

N° d'ordre :

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

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI 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 et cobalt supportés sur silice industrielle.*

*Présenté par :* **AOUINE NABIL**

*Évalué le :* **10/10/ 2021**, devant le Jury composé de :

<b>M<sup>me</sup> Benlounes</b>	<b>Ouarda</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>PRESIDENTE</b>
<b>Mr Cheknoun</b>	<b>Salem</b>	<b>MCB</b>	<b>UMMTO</b>	<b>EXAMINATEUR</b>
<b>M<sup>me</sup> Sellam</b>	<b>Djamila</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>ENCADREUR</b>
<b>M<sup>me</sup> Dekkar</b>	<b>Sadia</b>	<b>MCB</b>	<b>UMMTO</b>	<b>CO- ENCADREUR</b>

## Remerciement :

*Je tiens à remercier mon encadreur, Madame D. SELLAM pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, son aide, ses conseils et ses remarques pertinentes.*

*Je tiens à remercier mon Co-prometteur, Madame S. DEKKAR pour son aide et sa disponibilité durant toute la durée passée au laboratoire pour mener à bien mes expériences.*

*Je remercie, également, les membres de jury, Madame O. BENLOUNES et Monsieur S. CHEKNOUN pour avoir accepté de juger et d'évaluer ce travail.*

*Je tiens à remercier, également, tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.*

*Enfin j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.*

*Merci* 

## *Dédicace :*

*Je dédie ce modeste travail à:*

*A ma chère mère et à cher père*

*A Ma très chère sœur « Kenza » et à mon cher frère « Mustapha » à  
qui je souhaite une vie pleine du succès.*

*A mon très cher ami « T. DAHOUMANE »*

*A tous (es) mes enseignants (es)*

*Et à toutes les personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé*



# Sommaire

Liste des figures.....	1
Liste des tableaux.....	2
Liste des abréviations.....	3
Introduction générale.....	4

## Chapitre I Etude bibliographique

I.1. Gaz Naturel.....	8
I.1.1. Généralité.....	8
I.2. Valorisation.....	9
I.2.1. Vaporeformage du Méthane (SMR).....	10
I.2.2. Oxydation Partielle du Méthane (POX).....	10
I.2.3. Reformage à Sec du Méthane (DRM).....	11
I.3. Catalyseurs de Reformage à Sec du Méthane.....	11
I.3.1. Catalyseurs supportés.....	12
I.3.2. Nature de métal.....	12
I.3.3. Nature et effet de support.....	13
I.3.4. Oxydes bimétallique.....	14
I.4. Les méthodes de préparations des catalyseurs.....	14
I.4.1. La méthode céramique.....	14
I.4.2. Les méthodes de chimie douce.....	15
I.4.2.1. La méthode sol-gel.....	15
I.4.2.2. La méthode microémulsion.....	15
I.4.2.3. La méthode de co-précipitation.....	16
I.4.2.4. La méthode d'imprégnation.....	16

## Chapitre II Synthèse et Caractérisation Des Catalyseurs

II.1. Synthèse des catalyseurs.....	18
II.2. Caractérisation des catalyseurs:.....	19
II.2.1. Analyse élémentaire à plasma à couplage inductif (ICP).....	19
II.2.2. Principe de la méthode.....	19
II.2.3. Résultats et discussion de l'analyse élémentaire (ICP).....	19



## Liste des figures :

**Figure. I.1** Réserves prouvées de gaz naturel dans le monde en 2017.

**Figure. II.1** Différentes étapes de préparation de catalyseur par imprégnation à sec.

**Figure. II.2** Diffractogrammes DRX des catalyseurs : Ni/SiO<sub>2</sub>, Co/SiO<sub>2</sub> et Ni-Co/SiO<sub>2</sub>

• : NiO, ▲ : CoO, NiCo.

**Figure. III.1** Schéma du montage de la réaction de reformage à sec du méthane.

**Figure. III.2** Conversion du CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> en fonction de temps des catalyseurs Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni-Co/SiO<sub>2</sub> et Co/SiO<sub>2</sub> à 700°C.

**Figure. III.3** Evolution des rendements en H<sub>2</sub>, CO en fonction du temps pour les catalyseurs Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni-Co/SiO<sub>2</sub> et Co/SiO<sub>2</sub> à 700°C.

**Figure. III.4** Conversions en (%) de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> des catalyseurs Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni-Co/SiO<sub>2</sub> et Co/SiO<sub>2</sub> à 800°C.

## Liste des tableaux :

**Tableau II.1** Composition en métal des catalyseurs calcinés.

**Tableau II.2** Surfaces spécifiques du support et des catalyseurs calcinés.

**Tableau III.1** Résultat des conversions des catalyseurs (Ni/ SiO<sub>2</sub>, Ni-Co/ SiO<sub>2</sub> et Co/ SiO<sub>2</sub>) à 700° C après 4h de réaction.

**Tableau III.2** Etude de l'activité des catalyseurs Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni-Co/SiO<sub>2</sub> et de Co/SiO<sub>2</sub> en fonction du temps à température 800°C pendant 5h.

## Listes des Abréviations :

**$\Delta H^\circ$**  : Enthalpie Standard.

**DRX** : Diffraction des Rayons X.

**ICP** : spectromètre plasma à couplage induit.

**GES** : Gaz à effet de serre.

**IMP** : Imprégnation.

**BET** : Brunauer Emmet et Teller.

**SPHD540** : Silice industrielle.

**SMR**: Reformage à vapeur.

**POX**: Oxydation partielle.

**MDR**: Reformage a sec du méthane.

**KJ/mole**: kilo joule par mole.

**$\Delta G^\circ$** : Enthalpie libre (Energie du Gibbs Libre).

**RWGS**: Reaction inverse Water-Gas Shift.

**J.C.P.D.S**: Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

**Conv** : Conversion.

**Syngaz** : gaz de synthèse.

# **Introduction générale**

## Introduction Générale

---

« Effet de serre » une expression semble désormais faire partie des points noirs menaçant l'avenir de la planète. Il s'agit pourtant à l'origine d'un phénomène tout à fait naturel, et indispensable à la régulation climatique.

Depuis la révolution industrielle, soit le milieu du XIXe siècle, les croissances économique et démographique ont augmenté de manière exponentielle, ce qui a largement contribué à l'augmentation de combustion d'énergies fossiles : charbon, pétrole, gaz ... etc., (Plus de 80% de l'énergie utilisée proviennent des combustibles fossiles). Or l'utilisation de ces énergies entraîne l'émission de gaz à effet de serre qui s'accumulent durablement dans l'atmosphère en intensifiant l'effet de serre naturel, on parle dans ce cas de l'effet de serre additionnel. Ce dernier menace l'équilibre climatique planétaire avec notamment une augmentation significative des températures du globe : c'est le réchauffement climatique.

Devant cette situation inquiétante, diverses actions ont été menées dans le but de remédier à la progression du réchauffement climatique et de réduire les émissions de gaz à effet de serre. Certains voient dans l'hydrogène la solution à ces problèmes. Il est mis actuellement sur le devant de la scène pour lutter contre le réchauffement climatique.

Aujourd'hui, 95% de l'hydrogène est fabriqué à partir de sources d'énergies fossiles (gaz naturel, pétrole) et de bois. Il existe ainsi trois types de procédé de production, le plus courant est le reformage de méthane. Ce dernier est l'un des procédés le plus développé ces dernières années. En effet, il suscite un intérêt particulier car il utilise deux gaz très polluants et à effet de serre ( $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ ). La conversion de ces deux gaz nécessite une réaction endothermique qui s'effectue à haute température (typiquement 700-900°C), elle permet d'obtenir à la fin un rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  proche de l'unité. Cette valeur est très recherchée pour les différentes applications industrielles et souhaitable pour la synthèse de Fischer Tropsch.

Toutefois, le reformage à sec du méthane est une réaction qui nécessite la présence des catalyseurs pour l'activer. Les catalyseurs à base de nickel sont les plus répondus, vue leur disponibilité, leur faible coût et leur activité relativement similaire à celle des métaux nobles. Ils se caractérisent par une grande résistance mécanique et une bonne stabilité chimique et thermique.

Cependant, les problèmes majeurs rencontrés dans les catalyseurs supportés, en particulier ceux à base de nickel, sont le phénomène de désactivation qui est dû au dépôt de carbone et au frittage des espèces actives. Ce dépôt favorise la formation de carbone inactif à la surface et

## Introduction Générale

---

entraîne une perte d'activité. Afin de réduire ce phénomène de désactivation beaucoup de travaux ont été développés dont plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir : le choix de support et la méthode de synthèse, l'ajout de promoteur, synthèse de catalyseurs d'une structure bien définie et l'utilisation des catalyseurs bimétalliques.

Dans le cadre de ce travail, nous avons préparé des catalyseurs à base de nickel, cobalt et de nickel-cobalt supportés sur la silice, pour la production du gaz de synthèse via le reformage à sec du méthane par la méthode de l'imprégnation. C'est une technique de préparation facile à mettre en œuvre au laboratoire et permet d'obtenir des catalyseurs ayant une résistance mécanique importante et une bonne dispersion de la phase active.

Notre travail a pour objectif l'étude de la réactivité des catalyseurs à base de nickel supportés sur la silice et l'effet de l'ajout de cobalt sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques.

Ce mémoire comprend trois chapitres. Une recherche bibliographique a été donnée dans le premier chapitre et ceci afin de bien présenter et comprendre le sujet. Dans le second chapitre, nous présentons les produits chimiques utilisés dans la préparation de nos échantillons au laboratoire, ainsi que les techniques ou les méthodes de caractérisation physico-chimiques (DRX, BET, ICP) utilisées pour décrire les propriétés structurales et la composition des catalyseurs. Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la réactivité des différents catalyseurs (Ni/SO<sub>2</sub>, Co/ SO<sub>2</sub> et Ni-Co/ SO<sub>2</sub>) dans la réaction de reformage à sec du méthane et à étudier l'influence de support silice (SPHD540) et l'ajout de cobalt sur l'activité catalytique de ces catalyseurs. Nous avons aussi étudié dans ce chapitre l'effet de la température de réaction.

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale qui englobe l'essentiel des résultats obtenus.

