oxidative coupling of methane. *Molecular Catalysis.* 1 juill 2017;435:13-23.
126. Zakharov DM, Zhuravlev NA, Denisova TA, Belozherov AS, Stroeva AYU, Vovkotrub EG, et al. Catalytic methane activation over La_{1-x}Sr_xScO_{3-α} proton-conducting oxide surface: A comprehensive study. *Journal of Catalysis.* 1 févr 2021;394:67-82.
127. Kondratenko E, Baerns M. Oxidative coupling of methane. In 2008. p. 3010-23.
128. Lunsford JH, Yang X, Haller K, Laane J, Mestl G, Knoezinger H. In situ Raman spectroscopy of peroxide ions on barium/magnesium oxide catalysts. *J Phys Chem.* 1 déc 1993;97(51):13810-3.
129. Zhang HB, Lin GD, Wan HL, Liu YD, Weng WZ, Cai JX, et al. Active-oxygen species on non-reducible rare-earth-oxide-based catalysts in oxidative coupling of methane. *Catalysis Letters.* 1 mai 2001;73(2):141-7.
130. Sun N, Zhang J, Ling L, Zhang R, Jia L, Li D, et al. Effect of different oxygen species on the oxidative coupling of methane over TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General.* 25 janv 2023;650:118998.

131. Ortiz-Bravo CA, Chagas CA, Toniolo FS. Oxidative coupling of methane (OCM): An overview of the challenges and opportunities for developing new technologies. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 1 déc 2021;96:104254.
132. Anshits AG, Kirik NP, Roguleva VG, Shigapov AN, Selyutin GE. Oxidative dimerization of methane over CaO doped with chlorides or alkaline metals. *Catalysis Today*. 1 févr 1989;4(3):399-407.
133. Lunsford JH. The Catalytic Oxidative Coupling of Methane. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1995;34(9):970-80.
134. Hutchings GJ, Scurrrell MS, Woodhouse JR. Oxidative coupling of methane using oxide catalysts. *Chem Soc Rev*. 1 janv 1989;18(0):251-83.
135. Karakaya C, Zhu H, Loebick C, Weissman JG, Kee RJ. A detailed reaction mechanism for oxidative coupling of methane over Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst for non-isothermal conditions. *Catalysis Today*. 15 août 2018;312:10-22.
136. Jones CA, Leonard JJ, Sofranko JA. The oxidative conversion of methane to higher hydrocarbons over alkali-promoted MnSiO₂. *Journal of Catalysis*. 1 févr 1987;103(2):311-9.
137. Nelson PF, Lukey CA, Cant NW. Isotopic evidence for direct methyl coupling and ethane to ethylene conversion during partial oxidation of methane over lithium/magnesium oxide. *J Phys Chem*. nov 1988;92(22):6176-9.
138. Nelson PF, Lukey CA, Cant NW. Measurements of kinetic isotope effects and hydrogen/deuterium distributions over methane oxidative coupling catalysts. *Journal of Catalysis*. 1 nov 1989;120(1):216-30.
139. Aydin Z, Zanina A, Kondratenko VA, Rabeah J, Li J, Chen J, et al. Effects of N₂O and Water on Activity and Selectivity in the Oxidative Coupling of Methane over Mn–Na₂WO₄/SiO₂: Role of Oxygen Species. *ACS Catal*. 21 janv 2022;12(2):1298-309.
140. Wang Y, Sourav S, Malizia JP, Thompson B, Wang B, Kunz MR, et al. Deciphering the Mechanistic Role of Individual Oxide Phases and Their Combinations in Supported Mn–Na₂WO₄ Catalysts for Oxidative Coupling of Methane. *ACS Catal*. 7 oct 2022;12(19):11886-98.
141. Shubin A, Zilberberg I, Ismagilov I, Matus E, Kerzhentsev M, Ismagilov Z. Hydrogen abstraction from methane on cristobalite supported W and Mn oxo complexes: A DFT study. *Molecular Catalysis*. 1 févr 2018;445:307-15.
142. Nishiyama T, Aika KI. Mechanism of the oxidative coupling of methane using CO₂ as an oxidant over PbO/MgO. *Journal of Catalysis*. 1 avr 1990;122(2):346-51.
143. Kalenik Z, Wolf EE. Temperature programmed isotopic exchange of lattice oxygen during methane oxidative coupling. *Catal Lett*. 1 mai 1991;11(3):309-18.
144. Dedov AG, Loktev AS, Moiseev II, Aboukais A, Lamonier JF, Filimonov IN. Oxidative coupling of methane catalyzed by rare earth oxides: Unexpected synergistic effect of the oxide mixtures. *Applied Catalysis A: General*. 10 juin 2003;245(2):209-20.
145. Matsumura Y, Sugiyama S, Moffat JB. Oxidative Coupling of Methane over Praseodymium Oxide in the Presence and Absence of Tetrachloromethane. In: *Catalytic Selective Oxidation*

- [Internet]. American Chemical Society; 1993 [cité déc 2023]. p. 326-39. (ACS Symposium Series; vol. 523). Consulté le: <https://doi.org/10.1021/bk-1993-0523.ch025>
146. Lim S, Choi JW, Suh DJ, Lee U, Song KH, Ha JM. Low-temperature oxidative coupling of methane using alkaline earth metal oxide-supported perovskites. *Catalysis Today*. 1 août 2020;352:127-33.
 147. Maitra AM. Determination of solid state basicity of rare earth oxides by thermal analysis of their carbonates. *Journal of Thermal Analysis*. 1 mars 1990;36(2):657-75.
 148. Dubois JL, Cameron CJ. Synergy between Stable Carbonates and Ytria in Selective Catalytic Oxidation of Methane. *Chemistry Letters*. 1 juill 1991;20(7):1089-92.
 149. DeBoy JM, Hicks RF. The oxidative coupling of methane over alkali, alkaline earth, and rare earth oxides [Internet]. ACS Publications. American Chemical Society; 2002 [cité déc 2023]. Consulté le: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie00081a004>
 150. Osada Y, Koike S, Fukushima T, Ogasawara S, Shikada T, Ikariya T. Oxidative coupling of methane over Y₂O₃CaO catalysts. *Applied Catalysis*. 12 mars 1990;59(1):59-74.
 151. Wang J, Cai L, Cao Z, Zhu X, Yang W. Perovskite catalysts for oxidative coupling of methane improved by Y-doping. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2023;18(2):e2863.
 152. Haneda M, Katsuragawa Y, Nakamura Y, Towata A. Promoting Effect of Cerium Oxide on the Catalytic Performance of Yttrium Oxide for Oxidative Coupling of Methane. *Frontiers in Chemistry* [Internet]. 2018 [cité oct 2023];6. Consulté le: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2018.00581>
 153. Carreiro JASP, Baerns M. Oxidative coupling of methane: I. Alkaline earth compound catalysts. *Journal of Catalysis*. 1 mai 1989;117(1):258-65.
 154. Maitra AM, Campbell I, Tyler RJ. Influence of basicity on the catalytic activity for oxidative coupling of methane. *Applied Catalysis A: General*. 4 juin 1992;85(1):27-46.
 155. Ito T, Lunsford JH. Synthesis of ethylene and ethane by partial oxidation of methane over lithium-doped magnesium oxide. *Nature*. avr 1985;314(6013):721-2.
 156. Ito T, Wang J, Lin CH, Lunsford JH. Oxidative dimerization of methane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst. *J Am Chem Soc*. 1 sept 1985;107(18):5062-8.
 157. Mirodatos C, Perrichon V, Durupty MC, Moral P. Deactivation of Alkali Promoted Magnesia in Oxidative Coupling of Methane. In: Delmon B, Froment GF, éditeurs. *Studies in Surface Science and Catalysis* [Internet]. Elsevier; 1987 [cité déc 2023]. p. 183-95. (Catalyst Deactivation 1987; vol. 34). Consulté le: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299109603591>
 158. Kwon D, Yang I, Sim Y, Ha JM, Jung JC. A K₂NiF₄-type La₂Li_{0.5}Al_{0.5}O₄ catalyst for the oxidative coupling of methane (OCM). *Catalysis Communications*. 1 août 2019;128:105702.
 159. Korf SJ, Roos JA, De Bruijn NA, Van Ommen JG, Ross JRH. Lithium chemistry of lithium doped magnesium oxide catalysts used in the oxidative coupling of methane. *Applied Catalysis*. 5 févr 1990;58(1):131-46.

