

UNIVERSITE MOULOU MAMMARI DE TIZI OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



THESE DE DOCTORAT ES-SCIENCES

Spécialité : Chimie
Option : Chimie appliquée

Présentée par :
Mme DEKKAR SADIA épouse BENSIDIAHMED

Reformage à sec du méthane sur des catalyseurs à base de Nickel supporté par l'alumine et la silice : Effet de la méthode de synthèse et du promoteur Magnésium (Mg)

Devant le jury composé de :

Mr CHAOUCHI	AHCENE	Professeur	UMMTO	Président
Mme SELLAM	DJAMILA	MCA	UMMTO	Rapporteur
Mme KOUACHI	KAHINA	MCA	U. Bejaia	Examineur
Mr SOUALAH	AHCENE	Professeur	U. Bejaia	Examineur
Mme MEDOUR	EL ALDJA	Professeur	USTHB	Examineur
Mme BENLOUNES	OUARDA	MCA	UMMTO	Examineur

Soutenue le : 03 /03 /2021

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit de thèse a été effectué au sein de l'équipe Catalyse du laboratoire de Génie Chimique et de Chimie Appliquée de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (Algérie) en collaboration avec « l'équipe d'énergie et carburants pour un environnement durable » de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), de l'Université de Strasbourg (France).

*Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de thèse **Mr. Tezkratt Saïd**, Directeur du laboratoire de génie chimique et de chimie appliquée de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour son encadrement. Aussi, je me sens redevable envers **Mme. Sellam Djamila** qui a pris l'engagement et la responsabilité de continuer le suivi des travaux dans le cadre de cette thèse afin de mener à terme cette tâche d'encadrement après le départ à la retraite de Mr. Tezkratt. Je tiens à leur exprimer, conjointement, toute ma reconnaissance pour leur soutien total ainsi que pour m'avoir accordé leur confiance.*

*Mes vifs remerciements s'adressent aussi à **Mme. Ikkour Kahina**, Maître de conférences à l'Université de Béjaïa pour sa contribution aux côtés de **Mme. Djamila Sellam** pour leur aide scientifique, le temps consacré, les conseils prodigués ainsi que leurs qualités humaines.*

*Je tiens également à remercier profondément, **Mme. Anne-Cécile Roger**, directrice de « l'équipe d'énergie et carburants pour un environnement durable » et Professeur à l'Université de Strasbourg, pour l'accueil chaleureux qu'elle m'a réservé dans son laboratoire et au sein de son équipe. Je la remercie pour sa sympathie, son esprit scientifique, la qualité et l'efficacité de sa collaboration. Je suis doublement reconnaissante envers elle du fait qu'elle ait mis à ma disposition tous les moyens techniques nécessaires durant mon stage de courte durée, ce qui m'a permis d'effectuer mon travail dans le cadre de la finalisation de ma thèse.*

*Mes sincères remerciements s'adressent également à **Mme. Ksénia Parkhomenko**, chercheuse à l'ICPEES, pour sa sympathie, ses qualités humaines et scientifiques, son aide, sa générosité et sa contribution à la réalisation de mon travail.*

*Je remercie chaleureusement **Mr. A. Martinez-Martin** qui, à travers son stage de Master 2, a largement contribué à la réalisation d'une partie de mon travail de thèse.*

Je remercie tout le personnel de l'ICPEES de Strasbourg (chercheurs, doctorants et ingénieurs) et notamment les membres de l'équipe, d'énergie et carburants pour un environnement durable, pour m'avoir aidé à effectuer les différentes techniques de caractérisation.

*Je tiens aussi à remercier sincèrement mes deux amies et collègues, enseignantes à l'université UMMTO de Tizi-Ouzou, **Mme. Ouabadi Nadia** et **Mme. Amaouz Nouara** pour leur soutien, leurs conseils. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour leur aide, puissent-elles trouver ici l'expression de mon profond respect.*

*Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à **Mr. Chaouchi Ahcène**, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.*

Je souhaite également formuler ma profonde reconnaissance aux membres examinateurs du jury dont je cite les noms,

- **Mr. Soualah Ahcène**, Professeur à l'Université de Béjaïa,*
- **Mme. Benlounes Ouarda**, Maître de Conférences à l'UMMTO,*
- **Mme. Medour El Aldja** Professeur à l'USTHB ainsi que*
- **Mme. Kouachi Kahina**, Maître de Conférences à l'Université de Bejaïa*

Pour s'être investi et avoir pris de leur temps, afin d'examiner et de juger ce travail.

Je n'oublie pas de remercier mes ami(e)s et collègues de l'université de Tizi-ouzou , pour leur aide, leur soutien moral et pour tous les moments inoubliables passés ensemble.

Enfin, ce jour ne serait pas arrivé sans la contribution de ma famille que je remercie énormément sans laquelle je ne serais pas parvenue à atteindre mon objectif.

Il y a certainement des personnes que j'ai omis de citer par inadvertance et que je voudrais assurer de ma profonde gratitude. Ils m'ont aidé de près ou de loin et je souhaite qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Sommaire

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

Chapitre I. Etude bibliographique

I.1. Gaz naturel.....	6
-----------------------	---

I.1.1. Généralités.....	6
-------------------------	---

I.1.2. Valorisation du méthane	7
--------------------------------------	---

I.1.1.3. Gaz de synthèse (H ₂ +CO).....	8
--	---

I.2. Reformage à sec du méthane.....	8
--------------------------------------	---

I.3. Catalyseurs de reformage à sec du méthane	12
--	----

I.3.1. Catalyseurs d'oxyde simple supportés et nature du métal.....	12
---	----

I.3.2. Influence du support.....	13
----------------------------------	----

I.3.3. Les supports mésoporeux Ni/SBA15.....	18
--	----

I.3.3.1. Synthèse des supports mésoporeux.....	18
--	----

I.3.3.2. Synthèses de la silice de type SBA15.....	23
--	----

I.3.3.2. Reformage à sec du méthane sur les catalyseurs Ni/SBA15.....	24
---	----

