

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE-PHYSIQUE

THEME

**Reformage à sec du méthane sur des catalyseurs à base de nickel
supporté sur différentes silices**

Présenté par : **LARBI**

KATIA

Soutenu publiquement, le 10/07/2019 devant le Jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>M^{me} DERMECHE Leila</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>M^{me} BENLOUNES Ouarda</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>M^{me} DEKKAR Sadia</i>	<i>MAA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Co-rapporteur</i>
<i>M^{me} SELLAM Djamila</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>rapporteur</i>

Remerciements

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé et la volonté pour entamer et terminer ce mémoire.

*Ce mémoire de master a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique, de l'université de Tizi Ouzou UMMTO, sous la direction de monsieur **HOCINE Smain**, à qui on exprime le sentiment de notre profonde gratitude et nos sincères reconnaissances de nous avoir accueilli au sein de son laboratoire.*

*Je voudrais tout d'abord remercier **M^{me} SELLAM Djamilia** (MCB) pour le soutien et la confiance qu'elle m'a témoigné tout au long de la période de mon travail. J'ai profondément apprécié de travailler avec elle pour ses profondes compétences scientifiques, ses qualités humaines et son enthousiasme communicatif. Je la remercie encore de m'avoir accordée le privilège d'être son étudiante.*

*Je tiens à remercier **M^{me} DEKKAR Sadia** (MAA) à l'UMMTO qui a constamment soutenu ce travail en lui accordant un grand intérêt et pour ses conseils et orientation qui m'ont été très bénéfiques.*

*Je tiens tout particulièrement à remercier **M^{me} DERMECHE Leila** Professeur à l'UMMTO d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie également **M^{me} BENLOUNES Ouarda** MCA à l'UMMTO de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury.*

*Je tiens à remercier aussi **M^{re} HELLOUANE** et **M^{re} CHEKNOUNE** pour leurs soutiens.*

*Enfin, je remercie toute ma famille et en particulier ma mère, Merci à toi **Kamel** pour ta générosité et ta disponibilité perpétuelle : toujours là quand j'ai à besoin d'aide !*



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :
A la mémoire de mon cher père qui
est
toujours
Présent dans mon cœur
A ma chère mère qui m'a beaucoup
soutenu
A mes frères et mes sœurs
A mes cousins
A mes amis (Yacine, Zouza, Fifa,
Dida, Kahina, Katia, Nouna

Introduction.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I

Etude Bibliographique

I. Gaz naturel.....	3
I.1.Généralités	3
II. Valorisation du méthane.....	3
III. Reformage à sec du méthane.....	4
IV. Catalyseurs de reformage à sec du méthane (Les oxydes simple supporté).....	5
V. Effet du support.....	6
VI. Les différentes méthodes de préparation du catalyseur	8
<input type="checkbox"/> La méthode de co-précipitation	8
<input type="checkbox"/> Méthode sol-gel	9
<input type="checkbox"/> Méthode de la microémulsion	9
<input type="checkbox"/> La méthode d'imprégnation.....	9

CHAPITRE II

Synthèse et Caractérisation des Catalyseurs

II.1. Synthèse de support SBA15	11
II.2. Synthèse des catalyseurs Ni-SiO ₂	11
II.3.Caractérisations des catalyseurs	11
II.3.1 Analyse des catalyseurs par DRX.....	11
a. Principe de l'analyse	11
b. Résultats et discussions de DRX.....	12
II.3.2 Température programmée de réduction (TPR).....	13
a.Principe de l'analyse	13
b.Résultats et discussions de la TPR.....	14
II.3.3 Adsorption- désorption de l'azote (BET)	14

a. Principe de l'analyse	14
b. Résultats et discussions de la BET.....	15
Conclusion.....	16
CHAPITRE III	
Activation Catalytique	
III. Reformage à sec du méthane.....	17
III.1 Conditions opératoires	17
III.2 Dispositif expérimental	17
III.2.1 Système d'introduction et de régulation des réactifs gazeux	18
III.2.2 Réacteur catalytique et le four.....	18
III.2.3 Système analytique.....	19
III.3 Formules calculatoires	19
III.4 Résultat et discussions	20
A. Effet de la température	20
B. Mise en régime stationnaire des catalyseurs	23
Conclusion.....	25
Conclusion générale.....	26

Figure 1 : Les spectres DRX des catalyseurs : Ni-SBA15 ; Ni-SPHD540 et Ni-SiO₂

Figure 2 : Profil TPR pour les catalyseurs supportés : Ni-SBA15, Ni-SiO₂ et Ni-SPHD540.

Figure 3 : Schéma du montage de la réaction de reformage à sec de méthane sous l'effet de l'atmosphère d'hydrogène.

Figure 4 : Conversion du CH₄ et CO₂ en fonction de température des catalyseurs Ni-SBA15, Ni-SPHD540 et Ni-SiO₂.

Figure 5 : Rendement de H₂ et CO en fonction de température des catalyseurs Ni-SBA15, Ni-SPHD540 et Ni-SiO₂.

Figure 6 : Conversion du CO₂ et CH₄ en fonction de temps des catalyseurs Ni-SBA15, Ni-SPHD540 et Ni-SiO₂ à 700°C.

Figure 7 : Rendement de H₂ et CO en fonction de temps des catalyseurs Ni-SBA15, Ni-SPHD540 et Ni-SiO₂ à 700°C.

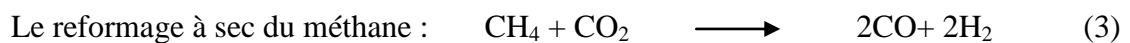
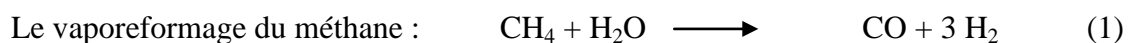
INTRODUCCION GENERAL

Le réchauffement climatique constitue l'un des sérieux problèmes auquel notre planète est confrontée aujourd'hui et suscite chaque année de nombreux débats à l'échelle internationale. Ce réchauffement est dû en grande partie aux dégagements de CO₂ et de CH₄ qui sont les principaux gaz à effet de serre et qui sont issus essentiellement de l'exploitation pétrolière et gazière. La réduction des émissions de ces gaz apparaît alors comme prioritaire, et de nombreux moyens sont déployés dans le but de remédier à la progression du réchauffement climatique.

Le gaz naturel a fait une percée extraordinaire au cours de la dernière décennie. Il faut dire que la propreté de cette énergie, sa facilité d'utilisation et de transporté, en fait une énergie idéale à bien des égards. Le gaz naturel, constitué principalement du méthane, répond particulièrement bien aux nouvelles exigences énergétiques : économie d'énergie, sécurité, répartition géopolitique des gisements.

L'Algérie possède une grande réserve de gaz naturel utilisé principalement comme source d'énergie industrielle et domestique pour son fort pouvoir calorifique. Le gaz algérien contient plus de 80 % de méthane, le reste étant constitué d'hydrocarbures plus lourds.

L'industrie chimique du gaz consiste essentiellement en sa transformation en ammoniac et en méthanol via le gaz de synthèse. En effet, le gaz de synthèse (H₂, CO) est un produit intermédiaire de valorisation du méthane via les procédés catalytiques ci - dessous :



Les données les plus récentes de la littérature indiquent que le gaz de synthèse pourrait devenir à longue échéance des matières premières de grande importance. L'intérêt pour ce mélange est d'autant plus grand qu'il peut être obtenu à partir de n'importe quelle source de carbone et d'hydrogène.

Durant ces dernières années, une grande attention est accordée pour la réaction de reformage à sec du méthane pour des raisons environnementales et industrielles. Elle permet la consommation de deux gaz à effet de serre et l'obtention d'un rapport H₂/CO proche de 1, souhaitable pour la synthèse des produits oxygénés et la réaction de Fischer Tropsch. La réaction de reformage est endothermique, pour réduire ces températures, l'utilisation d'un catalyseur approprié est nécessaire pour la activer. Les catalyseurs à base de nickel sont les

plus réponsus pour cette réaction, car ils sont très actifs et ils ont l'avantage d'être abondants et moins coûteux.

Toutefois, le problème majeur de ces catalyseurs est leur désactivation à cause de dépôt de carbone et le frittage des particules métalliques. Cependant, une bonne dispersion de la phase active métallique à la surface de support peut réduire ces phénomènes de désactivation.

Dans ce travail, une série de catalyseurs à base de nickel, supportés sur différentes silices (SBA15, SPHD540 et SiO₂) a été préparée par la méthode d'imprégnation. Ces catalyseurs synthétisés, caractérisés puis testés dans la réaction de reformage à sec du méthane en gaz de synthèse dans le but d'étudier l'effet du support.

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 études des catalyseurs utilisés pour la réaction de reformage à sec du méthane.

Le second chapitre de ce mémoire traite les étapes de synthèse de nos catalyseurs et leur caractérisation par différentes techniques, à savoir : la diffraction des rayons X(DRX), l'adsorption-désorption d'azote et la température programmée de réduction (TPR).

Le troisième chapitre consiste à étudier les propriétés catalytiques des catalyseurs, dans la réaction de reformage à sec du méthane pour la production de gaz de synthèse (CO et H₂).

CHAPITRE 1

I. Gaz naturel

Le gaz naturel est un combustible fossile, il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures principalement du méthane (CH_4) mais aussi du propane (C_3H_8), du butane (C_4H_{10}), de l'éthane (C_2H_6) et du pentane présent naturellement dans des roches poreuses sous forme gazeuse [1, 2].

Le Changement climatique dû à l'augmentation des concentrations de gaz à effet de serre, en particulier le CO_2 et le CH_4 dans l'atmosphère est une grande préoccupation à l'échelle mondiale. La majorité des rejets de CO_2 dans l'atmosphère sont dus à la combustion des ressources fossiles comme le charbon et le gaz naturel.

Parmi les sources énergétiques disponibles, le gaz naturel fait partie des plus abondantes. Ses réserves mondiales prouvées sont en constante progression et correspondent actuellement aux estimations des ressources mondiales en pétrole brut. Les réserves actuelles ont une durée de vie estimée à 60 ans environ si le rythme de consommation reste constant.

Elles restent très concentrées puisque 3 pays en possèdent plus de la moitié, à savoir 26% en Russie, 15% en Iran et 14% au Qatar. D'après l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la demande mondiale de gaz est amenée à augmenter de 2,1 %/an d'ici 2030.