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique**

## **I.1. Gaz Naturel :**

### **I.1.1. Généralité :**

Le gaz naturel est un combustible fossile présent naturellement sous forme gazeuse dans les roches poreuses. Utilisé comme source d'énergie, le gaz est composé d'hydrocarbures : principalement du méthane ( $\text{CH}_4$ ) mais aussi du propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), du butane ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), de l'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) et du pentane ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ). On peut trouver aussi de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), du gaz acide ( $\text{H}_2\text{S}$ ), et parfois de l'azote (N) et de petites quantités d'hélium (He) [1].

Formé par la transformation d'organismes morts il y'a des millions d'année, le gaz naturel se trouve dans divers réservoirs souterrains et parfois on peut le trouver associé a de pétrole [2]. Sous l'effet de la pression et de la température (entre 50 et 120°C), ce résidu transforme en hydrocarbures (liquides ou gazeux) [3]. Selon la profondeur et les types de gisements, le gaz peut être conventionnel non associé, on considère que cette forme, c'est la forme la plus exploitée de gaz naturel, son processus de formation est similaire à celui de pétrole. Ce type de gaz principalement est celui qui alimente le marché international et ses réseaux de transports sont par gazoducs et méthaniers. Pendant longtemps, il a été considéré comme un déchet détruit en torchère et une pollution inutile mais aujourd'hui une partie est réinjectée dans les gisements de pétrole pour contribuer et maintenir la pression et maximiser l'extraction du pétrole [4].

La consommation de gaz naturel est en croissance depuis plus de 30 ans, notamment de fait du ses qualités environnementales; de plus c'est l'hydrocarbure le moins polluant. Les réserves de gaz naturel prouvés se trouvent : en Russie (19,8% des réserves mondiales), l'Iran (16,2%) et le Qatar (12,5%) sont les trois pays mieux dotés de gaz naturel, ils ont la moitié de réserves prouvées de gaz dans la planète. Les Etats Unis devancent l'Arabie saoudite en réserves prouvées du gaz naturel suite au développement intense de l'extraction de gaz de schiste [5].

RANG	ÉTAT OU TERRITOIRE	RÉSERVES DE GAZ NATUREL (Tm3)					% TOTAL MONDIAL (2018)
		1980	1990	2000	2010	2018	
1	Russie	-	-	33,16	34,12	38,94	19,8
2	Iran	13,32	16,06	24,56	31,25	31,93	16,2
3	Qatar	2,90	4,78	14,95	25,92	24,70	12,5
4	Turkménistan	-	-	2,6	11,33	19,49	9,9
5	États-Unis	5,40	4,59	4,81	8,26	11,89	6,0
6	Venezuela	1,40	3,81	4,61	6,13	6,34	3,2
7	Chine	0,71	1,01	1,38	2,75	6,07	3,1
8	Émirats arabes unis	2,31	5,48	5,84	5,94	5,94	3,0
9	Arabie saoudite	3,02	4,96	5,99	7,51	5,89	3,0
10	Nigeria	1,10	2,70	3,90	4,92	5,35	2,7
11	Algérie	3,58	3,18	4,35	4,34	4,34	2,2

**Figure I.1** : Classement des états du monde par réserve prouvées de gaz naturel (En billion de mètres cubes) [6].

## I.2. Valorisation :

Le gaz Naturel est utilisé comme matière première pour l'industrie (production d'hydrogène, de méthanol, d'ammoniac, etc.), et comme combustible industriel ou domestique (chauffage, cuisson) vu son haut pouvoir calorifique. Il participe pour environ 20% à la production de l'électricité. Considéré comme un combustible souple, efficace et simple d'utilisation, il peut être stocké et transporté. Lors de sa combustion, le gaz génère la production d'énergie équivalente de 30 à 50% d'émissions de CO<sub>2</sub>, moins que le pétrole [7]. L'usage du gaz naturel s'est accru dans le contexte de prise de conscience environnementale de ces dernières décennies. 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 (H<sub>2</sub>, CO) est formé à partir de la conversion indirecte du méthane, suivant les procédés catalytiques suivants :

- Vaporeformage du méthane.
- Oxydation partielle du méthane.
- Reformage sec du méthane.

### I.2.1. Vaporeformage du Méthane (SMR) :

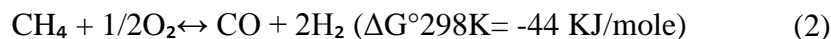
Ce procédé est le plus répandu à l'échelle industrielle et le mieux maîtrisé pour la production d'hydrogène et le gaz de synthèse (Basile et al., (2001a). Il nécessite des températures très élevées car c'est une réaction endothermique ( $T > 800\text{C}^\circ$ ). Au cours du vaporeformage, le méthane réagit avec de la vapeur d'eau suivant la réaction (1) pour former l'hydrogène et le monoxyde de carbone.



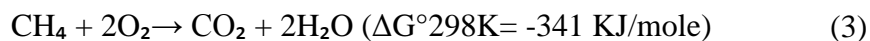
Malgré son importance industrielle, il a des inconvénients tel que les problèmes de corrosion qui nécessite une unité de désulfuration pour éliminer le soufre dans le gaz [8, 9].

### I.2.2. Oxydation Partielle du Méthane (POX) :

La réaction d'oxydation partielle du méthane traduite par l'équation (2) est exothermique convient à la production des hydrocarbures lourds par la synthèse de Fischer Tropsch et de naphta [8, 10]. De plus, cette réaction est treize (13) fois plus rapide que le Vaporeformage [11].



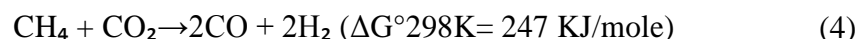
Ce processus a des avantages tel que des conversions élevées en  $\text{CH}_4$  et en  $\text{CO}_2$  et une bonne sélectivité en gaz de synthèse qui est de l'ordre de (95% à 98% de CO à  $777 \text{ C}^\circ$ ) [12], mais aussi a des inconvénients, la réaction se trouve en compétition avec l'oxydation totale du méthane (3) qui est de nature exothermique.



La réaction présente certains inconvénients, comme l'apparition de points chauds sur le catalyseur à cause du faible taux d'élimination de la chaleur et rend l'opération difficile à contrôler [7, 9].

### I.2.3. Reformage à Sec du Méthane (DRM) :

Le reformage à sec du méthane avec le dioxyde de carbone pour produire le gaz de synthèse suivant la réaction (4) a reçu une grande attention durant ces dernières années [13, 14].



Ce procédé a un intérêt écologique, il permet de consommer les deux gaz à effet de serre ( $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ ) [15, 16]. De point de vue industriel, cette réaction génère un gaz de synthèse avec un rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  égale à 1. 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 [17]. De plus le gaz de synthèse ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), est l'une des énergies nouvelles, est considéré comme le carburant du futur en termes de développement des piles à combustibles, de centrales électriques et de nouveaux non polluants. Durant la réaction de reformage à sec de méthane plusieurs réactions secondaires peuvent avoir lieu :



### I.3. Catalyseurs de Reformage à Sec du Méthane :

Les catalyseurs supportés sont les plus utilisés dans le reformage du méthane. Généralement, ils sont composés 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  $650^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ ). A retenir, que dans les réactions de reformage à sec du méthane, la phase active est le métal réduit [18, 19].

### **I.3.1. Catalyseurs supportés :**

Les catalyseurs supportés sont constitués de petites particules métalliques ou oxydes métalliques déposées à la surface d'un support. Les procédés de synthèse permettent de remplir quelques pores de support par la solution métallique. Le support inorganique sert d'ossature qui disperse la phase active, il est constitué de grains de tailles d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, caractérisé généralement d'une grande surface spécifique. Dans les catalyseurs supportés, c'est la phase active qui est responsable sur la réactivité [20]. La durée de vie des catalyseurs supportés est toutes fois limitée par diverses causes, soit l'empoisonnement de leur surface par des substances qui empêchent les molécules qui doivent réagir de s'approcher des centres actifs. Soit, du fait qu'ils sont souvent utilisés à haute température, le frittage des grains, c'est-à-dire leur agglomération, réduisant ainsi l'aire spécifique, et on général, l'activité catalytique [21].

### **I.3.2. Nature de métal :**

De nombreuses recherches sur les catalyseurs de reformage à sec du méthane ont été menées afin d'améliorer les performances catalytiques en termes d'activité et de stabilité. 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. Ces catalyseurs sont des éléments du groupe VIII (Rh, Pt, Ni, Co, Fe, Ir) à l'exception de l'Osmium. Les métaux nobles sont connus par leur activité élevée, ils présentent d'excellentes performances catalytiques pour la réaction de reformage à sec du méthane [22]. En outre, ils sont connus par leur résistance à la formation de carbone, mais leur utilisation reste limitée à cause de leur coût très élevé. Le nickel reste le catalyseur par excellence pour la réaction de reformage du méthane à cause de son activité comparable à celle des métaux nobles, sa disponibilité et de son prix relativement faible [23]. Toutefois, le problème majeur des catalyseurs à base de nickel est le dépôt de coke, qui conduit à la désactivation de catalyseur. Par contre certains catalyseurs à base de métaux de transition comme (Fe, Co, Mn, Ce et Re) sont mis en pratique vu leur activité catalytique appréciable, leur bonne stabilité et leur faible coût [24], mais ils présentent une activité inférieure à celle des solides à base de nickel [25, 26].

L'ordre décroissant de l'activité catalytique des métaux est résumé comme suit [27] :



### I.3.3. Nature et effet de support :

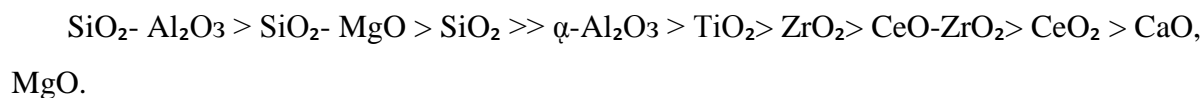
La nature d'un support est fortement liée à sa surface spécifique et ses propriétés acido-basiques, ces caractéristiques sont spécifiques à chaque support, et influent sur les performances catalytiques des catalyseurs à cause des interactions métal-support. Le choix d'un support adéquat est imposé par la nature de la réaction à étudier [28]. Ainsi, le support facilite la formation de fines particules métalliques, permet une meilleure dispersion de la phase active et offre une grande surface spécifique. De nombreuses études ont montré que le support est un facteur déterminant pouvant influencer l'activité et la stabilité mécanique et thermique d'un catalyseur, ainsi que sa résistance au dépôt du carbone. Il a été constaté que la structure du support a une importante influence sur l'activité catalytique dans la réaction de reformage à sec du méthane par le CO<sub>2</sub>. Généralement, le support le plus utilisé dans la réaction de reformage à sec du méthane est l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [29]. D'autres supports comme l'oxyde de magnésium MgO [30] et l'oxyde de lanthane La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [31] ont été aussi utilisés.

