

N° d'ordre : .....

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIÈRE  
FILIÈRE : CHIMIE  
SPÉCIALITÉ : CHIMIE PHYSIQUE

MEMOIRE DE MASTER ACADEMIQUE

THÈME

Reformage à sec du méthane sur des catalyseurs à base du  
Nickel supporté par la silice-alumine

Présenté par :

**KOUROU Lisa**

*Mémoire soutenu publiquement, le 24/06/2025 devant le jury composé de :*

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<b>MAZARI TASSADIT</b>	<i>Professeur</i>	UMMTO	<i>Président</i>
<b>CHEKNOUN SALEM</b>	<i>MCA</i>	UMMTO	<i>Examineur</i>
<b>DEKKAR SADIA</b>	<i>MCA</i>	UMMTO	<i>Encadrant</i>
/	/	/	/

Promotion : 2024-2025

## REMERCIEMENTS

*Ce mémoire de master a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique (LCAGC), de l'université MOULOUD MAMMARI de Tizi Ouzou, sous la direction de Mme DEKKAR Sadia.*

*En premier lieu, je remercie chaleureusement Mme DEKKAR Sadia MCA à l'université UMMTO, Directrice de ce mémoire pour son encadrement exceptionnel. Son expertise, sa patience et ses précieux conseils ont été des éléments clés dans la réussite de ce travail. Sa disponibilité et son soutien constant ont grandement facilité l'aboutissement de ce mémoire.*

*Mes remerciements s'adressent également à Mme MAZARI Tassadit Professeure à L'UMMTO, pour l'honneur qu'elle m'a fait en présidant le jury de ce mémoire.*

*Je remercie également Mr CHEKNOUN Salem MCA à l'UMMTO, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à Mme AMAOUZ Nouara Professeure à l'UMMTO et Directrice du laboratoire génie chimique et de chimie appliquée de l'université UMMTO pour son accueil au sein du laboratoire.*

*Je tiens aussi à remercier tout le personnel du laboratoire pour leur soutien, leur bienveillance et leur aide au quotidien.*

*Je remercie chaleureusement l'ensemble du personnel du centre de recherche et de développement CRD de Boumerdes de m'avoir donné l'opportunité d'effectuer un stage au sein du centre, et en particulier les membres du laboratoire et le chef de département TCF Mr BADJOU, pour leur accueil, leur encadrement, leur disponibilité et le partage généreux de leurs compétences tout au long de mon stage.*

*Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à ma famille, et en particulier à mes parents, pour leur amour, leur patience et leur soutien inconditionnel tout au long de mes études. Sans leur appui, ce projet n'aurait pas été possible.*

*Enfin, je remercie toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration de ce mémoire. Leur aide et leurs encouragements ont été indispensables à la réussite de ce travail.*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce mémoire à mes chers parents, qui m'ont toujours soutenue avec amour, patience et générosité. Leur présence constante, leurs encouragements et les nombreux sacrifices qu'ils ont consentis ont été une source inestimable de force et de motivation tout au long de mon parcours. À travers ce travail, je tiens à leur exprimer toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance.*

*A mes sœurs et mon frère*

*A mes chers amis(e)*

*À vous tous, je vous dédie ce travail, et merci de me soutenir.*

*Avec tout mon respect, **LISA***

## Listes des abréviations

**DRM** : Reformage à sec du méthane.

**GES** : Gaz à effet de serre.

**ME** : Microémulsion.

**IMP** : Imprégnation.

**AC** : Auto combustion.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**FTIR** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

**BET** : Brunauer-Emmett-Teller.

**MEB** : Microscopie Électronique à Balayage.

**TEOS**: TetraEthylOrthoSilicate.

**CPG**: Chromatographe en phase gazeuse.

**TCD** : Détecteur à conductivité thermique.

**P** : La pression partielle de l'azote.

**P<sub>0</sub>** : La pression de saturation à la température expérimentale.

**V** : Le volume de N<sub>2</sub> adsorbé.

**V<sub>m</sub>** : Le volume de N<sub>2</sub> adsorbé correspondant à une monocouche.

**C** : Une constante.

**λ** : Longueur d'onde du faisceau de rayon X.

**d** : Distance de deux plans réticulaires.

**θ** : Angle de Bragg .

**S** : La surface des pics obtenus.

**Kf** : Facteur de réponse.

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Répartition géographique des pays producteurs de gaz naturel. ....	5
<b>Figure I. 2</b> : Cycle du carbone obtenu par la réaction de reformage à sec du méthane .....	8
<b>Figure I. 3</b> : Comparaison du nombre d'études scientifiques utilisant plusieurs métaux de transition pour le reformage. ....	10
<b>Figure II. 1</b> : Organigramme de préparation du support par la méthode ME.....	22
<b>Figure II. 2</b> : Organigramme de préparation du catalyseur par la méthode IMP .....	23
<b>Figure II.3</b> : Organigramme de préparation du catalyseur par la méthode AC.....	24
<b>Figure II.4</b> : Diagramme des RX du support et des catalyseurs.....	27
<b>Figure II.5</b> : Spectre FTIR du support et des différents catalyseurs.....	29
<b>Figure II.6</b> : Micrographies du support et des catalyseurs.....	33
<b>FigureIII.1</b> : Montage du test catalytique.....	35
<b>Figures III.2</b> :Conversion de CH <sub>4</sub> en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs.....	38
<b>FigureIII.3</b> : Conversion de CO <sub>2</sub> en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs. ....	39
<b>FigureIII.4</b> : Rendement en H <sub>2</sub> en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs .....	39
<b>Figures III.5</b> : Rendement en CO en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs .....	40
<b>FigureIII.6</b> : Rapport molaire H <sub>2</sub> /CO en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs.....	41

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.2</b> :Propriétés des deux supports $\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_2$ .....	12
<b>Tableau I.3</b> :Classement de matériaux supports par ordre d'acidités décroissante .....	12
<b>Tableau II.1</b> : Réactifs utilisés pour la synthèse du support et des catalyseurs. ....	19
<b>Tableau III.1</b> :Conversions de $\text{CH}_4$ et de $\text{CO}_2$ en fonction de la température de réaction .....	37
<b>Tableau III.2</b> : Rendements en CO et en $\text{H}_2$ et rapport molaire $\text{H}_2/\text{CO}$ .....	38
<b>Tableau III.3</b> : Conversions de $\text{CH}_4$ et de $\text{CO}_2$ , rendements en CO et en $\text{H}_2$ et rapport molaire $\text{H}_2/\text{CO}$ du catalyseur AC après une réduction à $850\text{ }^\circ\text{C}$ .....	41

## Sommaire

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

### **Chapitre I: Etude bibliographique**

<b>I.1. Gaz naturel</b> .....	4
I.1.1. Généralités .....	4
I.1.2. Valorisation de gaz naturel .....	5
I.1.3. Principales voies de conversion du méthane .....	6
I.1.4. Reformage à sec du méthane .....	6
<b>I.2. Catalyseurs du reformage à sec du méthane</b> .....	8
I. 2.1. Catalyseurs supportés .....	8
I.2.1.1. Nature du métal .....	8
I.2.1.2. Effet du support .....	9
I.2.1.3. Effet de la méthode de synthèse .....	12

### **Chapitre II : Préparation et caractérisation des catalyseurs**

<b>II.1. Synthèse des supports et catalyseurs</b> .....	19
II.1.1. Réactifs utilisés .....	19
II.1.2. Synthèse du support .....	19
II.1.3. Synthèse des catalyseurs .....	21
<b>II.2 Techniques de caractérisation des catalyseurs</b> .....	23
II.2.1 Analyse par diffractométrie des rayons X .....	24
II.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	27
II.2.3. Analyse par adsorption physique de l'azote N <sub>2</sub> .....	28
II.2.4. Analyse par Microscopie Électronique à Balayage .....	30

### **Chapitre III : Réactivité des catalyseurs**

<b>III.1. Description du montage catalytique</b> .....	34
<b>III.2. Conditions opératoires</b> .....	34
<b>III.3. Formules de calculs</b> .....	35
<b>III.4. Résultats et discussion</b> .....	36

**Conclusion.....41**

**Références bibliographiques**

**Résumé**

Dans le cadre de ce travail de recherche, un stage pratique d'une durée de trois mois a été effectué au sein de l'entreprise Sonatrach, plus précisément au niveau du laboratoire TCF (Traitement et Caractérisation des Fluides). Cette expérience s'inscrit dans la continuité de la formation universitaire, en lien direct avec le sujet du mémoire portant sur la synthèse et la caractérisation de catalyseurs destinés au reformage à sec du méthane.

## **Présentation de l'entreprise Sonatrach**

Fondée en 1963, Sonatrach est la compagnie nationale algérienne des hydrocarbures. Elle constitue aujourd'hui l'un des plus grands groupes pétroliers à l'échelle du continent africain, et joue un rôle central dans l'économie du pays. Elle intervient dans tous les segments de la chaîne pétrolière et gazière : exploration, production, transformation, transport, stockage, raffinage, pétrochimie, ainsi que commercialisation sur les marchés nationaux et internationaux.

Parallèlement à ses activités industrielles, Sonatrach investit fortement dans la recherche scientifique et l'innovation technologique, notamment à travers ses laboratoires spécialisés, ses centres de recherche et ses partenariats avec des institutions académiques. Ces efforts visent à améliorer les procédés industriels, à développer de nouveaux matériaux et à promouvoir une gestion durable des ressources naturelles.

## **Déroulement du stage au laboratoire TCF**

Le stage a été réalisé au sein du laboratoire TCF, spécialisé dans les techniques de traitement et de caractérisation des matériaux et fluides. Ce laboratoire est doté d'équipements analytiques modernes, permettant la réalisation d'analyses physico-chimiques avancées sur les échantillons catalytiques.

Dans le cadre de ce stage, les analyses suivantes ont été menées :

- **Diffraction des rayons X (DRX)** : pour l'étude de la structure cristalline des catalyseurs étudiés.
- **Microscopie électronique à balayage (MEB)** : pour une étude morphologique des catalyseurs.

Ce stage m'a permis d'acquérir une expérience pratique significative dans l'utilisation d'appareils de caractérisation de haute précision. Il m'a également permis de mieux comprendre les exigences et la rigueur du travail en laboratoire industriel, d'interagir avec une équipe technique compétente, et de confronter les résultats obtenus aux attentes réelles d'un environnement de recherche appliquée. Cette immersion professionnelle a ainsi renforcé mes compétences scientifiques et techniques tout en développant mon autonomie, ma capacité d'analyse et mon esprit critique.

# Introduction

Le réchauffement climatique constitue l'un des enjeux majeurs du XXI<sup>e</sup> siècle. Il résulte principalement de l'accumulation dans l'atmosphère de gaz à effet de serre (GES), tels que le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et le méthane (CH<sub>4</sub>). Ces gaz, issus en grande partie des activités humaines (industrie, transports, agriculture...), sont responsables de l'élévation des températures moyennes, de la fonte des glaciers, de la montée du niveau des océans et de la multiplication des événements climatiques extrêmes. Le méthane, bien qu'émis en plus faible quantité que le CO<sub>2</sub>, possède un pouvoir de réchauffement global environ 25 fois supérieur sur une période de cent ans, ce qui accentue considérablement son impact environnemental.

Dans cette optique, de nombreuses recherches sont orientées vers la valorisation de ces gaz afin de limiter leur impact tout en les transformant en ressources utiles. Le reformage à sec du méthane s'inscrit dans cette démarche. Cette réaction catalytique permet de convertir simultanément le CH<sub>4</sub> et le CO<sub>2</sub> en gaz de synthèse, un mélange de monoxyde de carbone (CO) et de l'hydrogène (H<sub>2</sub>), utilisable dans plusieurs procédés industriels, notamment pour la synthèse de carburants liquides par le procédé Fischer-Tropsch. Ce processus présente ainsi un double avantage : réduire les émissions de GES et produire des molécules énergétiques à haute valeur ajoutée.

Cependant, malgré son intérêt, le reformage à sec du méthane présente des défis techniques importants. En raison de son caractère fortement endothermique, il nécessite des températures élevées pour atteindre un bon rendement, ce qui engendre une consommation énergétique importante. De plus, ces conditions favorisent la formation de dépôts carbonés sur la surface du catalyseur, menant à sa désactivation progressive. Il est donc essentiel de concevoir des catalyseurs capables d'opérer à des températures plus modérées, tout en conservant une bonne activité et une stabilité à long terme.

A ce fait, plusieurs catalyseurs ont été utilisés, parmi eux ceux à base de nickel qui restent les plus utilisés à cause de leur bonne activité comparable à celle des métaux nobles, leur disponibilité et leur prix relativement bas. Toutefois, le problème majeur des catalyseurs à base de nickel est le dépôt de carbone qui représente un principal poison des catalyseurs de reformage. Ce dernier influe négativement sur leurs performances catalytiques.

Le rôle du support est aussi important que celui du métal. En effet, le support fournit certaines propriétés texturales et structurales qui jouent un rôle important pour la stabilité de la phase active

mais aussi offre la possibilité de bien disperser la phase métallique active. Par conséquent, les performances catalytiques dépendent fortement de sa nature et de ses propriétés.

Le support mixte silice-alumine  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  est largement utilisé en catalyse hétérogène en raison de ses caractéristiques texturales avantageuses, telles qu'une surface spécifique élevée, une bonne porosité et une bonne stabilité thermique. Il favorise une dispersion homogène du nickel, essentielle pour optimiser l'activité catalytique. Par ailleurs, ses propriétés acido-basiques modulables influencent directement l'interaction entre le métal et le support, contribuant à la résistance du catalyseur à la désactivation. Ces qualités font du  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  un excellent candidat pour les réactions de reformage à sec du méthane.

Dans ce contexte, notre travail a porté sur l'étude et la comparaison des performances catalytiques des catalyseurs à base de nickel supportés sur la silice-alumine  $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , préparés selon trois méthodes différentes : l'autocombustion (AC), l'imprégnation classique (IMP) et la microémulsion (ME). L'objectif principal est d'identifier la méthode de synthèse la plus efficace pour obtenir un catalyseur performant dans la réaction de reformage à sec du méthane, en vue de produire le gaz de synthèse ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ) à basse température. Pour ce faire, les catalyseurs ont été caractérisés du point de vue textural, par sorption d'azote (BET et BJH), structural, par diffraction des rayons X (DRX). Les performances catalytiques obtenues ont ensuite été corrélées aux propriétés physico-chimiques des matériaux.

Ce travail de mémoire contient trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur le gaz naturel, valorisation du méthane et quelques catalyseurs utilisés pour la réaction de reformage à sec du méthane. Le second chapitre traite les étapes de synthèse de notre support et nos catalyseurs et leur caractérisation par plusieurs techniques utilisées, à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR), la sorption d'azote (BET et BJH) et la microscopie électronique à balayage (MEB) pour voir la morphologie et la dispersion des particules. Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés catalytiques des catalyseurs à différentes températures de réaction 600,650,700,750 et 800°C, dans la réaction de reformage à sec du méthane pour la production de gaz de synthèse ( $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$ ).



**Chapitre I**  
**Etude bibliographique**

## I.1. Gaz Naturel

### I.1.1. Généralités

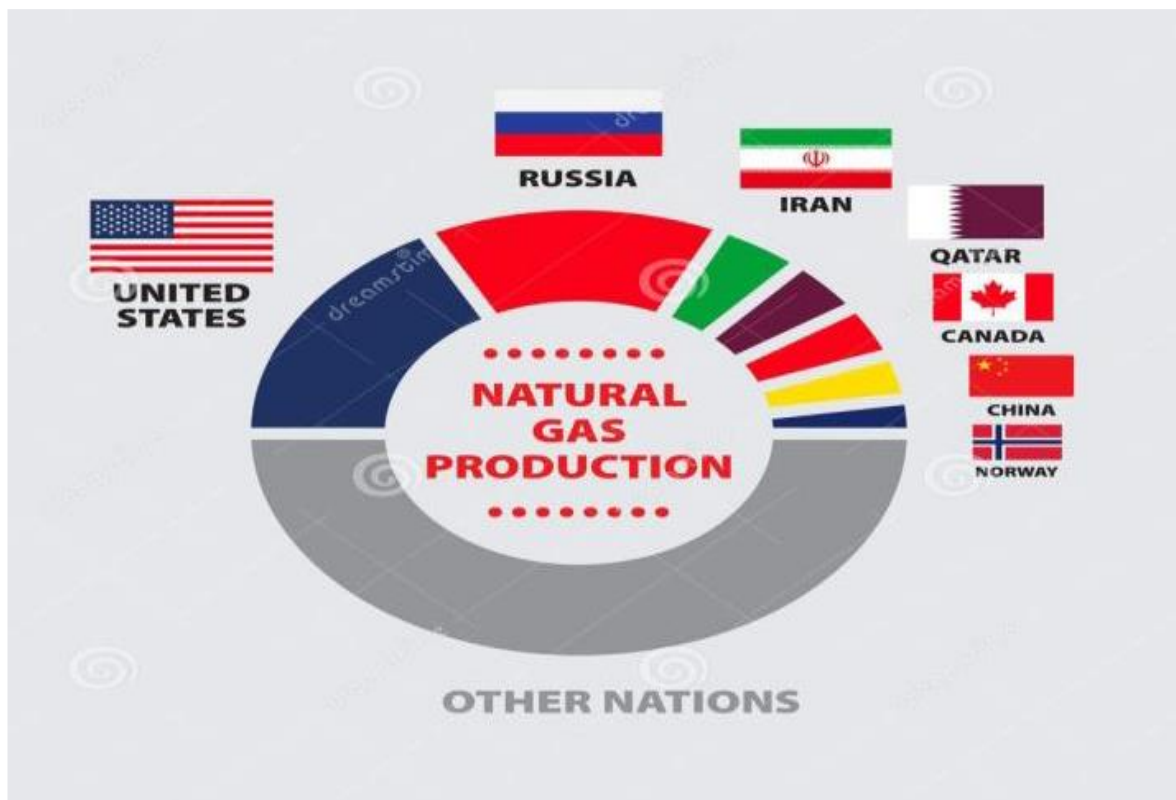
Le changement climatique, provoqué par l'augmentation des concentrations de gaz à effet de serre en particulier le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et le méthane ( $\text{CH}_4$ ) représente une préoccupation majeure à l'échelle mondiale. La majorité du  $\text{CO}_2$  émis dans l'atmosphère provient de la combustion des énergies fossiles telles que le charbon, le pétrole et le gaz naturel.