Le gaz est préféré à d'autres sources d'énergies pour des raisons d'ordre économique et environnemental. En effet, il peut être totalement désulfuré et sa combustion n'engendre pas de pluies acides ni de poussières. De plus, grâce à sa teneur élevée en hydrogène et à son fort pouvoir calorifique (37500 kJ. m^{-3}), il se brûle en contribuant moins que le pétrole et le charbon à l'effet de serre provoqué par l'accumulation de dioxyde de carbone dans l'atmosphère [3].

II. Valorisation du méthane

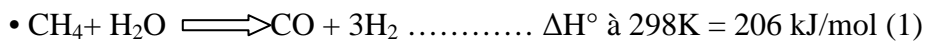
Le gaz naturel est utilisé principalement pour la combustion, mais également pour la production d'électricité et comme carburant automobile pour une faible part [4, 5].

Le constituant majoritaire du gaz naturel est le méthane. Il contient également des impuretés, tels que les composés soufrés (H_2S), les composés azotés, du dioxyde de carbone (CO_2) ou des métaux lourds (Hg, Pb, As), qu'il convient d'éliminer avant son utilisation [6].

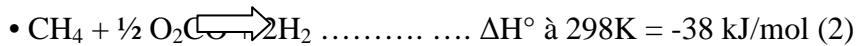
Aujourd'hui, la seule voie, économiquement intéressante pour la valorisation du méthane est sa transformation indirecte en gaz de synthèse (mélange de CO et de H_2) qui est un intermédiaire réactionnel pour la production d'autres produits de hautes valeurs à savoir : synthèse de méthanol, alcools supérieurs, aldéhydes, acides carboxyliques, hydrocarbures et

synthèse de Fischer-Tropsch[7]. Cette transformation est réalisée selon différents procédés qui sont résumés par les réactions suivantes :

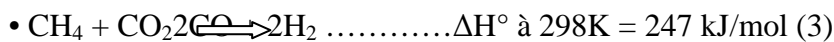
Vaporeformage du méthane avec H₂O :



Oxydation partielle du méthane



Reformage du méthane par le dioxyde de carbone



III. Reformage à sec du méthane

Le reformage à sec du méthane (CO₂ reforming) est un procédé d'intérêt écologique, car il permet la consommation de deux gaz à effet de serre (CH₄ et CO₂) [8, 9].

Cette réaction est endothermique, le domaine de température dans lequel elle est thermodynamiquement favorable, se situe au-dessus de 640°C ($\Delta G^{25^\circ\text{C}} = +173 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta G^{800^\circ\text{C}} = -44 \text{ kJ/mol}$). L'intérêt majeur de cette réaction réside dans la valeur du rapport H₂ / CO proche de l'unité, cette valeur est souhaitable pour la fabrication de l'ammoniac, la production d'oléfines selon la synthèse de Fischer-Tropsch et d'autres produits oxygénés.[10]. De plus, le gaz de synthèse (CO + H₂), l'une des énergies nouvelles et renouvelables est considérée comme le carburant du futur en termes de développement des piles à combustibles, de centrales électriques et de nouveaux véhicules non polluants.

La réaction de reformage à sec du méthane s'effectue à des hautes températures, afin d'abaisser ces dernières et de réduire l'énergie d'activation, la réaction nécessite l'utilisation de catalyseur performant.

Actuellement de nombreux travaux de recherche aboutissent à des résultats prometteurs pour l'avenir de cette réaction [11 - 13] mais jusqu'à présent, ils n'ont pas atteint le stade industriel. Toutefois, de nombreux travaux visent à modifier les catalyseurs de vaporeformage afin de favoriser le reformage séparé ou simultané par CO₂[14].

Les catalyseurs supportés sont les plus utilisés dans le reformage du méthane, généralement constitués d'un métal ou d'un oxyde métallique, déposé sur un support réfractaire stable dans les conditions opératoires, qui sont souvent très sévères avec des températures de réactions trop élevées (entre 650 et 1000°C). Dans la réaction de reformage du méthane, la phase active est le métal réduit [15-16].

IV. Catalyseurs de reformage à sec du méthane (Les oxyde simple supporté)

Les systèmes catalytiques, généralement utilisés dans la réaction de reformage sont soit des catalyseurs à base de métaux de transition ou à base de métaux nobles.

Les catalyseurs à base métaux nobles (par exemple Pt, Pd, Rh, Ru) sont connus par leur activité élevée, ils présentent d'excellentes performances catalytiques pour la réaction de reformage [17] en outre, ils sont moins sensibles au coke. En raison de leurs coûts élevés et leur faible disponibilité, leur application est très limitée dans cette réaction. Ceci est la raison pour laquelle l'utilisation des métaux de transition notammentle nickel est plus intéressant [18].

En effet, les catalyseurs à base de nickel sont les plus réponsus vus leur activité élevée, faible coût et leurdisponibilité [19]. Cependant l'inconvénient majeur de ces catalyseurs est leur désactivation rapide à cause de dépôt de carbone et le frittage des particules métalliques dû aux conditions sévères (températures de test très élevées) de la réaction de reformage à sec.

Ainsi, pour améliorer les performances de ces catalyseurs et réduire les phénomènes de désactivation, plusieurs paramètres peuvent être modifiés.

La composition de catalyseurs peut être divisée en trois composants principaux : (1) la phase active métallique, (2) un promoteur, ce qui augmente l'activité et/ou la stabilité, et (3) un support de surface élevée pour la bonne dispersion de la phase active [20].

L'introduction de promoteur est d'une importance capitale car elle contribue également à augmenter l'activité catalytique. Les promoteurs sont également capables de modifier les propriétés acido-basiques et redox d'un catalyseur de façon à réduire la formation de coke [21].L'addition de petites quantités des oxydes de terres rares, qui possèdent des propriétés basiques, peut changer les caractéristiques des catalyseurs après un traitement thermique en augmentant leur basicité [22].

Selon la littérature les supports à base de terres rares favorisent le reformage et diminuent le dépôt de cokage par la gazéification du carbonedéposé [23] tels que le cérium et le lanthane, sont généralement ajoutés aux catalyseurs de reformage afin d'améliorer leur stabilité thermique, la résistance au dépôt de carbone et l'activité catalytique[24].

AbdelkaderAlbarazi et al ont mené une étude sur le catalyseurNi / SBA-15 promu avecCeriaZirconia (CZ), ils ont constaté que l'ajout de ce promoteur améliorela conversion du méthane et la stabilité du catalyseur Ni / SBA-15 entre 600 C° et 630 C°.

Une autre étude sur une série de catalyseurs 10% Ni / SBA-15 promus par La et Ce a été donnée par Osazeomoregbeet al. Ils ont montré que les catalyseurs promus présentent des conversions en CH₄ et en CO₂ ainsi que le rendement en H₂supérieurs à ceux de catalyseur

non promu. Ces performances ont été contribuées à leur faible taille de particule et leur bonne dispersion à la surface du support.

Durant ces dernières années, de nombreux travaux ont montré que, l'utilisation des catalyseurs d'une structure bien défini tel que les catalyseurs de type pérovskite, peuvent résoudre les problèmes cités précédemment (coke et frittage), grâce à leur stabilité et leurs propriétés réductibles.

V. Effet du support

La nature d'un support est fortement liée à la surface spécifique et ses propriétés acido-basiques. Ces caractéristiques sont spécifiques à chaque support, elles influencent les performances catalytiques du catalyseur qui dépendent de l'interaction métal-support.

Le choix de support d'un catalyseur est imposé par la nature de la réaction à étudier. Il est aussi important que celui du métal. Il présente de nombreux avantages. Il facilite la formation de faibles particules métalliques et il permet une meilleure dispersion de la phase active. Par conséquent, il offre une densité élevée des sites actifs. Le support doit satisfaire certain critère tels que la stabilité thermique. Cette dernière est indispensable pour supporter les conditions souvent sévères utilisées dans les procédés catalytiques [25].

Plusieurs études montrent que les catalyseurs de métaux non supportés ou déposés sur des supports inertes sont moins actifs et se désactivent plus rapidement que lorsque le support est amélioré [26].

La réaction du reformage à sec du méthane, implique l'adsorption et la dissociation de CO_2 à la surface du catalyseur, cette adsorption dissociative nécessite des sites basiques, vu l'acidité de CO_2 [27, 28]. Le support facilite la formation de fines particules métallique, par une bonne dispersion de la phase active et offre une grande surface spécifique.

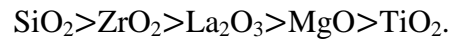
L'effet du support sur la dispersion du métal et sur sa réductibilité, influence sa stabilité ainsi que son activité. [29]

S. Garcias-Vargas et al ont rapporté que l'utilisation de support à base de l'yttrium et de zirconium (YSZ) comme support de catalyseur à base de Ni augmente la réductibilité du NiO[30].

Des travaux effectués sur le catalyseur à base de nickel (17% en masse) supporté par différents supports ont permis de trouver le classement suivant par ordre décroissant d'activité en reformage sec du méthane à 650°C[31]



Dans une étude sur le reformage du méthane par CO₂ en présence de catalyseurs à base de nickel déposé sur différents supports, Swaan et al [32] ont proposé le classement décroissant des activités relatives, des catalyseurs selon le support utilisé :



Récemment des travaux de recherche sont focalisés sur l'utilisation de support mésoporeux. La silice mésoporeuses telle que la SBA-15 (la taille des pores de 5 à 15 nm), KIT-6 (taille de pores de 5 à 15 nm), MCM-41 (taille des pores de 2 à 6 nm)[33, 34] a été largement utilisée comme support de catalyseurs pour de nombreuses réactions catalytiques, y compris le vaporeformage du méthane, le reformage à sec du méthane, le vaporeformage de l'éthanol et la synthèse de Fischer-Tropsch[35]. Ils présentent de bonnes performances catalytiques (stabilité et réactivité). Cela peut être attribué à leurs propriétés physico-chimiques à savoir : taille de pores contrôlable, le volume des pores, des canaux des pores ordonnés et une surface spécifique élevée. Ces propriétés permettent une bonne dispersion des particules métalliques à la surface du support. Parmi ces supports, la silice mésoporeuses ordonnée, SBA-15 et MCM-41 sont les supports les plus utilisés. Ils ont des pores cylindriques hexagonaux à deux dimensions. Les parois des pores de la SBA-15 sont plus rugueuses que ceux du MCM-41 en raison de la présence d'interconnexions microporeuses, ce qui peut augmenter l'interaction métal-support, ceci conduit à une forte résistance au dépôt de carbone et au frittage des particules métalliques pour la réaction de reformage du méthane.