Plusieurs recherches montrent que les catalyseurs de métaux non supportés ou déposés sur de supports inertes sont moins actifs et se désactivent plus rapidement que ceux qui présentent de fortes interactions avec le métal [32]. La réaction de reformage à sec du méthane implique l'adsorption et la dissociation de CO<sub>2</sub> à la surface de catalyseur, cette adsorption dissociative nécessite des sites basiques, vu l'acidité de CO<sub>2</sub> [33,34]. L'effet du support sur la dispersion du métal et sur sa réductibilité, influence sa stabilité ainsi que son activité [35]. Trimm et al, [36] ont établi un classement de certains supports comme suit :

✓ Ordre de stabilité thermique décroissante :



✓ Ordre décroissants de l'acidité:



Il ressort de cette étude préliminaire que le support doit être basique ou faiblement acide [37], et qu'une forte interaction entre les particules métalliques et le support doit exister.

Le MgO, CaO et CeO<sub>2</sub> sont classés parmi les meilleurs supports pour réduire la formation de carbone [38]. Yamazaki et al, ont indiqué dans leur étude de reformage à sec du méthane sur le catalyseur Ni/MgO-CaO, que le dépôt de carbone peut être éliminé par l'utilisation de support à base d'oxydes métalliques ayant une basicité de Lewis [39].

#### **I.3.4. Oxydes bimétallique :**

Les systèmes catalytiques, généralement utilisés dans les réactions de reformage sont soit de catalyseurs à base de métaux de transition ou à base de métaux nobles. Ces derniers leur application est limitée [41], à cause de leur prix élevé et leur non disponibilité. Les catalyseurs à base de nickel sont les plus actifs dans le procédé de reformage [40]. Leur inconvénient est la désactivation par le dépôt de carbone et/ou frittage. Pour améliorer les performances de ces catalyseurs et réduire ces phénomènes de désactivation, plusieurs paramètres peuvent être modifiés. L'addition de métaux de transition peuvent améliorer les propriétés anti-frittage et anti-cokage des catalyseurs à base de Ni en formant des alliages par l'amélioration de la chimisorption des oxydants tels que CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O [43, 44]. L'introduction aussi de promoteurs est d'une importance capitale, ils peuvent réduire la formation de carbone en modifiant les propriétés acido-basiques et redox d'un catalyseur [42].

#### **I.4. Les méthodes de préparations des catalyseurs :**

Le choix de la méthode de préparation adéquate est primordial pour l'obtention des catalyseurs présentant des caractéristiques physiques et chimique recherchées. On distingue deux grandes approches de la synthèse des matériaux catalytiques :

##### **I.4.1. La méthode céramique :**

La méthode céramique est utilisée pour la préparation industrielle et l'établissement des diagrammes des phases, ainsi que pour l'étude cristallographique.

Elle consiste à broyer une quantité stœchiométrique de composés solides, en générale ; des oxydes ou des carbonates métalliques, puis calciner la poudre obtenue à la température de cristallisation du composé. La préparation est d'autant plus efficace que les successions de broyages et de traitement thermique sont nombreuses. Cependant, le coût énergétique élevé, l'hétérogénéité et les faibles surfaces spécifiques des composés obtenus limitent l'utilisation de cette méthode [21].

### **I.4.2. Les méthodes de chimie douce :**

Ces méthodes proposent un mélange à l'échelle moléculaire de différents cations par un passage en solutions de sels métalliques, à très basses températures; ceci permet d'obtenir des phases cristallines plus homogènes. Les méthodes les plus utilisées actuellement sont :

- ✓ La méthode de sol-gel.
- ✓ La méthode de microémulsion.
- ✓ La méthode de Co-précipitation.
- ✓ La méthode d'imprégnation.

#### **I.4.2.1. La méthode sol-gel :**

Cette méthode est utilisée pour la synthèse des matériaux catalytiques à partir d'un précurseur moléculaire en solution. Elle consiste à gélifier une solution pour obtenir des espèces de plus en plus condensées qui forment un gel, et de créer un réseau d'oxyde tridimensionnel par un traitement thermique de séchage et de calcination [45]. Les agents de complexation des métaux dans cette méthode, sont généralement les polyphosphates ou bien les acides carboxyliques [46].

#### **I.4.2.2. La méthode microémulsion :**

Une microémulsion c'est un système composé d'eau, d'huile et d'un tensioactif. Ce système est une solution stable thermodynamiquement et optiquement isotrope. La microémulsion permet d'obtenir des nanoparticules bien dispersées et des systèmes bimétalliques avec une composition bien définie. Ainsi, cette nouvelle technique permet d'obtenir des particules métalliques ultrafines d'une grandeur nanométrique ( $5\text{nm} < \text{diamètre de la particule} < 50\text{ nm}$ ) [47]. Il existe deux méthodes de préparation en vue d'obtenir des nanoparticules à partir de la microémulsion : la première est le mélange de deux microémulsions, l'une contenant le précurseur et l'autre l'agent de précipitation. La seconde est le mélange de l'agent précipitant ajouté directement à la microémulsion contenant le précurseur métallique.

**I.4.2.3. La méthode de co-précipitation :**

La co-précipitation consiste à faire dissoudre différents sels métalliques, en proportion stœchiométriques, généralement dans l'eau, puis de précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tel que (l'hydroxyde, silicate, carbonate, l'acide oxalique ou l'ammoniaque) [48], suivie d'un lavage et filtration de précipité obtenu. Ce dernier, soumis à une calcination et l'obtention d'oxyde qui peut constituer la phase active ou le précurseur de la phase active.

**I.4.2.4. La méthode d'imprégnation :**

La méthode de l'imprégnation [49] est la méthode, la moins onéreuse et la plus facile à développer à l'échelle industrielle [50, 51]. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par le précurseur de la phase active. L'opération principale de cette technique est le mouillage du support solide, en suspension dans l'eau, par des solutions de sels précurseurs, suivie d'un séchage et d'une calcination.

La méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle très important dans leur activité et stabilité. De nombreuses études ont été réalisées dans ce sens (sur les effets de la méthode de préparation des catalyseurs) [52] ; il a été démontré que la co-précipitation et l'imprégnation sont les méthodes les plus utilisées dans la préparation des catalyseurs supportés, mais la différence entre ces deux méthodes est que les catalyseurs obtenus par l'imprégnation ont une grande résistance thermique et les plus adaptés pour assurer la bonne dispersion de la phase active.

# **Chapitre II**

## **Synthèse et Caractérisation Des Catalyseurs**

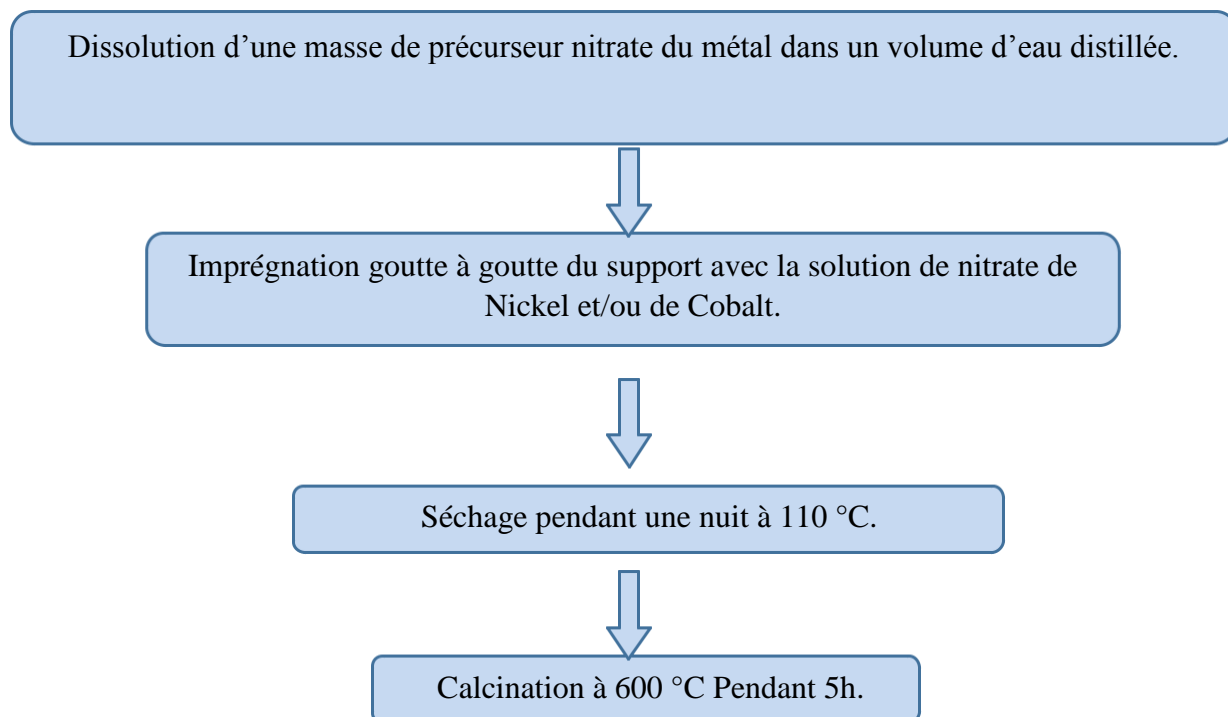
Ce chapitre décrit la méthode de synthèse utilisée pour la préparation de nos catalyseurs et leur caractérisation par différentes techniques d'analyse à savoir: la diffraction des rayons-X (DRX), l'adsorption- désorption d'azote liquide (BET) et analyse élémentaire (ICP) : Inductively Coupled plasma).