160. Elkins TW, Roberts SJ, Hagelin-Weaver HE. Effects of alkali and alkaline-earth metal dopants on magnesium oxide supported rare-earth oxide catalysts in the oxidative coupling of methane. *Applied Catalysis A: General*. 25 nov 2016;528:175-90.
161. Özdemir H, Çiftçioğlu E, Faruk Öksüzömer MA. Lanthanum based catalysts for oxidative coupling of methane: Effect of morphology and structure. *Chemical Engineering Science*. 15 avr 2023;270:118520.
162. Schucker RC, Derrickson KJ, Ali AK, Caton NJ. Identification of the Optimum Catalyst and Operating Conditions for Oxidative Coupling of Methane: Activity and Selectivity of Alkaline Earth-Doped Lanthanides. *Ind Eng Chem Res*. 14 oct 2020;59(41):18434-46.
163. Kiatsaengthong D, Jaroenpanon K, Somchuea P, Chuksaw T, Chareonpanich M, Faungnawakij K, et al. Effects of Mg, Ca, Sr, and Ba Dopants on the Performance of La₂O₃ Catalysts for the Oxidative Coupling of Methane. *ACS Omega*. 18 janv 2022;7(2):1785-93.
164. Erarslanoglu Y, Onal I, Dogu T, Senkan S. Oxidative coupling of methane. The effect of strontium and sodium dopants on catalytic performance of Y₂O₃, a p-type semiconductor material. *Applied Catalysis A: General*. 8 oct 1996;145(1):75-84.
165. Yu L, Li W, Ducarme V, Mirodatos C, Martin GA. Inhibition of gas-phase oxidation of ethylene in the oxidative conversion of methane and ethane over CaO, La₂O₃/CaO and SrO–La₂O₃/CaO catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 14 déc 1998;175(1):173-9.
166. Palermo A, Holgado Vazquez JP, Lee AF, Tikhov MS, Lambert RM. Critical influence of the amorphous silica-to-cristobalite phase transition on the performance of Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalysts for the oxidative coupling of methane. *Journal of Catalysis*. 25 juill 1998;177(2):259-66.
167. Chuksaw T, Tiyatha W, Jaroenpanon K, Witoon T, Kongkachuichay P, Chareonpanich M, et al. Synthesis of value-added hydrocarbons via oxidative coupling of methane over MnTiO₃-Na₂WO₄/SBA-15 catalysts. *Process Safety and Environmental Protection*. 1 avr 2021;148:1110-22.
168. Jiang ZC, Yu CJ, Fang XP, Li SB, Wang HL. Oxide/support interaction and surface reconstruction in the sodium tungstate(Na₂WO₄)/silica system. *J Phys Chem*. 1 déc 1993;97(49):12870-5.
169. Wu J, Li S. The Role of Distorted WO₄ in the Oxidative Coupling of Methane on Supported Tungsten Oxide Catalysts. *J Phys Chem*. 1 mars 1995;99(13):4566-8.
170. Yunarti RT, Gu S, Choi JW, Jae J, Suh DJ, Ha JM. Oxidative Coupling of Methane Using Mg/Ti-Doped SiO₂-Supported Na₂WO₄/Mn Catalysts. *ACS Sustainable Chem Eng*. 1 mai 2017;5(5):3667-74.
171. Ji S, Xiao T, Li S, Chou L, Zhang B, Xu C, et al. Surface WO₄ tetrahedron: the essence of the oxidative coupling of methane over MnWO₄/Mn/SiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*. 15 nov 2003;220(1):47-56.
172. Elkins TW, Hagelin-Weaver HE. Characterization of Mn–Na₂WO₄/SiO₂ and Mn–Na₂WO₄/MgO catalysts for the oxidative coupling of methane. *Applied Catalysis A: General*. 1 mai 2015;497:96-106.