I.3.4. Influence de l'ajout d'un promoteur.....	25
---	----

I.3.5. Influence de la méthode de préparation.....	28
--	----

I.3.5.1. Imprégnation.....	28
----------------------------	----

I.3.5.2. Sol-gel.....	28
-----------------------	----

I.3.5.3. Auto-combustion.....	29
-------------------------------	----

I.3.5.4. Hydrothermale.....	29
-----------------------------	----

I.3.5.5. La microémulsion.....	30
--------------------------------	----

I.3.5.5.1. Définition.....	30
----------------------------	----

I.3.5.5.2. Les surfactants.....	33
---------------------------------	----

I.3.5.5.2.1. Définition et types de surfactants.....	33
--	----

I.3.5.5.2.2. Effet de la nature et de la quantité de surfactant.....	33
--	----

I.3.5.5.2.3. La nature hydrophile des tensioactifs non ioniques.....	35
--	----

I.3.5.5.3. Modes de préparation par la méthode de microémulsion.....	36
I.3.6. Catalyseurs préparés par microémulsion et leur application en RMC.....	37
I.3.6.1. Catalyseurs Ni-SiO ₂	38
I.3.6.1.2. Catalyseur Ni-Al ₂ O ₃	39
I.3.7. Activation du catalyseur	40
I.3.7.1. Effet de la température de calcination et de réduction.....	40
I.3.8. Cinétique et mécanisme de la réaction de RMC.....	41
I.3.9. Désactivation des catalyseurs de reformage du méthane par CO ₂	44
I.3.9.1. Le frittage.....	44
I.3.9.2. Formation de carbone.....	44
I.3.9.2.1. Les différentes formes de carbone et du coke.....	45
I.3.9.2.2. Différents types de carbone.....	46
I.4. Conclusion et objectif de travail.....	47
Références bibliographiques.....	48

Chapitre II. Synthèse et techniques de caractérisation des catalyseurs

II.1. Préparation des catalyseurs.....	58
II.1.1 Préparation des catalyseurs par microémulsion (ME).....	59
II.1.2. Synthèse des supports mésoporeux SBA15 et Al ₂ O ₃	61
II.1.2.1. Synthèses de la silice de type SBA15.....	61
II.1.2.2. Synthèse de l'alumine.....	61
II.1.3. Synthèse des catalyseurs par la méthode d'imprégnation à sec.....	62
II.2. Différentes techniques de caractérisation physico-chimiques.....	63
II.2.1. Analyse élémentaire Fluorescence X (FX).....	64
II.2.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	64
II.2.3. Adsorption – désorption d'azote.....	65

II.2. 4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	69
II.2. 5. Spectroscopie Photo électronique à rayonnement X (XPS).....	69
II.2. 6. Réduction en température programmée par H ₂ (TPR).....	70
II.2.7. Analyse thermogravimétrique (TG-ATD).....	71
II.3. Tests catalytiques et dispositif expérimental utilisé.....	72
Références bibliographiques.....	74

CHAPITRE III. Caractérisation des catalyseurs

III.1. Caractérisation physico-chimiques des catalyseurs.....	76
III.1.1. Fluorescence X.....	76
III.1. 2. Propriétés structurales.....	77
III.1. 2. 1. Diffraction des rayons X (DRX).....	77
III.1.3. Etude des propriétés texturales par la technique d'adsorption-désorption de N ₂	83
III.1.4. Résultats de L'XPS.....	88
III.1.5. Réductibilité : Réduction programmée en température (RTP-H ₂).....	93
Références bibliographiques.....	98

Chapitre IV. Activité catalytique dans la réaction de reformage à sec du méthane

IV.1. Etude de la réactivité des catalyseurs dans la réaction de reformage à sec du méthane.....	101
IV.1.1. Introduction.....	101
IV. 1.2. Procédures expérimentales, conditions opératoires et thermodynamique.....	102
IV. 1.2.1. Procédures expérimentales et conditions opératoires.....	102
IV. 1.2.2. Conditions thermodynamiques.....	103
IV.1.3. Résultats et discussions.....	103
IV.1.3.1 Effet de la température de réaction.....	107

IV.2. Etude de la stabilité des catalyseurs.....	116
IV2.2. Effet de promoteur Mg.....	121
IV2.2.1. Etude de l'activité et de la stabilité des catalyseurs Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15.....	121
IV2.2.1.1. Activité.....	121
IV2.2.1.2. Stabilité.....	123
IV.3. Caractérisation des catalyseurs après test de stabilité.....	126
IV.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	126
IV.3.2. Analyse par thermogravimétrie ATG-ATD.....	128
IV.3.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	130
Références bibliographiques.....	132
Conclusion générale.....	135

Liste des symboles et abréviations

CO₂ : dioxyde de carbone

DRX: diffraction des rayons X

MEB: microscope électronique à balayage

MET: microscope électronique à transmission

ATG: analyse thermogravimétrique

XPS: spectroscopie photoélectronique de rayon X

RTP: réduction à température programmée

GN : gaz naturel

SiO₂: oxyde de Silicium

Al₂O₃ : oxyde d'aluminium

NiO : oxyde de nickel

MgO : oxyde de magnésium

Ni₂SiO₄ : structure spinelle

NiAl₂O₄ : structure spinelle

IMP : imprégnation

ME : microémulsion

DM : débitmètre massique

T : température (°C)

Tween 80: surfactant C₆₄H₁₂₄O₂₆

Triton X : surfactant C₃₃H₆₀O_{10.5}

θ: angle de Bragg

eV: électron volt

k eV: Kilo électron volt

mg : milligramme

ml : millilitre

g : gramme

nm : nanomètre

µm: micromètre

Bar : unité de la pression : 1 bar = 10⁵ pascal

P : pression

Déb : débit

Tr : température de réaction

Tréd : température de réduction

tr : temps de réaction (mn)

T_C : température de calcination

IUPAC : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

RMC : reformage du méthane par le dioxyde de carbone

CH₄ : méthane

MS : Hexagonal Mesoporous Silica.

SBA : Silice mésoporeuse découverte par Stucky à l'université de Californie, Santa Barbara.

KIT-Y : Korea advanced Institute of science and Technology (KAIST) n°Y.

M41S : Famille de matériaux mésoporeux qui regroupe les MC MS, acronyme pour Mobil Composition of Matter qui est composée de MCM-41 (structure hexagonale), MCM-48 (structure cubique) et MCM-50 (structure lamellaire).

MSU : Groupe de matériaux découverts à Michigan State University.

MTS : Matériaux aux Tensioactifs Structurants.

TEOS : TetraEthyl Ortho Silicate.