La méthode choisie est l'imprégnation car c'est une méthode simple et peu onéreuse.

### II.1. Synthèse des catalyseurs :

Trois catalyseurs supportés sur silice industriel (SPDH540) (10% Ni/SiO<sub>2</sub>, 5% Ni - 5% Co/SiO<sub>2</sub> et 10% Co/SiO<sub>2</sub>) ont été synthétisés par imprégnation à sec. Cette méthode consiste à faire dissoudre une masse adéquate de précurseur nitrate hydraté (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O et Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O ) dans un petit volume d'eau distillée, puis on prend avec une seringue la solution de nitrate on imprègne goutte à goutte une masse de support ensuite, on met le mélange dans l'étuve pendant une nuit à 110 C° pour le séchage (éliminer la molécule d'eau), suivi d'une calcination à 600C° pendant 5h avec une montée de température de 5C°/min pour éliminer les nitrates et l'obtention d'un oxyde d'une structure bien définie.

Les étapes de préparation des catalyseurs sont résumées dans l'organigramme suivant :



**Figure II.1** : Différentes étapes de préparation de catalyseur par imprégnation a sec.

## II.2. Caractérisation des catalyseurs:

### II.2.1. Analyse élémentaire à plasma à couplage inductif (ICP) :

Cette technique est utilisée afin de déterminer les quantités de nickel, de cobalt et de bimétallique (Ni- Co) déposées sur le support SiO<sub>2</sub>.

### II.2.2. Principe de la méthode :

La solution est excitée thermiquement par plasma et les atomes présents dans la solution émettent des photons. La fréquence des photons étant caractéristique de l'atome excité, et la quantité de photons proportionnelle au nombre d'atomes, un spectre quantitatif contenant les raies des atomes constituant l'échantillon est obtenu. Pour cette analyse une masse d'échantillon environ (20 mg) est dissoute dans 50 mL de HCl ou (HCl +HF) dilué. Le mélange est agité à 60°C pendant une nuit pour assurer une dissolution complète du solide.

### II.2.3. Résultats et discussion de l'analyse élémentaire (ICP) :

**Tableau II. 1** : Composition en métal des catalyseurs calcinés.

Pourcentage en élément (%)	Ni	Si	Co
Ni/SPHD540	8,26	33,72	-
Co/SPHD540	-	32,9	9,32
Ni-Co/SPHD540	4,74	33,90	4,98

D'après le tableau.1, Les résultats d'analyse élémentaire (ICP) montrent que les pourcentages expérimentaux obtenus sont proches à ceux théoriques conformément à ce qui était attendu, ceci confirme l'efficacité de la méthode de synthèse.

### II.3. La Diffraction des Rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique physique d'analyse non destructive, elle permet l'identification et la détermination quantitative des différentes phases cristallines présentes dans un solide par comparaison au fichier STM (fichier J.C.P.D.S: Joint comité for poudre diffraction standards).

### II.3.1. Principe de la méthode

La diffraction des rayons X consiste à envoyer un rayonnement des rayons X d'une longueur d'onde  $\lambda$  connu sur l'échantillon. Lorsque le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émission de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans cristallographiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La méthode de DRX est basée sur la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Eq1})$$

$\theta$  ( $^\circ$ ) : Angle de Bragg.

$\lambda$  ( $\text{A}^\circ$ ) : Longueur d'onde du rayonnement monochromatique.

$d$  (nm) : Distance inter réticulaire du plan (hkl).

$n$  : L'indice de diffraction de Bragg.

Les diffractogrammes ont été enregistrés pour  $2\theta$  compris entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$  avec un pas de  $0,05^\circ$ . 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 Debye-Scherrer à la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic.

$$D = K \cdot \lambda / (B \cdot \cos \theta) \quad (\text{Eq2})$$

**Tel que :**

$D$  : Taille moyenne des cristallites ( $\text{A}^\circ$ ).

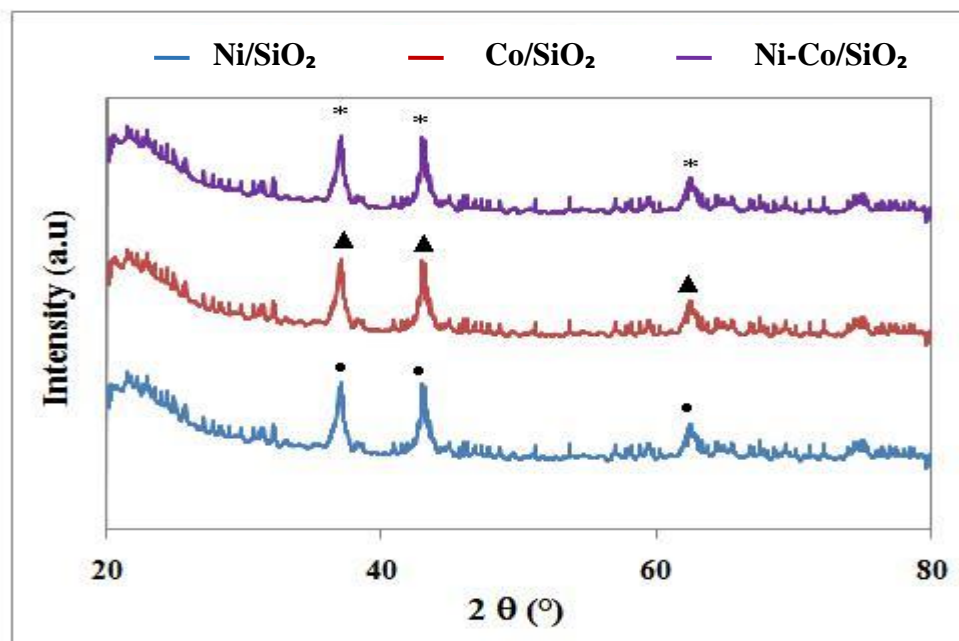
$K$  : Constante de Scherrer, facteur correctif égal à 0,89 pour les oxydes.

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau incident.

$B$  : Largeur angulaire du pic de diffraction à mi-hauteur (rad).

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

### II.3.2. Résultats et discussion de la DRX :



**Figure II. 2 :** Diffractogrammes DRX des catalyseurs : Ni/SiO<sub>2</sub>, Co/SiO<sub>2</sub> et Ni-Co/SiO<sub>2</sub>

• : NiO, ▲ : CoO, NiCo.

L'analyse DRX des catalyseurs Ni/SiO<sub>2</sub>, Co/SiO<sub>2</sub> et Ni-Co/SiO<sub>2</sub> après calcination (figure 2) montre la présence de trois pics de diffraction dans chacun de ces catalyseurs. Dans le cas de catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub>, ces pics sont caractéristiques de la phase NiO d'une structure cubique (01-089-7130), ils sont clairement observés à  $2\theta = 37.29^\circ$ ,  $43^\circ,3$  et  $63^\circ$  [53]. Quant au catalyseur Co/SiO<sub>2</sub>, les trois pics de diffraction enregistrés à  $36.8^\circ$ ,  $42.8^\circ$  et  $62.6^\circ$  sont attribués à l'oxyde de cobalt CoO d'une structure cubique (01-070-2855). Cependant quand le cobalt est introduit dans le catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> pour former le bimétallique Ni-Co/SiO<sub>2</sub>, les pics de diffraction de NiO se sont légèrement déplacés aux bas angles ( $37.06^\circ$ ,  $42.9^\circ$  et  $62.5^\circ$ ), ceci confirme la formation d'un alliage Ni-Co [54].

### II.4. Analyse par adsorption- désorption d'azote (BET, BJH) :

La technique d'adsorption- désorption d'azote nous permet de déterminer les propriétés texturales des matériaux telles que le volume poreux, la taille des pores et la surface spécifique.

**II.4.1. Principe de la méthode :**

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 calculées par la méthode BET. Pour ces mesures un appareil de type NOVA 2000 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.

**II.4.2. Résultats et discussion de la (BET – BJH) :**

Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le tableau 2.

**Tableau II.2 :** Les surfaces spécifiques du support et des catalyseurs calcinés.

Catalyseurs et support	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Silice (SPDH540)	277
Ni/SiO <sub>2</sub> (SPDH540)	111
Co/SiO <sub>2</sub> (SPDH540)	127
Ni- Co/SiO <sub>2</sub> (SPDH540)	311

Les surfaces spécifiques BET du support et les différents catalyseurs (SiO<sub>2</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub>, Co/SiO<sub>2</sub> et Ni-Co/SiO<sub>2</sub>) calculées à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> sont répertoriées dans le tableau 2. D'après ces résultats, après imprégnation par le nickel et le cobalt, la surface spécifique du support a diminué. Cela est dû à la charge de précurseur nitrate déposée sur la surface de support, ce qui conduit au blocage des pores et la diminution de la surface spécifique. Cependant, dans le cas de catalyseur bimétallique Ni-Co/SiO<sub>2</sub>, nous avons enregistré une augmentation de la surface spécifique, ceci peut être interprété par la formation de nouveaux pores engendrés par la formation de l'alliage Ni-Co [55].

# **Chapitre III**

## **Réactivité des catalyseurs**

---

Dans ce chapitre, nous avons suivi la réactivité des différents catalyseurs supportés (Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni-Co/ SiO<sub>2</sub> et Co/ SiO<sub>2</sub>) sur le support industriel (SPHD540) dans la réaction de reformage à sec du méthane CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> pour produire le gaz de synthèse H<sub>2</sub> et CO. L'objectif consiste à étudier l'influence de support (SPHD540) et le métal sur l'activité catalytique de ces catalyseurs.

