

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 DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

**Reformage à sec du méthane sur des catalyseurs à base du Nickel
supporté sur la silice mésoporeuse SBA15. Effet de promoteur
Lanthane**

Présenté par : **ALILECHE** **ANYA**
AIT AMAR **NACIMA**

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 Ourda</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>M^{me} SELLAM Djamila</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Co-rapporteur</i>
<i>M^{me} DEKKAR Sadia</i>	<i>MAA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Rapporteur</i>

REMERCIEMENT

A l'issue de ce travail, nous tenons tout particulièrement à remercier Madame DEKKAR, S Maître assistance classe "A" à la Faculté des Sciences de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour avoir proposé et accepté de diriger avec beaucoup d'attention et de soin ce mémoire. Nous lui sommes très reconnaissantes pour le temps qu'elle nous a consacré au cours de ce travail et pour sa disponibilité, sa bienveillance et son soutien permanent, et d'avoir prêté un intérêt constant au sujet de mémoire. On lui doit beaucoup pour le contenu du travail présenté, pour ses critiques constructives et son aide aux différentes entraves rencontrées, pour ses précieux conseils, pour sa gentillesse et ses qualités humaines.

Nous remercions notre directeur de laboratoire LCAGC le professeur HOCINE .S de nous avoir accueillis au sein de son laboratoire.

Nous adressons nos sincères remerciements à Madame DERMECHE .L. Professeur à la Faculté des Sciences pour avoir accepté de présider le jury.

Que Madame BENLOUNES .O Maître de conférences classe "A" à la Faculté des Sciences de Tizi-Ouzou, qu'elle soit assurée de notre profonde reconnaissance pour avoir accepté de juger ce travail, qu'elle trouve ici l'expression de nos sincère remerciements.

Nos remerciements les plus chaleureux vont à Monsieur CHEKNOUNE. S et Monsieur HELLOUANE .M pour leurs conseils précieux. Qu'il trouve ici notre profond respect.

Tout notre bien sincères remerciements vont aussi à Mademoiselle AIT AMAR, S Doctorante en biologie pour son aide précieux et ses orientations.

Qu'il nous soit permis d'exprimer notre profonde gratitude, a notre meilleur ami BOUALLIA .C et BABA .Y pour son aide au cours de notre travail.

En fin, ce travail n'aurait pas été mené à terme sans les concessions, les encouragements et surtout le soutien permanent, de nos familles auxquels on dit tout simplement merci.



DEDICACE

A ma très chère mère et ma chère grande mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point vous remercier comme il se doit. Votre affection me couvre, votre bienveillance me guide et votre présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très chère père et frère bien aimé

Vous étiez toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.

Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection

A mes très chères tantes, ma petite sœur adorée

A mes amis Romaiassa, Aldjia, Ahlem et Hicham, Karim, Sif Eddine, Amine, Ghani qui m'ont soutenus au long de mon parcours universitaire, que Dieux vous protège.

A mon binôme bien aimée Nacima et à toute sa famille

A tous mes camarades de Chimie. Et à tous ceux qui me connaissent de près ou de loin.

Any.



DEDICACE

A ma très chère famille.

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point vous remercier comme il se doit. Votre affection me couvre, votre bienveillance me guide et votre présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

Vous étiez toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.

Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection

A ma très chère tante, ma cousine.

A mes ami(e)s qui m'ont soutenu au long de mon parcours universitaire, que Dieux vous protège.

A mon binôme bien aimée Anya et à toute sa famille

A tous mes camarades de Chimie. Et à tous ceux qui me connaissent de près ou de loin.

Nacima.

Introduction	1
Chapitre I étude bibliographique	
I. Le gaz naturel	3
I.1. Valorisation de gaz naturel	3
I.1.1. Le gaz naturel en Algérie	4
I.2 Les différentes voies de transformations du méthane	4
I.3 Le reformage à sec du méthane	5
I.4 Application de gaz de synthèse	6
I.5 Catalyseur	7
I.5.1 Catalyseur massique	7
I.5.2 Catalyseur supporté	7
I.6 Catalyseur en reformage à sec du méthane	7
I.6.1 Le nickel comme métal actif	7
I.6.2 Effet du support	8
I.6.2.1 Les supports mésoporeux SBA15	8
I.6.2.2 Domaine d'utilisation de la SBA-15	9
I. 6.3 Effet de l'ajout d'un promoteur	10
I.6.3.1 Le dopage de catalyseurs à base de Ni supportés par la SBA15 mésoporeuse.....	10
I.6.3.2 Effet de l'ajout de promoteur Lanthane sur les performances catalytiques de catalyseur Ni/SBA15.....	11
I.7 Effet de la méthode de synthèse	12
I.8 Reformage à sec du méthane en présence de catalyseurs à base de Ni supporté par la silice mésoporeuse Ni/SBA15	12
I.9 La désactivation des catalyseurs du reformage du méthane par CO₂	13
Chapitre II Préparation et Caractérisation des catalyseurs	
II.1. Préparation des catalyseurs	14
II.1.1. La méthode d'imprégnation.....	14
II.1. 2.La silice mésoporeuse	15
II.2. Synthèse des catalyseurs	15
II.2.2. Préparation des catalyseurs par imprégnation.....	16
II.2. Les techniques de caractérisations des catalyseurs	18
II.2. 1.Diffraction des rayons X	18
II.2. 2. Microscopie électronique à balayage MEB	19

II.2. 3. Analyse par Adsorption-désorption d'azote BET	20
II.2. 4. Réduction en Température Programmée (H ₂ -RTP)	21
II.3. Caractérisation des catalyseurs	22
II.3.1 Analyse des catalyseurs par DRX	22
II.3.2. Caractérisation texturales	23
II.3.2.1. Adsorption-désorption de N ₂ (BET et BJH)	23
II.3.2.2 Analyse des catalyseurs par MEB	24
II.3.3. Analyse des catalyseurs par H₂-TPR	26
Chapitre III Réactivité des catalyseurs	
III. Reformage sec du méthane par CO₂	28
III.1. Dispositif expérimental et conditions opératoires	28
III.1.1. Système d'introduction et régulation des réactifs gazeux	29
III.1.2. Réacteur catalytique et le four	29
III.1.3. Système analytique	29
III.2. Les formules de calcul	30
III.3. Résultats et discussions	31
III.3.1. Etude de l'activité et la stabilité	31
III.3.2. Mise en régime des catalyseurs	33
Conclusion	38
Références bibliographiques	40
Résumé	43

Introduction générale

La production de gaz de synthèse à partir du méthane est l'une des voies les plus prometteuses pour l'utilisation de gaz naturel, qui est aujourd'hui reconnue comme l'une des ressources de substitution potentielles du pétrole en raison de son stockage abondant dans le monde. De plus, les contraintes actuelles en matière d'environnement et la nécessité de diversifier les sources d'énergie fossile, impliquent les réactions d'activation catalytique des composantes du gaz naturel. C'est aussi l'une des possibilités de minimiser les émissions des gaz à effet de serre, tels que le dioxyde de carbone et le méthane, responsables du réchauffement climatique. L'un des procédés les plus utilisés est le reformage sec du méthane en raison de son double intérêt environnemental et industriel, car il permet la consommation des deux gaz (CH_4 et CO_2) contribuant à l'effet de serre. Sur le plan industriel, cette réaction trouve son intérêt grâce à son faible rapport H_2/CO obtenu qui est proche de 1, souhaitable pour la synthèse de Fischer Tropsch.

L'utilisation d'un catalyseur approprié est nécessaire pour activer la réaction. Le choix d'un support pour un catalyseur adéquat est imposé par la nature de la réaction à étudier et son utilisation a pour effet d'améliorer les propriétés physico-chimiques des catalyseurs supportés. Pour ces derniers, la phase active devrait être dispersée sur le support. Les matériaux à base de la silice mésoporeuse possèdent des propriétés appropriées qui sont importantes pour supports de catalyseur, tels qu'une excellente stabilité thermique, surfaces spécifiques élevées et volumes de pores importants, qui favorisent la bonne dispersion de la phase active et empêche l'agrégation des particules métalliques. Le confinement des nanoparticules métalliques de Ni dans les canaux de la SBA15 de structure ordonnée réduit le processus de frittage des particules métalliques, améliorant ainsi la stabilité catalytique et la résistance au dépôt de carbone.

Toutefois, le problème majeur rencontré durant le reformage à sec du méthane sur ces catalyseurs est le dépôt de carbone à la surface de ces derniers, qui désactive le catalyseur en bloquant les sites actifs responsables de l'activité. Par conséquent, une autre alternative pour améliorer la stabilité du catalyseur et minimiser le dépôt de carbone est l'addition de promoteur tel que le lanthane. L'incorporation de ce dernier crée des interactions entre le support et le nickel et augmente la dispersion de Ni ce qui conduit à améliorer l'activité et la stabilité en inhibant la formation de coke et le frittage des particules métalliques de Nickel.

L'objectif de ce travail est l'étude de la réactivité des catalyseurs à base de Nickel supportés sur la silice mésoporeuse SBA15 et l'effet de l'ajout de promoteur Lanthane sur ses propriétés physico-chimiques et catalytiques.

Introduction générale

Ce présent manuscrit est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré, dans un premier lieu, à l'étude bibliographique où il sera question de rappels sur la valorisation de gaz naturel et la production de gaz de synthèse par le procédé de reformage sec du méthane. Dans un second lieu, nous avons cité la majorité des travaux publiés sur les systèmes catalytiques notamment les plus récents utilisés dans ce travail sur la réaction de reformage à sec du méthane.

Le deuxième chapitre est composé de deux parties, la première partie décrit les différentes étapes de mode opératoire utilisé pour la synthèse de support SBA15, et son imprégnation avec le précurseur de nickel pour obtenir le catalyseur désiré. Dans la deuxième partie nous présenterons les résultats de leur caractérisation par différentes méthodes physicochimique d'analyse suivantes : diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), analyse par adsorption désorption d'azote (BET) et réduction en température programmé (H_2 -TPR).

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la réactivité des différents catalyseurs en reformage à sec du méthane dans un intervalle de température entre 650°-800°C dans un réacteur à lit fixe. Des tests de réactivité pendant 5h de temps de réaction ont été aussi réalisés. Enfin nous avons terminé par tirer une conclusion générale sur l'ensemble des résultats obtenus dans ce présent travail.

I. Le gaz naturel

Le gaz naturel est un combustible fossile composé d'un mélange d'hydrocarbures présent naturellement dans des roches poreuses sous forme gazeuse. En 2005, sa part de la consommation énergétique mondiale était de 23%, il est la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde après le pétrole (37 % en 2005) et le charbon (24% en 2005). En 2008, l'étendue des réserves mondiales de cette source d'énergie exploitées est estimée à 60 ans de consommation et se concentraient pour 40 % au Moyen-Orient. L'Iran, la Russie et le Qatar détiennent plus de 50% des réserves mondiales. Le méthane est le principal constituant du gaz naturel, sa teneur dépend de la localisation du gisement [1].

I.1. Valorisation de gaz naturel

Le gaz naturel fait partie des sources énergétiques les plus abondantes. Il est la source d'énergie la plus utilisée après le pétrole [2]. Il est l'un des meilleurs compromis énergétiques au regard du développement durable par rapport aux autres sources d'énergie non renouvelable. Il est largement utilisé dans l'industrie notamment, pour la fabrication des carburants et la production électrique et dans les utiles domestiques pour son pouvoir calorifique [3]. Malgré l'abondance de ces réserves, le gaz naturel, présentait peu d'intérêt par rapport au pétrole pour des raisons pratiques : difficile à transporter, moins énergétique que le charbon ou le fuel pour un même volume, dangereux à manipuler et il était souvent brûlé à la torche. Cependant, la limitation des réserves mondiales de pétrole et les chocs pétroliers de 1973 et 1979 ont donné l'ampleur pour le commerce du gaz naturel, mais sa valorisation, pour un même contenu énergétique, est toujours très inférieure à celle du pétrole.

Le gaz naturel 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. Cependant, son transport est beaucoup plus difficile que le pétrole, en raison de son état gazeux induisant une forte compressibilité et une faible densité énergétique. Il peut être transporté des gisements vers les lieux de consommation, par

gazoducs sous forme de gaz comprimé, ou par méthaniers sous forme de gaz liquéfié « GNL » à (-162°C) [4] et à pression atmosphérique. Le transport par gazoduc représente la solution la plus simple mais requiert la mise en place d'un réseau de conduites reliant sites de production et sites de réception. Cependant, le grand défi énergétique se situe au niveau du transport du gaz naturel, dont le coût reste élevé (environ dix fois plus élevé que celui du pétrole brut) [5]. Le constituant majoritaire du gaz naturel est le méthane. Il contient également des impuretés, tels que les composés soufrés (H₂S), les composés azotés du dioxyde (CO₂) et des métaux lourds (Hg, Pb, As) qu'il convient d'éliminer avant son utilisation.

1.1.1 Le gaz naturel en Algérie

L'Algérie possède une grande réserve de gaz naturel, dont les principaux gisements sont situés à HassiR'Mel, In Amenas, GassiTouil, Tin Fouyé et In Salah. Il constitue l'une des principales matières premières du pays, il contient plus de 80% de méthane, le reste étant constitué d'hydrocarbures plus lourds essentiellement l'éthane, le propane et le butane. Le gaz naturel peut- être transformé sur les lieux de production en produits de plus grandes valeurs ajoutées notamment en gaz de synthèse et en hydrogène. L'industrie chimique actuelle du gaz naturel consiste à le transformer essentiellement en ammoniac et en méthanol via le gaz de synthèse (CO+H₂).