P123 : Pluronic commercial P123. Code des Pluronics : la 1^{ère} lettre correspond à la forme physique du polymère à température ambiante (L = Liquide, P = Pâte, F = Flake (solide)) et est suivie de 2 ou 3 chiffres. Ou les deux premiers x (300) = poids moléculaire approximatif de la partie centrale hydrophobe, le dernier chiffre x 10 = pourcentage de la partie hydrophile. Exemple: P123 = Pluronic sous forme de pâte, polyoxopropylène (hydrophobe) : PM = 3600 g/mol et 30% de polyoxyéthylène (hydrophile).

EISA : Evaporation Induced Self Assembly. (auto assemblage induit par évaporation)

JCPDS : en anglais Joint Committee on Powder Diffraction Standards – organisation scientifique concernant l'analyse aux rayons X et la caractérisation des matériaux. Des bases de données concernant les matériaux sont ainsi créés.

NLDFT: Non Local Density Functional Theory.

Introduction générale

La consommation de combustibles fossiles tels que le charbon, le pétrole et le gaz naturel, principales sources d'énergie, ne cesse d'augmenter ces dernières années. Cela engendre de sérieux problèmes environnementaux auxquels notre société fait face aujourd'hui, tel que le réchauffement climatique, dû en grande partie aux dégagements des gaz à effet de serre. Ces derniers sont issus essentiellement des exploitations pétrolière et gazière.

La réduction des émissions de ces gaz apparaît alors comme prioritaire et de nombreux moyens sont déployés, dans le but de remédier à la progression du réchauffement climatique par la valorisation de ces gaz à effet de serre.

L'exploitation et l'utilisation du gaz naturel a fait une percée extraordinaire au cours de la dernière décennie. Il faut dire que la propreté de cette énergie, sa facilité d'utilisation son transport et son stockage en font une énergie idéale à bien des égards. Le gaz naturel est principalement constitué de méthane. La valorisation de cette matière première passe forcément par la recherche et le développement de procédés efficaces de production et de transformation. Aujourd'hui, les procédés industriels intéressants et économiques pour la valorisation du méthane sont basés sur la production de gaz de synthèse ($H_2 + CO$).

Le reformage à sec du méthane par CO_2 (RMC) est l'un des procédés les plus efficaces pour des raisons environnementales et industrielles. L'intérêt écologique de cette réaction est la consommation de deux gaz responsables de l'effet de serre (CH_4 et CO_2). Ces derniers peuvent être convertis en gaz de synthèse, à haute valeur ajoutée via ce procédé. En outre, le développement de la technologie de l'énergie solaire en fait une source d'énergie alternative pour le RMC qui est hautement endothermique et nécessite une température élevée (supérieure à $700^\circ C$) pour la conversion des deux gaz (CO_2 et CH_4). Raisons pour lesquelles, ce procédé peut être qualifié de durable et efficace du fait de l'allègement du problème environnemental mais aussi de la production de gaz de synthèse à haute valeur ajoutée. Par conséquent, le développement des catalyseurs bon marché ayant une bonne résistance au carbone est crucial pour la mise en œuvre de la réaction RMC à l'échelle industrielle.

Les catalyseurs à base de $Ni-SiO_2$ et $Ni-Al_2O_3$ sont typiques et adaptés à cette réaction en raison de leur résistance mécanique, de leur bonne stabilité chimique et thermique en plus de leur faible coût et de leur disponibilité. Cependant, les problèmes majeurs rencontrés dans les catalyseurs supportés, en particulier ceux à base de nickel, sont les

phénomènes de désactivation dus au dépôt de carbone et au frittage des espèces actives. En effet, ce dépôt favorise la formation de carbone inactif à la surface et entraîne ainsi une perte d'activité. Pour remédier à ces problèmes, de nombreux travaux ont été consacrés au contrôle de la taille des particules de Ni et des recherches intensives ont été menées pour développer de nouvelles méthodes de synthèse ou d'améliorer des processus déjà connus afin d'élaborer des catalyseurs, au nickel, efficaces, ayant de fines particules métalliques bien dispersées sur le support. A ce jour, des résultats prometteurs ont été obtenus en améliorant les interactions métal-support. Les effets de confinement dans les supports mésoporeux et les structures cœur-coquille (Core-Shell) obtenues par différentes méthodes de synthèse originales à l'exemple de la microémulsion, se sont révélés être une excellente approche pour contrôler et stabiliser efficacement les particules de nickel, en empêchant ainsi la formation de coke durant la réaction RMC. Les catalyseurs supportés sur la silice mésoporeuse sont connus pour leurs activités catalytiques élevées par rapport à la silice commerciale cependant, les structures mésoporeuses ordonnées ne sont pas stables à des températures élevées en présence d'eau produite par la réaction inverse de formation de l'eau (water gas shift). Ce problème peut être résolu en modifiant la surface par l'ajout des promoteurs sous forme d'oxydes métalliques basiques comme MgO.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans le présent travail d'une part à l'étude de l'influence de la méthode de synthèse (imprégnation et microémulsion) et d'autre part à l'effet du support (SiO_2 et Al_2O_3) sur les performances catalytiques des catalyseurs à base de Ni dans la réaction de reformage à sec du méthane. Ainsi, nous avons tenté d'optimiser, de mieux comprendre et de mieux définir les propriétés adéquates pour chacun des catalyseurs afin d'améliorer son efficacité et ses performances catalytiques dans le reformage à sec du méthane. Pour ce faire, et dans le but d'étudier l'effet de la méthode de synthèse, deux types de catalyseurs à base de Ni supportés par SiO_2 et Al_2O_3 ont été préparés par la méthode de microémulsion, notés Ni-Si-ME et Ni-Al-ME et leurs homologues Ni supportés sur l'alumine et la silice mésoporeuse, désignés Ni/ Al_2O_3 et Ni/SBA15 préparés par imprégnation. Nous avons aussi étudié l'effet de l'ajout du promoteur Mg sur les performances catalytiques du catalyseur Ni-Mg/SBA15 dans le reformage à sec du méthane. Les catalyseurs frais ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse : XPS, DRX, RTP- H_2 , N_2 -physiosorption et les catalyseurs usés par DRX, MEB et ATG-ATD afin d'établir une corrélation entre leurs propriétés physico-chimiques et catalytiques.

Enfin, ce travail a été entrepris pour explorer et comparer les performances catalytiques de ces différents catalyseurs possédant différentes propriétés physicochimiques, dans le reformage à sec du méthane dans des conditions de réaction sévères (à haute température 700°C et 800°C, mélange réactionnel CH₄/CO₂ (50:50) et sans gaz diluant) pour s'approcher des conditions industrielles.