173. Mazzara C, Jupille J, Flank AM, Lagarde P. Stereochemical Order around Sodium in Amorphous Silica. *J Phys Chem B*. 1 avr 2000;104(15):3438-45.
174. Palermo A, Holgado Vazquez JP, Lambert RM. New efficient catalysts for the oxidative coupling of methane. *Catalysis Letters*. 1 sept 2000;68(3):191-6.
175. Ji S fu, Xiao T cun, Li S ben, Xu C zhi, Hou R ling, Coleman KS, et al. The relationship between the structure and the performance of Na-W-Mn/SiO₂ catalysts for the oxidative coupling of methane. *Applied Catalysis A: General*. 8 févr 2002;225(1):271-84.
176. Kiani D, Sourav S, Wachs IE, Baltrusaitis J. Synthesis and molecular structure of model silica-supported tungsten oxide catalysts for oxidative coupling of methane (OCM). *Catal Sci Technol*. 26 mai 2020;10(10):3334-45.
177. Mahmoodi S, Ehsani MR, Ghoreishi SM. Effect of promoter in the oxidative coupling of methane over synthesized Mn/SiO₂ nanocatalysts via incipient wetness impregnation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 25 nov 2010;16(6):923-8.
178. Arena F, Torre T, Raimondo C, Parmaliana A. Structure and redox properties of bulk and supported manganese oxide catalysts. *Phys Chem Chem Phys*. 1 janv 2001;3(10):1911-7.
179. Kou Y, Zhang B, Niu J zhong, Li S ben, Wang H li, Tanaka T, et al. Amorphous Features of Working Catalysts: XAFS and XPS Characterization of Mn/Na₂WO₄/SiO₂ as Used for the Oxidative Coupling of Methane. *Journal of Catalysis*. 25 janv 1998;173(2):399-408.
180. Parishan S, Nowicka E, Fleischer V, Schulz C, Colmenares MG, Rosowski F, et al. Investigation into Consecutive Reactions of Ethane and Ethene Under the OCM Reaction Conditions over Mn_xO_y-Na₂WO₄/SiO₂ Catalyst. *Catal Lett*. 1 juin 2018;148(6):1659-75.
181. Petit C, Rehspringer JL, Kaddouri A, Libs S, Poix P, Kiennemann A. Oxidative coupling of methane by pyrochlore oxide A₂B₂O₇ (A = rare earth, B = Ti, Zr, Sn). Relation between C₂ selectivity and B-O bond energy. *Catalysis Today*. 27 mars 1992;13(2):409-16.
182. Mims CA, Jacobson AJ, Hall RB, Lewandowski JT. Methane Oxidative Coupling over Nonstoichiometric Bismuth-Tin Pyrochlore Catalysts. *Journal of Catalysis*. 1 mai 1995;153(2):197-207.
183. Roger AC, Petit C, Kiennemann A. Effect of Metallo-organic Precursors on the Synthesis of Sm-Sn Pyrochlore Catalysts: Application to the Oxidative Coupling of Methane. *Journal of Catalysis*. 15 avr 1997;167(2):447-59.
184. Xu J, Zhang Y, Xu X, Fang X, Xi R, Liu Y, et al. Constructing La₂B₂O₇ (B = Ti, Zr, Ce) Compounds with Three Typical Crystalline Phases for the Oxidative Coupling of Methane: The Effect of Phase Structures, Superoxide Anions, and Alkalinity on the Reactivity. *ACS Catal*. 3 mai 2019;9(5):4030-45.
185. Xu J, Zhang Y, Liu Y, Fang X, Xu X, Liu W, et al. Optimizing the Reaction Performance of La₂Ce₂O₇-Based Catalysts for Oxidative Coupling of Methane (OCM) at Lower Temperature by Lattice Doping with Ca Cations. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;2019(2):183-94.
186. Murthy PR, Liu Y, Wu G, Diao Y, Shi C. Oxidative Coupling of Methane: Perspective for High-Value C₂ Chemicals. *Crystals*. sept 2021;11(9):1011.

187. Cruellas A, Melchiori T, Gallucci F, van Sint Annaland M. Advanced reactor concepts for oxidative coupling of methane. *Catalysis Reviews*. 3 juill 2017;59(3):234-94.
188. Son M, Park SJ, Lee YJ, Park MJ. Design of a microchannel-based reactor module for thermally coupled reactions: Oxidative coupling and steam reforming of methane. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1 déc 2018;127:102-10.
189. Santamaría J, Menéndez M, Peña JA, Barahona JI. Methane oxidative coupling in fixed bed catalytic reactors with a distributed oxygen feed. A simulation study. *Catalysis Today*. 27 mars 1992;13(2):353-60.
190. Hoffmann F, Lenglet E, Mege P. Thin multi-stage catalytic reactor with internal heat exchanger, and use thereof [Internet]. US20020159933A1, 2002 [cité déc 2023]. Consulté le: <https://patents.google.com/patent/US20020159933A1/en>
191. Schammel WP, Wolfenbarger J, Ajinkya M, McCarty J, Cizeron JM, Weinberger S, et al. Oxidative coupling of methane systems and methods [Internet]. US20140107385A1, 2014 [cité déc 2023]. Consulté le: <https://patents.google.com/patent/US20140107385A1/en>
192. Geerts JWMH, Kasteren HMN van, Wiele K van der. Molten salts in a bubble column reactor as catalysts for the oxidative coupling of methane. *J Chem Soc, Chem Commun*. 1 janv 1990;(11):802-3.
193. Branco JB, Ferreira AC, do Rego AMB, Ferraria AM, Lopes G, Gasche TA. Oxidative coupling of methane over KCl–LnCl₃ eutectic molten salt catalysts. *Journal of Molecular Liquids*. 1 mars 2014;191:100-6.
194. Vandewalle LA, Van de Vijver R, Van Geem KM, Marin GB. The role of mass and heat transfer in the design of novel reactors for oxidative coupling of methane. *Chemical Engineering Science*. 28 avr 2019;198:268-89.
195. Kim M, Arndt S, Yildiz M, Schomäcker R, Görke O, Repke JU, et al. Reaction engineering of oxidative coupling of methane: Experimental observations and analysis of the impacts of operating parameters. *Chemical Engineering Research and Design*. 1 août 2021;172:84-98.
196. Godini HR, Gili A, Görke O, Simon U, Hou K, Wozny G. Performance Analysis of a Porous Packed Bed Membrane Reactor for Oxidative Coupling of Methane: Structural and Operational Characteristics. *Energy Fuels*. 20 févr 2014;28(2):877-90.
197. Bhatia S, Thien CY, Mohamed AR. Oxidative coupling of methane (OCM) in a catalytic membrane reactor and comparison of its performance with other catalytic reactors. *Chemical Engineering Journal*. 15 mai 2009;148(2):525-32.
198. Deschamps A, Avrillon R, Mileo JC. Les Membranes De Permeation Gazeuse: Caractéristiques Et Principales Applications Industrielles. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*. 1989;98(9-10):703-20.
199. Farrell BL, Igenegbai VO, Linic S. A Viewpoint on Direct Methane Conversion to Ethane and Ethylene Using Oxidative Coupling on Solid Catalysts. *ACS Catal*. 1 juill 2016;6(7):4340-6.
200. Aseem A, Harold MP. C₂ yield enhancement during oxidative coupling of methane in a nonpermselective porous membrane reactor. *Chemical Engineering Science*. 16 janv 2018;175:199-207.