La transition énergétique, qui consiste à remplacer les énergies fossiles polluantes par des énergies propres et renouvelables s'avère aujourd'hui, une mission indispensable et urgente pour les chercheurs du monde entier afin d'assurer un avenir neutre en carbone qui s'inscrit dans le cadre du développement durable et de la lutte contre le réchauffement climatique[1].

Parmi ces sources d'énergie, le gaz naturel. Il se trouve naturellement dans des roches poreuses sous forme gazeuse[2]. Il est composé majoritairement de méthane, qui représente environ 80 % de sa teneur. Le reste est constitué d'un mélange d'hydrocarbures légers, tels que le propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), le butane ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), l'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) et le pentane ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ). Il renferme également diverses impuretés notamment des composés soufrés ( $\text{H}_2\text{S}$ ), des composés azotés, du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) ainsi que des métaux lourds (Hg, Pb, As) qu'il est indispensable d'éliminer avant toute utilisation[3].

Le gaz naturel se distingue des autres sources d'énergie par ses avantages économiques et environnementaux. Il peut être entièrement désulfuré, et sa combustion n'engendre ni pluies acides ni émissions de particules. De plus, en raison de sa richesse en hydrogène et de son pouvoir calorifique élevé ( $37\,500 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ), il est consommé de manière plus propre que le charbon ou le pétrole, contribuant ainsi moins fortement à l'effet de serre lié à l'accumulation de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Néanmoins, son transport demeure plus complexe que celui du pétrole, du fait de son état gazeux, qui implique une compressibilité élevée et une faible densité énergétique. Pour être acheminé des gisements vers les zones de consommation, le gaz naturel doit être comprimé et transporté par gazoduc, ou bien liquéfié à  $-162 \text{ °C}$  à pression atmosphérique, puis expédié par méthanier sous forme de gaz naturel liquéfié (GNL)[4].

Le gaz naturel représente la source énergétique la plus abondante par rapport aux autres sources disponibles. Ses réserves mondiales prouvées ne cessent d'augmenter et sont actuellement comparables aux estimations des ressources mondiales en pétrole brut. La durée de vie des réserves actuelles est estimée à environ 60 ans, à condition que le rythme de consommation demeure constant. Toutefois, ces réserves sont fortement concentrées, tel que cinq pays en détenant plus de la moitié : Les Etats Unis sont le premier producteur mondial de gaz naturel avec plus de 1000 milliards de mètres cubes de gaz produits en 2023. Elle est suivie par la Russie avec 586 milliards de mètres cubes, l'Iran avec 251 milliards de mètres cubes, le Canada 190 milliards de mètres cubes et le Qatar avec 181,1 milliards de mètres cubes. La **Figure I.1** illustre la répartition géographique des pays producteurs de gaz naturel.



**Figure I.1. Répartition géographique des pays producteurs de gaz naturel**

L'Algérie reste l'une des premières puissances énergétiques en Afrique. C'est ce que confirme la dernière revue statistique de Word Ennery élaboré en 2024. Cette 73<sup>ème</sup> édition indique que l'Algérie est le premier producteur de gaz naturel en Afrique en 2023 avec un niveau de production de 101 milliards de mètres cubes. Elle dépasse largement l'Egypte, classée

en seconde position avec seulement 57 milliards de mètres cubes. L'Algérie se place en 10<sup>ème</sup> position dans le monde en terme de production de gaz naturel[5].

### I.1.2. Valorisation du gaz naturel

Le gaz naturel constitue une source d'énergie majeure, utilisée dans plusieurs secteurs :

- Production d'électricité via les centrales thermiques.
- Chauffage résidentiel et industriel.
- Secteur du transport.

Sa valeur ne se limite pas uniquement à son pouvoir calorifique [6], par contre, il s'étend à son potentiel de valorisation chimique :

- Production d'hydrogène.
- Production de carbone graphitique (par décomposition du méthane).
- Production de gaz de synthèse (syngas), par différents procédés à savoir :
- Vaporeformage du méthane.
- Reformage à sec du méthane.
- Oxydation partielle du méthane.

La valorisation du gaz naturel implique essentiellement celle du méthane, principal composant de ce mélange gazeux [6]. La conversion directe du méthane en produits chimiques d'une grande valeur ajoutée reste toutefois limitée au stade expérimental. Cette limitation est principalement due à la stabilité des liaisons C-H dans la molécule de méthane, qui nécessitent une énergie élevée pour être rompues, ainsi qu'aux faibles rendements obtenus pour les produits ciblés [7]. En conséquence, les voies de transformation indirectes sont actuellement privilégiées pour une valorisation plus efficace du méthane.

### I.1.3. Les principales voies de conversion du méthane

Actuellement, la voie la plus prometteuse économiquement et adoptée pour la conversion du méthane consiste à sa valorisation en gaz de synthèse (Syngas :  $H_2 + CO$ ) suivant les différents procédés résumés dans le **Tableau I.1** [6]. Il peut être obtenu par vaporeformage, reformage à sec ou oxy-reformage du méthane, ainsi que par décomposition du méthane [4-6].

Le procédé le mieux maîtrisé et qui est utilisé à l'échelle industrielle, pour la production de l'hydrogène et du gaz de synthèse, est le vaporeformage du méthane.

Actuellement, environ 80 à 85 % de la production de gaz de synthèse repose sur la conversion du gaz naturel [7]. Ainsi, la transformation du CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub> par la réaction de reformage à sec constitue une solution doublement avantageuse : elle permet à la fois de réduire l'impact environnemental de ces gaz à effet de serre et de promouvoir une utilisation plus durable des ressources fossiles[8] . Ces technologies de transformation de gaz naturel offrent des perspectives intéressantes pour la production de syngaz (CO + H<sub>2</sub>), précurseur clé dans de nombreuses applications industrielles. Il sert d'intermédiaire dans la fabrication du méthanol, de l'ammoniac, de l'acide acétique et de ses dérivés (acétates de vinyle, de cellulose, etc.), ainsi que dans la production de carburants liquides via la synthèse Fischer-Tropsch. Les principaux procédés de transformation du méthane, ainsi que leurs réactions chimiques associées, sont présentés de manière synthétique dans le **Tableau I.1** ci-dessous.

**Tableau I.1. Différents procédés de valorisation du méthane en Syngaz**

Procédé	Réaction	$\Delta H_{25^\circ\text{C}}(\text{kJ/mol})$	H <sub>2</sub> /CO
Vaporeformage	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	206	3
Reformage à sec	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247	1
Oxydation Partielle	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-38	2

#### I.1.4. Reformage à sec du méthane

La réaction de reformage à sec du méthane (DRM) (1) est une voie de valorisation à la fois du méthane (CH<sub>4</sub>) et du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), pour produire le gaz de synthèse, un mélange

d'hydrogène ( $H_2$ ) et de monoxyde de carbone ( $CO$ ) avec un rapport molaire  $H_2/CO$  proche de 1[9]. Le cycle du carbone impliqué dans cette réaction est illustré par la **Figure I.2**



Cependant, cette réaction est fortement endothermique, et son procédé nécessite une température de réaction élevée, généralement comprise entre 650 et 1000 °C. la réaction (1) est favorable à des températures supérieures à 915 K ( $\Delta G^\circ$  à 25°C = +173 kJ·mol<sup>-1</sup> et  $\Delta G^\circ$  à 900°C = -27 kJ·mol<sup>-1</sup>) [10].

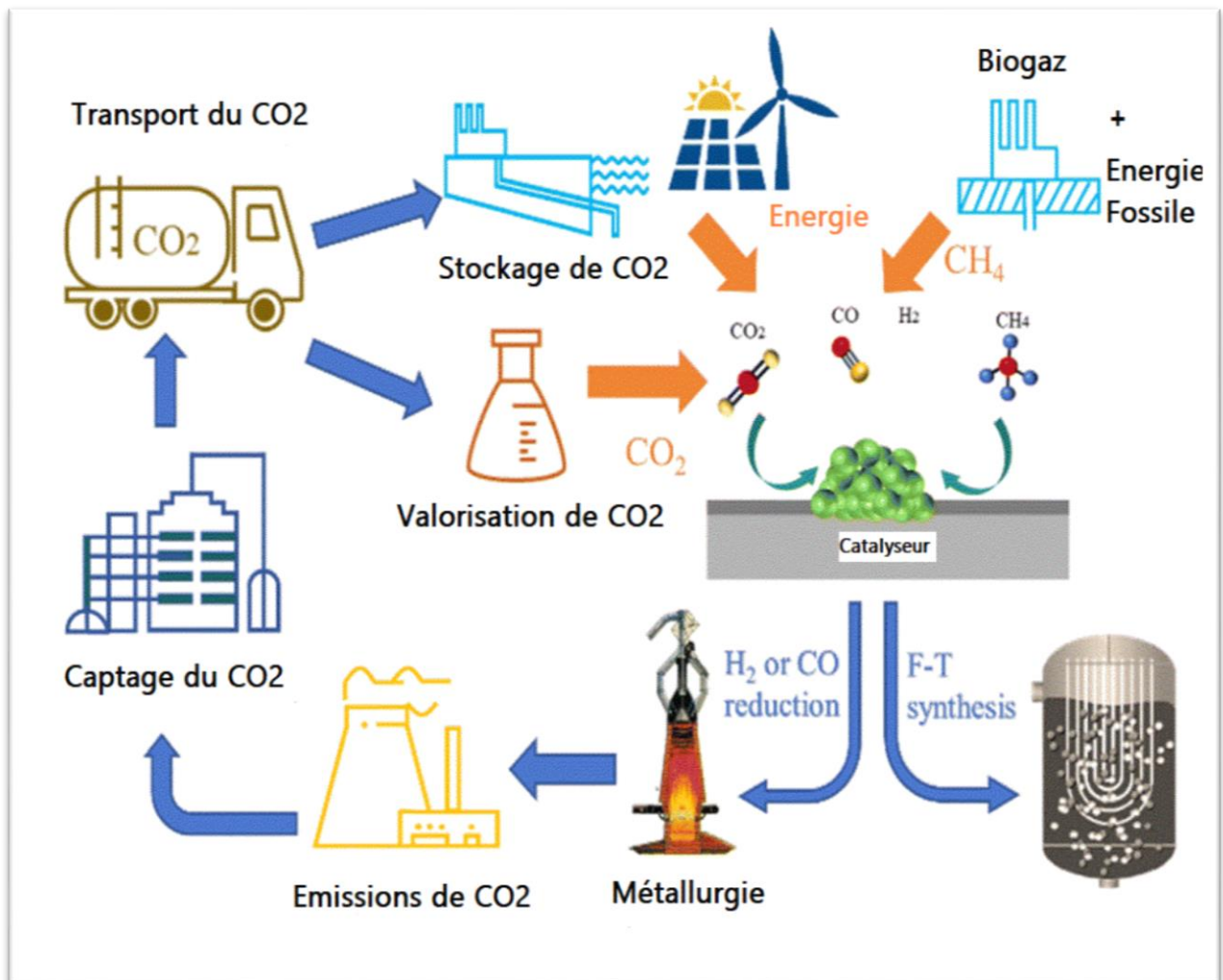


Figure I.2. Cycle du carbone obtenu par la réaction de reformage à sec du méthane

➤ **Inconvénients de la réaction**

En plus de l'endothermicité de la réaction, un autre défi majeur réside dans la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau (2), qui se produit en parallèle au DRM. Ce qui entraîne une conversion globale du CO<sub>2</sub> plus élevée que celle du CH<sub>4</sub>, ainsi qu'une production de CO supérieure à celle de H<sub>2</sub>. Il en résulte un rapport H<sub>2</sub>/CO inférieur à 1.



Le principal inconvénient de reformage du méthane est le risque d'une formation importante de carbone, principalement par les réactions de dissociation du méthane (3) et la réaction de Boudouard (4).



Des recherches récentes ont révélées que la nature et la quantité de carbone formé lors de la décomposition du méthane durant le reformage à sec jouent un rôle clé dans la performance et la durabilité des catalyseurs au nickel [11]. Les formes de carbone déposées sur ces catalyseurs peuvent être classées en différentes catégories : carbone amorphe, polymérisé, graphitisé, filamenteux et nanotubes de carbone[12].

A cet effet, la majorité des recherches menées dans ce domaine se concentrent sur la conception de catalyseurs actifs, sélectifs, stables, et capables de résister à la formation de coke, principal facteur de désactivation du catalyseur au cours du DRM.

## **I.2. Catalyseurs du reformage à sec du méthane**

Le dioxyde de carbone et le méthane sont deux molécules stables, leur activation nécessite l'utilisation de catalyseurs métalliques très actifs. Ces derniers peuvent être de type massique ou supporté, selon l'approche de synthèse adoptée pour leur préparation[6]. Au cours de ces dernières décennies, de grands efforts ont été entrepris pour développer des catalyseurs très actifs et stables pour la réaction DRM[9].

## I. 2.1. Catalyseurs supportés

Les catalyseurs les plus utilisés pour la réaction de reformage du méthane sont des catalyseurs supportés, généralement constitués d'un métal ou d'un oxyde métallique, déposé sur un support réfractaire stable[10]. Ils doivent remplir la condition de résistance aux conditions opératoires sévères de la réaction et aux températures de réaction élevées (entre 650 et 1000°C).

### I.2.1.1. Nature du métal

Au cours de la dernière décennie, les efforts de recherche se sont intensifiés en vue de concevoir des catalyseurs combinant à la fois une activité élevée et une grande stabilité, notamment pour le reformage à sec du méthane par le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et l'oxydation partielle du méthane. Parmi les matériaux étudiés, les catalyseurs à base des métaux nobles tels que le rhodium, le ruthénium, le palladium, le platine et l'iridium ont démontré des performances prometteuses dans le cadre du procédé de reformage à sec du méthane [13].

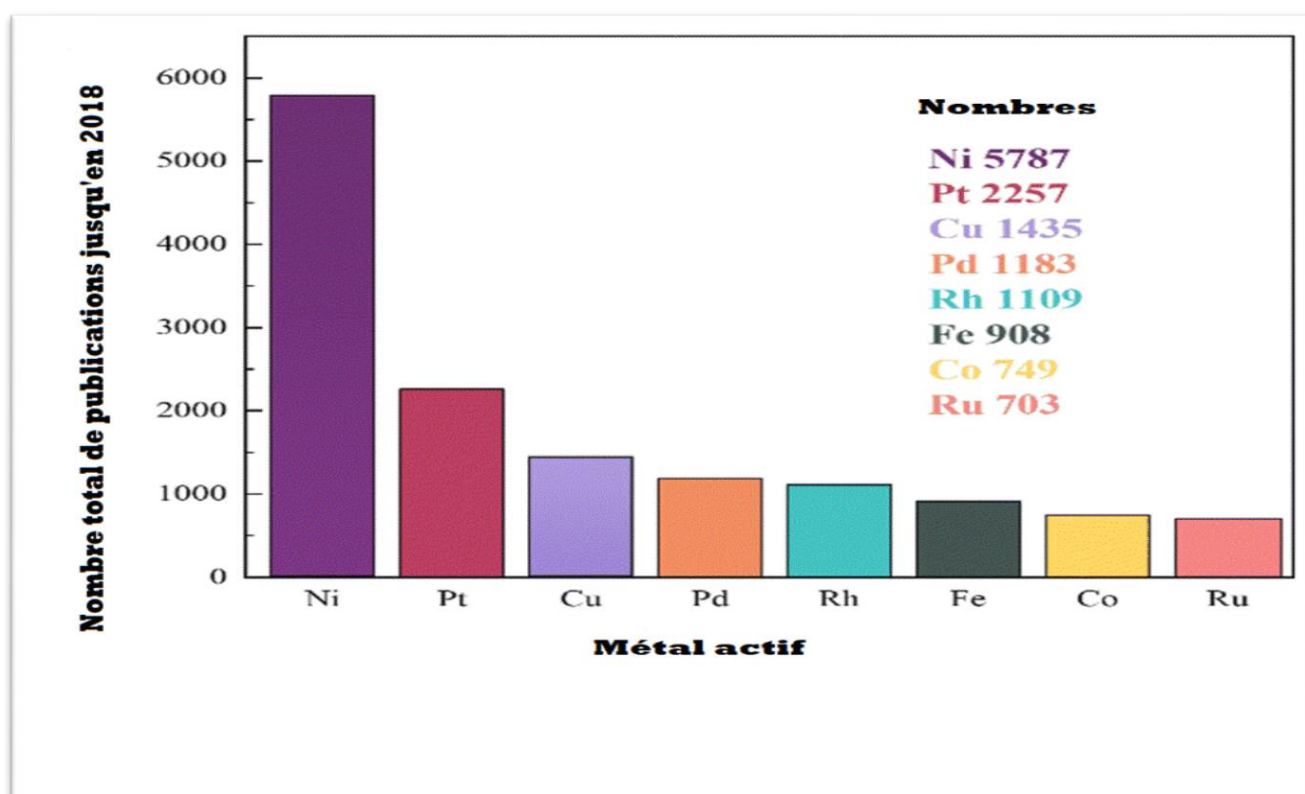


Figure I.3. Comparaison du nombre d'études scientifiques utilisant plusieurs métaux de transition pour le reformage

Bien que les métaux nobles se distinguent par leur efficacité catalytique remarquable et leur résistance à la formation de coke, leur coût élevé et leur disponibilité limitée restreignent leur déploiement à l'échelle industrielle. À l'inverse, les métaux de transition tels que le Ni, le Co et le Fe offrent une alternative plus économiquement viable, avec des résultats catalytiques jugés satisfaisants [14]. Yu et al. ont établi des diagrammes d'énergie libre de Gibbs pour huit métaux de transition et ont déterminé que le nickel (Ni), le rhodium (Rh) et l'iridium (Ir) sont les métaux les plus actifs pour le procédé de reformage à sec du méthane (DRM)[15].