### III.1. Conditions opératoires :

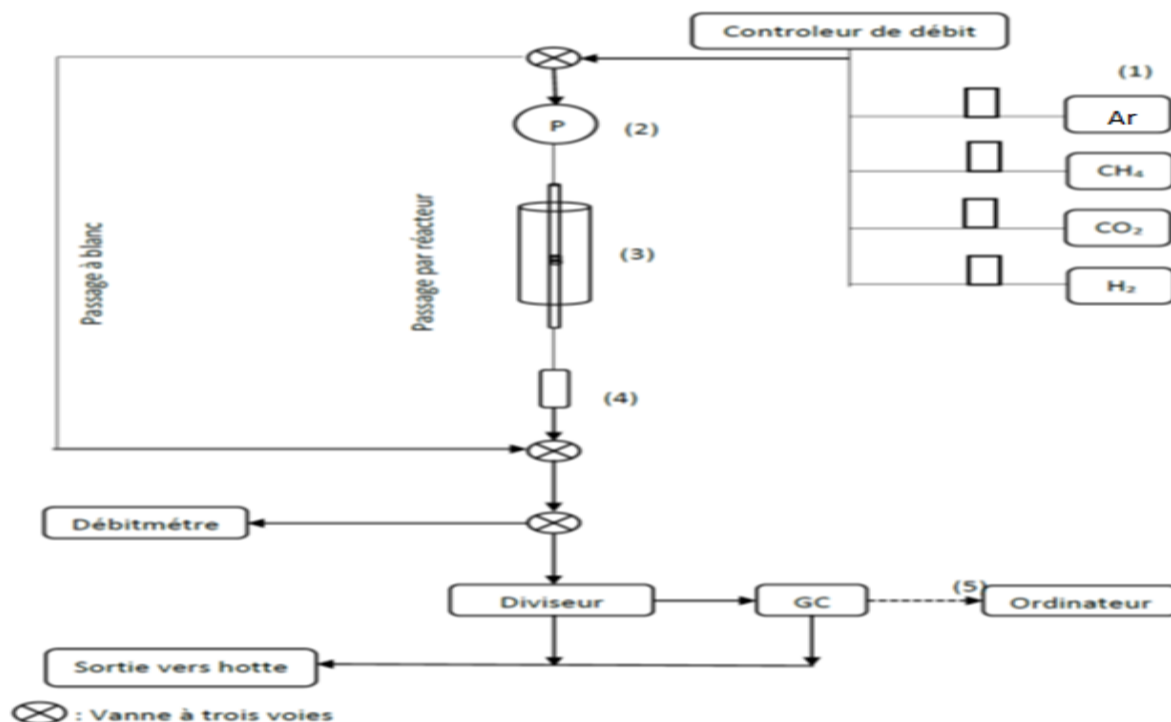
Les tests catalytiques ont été réalisés à pression atmosphérique, dans un réacteur tubulaire en quartz sous les conditions suivantes :

- La masse du catalyseur utilisée est 0,05g et 0,1g.
- La réduction est réalisée sous un débit d'hydrogène (30ml/min) à 700°C pendant une heure.
- Le mélange réactionnel contient 50% du méthane et 50% du dioxyde de carbone. Le débit volumique est égal à 50ml/min.
- La réaction est réalisée à 700°C et à 800°C pendant quatre et six heures.

### III.2. Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental de tests catalytiques de la réaction de reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse (CO et H<sub>2</sub>), est constitué essentiellement de trois parties :

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



**Figure III.1** : Schéma du montage de la réaction de reformage à sec du méthane.

### 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 ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Ar}$ ). Les flux des gaz introduits sont contrôlés par des manomètres fixés sur les bouteilles de gaz, 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 tubulaire en quartz de 8 mm de diamètre. Le lit catalytique en laine de quartz contient le catalyseur qui est placé au milieu entre les deux branches du réacteur. Le réacteur est introduit dans un four.

### III.2.3. Système analytique :

Les réactifs (CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) et les produits (CO et H<sub>2</sub>) 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<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>) permettent de quantifier les réactifs et les produits de la réaction. Les formules générales utilisées pour le calcul des conversions, des rendements [56, 57] sont données ci-dessous.

La conversion en méthane et en dioxyde de carbone, notées Conv CH<sub>4</sub> et Conv CO<sub>2</sub> respectivement, égales :

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

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

Le rendement en monoxyde de carbone et en hydrogène, notes R<sub>co</sub> et R<sub>H2</sub> respectivement, sont données comme suit :

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

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

Données :

n(en), n(so): surface du pic à l'entrée et à la sortie respectivement.

f : coefficient de réponse de chaque gaz.

### III.4. Résultats et Discussions :

#### III.4.1. Mise en régime stationnaire des catalyseurs :

Les valeurs des conversions en CH<sub>4</sub> et en CO<sub>2</sub>, les rendements en H<sub>2</sub> et en CO ainsi que le rapport H<sub>2</sub>/CO sont résumés dans le tableau III.1 et représentés par les figures III.1 et III.2.

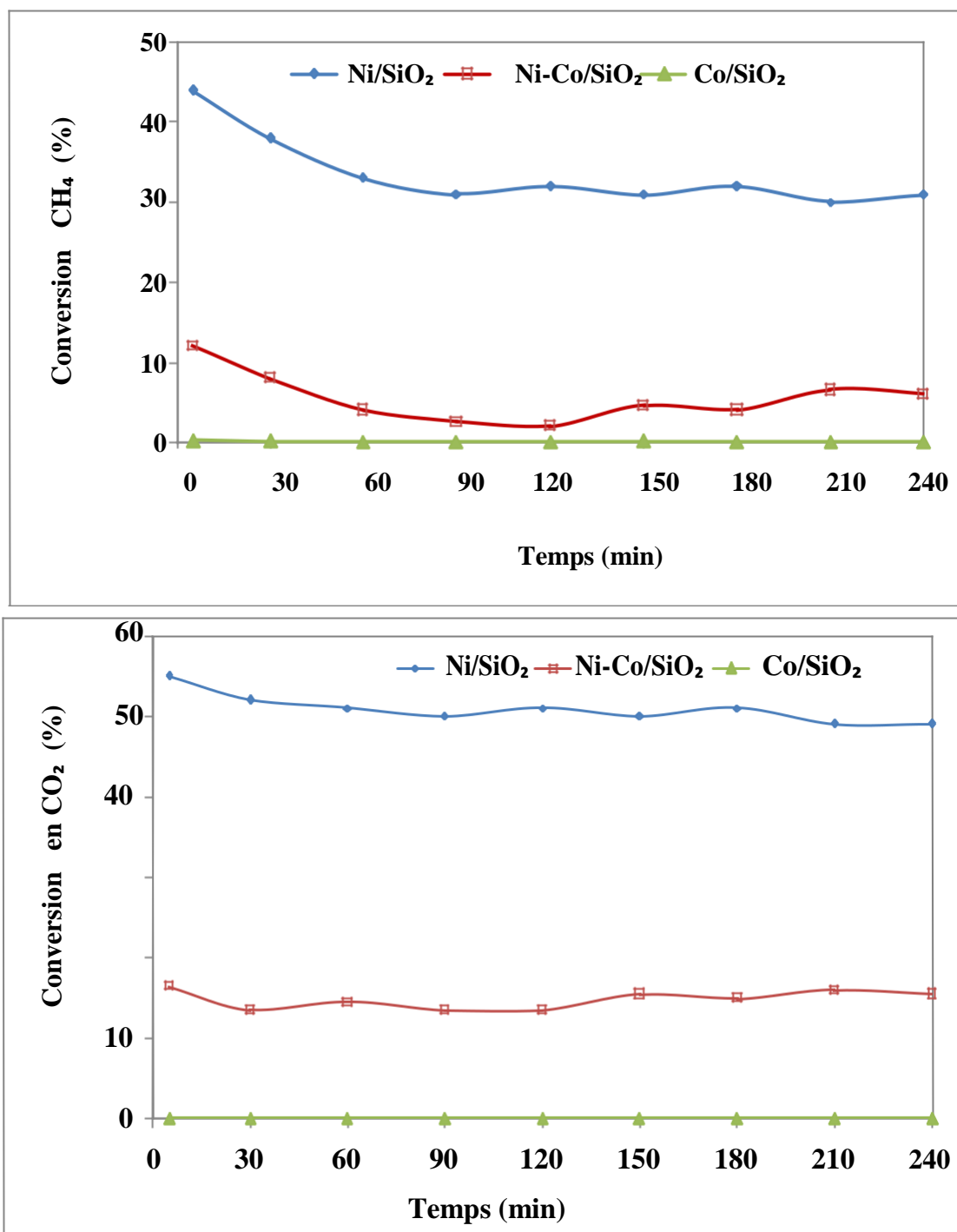
**Tableau III.1:** Résultat des conversions des catalyseurs (Ni/ SiO<sub>2</sub>, Ni-Co/ SiO<sub>2</sub> et Co/ SiO<sub>2</sub>) à 700° C après 4h de réaction.

Catalyseurs	Conversion CO <sub>2</sub> (%)	Conversion CH <sub>4</sub> (%)	Rendement H <sub>2</sub> (%)	Rendement CO (%)	Rapport H <sub>2</sub> /CO
Ni/ SiO <sub>2</sub>	51	32	30	40	0,75
Co/ SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-
Ni-Co/ SiO <sub>2</sub>	16	6	1	5	0,2

Les résultats représentés dans le tableau III.1, montrent que le catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> est actif, il présente de meilleures conversions (32% en CH<sub>4</sub> et 51% en CO<sub>2</sub>) et rendements (30% en H<sub>2</sub> et 40% en CO), contrairement au catalyseur Ni-Co/SiO<sub>2</sub>, pour lequel on a enregistré de faibles conversions en CH<sub>4</sub> et en CO<sub>2</sub> (5% et 16% respectivement). Cependant, le catalyseur Co/SiO<sub>2</sub> est inactif.