1.2 Les différentes voies de transformations du méthane

De nombreux travaux de recherches sont menés pour valoriser le méthane, soit par une transformation directe ou indirecte. Bien que la transformation directe du méthane en produits de base pour l'industrie soit restée au stade expérimental [4] (l'énergie de la liaison C-H est forte et donc difficile à casser (104 kcal.mol⁻¹ à 298K). Cependant, la seule voie pour la valorisation du méthane est la voie indirecte. Ce processus permet la production d'un mélange de gaz de synthèse (CO + H₂). Ce dernier est un intermédiaire pour former d'autres produits de hautes valeurs ajoutées. Le gaz de synthèse est formé selon les différents procédés résumés dans le tableau 1 [6-7].

Tableau 1 : Procédés pour la production du gaz de synthèse

Procédé	Réaction	ΔH_{298K} (Kj/mol)
Reformage à sec	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ Eq (1)	247
Vaporeformage	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ Eq (2)	206
Oxydation partielle	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$ Eq (3)	-38

I.3 Le reformage à sec du méthane

Ce procédé a été développé pour la transformation du CH_4 en utilisant le reformage du méthane. Il a pris de l'importance depuis l'annonce de l'augmentation critique des gaz à effet de serre. Cette réaction consomme deux gaz à effet de serre (CO_2 et CH_4) pour produire le gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) avec un rapport CO/H_2 égal à 1[8], utilisable dans plusieurs procédés tels que, l'hydroformylation, les réactions de carbonylation ou de Fischer Tropch. [9-11].



Thermodynamiquement, elle est favorable dans le domaine de température au-dessus de 915 K ($\Delta G^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = +173 \text{ kJ. mol}^{-1}$ et $\Delta G^{\circ}_{900^{\circ}\text{C}} = -27 \text{ kJ. mol}^{-1}$). Le reformage à sec n'a pas été industrialisé, car non seulement c'est une réaction très endothermique, elle nécessite des températures situées entre 600 et 1040°C pour éviter la désactivation par dépôt de carbone (réaction de Boudouard). De plus, la réaction de reformage est accompagnée de la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau qui consomme l'hydrogène produit.

En général, la réaction de reformage sec du méthane est suivie de la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau (Eq.2) qui conduit à une conversion globale de CO₂ supérieure à celle de CH₄ et à une production de CO supérieure à celle de H₂, impliquant un rapport H₂/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 (Eq. 6), de Boudouard (Eq.7) ou de formation d'eau à partir du gaz de synthèse (Eq.8) ou bien à partir de H₂ et CO₂ (Eq.9).



I.4 Application de gaz de synthèse

Le gaz de synthèse (CO+H₂) obtenu est utilisé dans les industries chimiques pour la synthèse de méthanol, alcools supérieurs, aldéhydes, acides carboxyliques, hydrocarbures...etc. Sa transformation en carburant liquide est réalisée par la synthèse de Fischer-Tropsch. La problématique liée au reformage est l'efficacité et le coût des catalyseurs utilisés. En effet, les catalyseurs les plus efficaces sont généralement à base des métaux nobles. Les autres catalyseurs se désactivent rapidement et leur remplacement systématique ne les avantage pas à l'échelle industrielle [12].

Actuellement de nombreux travaux de recherche aboutissent à des résultats prometteurs pour améliorer l'avenir de cette réaction [13-14], certains sont concentrés sur l'optimisation des catalyseurs pour éviter leur désactivation prématurée. D'autres proposent de combiner un système de reformage à sec avec le reformage à la vapeur [15] [16], mais jusqu'à présent, ils n'ont pas atteint le stade industriel. Toutefois, de nombreux travaux

visent à modifier les catalyseurs de vaporefomage afin de favoriser le reformage séparé ou simultané par CO₂ [17]. 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 sévères avec des températures de réaction trop élevées (entre 650 et 1000 C°). Dans la réaction de reformage du méthane, la phase active est le métal réduit [18-19].

I.5 Catalyseur

I.5.1 Catalyseur massique

Les catalyseurs massiques se caractérisent par l'homogénéité de composition de la surface du solide et de la partie « interne », le volume. Les catalyseurs obtenus par la préparation en utilisant la méthode sol-gel, auto combustion et la microémulsion sont de type massique. Ils sont obtenus en mélangeant directement tous les précurseurs utilisés pour la formation de l'oxyde final par une seule étape.

I.5.2 Catalyseur supporté

Les catalyseurs supportés se composent d'une phase active, responsable de la réaction, déposée à la surface d'un support. Le choix de ce dernier est basé sur plusieurs propriétés à savoir :

- Sa stabilité structurale dans les conditions réactionnelles.
- Son caractère acido-basique et ses propriétés rédox.
- Ces propriétés texturales importantes (grande surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores) ce qui permet souvent d'augmenter l'activité catalytique du fait de l'accroissement de la surface de contact. Notons aussi que cette surface varie en fonction des méthodes de synthèse utilisées.

I.6 Catalyseur en reformage à sec du méthane

I.6.1 Le nickel comme métal actif

Les catalyseurs utilisés en reformage à sec du méthane sont à base des éléments du groupe VIII (Rh, Pt, Ni, Co, Fe, Ir...) à l'exception de l'Osmium. Ces métaux sont connus

comme étant plus au moins actifs et sélectifs vis-à-vis de la réaction du reformage à sec du méthane [20-21]. Bien que les métaux nobles présentent une meilleure activité pour la réaction de reformage à sec du méthane et une meilleure résistance à la formation de coke (principal poison des catalyseurs de reformage), l'utilisation de ces métaux reste limitée à cause de leur coût très élevé. Le nickel reste le catalyseur par excellence des réactions de reformage du méthane à cause de son activité comparable à celle des métaux nobles, sa disponibilité et de son prix relativement plus bas [14]. Toutefois, le problème majeur des catalyseurs à base de nickel est sa rapide désactivation due au frittage des particules métalliques et au dépôt de carbone. Ainsi, de nombreux travaux ont été consacrés à la recherche de combinaisons entre le métal actif, support et promoteur afin de limiter cette désactivation dans les réactions de reformage [22-24].

I.6.2 Effet du support

Le choix d'un support est un facteur déterminant pouvant influencer l'activité d'un catalyseur, mais aussi sa stabilité et sa résistance au dépôt de carbone. Ainsi le support doit satisfaire certains critères tels que la stabilité mécanique et thermique indispensable pour supporter les conditions souvent sévères utilisées dans les procédés catalytiques. Les supports les plus souvent utilisés sont Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , TiO_2 , SiO_2 , La_2O_3 ,

Les matériaux à base de la silice mésoporeuse possèdent des propriétés appropriées qui sont importantes pour supports de catalyseur, tels qu'une excellente stabilité thermique, surfaces spécifiques élevées et volumes de pores importants, qui favorisent la bonne dispersion de la phase active et empêche l'agrégation des particules métalliques [25-26]. Par exemple le confinement des nanoparticules métalliques de Ni dans les canaux de la SBA15 de structure ordonnée [27] réduit le processus de frittage des particules métalliques, améliorant ainsi la stabilité catalytique et la résistance au carbone.

I.6.2.1 Les supports mésoporeux SBA15

La première silice mésostructurée a été développée par la firme Mobil Oil Company en 1992 et dénommée M41S [Beck et collaborateurs, 1992 ; Kresge et collaborateurs, 1992]. Depuis, la recherche et le développement de nouveaux matériaux mésoporeux à grande surface spécifique sont devenus un domaine de recherche très actif en regard des applications potentielles de ceux-ci. En effet, les propriétés physiques de ces solides ainsi qu'une

morphologie modulable du réseau poreux en font d'excellents candidats pour une utilisation comme catalyseur et adsorbant.

Les mésoporeux ont reçu une grande attention grâce à leurs propriétés texturales très importantes. Ces matériaux possèdent une surface spécifique pouvant atteindre jusqu'à 1000 m²/g, des pores de diamètre élevé (50 à 300 Å) présentant une distribution en taille de pore étroite et une grande stabilité hydrothermique grâce à des parois épaisses allant jusqu'à 40 Å. (Direct Synthèses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups).

De plus, avec les nouveaux enjeux de protection de l'environnement, les matériaux mésoporeux ont trouvé des applications dans la dépollution. Grâce à leurs tailles de pore modulables et à leurs parois épaisses, les SMO de type SBA-15 ont été choisies comme une alternative aux zéolithes de façon à surmonter la limitation de la diffusion au cours du processus d'adsorption [28]. Elle a été largement utilisée comme adsorbant pour l'élimination de COV (Composé Organique Volatil) et de gaz toxique [29] ou pour l'adsorption d'ions métalliques lourds [30].

Le développement des matériaux poreux possédant une grande surface spécifique est devenu un domaine de recherche intensive grâce aux potentiels de ces matériaux dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption, de la chromatographie et du stockage des gaz. De nombreux matériaux poreux ont vu le jour et sont étudiés. Il devient alors nécessaire d'établir un classement entre les matériaux poreux de composition et de structures différentes.

L'Union International de Chimie pure et Appliquée (IUPAC) définit les normes appliquées aux solides poreux. Les matériaux sont classés suivant la taille de leur pore : ceux possédant des pores inférieurs à 2 nm sont appelés microporeux ; lorsque la taille des pores varie entre 2 et 50nm, on parle de matériaux mésoporeux et au-delà de 50 nm, on utilise le terme de macroporosité. Néanmoins le terme de « nanoporeux » est de plus en plus utilisé pour décrire ces matériaux [31].

I.6.2.2 Domaine d'utilisation de la SBA-15

Même si les supports à base de silice sont relativement inertes comparés aux autres supports, ils ont été largement explorés et utilisés. La silice mésoporeuse de type SBA-15 est utilisée principalement pour la catalyse [32], la séparation [33], l'immobilisation d'enzymes [34], la libération de médicament [35], l'adsorption [36], ou encore en tant que

phase stationnaire en chromatographie [37-38]. Cette large application de catalyseurs à base de silice est probablement due à leur abondance dans la nature, faible coût, faible toxicité et facilité à synthétiser et à modifier pour former des catalyseurs structurés, en particulier avec le développement récent de leur synthèse.

Des efforts importants ont été consacrés pour ajuster la porosité, la morphologie ou encore la nature des groupements fonctionnels présents au sein du matériau dans le but de l'adapter à des applications spécifiques notamment comme support de catalyseurs de plusieurs et différentes réactions pour une application industrielle et environnementale. Parmi ces applications le reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse. Les catalyseurs utilisés pour cette réaction sont à base de Ni supportés sur la SBA15.

I. 6.3 Effet de l'ajout d'un promoteur

Les promoteurs sont des substances non actives utilisées afin d'améliorer les performances catalytiques du catalyseur [39]. Les promoteurs améliorent la dispersion du métal actif dans le support [40] par l'existence d'une forte interaction métal-support donnant ainsi des catalyseurs plus basiques. L'interaction métal-promoteur joue deux rôles essentiels :

(a) améliorer la dispersion métallique pour bloquer les sites sur la surface métallique qui est associée à la nucléation de carbone et à sa croissance.

(b) Le promoteur conserve la taille des particules métalliques faibles lors de la réduction et du reformage, et permet la gazéification du coke formé.

L'addition de promoteurs tels que les alcalins (Na, K), les alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr) [41] et de terres rares (La, Ce, Sm) [42-43] aux catalyseurs à base de Ni améliorent considérablement leurs performances catalytiques en termes d'activité et de stabilité dans la réaction de reformage à sec du méthane.

I.6.3.1 Le dopage de catalyseurs à base de Ni supportés par la SBA15 mésoporeuse

Le dopage de catalyseurs à base de Ni supportés par la SBA15 mésoporeuse par les promoteurs tel que MgO [44-45], ZrO₂, Y₂O₃[46], Y₂O₃ et Sm₂O₃[47-48] Al [49], B (Bore) [49], [50], Ce [51] a été largement utilisé afin de stabiliser les particules de nickel dans les

canaux mésoporeux, augmenter la réductibilité et la dispersion de Ni et améliorer la stabilité de la structure mésoporeuse du support SBA15.

I.6.3.2 Effet de l'ajout de promoteur Lanthane sur les performances catalytiques de catalyseur Ni/SBA15.

Le Lanthane (La) est l'un des principaux éléments de terres rares qui a été largement utilisé comme promoteur des catalyseurs à base de Ni supportés. Parmi eux les catalyseurs supportés par la silice notamment la mésoporeuse Ni/SBA15. L'effet bénéfique de l'ajout de La_2O_3 peut être attribué à son introduction de sites basiques améliorant l'absorption de CO_2 sur le catalyseur et cela se produit par formation de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ qui élimine le carbone sur le catalyseur via la réaction suivante : $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2$.

Outre la résistance au dépôt de carbone des catalyseurs promus par La_2O_3 , il a été également signalé pour empêcher le frittage des particules métalliques de Ni. Les auteurs [52] ont étudié les performances catalytiques de catalyseur Ni/SBA₁₅ promu par 3% La et 3% Ce dans la réaction de reformage à sec du méthane par CO_2 . Les résultats ont montré une amélioration significative de la résistance au dépôt de coke avec le catalyseur promu à 3% La-10% Ni / SBA-15. Contrairement aux catalyseurs non promu et celui promu avec Ce, qui ont présenté une désactivation progressive au cours de la réaction. Les performances catalytiques de ces catalyseurs en termes d'activité et de stabilité et la résistance au dépôt de coke suit l'ordre suivant 10 % Ni / SBA-15 < 3 % Ce- 10 % Ni / SBA-15 < 3 % La - 10%Ni/SBA-15.