### ➤ Avantages

Le nickel, en particulier s'impose comme le métal de référence de la phase active du catalyseur pour les réactions de reformage du méthane, en raison de son activité comparable à celle des métaux nobles, de son abondance naturelle et de son coût relativement faible [16]. La figure I.3 illustre l'intérêt croissant de la recherche pour les catalyseurs à base de Ni dans les réactions de reformage ces dernières années.

### ➤ Inconvénients

Bien que les catalyseurs à base de nickel soient largement utilisés, leur principal inconvénient demeure la formation de dépôts carbonés, qui altère durablement leur activité et leur stabilité[14]. Ces systèmes catalytiques sont également confrontés à d'autres phénomènes de désactivation tels que le frittage, l'agglomération des particules et l'accumulation de coke. Leur performance est étroitement liée à plusieurs paramètres, notamment la nature du support, la méthode de préparation,[18] la taille des particules, la charge métallique et l'ajout de promoteurs etc...

Par conséquent, au-delà du choix du métal actif, l'optimisation du support catalytique constitue un levier essentiel pour améliorer la dispersion du nickel, limiter la formation de carbone et renforcer la stabilité du catalyseur dans les conditions exigeantes du reformage à sec du méthane[13].

### I.2.1.2. Effet du support

Plusieurs types du support de catalyseurs ont été utilisés pour la réaction de reformage à sec du méthane : des supports naturels à savoir les argiles comme les bentonites [17] et synthétiques comme les oxydes simples ou mixtes de métaux de différents natures à l'exemple de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ [18],  $\text{SiO}_2$ [19],  $\text{TiO}_2$ [20],  $\text{CeO}_2$ [21],  $\text{La}_2\text{O}_3$ [22],  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [14] etc.

#### ➤ Oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont largement employés comme supports dans les catalyseurs au nickel en raison de leur capacité à moduler la morphologie de surface[6].

La surface spécifique de ces catalyseurs est essentiellement déterminée par la nature du support et la structure du système catalytique, tandis que la méthode de synthèse influence principalement la taille des particules actives ainsi que leur dispersion sur le support. Les supports les plus couramment utilisés incluent l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et la silice ( $\text{SiO}_2$ ) [23].

#### ➤ Influence des propriétés du support sur l'activité et la stabilité des catalyseurs

##### A base du Ni

Les propriétés des catalyseurs, en particulier la surface active du métal et le caractère acido-basique, influencent directement les performances du catalyseur[14]. Lors du reformage à sec du méthane, l'adsorption et la décomposition du  $\text{CO}_2$  sur la surface sont facilitées par des supports basiques, en raison du caractère acide du dioxyde de carbone. L'utilisation de matériaux alcalins favorise ainsi la conversion des espèces carbonées en phases gazeuses, limitant la désactivation par le dépôt de carbone et le frittage des particules métalliques[24].

Des travaux effectués sur le catalyseur nickel (17%) / support [25] ont permis de trouver le classement suivant par ordre décroissant d'activité en reformage sec du méthane à 650°C.



Les interactions métal-support améliorent les performances catalytiques des catalyseurs en terme d'activité et de stabilité en favorisant la formation de fines particules métalliques après

réduction bien dispersées sur le support, ce qui conduit à l'augmentation de la surface de la phase active et limite leur agrégation et leur frittage [23]. Ces différentes propriétés dépendent de la nature du support, par conséquent l'activité catalytique diffère selon la nature du support.

### ➤ Support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

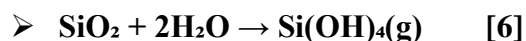
La  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est un support largement utilisé dans les réactions de reformage à sec du méthane (DRM). Les fortes interactions entre le support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la phase active Ni que présente le catalyseur à base du Ni et du support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduisent à la formation de la phase spinelle thermiquement stable NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[6].

La formation de cette structure mixte améliore la stabilité du catalyseur à haute température[26]. Toutefois, l'acidité intrinsèque de l'alumine, bien qu'avantageuse pour la dissociation du CH<sub>4</sub>, limite l'adsorption du CO<sub>2</sub>. Ce déséquilibre dans la réactivité des deux gaz entraîne une accumulation de carbone actif (C\*) non oxydé, en raison d'un apport insuffisant en espèces oxygénées (O\*), ce qui conduit à la formation de coke et à la désactivation du catalyseur. Pour améliorer la résistance à la cokéfaction du système Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, diverses stratégies ont été explorées, telles que l'ajustement de la morphologie du catalyseur et la diminution de son acidité de surface[27].

### ➤ Support SiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) est un support présentant une surface spécifique élevée, ce qui favorise une bonne dispersion des particules de nickel. Sa bonne stabilité thermique permet également de limiter l'effondrement structural du catalyseur ainsi que la formation de dépôts carbonés à haute température, ce qui en fait un matériau du choix pour les structures de type cœur-coquille. Cependant, en raison de son caractère chimiquement inerte, SiO<sub>2</sub> n'induit pas de significatives interactions métal-support, ce qui peut entraîner le frittage des particules métalliques lors des traitements thermiques [28]. Par ailleurs, dans les conditions du reformage, les supports contenant du SiO<sub>2</sub> peuvent subir des réactions secondaires avec les gaz réactifs, conduisant à la formation d'espèces volatiles telles que le silane (SiH<sub>4</sub>) ou l'acide silicique (Si(OH)<sub>4</sub>), selon les réactions suivantes :





Ces réactions secondaires peuvent accélérer la désactivation du catalyseur en provoquant la volatilisation partielle du support  $\text{SiO}_2$ . Cela entraîne une dégradation de la structure poreuse, une réduction de la surface spécifique et une perte d'interaction métal-support, favorisant l'agrégation des particules actives comme le nickel, et donc une baisse de l'activité catalytique [6].

Sur de longues durées de fonctionnement, la faible interaction entre les particules de nickel et le support  $\text{SiO}_2$  peut entraîner le frittage du métal, réduisant ainsi la stabilité et les performances catalytiques. Cette limitation peut être atténuée par la conception de structures de type cœur-coquille, dans lesquelles le  $\text{SiO}_2$  forme une couche protectrice autour des particules actives[24]. Cette coque agit comme une barrière physique, limitant la coalescence du nickel et améliorant la résistance thermique du catalyseur [29].L'adoption d'une bonne approche pour la synthèse du catalyseur conduit à la préparation d'un catalyseur présentant des interactions métal-support et limitant ainsi le phénomène du frittage des particules métalliques[30].

#### ➤ Teneur en Nickel

Par ailleurs, la teneur en nickel constitue un paramètre clé dans l'optimisation des performances catalytiques[29]. À faible teneur, les particules de Ni sont généralement bien dispersées sur le support, ce qui augmente la surface active disponible et favorise une bonne activité[30]. En revanche, à forte teneur, le risque d'agglomération et de frittage s'accroît, entraînant une diminution de la dispersion, une perte de surface active et une désactivation accélérée du catalyseur, notamment par la formation de coke[24]. Il est donc essentiel de contrôler précisément la charge en nickel afin d'assurer un compromis optimal entre activité, sélectivité et stabilité.

#### ➤ Support silice - alumine

La silice-alumine ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) est un support mixte largement étudié pour les catalyseurs à base de nickel, notamment dans les réactions de reformage à sec du méthane[14]. Ce matériau présente une combinaison de bonnes propriétés texturales de la silice et de l'alumine, lui offrant ainsi une surface spécifique élevée qui favorise une bonne dispersion des particules de nickel,

tout en assurant une bonne stabilité thermique. La présence d'alumine confère une certaine acidité de surface, bénéfique pour l'activation du méthane, tandis que la silice peut améliorer la résistance au frittage en limitant les fortes interactions métal-support[24]. Cette combinaison permet d'équilibrer entre activité catalytique, dispersion du métal et stabilité à long terme du catalyseur.

Les propriétés acido-basiques des deux supports  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  ainsi que le support mixte  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  et leur classement par rapport à quelques autres supports sont représentées dans le **Tableau I.2** suivant :

**Tableau I.2. Propriétés et classification acido-basique de différents supports catalytiques**

Support	Propriétés	Classement selon leurs acidités et /ou basicités
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Amorphe , site acide de Bronsted faibles, sites basiques et nucléophiles forts[31] .	
$\text{SiO}_2$	Sites acides de Bronsted faibles [32],inerte et faible interaction métal-support[31].	
$\text{AlCl}_3$ et Zéolithes	Acide fort	$\text{AlCl}_3 > \text{Zéolithes}$
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Acide moyen	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 = \text{Tamis moléculaires MCM41 et MCM48}$
$\delta\text{Al}_2\text{O}_3, \delta\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Acido-basique	$\delta\text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{MgO}$	Basique	$\text{MgAl}_2\text{O}_4 > \text{SiO}_2 > \text{CaO} > \text{MgO}$

Des études ont montré que l'incorporation de silice dans l'alumine modifie sélectivement une partie de la surface de l'alumine et influence fortement la dispersion du nickel, améliorant ainsi les performances catalytiques[29].

En plus de la mise en œuvre du métal et de support catalytique, le procédé de synthèse a également une influence sur les performances du catalyseur. Plusieurs études [34], ont indiqué que l'un des paramètres les plus importants pour la synthèse d'un catalyseur performant pour la réaction est les procédures de préparation du catalyseur.

### **I.2.1.3. Effet de la méthode de synthèse**

Le choix de la méthode de préparation adéquate est primordial pour l'obtention de catalyseurs présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir différentes morphologies de phases de compositions variables, des systèmes présentant des interactions métal support plus ou moins importantes et par conséquent une activité et une stabilité catalytique différentes[34].

Les méthodes de chimie douce sont les plus utilisées pour les synthèses des catalyseurs à base d'oxydes simple supportés[35]. Ces méthodes proposent un mélange de précurseurs généralement, des sels métalliques dissouts dans un solvant adéquat. Ceci permet l'obtention de phases cristallisées plus homogènes à des températures plus basses. Les méthodes les plus utilisées actuellement sont la méthode Co-précipitation[29] , sol-gel[36] , hydrothermale[37] , microémulsion [38-41] ,imprégnation[6,42-43] et auto-combustion[44-47].

#### **➤ Méthode de la microémulsion**

Les microémulsions sont des systèmes colloïdaux transparents, isotropes et thermodynamiquement stables, formés par le mélange d'une phase aqueuse, d'une phase organique et de tensioactifs, parfois associés à des co-tensioactifs. Leur structure particulière permet la formation de micelles inversées (eau-dans-huile), à l'intérieur desquelles peuvent se dérouler des réactions chimiques confinées, offrant ainsi un excellent contrôle sur la taille et la morphologie des particules formées[38].

La méthode de microémulsion inverse est une technique de synthèse colloïdale permettant d'obtenir des nanoparticules métalliques bien dispersées, avec un contrôle précis de leur taille et morphologie[39]. Elle repose sur le mélange de deux microémulsions : l'une contenant un sel métallique (ex. : nitrate de nickel), l'autre un agent précipitant (ex. :  $\text{NH}_3$  ou  $\text{NaOH}$ ). Les réactions chimiques confinées dans les micelles inversées favorisent une précipitation

homogène dans un environnement contrôlé[40].

Après les étapes de traitement (séchage, calcination, réduction), on obtient des catalyseurs très actifs et stables, grâce à la formation de fines particules métalliques bien réparties sur le support[41].

#### ➤ **Méthode d'imprégnation**

La méthode d'imprégnation est une technique largement utilisée pour la préparation de catalyseurs, consistant à incorporer des précurseurs métalliques sur un support poreux tel que  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [6]. Cette méthode repose sur l'adsorption d'une solution contenant des sels métalliques, soit par immersion complète du support dans un excès de solution, soit par imprégnation humide, où le volume de solution est précisément dosé pour saturer les pores du support sans excès. Après imprégnation, le matériau est soumis à un séchage suivi d'une calcination, permettant la transformation des précurseurs en oxydes métalliques finement dispersés à la surface du support[42]. Une étape de réduction peut être réalisée afin d'obtenir la phase métallique active nécessaire à la catalyse. Cette technique, reconnue pour sa simplicité, son faible coût et sa facilité d'implémentation, offre une bonne dispersion des espèces actives, bien que le contrôle rigoureux de la taille et de la distribution des particules soit généralement moins précis comparé à d'autres méthodes telles que la microémulsion inverse[43]. En dépit de ces limitations, l'imprégnation demeure une méthode privilégiée en catalyse hétérogène, notamment pour son adaptabilité à diverses formulations catalytiques.

#### ➤ **Méthode par Auto-combustion**

La méthode d'autocombustion constitue une approche synthétique efficace pour l'élaboration de catalyseurs à base d'oxydes métalliques, particulièrement prisée en catalyse hétérogène en raison de sa simplicité et de sa rapidité[44]. Ce procédé repose sur une réaction exothermique entre un combustible organique (comme l'acide citrique, la glycine ou l'urée) et des nitrates métalliques faisant office d'agents oxydants[45]. La préparation débute par la dissolution homogène des réactifs dans une solution aqueuse, suivie d'un chauffage progressif conduisant à la formation d'un gel[46]. Une élévation supplémentaire de la température déclenche alors une réaction de combustion auto-entretenue, générant localement une chaleur intense qui permet la formation directe de poudres d'oxydes métalliques bien dispersés. Cette

méthode permet l'obtenir des matériaux nanostructurés avec une bonne homogénéité chimique, sans recourir à des températures de calcination élevées[47]. Toutefois, un contrôle rigoureux des paramètres de synthèse (rapport oxydant/combustible, pH, température) est essentiel afin d'éviter la formation de sous-produits ou de particules à morphologie irrégulière.



**Chapitre II**  
**Synthèse et caractérisation**  
**des catalyseurs**

Dans ce chapitre nous avons présenté la préparation des catalyseurs par trois méthodes de synthèse différentes : la méthode de microémulsion, utilisée pour synthétiser le support SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ainsi que le catalyseur massique Ni-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ME), l'imprégnation Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(IMP) et la méthode d'auto-combustion (AC). La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux techniques de caractérisation de support et des catalyseurs préparés, incluant la diffraction des rayons-X (DRX), Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR) ,l'adsorption physique de l'azote N<sub>2</sub> en utilisant la méthode BET pour la mesure de la surface spécifique et la méthode BJH pour le volume et le rayon moyen des pores et la microscopie électronique à balayage (MEB) pour voir la morphologie et la dispersion des particules.

## II.1. Synthèse des supports et catalyseurs

### II.1.1. Réactifs utilisés

L'essentiel des produits utilisés comme réactifs pour la synthèse de nos différents matériaux sont répertoriés dans le tableau représenté ci-dessous.

**Tableau II.1. Réactifs utilisés pour la synthèse du support et des catalyseurs**

Produits	Formule chimique	Fournisseur	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)
<b>TEOS:TetraEthylOrthoSilicate</b>	SiC <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	Merck	99,8	208,33
<b>Ethanol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Biochem	95	46,068
<b>Nitrate d'aluminium</b>	Al (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Ridel-de Haën	98	375.13
<b>Nitrates de nickel</b>	Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	Merck	97	290.79
<b>Hydroxyde d'ammonium</b>	NH <sub>4</sub> OH	Panreac	30	35.05
<b>Hexanol</b>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	Ridel-de Haën	99	102,177
<b>Triton X-100</b>	C <sub>33</sub> H <sub>60</sub> O <sub>10.5</sub>	Rectapur	98	625
<b>Cyclohexane</b>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Rectapur	99.8	84,16
<b>Glycine</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Ridel-de Haën	99	75,07

### II.1.2. Synthèse du support

Le support utilisé pour la synthèse du catalyseur par la méthode d'imprégnation est à base de la silice alumine :  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Il a été synthétisé par la méthode de microémulsion. La préparation des catalyseurs selon cette méthode repose sur un protocole de synthèse de microémulsion inverse. La composition en pourcentages volumiques des différents constituants de la phase organique et de la phase aqueuse de la microémulsion a été optimisée et est rapporté dans les travaux de Kandasamy, K. et al [41] et Rashid, M. U. et al [42]. La **Figure II.1** illustre les différentes étapes de préparation des catalyseurs par la méthode de la microémulsion inverse.

La première étape consiste à préparer deux microémulsions à température ambiante, dont :

- ❖ Une microémulsion obtenue en mélangeant la phase aqueuse de précurseur du support, Nitrates d'Aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et le TEOS avec la phase organique qui est composée de (46.77ml de Triton X (TX-100), 38.9ml de l'héxanol et 188ml de cyclohexane).
  
- ❖ Une microémulsion inverse contenant l'agent précipitant obtenue en mélangeant 50ml de la solution aqueuse en ammoniacque  $\text{NH}_4\text{OH}$  avec la phase organique qui est composée de (46.77ml de TX-100, 38.9ml de l'héxanol et 188ml de cyclohexane).