Des catalyseurs supportés par la silice mésoporeuses ordonnée contenant du Ni (Ni-SBA-15, Ni-KIT-6 et Ni-MCM-41) ont été développés par Zhang et al. Ces catalyseurs ont été synthétisés par la méthode de broyage réactif à l'état solide. Cette dernière permet l'obtention des espèces métalliques actives, bien dispersées dans les pores de la silice mésoporeuses. A partir des températures de réduction des espèces de Ni très élevées, ils ont constaté de forte interaction entre l'espèce métallique et le support ce qui empêche le frittage des nanoparticules de nickel.

Parmi ces catalyseurs, le Ni-SBA-15 de faible taille de particules de Ni (4,5 nm) et d'une bonne dispersion a enregistré la plus faible quantité de carbone déposé (6,3%), suivi par Ni-KIT-6 (8,1%) et Ni-MCM-41 (38,8%)[36].

Leila Karam et al ont synthétisé une série de catalyseurs 5% Ni/SBA-15. Ils ont étudié l'effet de la montée de la température de calcination, ils ont trouvé que le catalyseur calciné avec une montée de 0.5°/mn présente une forte interaction entre la phase active et le support SBA15,

une bonne dispersion de nickel ce qui permet une bonne stabilité de catalyseur dans la réaction de reformage à sec du méthane à 650°C.

N. ELHassane et al ont utilisé la SBA-15 mésopores silice non poreuse SiO₂ comme support de 12% de cobalt, dans le but d'étudier l'effet de confinement sur les propriétés catalytiques dans le reformage à sec du méthane à 800°C. Ils ont montré que le confinement du cobalt dans les mésopores de SBA-15 s'avère hautement bénéfique non seulement pour l'activité, mais également pour la stabilité. Les nanoparticules réduites étant alors plus résistantes au frittage. L'ajout de Rh augmente la stabilité du cobalt dans les mésopores de SBA-15 par réduction de la quantité de carbone déposé.

VI. Les différentes méthodes de préparation du catalyseur

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.

Les méthodes de chimie douce sont les plus utilisées pour les synthèses des catalyseurs à base d'oxyde simple supportés. 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 de co-précipitation

La co-précipitation consiste à faire dissoudre différents sels métalliques, en proportion stœchiométrique, généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tel que: un hydroxyde (NaOH, KOH)[37], l'acide oxalique ou encore l'ammoniaque[38, 39]. Le précipité obtenu contient le catalyseur est filtré, lavé puis calciné. Après cette étape, l'oxyde formé est le précurseur de la phase active [40].

➤ Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel est une autre méthode de synthèse des catalyseurs. Le principe de cette méthode consiste à préparer un gel à partir de la polymérisation des précurseurs moléculaires en solution en ajoutant un agent chélatant, sous agitation et chauffage à 80°C jusqu'à la formation du gel. Ensuite le gel obtenu est séché lentement à l'étuve pendant une nuit à 110°C,

puis calciné pour former la structure d'oxyde. Les agents chélatants les plus utilisés sont les polyphosphates ou bien les acides carboxyliques comme par exemple l'acide citrique et pour les précurseurs on utilise soit les alcoxydes métalliques ou bien les sels métalliques généralement les nitrates [41, 42].

➤ **Méthode de la microémulsion**

C'est une méthode de synthèse récente, permet la préparation des particules métalliques ultrafines à l'échelle nanométrique ($5 \text{ nm} < \text{taille des particules} < 50 \text{ nm}$). La microémulsion est un système composé d'eau, d'huile et d'un tensioactif. Le principe de cette méthode consiste à transformer le sel métallique en précipité inorganique et la synthèse des nanoparticules de l'oxyde suivant deux voies :

- Soit par le mélange de deux solutions de microémulsions, l'une contenant le précurseur métallique et l'autre l'agent précipitant.
- Soit par l'ajout direct de l'agent précipitant à la microémulsion contenant le précurseur métallique.

La méthode de préparation passe par une étape qui est le séchage et qui sert à éliminer le solvant, par la suite une calcination à haute température dont le degré dépend des phases cristallines [43, 44]

➤ **La méthode d'imprégnation**

La méthode la plus répandue dans la préparation des catalyseurs supportés est l'imprégnation. Cette méthode consiste à faire dissoudre le précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates...) dans un solvant adéquat, par la suite, le support est imprégné par cette solution. Le mélange obtenu est séché puis calciné.

Le précurseur est choisi avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettrait d'atteindre.

Certains précurseurs sont à éviter tels que :

- Les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (risque de frittage du métal).
- Les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons du catalyseur (chlorures, sulfates par exemple) [45].

Dans notre travail, nous avons choisi la méthode d'imprégnation afin de préparer nos catalyseurs en raison de sa facilité et de la disponibilité des précurseurs et des moyens au sein de laboratoire.

L'objectif de travail

Dans ce travail, une série de catalyseurs à base de nickel supporté sur plusieurs types de silice Ni-SiO₂ (SiO₂ : SBA-15, SiO₂ commercial et SiO₂ industriel (SPHD540)) préparée par la méthode d'imprégnation sèche, caractérisée puis testée dans la réaction de reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse. L'objectif de l'étude est de suivre l'effet du support sur les propriétés catalytiques des catalyseurs à base de nickel.

CHAPITRE II

Ce chapitre décrit la synthèse des catalyseurs supportés à base de nickel sur différents types de la silice, par la méthode d'imprégnation et leur caractérisation par plusieurs techniques d'analyse à savoir: la diffraction des rayons-X (DRX), la température programmée de réduction (TPR) et l'adsorption – désorption d'azote liquide.

II.1. Synthèse de support SBA15

Pour préparer la silice (SBA15), une masse 3 g de P123 (surfactant) a été dissoute dans 90 ml d'eau distillée et 9,25 ml de HCl (32%), le mélange est maintenu sous agitation à 35 °C pendant 1h. Après la dissolution complète de P123, un volume de 6,37 ml de TEOS a été ajouté à la solution qu'on maintient sous agitation pendant 24h. En suite, on verse cette dernière dans un autoclave qu'on met dans l'étuve à 140°C pendant 24h. Après l'autoclavage, on filtre le mélange, la poudre obtenue est séchée à 80°C puis calcinée dans un four à moufle à 550°C pendant 4h[46].

II.2. Synthèse des catalyseurs Ni-SiO₂

Une série de catalyseurs à base de nickel 10% Ni-SiO₂ sur différents supports (SBA15, SiO₂ industriel (SPHD) et SiO₂ commercial) a été préparée par la méthode d'imprégnation. Cette dernière consiste à imprégner goutte à goutte une masse de support (SiO₂) avec une solution de nitrate de nickel (NO₃)₂·6H₂O). Cette étape est suivie de séchage à 110°C pendant 12h, et ensuite une calcination dans un four à moufle à 800°C pendant 5h.

II.3. Caractérisations des catalyseurs

La caractérisation des catalyseurs nous permet de déterminer leurs propriétés physico-chimiques. Ces propriétés se résument en caractérisation texturales et structurales à savoir la détermination de : la surface spécifique, la morphologie, la structure, la composition et la nature des phases actives.

II.3.1 Analyse des catalyseurs par DRX

a. Principe de l'analyse

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, elle permet d'identifier les phases cristallines présentes dans un composé par comparaison au fichier de références STM (fichier J.C.P.D.S: Joint comité for poudre diffraction standards).

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ connue sur un échantillon. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques pour lesquelles la relation de BRAGG est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n \cdot \lambda$$

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

Θ : Angle de diffraction.

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.n
: Nombre entier.

Les diffractogrammes ont été enregistrés pour 2θ compris entre 10° et $80^\circ A^\circ$

Une autre information que l'on peut obtenir des diagrammes de diffraction de RX, est la taille moyenne des cristallites. Il existe plusieurs méthodes pour l'évaluer. La plus connue est la méthode de Debye-Scherrer.

On peut évaluer la taille moyenne des cristallites en appliquant la relation suivante en calculant la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic.

$$D = k \lambda / (H \cdot \cos \theta)$$

Tel que :

D : Taille moyenne des cristallites (Å)

K : Constante de Scherrer, facteur correctif égal à 0,89 pour les oxydes

λ : Longueur d'onde du faisceau incident

H : Largeur angulaire du pic de diffraction à mi-hauteur (rad)

b. Résultats et discussions de DRX

Les catalyseurs Ni-SBA15, Ni-SiO₂ et Ni-SPHD540 préparés par la méthode d'imprégnation et calcinés à $800^\circ C$ ont été caractérisés par DRX. Les diffractogrammes obtenus sont donnés sur la figure 1