Le groupe Kawi [53] a utilisé la technique de traitement de précurseur de nickel avec des ligands organiques, y compris l'acide oléique (OA), hexadécylamine (HDA), oléylamine (OAm) et acide citrique (CA) pour améliorer la dispersion de Ni sur le support des catalyseurs Ni – La_2O_3 / SiO_2 . Ce dernier présente une excellente résistance au dépôt de carbone pendant 100 h de réaction de reformage du méthane par le CO_2 à 700°C. Le même groupe Kawi [54] a développé un catalyseur Ni-SBA15 promu par 1% La préparé par la méthode d'imprégnation en utilisant l'acide oléique comme ligand pour améliorer les interactions entre le Ni et le support SBA15. Le résultat obtenu a montré que l'encombrement stérique de l'acide oléique empêche le frittage des précurseurs de Ni. De plus la basicité de La favorise l'adsorption du CO_2 et l'élimination du carbone.

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 [55], 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.7 Effet de la méthode de synthèse

Les performances des catalyseurs dépendent, entre autres, de la qualité de leur préparation. Celle-ci doit donc tenir compte de la nature du support, du précurseur (métal actif) ainsi que des conditions menées lors de différents traitements afin d'obtenir de nombreux sites actifs hautement dispersés conditionnant l'activité du catalyseur. Les méthodes chimiques utilisées sont la Co-précipitation.[56], l'imprégnation.[57], l'échange ionique.[58], le sol-gel.[59] et la microémulsion.[60]. La Coprécipitation et l'imprégnation sont toutefois les deux méthodes les plus développées pour la préparation des catalyseurs supportés.

I.8 Reformage à sec du méthane en présence de catalyseurs à base de Ni supporté par la silice mésoporeuse Ni/SBA15

Une série de catalyseurs à la silice mésoporeuse ordonnée Ni-SBA-15, Ni-KIT-6 et Ni-MCM-41 a été développée par Zhang et. al.[61] via une méthode de broyage simple à l'état solide. L'étude de l'activité des catalyseurs de cette série en reformage à sec du méthane a permis de constater que le catalyseur Ni-SBA15 présente les plus fortes interactions entre les particules de Ni et le support (MSI) ce qui conduit à la formation de fines particules de Ni bien dispersées sur le support après réduction et ainsi empêchant leur frittage. Les meilleures performances catalytiques du Ni-SBA-15 par rapport au Ni-KIT-6 et Ni-MCM-41 ont été attribuées à l'arrangement hexagonal bidimensionnel uniforme avec de larges pores. Le classement décroissant de l'activité, la stabilité et la résistance au dépôt de carbone après 100 h de réaction suit l'ordre suivant : Ni-SBA-15 > Ni-KIT-6 > Ni-MCM-41.

Kang et al [62] ont préparés des nanoparticules de Ni et confinées dans du SBA15 par la méthode d'imprégnation modifiée avec le précurseur de Ni prétraité avec du polyéthylèneimine (PEI). Ces catalyseurs ont montré une activité stable à 750 ° C pendant 40 h avec une bonne résistance à la formation de carbone et au frittage des particules métalliques.

Des catalyseurs Ni-SBA-15 avec différents pourcentages de Ni ont été préparés par imprégnation d'un cluster moléculaire Ni₄O₄ comme précurseur. Pendant le processus de calcination, une préorganisation des atomes de métaux dans ce précurseur de forme cubique apparaît, entraînant une génération de petites nanoparticules de NiO bien dispersées, montrant ainsi des performances catalytiques améliorées en reformage de méthane [63].

Des catalyseurs Ni-SBA-15 ont également été préparés par la méthode d'imprégnation avec de l'éthylène glycol (EG) comme solvant. Ni²⁺ coordonnés avec EG sont facilement insérés dans les canaux de la SBA-15 par des forces capillaires. Des nanoparticules de Ni bien dispersées ont été générées par la décomposition de l'EG pendant la calcination sous atmosphère inerte. En outre, l'EG carbonisé a également contribué à empêcher la migration et le frittage des nanoparticules de Ni [64].

I.9 La désactivation des catalyseurs du reformage du méthane par CO₂

Le choix d'un catalyseur repose sur son activité, sa stabilité et sa sélectivité. Sa désactivation affecte ces trois propriétés. Généralement, la désactivation des catalyseurs de reformage sec du méthane, est entraînée par la diminution de la surface active [20,65]. Cette diminution est due soit au frittage des particules métalliques ou bien à la diminution des sites actifs par déposition des espèces carbonées à la surface du catalyseur [66-67]. La raison principale du dépôt de carbone, est assimilée à la décomposition du méthane [20] d'une part et à la réaction de Boudouard d'autre part, schématisées respectivement, par les deux réactions suivantes [13, 67-68] :



Objectif du travail

Dans notre travail nous avons étudié l'effet de paramètre temps d'autoclavage sur les propriétés physicochimiques de support SBA15 et sur les catalyseurs supportés correspondants. Nous avons étudié les performances catalytiques de ces catalyseurs dans la réaction de reformage à sec du méthane et relier leurs propriétés physicochimiques aux propriétés catalytiques. Enfin nous avons étudié l'influence d'ajout de promoteur La au catalyseur Ni/SBA15 sur l'activité et sa stabilité en reformage à sec du méthane.

II.1. Préparation des catalyseurs

La synthèse d'un catalyseur, les traitements et les opérations qu'il subit sont la clé de son activité, de sa sélectivité et de sa stabilité. De ce fait, la connaissance des réactions et des procédés mis en jeu pour la synthèse d'un catalyseur, ses propriétés physico-chimiques ainsi que toutes ses caractéristiques, sont des informations de valeur pour une utilisation optimale.

Il existe dans la littérature différentes méthodes de préparation des catalyseurs. Parmi elles celles qui sont les mieux et les plus utilisées pour l'élaboration des systèmes catalytiques avec les caractéristiques recherchées.

On distingue deux grandes méthodes de la synthèse des catalyseurs : la méthode céramique et les méthodes de chimie douce à savoir la méthode de microémulsion, la co-précipitation, sol –gel, auto-combustion et l'imprégnation.

II.1.1. La méthode d'imprégnation

La préparation des catalyseurs par imprégnation est la méthode la moins onéreuse et à priori la plus facile à développer à l'échelle industrielle. Elle consiste à imprégner le support par la phase active. L'opération principale de cette préparation est le mouillage du support solide, en suspension dans l'eau ou dans un solvant organique, par les solutions des sels précurseurs de la phase active, suivie d'un séchage et d'une calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la texture du catalyseur.

Cette méthode comporte trois étapes essentielles :

- Imprégnation du support par un précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates...) dissout dans un solvant,
- Séchage du solide imprégné,
- Calcination et l'activation.

Le précurseur est choisi avec soin afin d'obtenir un catalyseur performant présentant des propriétés physicochimiques appropriées. Certains précurseurs sont à éviter à savoir :

- Les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (risque du frittage du métal).

- Les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons du catalyseur (chlorures, sulfates par exemple).
- Les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

II.1. 2. La silice mésoporeuse

Ces deux dernières décennies, le développement de la catalyse en général s'est fortement accéléré par la découverte des silices mésoporeuses organisées grâce à leurs diamètres de pores, surfaces spécifiques et volumes poreux importants. Elles sont le résultat de synthèses contrôlées qui permettent d'obtenir des pores réguliers ordonnés. Des efforts importants ont été consacrés pour ajuster la porosité, la morphologie ou encore la nature des groupements fonctionnels présents au sein du matériau dans le but de l'adapter à des applications spécifiques.

II.2. Synthèse des catalyseurs

Dans ce présent travail, nous avons préparé une série de catalyseurs : deux à base de nickel supporté sur un matériaux mésoporeux SBA15-7 et SBA15-9 autoclavés pendant 24 et 36 h respectivement et un troisième qui est à base de nickel supporté sur un matériaux mésoporeux SBA15-7 et promu par 5 % de Lanthane (La). Les différentes étapes de préparation du support sont expliquées dans le paragraphe ci-dessous et celles correspondantes à la préparation des catalyseurs par imprégnation de support SBA15 sont représentées dans la figure II.1.

Les échantillons de type SBA-15 utilisés dans ce travail ont été préparés à partir du protocole décrit par Roggenbuck et al. 3 g de P123 est mise en solution dans 92,5ml d'eau distillée et 9,25ml de HCl pds. La solution est agitée à 35°C pour permettre la dissolution totale du structurant. 6 g de TEOS est ensuite ajoutée sous agitation soutenue.

La solution est agitée 24 h à 35°C, puis transférée en autoclave pour un vieillissement de 24 h pour SBA15-7 et 36h pour la SBA15-9 à 140°C pour obtenir des diamètres de pores respectifs de l'ordre de 7nm, 9 nm.

Après vieillissement, le solide est récupéré par filtration, lavage et séchage à 80°C pendant 12 h. Le solide est finalement calciné à 550°C sous flux d'air pendant 5 h (rampe de température = 1°C/min).

Abréviation

TEOS : TetraEthylOrthoSilicate, **P123** : poly (oxyde d'éthylène) 20poly (oxyde de propylène) 70 poly (oxyde d'éthylène).

II.2.2. Préparation des catalyseurs par imprégnation

L'imprégnation sèche des supports préparés ultérieurement est réalisée suivant trois étapes : dissolution des sels précurseurs utilisés, imprégnation, séchage et enfin la calcination comme représentée par l'organigramme suivant :

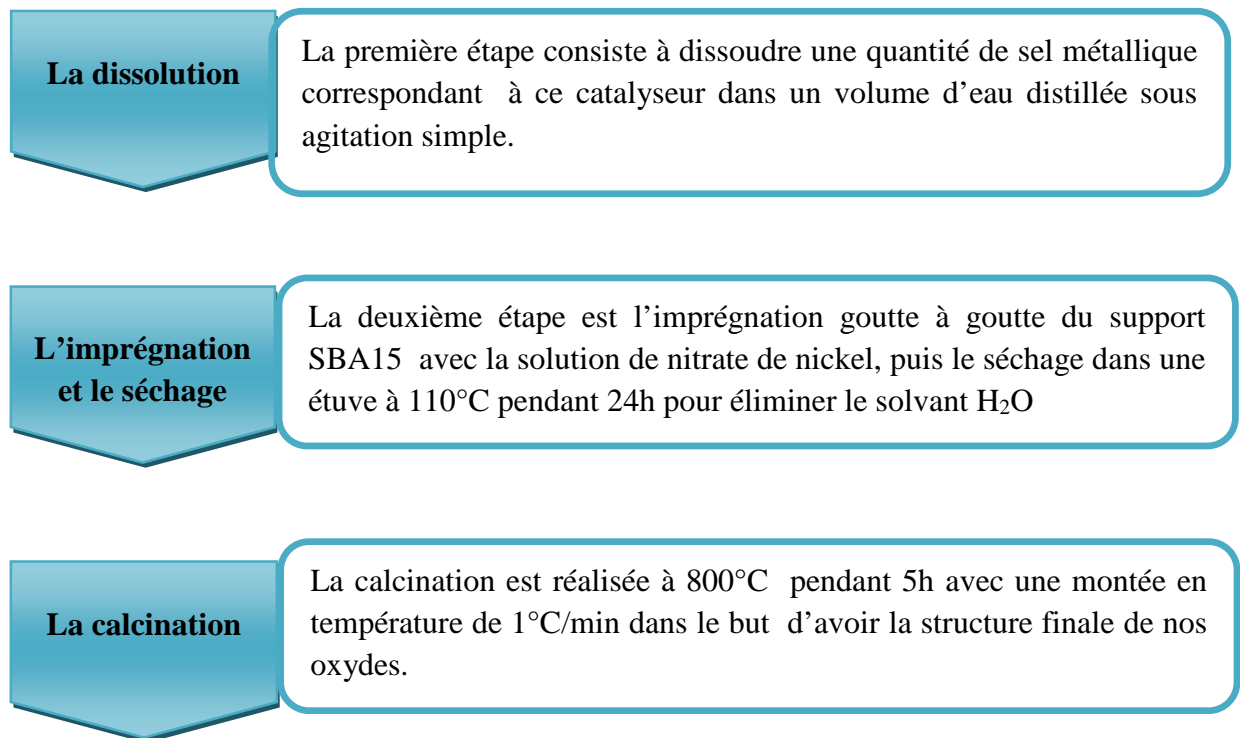


Figure II.1 différentes étapes de préparation des catalyseurs.

Préparation de 0,5g du catalyseur à 10% Ni/SBA15

$$\begin{array}{ccc} 10 \% \text{ NiO} & \longrightarrow & 100 \% \text{ de catalyseur} \\ M_{\text{NiO}} & \longrightarrow & 0.5\text{g} \end{array}$$

$$Mm_{\text{NiO}} = \frac{0.5 \times 10}{100} = 0.05$$

La masse d'oxyde de nickel est : **0.05g**

✓ **Masse de support :**

$$m_{\text{support SBA15}} = m_{\text{catalyseur}} - m_{\text{NiO}}$$

$$m_{\text{supportSBA15}} = 0.5 - 0.05 = 0.45$$

La masse de support est : **0.45 g**

✓ **Calcul de la masse de Ni**

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ mol de Ni} & 1 \text{ mol NiO} & \longrightarrow \\ 58.7\text{g Ni} & & \longrightarrow (58.7+16) \text{ g} \\ M \text{ Ni} & & \longrightarrow 0.05 \text{ g} \end{array}$$

$$m_{\text{Ni}} = \frac{0.05 \times 58.7}{74.7} = 0.039$$

La masse de Nickel est : **0.039g**

✓ **Calcul la masse de nitrate du nickel Ni(NO₃)₂,6H₂O**

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ mol Ni (NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O} & \longrightarrow & 1 \text{ mol de Ni} \\ 290.81 \text{ g} & 58.7 \text{ g} & \longrightarrow \\ M (\text{Ni(NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}) & \longrightarrow & 0.039 \end{array}$$

$$m_{(\text{Ni(NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.039 \times 290.81}{58.7} = 0.193$$

La masse de **Ni (NO₃)₂,6H₂O** est : **0.139g**

Le même protocole et la même méthode de préparation ont été utilisés pour calculer et préparer le catalyseur promu **10%Ni-5%La /SBA15(7)**. Les quantités utilisées sont les suivantes : **m Ni (NO₃)₂,6H₂O = 0.247 g**, **m La (NO₃)₃,6H₂O = 0.058 g**.