Après une heure d'agitation magnétique des deux microémulsions, la microémulsion contenant l'agent précipitant est ajoutée à la première. Le mélange résultant est ensuite maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24 heures, puis filtré et lavé plusieurs fois avec de l'éthanol pour éliminer l'excédent de surfactant. Le solide obtenu est séché dans une étuve à  $110^\circ\text{C}$  pendant 24 heures, puis calciné dans un four à moufle à  $650^\circ\text{C}$  pendant 3 heures avec une montée en température de  $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Le support obtenu est nommé :  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

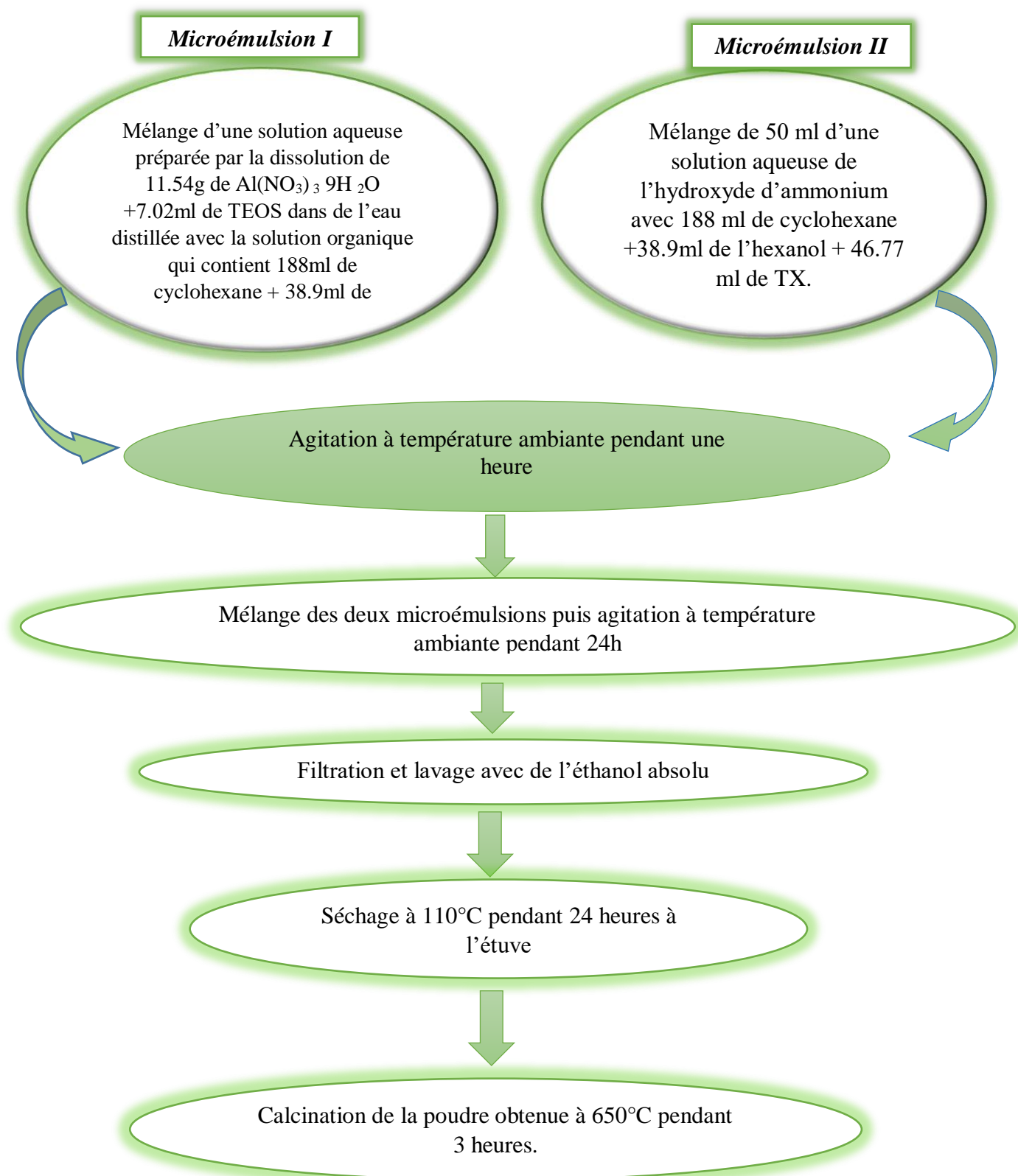


Figure.II.1 : Organigramme de préparation du support par la méthode ME

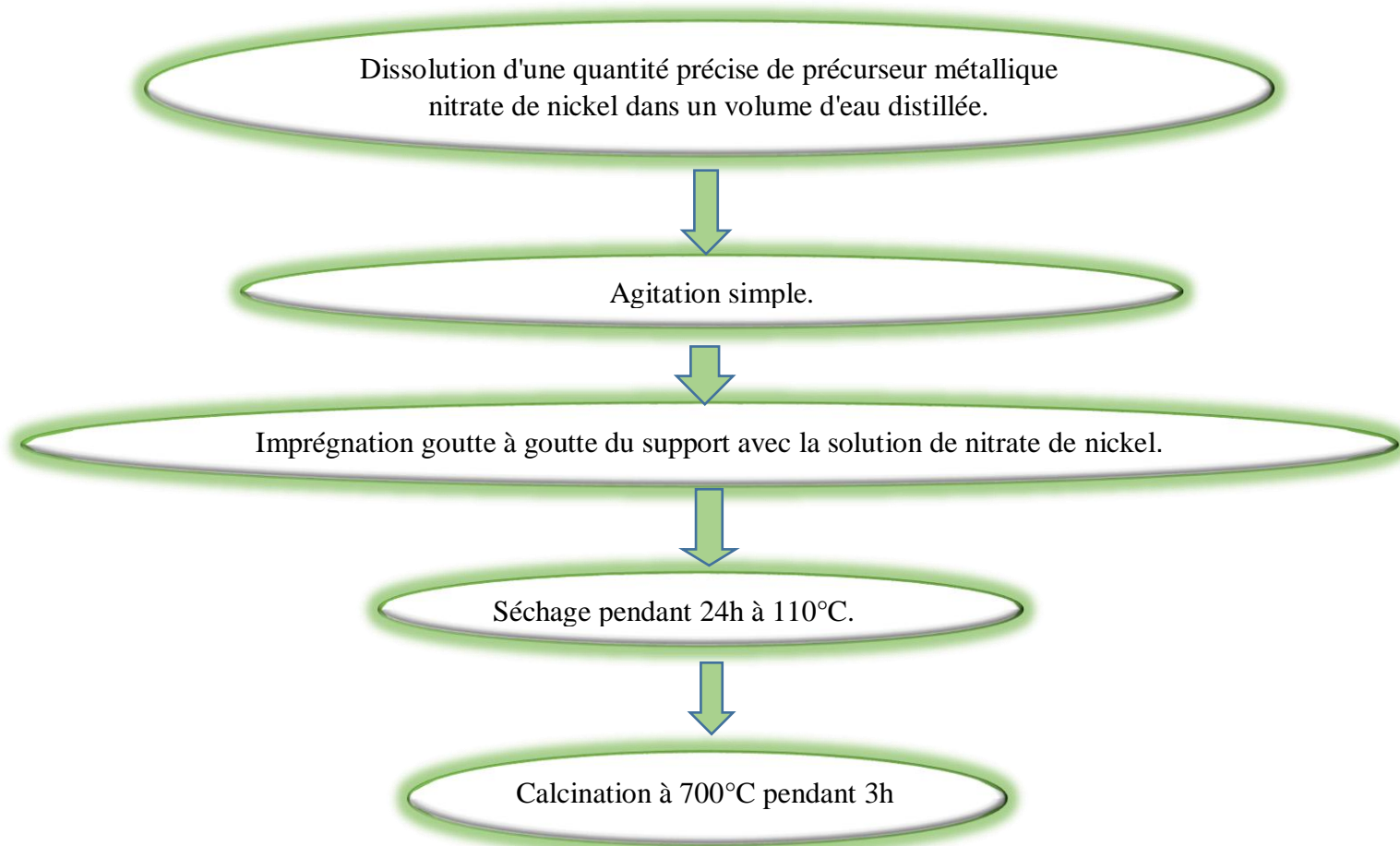
### II.1.3. Synthèse des catalyseurs

#### a) Synthèse par la méthode d'imprégnation

Le support synthétisé a ensuite été imprégné du Nickel selon la méthode d'imprégnation à sec, afin d'obtenir le catalyseur : Ni/ SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IMP).

Cette méthode consiste à ajouter goutte à goutte une solution de nitrate de nickel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) au support SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le support imprégné est ensuite séché à 110°C pendant une nuit, puis calciné dans un four à moufle à 700°C pendant 3 heures avec une montée en température de 3°C. min<sup>-1</sup>.

Un organigramme récapitulatif des différentes étapes du protocole est présenté par la **Figure II.2.**



**Figure. II.2. Organigramme de préparation du catalyseur par la méthode IMP**

### b) Synthèse par la méthode de microémulsion

La synthèse du catalyseur massique Ni-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ME) par la méthode de microémulsion se déroule en deux étapes. La première étape consiste à préparer deux microémulsions inverses.

- ❖ Une microémulsion obtenue en mélangeant la phase aqueuse de précurseur du catalyseur, (2.32g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 11.54g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O et 7.02 ml de TEOS) avec la phase organique qui est composée de (46.77ml de Titon X (TX-100), 38.9ml de l'héxanol et 188ml de cyclohexane).
  
- ❖ Une microémulsion inverse contenant l'agent précipitant obtenue en mélangeant 50ml de la solution aqueuse d'ammoniaque NH<sub>4</sub>OH avec la phase organique (46.77ml TX-100, 38.9ml de l'hexanol et 188ml de cyclohexane).

Une heure après l'agitation des deux microémulsions, l'agent précipitant est ajouté à la première. Le mélange obtenu est ensuite agité à température ambiante pendant 24 heures, puis filtré et lavé plusieurs fois à l'éthanol pour éliminer l'excédent de surfactant. Le solide est ensuite séché dans une étuve à 110°C pendant 24 heures, avant d'être calciné dans un four à moufle à 700°C pendant 3 heures. Le catalyseur obtenu est désigné sous le nom de : Ni-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les étapes de préparation de catalyseur par microémulsion sont résumées dans le même organigramme de la **Figure. II.1** de la préparation du support.

### c) Synthèse par la méthode d'auto-combustion

Le catalyseur Ni-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AT) a été synthétisé par auto-combustion selon un protocole bien représenté sur l'organigramme de la **figure II.2**.

Les sels nitrates d'aluminium Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O et de nickel Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O sont dissous dans de l'eau distillée, puis une quantité précise de TEOS est ajouté à la solution. Après la dissolution totale des sels, de la glycine est ajoutée à la solution comme agent de complexation. Après environ trois heures d'agitation à température ambiante, la température est portée à 100°C pour favoriser l'évaporation de l'eau et la formation d'un gel. Ce gel est ensuite chauffé à 300°C, ce qui permet d'obtenir une poudre, qui est ensuite calcinée à 700°C pendant 3 heures.

Dissolution de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans l'eau distillée + le TEOS.

Dissolution de la glycine dans l'eau distillée.

Les deux solutions sont combinées et agitées à température ambiante pendant 3 heures pour permettre la formation du complexe nitrate-glycine.

Evaporation à  $100^\circ\text{C}$  et formation du gel.

Auto-combustion à  $300^\circ\text{C}$  et formation d'une poudre.

Calcination à  $700^\circ\text{C}$  pendant 3 heures.

Figure II.3. Organigramme de préparation du catalyseur par la méthode AT

## II.2 Techniques de caractérisation du support et des catalyseurs

La caractérisation physico-chimique des catalyseurs permet d'obtenir des informations détaillées sur leur composition chimique (composition élémentaire) leurs propriétés texturales (surface spécifique, taille et distribution des pores) et morphologiques (forme et taille des particules, homogénéité de surface) et structurales (structures et organisation cristalline, taille des particules).

Dans cette partie du chapitre, nous présenterons les différentes techniques de base utilisée pour caractériser nos différents catalyseurs d'une manière complémentaire. La diffraction des rayons X (DRX) pour l'identification des phases cristallines, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la morphologie de surface, l'adsorption physique de l'azote, en utilisant la méthode BET et BJH pour la mesure de la surface spécifique et de la porosité.

### II.2.1 Analyse par diffractométrie des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse physico-chimique des matériaux, appliquée aux échantillons cristallins (mono ou polycristallins). Elle permet d'identifier la nature du matériau, de déterminer ses phases cristallines et de quantifier les différentes phases présentes dans l'échantillon. Cette technique offre également la possibilité d'obtenir des informations sur l'orientation cristallographique d'un cristal et d'étudier sa microstructure.

#### ● Principe de l'analyse

L'échantillon solide finement broyé (<60µm) est monté sur un porte échantillon adéquat, puis soumis à un faisceau de rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes. En effet, il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin ; celle-ci est régie par La loi de Bragg Eq (1).

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq (1)}$$

- $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayon X.
- $d$  : distance de deux plans réticulaires.
- $\theta$  : angle de Bragg (rad)
- $n$  : ordre de la diffraction

Les diffractogrammes ainsi obtenus, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, sont interprétés. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence *PDF-2 et ICSD* (Powder Diffraction File - Inorganic crystal structure database) pour l'identification des phases minéralogiques présentes.

### ● Conditions d'analyse et appareil utilisé

Le type d'appareil utilisé pour analyser les différents échantillons de nos différents catalyseurs est :

- **Diffractomètre PANalytical : EMPYREAN**, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX : 40 mA, 45 kV
- Logiciel pour l'acquisition des données : **Data Collector de PANalytical**
- Logiciel pour le traitement des données : **HighScore Plus de PANalytical**
- Longueur d'onde  $\text{CuK}\alpha$  [Å] : 1,5418
- Angle de départ  $2\theta$  : 3,0066
- Angle final  $2\theta$ : 69.9826
- Taille du pas  $2\theta$  : 0,0130
- Temps du pas [s] : 198.6450

### ● Résultats et interprétations

Le support ainsi que les différents catalyseurs synthétisés ont été analysés par la diffraction des rayons X. La figure II.3 montre les diffractogrammes du support et des différents catalyseurs analysés.

Des pics de diffractions situés à  $2\theta \approx 37,2^\circ$ ,  $43,1^\circ$  et  $62,9^\circ$ , ont été observés dans les spectres de diffraction des trois types de catalyseurs. Ils correspondent à la phase active du catalyseur qui est l'oxyde du nickel (NiO), dont la structure cristalline varie selon la méthode de préparation du catalyseur : rhomboédrique (ICSD 01-083-7390) pour le catalyseur IMP [48], cubique (ICSD 01-075-0197) pour le catalyseur ME [48] et hexagonale (ICSD 98-009-2130) pour le catalyseur AC [48]. Cependant l'intensité de ces pics apparaît très faible dans le cas du catalyseurs AC.

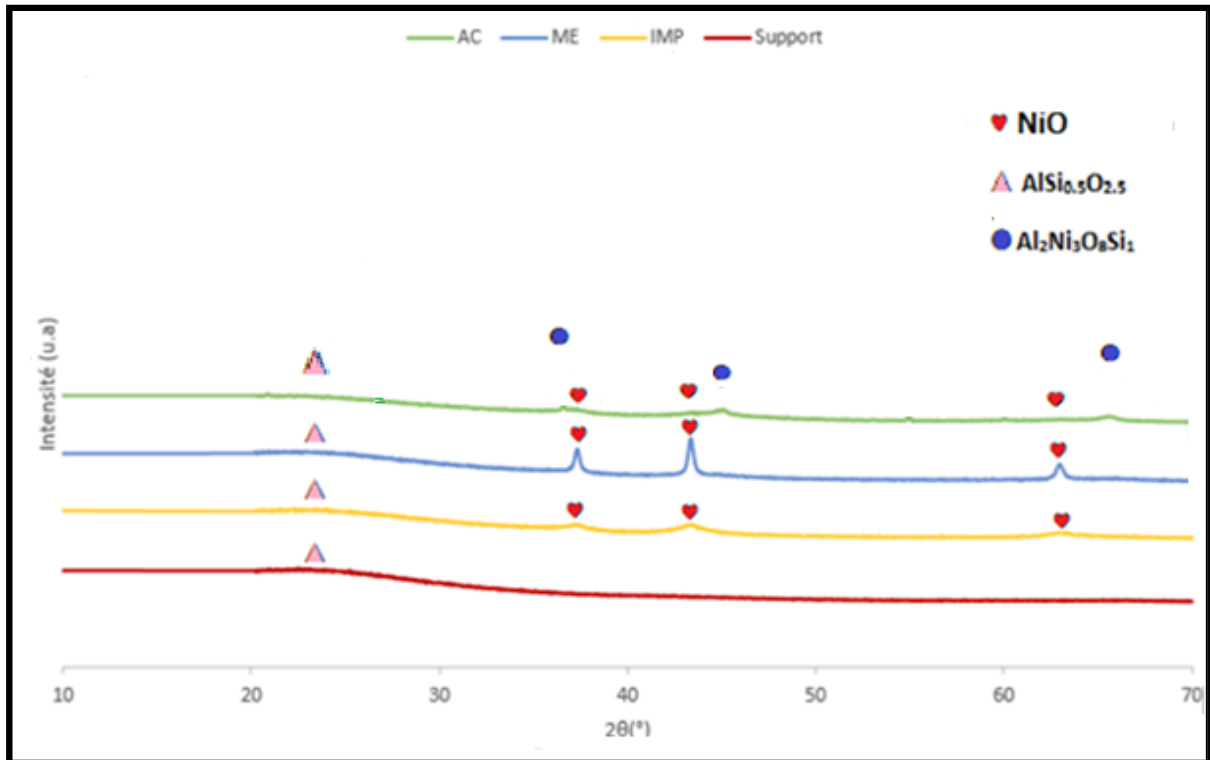


Figure II.4. Diagramme de Diffraction des RX du support et des catalyseurs

Des pics de diffractions situés à  $2\theta \approx 37,2^\circ$ ,  $43,1^\circ$  et  $62,9^\circ$ , ont été observés dans les spectres de diffraction des trois types de catalyseurs. Ils correspondent à la phase active du catalyseur qui est l'oxyde du nickel (NiO), dont la structure cristalline varie selon la méthode de préparation du catalyseur : rhomboédrique (ICSD 01-083-7390) pour le catalyseur IMP [48], cubique (ICSD 01-075-0197) pour le catalyseur ME [48] et hexagonale (ICSD 98-009-2130) pour le catalyseur AC [48]. Cependant l'intensité de ces pics apparaît très faible dans le cas du catalyseurs AC.