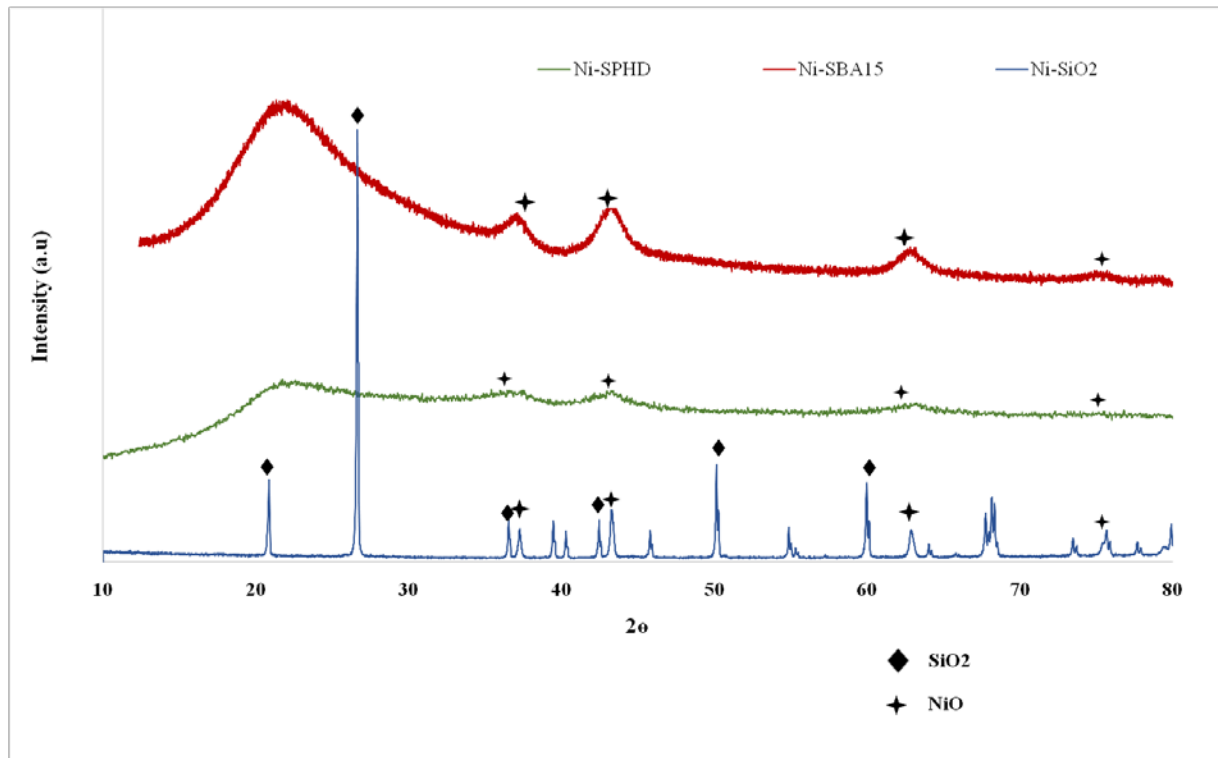


Figure 1 : spectres DRX des catalyseurs : Ni-SBA15 ; Ni-SPHD540 et Ni-SiO₂

Les résultats obtenus (figure.1.) montrent la formation de deux phases : NiO et SiO₂. Les diffractogrammes de diffraction des rayons X des catalyseurs Ni-SBA15 et Ni-SPHD540 montrent la formation de la structure cristalline de l'oxyde simple de nickel NiO dite Bunsenite (ICSD98-005-3930), confirmée par les pics caractéristiques situés à $2\theta = 37,1^\circ$; $43,04^\circ$; $62,6^\circ$ et $75,2^\circ$ [47]. Un large pic est enregistré à $2\theta = 23^\circ$, caractéristique de support, ceci confirme que les deux supports sont amorphes. Cependant, pour le catalyseur commercial Ni-SiO₂ nous avons la formation de structure cristalline de l'oxyde de nickel NiO et la structure cristalline de SiO₂ (quartz) caractérisée par des pics de diffraction situés à $2\theta = 20,9^\circ$, $26,7^\circ$, $36,6^\circ$, $42,5^\circ$, $50,2^\circ$ et $60,1^\circ$ confirmée par (JCPDS n° 01-085-0504).

II.3.2 Température programmée de réduction (TPR)

a. Principe de l'analyse

La technique de réduction en température programmée par hydrogène (TPR) permet de suivre la réduction du catalyseur en fonction de la température, donc d'accéder à deux informations: d'une part, la quantité d'hydrogène consommée qui est liée à la quantité d'espèces réductibles (oxydes) et d'autre part, la température de réduction de ces espèces.

L'analyse TPR est réalisée à l'aide de l'appareil automatisé Micromeritics AutochemII 2920 équipé, d'un TCD pour analyser l'hydrogène consommé. Une masse de catalyseur (~ 50 mg) est introduite dans un réacteur en quartz en forme de U. Avant la réduction, le catalyseur est prétraité pendant une heure à sa température de calcination (700°C) sous oxygène (30 ml/min), avec une rampe de température de 10°C/min. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, l'analyse TPR est effectuée de la température ambiante jusqu'à 1000°C (Rampe = 5°C/min), sous un flux contenant 1% d'hydrogène dans l'argon (30 ml/min). Un piège à eau est placé juste avant le TCD afin de piéger l'eau formée pendant l'analyse.

b. Résultats et discussions de la TPR

Les résultats obtenus par l'analyse TPR des trois catalyseurs supportés Ni-SBA15, Ni-SPHD540 et Ni-SiO₂ sont présentés dans la figure suivante :

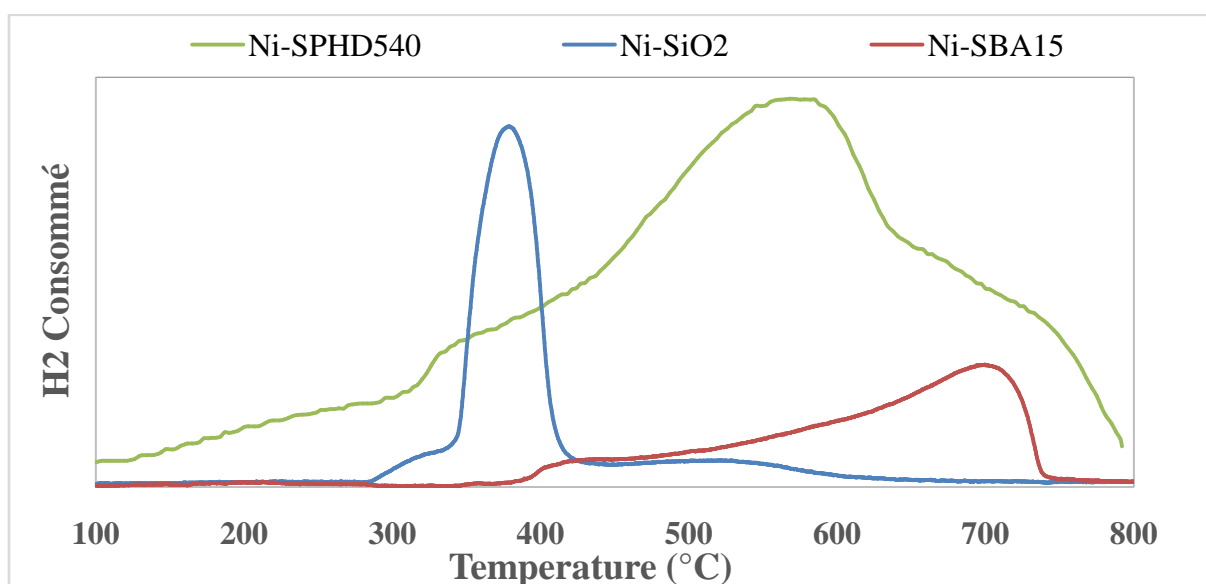


Figure.2 profil TPR pour les catalyseurs supportés : Ni-SBA15, Ni-SiO₂ et Ni-SPHD540.

La figure 2 présente essentiellement trois profils de réduction qui nous renseignent sur les températures de réduction de l'oxyde du nickel de Ni²⁺ à Ni⁰ déposé sur les différents supports.

Pour le catalyseur commercial (Ni-SiO₂), le profil de réduction apparaît à basse température (350°C) ce qui confirme une mauvaise dispersion du Ni à la surface du support. Pour les catalyseurs Ni-SPHD540 et Ni-SBA15 les profils de réduction ont été enregistrés à des hautes températures notamment pour le catalyseur Ni-SBA15 qui est observé à 700°C. Ce

résultat montre de fortes interactions entre le nickel et la SBA15, par conséquent, une bonne dispersion du Ni à la surface du support est obtenue[48,49].

II.3.3 Adsorption- désorption de l'azote

a. Principe de l'analyse

Afin d'approfondir et de connaître mieux la texture de nos catalyseurs, l'analyse par adsorption – désorption d'azote liquide a été effectuée. Cette dernière nous permet d'obtenir les aires spécifiques qui ont été mesurées par la méthode BET. Pour ces mesures un appareil de type NOVA 2000e a été utilisé, il nous permet d'obtenir les isothermes d'adsorption - désorption à 77 K. Avant l'analyse l'échantillon subit un dégazage de deux heures à une température de 250°C.

b. Résultats et discussions de la BET

Les propriétés texturales (y compris la surface spécifique, le volume des pores et le diamètre des pores) de nos catalyseurs sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau1 : propriétés texturales des Catalyseurs.

Catalyseur	SBA15	Ni-SBA15	SPHD540	Ni-SPHD540	SiO ₂	Ni-SiO ₂
Surface spécifique (m ² /g)	375	254	277	111	10	4
Volume poreux (cm ³ /g)	1.13	0.7	0,3	—	—	—
Diamètre des pores(nm)	9.3	8.6	3	—	—	—
Taille des particules NiO (nm)	—	8.6	—	23	—	37

La silice synthétisée SBA15 présente une surface spécifique élevée ($375\text{m}^2/\text{g}$) ainsi que le volume de pores et le diamètre par rapport à la silice industrielle et commerciale, cette dernière a une faible surface ($10\text{m}^2/\text{g}$). Après l'ajout de l'oxyde de nickel, on observe une diminution de la surface spécifique du support dans chaque catalyseur et aussi la diminution de volume poreux et leur diamètre du support. Cette diminution est logique, elle est due au blocage des pores par l'oxyde de nickel [50]. D'après ces résultats, la surface spécifique plus élevée est obtenue pour le catalyseur Ni-SBA15, ce qui confirme une faible taille de particule métallique (8.6 nm) et leur bonne dispersion à la surface de support.

Conclusion

Cette étude porte sur la synthèse et la caractérisation des catalyseurs préparés par la méthode d'imprégnation. Cette dernière nous a permis la formation de la structure cristalline de l'oxyde simple de nickel pure à 800°C . Les analyses texturales et structurales, effectuées sur l'ensemble des catalyseurs, ont conduit aux principales observations suivantes : Les analyses de diffraction des rayons-X (DRX) ont montré la formation de la structure cristalline de l'oxyde de nickel pour tous les catalyseurs. Elles ont mis en évidence la présence de la phase de support SiO_2 pour le catalyseur commercial. La TPR s'est révélée particulièrement efficace pour le contrôle de la réductibilité des catalyseurs. Pour le catalyseur Ni-SBA15 la température de réduction enregistrée est très élevée en raison de la bonne incorporation de Ni dans les pores du support. Ce résultat peut présenter un grand intérêt pour la réactivité en reformage du méthane. Contrairement au catalyseur Ni- SiO_2 qui présente une température de réduction faible.

CHAPITRE III

III. Reformage à sec du méthane

Dans ce chapitre nous avons suivi la réactivité des catalyseurs synthétisés dans la réaction de reformage à sec du méthane ($\text{CH}_4 / \text{CO}_2$) pour produire le gaz de synthèse H_2 et CO , l'objectif consiste à étudier l'influence la nature de support sur l'activité catalytique des catalyseurs à base de nickel.

III.1 Conditions opératoires

Les tests catalytiques ont été réalisés à pression atmosphérique, dans un réacteur en acier sous les conditions suivantes :

- la masse du catalyseur utilisée est de 0.05 g,
- la réduction est réalisée sous débit d'hydrogène (15ml/min) à 700°C pendant une heure,
- le mélange réactionnel contient 50% du méthane et 50% de dioxyde de carbone. Le débit volumique est égal à 100 ml /min,
- température de réaction est de 700°C pendant quatre heures du temps,
- effet de température a été étudié entre 650C° et 800 C°.

III.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental a été conçu pour permettre d'étudier la réaction de reformage à sec du méthane en hydrogène et en oxyde de carbone, est constitué essentiellement de trois parties

- ❖ Un système d'introduction et de régulation de gaz.
- ❖ Un réacteur catalytique avec un régulateur de température.
- ❖ Un système analytique de détection et de quantification des produits.