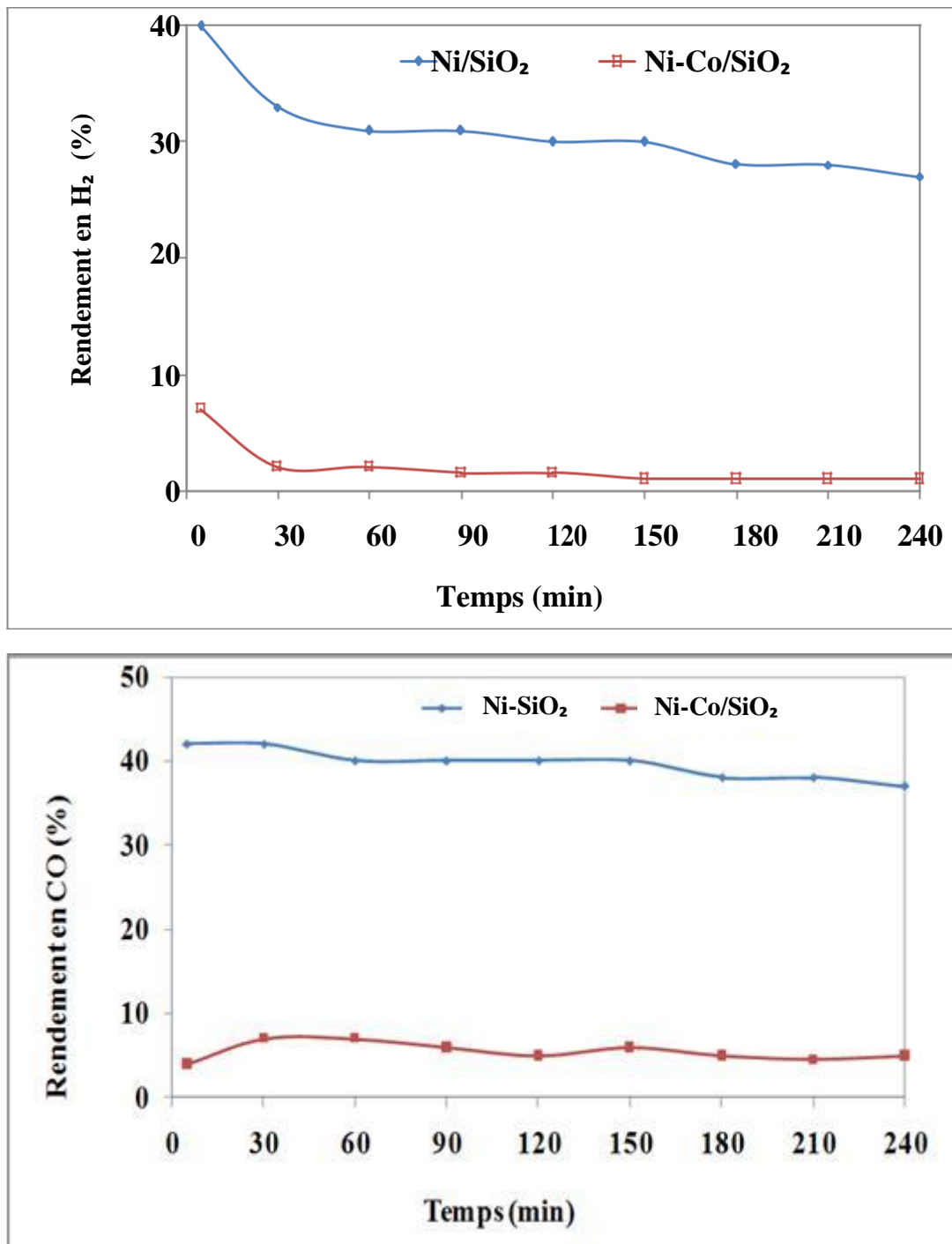
Les résultats obtenus sur le catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> montrent que les conversions en CO<sub>2</sub> sont supérieures à celles de CH<sub>4</sub>, les rendements en H<sub>2</sub> sont inférieurs à ceux de CO et un faible rapport de gaz de synthèse H<sub>2</sub>/CO (0,75). Ces résultats confirment que la réaction de reformage à sec du méthane n'est pas la seule réaction qui a eu lieu, il y a aussi la présence de la réaction inverse du gaz à l'eau (Water Gaz Shift (RWGS)) :

$\text{H}_2 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  qui peut s'expliquer par une surproduction de CO qui accompagne généralement le reformage à sec du méthane par le dioxyde de carbone [58, 59]. Cette réaction consomme de grandes quantités de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub> mais produit aussi beaucoup de CO et de l'eau.



**Figure III.2 :** Conversion du CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> en fonction de temps des catalyseurs Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni-Co/SiO<sub>2</sub> et Co/SiO<sub>2</sub> à 700°C.

La figure III.2 montre l'évolution de la conversion du méthane et de dioxyde de carbone en fonction du temps. A première vue, on remarque que les conversions de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> obtenues pour les deux catalyseurs Ni/SiO<sub>2</sub> et Ni-Co/SiO<sub>2</sub> évoluent d'une manière assez linéaire après 90 minute de la réaction ce qui traduit la stabilité de ces deux catalyseurs.



**Figure III.3:** Evolution des rendements en H<sub>2</sub>, CO en fonction du temps pour les catalyseurs Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni-Co/SiO<sub>2</sub> et Co/SiO<sub>2</sub> à 700°C.

La figure III.3 montre l'évolution des rendements de différents catalyseurs en fonction du temps.

D'après les résultats présentés sur la figure III.3, on remarque une légère diminution de rendement pour le gaz H<sub>2</sub> (jusqu'à 30min) sur le Ni/SiO<sub>2</sub> et sur le bimétallique Ni-Co/SiO<sub>2</sub>,

puis il reste presque stable durant tout au long de test. Pour le rendement de monoxyde de carbone (CO) nous constatons que dès le début de la réaction pour les deux catalyseurs, sa valeur reste presque stable tout au long du test catalytique. Par contre, le catalyseur Co/SiO<sub>2</sub> reste inactif.

Dans la littérature, plusieurs travaux ont relié l'activité catalytique aux différents paramètres. D'une part, de nombreux sites actifs qui se forment à la surface du catalyseur possédant une bonne dispersion du métal sur le support [60]. D'autre part, l'activation de l'oxyde de carbone dépend fortement de la structure du catalyseur et une faible taille des particules favorise son activation [61].

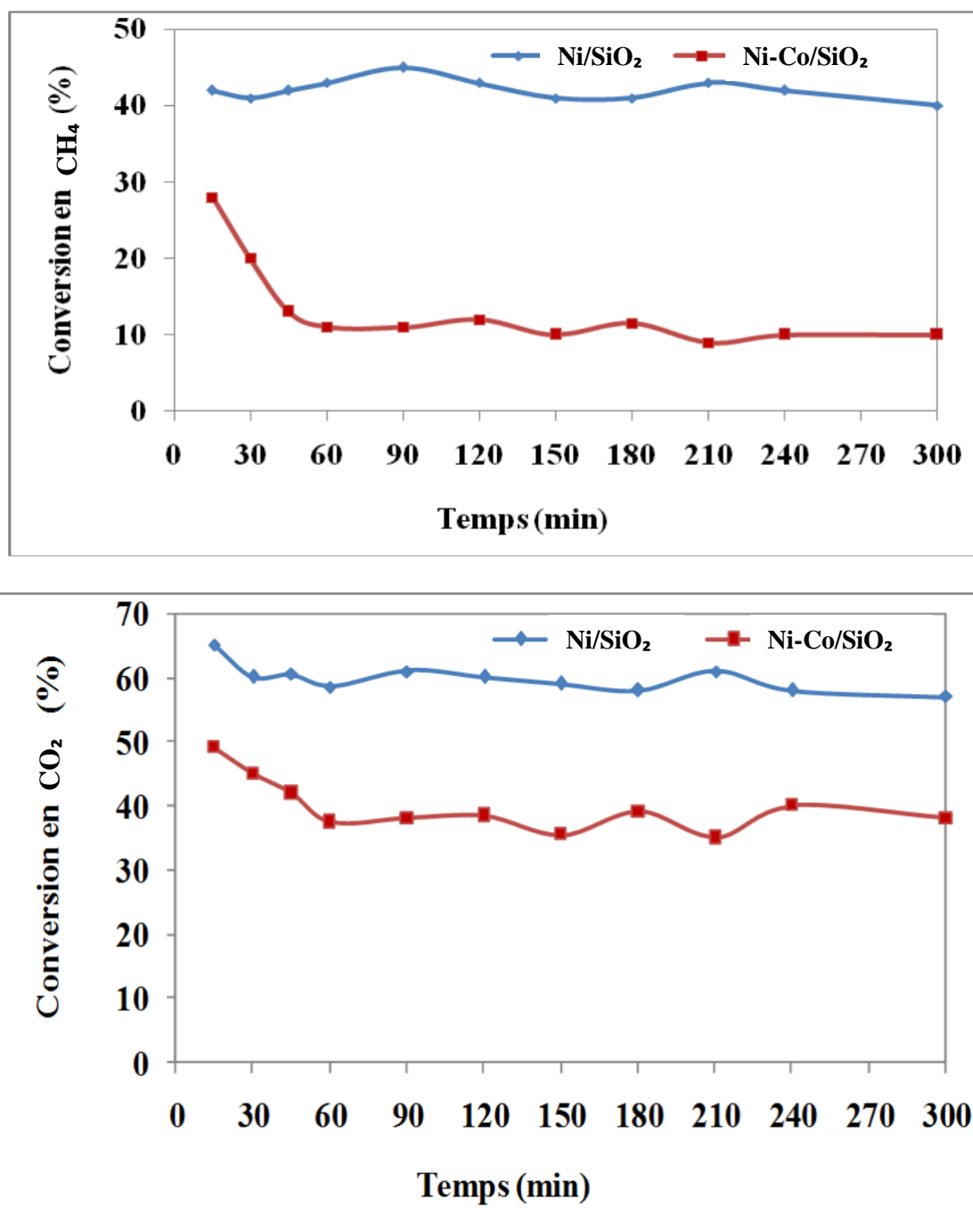
Contrairement au catalyseur Ni-Co/SPHD540 qui présente une faible activité à la température 700°C. Cela est due probablement au blocage des sites actifs de nickel par le cobalt, conduisant ainsi à une baisse d'activité soit en rendant inaccessible les sites actifs, soit en bloquant les pores [62]. Et aussi comme si les réactions catalytiques de reformage se font à hautes températures, cet effet thermique pourrait causer une agglomération des particules métalliques réduisant ainsi le nombre des sites actifs (Sehested, (2003), Hansen et al., 2013). Pour le catalyseur supporté à base du cobalt (Co/SiO<sub>2</sub>) reste inactif tout au long de test catalytique, cela confirme que la réaction de reformage à sec du méthane est activée par le nickel.