Une structure amorphe  $\text{AlSi}_{0.5}\text{O}_{2.5}$  (ICSD 00-002-0086) [49] caractéristique du support a été enregistrée dans les diffractogrammes du support et des deux catalyseurs imprégnés et celui préparé par microémulsion. Cette structure se présente aussi dans le cas du catalyseur préparé par combustion mais avec une plus faible intensité. En revanche, Le catalyseur préparé par autocombustion présente en plus de NiO une structure mixte  $\text{Al}_2\text{Ni}_3\text{O}_8\text{Si}_1$  caractérisée par des pics situés à  $2\theta \approx 37,55^\circ$  et  $65,1^\circ$  : de structure orthorhombique (ICSD 98-002-6392) [49], résultant de l'interaction entre le nickel et le support [50].

La taille des particules de NiO est calculée en utilisant la relation de Debye Scherrer en se basant sur le pic le plus intense. Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau. **II.3** Elle est égale à 9.3, 17.3 et 7.7 pour les catalyseurs IMP, ME et AC respectivement. Le catalyseur préparé par auto-combustion présente la taille des particules la plus petite par rapport aux 2 autres catalyseurs, cela est probablement dû aux interactions entre le support et le Nickel qui ont conduit à la formation de phases mixtes Ni-Support et à la bonne dispersion du nickel sur le support.

## II.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les fréquences des radiations infrarouges sont comprises entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . La spectroscopie infrarouge repose sur l'interaction entre le rayonnement infrarouge et les molécules de l'échantillon analysé.

### ● Principe de la méthode

Lors du passage du rayonnement à travers l'échantillon, certaines longueurs d'onde sont absorbées en fonction des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques présentes. Le spectromètre enregistre les intensités des radiations transmises, produisant un spectre infrarouge. Ce dernier permet d'identifier les types de liaisons et les groupes fonctionnels spécifiques à la molécule analysée.

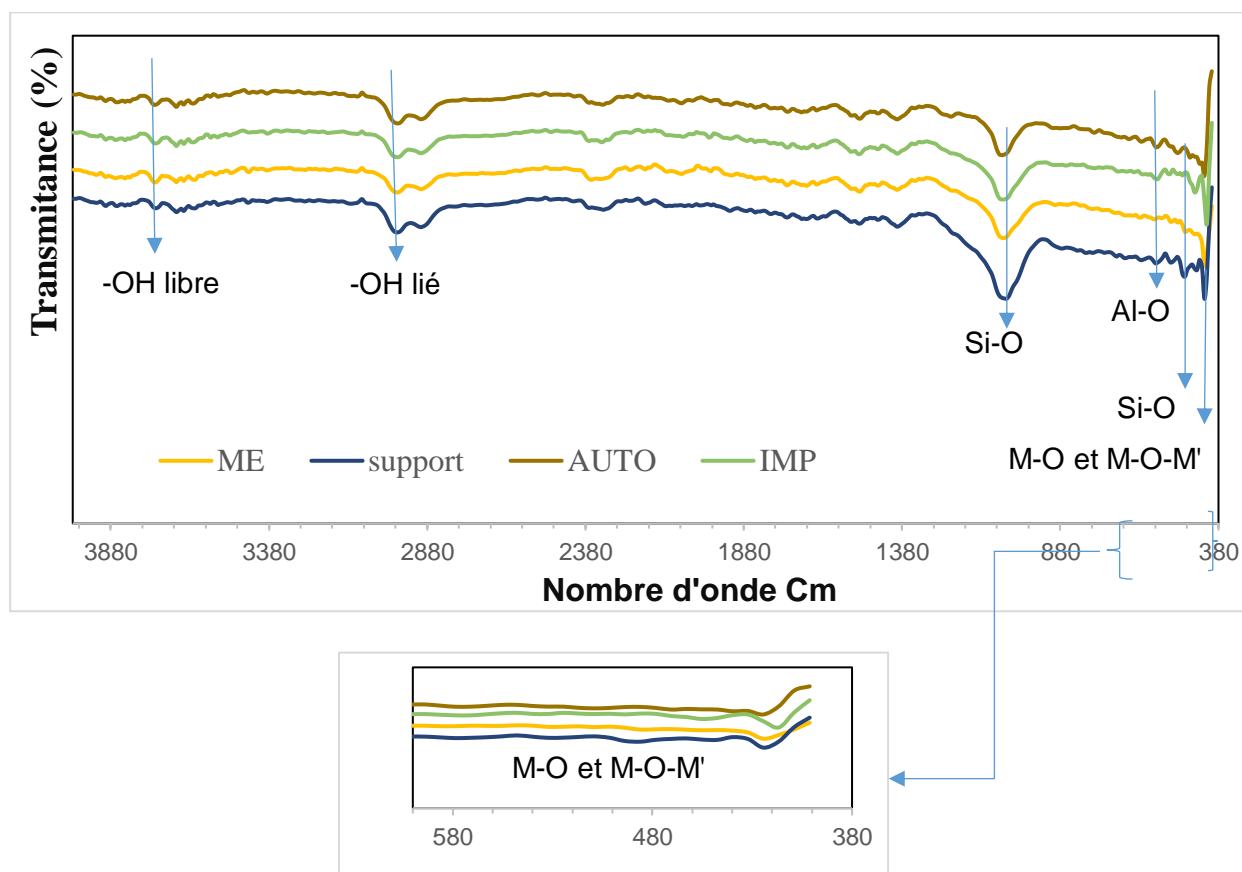
### ● Conditions d'analyse et appareil utilisé

Le type d'appareil utilisé pour analyser les différents échantillons de nos différents catalyseurs est :

- Spectromètre **Shimadzu IRTracer-100**
- Mode d'analyse : Transmission.
- Gamme spectrale : **4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$** .
- Résolution : **4  $\text{cm}^{-1}$** .
- Nombre de scans : **32 scans** par échantillon pour un bon rapport signal/bruit.

### ● Résultats et interprétations

Le spectre IR du support et des catalyseurs préparés par différentes méthodes de synthèse est présenté à la figure II.4.



**Figure II.5. Spectres FTIR du support et des différents catalyseurs**

Tous les échantillons présentent des bandes caractéristiques des liaisons Si–O (à  $1080\text{ cm}^{-1}$ ) du support et des groupes hydroxyles O–H (à  $2824\text{-}3024\text{ cm}^{-1}$ ) [51-52]. Ces bandes sont légèrement plus faibles et moins larges dans le cas des catalyseurs comparé au support, indiquant la condensation entre eux pour former des structures Aluminosilicates lors de la calcination à température plus élevée ( $700^\circ\text{C}$  pour les catalyseurs et  $650^\circ\text{C}$  pour le support) et aussi à l'introduction du Nickel dans la structure du support. Une bande caractéristique de Ni–O de très faible intensité apparaît dans les catalyseurs à  $455\text{ cm}^{-1}$ . Elle est cependant très faible ou presque insignifiante dans le cas du catalyseur préparé par autocombustion en raison de fortes interactions Ni-support qui ont conduit à la formation d'une structure mixte Ni-support et à la faible taille des particules de NiO indiquant une bonne dispersion du Ni dans le support. Les

bandes situées entre 400 et 600 correspondent aux liaisons M-O (Ni, Al, Si) et M-O-M' (M'=Si et M=Al, Ni,) [19].

**Tableau II.2. Bandes de vibration obtenues par IR**

Bande de vibration (cm)	-OH	Si-O	M-O et M-O-M'
<b>Support</b>	2824-3024	1080	400 - 600
<b>Catalyseur (IMP)</b>	2824-3024	1080	400 - 600
<b>Catalyseur (ME)</b>	2824-3024	1080	400 - 600
<b>Catalyseur (AUTO)</b>	2824-3024	1080	400 - 600

### II.2.3. Analyse par adsorption physique de l'azote N<sub>2</sub>

La mesure de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre des pores est réalisée par adsorption-désorption d'azote liquide à 77 K.

#### ● Principe

Un dégazage préalable à 250 °C est requis pour éliminer les contaminants physiquement adsorbés. L'analyse repose sur la physisorption de l'azote et l'interprétation des isothermes selon le modèle BET (Brunauer–Emmett–Teller), permettant une caractérisation précise de la texture des matériaux poreux.

$$\frac{\frac{P}{P^{\circ}}}{V(1-\frac{P}{P^{\circ}})} = \frac{1}{VmC} + \frac{(C-1)P}{VmCP^{\circ}}$$

- **P** : est la pression partielle de l'azote
- **P<sup>0</sup>** : est la pression de saturation à la température expérimentale
- **V** : est le volume de N<sub>2</sub> adsorbé (cm<sup>3</sup> /g)
- **V<sub>m</sub>** : est le volume de N<sub>2</sub> adsorbé correspondant à une monocouche (cm<sup>3</sup> /g)
- **C** : est une constante

- **Conditions d'analyse et appareil utilisé**

Le type d'appareil utilisé pour analyser les différents échantillons de nos différents catalyseurs est :

- **Quantachrome NOVA**
- **Température de mesure** : ~77 K (azote liquide).
- **Gaz d'analyse** : généralement **azote (N<sub>2</sub>)**, parfois **argon (Ar)** ou **krypton (Kr)**.
- **Pression relative (P/P<sub>0</sub>)** : varie de 0.05 à 0.3 pour les calculs BET standards.

- **Résultats et interprétations**

Les surfaces spécifiques du support et des différents catalyseurs ont été mesurés en utilisant la méthode BET quant au volume et le rayon moyen des pores ont été déterminés par la méthode BJH. L'ensemble des résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau II.1 représenté ci-dessous

**Tableau II.3. Propriétés texturales du support et des catalyseurs**

Catalyseur	Support Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	ME	IMP	AC
<b>Surface spécifique Sp (m<sup>2</sup>/g)</b>	324	253	295	160
<b>Volume moyen poreux V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0.223	0,091	0.145	0,033
<b>Diamètre moyen des pores D<sub>p</sub> (nm)</b>	5,7	2.9	5,6	1,87
<b>Taille des particules (nm)</b>		17.3	9.3	7.7

A partir des valeurs obtenues pour les surfaces spécifiques, on constate que le support préparé par microémulsion ainsi que l'ensemble des catalyseurs préparés présente une grande surface spécifique et un grand volume poreux. Les deux catalyseurs ME et IMP présentent des

surfaces spécifiques et des volumes poreux importants supérieurs au catalyseurs AC. L'introduction du nickel dans le support entraîne une diminution de la surface spécifique, du volume poreux ainsi que du diamètre moyen des pores du catalyseur préparé par imprégnation. Cette réduction s'explique par l'occupation des sites d'adsorption à l'intérieur des pores par les particules de nickel, ce qui limite l'accessibilité de la surface interne des pores et empêche l'adsorption des molécules d'azote.

Le support ainsi que le catalyseur préparé par imprégnation présentent un rayon moyen des pores égal à 5,6 nm situé dans la gamme des matériaux mésoporeux (entre 2 et 50 nm, domaine des mésopores et supérieure à 50 nm, domaine des macropores) selon la classification standard de l'IUPAC [53-54]. Le catalyseur obtenu par la méthode de microémulsion est également mésoporeux, bien que ses pores possèdent un rayon très faible 2,9 nm, proche de la limite des matériaux microporeux. En revanche, le catalyseur préparé par autocombustion est microporeux, avec une majorité de pores ayant un rayon moyen de 1,87 nm, et une faible proportion de mésopores de rayon moyen des pores de 5,6 nm. Le classement du support ainsi que les deux catalyseurs IMP et ME dans les matériaux mésoporeux justifie leur surfaces spécifiques et volumes poreux élevés et plus importants que celles et ceux du catalyseur AC qui est par contre microporeux. Les surfaces spécifiques des catalyseurs à base de nickel supportés sur silice-alumine rapportées par Pirshahid et al [14] et le rayon des pores des catalyseurs préparés par la méthode sol-gel et calcinés à 700°C rapportés dans les travaux de N. Neelakandeswari et al [52] pour les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel et calcinés à 800°C sont comparables à celles et ceux obtenues dans notre travail.

#### II.2.4. Analyse par Microscopie Électronique à Balayage

- **Principe**

La microscopie électronique à balayage repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons focalisé et la surface d'un échantillon. Lors du balayage de la surface par ce faisceau, divers signaux (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X caractéristiques) sont émis. Ces signaux sont collectés par des détecteurs spécifiques pour générer des images à haute résolution et obtenir des informations topographiques, morphologiques, dans certains cas, compositionnelles de l'échantillon.

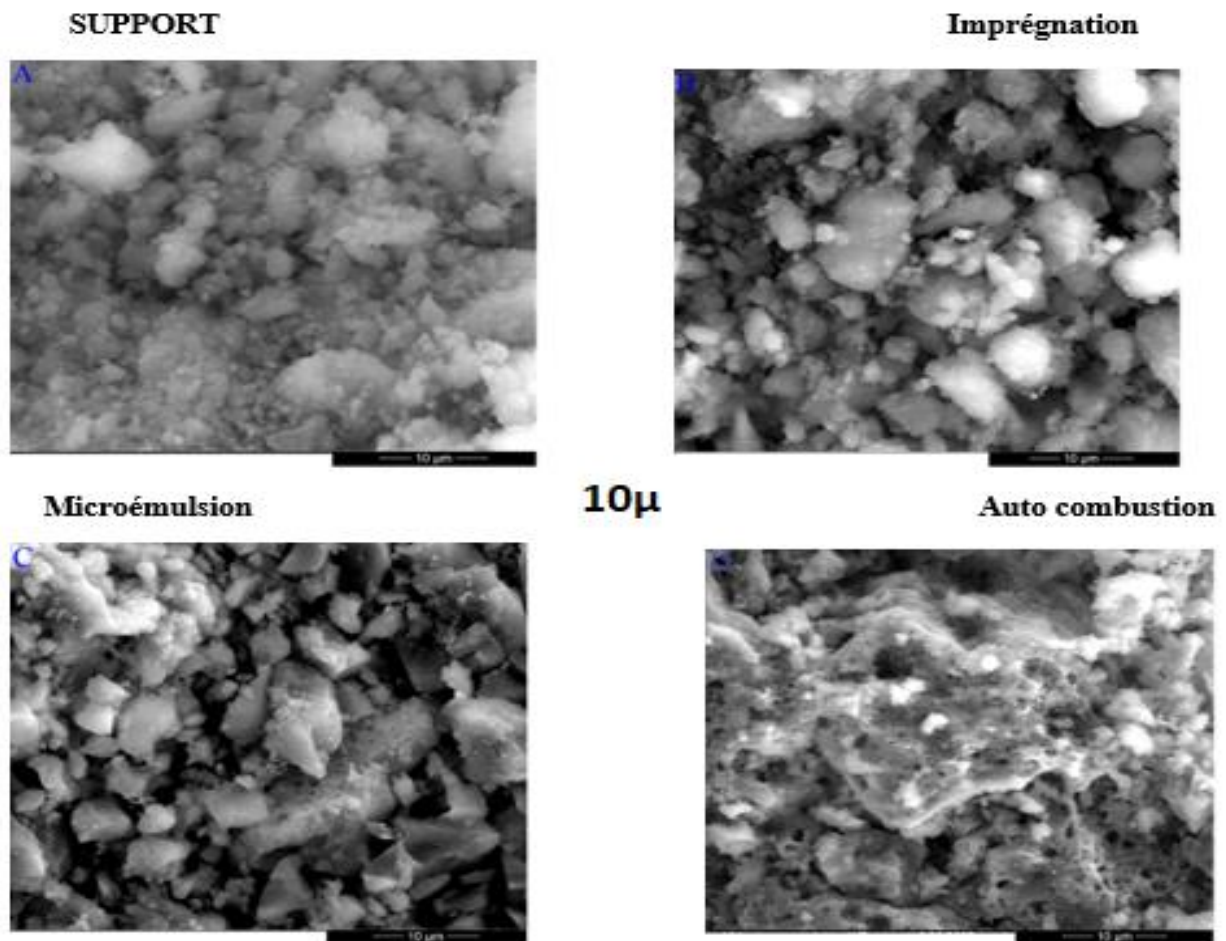
**● Conditions d'analyse et appareil utilisé**

Le type d'appareil utilisé pour analyser les différents échantillons de nos différents catalyseurs est :

- **ZEISS.**
- **Vide** : Haut vide ( $< 10^{-4}$  Pa).
- **Tension d'accélération** : 1 à 30 Kv.
- **Courant de sonde** : pA à nA .
- **Préparation** : Métallisation (Au, Pt, C) si échantillon isolant.
- **Température** : Ambiante.

**● Résultats et interprétations**

La figure II.4 représente les images MEB du support et des catalyseurs préparés par différentes méthodes de synthèse.



**Figure II.6: Micrographies MEB du support et des catalyseurs**

Les images MEB correspondantes aux trois différents catalyseurs révèlent qu'ils présentent des morphologies différentes. Le support et le catalyseur obtenu par imprégnation (IMP) affichent des morphologies similaires. Toutefois, le catalyseur présente des grains de taille plus importante, ce qui peut s'expliquer par l'agrégation des particules lors de la calcination à 700 °C, une température plus élevée que celle utilisée pour la calcination du support 650 °C.