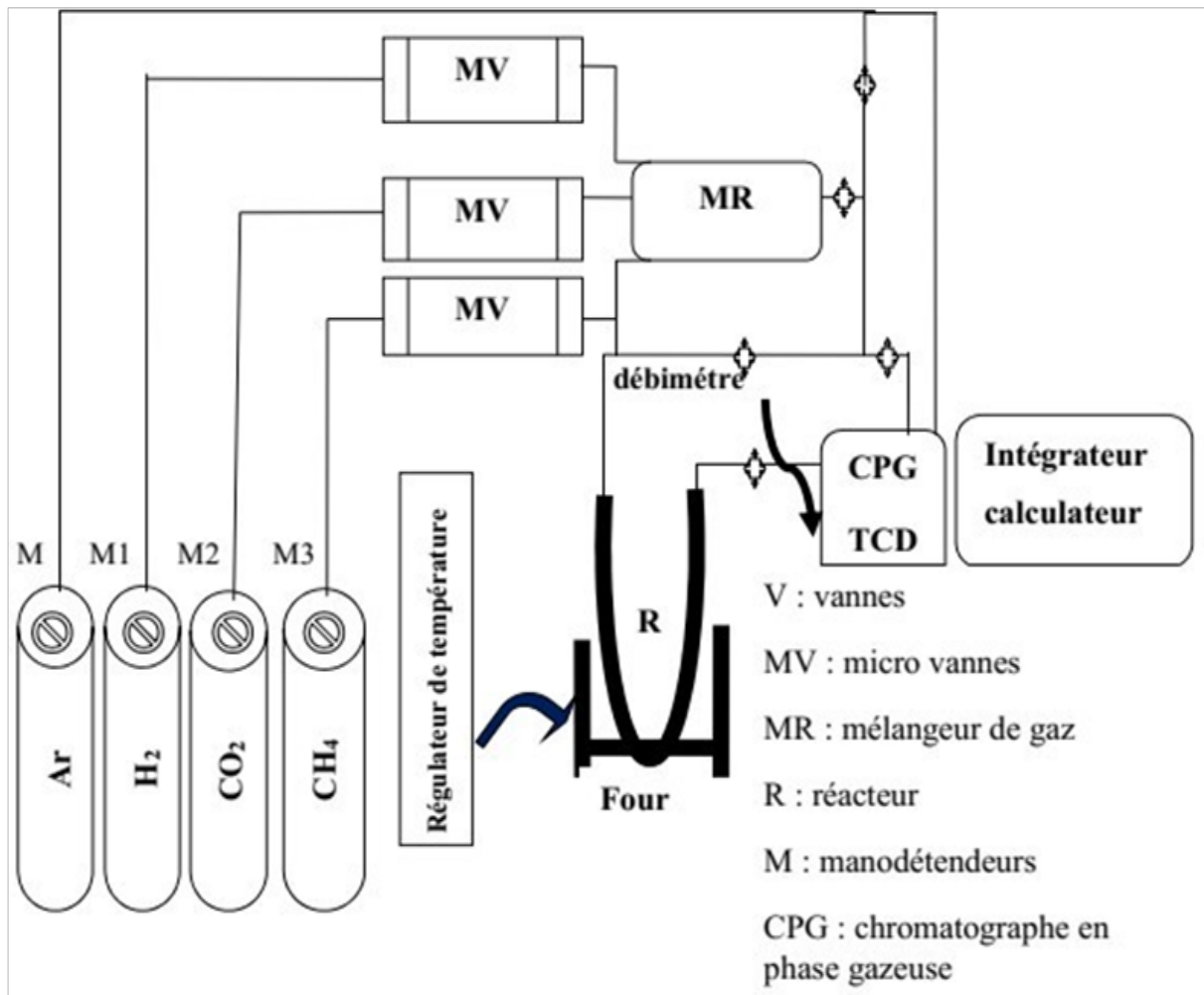


Figure.3:Schéma du montage de la réaction de reformage à sec du méthane sous l'effet d'atmosphère d'hydrogène.

III.2.1 Système d'introduction et de régulation des réactifs gazeux

Le système d'introduction des réactifs est constitué de méthane, de dioxyde de carbone, d'hydrogène et d'argon (CH_4 , CO_2 , H_2 , Ar). Les flux des gaz introduits sont contrôlés par des manomètres fixés sur les bouteilles de gaz sous pression, puis contrôlés précisément à l'aide des micro-vannes. Pour préciser le débit voulu, un débitmètre à bulle de savon est utilisé, ce dernier nous permet d'ajuster et de mesurer le temps de passage du gaz entre deux graduations.

III.2.2 Réacteur catalytique et le four

Le réacteur catalytique est un tube en acier sous forme de U, de 8 mm de diamètre. Le lit catalytique en laine de quartz contient le catalyseur qui est placé au fond entre les des deux branches du réacteur. Le réacteur est introduit dans un four.

III.2.3 Système analytique

Les réactifs (CH_4 et CO_2) et les produits (CO et H_2) de réaction ont été analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse de type GC-14B marque SHIMADZU équipé d'un détecteur catharométrique (TCD) piloté à l'ordinateur. Ce dernier permet l'enregistrement des pics chromatographiques. Pour chaque gaz, la surface du pic chromatographique est proportionnelle à la concentration molaire de ce gaz dans le mélange.

III.3 Formules calculatoires

Les surfaces obtenues à partir des chromatogrammes de chaque gaz (CO , CO_2 , CH_4 et H_2) permettent de quantifier les réactifs et les produits présents lors de la réaction. Les formules générales utilisées pour le calcul des conversions, des rendements et de bilan carbone [51,52] sont données ci-dessous.

La conversion en méthane et en dioxyde de carbone, notées ConCH_4 et ConCO_2 respectivement, sont :

$$\text{Con CH}_4 = \frac{n(\text{CH}_4)_{\text{en}} - n(\text{CH}_4)_{\text{so}}}{n(\text{CH}_4)_{\text{en}}} * 100$$

$$\text{Con CO}_2 = \frac{n(\text{CO}_2)_{\text{en}} - n(\text{CO}_2)_{\text{so}}}{n(\text{CO}_2)_{\text{en}}} * 100$$

Le rendement en monoxyde de Carbone et en Hydrogène notes R_{CO} et R_{H_2} respectivement

$$R_{\text{CO}} = \frac{[n(\text{CO})_{\text{so}} * f_{\text{CO}}] * 100}{[n(\text{CO}_2)_{\text{en}} * f_{\text{CO}_2} + n(\text{CH}_4)_{\text{en}} * f_{\text{CH}_4}] * 0.5}$$

$$R_{\text{H}_2} = \frac{[n(\text{H}_2)_{\text{so}} * f_{\text{H}_2}] * 100}{[2 * 0.5 * n(\text{CH}_4)_{\text{en}} * f_{\text{CH}_4}]}$$

Donnée :

$n(\text{en})$, $n(\text{so})$: surface du pic des composés entrant et sortant respectivement.

f : coefficient de réponse de chaque gaz.

III.4 Résultat et discussions

a. Effet de la température de réaction

Nous avons étudié l'effet de la température sur les propriétés catalytiques de nos catalyseurs entre (650°C- 800°C). Les conversions en CH₄ et en CO₂ ainsi que les rendements de H₂ et CO en fonction de température sont donnés respectivement dans les figures 4 et 5.

La figure.4 montre l'évolution de la conversion du méthane et de dioxyde de carbone en fonction de la température. D'après cette figure, les conversions varient proportionnellement avec la température ; plus la température augmente, plus les conversions augmentent pour les catalyseurs Ni-SBA15 et Ni-SPHD540. Les meilleures conversions en CH₄ et en CO₂, ont été obtenues par le catalyseur Ni-SBA15. Les conversions de CH₄ et de CO₂ sont respectivement égales à 96% et 98% à 800°C. Contrairement au catalyseur Ni-SiO₂ qui est pratiquement inactif. Il présente une très faible conversion en CO₂ et qui est égale à 2,5% et 5% de conversion en CH₄ pour toutes les températures cela dû aux faible interaction entre le nickel et le support et à la mauvaise dispersion. Par conséquent, la température de réaction n'a pas d'effet sur les propriétés catalytiques de ce catalyseur. Ce résultat est probablement dû aux larges particules métalliques (37 nm). Nous avons aussi enregistré des conversions de CO₂ supérieures à celles du CH₄ à faibles températures (650°C et 700°C) pour Ni-SBA15 et Ni-SPHD540. Wang et al [53] ont obtenu des conversions de CH₄ et de CO₂ sur les supports poreux Ni-SBA supérieures à celles obtenues sur les supports non poreux Ni-SiO₂. Ils ont établi une relation entre la taille de cristallite de nickel et la porosité du support. Le support ayant une structure ordonnée de pore permet le contrôle de la taille de particule de nickel. Durant le processus d'imprégnation l'ion métallique pourrait être facilement diffusé dans le pore du support ce qui conduit à une bonne dispersion, alors qu'il se dépose et s'agglomère à la surface du support non poreux donnant de larges particules.