201. Eng D, Stoukides M. Catalytic and Electrocatalytic Methane Oxidation with Solid Oxide Membranes. *Catalysis Reviews*. 1 août 1991;33(3-4):375-412.
202. Karakaya C, Kee RJ. Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science*. 1 juill 2016;55:60-97.
203. Pirro L, Mendes P, Vandegehuchte B, Marin G, Thybaut J. Catalyst screening for the Oxidative Coupling of Methane: from isothermal to adiabatic operation via microkinetic simulations. *Reaction Chemistry & Engineering*. 30 janv 2020;5.
204. Cruellas A, Heezius J, Spallina V, van Sint Annaland M, Medrano JA, Gallucci F. Oxidative Coupling of Methane in Membrane Reactors; A Techno-Economic Assessment. *Processes*. mars 2020;8(3):274.
205. Ethylene Production by Oxidative Coupling of Methane: New Process Flow Diagram Based on Adsorptive Separation.
206. Eng D, Chiang PH, Stoukides M. Methane Oxidative Coupling: Technical and Economic Evaluation of a Chemical Cogenerative Fuel Cell. *Energy Fuels*. 1 sept 1995;9(5):794-801.
207. Kodama S, Kikuchi R, Fujiwara N, Tada S, Kobayashi Y, Oyama ST. Oxidative Coupling of Methane in Solid Oxide Electrolysis Cell. *ECS Trans*. 10 juill 2019;91(1):2697.
208. Zhu C, Hou S, Hu X, Lu J, Chen F, Xie K. Electrochemical conversion of methane to ethylene in a solid oxide electrolyzer. *Nat Commun*. 12 mars 2019;10(1):1173.
209. Kyun Kim S, Kwon Y il, Beom Kim Y, Jung J, Kang S, Hoon Joo J. Novel approach to integrate CO₂ utilization coupled with direct methane conversion to C₂ products using solid oxide electrolysis cell. *Chemical Engineering Journal*. 15 sept 2022;444:136619.
210. Zhang Y, Cho Y, Yamaguchi A, Peng X, Miyauchi M, Abe H, et al. CO₂ oxidative coupling of methane using an earth-abundant CaO-based catalyst. *Sci Rep*. 29 oct 2019;9(1):15454.
211. Aika K ichi, Nishiyama T. Utilisation of CO₂ in the oxidative coupling of methane over PbO–MgO and PbO–CaO. *J Chem Soc, Chem Commun*. 1 janv 1988;(1):70-1.
212. Cai Y, Chou L, Li S, Zhang B, Zhao J. Selective Conversion of Methane to C₂ Hydrocarbons Using Carbon Dioxide over Mn–SrCO₃ Catalysts. *Catalysis Letters*. 1 mars 2003;86(4):191-5.
213. Asami K, Fujita T, Kusakabe K ichi, Nishiyama Y, Ohtsuka Y. Conversion of methane with carbon dioxide into C₂ hydrocarbons over metal oxides. *Applied Catalysis A: General*. 8 juin 1995;126(2):245-55.
214. Chen C, Xu Y, Li G, Guo X. Oxidative coupling of methane by carbon dioxide: a highly C₂ selective La₂O₃/ZnO catalyst. *Catal Lett*. 1 sept 1996;42(3):149-53.
215. Wang Y, Ohtsuka Y. CaO–ZnO Catalyst for Selective Conversion of Methane to C₂ Hydrocarbons Using Carbon Dioxide as the Oxidant. *Journal of Catalysis*. 15 mai 2000;192(1):252-5.
216. Roguleva VG, Nikiphorova MA, Selyutin GE, Selina VP, Rubaylo AI, Anshits AG. The role of structural defects of cao-catalysts in the oxidative methane coupling. *Catalysis Today*. 6 avr 1992;13(4):581-4.

217. Roguleva VG, Nikiphorova MA, Maksimov NG, Anshits AG. Oxidative coupling of methane over Li/CaO catalysts Using O₂ and N₂O as oxidants. *Catalysis Today*. 27 mars 1992;13(2):219-26.
218. Roguleva VG, Kondratenko EV, Maksimov NG, Selyutin GE, Anshits AG. The influence of the reaction medium of oxidative methane coupling on the nature of bulk defects of the Li/CaO system. *Catal Lett*. 1992;16(1-2):165-71.
219. Ferreira AC, Gasche TA, Leal JP, Branco JB. Methane activation with nitrous oxide over bimetallic oxide Ca-lanthanide nanocatalysts. *Molecular Catalysis*. 1 déc 2017;443:155-64.
220. Arinaga AM, Ziegelski MC, Marks TJ. Alternative Oxidants for the Catalytic Oxidative Coupling of Methane. *Angewandte Chemie International Edition*. 2021;60(19):10502-15.
221. Zhu Q, Wegener SL, Xie C, Uche O, Neurock M, Marks TJ. Sulfur as a selective « soft » oxidant for catalytic methane conversion probed by experiment and theory. *Nat Chem*. févr 2013;5(2):104-9.
222. Asami K, Omata K, Fujimoto K, Tominaga H. Vapor-phase oxidative coupling of methane under pressure. *Energy Fuels*. 1 juill 1988;2(4):574-7.
223. Maitra AM. Critical performance evaluation of catalysts and mechanistic implications for oxidative coupling of methane. *Applied Catalysis A: General*. 7 oct 1993;104(1):11-59.
224. Yu C, Li W, Feng W, Qi A, Chen Y. Correlations between p-Type Semiconductivity and C₂ Selectivity for Oxidative Coupling of Methane (OCM) Over Acceptor Doped SrTiO₃. In: Gucci L, Solymosi F, Tétényi P, éditeurs. *Studies in Surface Science and Catalysis* [Internet]. Elsevier; 1993 [cité janv 2024]. p. 1119-30. (New Frontiers in Catalysis - Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest, 19-24 July 1992; vol. 75). Consulté le: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299108644389>
225. Jo S, Kim T, Lee DH, Kang WS, Song YH. Effect of the Electric Conductivity of a Catalyst on Methane Activation in a Dielectric Barrier Discharge Reactor. *Plasma Chem Plasma Process*. 1 janv 2014;34(1):175-86.
226. Kim J, Kim YJ, Ferree M, Gunduz S, Co AC, Kim M, et al. In-situ exsolution of bimetallic CoFe nanoparticles on (La,Sr)FeO₃ perovskite: Its effect on electrocatalytic oxidative coupling of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1 févr 2023;321:122026.
227. Feng R, Niu P, Hou B, Wang Q, Jia L, Lin M, et al. Synthesis and characterization of the flower-like La_xCe_{1-x}O_{1.5+δ} catalyst for low-temperature oxidative coupling of methane. *Journal of Energy Chemistry*. 1 avr 2022;67:342-53.
228. Galadima A, Muraza O. Revisiting the oxidative coupling of methane to ethylene in the golden period of shale gas: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 25 mai 2016;37:1-13.
229. Damasceno S, Trindade FJ, Fonseca FC, Florio DZ de, Ferlauto AS. Oxidative coupling of methane in chemical looping design. *Fuel Processing Technology*. 15 juin 2022;231:107255.
230. Aseem A, Jeba GG, Conato MT, Rimer JD, Harold MP. Oxidative coupling of methane over mixed metal oxide catalysts: Steady state multiplicity and catalyst durability. *Chemical Engineering Journal*. 1 janv 2018;331:132-43.