Les grains du support ainsi que ceux du catalyseur IMP ont une forme globalement arrondie. Des grains du couleur blanc très clairs apparaissent à la surface du catalyseur imprégné et qui ne se présentent pas dans le support. Ces derniers peuvent correspondre à l'oxyde du nickel. En revanche, le catalyseur préparé par microémulsion montre des grains organisés en clusters, de taille uniforme et à l'aspect cristallisé. Le catalyseur obtenu par autocombustion quant à lui, il présente une morphologie spongieuse. Il présente des pores et des canaux de différentes tailles. Des amas de différentes tailles et de couleur blanche et grise apparaissent sur l'image de ce type de catalyseur. Elles pourraient correspondre à diverses phase cristallines du catalyseur NiO et  $\text{Al}_2\text{Ni}_3\text{O}_8\text{Si}_1$  telles qu'identifiées par la diffraction des rayons X.



**Chapitre III**  
**Réactivité des catalyseurs**

Dans ce dernier chapitre, nous nous intéressons à la réactivité des catalyseurs Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, préparés par différentes méthodes, dans la réaction de reformage à sec du méthane. Après avoir étudié leurs propriétés physico-chimiques, il est important d'évaluer leurs performances catalytiques afin de mieux comprendre l'influence de la méthode de synthèse sur leur activité.

### III.1. Description du montage catalytique

La réaction de reformage à sec du méthane est réalisée dans un réacteur tubulaire fixe en quartz, placé à l'intérieur d'un four muni d'un thermocouple pour le contrôle de la température. Une quantité de catalyseur sous forme d'une poudre est introduite dans la partie centrale du réacteur et maintenue en place à l'aide de la laine de quartz.

Un mélange gazeux constitué de méthane (CH<sub>4</sub>) et de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est préparé en amont à l'aide de débitmètres massiques afin de contrôler précisément les débits des gaz et d'ajuster le rapport molaire CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> égal à 1. Ce mélange est ensuite introduit dans le réacteur à pression atmosphérique. La température de réaction est maintenue entre 600 et 800 °C, selon les conditions expérimentales, à l'aide d'un four tubulaire équipé d'un régulateur de température.

Les gaz en sortie du réacteur sont analysés en continu à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (CPG) de type GC-14B (Shimadzu) équipé de détecteur adapté détecteur à conductivité thermique (TCD) piloté par ordinateur permettant de quantifier le CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO et H<sub>2</sub>. Un piège à eau est utilisé à la sortie du réacteur dans le but de piéger l'eau produite par la réaction secondaire de gaz à l'eau.

### III.2. Conditions opératoires

Avant d'effectuer les tests catalytiques, tous les catalyseurs ont été réduits sous hydrogène. Cette étape de réduction est nécessaire pour former des particules de nickel métallique, qui sont considérées comme sites actifs pour la réaction de reformage à sec du méthane.

Les tests catalytiques ont été réalisés sous les conditions suivantes :

- La masse du catalyseur est égale à 0.025g.
- La réduction est réalisée sous un débit d'hydrogène (30 ml/min) à 700°C

Pendant une heure.

- Le débit volumique du mélange gazeux (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>) est de 50 ml/min.

- La vitesse spatiale horaire du gaz (GHSV) =  $1,2 \cdot 10^4$  ml/h gcat.
- Effet de la température a été étudié entre 600°C et 800°C avec un pas de 50°C.

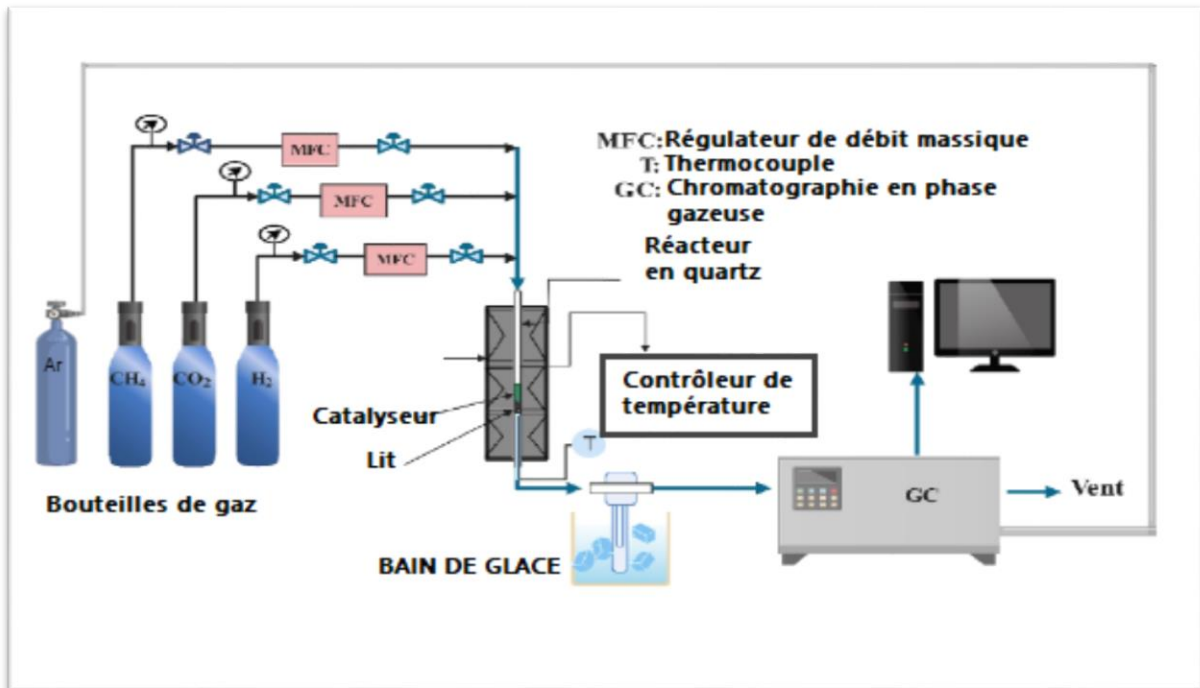


Figure III.1 : Montage du test catalytique

### III.3. Formules de calculs

Les conversions de  $\text{CH}_4$  ( $X_{\text{CH}_4}$ ) et de  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{CO}_2}$ ), les rendements en  $\text{H}_2$  ( $\text{RH}_2$ ) et en  $\text{CO}$  ( $\text{RCO}$ ), le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$ , sont calculés par les formules ci-dessous.

❖ La conversion du méthane et du dioxyde de carbone, notée  $X_{\text{CH}_4}$  et  $X_{\text{CO}_2}$  respectivement :

$$X_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{S_{\text{CO}_2 \text{ ent}} - S_{\text{CO}_2 \text{ sort}}}{S_{\text{CO}_2 \text{ ent}}} \times 100$$

$$X_{\text{CH}_4}(\%) = \frac{S_{\text{CH}_4 \text{ ent}} - S_{\text{CH}_4 \text{ sort}}}{S_{\text{CH}_4 \text{ ent}}} \times 100$$

❖ Le rendement en hydrogène et en monoxyde de carbone, notés  $\text{RH}_2$  (%) et  $\text{RCO}$  (%),

respectivement :

$$RH_2 = \frac{S_{H_2} \times K_{fH_2}}{2(S_{CH_4ent} \times K_{fCH_4})} \times 100$$

$$RCO = \frac{S_{CO} \times K_{fCO}}{(S_{CH_4} \times K_{fCH_4})_{ent} + (S_{CO_2} \times K_{fCO_2})_{ent}} \times 100$$

Les abréviations 'ent' et 'sort' correspondent respectivement à l'entrée et à la sortie des gaz.

**S** : la surface des pics obtenus.

**Kf** : facteur de réponse.

### III.5. Résultats et discussion

#### III.5.1. Effet de la température

La réaction de reformage à sec du méthane a été réalisée sous pression atmosphérique à 600, 650, 700, 750 et 800°C pendant 45min pour chaque température de réaction. Avant chaque test, une masse de 0.025g du catalyseur est réduite pendant 60 min sous un flux d'hydrogène (30ml/min) à 700°C pour tous les catalyseurs testés.

Le tableau III.1 et III.2 résument respectivement les valeurs des conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub>, les rendements en CO et en H<sub>2</sub> et le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO obtenus par l'effet de la température. Les figures III.1, III.2, III.3, III.4, III.5 et III.6 montrent respectivement, les conversions de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>, les rendements en H<sub>2</sub> et CO ainsi que le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO en fonction de la température.

**Tableau III.1. Conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> en fonction de température de réaction**

	CAT- IMP	CAT- ME	CAT- AUTO
Températures (C°)	Conversion (%) CH <sub>4</sub> - CO <sub>2</sub>	Conversion (%) CH <sub>4</sub> - CO <sub>2</sub>	Conversion (%) CH <sub>4</sub> - CO <sub>2</sub>
<b>600</b>	56,44 - 55,73	43,51 - 43,25	9,68 - 16,52
<b>650</b>	64,32 - 59,14	52,8 - 50,2	11,28 - 18,81
<b>700</b>	74,3 - 70,02	65,02 - 63,95	18,04 - 27,76
<b>750</b>	79,41 - 74,54	70,5 - 69,04	28,19 - 40,48
<b>800</b>	82,09 - 76,07	81,3 - 74,64	41,67 - 55,25

Les résultats de l'évolution de la conversion en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> et le rendement en CO et H<sub>2</sub> ainsi que le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO pour chaque catalyseur sont discutés ci-dessous. Comme le montrent le Tableau III.1 ainsi que les Figure III.1, III.2, III.3, III. 4, III.5 et III.6, la conversion du méthane et du dioxyde de carbone sur les différents types de catalyseurs augmente progressivement avec l'augmentation de la température, ce qui confirme la nature endothermique de la réaction de reformage à sec du méthane.

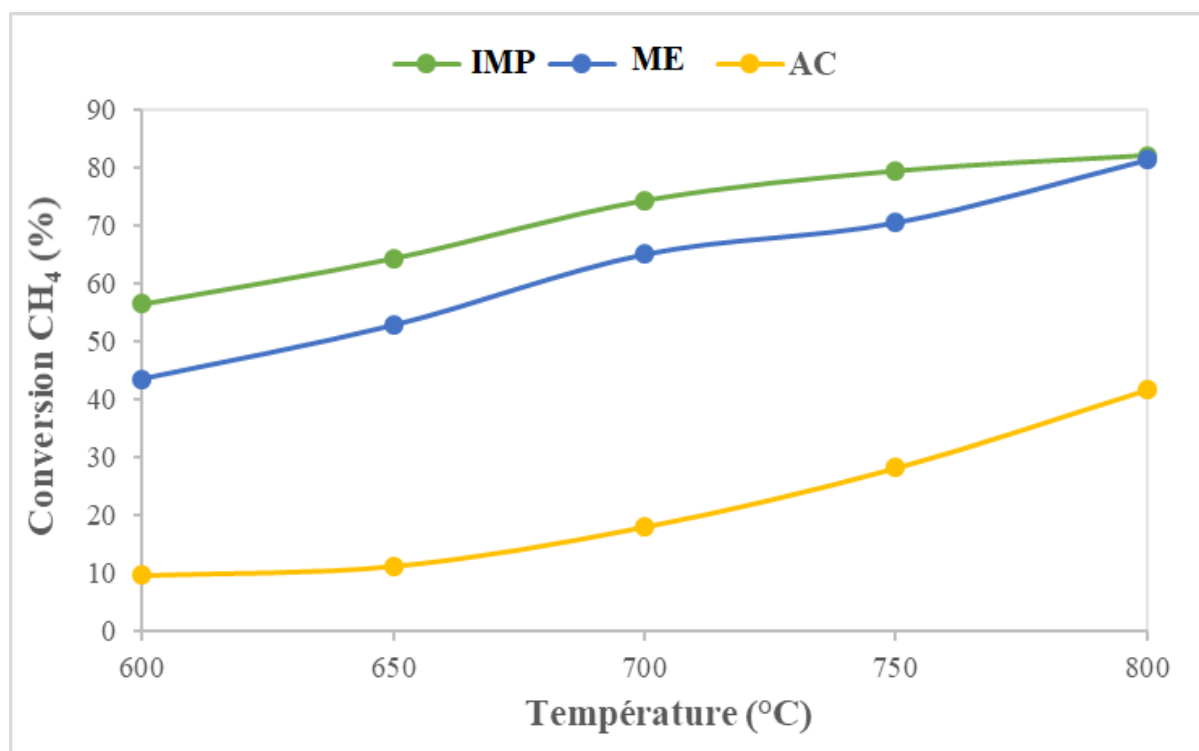
**Tableau III.2 : Rendements en CO et en H<sub>2</sub> et le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO en fonction de la température de réaction**

Températures(C°)	CAT-IMP		CAT –ME		CAT-AUTO	
	Rendement (%) H <sub>2</sub> - CO	Rapport H <sub>2</sub> /CO	Rendement (%) H <sub>2</sub> - CO	Rapport H <sub>2</sub> /CO	Rendement (%) H <sub>2</sub> - CO	H <sub>2</sub> /CO
<b>600</b>	52,69 - 45,17	<b>1,16</b>	45,06 - 40,81	<b>1,10</b>	5,04 - 11,00	<b>0,45</b>
<b>650</b>	59,2 - 50,71	<b>1,16</b>	54,3 - 45,6	<b>1,19</b>	6,21 - 13,71	<b>0,45</b>
<b>700</b>	69,74 - 60,81	<b>1,14</b>	62,68 - 51,3	<b>1,22</b>	11,8 - 22,74	<b>0,52</b>
<b>750</b>	78,9 - 70,08	<b>1,12</b>	68,17 - 60,84	<b>1,12</b>	20,63 - 34,24	<b>0,60</b>
<b>800</b>	84,75 - 78,97	<b>1,07</b>	82,3 - 74,64	<b>1,10</b>	33,68 - 46,81	<b>0,71</b>

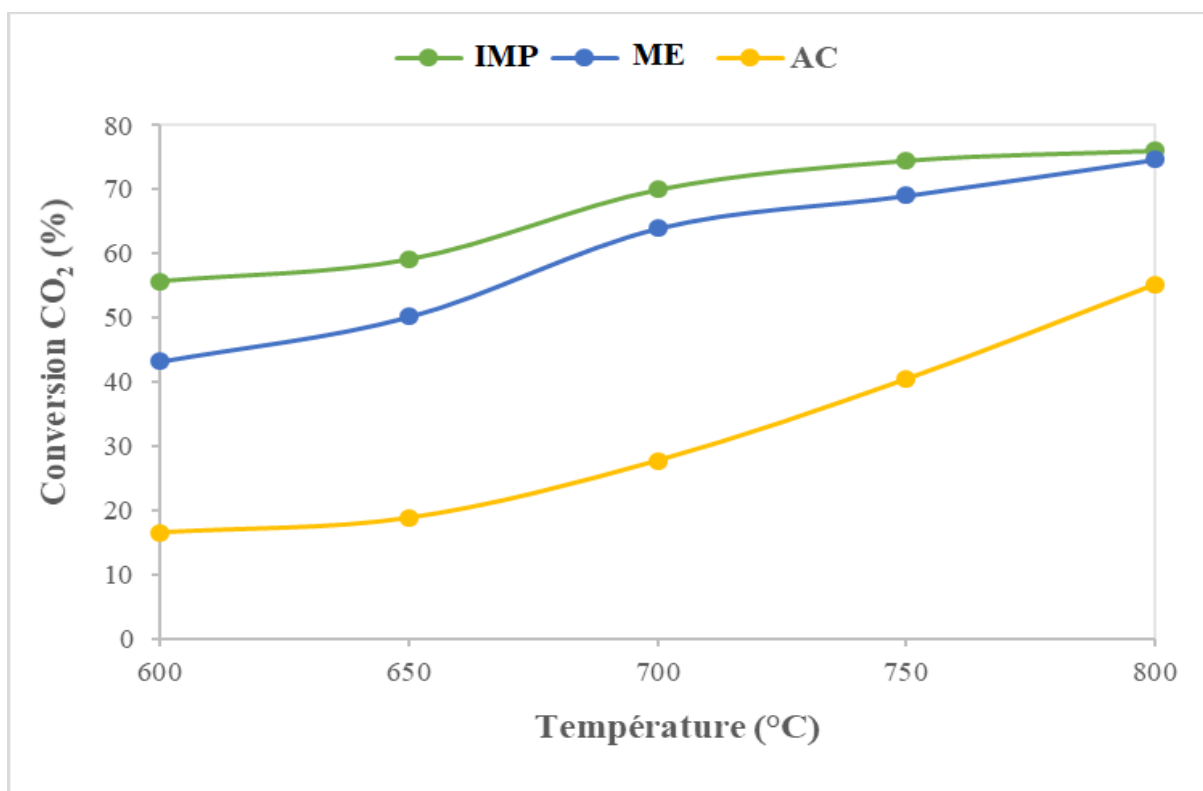
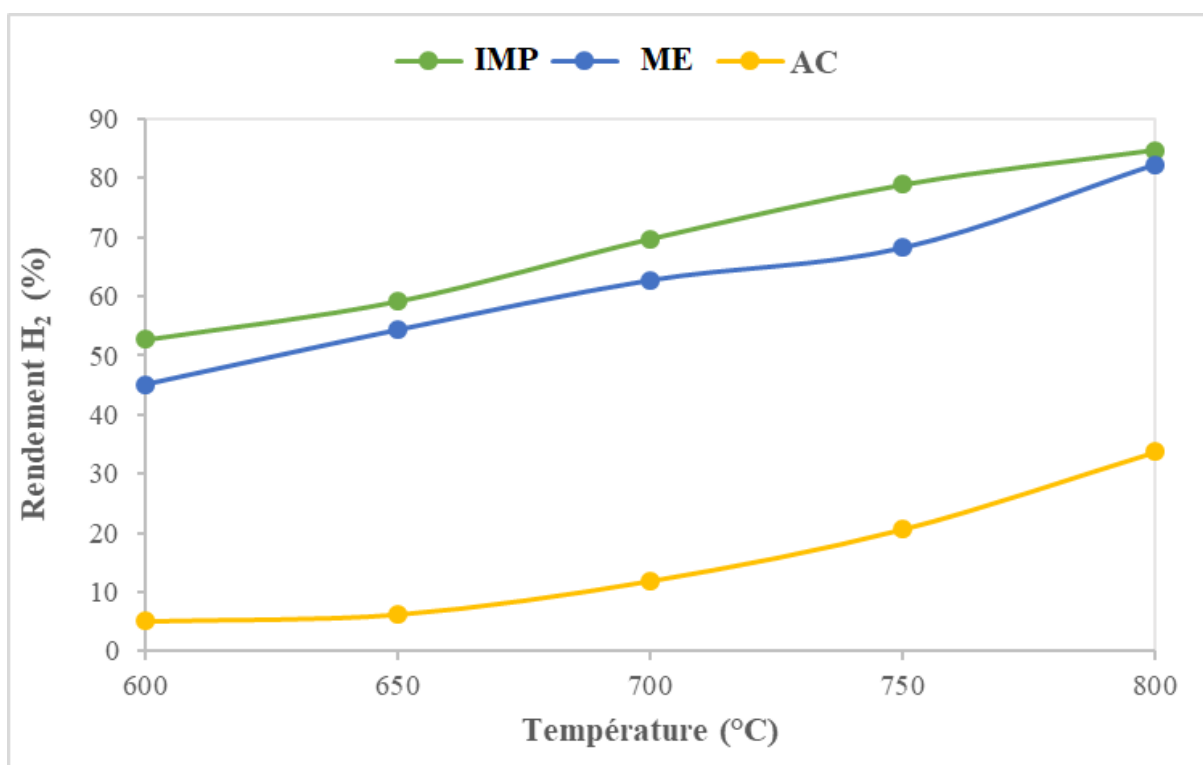
A température de réduction 700°C de tous les catalyseurs, les deux préparés par imprégnation et par microémulsion présentent une bonne activité et de bons rendements pour toutes les températures étudiées. Ces deux catalyseurs affichent une très bonne activité dépassant les 50% en termes de conversions en CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> à basse température (en effet les conversions ~64,32 % en CH<sub>4</sub> et ~59,14% en CO<sub>2</sub> à 650 °C pour le catalyseur ME et 64,32 % en CH<sub>4</sub> et ~59,14% en CO<sub>2</sub> pour le catalyseur IMP). Les rendements suivent la même tendance pour les deux types de catalyseurs avec un rapport molaire supérieur mais proche de 1 (1,16). Ce résultat est proche de celui obtenu par Pirshahid et al [14] dans leurs travaux sur les catalyseurs de même type préparés par la méthode sol-gel. Les bonnes performances catalytiques des deux catalyseurs ME et IMP s'expliquent par leurs bonnes propriétés texturales : ils présentent une surface spécifique, un volume poreux élevés et un rayon des pores de mésoporeux qui permet une accessibilité des réactifs aux sites actifs bien dispersés dans les pores d'où les bonnes