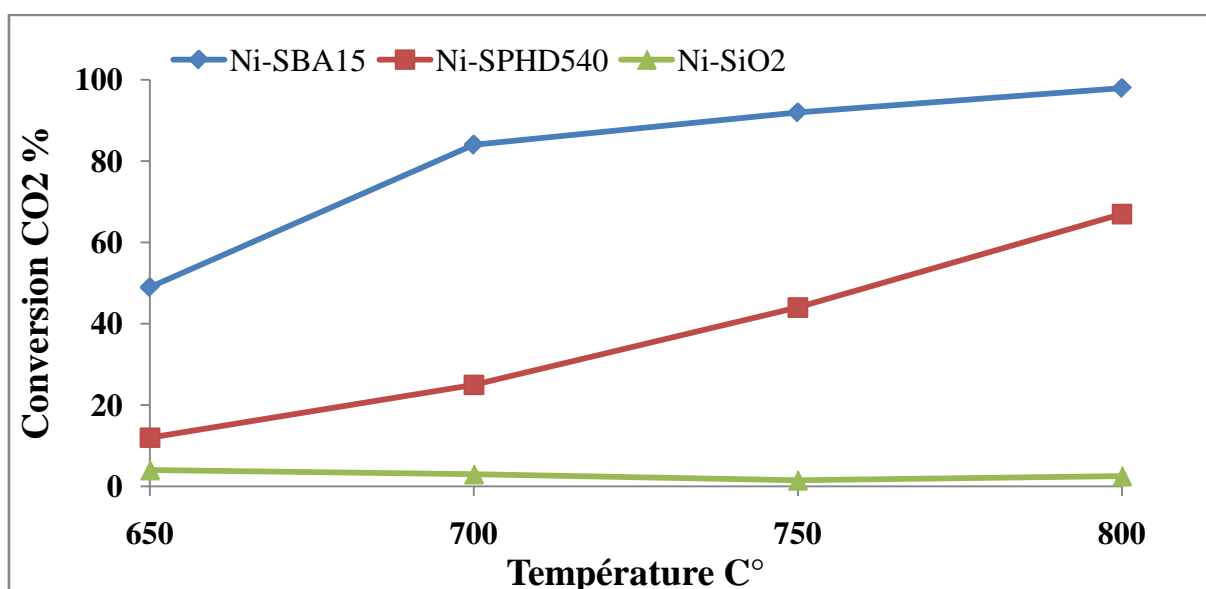
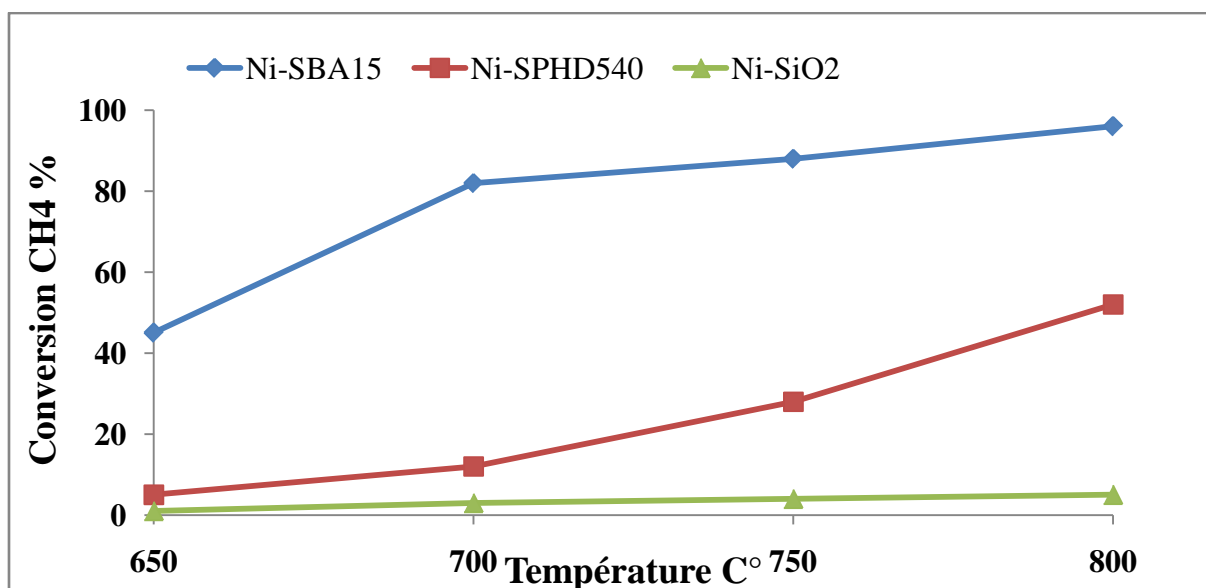


Figure.4 Conversions du CH₄ et CO₂ en fonction de température des catalyseurs Ni-SBA15, Ni-SPHD540 et Ni-SiO₂.

La figure.5 montre l'effet de la température de la réaction sur les rendements en CO et en H₂. Ces derniers évoluent de la même manière que les conversions en fonction de la température. Ces résultats confirment la formation de gaz de synthèse par l'apparition de H₂ et CO. A 800°C, les catalyseurs Ni-SBA15 et Ni-SPHD540 ont donné de bons rendements en CO et H₂.

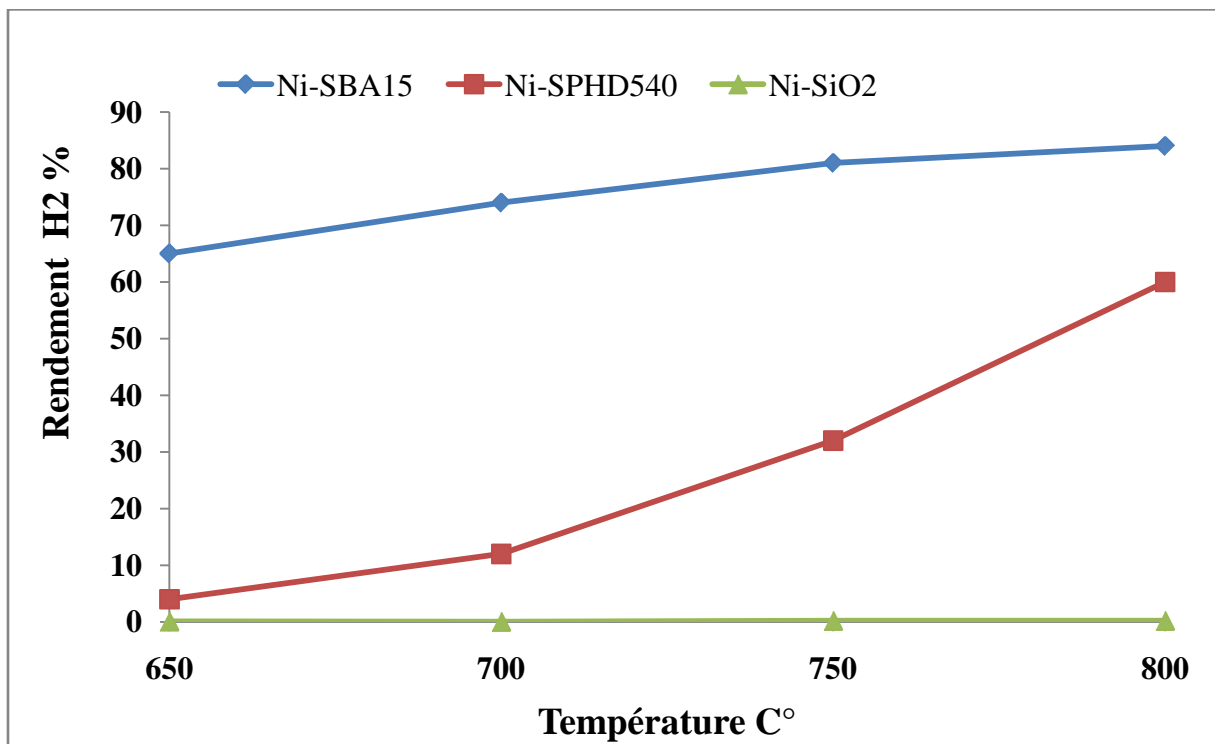
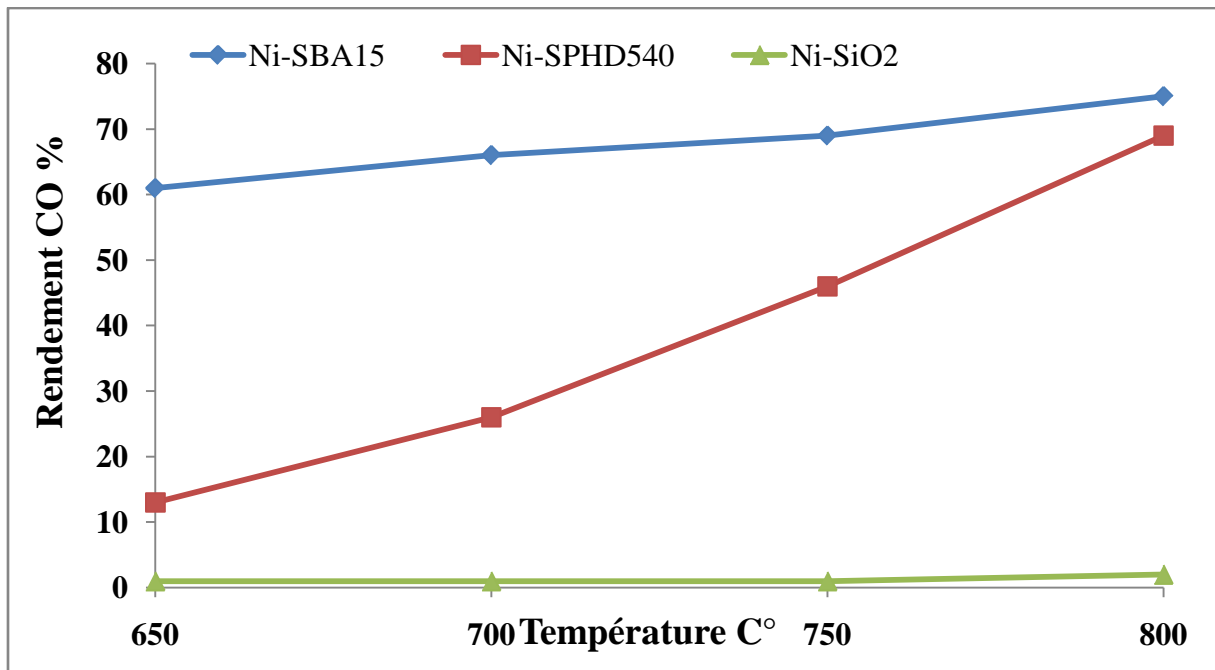


Figure .5 Rendements de H₂ et CO en fonction de température des catalyseurs NiSBA15, Ni-SPHD540 et Ni-SiO₂.

b. Mise en régime stationnaire des catalyseurs

Les valeurs des conversions en CH₄ et en CO₂, les rendements en CO et en H₂ et le rapport H₂/CO sont résumés dans le tableau 2.

Tableau.2 : Résultats de l'activité catalytique des solides après quatre heures de test catalytique à 700°C.

Catalyseur	Conversion CO ₂ (%)	Conversion CH ₄ (%)	Rendement H ₂ (%)	Rendement CO (%)	Rapport H ₂ /CO
Ni-SBA15	84	77	65	77	0,84
Ni-SPHD540	35	34	31	40	0,78
Ni-SiO ₂	4	2	0,1	1	0,1

Les résultats représentés dans le tableau 2, montrent que le catalyseur Ni-SBA15 présente une meilleure conversion en CH₄, CO₂ et un meilleur rendement en CO et en H₂, par rapport aux autres catalyseurs. En comparant les conversions de CH₄ et de CO₂, on note que les conversions en CO₂ sont supérieures à celles de CH₄ pour tous ces catalyseurs. Ce résultat est dû à la présence de la réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS) : $H_2 + CO_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ [54], qui est confirmée par un faible rapport H₂ / CO < 1 et des rendements de CO supérieurs à ceux de H₂[55].