#### III.4.2. L'effet de la température sur l'activité catalytique en fonction du temps

Nous avons étudié l'évolution des performances catalytiques de nos catalyseurs (Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni-Co/SiO<sub>2</sub>, Co/SiO<sub>2</sub>) en fonction du temps dans les conditions opératoires suivant (T° = 800°C, m = 100mg). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.2 et illustrés sur la figure III.4.

**Tableau III.2:** Etude de l'activité des catalyseurs Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni-Co/SiO<sub>2</sub> et de Co/SiO<sub>2</sub> en fonction du temps à température 800°C pendant 5h.

Température	Ni/SiO <sub>2</sub>		Ni-Co/SiO <sub>2</sub>	
	Conversion CH <sub>4</sub> (%)	Conversion CO <sub>2</sub> (%)	Conversion CH <sub>4</sub> (%)	Conversion CO <sub>2</sub> (%)
800°C	42	60	12	40



**Figure III.4 :** Conversions en (%) de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> des catalyseurs Ni/SiO<sub>2</sub>,

Ni-Co/SiO<sub>2</sub> et Co/SiO<sub>2</sub> à 800°C.

Les résultats de la réaction de nos catalyseurs montrent une amélioration des performances catalytiques en fonction de la température de la réaction. Ainsi, les conversions en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> sont d'autant plus importantes que les températures de réaction sont élevées. Ce qui explique le caractère fortement endothermique de la réaction CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>.

---

L'évolution des conversions de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> sont de l'ordre de (32%, 51%) et (6%, 16%) en présence, respectivement, des catalyseurs à base de Ni/SiO<sub>2</sub> et Ni-Co/SiO<sub>2</sub> à 700°C. Elles atteignent à une haute température (800°C), des valeurs de l'ordre de (42%, 60%) et (12%, 40%), respectivement. Nous constatons que le catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> présente des meilleures activités catalytiques par rapport aux autres catalyseurs (Ni-Co/SiO<sub>2</sub> et Co/SiO<sub>2</sub>) à 800°C. Le catalyseur Co/SiO<sub>2</sub> reste toujours inactif durant tout le test catalytique.

Les résultats rapportés dans les figures III.4 montrent que les catalyseurs sont stables à la température étudiée (800°C) ainsi que les conversions de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> (Tableau III.2) sont élevées avec le catalyseur à base de Nickel qu'avec son homologue à base de Cobalt. Ces résultats sont en parfait accord avec les données de la littérature. Bachari et Coll. [63] ont rapporté que le catalyseur à base de nickel supporté sur la silice est plus actif que celui à base de cobalt.

Dans le cas des deux catalyseurs (Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni-Co/SiO<sub>2</sub>), les conversions de CO<sub>2</sub> sont toujours supérieures à celles de CH<sub>4</sub>, ce qui suggère que la réaction de reformage à sec n'est pas la seule réaction qui a eu lieu, on a aussi la réaction secondaire inverse de gaz à l'eau s'étant produite.

Le catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> est très actif dans le reformage à sec du méthane en gaz de synthèse (H<sub>2</sub>+CO) que les autres catalyseurs (Ni-Co/SiO<sub>2</sub> et Co/SiO<sub>2</sub>). D'une manière générale, Le catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> présente une bonne activité catalytique en termes de conversions et rendements dans la réaction de reformage à sec du méthane. Cette activité probablement est due à la bonne dispersion de la phase active sur le support [64]. On peut noter selon les données de la littérature que la taille des particules métalliques joue un rôle important sur les performances (activité et sélectivité) du catalyseur. Plus la taille des particules métalliques formées est petite, plus les forces d'interactions augmentent et donc l'activité catalytique du catalyseur devient plus élevée [65, 66, 67].

# **Conclusion générale**

## Conclusion Générale

---

Ce travail réalisé dans ce mémoire repose sur la synthèse et la caractérisation des catalyseurs à base de nickel, cobalt et le bimétallique nickel-cobalt supportés sur la silice industriel (SPHD540), puis testés dans la réaction de reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse ( $H_2$  et  $CO$ ). Les catalyseurs ont été préparés par la méthode d'imprégnation. Cette méthode est simple et onéreuse, elle nous a permis d'obtenir des oxydes bien cristallisés à une température de  $700^\circ C$ . Afin de savoir des propriétés physico-chimiques des catalyseurs supportés sur la silice, plusieurs techniques ont été utilisées :

- L'analyse élémentaire à plasma à couplage inductif (ICP) nous permet de déterminer les pourcentages massiques des catalyseurs Ni/  $SiO_2$ , Co/  $SiO_2$  et Ni-Co/  $SiO_2$ . Les valeurs obtenues par ICP montrent que la composition des catalyseurs est quasiment proche de celles théoriques malgré quelques différences qui sont dues probablement à des erreurs de mesures ou des impuretés.
- L'analyse structurale par DRX des catalyseurs calcinés, a révélé la présence de la phase NiO et CoO respectivement dans les catalyseurs Ni/ $SiO_2$  et Co/ $SiO_2$  d'une structure cubique. Le cobalt introduit dans le catalyseur Ni/ $SiO_2$  forme les pics de bimétallique Ni-Co/ $SiO_2$ . Ces pics de diffraction de NiO se sont légèrement déplacés aux bas angles, cela confirme la formation d'un alliage Ni-Co.
- La mesure des surfaces par la méthode BET des catalyseurs, a montré que la surface spécifique du support (silice) est élevée ( $277\text{ m}^2/\text{g}$ ). Après imprégnation par le nickel et le cobalt on a enregistré la diminution de la surface du support à cause de blocage des pores. Dans le cas de catalyseur Ni-Co/ $SiO_2$  nous avons une augmentation de la surface spécifique ( $311\text{ m}^2/\text{g}$ ), ceci est dû à la formation de nouveaux pores engendrés par la formation de l'alliage Ni-Co.

Les catalyseurs calcinés ont été testés dans la réaction de reformage à sec du méthane après la réduction sous l'hydrogène à  $700^\circ C$  pendant une heure. Cette étape nous a permis d'avoir du nickel réduit métallique (Ni) qui est la phase active de cette réaction. D'après les résultats obtenus de test catalytique, les deux catalyseurs Ni/ $SiO_2$  et Ni-Co/ $SiO_2$  sont stables. Le Ni/ $SiO_2$  présente des meilleures conversions : 32% en  $CH_4$  et 51% en  $CO_2$ , et aussi des meilleurs rendements : 40% en  $CO$  et 30% en  $H_2$  par rapport à Ni-Co/ $SiO_2$ , qui présente les pourcentages suivant : 6% en  $CH_4$ , 16% en  $CO_2$ , 5% en  $CO$  et 1% en  $H_2$ . Cela est probablement dû aux fortes interactions entre le nickel et le support.

## Conclusion Générale

---

L'augmentation de la température de réaction à 800C° et la masse des catalyseurs à 100 mg a amélioré davantage les propriétés catalytiques de nos catalyseurs. Nous avons obtenu les conversions suivantes : 42% en CH<sub>4</sub> et 60% en CO<sub>2</sub> pour le Ni/SiO<sub>2</sub> et 12% en CH<sub>4</sub> et 40% en CO<sub>2</sub> pour le Ni-Co/SiO<sub>2</sub>. Ces conversions sont supérieures à celles obtenues dans les conditions précédentes (700C° et 50 mg).

Sur l'ensemble de ces résultats obtenus nous pouvons conclure que :

L'activité catalytique du catalyseur monométallique Ni/SiO<sub>2</sub> est supérieure à celle de catalyseur bimétallique Ni-Co/SiO<sub>2</sub> dans la réaction de reformage à sec du méthane.

Le catalyseur Co/SiO<sub>2</sub> reste inactif durant le test catalytique probablement dû aux fortes interactions métal-support et/ou la non réductibilité de cobalt.

L'augmentation de la température de réaction et la masse des catalyseurs engendre l'augmentation des conversions et l'activité catalytique des catalyseurs.

# **Références bibliographique**

### Références :

- [1] j. P. Fannec, Recherche et production du pétrole et du gaz. Réserves, couts et contrats, Ed. Technip, P103, Académie des technologies France.
- [2] « Gaz naturel, Développement Durable, Hydrocarbure, Energie Fossile » Disponible : [www.futura-scences.com](http://www.futura-scences.com). [Publier](#) le 28/04/2015- Modifié le 14/09/2016.
- [3] « Gaz naturel, Energie Fossile » Disponible : [www.connaissancedesenergies.org](http://www.connaissancedesenergies.org).
- [4] « Gaz naturel, Energie Fossile » Disponible : [www.connaissancedesenergies.org](http://www.connaissancedesenergies.org).
- [5] « Gaz naturel, Développement Durable, Hydrocarbure, Energie Fossile » Disponible : [www.futura-scences.com](http://www.futura-scences.com). [Publier](#) le 28/04/2015- Modifié le 14/09/2016.
- [6] “Natural Gas – Total proved reserves”, BP Statistical Review of world Energy. Disponible: <https://www.atlasocio.com>.
- [7] « Gaz naturel, Développement Durable, Hydrocarbure, Energie Fossile » Disponible : [www.futura-science-cos.com](http://www.futura-science-cos.com). [Publier](#) le 28/04/2015- Modifié le 14/09/2016.
- [8] Djinović P, Osojnik Črnivec IG, Erjavec B, Pintar A. Appl Catal B Environ 70 (2012) 125
- [9] Wilhelm DJ, Simbeck DR, Karp AD, Dickenson RL. Fuel Process Technol, 71(2001) 139.
- [10] Larimi AS, Alavi SM. Fuel, 71 (2012) 102.
- [11] W. J. M. Vrmeiren, E. Blosma et P.A. Jacobs, Catal.today, 13 (1992)427.
- [12] J. B. Claridge, M.L. H. Green, S. Chi. Tsang, A.P.E. York, A.T. Aschcroft et P.D.Battle, Catal. Lett, 22(1993)299.
- [13] Bernstein L.A, Reo C.M, Lund C R F. A batch membrane reactor for laboratory studies, J. Memb. Sci., 118(1996) 93.
- [14] Kokugan T, Trianto A, Takeda H., J. Chem. Eng. Japan, 31(1998) 596.
- [15] 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).
- [16] S. Yamauchi, A. Satsuma, S. Komai, T. Asakawa, T. Hattori, Y. Murakami, Stud. Surf. Sc. Catal., 84 (1994).