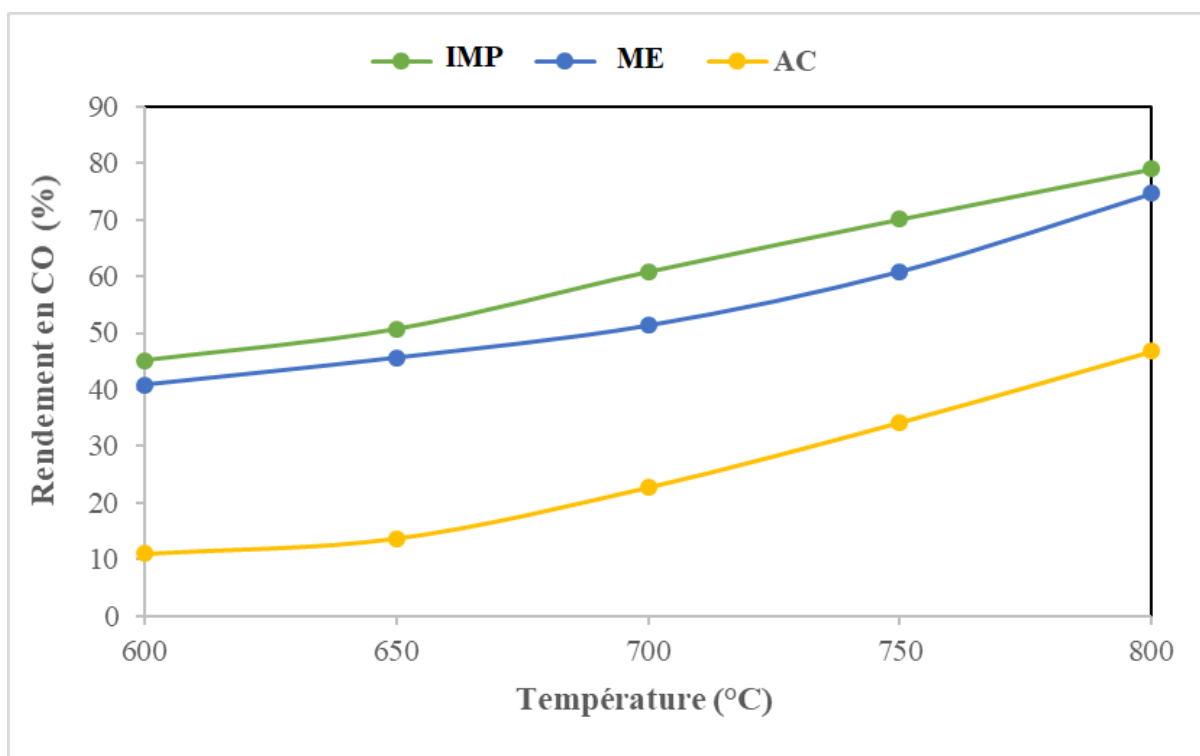
conversions de  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  et ainsi que les bons rendements en  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  favorisant un rapport molaire  $\text{H}_2/\text{CO}$  proche de 1. Les performances catalytiques du catalyseur préparé par imprégnation sont meilleures que celles du catalyseur préparé par microémulsion, cela est probablement dû à la fine particule du  $\text{NiO}$  bien dispersée sur le support présentant une surface spécifique élevée par rapport au catalyseur ME.

En revanche, à température de réduction  $700^\circ\text{C}$ , le catalyseur AC présente une faible activité catalytique en termes de conversions et de rendements et cela pour toutes les températures étudiées. Cela pourrait s'expliquer par une réduction partielle du nickel qui se trouve sous deux formes cristallines dans le catalyseur :  $\text{NiO}$  et la phase mixte  $\text{Al}_2\text{Ni}_3\text{O}_8\text{Si}_1$  comme l'indiquent les résultats DRX, qui montrent la présence d'une phase mixte  $\text{Al}_2\text{Ni}_3\text{O}_8\text{Si}_1$  stable. Cette dernière est peu réductible à basse température comme cela a été rapporté par plusieurs travaux de littérature[18].

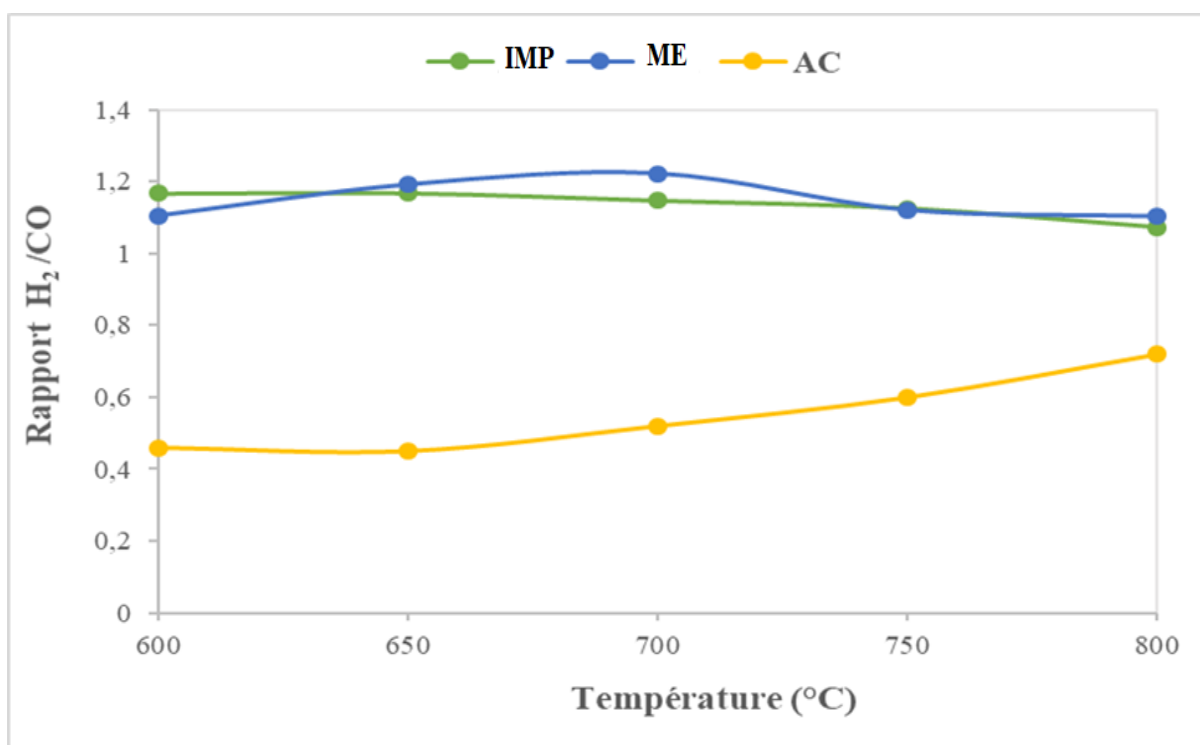


Figures III.2. Conversion de  $\text{CH}_4$  en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs

Figures III.3. Conversion de CO<sub>2</sub> en fonction de la température de réaction sur les catalyseursFigures III.4. Rendement en H<sub>2</sub> en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs



Figures III.5. Rendement en CO en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs



Figures III.6. Rapport H<sub>2</sub>/CO en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs

Dans le but de vérifier ce résultat, nous avons réduit le catalyseur AC à 850°C avant d'effectuer la réaction à 700°C pendant 45 minutes. Le **tableau III.3.** suivant résume les résultats en termes de conversions en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>, rendements en H<sub>2</sub> et CO ainsi que le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO obtenus.

**Tableau III.3. Conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub>, rendements en CO et en H<sub>2</sub> et rapport molaire H<sub>2</sub>/CO du catalyseur AC après une réduction à 850 C°**

Températures(C°)	Conversion (%)	Rendement (%)	H <sub>2</sub> /CO
	CH <sub>4</sub> - CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> - CO	
700	74,6 - 78,34	70,05 - 71,1	0.98

En effet, une nette amélioration de l'activité et des rendements est observée, où le catalyseur atteint des conversions significatives, elles passent ainsi de 18% à température de réduction de 700°C à 74.6 % à température de réduction 850°C en CH<sub>4</sub> : et de 28% à 78.34 % en CO<sub>2</sub>. Cette amélioration est attribuée à une réduction plus complète du Ni chargé dans NiO et dans la phase mixte Al<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>1</sub> en Ni<sup>0</sup> actif, rendant tous les sites catalytiques représentés par les particules du nickel métallique provenant de la réduction de la phase mixte Al<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>1</sub> et du NiO accessibles et actifs.

La conversion de CH<sub>4</sub> est supérieure à celle de CO<sub>2</sub> et le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO est supérieur à 1 pour les deux catalyseurs préparés par imprégnation et microémulsion. Contrairement au catalyseur préparé par autocombustion qui présente plutôt la conversion de CO<sub>2</sub> supérieure à celle de CH<sub>4</sub> et le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO inférieur à 1 et cela pour les deux températures de réduction 700°C et 850°C. Cela est dû à la manifestation de la réaction de gaz à l'eau qui se produit parallèlement à la réaction de reformage à sec du méthane. A température de réduction 700°C, cette réaction se manifeste plus fortement à basse température de réaction, qui se voit avec le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO très inférieur à 1 (0.45 à 600°C et 650°C) et qui augmente en se rapprochant de 1 avec l'augmentation de la température de réaction pour atteindre 0.75 à 800°C. Les performances catalytiques de ce catalyseur après réduction à 850°C sont dues à la fois à ses bonnes propriétés texturales, il présente une fine taille de particule de NiO la plus petite et une surface spécifique élevée ainsi qu'aux propriétés structurales, en plus de la structure NiO

caractérisée par de fines particules, ce catalyseur présente une phase mixte qui, après réduction, génère de petites particules métalliques bien dispersées sur le support. Ces propriétés texturales et structurales du catalyseur AC favorisent d'excellentes performances catalytiques, tant en termes de conversion que de rendement, avec un rapport molaire  $H_2/CO$  de 0,98, très proche de l'unité.



# Conclusion

Ce travail de mémoire s'inscrit dans le cadre de la valorisation du méthane  $\text{CH}_4$  et du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  via le reformage à sec du méthane, une réaction catalytique d'intérêt industriel et environnemental. L'objectif principal est d'étudier l'influence de la méthode de synthèse des catalyseurs à base de nickel supporté par la silice-alumine sur leurs performances catalytiques dans la réaction de reformage à sec du méthane en vue de produire un gaz de synthèse ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ) avec un rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  proche de 1.

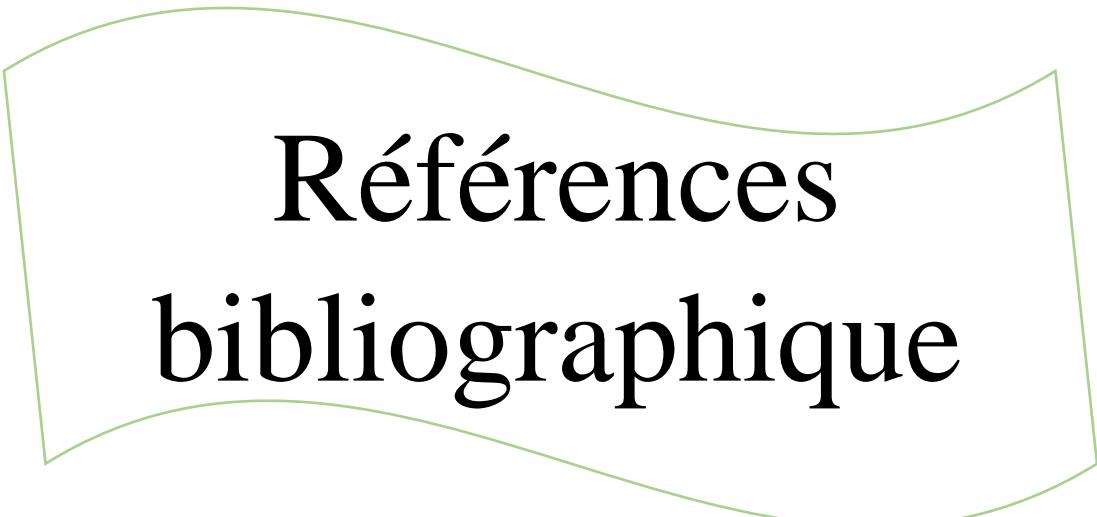
Trois méthodes de synthèse ont été explorées : l'imprégnation, la microémulsion et l'autocombustion pour la préparation du support et les catalyseurs. Les catalyseurs obtenus ont été caractérisés par différentes techniques physicochimiques (BET, DRX, IR, MEB), mettant en évidence des propriétés texturales, morphologiques et structurales distinctes. Leur caractérisation structurale et texturales nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- La diffraction des rayons X a montré la cristallisation du support et la formation d'une phase mixte Ni-support en plus de la phase séparée NiO dans le cas du catalyseur préparé par auto-combustion. Contrairement aux deux catalyseurs préparés par microémulsion et imprégnation du support qui est lui aussi préparé par microémulsion, qui ne présentent que des phases séparées : le support  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  amorphe et la phase active sous forme de NiO.
- La plus petite taille de particule de NiO est obtenue dans le cas du catalyseur préparé par autocombustion suivi de celui préparé par imprégnation. Le catalyseur préparé par microémulsion, par contre, présente une grosse taille de particule par rapport à leur homologues AC et IMP.
- La méthode de microémulsion permet d'obtenir des matériaux présentant de bonnes propriétés texturales : le support, le catalyseur imprégné du support et le catalyseur synthétisé par cette méthode sont tous mésoporeux et présentent tous une grande surface spécifique et un volume poreux important.
- La méthode d'autocombustion, quant à elle favorise les interactions entre le support  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  et la phase active NiO, conduisant ainsi à la formation d'une phase mixte en plus de la phase séparée NiO.

Les tests catalytiques ont permis d'évaluer l'activité de chaque catalyseur à températures 600,650,700,750 et 800°C. Pour une température de réduction 700°C pour tous les catalyseurs étudiés, Celui préparé par imprégnation a montré les meilleures performances en termes de conversion du CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub>, ainsi qu'un rapport molaire H<sub>2</sub>/CO très proche de l'unité, ce qui le rend particulièrement intéressant pour les applications de production de gaz de synthèse. Le catalyseur préparé par microémulsion a donné des résultats de l'ordre de 10% moins importants en terme d'activité et de rendement comparé au catalyseur IMP. Le catalyseur AC, bien que moins performant à basse température de réduction, a montré les meilleures performances catalytiques après activation thermique à 850 °C, confirmant l'importance de la réduction dans l'activation de ce type de catalyseur. Les bonnes performances catalytiques du catalyseur préparé par autocombustion sont dues essentiellement à la présence à la fois du Ni sous forme du NiO et sous forme d'une phase mixte Al<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>1</sub> formée par interactions Ni-support. La réduction du Nickel sous ces deux formes conduit à la formation de fines particules métalliques bien dispersées sur le support ce qui conduit à une très bonne activité et sélectivité.