231. Zhang J, Kumagai H, Yamamura K, Ohara S, Takami S, Morikawa A, et al. Extra-Low-Temperature Oxygen Storage Capacity of CeO₂ Nanocrystals with Cubic Facets. *Nano Lett.* 9 févr 2011;11(2):361-4.
232. Goula G, Botzolaki G, Osatiashtiani A, Parlett CMA, Kyriakou G, Lambert RM, et al. Oxidative Thermal Sintering and Redispersion of Rh Nanoparticles on Supports with High Oxygen Ion Mobility. *Catalysts.* juin 2019;9(6):541.
233. Siakavelas GI, Charisiou ND, Alkhoori S, Alkhoori AA, Sebastian V, Hinder SJ, et al. Highly selective and stable nickel catalysts supported on ceria promoted with Sm₂O₃, Pr₂O₃ and MgO for the CO₂ methanation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental.* 1 mars 2021;282:119562.
234. Wang Z, Liu Y, Li F, Dubovyk V, Guo M, Zhu G, et al. Electrochemical sensing platform based on graphitized and carboxylated multi-walled carbon nanotubes decorated with cerium oxide nanoparticles for sensitive detection of methyl parathion. *Journal of Materials Research and Technology.* 1 juill 2022;19:3738-48.
235. Fifere N, Airinei A, Asandulesa M, Rotaru A, Ursu EL, Doroftei F. Investigating the Vibrational, Magnetic and Dielectric Properties, and Antioxidant Activity of Cerium Oxide Nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences.* janv 2022;23(22):13883.
236. Maulidanti EG, Awaji M, Asami K. Low temperature oxidative coupling of methane over cerium oxide based catalyst. *Gas Science and Engineering.* 1 août 2023;116:205057.
237. Siakavelas GI, Charisiou ND, Alkhoori A, Sebastian V, Hinder SJ, Baker MA, et al. Cerium oxide catalysts for oxidative coupling of methane reaction: Effect of lithium, samarium and lanthanum dopants. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 1 avr 2022;10(2):107259.
238. Linthorst JA. An overview: origins and development of green chemistry. *Found Chem.* 1 avr 2010;12(1):55-68.
239. US EPA O. Pollution Prevention Act of 1990 [Internet]. 2013 [cité janv 2024]. Consulté le: <https://www.epa.gov/p2/pollution-prevention-act-1990>
240. Anastas PT, Warner JC. Green chemistry: theory and practice [Internet]. Oxford [England]: Oxford University Press; 1998 [cité janv 2024]. 135 p. Consulté le: <http://catdir.loc.gov/catdir/enhancements/fy0635/98036292-t.html>
241. Anastas PT, Kirchoff MM. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *Acc Chem Res.* 1 sept 2002;35(9):686-94.
242. Liander H. The utilisation of natural gases for the ammonia process. *Trans Faraday Soc.* 1 janv 1929;25(0):462-72.
243. Christian Enger B, Lødeng R, Holmen A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Applied Catalysis A: General.* 31 août 2008;346(1):1-27.
244. Jurado Fuentes D. Etude de catalyseurs structurés pour le post-traitement du gaz de synthèse issu de la gazéification de bois pressé [Internet] [These de doctorat]. Strasbourg; 2020 [cité avr 2023]. Consulté le: <https://www.theses.fr/2020STRAF029>

245. Prettre M, Eichner C, Perrin M. The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen. *Trans Faraday Soc.* 1 janv 1946;42(0):335b-39.
246. Nickel Cours Indice NIUSD, Cotation Bourse LME - Boursorama [Internet]. [cité déc 2023]. Consulté le: <https://www.boursorama.com/bourse/indices/cours/7xNIUSD/>
247. Cours de l'or et Prix des métaux précieux – Cookson-CLAL [Internet]. [cité déc 2023]. Consulté le: <https://www.cookson-clal.com/cours/>
248. Substances critiques et stratégiques | MineralInfo [Internet]. [cité déc 2023]. Consulté le: <https://www.mineralinfo.fr/fr/securite-des-approvisionnements-pour-leconomie/substances-critiques-strategiques>
249. Bengaard HS, Nørskov JK, Sehested J, Clausen BS, Nielsen LP, Molenbroek AM, et al. Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts. *Journal of Catalysis.* 25 juill 2002;209(2):365-84.
250. Elbadawi AH, Ge L, Li Z, Liu S, Wang S, Zhu Z. Catalytic partial oxidation of methane to syngas: review of perovskite catalysts and membrane reactors. *Catalysis Reviews.* 2 janv 2021;63(1):1-67.
251. Boukha Z, Jiménez-González C, Gil-Calvo M, de Rivas B, González-Velasco JR, Gutiérrez-Ortiz JI, et al. MgO/NiAl₂O₄ as a new formulation of reforming catalysts: Tuning the surface properties for the enhanced partial oxidation of methane. *Applied Catalysis B: Environmental.* 15 déc 2016;199:372-83.
252. Lanza R, Järås SG, Canu P. Partial oxidation of methane over supported ruthenium catalysts. *Applied Catalysis A: General.* 30 mai 2007;325(1):57-67.
253. Khatun R, Bhandari S, Poddar MK, Samanta C, Khan TS, Khurana D, et al. Partial oxidation of methane over high coke-resistant bimetallic Pt-Ni/CeO₂ catalyst: Profound influence of Pt addition on stability. *International Journal of Hydrogen Energy.* 29 nov 2022;47(92):38895-909.
254. Zhang L, Hu Y, Xu W, Huang C, Su Y, Tian M, et al. Anti-coke BaFe_{1-x}Sn_xO_{3-δ} Oxygen Carriers for Enhanced Syngas Production via Chemical Looping Partial Oxidation of Methane. *Energy Fuels.* 18 juin 2020;34(6):6991-8.
255. Ruckenstein E, Wang HY. Effect of Support on Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Supported Rhodium Catalysts. *Journal of Catalysis.* 1 oct 1999;187(1):151-9.
256. Alvarez-Galvan C, Melian M, Ruiz-Matas L, Eslava JL, Navarro RM, Ahmadi M, et al. Partial Oxidation of Methane to Syngas Over Nickel-Based Catalysts: Influence of Support Type, Addition of Rhodium, and Preparation Method. *Frontiers in Chemistry* [Internet]. 2019 [cité nov 2023];7. Consulté le: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2019.00104>
257. Velasco JA, Fernandez C, Lopez L, Cabrera S, Boutonnet M, Järås S. Catalytic partial oxidation of methane over nickel and ruthenium based catalysts under low O₂/CH₄ ratios and with addition of steam. *Fuel.* 1 août 2015;153:192-201.
258. Larimi AS, Alavi SM. Ceria-Zirconia supported Ni catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas. *Fuel.* 1 déc 2012;102:366-71.

259. Silva F de A, Ruiz JAC, de Souza KR, Bueno JMC, Mattos LV, Noronha FB, et al. Partial oxidation of methane on Pt catalysts: Effect of the presence of ceria–zirconia mixed oxide and of metal content. *Applied Catalysis A: General*. 31 juill 2009;364(1):122-9.
260. Passos FB, de Oliveira ER, Mattos LV, Noronha FB. Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/CexZr1-xO2 catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts. *Catalysis Today*. 15 mars 2005;101(1):23-30.
261. Kuhn M, Bishop SR, Rupp JLM, Tuller HL. Structural characterization and oxygen nonstoichiometry of ceria-zirconia (Ce1-xZrxO2-δ) solid solutions. *Acta Materialia*. 1 juin 2013;61(11):4277-88.
262. Chang H, Bjørgum E, Mihai O, Yang J, Lein HL, Grande T, et al. Effects of Oxygen Mobility in La-Fe-Based Perovskites on the Catalytic Activity and Selectivity of Methane Oxidation. *ACS Catal*. 20 mars 2020;10(6):3707-19.
263. Zhu J, van Ommen JG, Bouwmeester HJM, Lefferts L. Activation of O2 and CH4 on yttrium-stabilized zirconia for the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Journal of Catalysis*. 25 juill 2005;233(2):434-41.
264. Zhu J, van Ommen JG, Lefferts L. Reaction scheme of partial oxidation of methane to synthesis gas over yttrium-stabilized zirconia. *Journal of Catalysis*. 25 juill 2004;225(2):388-97.
265. Tian Y, Lu Z, Guo X, Wu P. Catalytic Activity of Ni-YSZ composite as Anode for Methane Oxidation in Solid Oxide Fuel Cells. *International Journal of Electrochemical Science*. 1 févr 2019;14(2):1093-106.
266. Maridurai T, Balaji D, Sagadevan S. Synthesis and Characterization of Yttrium Stabilized Zirconia Nanoparticles. *Mat Res*. 7 juin 2016;19:812-6.
267. Wang Y, Wang W, Hong X, Li Y, Zhang Z. Yttrium-stabilized zirconia-promoted metallic nickel catalysts for the partial oxidation of methane to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1 mars 2009;34(5):2252-9.
268. Vermeiren WJM, Blomsma E, Jacobs PA. Catalytic and thermodynamic approach of the oxyreforming reaction of methane. *Catalysis Today*. 27 mars 1992;13(2):427-36.
269. Osman AI, Meudal J, Laffir F, Thompson J, Rooney D. Enhanced catalytic activity of Ni on η-Al2O3 and ZSM-5 on addition of ceria zirconia for the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*. 5 sept 2017;212:68-79.
270. Özdemir H, Faruk Öksüzömer MA, Ali Gürkaynak M. Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H2/CO ratio and carbon deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1 nov 2010;35(22):12147-60.
271. Tang S, Lin J, Tan KL. Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO, Ni/CaO and Ni/CeO2. *Catalysis Letters*. 1 mai 1998;51(3):169-75.
272. Pantaleo G, Parola VL, Deganello F, Singha RK, Bal R, Venezia AM. Ni/CeO2 catalysts for methane partial oxidation: Synthesis driven structural and catalytic effects. *Applied Catalysis B: Environmental*. 15 juill 2016;189:233-41.