La figure.6 montre l'évolution de la conversion du méthane et de dioxyde de carbone en fonction du temps. A première vue, un régime stationnaire est obtenu pour le Ni-SBA15 dès le début de la réaction et qui est stable tout au long du test catalytique. Il présente des conversions de CH₄ et CO₂, qui est respectivement égales à 77 et 84%. Pour le catalyseur Ni-SPHD540, on constate une diminution des conversions en CO₂ et en CH₄ après 3 h de test. Contrairement au catalyseur Ni-SiO₂, qui est inactif tout au long du test.

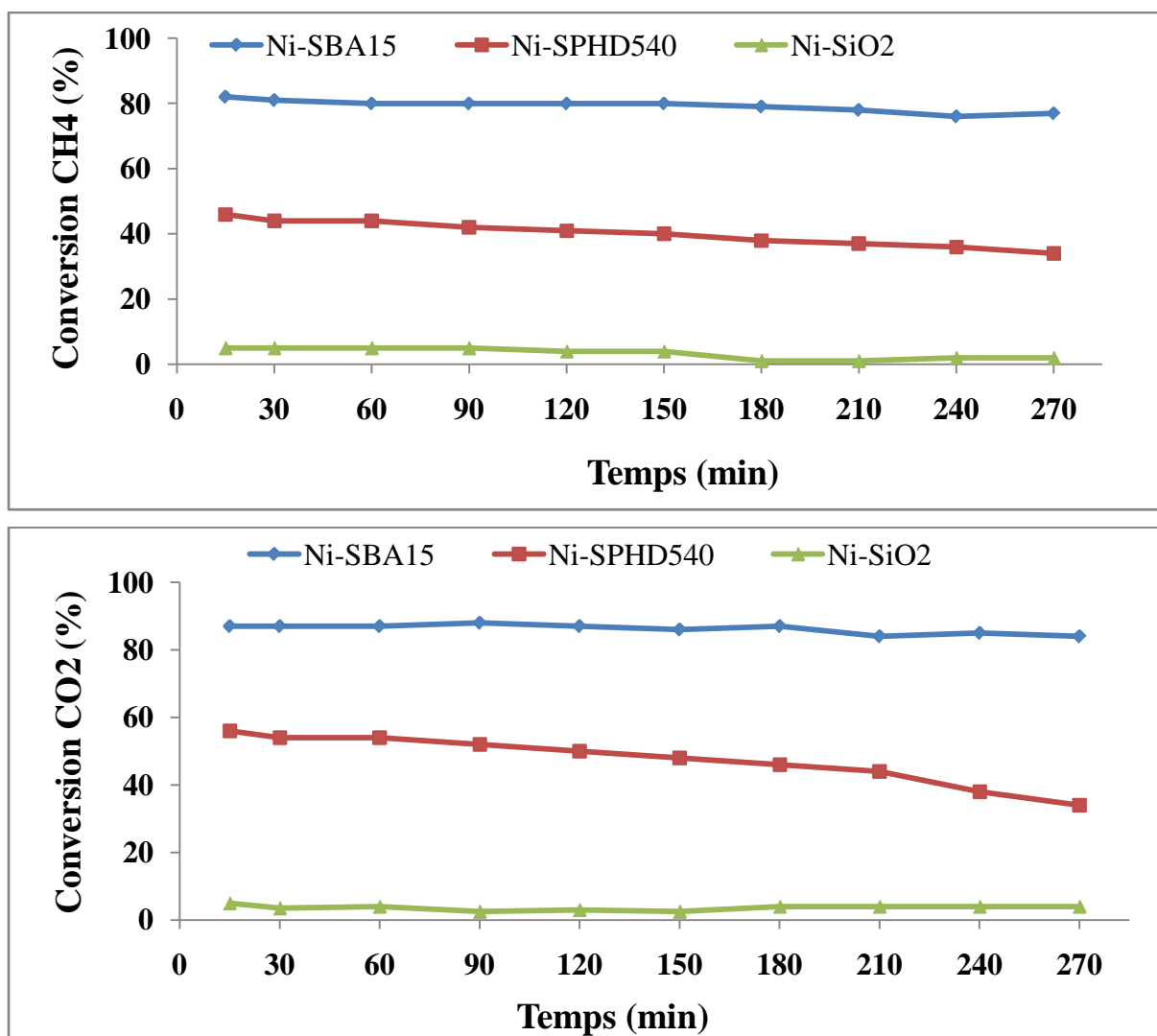


Figure .6 Conversions du CO₂ et CH₄ en fonction de temps des catalyseurs Ni-SBA15, Ni-SPHD540 et Ni-SiO₂ à 700°C.

D'après la figure 7, nous ne constatons que le catalyseur Ni-SBA15 présente de meilleurs rendements de H₂ et de CO par rapport aux autres catalyseurs (Ni-SPHD540 et Ni-SiO₂). Nous avons enregistré des rendements de CO et de H₂ respectivement de l'ordre de 77% et 65%. Ces résultats sont en bonne corrélation avec la littérature où une bonne activité a été obtenue avec de faibles tailles des particules de Ni (inférieures à 10 nm) [56 - 58].

Les performances catalytiques de Ni-SBA15 sont attribuées à la faible taille de particules métalliques et leur bonne dispersion à la surface du support.

La silice mésoporeuse est recommandée comme support de catalyseurs en raison de leur grande surface spécifique et de la grande taille de pore. De plus, l'espace confiné à l'intérieur des canaux des pores facilite le contrôle de la formation des nanoparticules de l'oxyde [59].

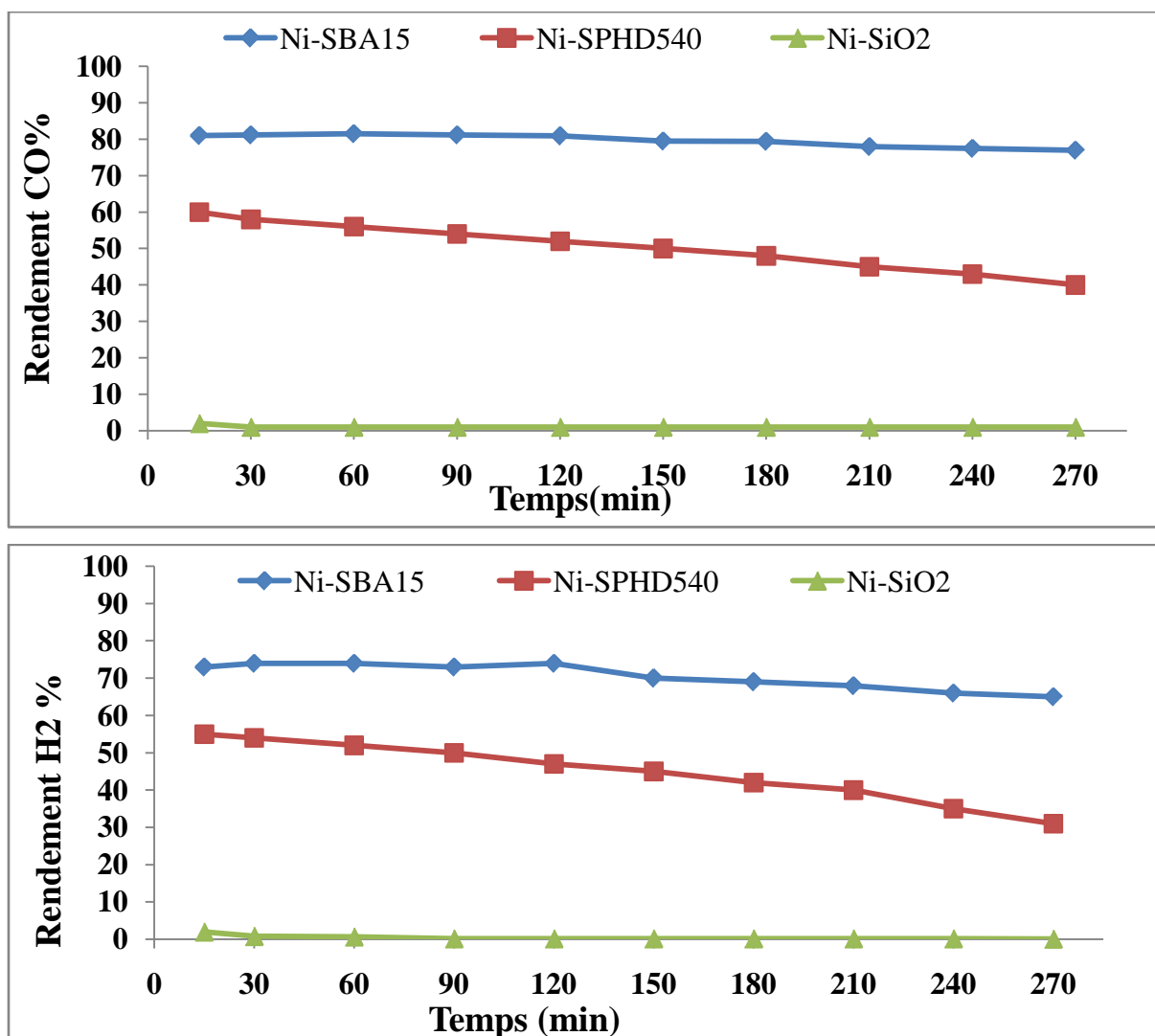


Figure.7 Rendements de H₂ et CO en fonction de temps des catalyseurs Ni-SBA15, Ni-SPHD540 et Ni-SiO₂ à 700°C.

Conclusion

Les bonnes performances catalytiques ont été obtenues pour le catalyseur Ni-SBA15. Ces dernières sont dues aux fortes interactions entre les espèces du nickel et le support SiO₂, ce qui conduit à la formation de petites particules métalliques, obtenues après réduction, et leur bonne dispersion à la surface de support.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé une série de catalyseurs à base de nickel, supporté sur différentes silices (Ni-SBA15 ; Ni-SPHD540 et Ni-SiO₂) puis testé dans la réaction de reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse (CO et H₂).

Les catalyseurs ont été préparés par la méthode d'imprégnation. Cette méthode est simple à mettre en œuvre, elle nous a permis d'obtenir l'oxyde simple du nickel bien cristallisé et pur à haute température (800°C). Afin de savoir l'effet de support sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs supportés, ces derniers ont été caractérisés par plusieurs analyses : Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X (DRX) du catalyseur Ni-SBA15 et du catalyseur Ni-SPHD540 ont montré la formation de la structure cristalline de l'oxyde simple de nickel NiO. Cependant, dans le cas de catalyseur Ni-SiO₂ en plus de cette phase, la diffraction des rayons X a montré la présence des pics caractéristiques de l'oxyde de silice SiO₂ (Quartz).