Ces catalyseurs synthétisés par imprégnation ont été testés dans la réaction de reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse (H₂+ CO). Les trois

catalyseurs ont été désignés comme suit : Ni/SBA15-7, Ni/SBA15-9 et Ni- La/SBA15-7. La teneur en Ni est de 10% en masse et celle de La est de 5 % en masse.

II.2. Caractérisations des catalyseurs

La caractérisation physicochimique des catalyseurs est une mesure très importante permettant de déterminer la structure et la texture d'un catalyseur. Elle permet aussi d'élucider le mécanisme de préparation ultérieure et l'activation d'un catalyseur. Ces propriétés se résument dans la détermination de : la taille des pores, la surface spécifique, la morphologie, la géométrie, la structure et la composition.

Dans ce présent travail, nous avons analysé nos différents catalyseurs par les techniques suivantes : la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse par adsorption-désorption d'azote (BET) et la température de réduction programmée (TPR).

II.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

➤ Principe

Cette technique est basée sur la mesure de l'angle de diffraction associé au vecteur d'onde diffracté dans une famille de plan parallèles (**Figure II.2.1**)

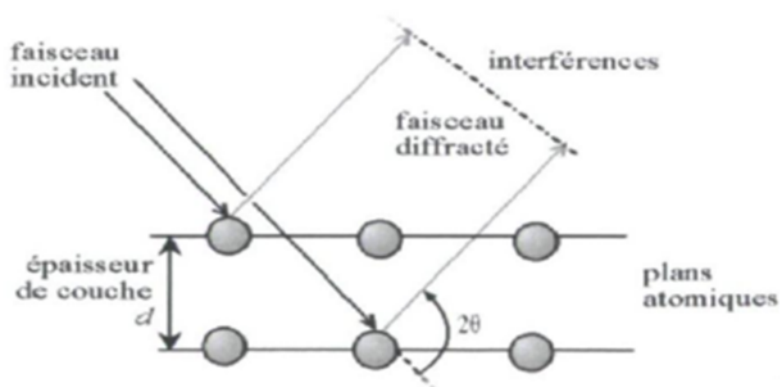


Figure II.2.1 : Représentation schématique de la diffraction des rayons X.

Chacune des familles de plans de diffraction peuvent être répertorié selon les indices de Miller (hkl). À l'aide de la loi de Bragg, il est possible d'associer la distance entre les plans d'une famille de plans à l'angle de diffraction :

Où :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

n : ordre de diffraction ($n=1$) ; $D_{hkl}(nm)$: distance entre les plans ;

$\lambda(nm)$: longueur d'onde ; θ (°): angle de Bragg (radians).

La structure cristalline des catalyseurs a été déterminée par DRX sur un appareil Brucker AXS-D8 équipé d'une anode en cuivre de rayonnement Cu-K α ($\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$) comme source de rayons X. Les diffractogrammes sont enregistrés dans un domaine de 2θ compris entre 10° à 80° avec un pas de $0,05^\circ$ à une vitesse de balayage de $3^\circ/\text{min}$. Les spectres de diffraction ont été indexés par comparaison avec les fichiers JCPDS (Comité mixte des normes de diffraction des poudres). La taille moyenne des particules a été calculée à l'aide de l'équation de DUBY SHERRER: $D = K\lambda / B \cdot \cos \theta$. tel que D (nm) est la taille moyenne des cristallites, K : facteur de tolérance = 0,9, λ : la longueur d'onde des rayons X = $1,54056 \text{ \AA}$ et B (rad) est la largeur à mi hauteur de pic (FWHM), θ (rad) l'angle de Bragg.

Les diffractogrammes de rayons X à bas angles des matériaux mésoporeux présentent un nombre de raies variables en fonction de la structure du réseau poreux du matériau. Ainsi, les valeurs des distances inter-réticulaires permettent de vérifier que les diffractogrammes sont caractéristiques des systèmes étudiés [69].

L'utilisation de cette technique, dans notre présent travail a pour objectif de déterminer la structure du catalyseur.

II.2.2. Microscopie électronique à balayage MEB

Le microscope Electronique à Balayage MEB est un instrument scientifique permettant de réaliser des images de la surface d'objets en 3 dimensions avec une très haute résolution de l'ordre du nanomètre (milliardième de mètre). La résolution d'un instrument de grossissement est définie par la taille minimale détectable par l'œil humain sur l'image

produite par cet instrument. Ceci signifie qu'une image produite par un MEB permet de distinguer 2 points séparés de moins d'un nanomètre.

La technique d'analyse (microscopie électronique à balayage (MEB)) utilisant cet appareil nous donne des informations sur la morphologie et la taille des cristaux. Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique.

➤ Principe

L'échantillon à observer est balayé par un faisceau électronique. Les électrons secondaires de très faible énergie qui sont produits suite au bombardement de l'échantillon sont ensuite détectés.

Ces derniers sont amplifiés, détectés puis interprétés pour reconstruire une image en fonction de l'intensité du courant électrique produit. Le MEB réalise donc une topographie de l'échantillon à analyser, c'est pourquoi le MEB fournit des images en noir et blanc où chaque nuance de gris est le résultat de l'intensité du courant détecté [70].

L'utilisation de cette technique, dans notre présent travail a pour objectif de déterminer la morphologie de la poudre.

Les analyses par MEB de nos échantillons ont été réalisées avec un microscope environnemental de marque Philips. Le vide nécessaire dans l'environnement de la cathode est de 10^{-3} Pa. Les poudres à analyser sont maintenues sur le porte échantillon en laiton à l'aide d'un scotch de carbone.

II.2. 3.1. Analyse par Adsorption-désorption d'azote BET

La méthode dite B.E.T (développée 1938) permet de mesurer la surface spécifique totale exprimée en m^2g^{-1} et d'évaluer la porosité par des mesures d'adsorption et de désorption isothermes de gaz (usuellement N_2). Cette méthode a été mise au point en se fondant sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée sur des sites définis, en admettant que chacun d'eux n'adsorbe qu'une seule molécule. Tous les sites possédant la même énergie, la surface est homogène.

- À partir de la deuxième couche adsorbée, l'énergie d'adsorption est constante et équivalente à la chaleur de liquéfaction.
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- À partir de la deuxième couche adsorbée, l'énergie d'adsorption est constante et équivalente à la chaleur de liquéfaction. [71]

➤ **Principe**

La mesure de la surface spécifique est réalisée par adsorption-désorption d'azote à -196°C selon la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T). Le principe de cette méthode est basé sur l'adsorption physique d'un gaz (N_2) par un solide avec une augmentation progressive de la pression d'azote en isotherme jusqu'à la pression de saturation, suivie par une désorption. La détermination du volume d'azote adsorbé nécessaire pour former une monocouche permet de calculer l'aire spécifique de ce solide.

L'utilisation de cette technique, dans notre présent travail a pour objectif de déterminer la surface spécifique (m^2/g), volume poreux (cm^3/g) et la taille des pores (nm).

II.2. 4.Réduction en Température Programmée (H_2 -RTP)

Afin de connaître le domaine de température de réduction de la phase active de nos catalyseurs et de savoir la nature des espèces réduites, les échantillons ont été analysés par réduction en température programmée.

L'étude de la réduction par l'hydrogène de phase oxydes massiques ou supportées en fonction de la température a été effectuée par des tests de TPR. Dans des conditions expérimentales données, la quantité d'hydrogène consommée durant la TPR ainsi que la température correspondante au maximum de réduction constituent une véritable empreinte du matériau solide.

➤ **Principe**

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



Le taux de réduction de l'oxyde peut être déterminé de manière continue, par la quantification de l'hydrogène consommé. Le nombre de moles d'hydrogène consommées par unité de masse du catalyseur est calculé à partir de l'aire des pics obtenus dans les profils TPR. Ensuite le rapport entre le nombre de mole d'hydrogène et celui du métal est déduit afin d'estimer les équations de réduction ainsi que la nature des espèces réduites.

L'utilisation de cette technique, dans notre présent travail a pour objectif de déterminer la température de maximum de réduction de la phase active de notre catalyseur et de fixer la température de test favorable. Aussi pour déterminer les différentes espèces réductibles présentes dans la structure de nos catalyseurs.

II.3. Caractérisation des catalyseurs

II.3.1 Analyse des catalyseurs par DRX

Afin d'examiner les différentes phases formées après calcination des catalyseurs, nous avons analysé nos différents échantillons par diffraction de rayons X. Les résultats sont présentés dans la figure II.3.1.1.

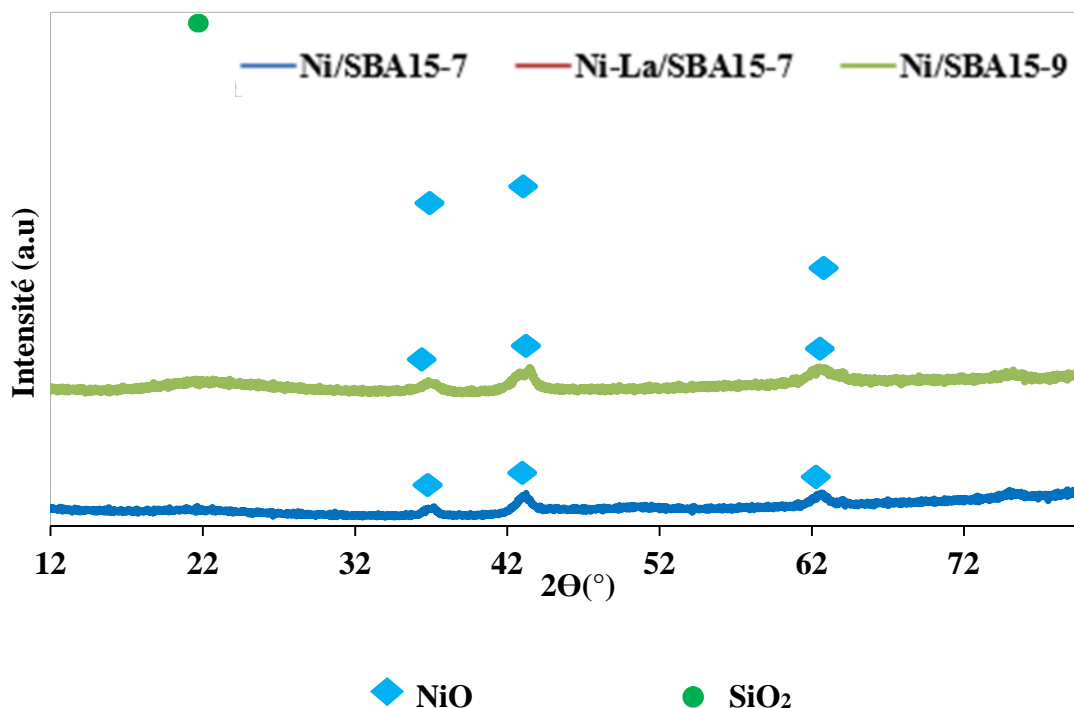


Figure II.3.1.1 : profils DRX des catalyseurs Ni/SBA15- 7, Ni/SBA15-9 et Ni-La/SBA15-7.

Pour tous les catalyseurs, nous avons enregistré deux phases NiO et SiO₂ dans un intervalle de 2θ (20-80°). Le pic large observé à 2θ = 23.4° est attribué à SiO₂ amorphe [72,73]. Les pics caractéristiques de la phase cristalline de l'oxyde du nickel NiO dite Bunsenite (ICSD 98-0053930) ont été enregistré à 2θ = 37.1° ; 43.03° ; 62.6° ; 75.2° ; 79.3°. Cependant, aucun pic n'a été observé pour la phase La₂O₃, cela est probablement dû à la bonne dispersion du promoteur lanthane (La) sur la surface du catalyseur supporté Ni/SBA-15-7 ce qui est en accord avec les surfaces spécifiques élevées du catalyseur promu Ni-La/SBA15-7[74] par rapport au catalyseur non promu.

La taille des particules de NiO calculée pour tous les catalyseurs en utilisant la relation de Dubye Scherrer est 12.5 nm pour Ni/SBA-15-7, 10.5 nm pour Ni/SBA-15-9 et 6 nm pour Ni-La /SBA-15-7. A partir de ces valeurs , il apparait que cette taille est plus petite dans le cas de catalyseur Ni/SBA-15-9 avec un large diamètre des pores comparé à celui avec un diamètre moins large ,cela est dû au bon confinement de particules de petites taille dans les pores plus large de réseaux poreux de support SBA15.L'ajout de La au catalyseur Ni/SBA-15-7 augmente les interactions entre le Nickel et le support favorisant ainsi la formation de fines particules de nickel mieux dispersées dans le support de catalyseur promu comparé à celui non promu.