## Références

---

- [17] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1 (1999).
- [18] V.R. Choudhary, V.H. Rane, A. M. Rajput. *Catal. Lett* 22 (1993) 287.
- [19] K. Huszar, G. Racz, G. Szekely, *Acta chim. Acad. Sci. Hungar* 70 (1971) 287.
- [20] J.T. Richardson, R.M. Scates, M.V. Twigg *App Cat A: General*, 267 (2004) 35.
- [21] Laidi. R, Boukhelf. Y, *Mémoire de Master en chimie, Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira*, 2018.
- [22] M.-S. Fan, A. Z. Abdullah et S. Bhatia, *Int. J. Hydrog. Energy*, 36(2011).
- [23] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham et A.T. Ashcroft, *catal.Lett* 13 (1992)417.
- [24] AG Bhavani, WY Kim, JY Kim, JS Lee: *General* 450(2013) 63.
- [25] M.C.J. Bradford, M.A Vanice, *Catal.Rev-Sci.Eng* 41 (1999)1.
- [26] G. Valderrama, M.R. Goldwasser, C.U.D. Navarro, J.M. Tatibouet, J. Barrault, C. BatitDupeyart, F. Martinez, *Catal. Today* 785 (2005) 107.
- [27] K. Ikour, *thèse de doctorat en chimie, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou*, 2013
- [28] Xuz, Liy. Zhang, Chang, Zhou R, Duan Z *Applcatal Agen* 45 (2001) 210.
- [29] J. Mona, S.N. Kale, A.B. Gaikwad, A. Vadivel- Murugan, V. Ravi, *Mat. Lett*, 60(2006)1425.
- [30] V. Calvino–Casilda, R. Martin-Aranda, I. Sobczak, M. Ziolek, *Appl. Catal. A.* 303(2006) 121.
- [31] M. Chen, H. Zheng, C. Shi, R. Zheng, *Syntheses of nanoparticule Ce-Mg-O mixedoxide as efficient support for methaneoxidation*, *J. Mol-catal.A: chem.* 237(2005).
- [32] N. Laosiripojana. , *Sutthisripok, Fuel Processing Technology* 127 (2014) 26.
- [33] S. Wang, G. Q. Max Lu, *Energy and Fuels* 10 (1996) 896.
- [34] JZ. Luo, ZL Yu, *J Catal* 194 (2000) 198.
- [35] Sánchez-Sánchez, M. C. Navarro, *Catalysis Today* 129 (2007).
- [36] Trimm, D. L., Lam, C. W. *Chemical Engineering Science*, 35(1980)1405.

## Références

---

- [37] Kus, S., Otremba, M., Taniewski, M. 82(2003) 1331.
- [38] Barbero, J., Peña, M.A., Campos-Martin, J.M., Fierro, J.L.G., Arias, P.L. 87(2003)211.
- [39] Yamazaki, O., Nozake, T., Omata, K., Frjimoto, K. 21(1992)1953.
- [40] M.-S. Fan, A. Z. Abdullah S. Bhatia, «Hydrogen production from carbon dioxide reforming of methane over Ni-Co/MgO-ZrO<sub>2</sub> catalyst: process optimization», *Int. J. Hydrog. Energy*, 36(2011) 4875.
- [41] A. Serrano-Lotina, A. J. Martin, M. A. Folgado et L. Daza, « Dry Reforming of methane to syngas over La promoted hydrotalcite clay-derived catalyst », *Int. j. Hydrog. Energy*, 37(2012)12342.
- [42] X. Yu, N. Wang, W. Chu et M. Liu, « Carbon dioxide reforming of methane for syngas production over La promoted NiMgAl catalyst derived from hydrotalcites », *Chem. Eng. J.*, 209(2012) 623.
- [43] A. F. Lucrédio, J. Assaf et E. M. Assaf, « Reforming of a model sulfur-free biogas on Ni catalysts supported on Mg(Al)O derived from hydrotalcite precursors: Effect of La and Rh addition », *Biomass Bioenergy* 60(2014) 8.
- [44] Sagar, T.V.; Padmakar, D.; Lingaiah, N.; Prasad, P.S.S. *Catal. Lett.* 149 (2019) 2597.
- [45] Phalipur.j.une nouvelle voie de synthèse d'oxydes : application aux verres l'industrie céramique 81(1987)11.
- [46] T. Gardner, J. Spivey, A. Campos. J. Hissam. E. Kugler, A. Roy, *Catal.today* 157(2011)1.
- [47] I. Capek. *Advances in Colloid and Interface Science* 110 (2004) 49.
- [48] Y. Tanaka, T. Takeguchil, R. Kikuchi, K. Eguchi; *Appl. Catal. A.* 59 (2005) 279.
- [49] Z. L. Zhang, X.E. Verykios. *J. Chem. Soc. Chem. Commun* (1995) 71.
- [50] V. Calvino-Casilda, R. Martin-Aranda, I. Sobczak, M. Ziolk. *Appl. Catal. A*303 (2006) 121.

- [51] S. P. Jiang, *Mat. Eng. A* 418 (2006) 199.
- [52] N. Sahli, C. Petit, A. C. Roger, A. Kiennemann, S. S. Libs: M.M. Bettahar, *catal, today* 113(2006) 187.
- [53] Hua-Ping Ren, Shao-Peng Tian, Si-Yi Ding, Gui-Qiu Huang, Min Zhu, Qiang Ma, Wen-Qi Song, Yu-Zhen Zhao, Zongcheng Miao and Wei Wang, *Catalysts* 10 (2020) 795.
- [54] Yajie Wang, Yun Zhang, Shun Zhao, Jialong Zhu, Lijun Jin, Haoquan Hu, *Carbon Ressources Conversion* 3 (2020) 190.
- [55] Hua-Ping Ren, Shao-Peng Tian, Si-Yi Ding, Gui-Qiu Huang, Min Zhu, Qiang Ma, Wen-Qi Song, Yu-Zhen Zhao, Zongcheng Miao and Wei Wang, *Catalysts* 10 (2020) 795.
- [56] Yang E, Noha Y, Ramesh S, Lim S, Moon D. *Fuel. Process. Technol.* 134(2015) 404.
- [57] T. Zhu, M. Flytzani. *Catal. A Gen.* (2001) 208.
- [58] K. Kouachi, S. Menad, S. Tazkrit and O. Cherifi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 138(2001) 405.
- [59] J. -S. Choi, K.-I.K. Moon, Y.-G. Kim.-S. Lee, C.-H and D. L. Trimm, *Catal. Lett.* 52 (1998) 43.
- [60] R. Tomiyama, Takahashi R, Sato S, Sodesawa T, Yoshida S, *Appl Catal A* 241 (2003) 349.
- [61] R. Takahashi, Sato S, Tomiyama S, Ohashi T, Nakamura N, *Microporous Mesoporous Mater* 98(2007) 107.
- [62] J.Barrientos, M. Luaidi, M. Boutonnet, S. Järås, “Deactivation of supported nickel catalysts during CO Methanation,” *Appl. Catal. A Gen.*, 486 (2014) 143.
- [63] K. Bachari, R. Bouarab, O. Cherifi, *J. Soc. Alger. Chim*, 11(2001) 85.

## Références

---

- [64] P. Ferreira-Aparicio, I. Rodríguez-Ramos and A. Guerrero-Ruiz, *Appl. Catal. A: General*, 148 (1997) 343.
- [65] Y. Zhan, Y. Wang, D. Gu, C. Chen, L. Jiang, K. Takehira, “Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> methanation: The role of  $\gamma$ -(Al, Zr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Formation,” *Appl. Surf. Sci.*, 459 (2018)74.
- [66] L. Bian, L. Zhang, R. Xia, Z. Li, “Enhanced low-temperature CO<sub>2</sub> methanation activity on plasma-prepared Ni-based catalyst,” *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 27(2015)1189.
- [67] J. Liu, C. Li, F. Wang, S. He, H. Chen, Y. Zhao, M. Wei, D. Evans, X. Duan, “Enhanced low-temperature activity of CO<sub>2</sub> methanation over highly-dispersed Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst,” *Catal. Sci. Technol.* 3(2013) 2627.

## Résumé

Le travail réalisé dans ce mémoire repose sur la synthèse et la caractérisation des catalyseurs à base de nickel, cobalt et de bimétal nickel-cobalt supportés sur la silice industrielle (SPHD540). Les catalyseurs ont été préparés par la méthode d'imprégnation. Afin d'étudier les propriétés physico-chimiques (propriétés texturales et structurales) des catalyseurs supportés, plusieurs techniques ont été utilisées tel que ICP (Inductively Coupled plasma), DRX (Diffraction des Rayons X), BET (Brunauer Emmet et Teller), et les tester ensuite dans la réaction de reformage à sec du méthane (sous différentes température et différentes masses) afin de produire le gaz de synthèse ( $H_2$  et CO) et déterminer le catalyseur le plus performant pour la réaction du reformage à sec.

**Mots clés :** le reformage à sec de méthane, catalyseurs Ni/SiO<sub>2</sub>, Co/SiO<sub>2</sub> et Ni-Co/SiO<sub>2</sub>, Méthodes ICP, DRX et BET, méthode d'imprégnation.

## Abstract

The work realized in this thesis is based on the synthesis and characterization of catalyst based on nickel, cobalt and bimetal nickel-cobalt supported on industrial silica (SPHD540). The catalyst were prepared by the impregnation method in order to study the physico-chemical properties (textural and structural properties) of supported catalysts, several techniques have been used such as ICP ( Inductively Coupled Plasma), DRX ( X-ray diffraction), BET (Brunauer Emmet et Teller), and then test them in dry reforming of methane (under different temperature and different masses ) in order to produce synthesis gas ( $H_2$  and CO) and determine the best performing catalyst for dry reforming reaction.

**Key words:** Dry reforming of methane, catalysts (Ni/SiO<sub>2</sub>, Co/SiO<sub>2</sub>, Ni-Co/SiO<sub>2</sub>), ICP, DRX and BET method, and impregnation method.