Le présent manuscrit comprend quatre chapitres et une conclusion générale.

- Le premier chapitre est consacré à une analyse bibliographique détaillée sur la réaction de reformage à sec du méthane, les réactions secondaires qui l'accompagnent, le mécanisme réactionnel ainsi que les réactions responsables de la désactivation du catalyseur durant la réaction. Les différents catalyseurs de reformage utilisés, leur forme, leur nature, les phénomènes de leur désactivation et les différentes propriétés influençant l'activité catalytique sont également abordés dans ce chapitre. Il était important de consacrer une partie de cette bibliographie à décrire les différentes méthodes de préparation des catalyseurs utilisés avec le plus de détails possibles sur la méthode de microémulsion qui représente l'approche utilisée tout au long de notre travail.
- Le second chapitre traite des protocoles de préparation adoptés pour la synthèse de nos catalyseurs, les techniques de caractérisations physico-chimiques ainsi que la description du test catalytique utilisé relatif au reformage du méthane par le dioxyde de carbone.
- Le chapitre III comporte l'analyse des résultats des caractérisations physico-chimiques des différents catalyseurs synthétisés.
- Le chapitre IV a porté sur l'étude de la réactivité des catalyseurs en fonction de la méthode de préparation et de la température de réaction. Des tests de stabilité ont été également réalisés sur certains catalyseurs notamment, les plus performants. A la fin de ce chapitre, nous avons exposé les résultats de caractérisation des catalyseurs après test de stabilité sous flux réactionnel.
- Une conclusion générale vient clore ce manuscrit et faire une synthèse de l'essentiel des résultats obtenus.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Gaz naturel

I.1.1. Généralités

Le gaz naturel est la source d'énergie la moins polluante et la plus abondante (AIE, 2012). Ses réserves mondiales ainsi que sa consommation sont en constante progression. En effet, actuellement elles ont une durée de vie estimée à 60 ans environ si le rythme de consommation reste constant. D'après l'agence internationale de l'énergie (AIE, 2012) (Figure I.1), la demande mondiale de gaz est amenée à augmenter de 2,1%/an d'ici 2030. La Russie dispose des plus importantes réserves dans le monde, soit 32% au total, devant l'Iran (15%) et le Qatar (13%). 60% de ces réserves appartient à Gazprom, qui possède à lui seul 17% des réserves mondiales de gaz naturel. Quant à la production, elle est essentiellement réalisée par la Russie et les Etats-Unis qui totalisent 42% de la production mondiale. La majorité est utilisée pour la production d'énergie électrique.

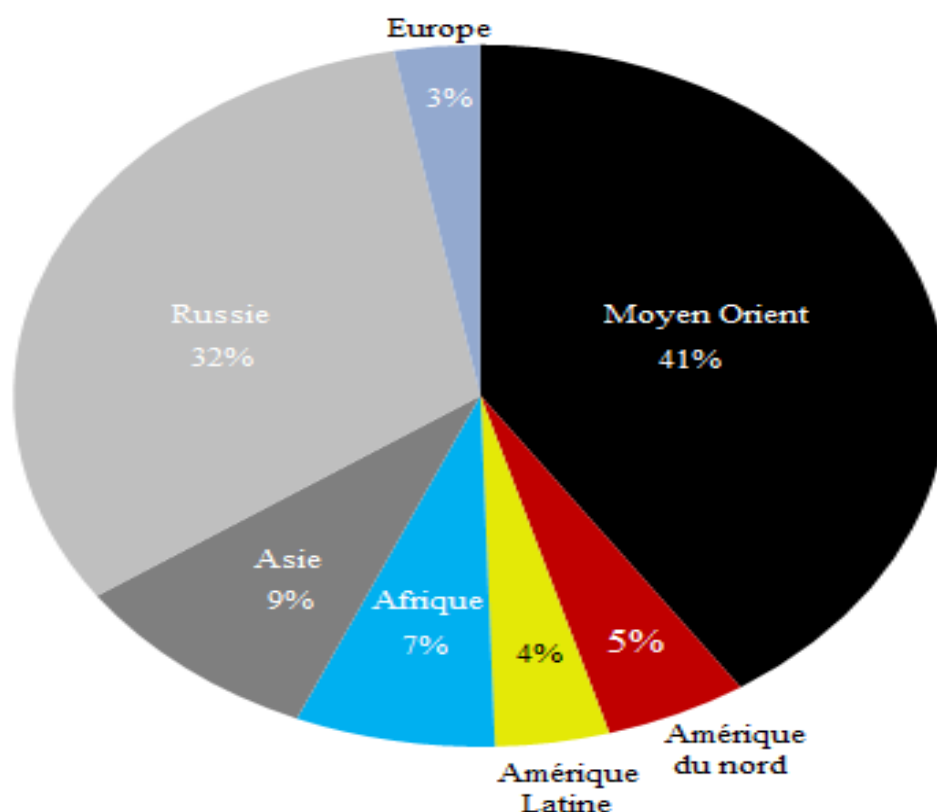


Figure I.1 : Les réserves de gaz naturel dans le monde
Source : Agence Internationale de l'Énergie – 2012

Le gaz naturel est préféré à d'autres énergies pour des raisons d'ordre économique et environnemental. La difficulté de transport du gaz naturel représente cependant un frein au développement de sa commercialisation internationale. Il peut être transporté par gazoduc sous forme de gaz comprimé ou par méthanier après liquéfaction. 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. Le transport par méthanier nécessite la liquéfaction du gaz naturel qui est transporté sous la forme liquide à la pression atmosphérique aux environs de -160°C . Cette solution est préférée pour les grandes distances. Une autre solution consiste à convertir le gaz naturel par voie chimique en un produit liquide, tel que le méthanol ou l'essence, dans les conditions ambiantes [1].

I.1.2. Valorisation du méthane

Le constituant majoritaire du gaz naturel est le méthane. Il contient également des impuretés, tels que les composés soufrés (H_2S), les composés azotés, du dioxyde de carbone CO_2 ou des métaux lourds (Hg, Pb, As), qu'il convient d'éliminer avant son utilisation. Il contient également en proportions variables des hydrocarbures légers. C'est ainsi que « la valorisation du gaz naturel » revient souvent à valoriser le méthane.