273. Flytzani-stephanopoulos M, Zhu T, Li Y. Ceria-based catalysts for the recovery of elemental sulfur from SO₂-laden gas streams. *Catalysis Today*. 1 nov 2000;62:145-58.
274. Świrk K, Rønning M, Motak M, Beaunier P, Da Costa P, Grzybek T. Ce- and Y-Modified Double-Layered Hydroxides as Catalysts for Dry Reforming of Methane: On the Effect of Yttrium Promotion. *Catalysts*. janv 2019;9(1):56.
275. Enthalpie : définition, variation & formule | StudySmarter [Internet]. StudySmarter FR. [cité mars 2024]. Consulté le: <https://www.studysmarter.fr/resumes/physique-chimie/chimie/enthalpie/>
276. Lane GS, Wolf EE. Methane utilization by oxidative coupling: I. A study of reactions in the gas phase during the cofeeding of methane and oxygen. *Journal of Catalysis*. 1 sept 1988;113(1):144-63.
277. Informatics NO of D and. WebBook de Chimie NIST [Internet]. National Institute of Standards and Technology; 2023 [cité déc 2023]. Consulté le: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
278. De Groot AM, Froment GF. The role of coke formation in catalytic partial oxidation for synthesis gas production. *Catalysis Today*. 15 août 1997;37(3):309-29.
279. une fiche SubstanceCaratexAG - Publications et outils - INRS [Internet]. [cité févr 2024]. Consulté le: https://www.inrs.fr/publications/bdd/caratex/SubstanceCaratexAG.html?refINRS=CARATEX_substance_636
280. Gold V, éditeur. The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book [Internet]. 4^e éd. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC); 2019 [cité févr 2024]. Consulté le: <https://goldbook.iupac.org/>
281. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 1 oct 2015;87(9-10):1051-69.
282. Wagner CD, Davis LE, Zeller MV, Taylor JA, Raymond RH, Gale LH. Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. *Surface and Interface Analysis*. 1981;3(5):211-25.
283. Ortiz-Bravo CA, Chagas CA, Toniolo FS. Oxidative coupling of methane (OCM): An overview of the challenges and opportunities for developing new technologies. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 1 déc 2021;96:104254.
284. Aseem A, Jeba GG, Conato MT, Rimer JD, Harold MP. Oxidative coupling of methane over mixed metal oxide catalysts: Steady state multiplicity and catalyst durability. *Chemical Engineering Journal*. 1 janv 2018;331:132-43.
285. Wang J, Chou L, Zhang B, Song H, Zhao J, Yang J, et al. Comparative study on oxidation of methane to ethane and ethylene over Na₂WO₄-Mn/SiO₂ catalysts prepared by different methods. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 15 févr 2006;245(1):272-7.
286. Silice cristalline (FT 232). Généralités - Fiche toxicologique - INRS [Internet]. [cité févr 2024]. Consulté le: https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_232

287. Palermo A, Holgado Vazquez JP, Lee AF, Tikhov MS, Lambert RM. Critical influence of the amorphous silica-to-cristobalite phase transition on the performance of Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalysts for the oxidative coupling of methane. *Journal of Catalysis*. 25 juill 1998;177(2):259-66.
288. Shi J, Yao L, Hu C. Effect of CO₂ on the structural variation of Na₂WO₄/Mn/SiO₂ catalyst for oxidative coupling of methane to ethylene. *Journal of Energy Chemistry*. 1 juill 2015;24(4):394-400.
289. Nipan GD. Phase states of Na/W/Mn/SiO₂ composites at temperatures of catalytic oxidative coupling of methane. *Inorg Mater*. 1 oct 2014;50(10):1012-7.
290. Iwamatsu E, Moriyama T, Takasaki N, Aika K. Oxidative Coupling of Methane Over Promoted Magnesium Oxide Catalysts; Relation Between Activity and Specific Surface Area. In: Bibby DM, Chang CD, Howe RF, Yurchak S, éditeurs. *Studies in Surface Science and Catalysis* [Internet]. Elsevier; 1988 [cité juin 2024]. p. 373-82. (Methane Conversion; vol. 36). Consulté le: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299109605280>
291. Lee MR, Park MJ, Jeon W, Choi JW, Suh YW, Suh DJ. A kinetic model for the oxidative coupling of methane over Na₂WO₄/Mn/SiO₂. *Fuel Processing Technology*. 1 avr 2012;96:175-82.
292. Simon U, Görke O, Berthold A, Arndt S, Schomäcker R, Schubert H. Fluidized bed processing of sodium tungsten manganese catalysts for the oxidative coupling of methane. *Chemical Engineering Journal*. 15 avr 2011;168(3):1352-9.
293. Fleischer V, Simon U, Parishan S, Colmenares MG, Görke O, Gurlo A, et al. Investigation of the role of the Na₂WO₄/Mn/SiO₂ catalyst composition in the oxidative coupling of methane by chemical looping experiments. *Journal of Catalysis*. 1 avr 2018;360:102-17.
294. Gholipour Z, Malekzadeh A, Hatami R, Mortazavi Y, Khodadadi A. Oxidative coupling of methane over (Na₂WO₄+Mn or Ce)/SiO₂ catalysts: In situ measurement of electrical conductivity. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 1 janv 2010;19(1):35-42.
295. Tang L, Choi J, Lee WJ, Patel J, Chiang K. Metal effects in Mn-Na₂WO₄/SiO₂ upon the conversion of methane to higher hydrocarbons. 1. 1 mars 2017;5(1):13-29.
296. Shahri SMK, Alavi SM. Kinetic studies of the oxidative coupling of methane over the Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 1 mars 2009;18(1):25-34.
297. Liu H, Wang X, Yang D, Gao R, Wang Z, Yang J. Scale up and stability test for oxidative coupling of methane over Na₂WO₄-Mn/SiO₂ catalyst in a 200 ml fixed-bed reactor. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 1 mars 2008;17(1):59-63.
298. Karimi A, Ahmadi R. Catalytic oxidative coupling of methane - Experimental investigation and optimization of operational conditions. CHISA 2008 - 18th International Congress of Chemical and Process Engineering. 1 janv 2008;
299. Shahri SMK, Pour AN. Ce-promoted Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst for oxidative coupling of methane at atmospheric pressure. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 1 janv 2010;19(1):47-53.
300. Taniewski M, Lachowicz A, Skutil K, Czechowicz D. The effect of dilution of the catalyst bed on its heat-transfer characteristics in oxidative coupling of methane. *Chemical Engineering Science*. 1 sept 1996;51(18):4271-8.