II.3.2.Caractérisation texturale

II.3.2.1. Adsorption-désorption de N₂ (BET)

Les surfaces spécifiques des supports mésoporeux SBA15, des catalyseurs non promus ainsi que le catalyseur promu par le Lanthane ont été mesurées par adsorption-désorption de N₂ à -196 ° C sur un appareil Micromeritics ASAP 2420 et calculées par la méthode de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Le volume poreux et le diamètre moyen des pores ont été calculés par la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Les échantillons sont dégazés à 250 ° C pendant 12h de temps avant les mesures pour éliminer l'humidité adsorbée. Les résultats sont résumés dans le tableau III.3.2.1.Le support mésoporeux SBA-15-7 présente une grande surface spécifique d'une valeur égale à 565 m²/g. Une taille des pores de 7.4

nm et un large volume des pores 1.29 (cm³/g). Une valeur comparable de surface spécifique a été donnée par la littérature [72].

Tableau II.3.2.1 : Propriétés texturales des catalyseurs.

L'échantillon	Surface spécifique Sp(m ² /g)	Volume poreux Vp (Cm ³ /g)	Diamètre des Pores dp (nm)	Taille des particules NiO (nm)
SBA15 -7	565	1.29	7.4	.
Ni /SBA15 -7	384	0.77	6.8	12.6
Ni - La /SBA15 -7	398	0.81	6.8	6
SBA15 -9	375	1.13	9.3	.
Ni /SBA15 -9	254	0.7	8.6	10.6

Une surface spécifique et un volume poreux inférieurs ont été enregistrés pour le support SBA15-9 (375 m²/g et 1.13Cm³/g) alors qu'une large taille des pores a été obtenue (9.3 nm). Ces valeurs sont comparables à celles données par la littérature [75].

Cependant, une diminution de la surface spécifique, de volume poreux et de la taille des pores est remarquable avec l'incorporation du nickel et de lanthane. Cette réduction est plus accentuée dans le cas de catalyseur Ni/SBA15-7 et elle est probablement due à la bonne diffusion du Ni à l'intérieur des mésopores de support SBA15 [74,76].

Par ailleurs, un blocage des pores dû à l'insertion des particules de NiO dans les pores peut induire cette baisse significative de la texture des supports imprégnés [74,77].

Au contraire, l'imprégnation de Lanthane augmente l'interaction Ni-support conduisant ainsi à la formation de fines particules de NiO (taille de NiO = 6 nm) bien dispersées dans la structure mésoporeuse de support qui présente un diamètre moyen des pores inférieur ($d_p = 6.8\text{nm}$) favorisant ainsi leur insertion et leur bonne dispersion ce qui est conforme avec l'augmentation de la surface spécifique et le volume poreux de catalyseur promu par La par rapport au catalyseur non promu. De plus le diamètre moyen des pores de catalyseur non promu n'a pas changé après l'imprégnation de La confirmant le bon confinement de Ni ainsi que sa bonne dispersion dans le réseau mésoporeux de la SBA15.

II.3.2.2 Analyse des catalyseurs par MEB

Des micrographies différentes ont été obtenues pour les trois types de catalyseurs ce qui montre qu'ils présentent des morphologies de surfaces différentes.

Pour le catalyseur Ni/SBA15-7, l'analyse montre une poudre très fine formée d'agglomérats de filaments (figure 3.A), contrairement au catalyseur Ni/SBA15-9 qui présente des agglomérats de particules de formes sphériques (figure 3.C). L'ajout de La augmente l'interaction entre l'oxyde de Nickel et le support favorisant ainsi la formation d'une nouvelle structure pérovskite LaNiO_3 (figure 3. B) (Voir résultats de TPR), ce qui fait probablement apparaître une plaque d'agrégats de forme irrégulière et ainsi une morphologie différente de celle de catalyseur non promu.

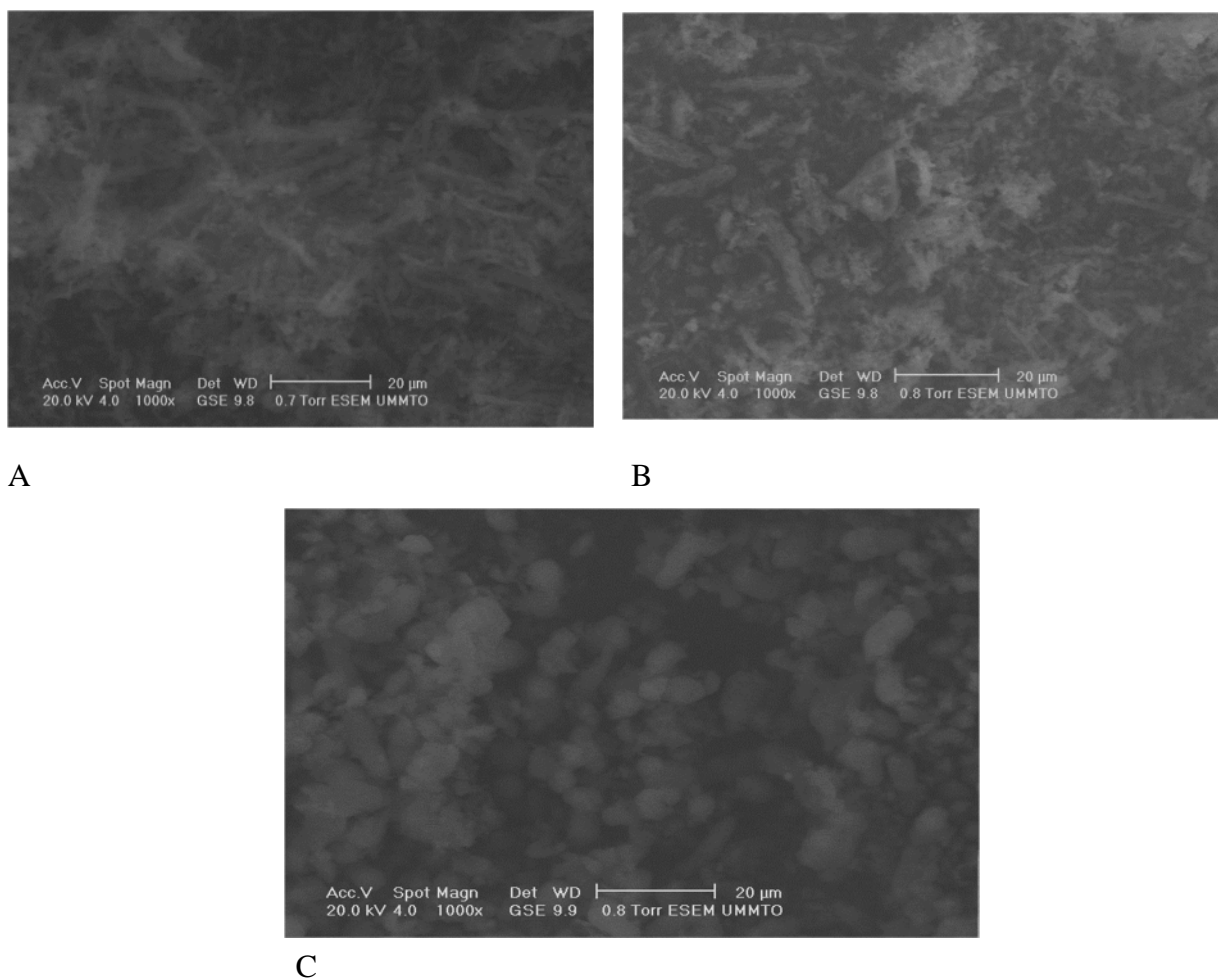


Figure II.3.2.2 : Micrographies MEB des catalyseurs

A : Ni/SBA15-7, B : Ni-La/SBA15-7 C : Ni/SBA15-9

II.3.3. Analyse des catalyseurs par H₂-TPR

Les profils H₂-TPR ont été réalisés à la pression atmosphérique sur un Micrometrics Auto Chem II 2920, avec un détecteur TCD, en utilisant 50 mg de catalyseurs frais. Le débit total de gaz est de 50 mL / min de 10% H₂ / Ar, avec une rampe de chauffage de 10 ° C / min à 800 ° C. La consommation d'hydrogène est déduite des zones de pics par rapport à un étalonnage externe. Les résultats sont présentés dans la figure II.3.3.1.

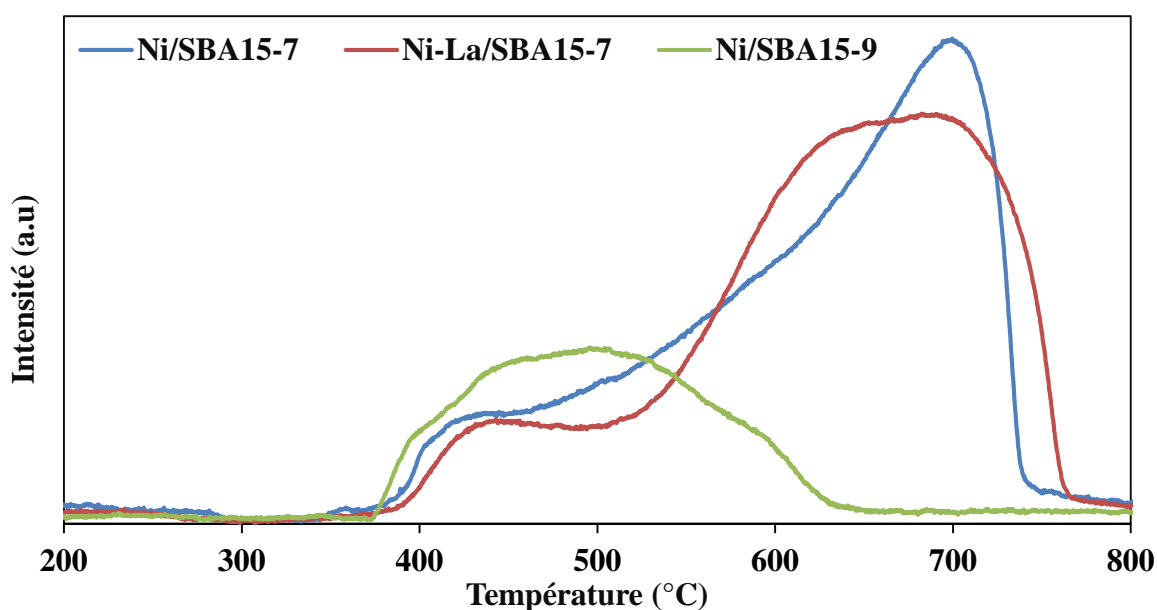


Figure II.3.3.1 : Profils H₂-TPR des catalyseurs.

Le catalyseur Ni/SBA15-9 présente un pic large d'intensité modérée qui est observé entre 400-600°C avec un maximum de réduction à 502,36°C qui correspond à la réduction du nickel modérément interagit avec le support [80]. Le catalyseur Ni/SBA15-7 présente deux pic de réduction, le premier est de très faible intensité avec un maximum de réduction à 438.83°C et qui correspond à la réduction de NiO en faible interaction avec le support, le deuxième large et intense observé à haute température avec un maximum de réduction à 703.54°C qui correspond au nickel fortement lié au support ou de silicate de nickel difficilement réductibles qui peuvent être formées par réaction de petites particules d'oxyde de nickel avec la silice mésoporeuse [81].

Après l'ajout de lanthane au catalyseur Ni/SBA15-7, on peut voir que le pic intense s'élargie et son intensité diminue au profit de l'apparition d'un autre pic légèrement moins intense à température légèrement décalée vers les basses températures. Le même phénomène a été observé dans le cas de catalyseurs Ni/Al₂O₃ et Ni/SiO₂ promus par La préparé par Jichang Lu [82]. Ce résultat pourrait être expliqué par la formation de nouvelles espèces Ni-La ou Ni-La-Si comme la pérovskite LaNiO₃. La présence de La n'a pas pu être observée dans ces structures par l'analyse DRX en raison du faible rapport molaire NiO: La₂O₃ (5: 1) et du chevauchement du signal important du SiO₂.

III. Reformage sec du méthane par CO₂

Dans cette partie de travail, nous avons testé nos systèmes catalytiques préparés dans le reformage sec du méthane par CO₂ pour produire le gaz de synthèse (H₂+CO).

III.1. Dispositif expérimental et conditions opératoires

Le dispositif expérimental conçu pour permettre d'étudier la réaction de reformage sec du méthane pour produire le gaz de synthèse (H₂ + CO) est composé de trois parties principales :

- 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.