Le méthane est difficilement converti d'une manière directe car l'énergie de la liaison C-H est forte et donc difficile à rompre (104 kcal/mol à 298 K). La plupart des études de conversion directe du méthane en produits intéressants sont restées au stade expérimental. C'est le cas du brevet de Benson relatif à la formation d'hydrocarbures saturés et insaturés à partir d'une flamme CH_4/Cl_2 [2] ou encore la pyrolyse du méthane à haute température en présence d'hydrogène pour la formation de composés C, de benzène et d'hydrogène ainsi que du procédé Gaz de France pour la formation d'acétylène à partir de méthane dans une flamme H_2/O_2 [3-4].

Actuellement, la voie la plus prometteuse économiquement pour la conversion du méthane consiste à sa valorisation en gaz de synthèse (Syngas : $\text{H}_2 + \text{CO}$) suivant les différents procédés résumés dans le Tableau I.1 [5]. Il peut être obtenu par vaporeformage, reformage à sec ou oxy-reformage du méthane, ainsi que par décomposition du méthanol [6-7]. Le procédé le mieux maîtrisé et qui est utilisé à l'échelle industrielle, pour la production de l'hydrogène et du gaz de synthèse, est le vaporeformage du méthane [8].

Tableau I.1. Différents procédés de valorisation du méthane en syngaz

Procédé	Réaction	$\Delta H_{25^{\circ}\text{C}}(\text{kJ/mol})$	Application industrielle
Vaporeformage	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (1)	206	Production de gaz de synthèse
Reformage à sec	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \Leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (2)	247	Production de gaz de synthèse
Oxydation partielle	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ (3)	-36	Production de gaz de synthèse
Reformage autotherme	$\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$ (4)	-520	Production de H_2O , CO de gaz de synthèse de H_2 et de CO_2
	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (5)	206	
	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (6)	-41	

I.1.3. Gaz de synthèse ($\text{H}_2 + \text{CO}$)

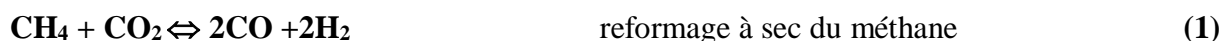
Le gaz de synthèse (mélange de CO et H_2) est un intermédiaire réactionnel pour la production d'autres produits de hautes valeurs ajoutées tels que le méthanol, les alcools supérieurs, les aldéhydes, les acides carboxyliques et les hydrocarbures. La production d'hydrocarbures liquides a suscité beaucoup d'intérêt ce qui est le cas des travaux de Franz Fischer et Hans Tropsch qui consistent à hydrogéner le monoxyde de carbone sur des catalyseurs à base de fer, de nickel ou de cobalt, à pression atmosphérique et à des températures comprises entre 180 et 250°C.

I.2. Reformage à sec du méthane

La réaction de reformage à sec du méthane, donnée par l'équation (2) du Tableau I.1 est endothermique ($\Delta H^{25^{\circ}\text{C}} = +247 \text{ kJ/mol}$). Elle est thermodynamiquement favorisée à des températures au-dessus de 640°C ($\Delta G^{25^{\circ}\text{C}} = +173 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta G^{800^{\circ}\text{C}} = -44 \text{ kJ/mol}$). Elle présente un double intérêt : écologique car elle consomme deux gaz (CH_4 et CO_2) à effet de serre et industriel qui concerne la production de gaz de synthèse. La composition du gaz de synthèse, obtenue via ce procédé, correspond à un rapport H_2/CO égal à 1. Cette composition

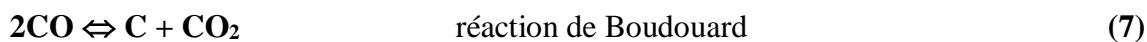
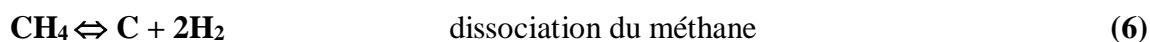
est privilégiée dans plusieurs procédés tels que les réactions de carbonylation [9-10].

Actuellement de nombreux travaux de recherche aboutissent à des résultats prometteurs pour le développement de cette réaction [11-12], mais jusqu'à présent, l'évolution industrielle n'est toujours pas atteinte. Cette réaction est généralement accompagnée de certaines réactions secondaires :



Le reformage sec du méthane requiert des températures relativement élevées, de ce fait il est impératif d'utiliser et de développer des catalyseurs actifs et stables à de plus basses températures possibles. A cet effet, plusieurs catalyseurs ont été utilisés, parmi eux ceux à base de nickel qui reste le plus utilisé du fait de sa bonne activité comparable à celle des métaux nobles, sa disponibilité et son prix relativement bas.

Néanmoins, le problème majeur de la réaction de reformage à sec est la désactivation du catalyseur. Cette désactivation a pour origine la formation de coke à la surface active et / ou la transformation structurelle des sites actifs (frittage, recombinaison des composés actifs à haute température (>800°C)). Les principales réactions responsables de la formation de coke et qui sont mises en jeu lors du reformage du méthane sont : la décomposition du méthane, la réaction de Boudouard et la réaction de production de l'eau, comme indiqué ci-dessous :



Une étude de Zhang et coll [13] a évalué la variation des constantes d'équilibre pour les réactions ((6), (7), (8) et (1)) en fonction de la température. Ces auteurs ont constaté que la constante d'équilibre de la réaction de décomposition de CH_4 (réaction(6)) augmente considérablement avec l'augmentation de la température de réaction. Ainsi, la conversion élevée du méthane est favorisée à haute température. Les deux autres réactions de dépôt de carbone (réaction de Boudouard et la réaction inverse de gazéification du carbone) sont exothermiques et thermodynamiquement favorables à de basses températures (figure I.2).