301. Sadjadi S, Simon U, Godini HR, Görke O, Schomäcker R, Wozny G. Reactor material and gas dilution effects on the performance of miniplant-scale fluidized-bed reactors for oxidative coupling of methane. *Chemical Engineering Journal*. 1 déc 2015;281:678-87.
302. Pacheco Filho JGA, Eon JG, Schmal M. Oxidative coupling of methane on Ce/Na/CaO catalysts. *Catalysis Letters*. 1 sept 2000;68(3):197-202.
303. Özdemir H, Öksüzömer MAF, Ali Gürkaynak M. Studies on oxidative coupling of methane using Sm₂O₃-based catalysts. *Chemical Engineering Communications*. 2 janv 2019;206(1):48-60.
304. Zhang T, Amiridis MD. Hydrogen production via the direct cracking of methane over silica-supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 27 févr 1998;167(2):161-72.
305. USGS.gov | Science for a changing world [Internet]. [cité févr 2024]. Consulté le: <https://www.usgs.gov/>
306. Tungstène (W) | MineralInfo [Internet]. [cité févr 2024]. Consulté le: <https://www.mineralinfo.fr/fr/substance/tungstene-w>
307. Jurado Fuentes D. Etude de catalyseurs structurés pour le post-traitement du gaz de synthèse issu de la gazéification de bois pressé [Internet] [These de doctorat]. Strasbourg; 2020 [cité avr 2023]. Consulté le: <https://www.theses.fr/2020STRAF029>
308. Fournet G. Étude de la loi de Vegard. *J Phys Radium*. 1 juin 1953;14(6):374-80.
309. Kogler M, Köck EM, Bielz T, Pfaller K, Klötzer B, Schmidmair D, et al. Hydrogen Surface Reactions and Adsorption Studied on Y₂O₃, YSZ, and ZrO₂. *J Phys Chem C*. 24 avr 2014;118(16):8435-44.
310. Kwon D, Yang I, An S, Cho J, Ha JM, Jung JC. A study on active sites of A₂BO₄ catalysts with perovskite-like structures in oxidative coupling of methane. *Molecular Catalysis*. 1 avr 2021;506:111548.
311. Sun W, Gao Y, Zhao G, Si J, Liu Y, Lu Y. Mn₂O₃-Na₂WO₄ doping of CexZr1-xO₂ enables increased activity and selectivity for low temperature oxidative coupling of methane. *Journal of Catalysis*. 1 août 2021;400:372-86.
312. Zhou X, Pang Y, Liu Z, Vovk EI, van Bavel AP, Li S, et al. Active oxygen center in oxidative coupling of methane on La₂O₃ catalyst. *Journal of Energy Chemistry*. 1 sept 2021;60:649-59.
313. Sim Y, Kwon D, An S, Ha JM, Oh TS, Jung JC. Catalytic behavior of ABO₃ perovskites in the oxidative coupling of methane. *Molecular Catalysis*. 1 juin 2020;489:110925.
314. Romeo M, Bak K, El Fallah J, Le Normand F, Hilaire L. XPS Study of the reduction of cerium dioxide. *Surface and Interface Analysis*. 1993;20(6):508-12.
315. Creaser DA, Harrison PG, Morris MA, Wolfendale BA. X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation and reduction of a cerium(III) oxide/cerium foil substrate. *Catal Lett*. 1 mars 1994;23(1):13-24.
316. Galván-Ruiz M, Hernández J, Baños L, Noriega-Montes J, Rodríguez-García ME. Characterization of Calcium Carbonate, Calcium Oxide, and Calcium Hydroxide as Starting Point to the Improvement of Lime for Their Use in Construction. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 1 nov 2009;21(11):694-8.

317. Asgari-Fard Z, Sabet M, Salavati-Niasari M. Synthesis and Characterization of Strontium Carbonate Nanostructures via Simple Hydrothermal Method. *High Temperature Materials and Processes*. 1 févr 2016;35(2):215-20.
318. Aramendía MA, Benítez JA, Borau V, Jiménez C, Marinas JM, Ruiz JR, et al. Characterization of Various Magnesium Oxides by XRD and ^1H MAS NMR Spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*. 1 avr 1999;144(1):25-9.
319. Vanthana Sree G, Nagaraaj P, Kalanidhi K, Aswathy CA, Rajasekaran P. Calcium oxide a sustainable photocatalyst derived from eggshell for efficient photo-degradation of organic pollutants. *Journal of Cleaner Production*. 10 oct 2020;270:122294.
320. Razouk RI, Mikhail RSh. Surface Properties of Magnesium Oxide. *J Phys Chem*. 1 juill 1957;61(7):886-91.
321. Miccio F, Murri AN, Landi E. High-Temperature Capture of CO_2 by Strontium Oxide Sorbents. *Ind Eng Chem Res*. 15 juin 2016;55(23):6696-707.
322. Müller-Buschbaum Hk. Zur Kenntnis von SrY_2O_4 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1968;358(3-4):138-46.
323. Singh V, Swapna K, Kaur S, Rao AS, Rao JL. Narrow-Band UVB-Emitting Gd-Doped SrY_2O_4 Phosphors. *J Electron Mater*. 1 mai 2020;49(5):3025-30.
324. Cérium [Internet]. L'Élémentarium. [cité avr 2024]. Consulté le: <https://lelementarium.fr/element-fiche/cerium/>
325. Principaux pays producteurs de terres rares 2023 [Internet]. Statista. [cité avr 2024]. Consulté le: <https://fr.statista.com/statistiques/570471/principaux-pays-producteurs-de-terres-rares/>
326. Zirconium (Zr) | MineralInfo [Internet]. [cité avr 2024]. Consulté le: <https://www.mineralinfo.fr/fr/substance/zirconium-zr>
327. Sulfate de strontium [Internet]. L'Élémentarium. [cité avr 2024]. Consulté le: <https://lelementarium.fr/product/sulfate-de-strontium/>
328. Carbonate de calcium [Internet]. L'Élémentarium. [cité avr 2024]. Consulté le: <https://lelementarium.fr/product/carbonate-de-calcium/>
329. Magnésium (Mg) | MineralInfo [Internet]. [cité avr 2024]. Consulté le: <https://www.mineralinfo.fr/fr/substance/magnesium-mg>
330. Conner WC, Falconer JL. Spillover in Heterogeneous Catalysis. *Chem Rev*. mai 1995;95(3):759-88.
331. Sharma V, Crozier PA, Sharma R, Adams JB. Direct observation of hydrogen spillover in Ni-loaded Pr-doped ceria. *Catalysis Today*. 17 janv 2012;180(1):2-8.
332. Omoregbe O, Majewski A, Steinberger-Wilckens R, El-kharouf A. Investigating the Effect of Ni Loading on the Performance of Yttria-Stabilised Zirconia Supported Ni Catalyst during CO_2 Methanation. *Methane*. 8 févr 2023;2:86-102.