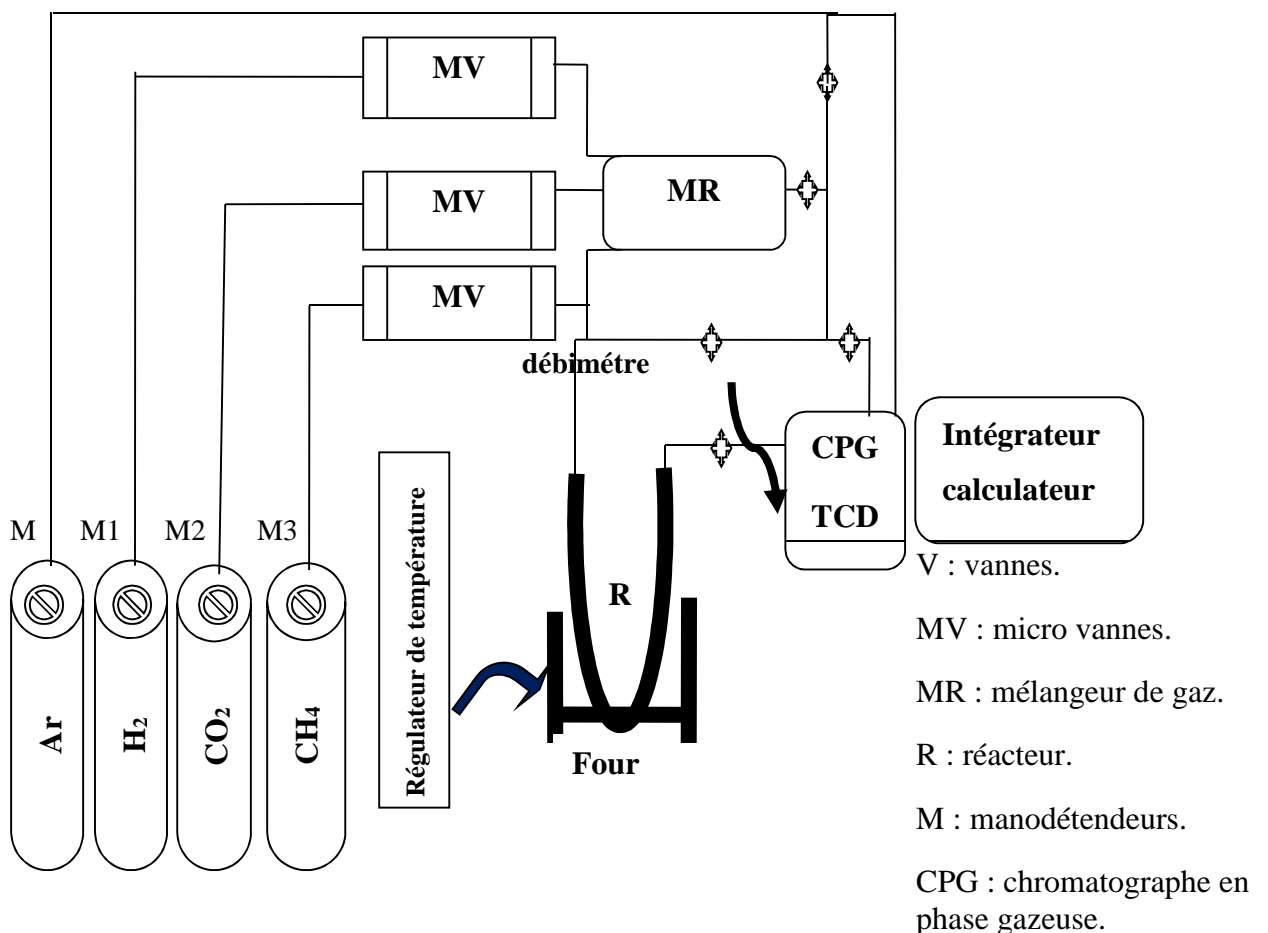


Figure III. 1 : Dispositif expérimental utilisé pour les tests catalytiques.

III.1.1. Système d'introduction et régulation des réactifs gazeux

Les circuits d'alimentation de gaz sont constitués 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. Un débitmètre à bulle de savon est utilisé pour mesurer le débit volumique des gaz.

III.1.2. Réacteur catalytique et le four

La réaction de reformage sec du méthane a été réalisée à pression atmosphérique. 0.1g de catalyseur sous forme de poudre a été placée entre deux bouts de laines en quartz dans un réacteur en quartz qui a la forme U de 6.6 mm de diamètre interne. Le réacteur placé verticalement dans un four de telle manière que le catalyseur soit situé au milieu. Le four utilisé permet d'atteindre des températures élevées appropriées à nos tests catalytiques et permet une régulation au degré près, grâce à un régulateur (minicor) relié à un thermocouple placé contre le réacteur au niveau du lit catalytique. Les orifices du four sont bouchés avec de la laine en quartz, afin de limiter les pertes de chaleur et d'assurer une meilleure régulation de la température.

III.1.3. Système analytique

Le débit volumique total des réactifs introduits (CO_2 et CH_4) ainsi que le débit volumique de CH_4 et CO_2 ont été fixé respectivement à 100 ml/min et 50ml/min. Le rapport gazeux des réactifs (CH_4 : CO_2) est égal à (50 :50). Les catalyseurs sont préalablement activés sous flux d'hydrogène (30ml/min) à 700°C pendant une heure puis purgés sous argon (30 ml/min) pendant 5 min pour éliminer le reste de l'hydrogène de réduction dans les conduites de gaz. Les catalyseurs activés sont soumis au flux du mélange réactionnel pendant 5 heures de temps de réaction. 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) et muni d'un intégrateur. 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.

Dans un premier temps, nous avons comparé les propriétés catalytiques en reformage sec du méthane des différents catalyseurs synthétisés dans l'intervalle de températures 650-800°C ensuite dans un deuxième temps nous avons évalué leur performance catalytique en termes de conversions de CO₂ et CH₄, rendement en CO et H₂ et rapport H₂/CO pendant 5h de temps de réaction à 700°C. Cette température est la plus utilisée dans la majorité des travaux de la littérature. Nous avons vérifié que le support SBA15 seul est inactif à 700°C.

III.2. Les formules de calcul

Les formules générales ci-dessous, sont utilisées pour le calcul des conversions des réactifs, des rendements en produits et de la quantité de bilan carbone.

La conversion en méthane et en dioxyde de carbone, notées X_{CH₄} et X_{CO₂} respectivement.

$$X_{CH_4} = \frac{D_e * S_{(CH_4)_e} - D_s * S_{(CH_4)_s}}{D_e * S_{(CH_4)_e}} * 100$$

$$X_{CO_2} = \frac{D_e * S_{(CO_2)_e} - D_s * S_{(CO_2)_s}}{D_e * S_{(CO_2)_e}} * 100$$

Le rendement en hydrogène et en monoxyde de carbone, notés R_{H₂} et R_{CO}, respectivement.

$$R_{H_2} = \frac{D_s * S_{(H_2)_s}}{2D_e * S_{(CH_4)_e}} * 100$$

$$R_{CO} = \frac{D_s * S_{(CO)_s}}{D_e * (S_{(CO_2)_e} + S_{(CH_4)_e})} * 100$$

$$\text{Bilan de carbone : BC} = \frac{D_s * (S_{(CH_4)_s} + S_{(CO_2)_s} + S_{(CO)_s})}{D_e * (S_{(CH_4)_e} + S_{(CO_2)_e})} * 100$$

Avec :

D_s, D_e : débit totale (s) sortant et entrant (e), respectivement.

$S_{(i)_s}, S_{(i)_e}$: Surface du pic du composé « i » sortant et entrant respectivement.

III.3. Résultats et discussions

III.3.1. Etude de l'activité et la stabilité

Les résultats de la réactivité des différents catalyseurs de cette série en reformage à sec du méthane dans l'intervalle de températures 650°C -800°C sont reportés dans le tableau (III.3.1.1) et illustrés sur la figure III.3.1.1, III.3.1.2 et III.3.1.3.

La réaction de reformage à sec est endothermique, favorisée ainsi par l'augmentation de la température.

Il ressort de ces résultats que les conversions de CH₄ et CO₂ augmentent avec la température de réaction pour atteindre à 800°C sur les différents catalyseurs des conversions respectives de CH₄ et CO₂ égales à 85 % et 86 % pour Ni/SBA15-7, 96 % et 98 % pour le catalyseur Ni/SBA15-9 et 87 % et 88 % pour le catalyseur Ni-La/SBA15-7. La conversion de CO₂ est légèrement supérieure à la conversion de CH₄ pour tous les catalyseurs et à toutes les températures.

Tableau III.3.1.1 : Performances catalytiques des différents catalyseurs en fonction de la température.

Températures(C°)	Ni/SBA15-7		Ni/SBA15-9		Ni-La/SBA15-7	
	Conversion (%) CH ₄ -CO ₂	H ₂ /CO	Conversion (%) CH ₄ -CO ₂	H ₂ /CO	Conversion (%) CH ₄ -CO ₂	H ₂ /CO
650	32 -34	0,70	45 -49	0,80	34 - 36	0,72
700	49 -53	0,77	82 – 87	0,89	51 - 56	0,82
750	69 - 72	0,89	88- 92	0,92	65 -68	0,90
800	85 - 86	0,89	96 – 98	0,98	87- 88	0,92

Les Figures III.3.1.1 et III.3.1.2 et III.3.1.3 représentent les évolutions respectives des conversions du CH_4 et de CO_2 des différents catalyseurs.

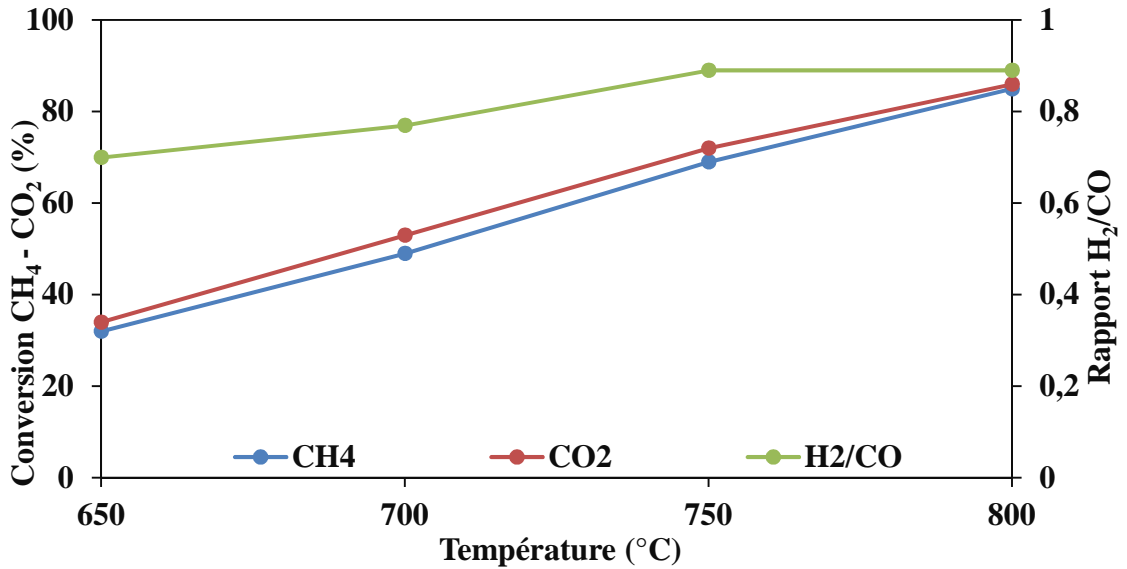


Figure.III.3.1.1 : Evolution des conversions en CH_4 , CO_2 et rapport H_2/CO en fonction de la température du catalyseur Ni/SBA15-7.

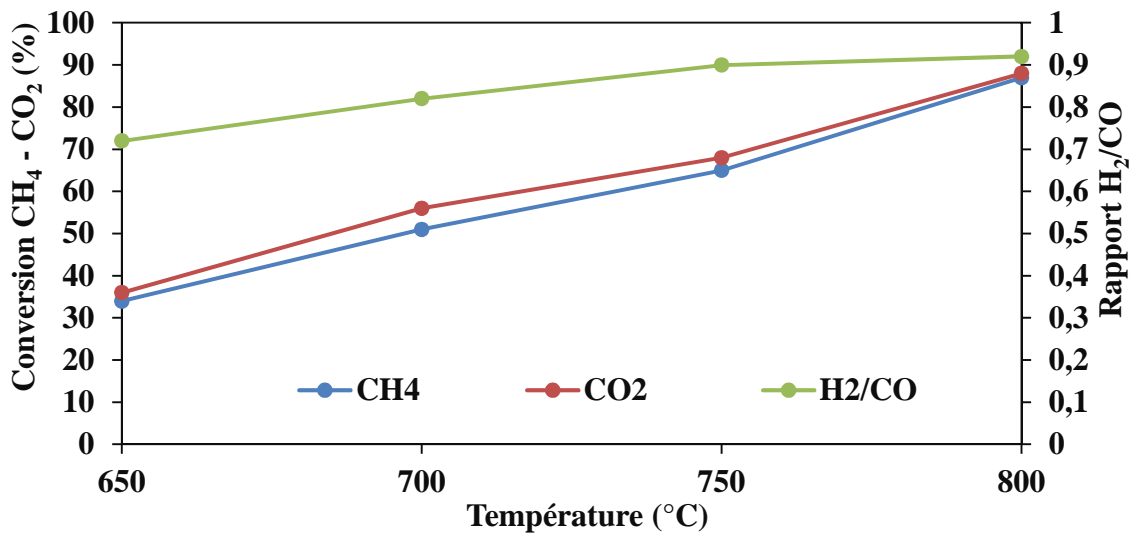


Figure III.3.1.2 : Evolution des conversions en CH_4 , CO_2 et rapport H_2/CO en fonction de la température du catalyseur Ni-La/SBA15-7.