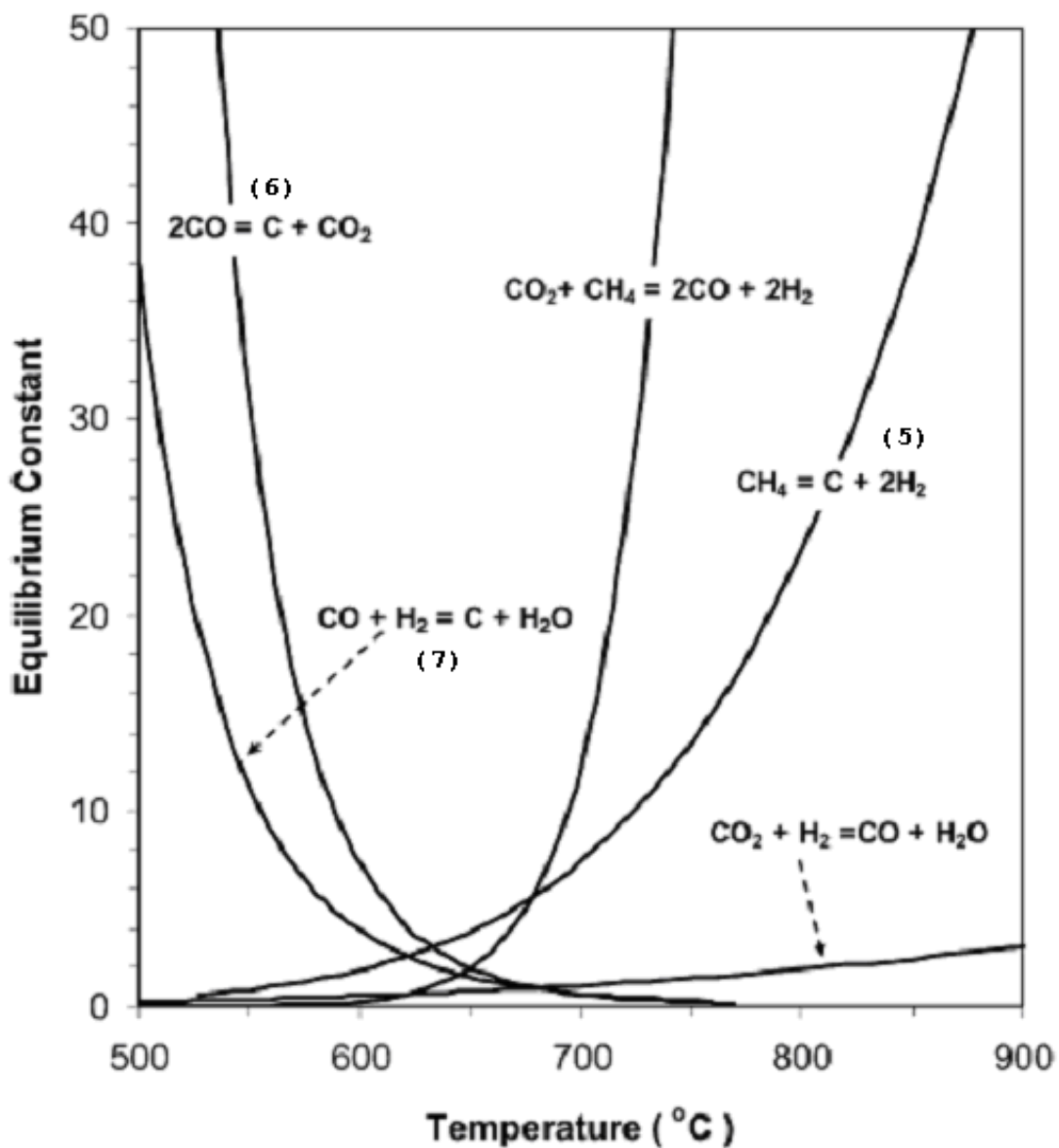
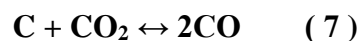


Figure I.2. Variation des constantes d'équilibre pour les réactions (1, 6, 7 et 8) en fonction de la température [13]

Afin de limiter la formation de carbone durant la réaction de reformage à sec du méthane, il est possible d'ajouter un léger excès d'oxydant au mélange réactionnel.

De même, en reformage à sec, un ajout de CO₂ favorisera la réaction inverse de Boudouard :



La formation de carbone et la nature de ce dernier dépendent également de la pression et de la température de réaction. Celles-ci influent sur la composition des produits à l'équilibre thermodynamique.