333. La Parola V, Pantaleo G, Venezia AM. Effects of Synthesis on the Structural Properties and Methane Partial Oxidation Activity of Ni/CeO₂ Catalyst. *Catalysts*. 21 mai 2018;8:220.
334. Zhou J, Zhao J, Zhang J, Zhang T, Ye M, Liu Z. Regeneration of catalysts deactivated by coke deposition: A review. *Chinese Journal of Catalysis*. 1 juill 2020;41(7):1048-61.
335. Freni S, Calogero G, Cavallaro S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. *Journal of Power Sources*. 1 avr 2000;87(1):28-38.
336. Matras D, Vamvakeros A, M. Jacques SD, Michiel M di, Middelkoop V, Z. Ismagilov I, et al. Multi-length scale 5D diffraction imaging of Ni-Pd/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ catalyst during partial oxidation of methane. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021;9(18):11331-46.
337. Buasuk N, Saelee T, Rittirum M, Phatanasri S, Praserthdam S, Praserthdam P. Deactivating and Non-Deactivating Coking Found on Ni-Based Catalysts during Combined Steam-Dry Reforming of Methane. *Top Catal*. 1 mai 2021;64(5):357-70.
338. Peymani M, Alavi SM, Rezaei M. Synthesis gas production by catalytic partial oxidation of methane, ethane and propane on mesoporous nanocrystalline Ni/Al₂O₃ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 9 nov 2016;41(42):19057-69.
339. Zhu Q, Zhao X, Deng Y, Zhu Q, Zhao X, Deng Y. Advances in the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. *能源化学(英文版)*. 30 déc 2004;13(4):191.
340. Al-Sayari SA. Recent Developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas. *The Open Catalysis Journal* [Internet]. 4 sept 2013 [cité juill 2024];6(1). Consulté le: <https://benthamopen.com/ABSTRACT/TOCATJ-6-17>
341. Miao Q, Xiong G, Sheng S, Cui W, Xu L, Guo X. Partial oxidation of methane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide. *Applied Catalysis A: General*. 12 juin 1997;154(1):17-27.
342. Lanthanide Resources and Alternatives [Internet]. Oakdene Hollins. 2010 [cité avr 2024]. Consulté le: <https://www.oakdenehollins.com/reports/2010/5/1/lanthanide-resources-and-alternatives>
343. République démocratique du Congo : les petits forçats du cobalt [Internet]. Amnesty France. [cité avr 2024]. Consulté le: <https://www.amnesty.fr/actualites/republique-democratique-du-congo-enfants-cobalt-face-cachee-de-nos-batterie>
344. Canada R naturelles. Faits sur le minerai de fer [Internet]. Ressources naturelles Canada; 2018 [cité avr 2024]. Consulté le: <https://ressources-naturelles.canada.ca/nos-ressources-naturelles/mines-materiaux/donnees-statistiques-et-analyses-sur-lexploitation-miniere/faits-mineraux-metaux/faits-sur-le-minerai-de-fer/20594>
345. Nickel : production minière mondiale 2023 [Internet]. Statista. [cité avr 2024]. Consulté le: <https://fr.statista.com/statistiques/564828/nickel-production-miniere-dans-le-monde/>
346. Smith AR, Klosek J. A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes. *Fuel Processing Technology*. 1 mai 2001;70(2):115-34.

347. Ivanova YA, Sutormina EF, Rudina NA, Nartova AV, Isupova LA. Effect of preparation route on Sr₂TiO₄ catalyst for the oxidative coupling of methane. *Catalysis Communications*. 1 déc 2018;117:43-8.

Développement de matériaux pour le couplage de la valorisation de CO₂ avec l'électrolyse haute température (HTE) pour la production d'éthylène

Résumé

La production de l'éthylène est un enjeu énergétique majeur du XXI^{ème} siècle. La réaction du couplage oxydant du méthane permet la production d'éthylène à partir de méthane et d'oxygène. Cette réaction présente ainsi un intérêt particulier puisqu'elle permet la production d'éthylène en s'affranchissant d'une dépendance aux matières premières pétrolières, principalement utilisées pour la production de l'éthylène. Dans cette étude l'objectif est de développer un matériau en vue d'une insertion à l'anode d'un électrolyseur haute température pour produire de l'éthylène décarboné à partir de CO₂. Après une étape de réduction à la cathode de ce même électrolyseur, du méthane peut être produit avec la technologie et power-to-methane. Le méthane est ainsi injecté à l'anode de l'électrolyseur pour effectuer la réaction du couplage oxydant du méthane. Les matériaux développés dans ce travail doivent donc répondre aux caractéristiques associées à une bonne anode et doivent agir comme catalyseur de la réaction du couplage oxydant du méthane. Ainsi la synthèse et la caractérisation d'oxydes mixtes ont été réalisées. L'activité des catalyseurs a été évaluée à l'échelle du laboratoire en variant les paramètres opératoires pour déterminer les conditions optimales pour obtenir le meilleur rendement en éthylène. Des optimisations de synthèses, avec des ajustements des compositions et des dopages, ont été réalisées pour obtenir la meilleure performance catalytique dans le cadre du couplage oxydant du méthane.

Mots clés : production d'éthylène décarboné, couplage oxydant du méthane, oxydes mixtes, synthèses, caractérisations, performances catalytiques.

Abstract

Ethylene production is a major energy challenge for the 21st century. The oxidative coupling of methane reaction enables ethylene to be produced from methane and oxygen. This reaction is therefore of particular interest as it enables ethylene production without dependence on petroleum feedstocks, which are mainly used for ethylene production. The aim of this study is to develop a material for insertion in the anode of a high-temperature electrolyzer to produce decarbonated ethylene from CO₂. After a reduction step at the cathode of the same electrolyzer, methane can be produced using power-to-methane technology. Methane is injected at the anode of the electrolyzer to carry out the oxidative coupling of methane reaction. The materials developed in this work must therefore meet the characteristics associated with a good anode and act as a catalyst for the oxidative coupling of methane reaction. Mixed oxides were synthesized and characterized. The activity of the catalysts was evaluated on a laboratory scale, varying the operating parameters to determine the optimum conditions for delivering the best ethylene yield.

Keywords: carbon-free ethylene production, oxidative coupling of methane, mixed oxides, syntheses, characterizations, catalytic performance.