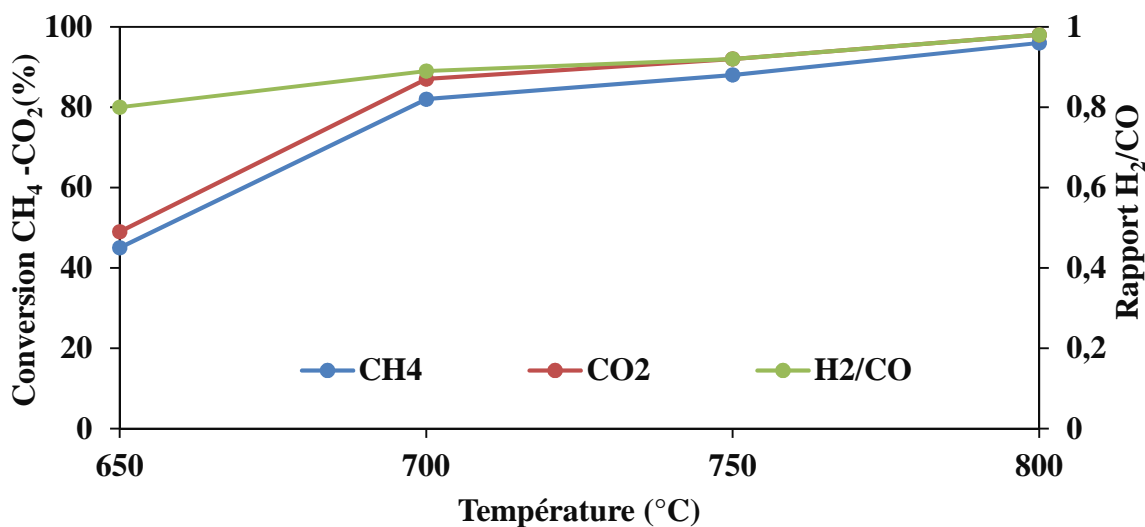


Figure III.3.1.3 : Evolution des conversions en CH₄, CO₂ et rapport H₂/CO en fonction de la température du catalyseur Ni/SBA15-9.

Les rendements en H₂ et CO varient parallèlement à la conversion du CH₄ et CO₂. Ainsi, le rapport H₂/CO est inférieure à 1 pour toutes les températures de réaction étudiées et dans le cas de tous les catalyseurs étudiés ce qui suggère la contribution de la réaction inverse du gaz à l'eau ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \equiv \text{WGSR-inverse}$) qui accompagne généralement la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone [7]. De plus, ce rapport éloigné de la valeur théorique à de faibles températures (650°C) de réaction s'approche de la valeur 1 à des températures élevées (800°C) pour tous les catalyseurs. Cela pourrait être dû à la faible contribution de cette réaction à haute température.

III.3.2. Mise en régime des catalyseurs

Les Figures III.3.2.1 et III.3.2.2 représentent les évolutions respectives des conversions du CH₄ et de CO₂ des différents catalyseurs en fonction du temps.

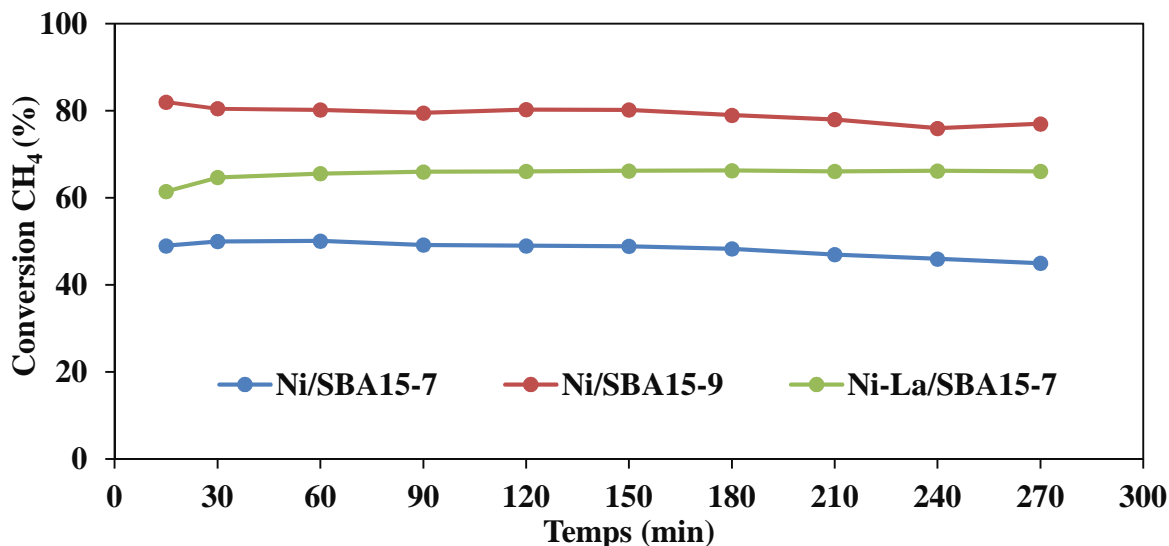


Figure III.3.2.1 : Evolution de la conversion de CH₄ en fonction du temps des catalyseurs.

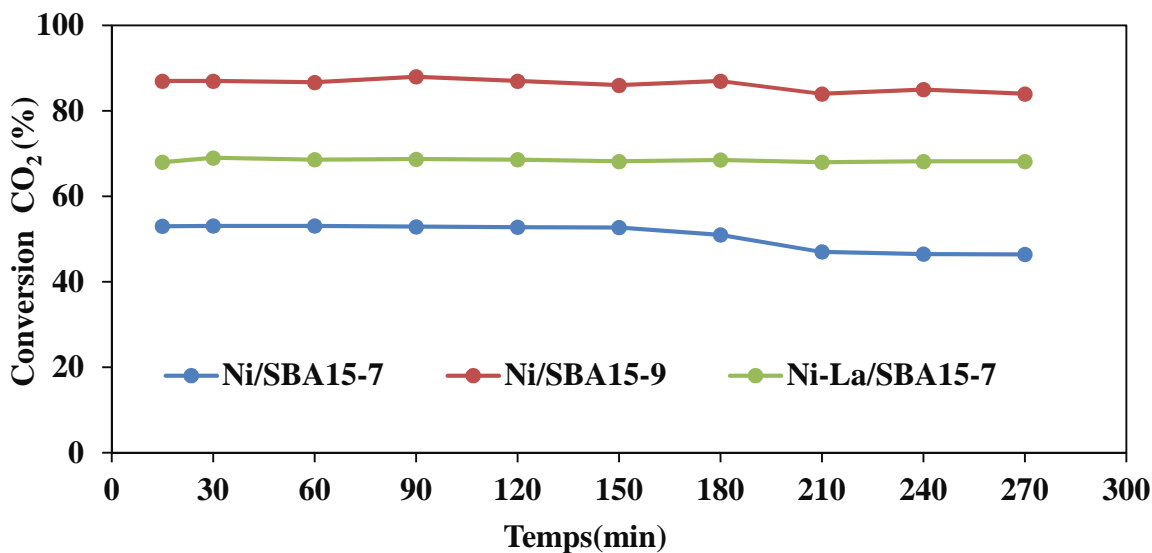


Figure III.3.2.2 : Evolution de la conversion de CO₂ en fonction du temps des catalyseurs.

Les Figures III.3.2.3, III.3.2.4, III.3.2.5 représentent l'évolution des rendements des différents catalyseurs en fonction du temps.

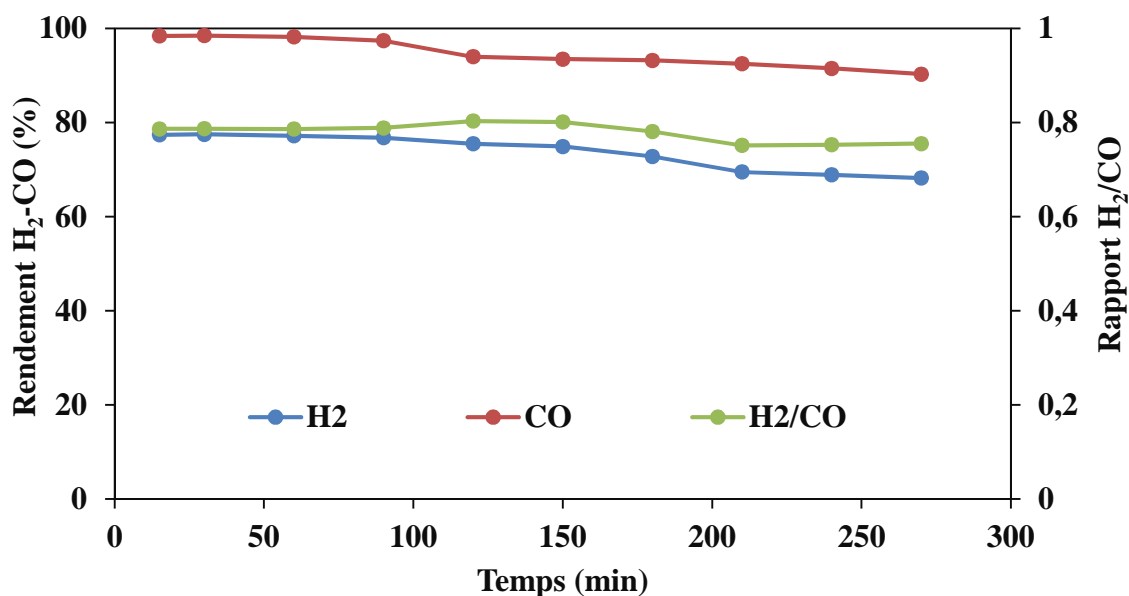


Figure III.3.2.3 : Evolution des rendements en H₂, CO et rapport H₂/CO en fonction du temps pour le catalyseur Ni/SBA15-7.

Les courbes représentées sur les figures montrent que le catalyseur Ni/SBA15-9 est le plus performant en termes de conversions de CH₄ et CO₂ et rendement en CO et H₂ avec un rapport de H₂/CO égal à 0.89, le plus proche de 1. Ce résultat est proche de celui obtenu par J-P. Dacquin et coll [75], sur les catalyseurs 20 % LaNi-SBA-10 en reformage à sec du méthane. Ces performances catalytiques sont meilleures comparées au catalyseur Ni/SBA15-7 qui pourtant présente des surfaces spécifiques plus élevées et un volume poreux plus important.

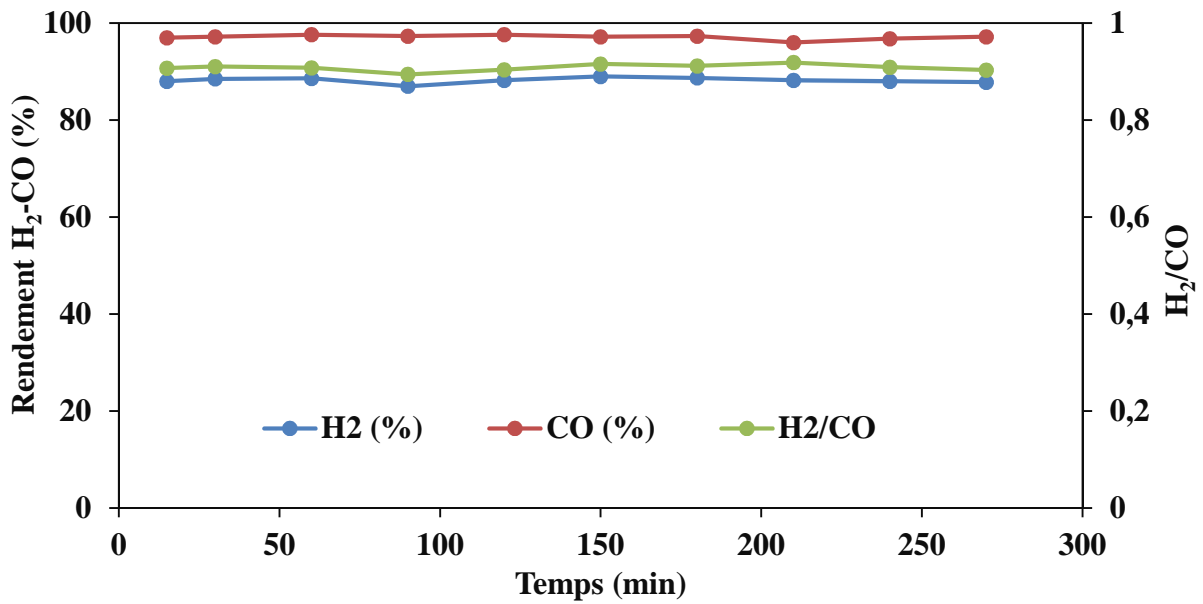


Figure III.3.2.4 : Evolution des rendements en H₂, CO et rapport H₂/CO en fonction de temps pour le catalyseur Ni-la/SBA15-7.

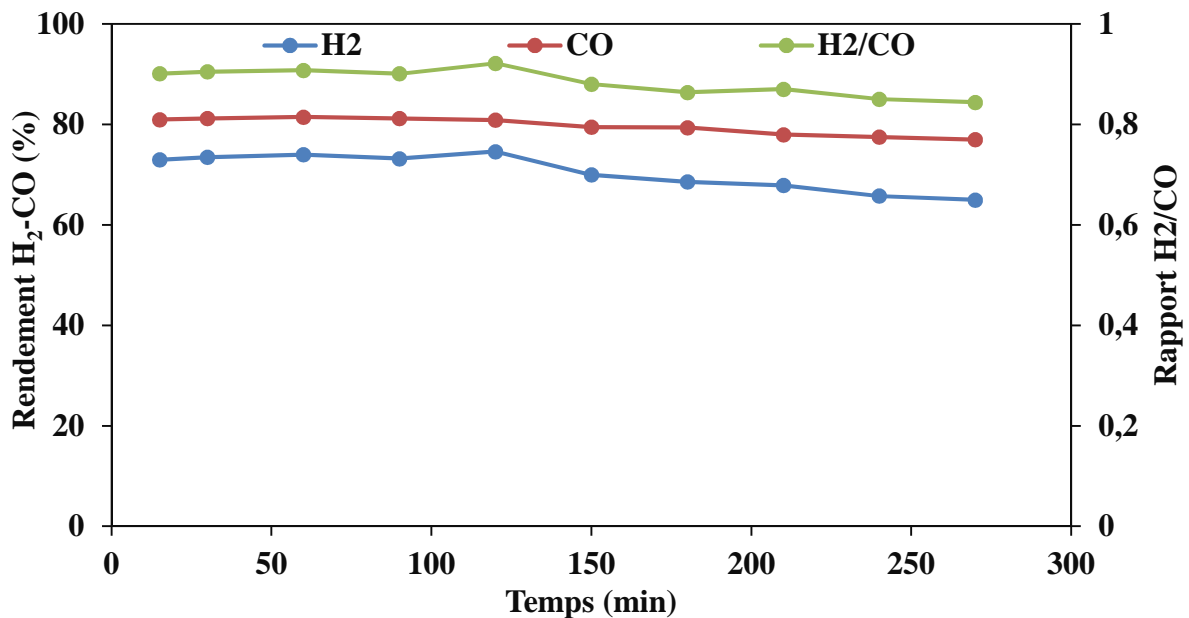


Figure III.3.2.5 : Evolution des rendements en H₂, CO et rapport H₂/CO en fonction de temps pour le catalyseur Ni/SBA15-9.