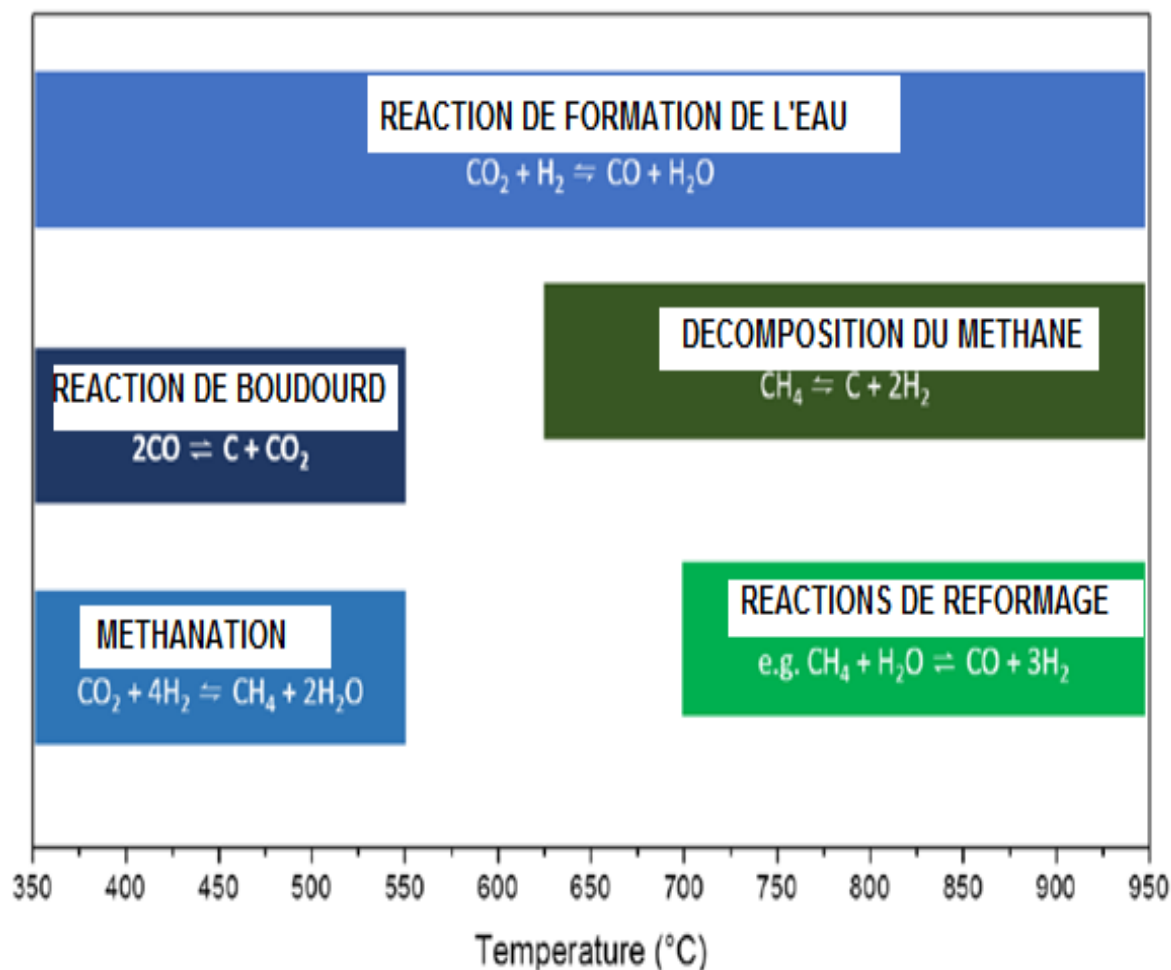


Figure I.3. Domaines de températures favorisant les principales réactions secondaires pendant le processus de RMC

I.3. Catalyseurs de reformage à sec du méthane

Le dioxyde de carbone et le méthane sont deux molécules stables, leur activation nécessite l'utilisation de catalyseurs métalliques très actifs. Les propriétés catalytiques de ces catalyseurs peuvent être affectées par plusieurs paramètres, telles que métal actif, support, promoteur, température et conditions de prétraitement, environnement réducteur, méthode de préparation, taille des particules, forme et type du réacteur.

Au cours de ces dernières décennies, de grands efforts ont été entrepris pour développer des catalyseurs très actifs et stables pour la réaction RMC.

La désactivation des catalyseurs de RMC est principalement causée par la formation de coke, qui peut entraîner le blocage des pores et des sites actifs, le frittage des particules métalliques de la phase active et / ou l'oxydation des sites actifs métalliques. L'utilisation de différents types de catalyseurs, de supports, de promoteurs et de méthodes de préparation peuvent réduire ces phénomènes de désactivation. Après consultation de plusieurs travaux de recherche, une synthèse est réalisée ci-après, sur l'influence de ces paramètres sur l'activité catalytique des catalyseurs testés dans la réaction de reformage à sec du méthane.

I.3.1. Catalyseurs d'oxyde simple supportés et nature du métal

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

Dans la réaction de reformage du méthane, la phase active est constituée d'un métal réduit [14-16]. La réactivité vis-à-vis de cette réaction diffère d'un métal à l'autre. Les métaux les plus utilisés pour la réaction de reformage à sec du méthane sont les métaux de transition du groupe VIII B (Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir...). Le classement de ceux qui sont couramment utilisés selon un ordre d'activité décroissante est le suivant : $Ru \approx Rh > Ni > Ir > Pt \approx Pd \gg Co \approx Fe$. [17-18]. Les catalyseurs à base de Rh s'avèrent très performants avec une bonne résistance au dépôt de carbone [19-20].

Les métaux nobles présentent une meilleure activité pour la réaction de reformage du méthane et une meilleure résistance à la formation de coke. Cependant l'inconvénient majeur de ces métaux est leur prix très élevé qui est en constante augmentation. Les catalyseurs les plus utilisés sont à base de nickel (Ni^0). C'est un métal qui est très actif pour cette réaction, abondant dans la nature et peu onéreux. C'est pourquoi de nombreuses études s'intéressent au nickel qui présente une bonne activité catalytique et qui peut être jusqu'à 200 fois moins cher que certains métaux nobles. Cependant, il présente comme inconvénient le frittage dès les températures intermédiaires, et favorise la formation de coke à haute température [21-23].

I.3.2. Influence du support

Pour les catalyseurs supportés, le choix du support est aussi important que celui du métal. Son utilisation a pour avantage l'amélioration des propriétés physico-chimiques et catalytiques des catalyseurs telles que la surface spécifique, la dispersion et la morphologie. Il doit satisfaire certains critères tels que la stabilité thermique et la résistance mécanique. Cette dernière est indispensable pour supporter les conditions souvent sévères utilisées dans les procédés catalytiques.

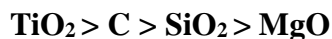
A l'exception des supports inertes, l'interaction métal-support améliore les performances catalytiques des catalyseurs en termes d'activité et stabilité [24]. Toutes ces propriétés dépendent de la nature du support, par conséquent l'activité catalytique diffère selon la nature du support.

Les catalyseurs à base de platine supportés par la zircone ZrO_2 présentent une activité supérieure à celles des solides supportés par TiO_2 et Al_2O_3 dans le reformage du méthane par CO_2 (RMC) [25]. Pour le rhodium supporté, les auteurs ont établi le classement suivant par ordre décroissant d'activité:



Dans le cas du nickel, sensible à la formation de carbone, il a été montré que le choix du support est important, ce dernier peut limiter la formation de coke et prolonger la durée de vie du catalyseur [26-28].

Une étude d'une série de catalyseurs à base de nickel dans le reformage à sec du méthane [29] a donné l'ordre suivant des activités du nickel selon le support utilisé :



Une autre étude sur le reformage à sec du méthane sur les catalyseurs à base de nickel supporté a été menée par Swaan et al [30]. Ils ont obtenu le classement suivant des activités relatives des catalyseurs selon le support utilisé :



Bradford et Vannice [29] ont rapporté que le catalyseur Ni/SiO₂, qui présente une grande surface spécifique, présente également une activité spécifique en conversion du CH₄ (turnover frequency) largement supérieure à celle obtenue sur Ni/MgO.

Wang et al [31] ont étudié la réaction de reformage à sec du méthane sur une série de catalyseurs à base de Ni déposé sur différents supports, ils ont étudié l'effet du mode de synthèse (précipitation (p) et coprécipitation (c)), l'effet de la forme allotropique (alpha (α) et gamma (γ)) et de la porosité du support (gel (g) et poudre (p)). Ils ont établi un ordre décroissant de conversion du CH₄ et du CO₂ sur ces supports:



Parmi ces catalyseurs, ceux à base de MgO(c) et γ-Al₂O₃ sont les plus actifs et les plus stables.