## Perspectives

En conclusion, la méthode de préparation influence fortement la structure, la texture ainsi que l'activité catalytique des différents catalyseurs synthétisés. Ce travail ouvre la voie à des perspectives futures portant sur l'optimisation des conditions de leur réduction et l'étude de la stabilité des trois types de catalyseurs et leur résistance au dépôt de carbone afin de développer des catalyseurs encore plus efficaces pour une application industrielle durable.



# Références bibliographique

## Références bibliographiques

- [1]. Yusuf, M. Farooqi, A. S., Keong, L. K., Hellgardt, K. & Abdullah, B. Contemporary trends in composite Ni-based catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane. *Chem. Eng. Sci.* 1169-2372 (2021).
- [2]. Youngsub, L. LeeYeong, S. JeongIn, H. Song, C. Jun, L. Chonghun, H. Optimal Design and Decision for Combined Steam Reforming Process with Dry Methane Reforming to Reuse CO<sub>2</sub> as a Raw Material | *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51, 13, 4982–4989 (2012).
- [3]. Wei, W. Chao, S. Yuzhou, W. Ran Zongping, S. Progress in Solid Oxide Fuel Cells with Nickel-Based Anodes Operating on Methane and Related Fuels, *Chemical Reviews* 113, 10, 8104–8151 (2013).
- [4]. Aasberg-Petersen, K. Dybkjær, I. Ovesen, C. V. Schjødt, C. V. Sehested, J. et Thomsen, S. G. . Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 423–459 (2011).
- [5]. Remouche, K. Revue statistiques 2024 de World Energy : l'Algérie premier producteur de gaz et 3ème producteur de pétrole en Afrique en 2023.
- [6]. Wang, Z. Mei, Z. Wang, L. Wu, Q. Xia, C. Insight into the activity of Ni-based thermal catalysts for dry reforming of methane. *J. Mater. Chem. A* 24802–24838 (2024).
- [7]. Quan, C. Zhou, Y. Wang, J. Wu, C. & Gao, N. Biomass-based carbon materials for CO<sub>2</sub> capture: A review. *J. CO<sub>2</sub> Util.* 1023-2373 (2023).
- [8]. Fayaz, F. Danh, H. T. Nguyen-Huc. Vuk. B. Abdullah, B. et D.-V. N. Vo., Promotional Effect of Ce-dopant on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Co Catalysts for Syngas Production via CO<sub>2</sub> Reforming of Ethanol. *Procedia Eng.* 646–653 (2016).
- [9]. Wu, X. Xu, L. Chen, M. Lv, C. Recent Progresses in the Design and Fabrication of Highly Efficient Ni-Based Catalysts With Advanced Catalytic Activity and Enhanced Anti-coke Performance Toward CO<sub>2</sub> Reforming of Methane. *Front. Chem.* (2020).
- [10]. Zhang, G. Liu, J. Xu, Y. & Sun, Y. A review of CH<sub>4</sub>CO<sub>2</sub> reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010–2017). *Int. J. Hydrog. Energy* 15030–15054 (2018).

- [11]. Sibudjing, K. Yasotha, K. Jun, N. Usman, O. Ziwei, L. Eng, T, S. Progress in Synthesis of Highly Active and Stable Nickel-Based Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane - Kawi - 2015 - ChemSusChem - Wiley Online Library 3556-3575 (2015).
- [12]. Chang-jun, L. Jingyun, Y. Jiaojun, J. Yunxiang, P. Progresses in the Preparation of Coke Resistant Ni-based Catalyst for Steam and CO<sub>2</sub> Reforming of Methane - Liu - 2011 - ChemCatChem - Wiley Online Library. 529-541 (2011).
- [13]. Akbari, E. Rezaei, M. Montazeri, Z. Monjazi, R. & Mansourian, G. Synergistic catalytic effects of nickel-based catalysts on calcium aluminate supports in methane dry and combined reforming processes. Process Saf. Environ. Prot. 1069-3503 (2025).
- [14]. M. R. B. Pirshahid, S. M. Alavi, M. Rezaei, E. Akbari, M. Varbar, et K. Khosravi,. Novel highly efficient Ni-based mesoporous alumina-silica supported catalysts for methane dry reforming: Influence of nickel loading. J. Energy Inst. 1013-3361 (2023).
- [15]. Ya-Xin, Y. YangKa, K. ZhuZhi, J. Sui, D. ChenYi, A. Zhu,X. Zhou, H, T. Screening of Alloy Catalysts for Dry Methane Reforming . 8881–8894 (2021).
- [16]. Lovell, E. C., Fuller, A., Scott, J. & Amal, R. Amélioration des catalyseurs Ni-SiO<sub>2</sub> pour le reformage du méthane au dioxyde de carbone : prétraitement par réduction-oxydation-réduction. Appl. Catal. B Environ. 155–165 (2016).
- [17]. Lovell, E. C. Fuller ,A. Scott, J. Amal, R. CO<sub>2</sub> Reforming of Methane over LaNiO<sub>3</sub> Perovskite Supported Catalysts: Influence of Silica Support. Bull. Chem. React. Eng. Catal. 568–578 (2019).
- [18]. Dekkar, S. Tezkratt,S. Sellam,D . Ikkour,K. Parkhomenko,K. Martinez-Martin, A.C. Roger. Dry Reforming of Methane over Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni–SiO<sub>2</sub> Catalysts: Role of Preparation Methods. Catal. Lett. 2180–2199 (2020).
- [19]. Dekkar, S. Dry Reforming of Methane Over Ni/ZrO<sub>2</sub>, Ni/CeO<sub>2</sub> and Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Role of Support Nature and its Synthesis by Microemulsion Method | Chemistry Africa. 1–11 (2023).
- [20]. Ahmed, E. Awadallah,F . Mohsen, S. Mostafa, B. Ateyya, A. Aboul, S, A. Hanafi, B. Hydrogen production via methane decomposition over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> binary oxides supported Ni catalysts: Effect of Ti content on the catalytic efficiency – Science Direct. 68-77 (2014).

- [21]. Rezaei, M. & Alavi, S. M. Dry reforming over mesoporous nanocrystalline 5% Ni/M-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* 16516–16525 (2019).
- [22]. X. Li, D. Li, H. Tian, L. Zeng, Z.-J. Zhao, et J. Gong. Dry reforming of methane over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles. *Appl. Catal. B Environ.* 683–694 (2017).
- [23]. Bian, Z. Das, S. Wai, M, H. Hongmanorom, P et Kawi, S. A Review on Bimetallic Nickel-Based Catalysts for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane. *ChemPhysChem*, 3117-3134 (2017).
- [24]. Shima, V. Moghaddam, M. Fereshteh, R. Meshkani, R. Darouhegi. Synthesis of nanocrystalline mesoporous Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> methanation reaction, 304-546 (2024).
- [25]. Liu, C, Tian, A., Yang, H. & Xue, X. Photoelectric conversion efficiency of TiO<sub>2</sub> nanotube with different amounts of fluoride ion residues. *Mater. Lett.* 1–4 (2013).
- [26]. Xu, Y. A comparison of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> supported Ni-based catalysts in their performance for the dry reforming of methane. *J. Fuel Chem. Technol.* 199–208 (2019).
- [27]. Knut, W. Michael, K. Nils, B. Stephan, A, S. Catalytic Dry Reforming of Methane: Insights from Model Systems - Wittich - 2020 - *ChemCatChem* - Wiley Online Library. 2130-2147 (2020).
- [28]. Zhang, R. Xia, G. Li, M. Wu, Y. Nie, H. Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming. *J. Fuel Chem. Technol.* 1359–1365 (2015).
- [29]. Xu, S. Slater, T. Huang, H. Zhou, Y. Jiao, Y. Developing silicalite-1 encapsulated Ni nanoparticles as sintering-/coking-resistant catalysts for dry reforming of methane. *Chem. Eng. J.* 1374-2339 (2022).
- [30]. Dou, J. Zhang, R. Hao, H. Bao, Z. Wu, T. Wang, B. Sandwiched SiO<sub>2</sub>@Ni@ZrO<sub>2</sub> as a coke resistant nanocatalyst for dry reforming of methane. *Appl. Catal. B Environ.* 612–623 (2019).
- [31]. Horváth, A. Stefler, G. Geszti, O. Kienneman, A. Pietraszek, A. et Guzzi, A. Methane dry reforming with CO<sub>2</sub> on CeZr-oxide supported Ni, NiRh and NiCo catalysts prepared by sol-gel technique: Relationship between activity and coke formation. *Catal. Today* 102–111 (2011).
- [32]. Pakhare, D. & Spivey, J. A review of dry (CO<sub>2</sub>) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 7813–7837 (2014).

- [33]. Garbarino, G., Phung, T. K., Pampararo, G., Riani, P. & Busca, G. Modification of the properties of  $\gamma$ -alumina as a support for nickel and molybdate catalysts by addition of silica. *Catal. Today* 57–64 (2021).
- [34]. Campanati, M., Fornasari, G. & Vaccari, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catal. Today* 299–314 (2003).
- [35]. Ganjala, V. S. P. Neeli, C. K. P. Pramod, C. V. M. Khagga, M. Rao, K. S. R. et Burri, D. R. Eco-friendly nitration of benzenes over zeolite- $\beta$ -SBA-15 composite catalyst. *Catal. Commun.* 82–86 (2014).
- [36]. Young, S. Noh, G, H, H. Dry reforming of methane over Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of preparation methods | Request PDF. 25-32 (2024).
- [37]. Simonetta, T. Igor, L. Umberto, P, L. Eleonora, M. Dry Reforming of Methane on Ni/Nanorod-CeO<sub>2</sub> Catalysts Prepared by One-Pot Hydrothermal Synthesis: The Effect of Ni Content on Structure, Activity, and Stability. 333-351 (2022).
- [38]. Ulf Nylé, S, E. S. R. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis Request PDF. 333-351 (2004).
- [39]. Kandasamy, K. Yu, Y. W. Iqbal, L, M. Ricardez-Sandoval, A. Yu, et D. S. A. Simakov. Hindering nanoparticle growth in reverse microemulsion synthesized CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reverse water gas shift catalyst. *Chem. Eng. Res. Des.* 579–592 (2024).
- [40]. Rashid, M. U. Wan Daud, D. Mohidem, N. Mardawani Binti, M. Javaid, A. Mudassar, M. Methane dry reforming with CO<sub>2</sub> over ceria supported Ni catalyst prepared by reverse microemulsion synthesis. *Fuel*, 123433 (2022).
- [41]. Iqbal, M. W., Yu, Y. & Simakov, D. S. A. Enhancing the surface area stability of the cerium oxide reverse water gas shift nanocatalyst via reverse microemulsion synthesis. *Catal. Today* 230–243 (2023).
- [42]. Mehrabadi, B. A. T., Eskandari, S., Khan, U., White, R. D. & Regalbuto, J. R. Chapter One-A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts. In *Advances in Catalysis* (ed. Song, C.) Academic Press. 61 1–35 (2017).
- [43]. Gai, X. Preparation of Ni-Co/SiO<sub>2</sub> catalyst by ammonia reflux impregnation and its CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> reforming reaction performance. *Fuel* 123337 (2022).

- [44]. Zhu, H. Sol-gel auto-combustion synthesis of bimetallic Pt-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrogen production via acetic acid steam reforming. *J. Environ. Chem. Eng.* 1127-1258 (2024).
- [45]. Kumar, A. Cross, A. Manukyan, K. Bhosale, R. van den Broeke, L. Combustion synthesis of copper–nickel catalysts for hydrogen production from ethanol. *Chem. Eng. J.* 46–54 (2015).
- [46]. Sintuya, S. P. Charojrochkul, M. Chanthanumataporn, S. Wongsakulphasatch, S. Assabumrungrat, et S. Ratchahat. Rapid fabrication of Ni supported MgO-ZrO<sub>2</sub> catalysts via solution combustion synthesis for steam reforming of methane for hydrogen production. *Int. J. Hydrog. Energy* 58–71 (2024).
- [47]. Soliman, A. M. S., Tschentscher, R., Akporiaye, D. & Al-Rawashdeh, M. Effect of Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst preparation method on methane decomposition and CO<sub>2</sub> gasification cycles. *Fuel* 1315-2485 (2024).
- [48]. Rundlof, H. Tellgren, R. Kunsigerski, V. spasojevic, V. Rodic, D. *Golden Book of phase Transitions*, Wroclaw, 1, 1-123 (2002).
- [49]. Brindley, G. Penn State Univ, University Park, PA, USA, ICDD Grant-in-Aid Rouxhet, *P. Proc. Int. Conf.* 3, 81, (1976).
- [50]. Akimoto, S. Wkaogi, I. Horiuchi, M. Morimoto, H. Nishiguchi, N. Structure of Nickel Aluminosilicate: A High-Pressure Phase Related to Spinel., 638-640 (1981).
- [51]. Fabienne, F. Touzé, P. La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments, *bulletin de laboratoires des ponts et chaussées*, 77-88 (2001).
- [52]. Neelakandeswari, N. Karvembu, R. and Dharmara, N. Mesoporous, J. Nickel–Aluminosilicate Nanocomposite: A Solid Acid Catalyst for Ether Synthesis; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2853–2863, (2013).
- [53]. Fu, Y. Wu, Y. Cai, W. Yue, B. He, H. Promotional effect of cerium on nickel-containing mesoporous silica for carbon dioxide reforming of methane. *Sci China* 148-155 (2015).
- [54]. Morris, S. M. Fulvio, P. F. Jaroniec, J. *Am Chem.* Ordered mesoporous alumina-supported metal oxides. *Soc130 M* 15210-15216 (2008).

## Résumé

Une série de trois catalyseurs à base de Nickel supporté par la silice alumine ont été préparés en utilisant trois méthodes de synthèse différentes : la microémulsion, l'auto combustion et l'imprégnation. Le support imprégné a été lui aussi préparé par la microémulsion. Ils ont été ensuite caractérisés par différentes méthodes physicochimiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR), la sorption physique de l'azote en utilisant la méthode BET et BJH et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats de la BET et de la BJH ont montré que la synthèse par la méthode de microémulsion permet d'obtenir des matériaux mésoporeux présentant de bonnes propriétés texturales. Ainsi le catalyseur, le support et le catalyseur imprégné du support préparé par microémulsion présentent tous une grande surface spécifique et un grand volume poreux. La diffraction des rayons X a mis en évidence la formation d'une phase mixte Ni-Support  $\text{Al}_2\text{Ni}_3\text{O}_8\text{Si}_1$  en plus de la phase NiO, raison de fortes interactions entre le support et le Nickel. Contrairement aux deux catalyseurs préparés par microémulsion et imprégnation qui ne présentent que les deux phases isolées NiO caractérisant la phase active et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  amorphe caractérisant le support. Les catalyseurs ainsi caractérisés ont été par la suite testés dans la réaction de reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse. La réaction a été effectuée à températures 600,650,700,750 et 800°C dans le but d'évaluer leur activité à différentes températures de réaction. Les résultats ont montré que le catalyseur préparé par microémulsion et imprégnation, réduits à 700°C présentent une très bonne activité catalytique et cela pour toutes les températures étudiées par rapport à leur homologue préparé par autocombustion et réduit à la même température 700°C. Cependant, pour une température de réduction 850°C pour ce dernier, il s'avère le plus actif et sélectif à température de réaction 700°C. Les bonnes performances catalytiques du catalyseur élaboré par la méthode d'auto-combustion sont dues essentiellement aux bonnes propriétés structurales et texturales qu'il présente à la fois. Quant à la bonne activité catalytique des deux autres catalyseurs ME et IMP elles sont probablement dues à leurs bonnes propriétés textuelles telles qu'elles sont citées précédemment.

**Mots-clés** : Reformage à sec du méthane, catalyseurs au nickel, silice-alumine, microémulsion, auto combustion, gaz de synthèse.

## Abstract

A series of three nickel-based catalysts supported on silica-alumina were prepared using three different synthesis methods: microemulsion, auto-combustion, and impregnation. The impregnated support itself was also prepared by the microemulsion method. These catalysts were characterized using various physicochemical techniques such as X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), nitrogen physisorption using the BET and BJH methods, and scanning electron microscopy (SEM). The BET and BJH results showed that the microemulsion synthesis method allows the formation of mesoporous materials with good textural properties. Accordingly, the catalyst, the support, and the catalyst impregnated on the microemulsion-prepared support all exhibited high specific surface areas and large pore volumes. X-ray diffraction revealed the formation of a mixed Ni-support phase  $\text{Al}_2\text{Ni}_3\text{O}_8\text{Si}_1$  in addition to the NiO phase, indicating strong interactions between the support and nickel. In contrast, the two catalysts prepared by microemulsion and impregnation showed only the two distinct phases: NiO, representing the active phase, and amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , corresponding to the support. The characterized catalysts were then tested in the dry reforming of methane to produce synthesis gas. The reaction was carried out at 600, 650, 700, 750, and 800°C in order to evaluate their catalytic activity at different reaction temperatures. The results showed that the catalysts prepared by microemulsion and impregnation, both reduced at 700°C, exhibited very good catalytic activity across all tested temperatures compared to the catalyst prepared by auto-combustion and also reduced at 700°C. However, when reduced at 850°C, the latter catalyst proved to be the most active and selective at a reaction temperature of 700°C. The good catalytic performance of the catalyst prepared by the auto-combustion method is mainly attributed to its favorable structural and textural properties. As for the good catalytic activity of the other two catalysts (ME and IMP), it is probably due to their excellent textural properties, as mentioned earlier.

**Key words**: Dry reforming of methane, Ni catalysts, silica-alumina, microemulsion, autocombustion, syngas.