Cela est probablement dû à la bonne diffusion des deux molécules réactives CO₂ et CH₄ dans des pores plus larges, voir résultats de BET (8.6 nm pour Ni/SBA15-9 par rapport à 6.8 nm pour Ni/SBA15-7) favorisant une meilleure accessibilité aux sites actifs présents dans les pores. Ces derniers sont représentés par de particules métalliques de Nickel plus fines et mieux dispersées dans le cas de catalyseur Ni/SBA15-9 (taille de NiO = 10.5 nm) par rapport au catalyseur Ni/SBA15-7 (taille de NiO=12.5 nm). Un état stationnaire est atteint dès les premières minutes de réaction. Cependant une légère diminution de conversions et des rendements est observé au-delà de 2h de temps de réaction pour les deux catalyseurs. Cela pourrait être dû au frittage des particules métalliques et / ou dépôt de carbone. Le catalyseur modifié par l'ajout de 5 % en masse de La présente des conversions et des rendements meilleurs que celles et ceux de leur homologue non-modifié. Un comportement similaire a été reporté dans des travaux antérieurs relatifs à la même réaction sur des catalyseurs Ni/SBA15 promus par La [74,82]. De plus, à l'inverse des catalyseurs non promu par La qui ont observé une désactivation au cours de temps de réaction, le catalyseur promu, par contre maintien son activité et sa stabilité le long de temps de réaction [74,82]. L'amélioration de l'activité catalytique de catalyseur promu par rapport au non promu est favorisée par la présence d'un nombre important de sites actifs représentés par de fines particules de Ni bien dispersées dans les pores de support. Leur formation est favorisée par la présence de fortes interactions entre le Ni et le support après l'introduction de Lanthane. La bonne dispersion des particules de Ni inhibé leur frittage qui est l'un des facteurs responsables de la désactivation de catalyseur [53,54]. Outre la résistance au frittage des particules métalliques, la basicité de La favorise l'adsorption du CO₂ et l'élimination du carbone. Cela se produit par formation de La₂O₂CO₃ qui élimine le carbone sur le catalyseur via la réaction suivante [53,54] : $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2$.

- [1]. Mamado Mbodji, Thèse de doctorat (2013), 268 pages.
- [2]. J.A. Labinger, K. C. Ott, *J. Phys. Chem*, 91 (1987) 2682
- [3]. B. Dudley, *BP Statistical Review of World Energy* (2013) 20-29
- [4]. A. asberg-Petersen.K., Dybkjær I, *J of Nat. Gas. Sc and Eng* 3 (2011) 423-459.
- [5]. A. Rojey, *rev IFP51* (5) (1996)653
- [6].R. H. Mitchell, *Perovskites - Modern and ancient*, Almaz Press (2002)
- [7]. K. Bachari, R. Bouarabet, *Rev. Energy. Ren.* 4 (2001) 101-105
- [8]. N. Salhi, A. Boulahouache, *J.Soc. Alger.Chim*, 20 (2010) 121-131
- [9]. Ph. Courty, P. Chaumette, *Energy Progress*7 (1987) 23
- [10]. V.M.H. Van Wechem, M.M.G. Senden, *Stud. Surf. Sci. Catal* 81 (1994) 43
- [11]. Stevens. P, *Novel-Cattin. F.C*, *Technique de l'ingénieur* (2000)
- [12]. Díaz. K, García. V, *Fuel* 86 (2007) 1337-1344
- [13]. J. R. Rostrup-Nielsen, J. H. Bak Hansen, *J. Catal* 144 (1993)38
- [14].M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, *Catal. Today* 13 (1992) 417
- [15]. P.D.F. Vernon, M.L.H. Green A.K, *Catal. Lett* 13 (1992) 470
- [16].Barelli. L, Ottaviano, A. *Energy* 71 (2014) 118-129
- [17]. Gangadharan P, Kanchi. K. C, *Chemical Engineering Research and Design* 90(2012) 1956-1968
- [18]. A.T. Ashcroft, M.L.H. Green. *Nature* 352 (1991) 225
- [19].V.R. Choudhary, V.H. Rane, *Catal. Lett* 22 (1993) 289
- [20].K. Huszár, G. Rácz, *Acta. Chim. Acad. Sci. Hungar* 70 (1971) 287
- [21]. N. R. Udengaard, J.H. B. Hansen, *Oil & Gas* 90 (1992)
- [22]. AIC Xu, G. Shi, *J of Molecul Catal A: Chemical*, 147 (1999) 47-54.
- [23]. Xu, Z., Zheng, M., *h E Journal*, 44 (2000) 927-936.
- [24]. Alipour, Z., Rezaei, M., *J of Ind and Eng Chem*, 20 (2014) 2858-2863.
- [25]. L. Yao, J. Zhu, X. Peng, D. Tong and C. Hu, *Int. J. Hyd. Energ*,38(2013)7268-7279
- [26]. X. Y. Gao, J. Ashok, S, *Appl .Catal. A*, 503 (2015) 34-42.
- [27]. U. Oemar, Y. Kathiraser , *Catal . Sci. Technol.* 6 (2016) 1173-1186.
- [28].N.Laosiripojana. , Sutthisripok, *Fuel Processing Technology* 127 (2014) 26-32.
- [29]. M.C.J. Bradford, M.A Vanice, *Catal. Rev-Sci. Eng* 41 (1999)1
- [30]. S. Wang, G. Q. Max Lu, *Energy and Fuels* 10 (1996) 896.
- [31]. K. Bachari, R. Bouarab, *Rev. Energ. Ren* 4 (2001) 101.
- [32]. W.Zhang, T. R. Pauly, *T. J. Chem. Mater*, 9 (1997)2491

- [33]. S. Inagaki, Y. Fukushima, J. Colloid. Interface. Sci.,180 (1996)623.
- [34]. Q. Huo, R. Leon, Science , 268 (1995), 1324.
- [35]. D. Zhao, J. Fenf, Science, 279(1998)549-552.
- [36]. P. Schmidt-Winkel, W. W. Lukens, J .Am. Chem. Soc, 121(1999) 254-255.
- [37]. C. Z. Yu, Y. H. Yu, Chem. Commun, 7 (2000) 575-576.
- [38]. Q. Huo, D. Margolese , Nature 368(1994) 317-321.
- [39]. Xu, G., Shi, K., J of Molec Catal A: Chemical, 147(1999) 47-54.
- [40]. Leendert Bezemer, G., Bitter J.H, J of the Amer Chem Soc, 128(2006)3956–3964. [41] Juan-Juan, J., Rom_an-Martínez, Appl. Catal. A: Gener. 301(2006) 9-15.
- [42].O. Omoregbea , Hu. T. Danh , Procedia Engineering 148 (2016) 1388 – 1395.
- [43]. Valentini, A., Leite, Lat. Am. Appl. Res. 34,(2004)165-172.
- [44]. N. Wang, X. Yu, Int. J. Hydrogen Energ., 38 (2013) 9718-9731.
- [45]. H. Zhang, M. Li, Chem. Eng.Tech.,36 (2013)1701-1707.
- [46]. J. F. Li, C. Xia, Int. J. Hydrogen Energ., 39(2014)10927-10940.
- [47]. Z. Taherian, M. Yousefpour, Int. J. Hydrogen Energ 42 (2017)16408-16420.
- [48]. Z. Taherian, M. Yousefpour, Int. J. Hydrogen Energ, 42 (2017) 24811-24822.
- [49]. X. Zhang, L. Zhang, Appl. Catal B 224(2018)488-499.
- [50]. T. J. Siang, T. L. M. Pham, Micropor. Mesopor. Mat. 262(2018) 122-132.
- [51]. S. Zhang, S. Muratsugu, ACS Catal. ,3(2013) 1855-1864.
- [52].O. Omoregbea, Hu. T. Danh, Procedia Engineering 148 (2016) 1388 – 1395.
- [53].Liuye Mo, Kerina Kai MunLeong ,Catal. Sci. Technol., 4(2014) 2107–2114.
- [54].U.Oemar, Y. Kathiraser , Catal. Sci. Technol., 6(2016)1173-1186
- [55].Campanati. M. Fornasari,G. Catalysis Today, volume 77 (2003) 299-314
- [56]. Shishido, T., Yamamoto, M., Applied Catalysis 303(2006)62-71.
- [57]. Calvino-Castilda, V, Martin-Aranda Applied Catalysis, 303 (2006) 121-130.
- [58]. Jiang. S.P. Materials Science and Engineering: A., 418(2006)199-210.
- [59]. Chen, M., Zheng, H., Shi, J of Molec Catal A: 237 (2005)132-136.
- [60]. Capek.I. Advances in colloid and interface science, 110 (2004)49-74.
- [61]. Q. Zhang, T. Zhang, J. CO2 Util., 17(2017)10-19.
- [62]. D. Kang, H. S. Lim, Int. J. Hydrogen Energ., 42 (2017)11270-11282.
- [63]. E. Baktash, P. Littlewood, ChemCatChem, 7(2015)1280-1284.
- [64]. T. Xie, L. Shi, Chem. Commun, 50 (2014) 7250-7253.
- [65]. V. A. Tsipouriari, A.M. Estathiou, Catal. Today 21 (1994) 579.

- [66]. C. H. Bartholomew, *Applied Catalysis A: General* 212 (2001)17-60.
- [67]. H. M. Swan, V. C. H. Kroll, *Catal. Today* 21 (1994) 571.
- [68]. M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *Appl. Catal A: General*. 142 (1996) 73.
- [69]. M. Rezaei, M. Khajenoori , *Powder technology* 205 (2011) 112-116.
- [70]. Faerber *microscopie électronique à balayage microanalyse X par sonde électronique*, (2004) (IPCMS).
- [71]. J. Zhou, S. Yang, J. Yu, *Colloids and Surfaces A: Phys chem and Eng Aspects* 379(2011)102-108.
- [72]. D. Li, L. Zeng, *Appl. Catal. B: Environ.* 176 (2015) 532-541.
- [73]. Liu, H. Wang, *Catal. Today*, 131 (2008) 444–449.
- [74]. Osaze Omoregbe, Huong T. Danh, *Procedia Eng*148 (2016) 1388 – 1395
- [75]. J-P Dacquin, [b] Sellam, *ChemSusChem*7 (2014) 631 – 637
- [76]. H. Zhang, M. Li, P, *Chem. Eng. Technol.* 36 (2013) 1701-1707.
- [77]. D. Liu, X.-Y. Quek, *Catal. Today*, 148 (2009)243–250.
- [78]. Wenjia Cai, Lin Ye, *Materials* 7(2014)2340-2355.
- [79]. D. Liu, X.-Y. Quek, *Catal. Today*, 148 (2009)243–250.
- [80]. Wenjia Cai, Lin Ye, *Materials* 7(2014)2340-2355.
- [81]. Fei Huang a, Rui Wang, *J of Energy Chemistry* 25 (2016)709–719.
- [82]. Jichang Lu, Xiaofeng Li, *int .j o f hydrogen energy* 42 (2017)3647-3657.

Résumé

Une série de catalyseurs à base de Nickel supporté par la silice mésoporeuse SBA15 a été synthétisée par imprégnation sèche de support. Le catalyseur Ni/SBA15-7 et Ni/SBA15-9 sont à base de la SBA15 autoclavés pendant 24 h et 36 h respectivement. Le Ni-La/SBA15-7 est à base de Nickel supporté par la SBA15-7 et promu par le Lanthane. Les différents catalyseurs ont été caractérisés par différentes méthodes physicochimiques d'analyses à savoir la Diffraction des rayons X, analyse BET par adsorption-désorption de N₂, microscopie électronique à balayage (MEB) et la réduction à température programmée (TPR). Les catalyseurs préparés ont été par la suite testés sur la réaction de reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse. Leurs propriétés texturales et structurales ont été reliées aux propriétés catalytiques afin d'optimiser le catalyseur le plus performant pour la réaction étudiée.

Abstract

A series of nickel catalysts supported by the mesoporous silica SBA15 was synthesized by wetness impregnation method. The catalyst Ni / SBA15-7 and Ni / SBA15-9 are based on SBA15 autoclaved for 48 h and 36 h respectively. Ni-La / SBA15-7 is based on Nickel supported by SBA15-7 and promoted by Lanthanum. The various catalysts were characterized by different physicochemical methods of analysis namely X-ray diffraction, BET analysis by N₂ adsorption-desorption, scanning electron microscopy (SEM) and programmed temperature reduction (TPR). The catalysts prepared were subsequently tested on the methane dry reforming reaction to produce the synthesis gas. Their textural and structural properties have been related to their catalytic properties in order to optimize the most efficient catalyst for the reaction studied.