La température programmée de réduction (TPR) a mis en évidence la réduction de l'oxyde simple de nickel NiO en Ni métallique (Ni²⁺ en Ni⁰). La température de réduction est très élevée en raison de la bonne incorporation de Ni dans les pores du support SBA15. Contrairement au catalyseur Ni-SiO₂ qui a montré une faible température de réduction environ 350°C et une bonne réductibilité.

Les surfaces spécifiques mesurées par la BET montrent que le support SBA15 possède une surface plus élevée que celles de SPHD540 et SiO₂. Après imprégnation avec l'oxyde de nickel, la surface diminue. Cependant, le catalyseur Ni-SBA15 présente une surface spécifique très élevée par rapport aux catalyseurs classiques.

Les catalyseurs préparés ont été testés dans la réaction de reformage à sec du méthane après leur réduction sous hydrogène à 700°C pendant une heure. L'étape de réduction nous permet d'avoir du nickel réduit (Ni⁰) qui est la phase active pour cette réaction.

D'après les résultats obtenus de test catalytique, le catalyseur Ni-SBA15 est relativement stable pendant la durée de test, il présente des meilleures conversions en CH₄ et en CO₂ et des meilleurs rendements en CO et en H₂ par rapport aux autres catalyseurs. Cela est dû aux fortes interactions entre le nickel et le support et à la faible taille des particules métalliques et leur dispersion à la surface de support.

Conclusion Générale

A la lumière de ses résultats on peut dire que la silice mésoporeuses joue un rôle de promoteur. Elle améliore les propriétés physico- chimiques et catalytiques des catalyseurs à base de nickel dans la réaction de reformage à sec du méthane en gaz de synthèse.

Références Bibliographiques

- [1] Y. Lim, C.J Lee, Y.S Jeong, I.H Song. *Eng. Chem. Res.* 31 (2012).
- [2] W. Wang, Su C, Wu Y, Ran R and Shao Z, *Chem. Rev* 34(2013).
- [3] A. Rojey, B. Durand, C. Jaffret, S. Jullian, M. Valais, publications de l'institut Français du Pétrole, Editions Technip, (1994).
- [4] J. A. Labinger et K. C. Ott, *J. Phys. Chem.*; 91(1987).
- [5] J. H. Lunsford, *Angew.Chem, Int. Ed. Engl* 34(199).
- [6] Aasberg-Petersen et coll. (2011).
- [7] A.P.E. York, T. Xiao, M.L.H. Green, *Top. Cata*, 22 (2003).
- [8] U.L. Portugal Jr., C.M.P. Marques, E.C.C. Araujo, E.V. Morales, M.V. Giotto, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A : Gen.*, 193 (2000).
- [9] S. Yamauchi, A. Satsuma, S. Komai, T. Asakawa, T. Hattori, Y. Murakami, *Stud. Surf. Sc. Catal.* , 84 (1994).
- [10] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1 (1999).
- [11] J.R. Rostrop-Nielson, *Catal.Today* 18(1993).
- [12] M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, A.K. Cheetham et A.T. Ashcroft, *Catal. Today*, 13(1992).
- [13] Vernon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham et A.T. Ashcroft, *catal.Lett* 13(1992).
- [14] A.T. Ashcroft, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon et A.K. Ceetham; *Nature* 352(1991).
- [15] V.R. Choudhary, V.H. Rane et A. M. Rajput, *Catal. Lett.*, 22(1993).
- [16] K. Huszar, G. Racz et G. Szekely, *Actachim. Acad.Sci.Hungar* 70(1971)287.
- [17] M.-S. Fan, A. Z. Abdullah et S. Bhatia, *Int. J. Hydrog. Energy*, 36(2011).
- [18] A. Serrano-Lotina, A. J. Martin, M. A. Folgado et L. Daza, *Int. J. Hydrog. Energy*, 37(2012).
- [19] M.-S. Fan, A. Z. Abdullah et S. Bhatia, *Int. J. Hydrog. Energy*, 36(2011).
- [20] M. M. Yung, W. S. Jablonski et K. A. Magrini-Bair, *Energy Fuels*, 23(2009).
- [21] X. Yu, N. Wang, W. Chu et M. Liu, *Chem. Eng. J.* 209(2012).
- [22] E. Angelescu, O. D. Pavel, M. Che, R. Birjega et G. Constantin, *Catal. Commun.*, 5 (2004).
- [23] D. L. Trimm, *Catal. Today*, 49 (1999).

Références Bibliographiques

- [24] L. Znak, K. Stołecki et J. Zieliński, *Catal. Today*, 101(2005).
- [25] C. K. Vannice, C. H. Bartholomew, *Appl. Catal.*, 7 (1983).
- [26] N. Laosiripojana., Sutthisripok, *Fuel Processing Technology* 127 (2014).
- [27] S. Wang, G. Q. Max Lu, *Energy and Fuels* 10 (1996).
- [28] JZ.Luo, ZL Yu, *J Catal* 194 (2000).
- [29] Sánchez-Sánchez, M. C. Navarro, *Catalysis Today* 129 (2007).
- [30] García-Vargas, J. M., Valverde, *Journal of Molecular Catalysis A* 395 (2014).
- [31] S.H. Seok, S.H. Choi, *J.Catal* 209 (2002).
- [32] H. M. Swan, V. C. H. Kroll, *Catal. Today* 21 (1994).
- [33] A. Corma, *Chem. Rev.*, 97 (1997).
- [34] K.K. Unger, D. Kumar, M. Grün, G. Buchel, S. Ludtke, T. Adam, K. Schumacher, S. Renker, *J. Chromatography A*, 47 (2000).
- [35] A. Corma, "From microporous molecular sieve materials and their use in catalysis." *Chem. Rev.*, 97 (1997).
- [36] K.K. Unger, D. Kumar, M. Grün, G. Buchel, S. Ludtke, T. Adam, K. Schumacher, S. Renker, *J. Chromatography A*, 47 (2000).
- [37] M. E. Rivas, J. Alvarez, E. Pietri, M.J. Pérez-Zurita, M.R. Goldwasser, *Catal, Today* 149 (2010).
- [38] Li Ziwei, Sonali Das, PlaifaHongmanorom, Nikita Dewangan, Ming Hui Wai et Sibudjing *Catal. Sci. Technol.*, 2018.
- [39] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Appl. Catal.*, 142 (1996).
- [40] P. K. Gallagher, D. W. Johnson, E. M. Vogel, G. K. Wertheim et F. J. Schmetter ; *J. Catal.*, 21(1977).
- [41] P. K. Gallaher et D. W. Johnson ; *Thermochim. Acta*, 4(1972).
- [42] W. S. Clabaugh, E. M. Swiggard et R. J Gilchrist ; *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 56(1956).
- [43] Y. Tanaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi et K. Eguchi ; *Appl. Catal. A.*, 279 (2005).
- [44] M. Chen, H. Zheng, C. Shi, R. Zhou, X. Zheng, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 237 (2005).
- [45] L. Le Bihan, C. Mauchausse, E. Payen, L. Duhamel, J. Grimblot, *J. SoleGel Sci. Technol.* 2 (1994).
- [46] I. Capek, *Advances in Colloid and Interface Science* 110 (2004).
- [47] J. Roggenbuck, G. Koch, M. Tiemann, *Chem. Mater*, 19 (2006).

Références Bibliographiques

- [48] S. Brunauer, P.H. Emmet, E.Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60 (1938).
- [49] Naeem MA, Fuel Process. Technol.122(2014).
- [50] Tao K, Shi L, Ma Q, Wang D, Zeng C, Kong C, Wu M, Chen L, Zhou S, Tsubaki N. Chem. Eng. 221(2013).
- [51] Yang E, Noha Y, Ramesh S, Lim S, Moon D. Fuel. Process. Technol.134(2015).
- [52] T. Zhu, M .Flytzani . Catal. A Gen. (2001).
- [53] S. Wang, G.Q.M. Lu, Appl. Catal. B: Env, 16 (1998).
- [54] Y. J. Su, K. L. Pan, M. B. Chang, Inter. Jour. of Hydr. Ener., 39 (2014).
- [55] S. K. Chawla, M. George, F. Patel, S. Patel, Proc. Engin., India, 51(2013).
- [56] J.H. Kim, D.J. Suh, T.J. Park, K.L. Kim, Appl. Catal. A Gen. 197 (2000).
- [57] R. Martinez, E. Romero, C. Guimon, R. Bilbao, Appl. Catal. A Gen. 274 (2004).
- [58] J. Zhang, H. Wang, A.K. Dalai, Appl. Catal. A Gen. 339 (2008).
- [59] Rivas I, Alvarez J, Pietri E, Perez-Zurita MJ, Goldwasser MR. Catal. Today.149(2010).

Résumé

Une série de catalyseurs à base de nickel (Ni/SBA15, Ni/SPHD540 et Ni/SiO₂), a été préparée par la méthode d'imprégnation. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la silice sur les performances catalytiques de ces catalyseurs dans la réaction de reformage à sec du méthane. Les analyses DRX ont mis en évidence la formation de NiO et SiO₂. Les profils de réduction en température programmée (TPR) ont confirmé la formation de la structure cristalline de NiO obtenue par analyse DRX. Des températures de réduction élevées ont été enregistrées pour les catalyseurs Ni/SBA15 et Ni/SPHD540. Les mesures BET ont montré que le catalyseur Ni/SBA15 présente une surface spécifique élevée. Les meilleures performances catalytiques, en termes d'activité et stabilité ont été obtenues par le catalyseur Ni/SBA15. Ce résultat est interprété par la faible taille des particules métalliques et leur bonne dispersion à la surface de support.

Mots clés : Catalyseur, support, imprégnation, silice.

abstract

A serie of nickel based catalysts (Ni/SBA15, Ni/SPHD540 et Ni/SiO₂) was prepared by impregnation method. The objective of this work is to study the effect of silica support on the catalytic performance of these catalysts in dry reforming of methane. XRD analysis revealed the formation of NiO and SiO₂. The profiles of the temperature programmed of reduction (TPR) have confirmed the formation of the NiO crystalline structure obtained by XRD analysis. High reduction temperatures were recorded for the Ni / SBA15 and Ni / SPHD540 catalysts. BET measurements have shown that the Ni / SBA15 catalyst exhibite high specific area. The best catalytic performances in terms of activity and stability were obtained by the Ni / SBA15 catalyst. This result is interpreted by the small size of the metal particles and their good dispersion on the support surface.

Key words: Catalyst, support, impregnation, silica.