Récemment Xu Y et al [32] ont préparé deux catalyseurs Ni/SiO₂ et Ni/Al₂O₃ par la méthode d'imprégnation sèche, ils ont comparé leurs performances catalytiques en reformage à sec du méthane. Les résultats ont montré que le catalyseur à base de silice est actif par contre non stable contrairement à celui à base d'alumine qui est moins actif mais plus stable. Ces résultats ont été expliqués par la présence de fortes interactions Ni-Al₂O₃ qui conduisent à la formation de petites particules de Ni après réduction, contrairement au catalyseur Ni/SiO₂ où les interactions sont faibles et les particules de Ni résultantes après réduction sont grosses. Outre ces propriétés primordiales que doit présenter un support, il doit aussi présenter une

acidité faible afin d'éviter le dépôt de carbone qui entraîne une désactivation du catalyseur [33-37]

Trimm et al [38] ont classé certains supports par ordre de stabilité et d'acidité comme suit :

- Selon l'ordre de stabilité thermique décroissante :



- Selon l'ordre décroissant d'acidité:



Il ressort de cette étude préliminaire que le support doit être basique ou faiblement acide [39] et qu'il assure de fortes interactions avec les particules métalliques (métal/support). C'est dans ce contexte que récemment une corrélation entre l'acidité-basicité de surface et la désactivation a été obtenue sur deux catalyseurs à base de Ni supporté par la silice et l'alumine [40].

Cette étude a été effectuée en préparant différentes acidité-basicité par deux méthodes de synthèse, la méthode solvothermale et la méthode d'imprégnation. Leur activité est suivie dans le reformage du méthane. Les résultats obtenus ont montré que les catalyseurs avec des surfaces plus acides ou plus basiques sont les plus exposés à la désactivation et au frittage des particules métalliques. Les catalyseurs avec une forte acidité favorisent le craquage du méthane alors que la désactivation par la réaction de Boudouard est due à l'oxydation des métaux par la présence d'une forte basicité [40].

La silice et l'alumine sont les deux supports les plus appropriés, en raison de leur résistance mécanique, de leur bonne stabilité chimique et thermique et aussi leur faible coût et leur disponibilité. De même que l'utilisation des systèmes catalytiques appropriés Ni-SiO₂ et Ni-Al₂O₃ s'est avéré intéressante pour la réaction de reformage à sec du méthane.

Par conséquent, de nombreuses recherches ont été menées pour améliorer la dispersion du nickel sur ces supports étant donné que c'est une méthode efficace pour améliorer l'activité et la stabilité des catalyseurs à base de nickel.

Les propriétés acido-basiques des deux supports ainsi que leur classement par rapport à quelques autres matériaux supports sont représentées sur les Tableau I.2 et I.3 suivants.

Tableau I.2. Propriétés des deux supports Al_2O_3 et SiO_2

Support	Propriétés
Al_2O_3	Amphotère, Sites acides de Bronsted faibles, sites basiques et nucléophiles forts [42]
SiO_2	Sites acides de Bronsted faibles [42], inerte et faible interaction métal-support [43]

Tableau I.3. Classement de matériaux supports par ordre d'acidité décroissante [41]

Matériaux	Classement selon leur acidité et/ou basicité
Acide fort	$\text{AlCl}_3 > \text{Zéolithes}$
Acide moyen	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 = \text{Tamis moléculaire}$ MCM41 et MCM48
Acido-basique	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \delta'\text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Basique	$\text{MgAl}_2\text{O}_4 > \text{SiO}_2 > \text{CaO} > \text{MgO}$

• L'oxyde d'aluminium- Al_2O_3

L'alumine (Al_2O_3) est souvent employée comme support en catalyse. Il est l'un des supports les plus étudiés des catalyseurs à base de nickel [44,45]. En plus des caractéristiques communes avec la silice citées précédemment, il présente l'avantage de posséder une surface spécifique élevée et un caractère basique. Cependant, les propriétés catalytiques du catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans la réaction RMC et sa résistance à la formation du carbone dépendent de la structure du catalyseur, de sa composition, des conditions de prétraitement, calcination et de la méthode de préparation. Plusieurs études ont été effectuées afin de synthétiser des catalyseurs dont l'oxyde métallique est bien inséré dans une structure bien définie. Par conséquent, une dispersion élevée de la phase active et une faible taille de particule métallique sont obtenues [46]. Ikkour et al [47] ont utilisé des catalyseurs type hexaaluminates Ca1-

$x\text{La}_x\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$ dans le reformage à sec du méthane pour former le gaz de synthèse, une bonne dispersion du nickel métallique est obtenue durant la réaction ce qui permet d'obtenir des activités et stabilités élevées notamment sur le catalyseur $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{NiAl}_{11}\text{O}_{19}$.

Beccera et al [48] ont étudié l'influence de la température de calcination sur l'activité du catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ imprégné. L'augmentation de la température de calcination conduit à la formation majoritaire de la phase spinelle NiAl_2O_4 qui augmente la résistance du catalyseur au dépôt de carbone. Hu et al [44] ont expliqué ce résultat par le renforcement de la liaison Ni-O dans la phase NiAl_2O_4 par rapport au cristal NiO, ce qui rend la réduction du Ni^{+2} en Ni^0 plus difficile, entraînant ainsi la formation de fines particules métalliques de nickel à la surface. Des résultats similaires ont été rapportés par Chen et Ren [49]. Bhattacharyya et Chang [50] ont également montré que les catalyseurs NiAl_2O_4 préparés par coprécipitation présentent une activité plus élevée et beaucoup plus stable que $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparées par mélange physique des poudres NiO et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Kim et al [51] ont comparé les performances catalytiques de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ imprégné et de Ni supporté sur l'aérogel d'alumine préparé par la méthode sol-gel. Ils ont déduit que la méthode de préparation a une influence sur la morphologie et la taille des particules métalliques réparties à la surface du catalyseur. Le catalyseur préparé par cette dernière méthode présente une grande surface spécifique, une porosité importante et une distribution étroite de la taille des particules de nickel. En revanche, le premier a montré une distribution large de la taille de particules de Ni réparties irrégulièrement à la surface du support, ce qui influe sur ses performances catalytiques en RMC. Le catalyseur Ni supporté sur l'aérogel d'alumine présente une activité comparable à celle de catalyseur 5% $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Il est stable pendant 30h de réaction. Le catalyseur imprégné se désactive au cours des quatre premières heures de réaction en raison de la formation de carbone.

Baktash et al [52] ont mené une approche différente. Il s'agit de la préparation de «catalyseur inverse», qui a pour but la stabilisation de la structure et l'inhibition du frittage des cristallites de Ni. Cette approche consiste à recouvrir les nanopoudres de NiO avec une couche mince (environ quelques nm) d'alumine poreuse via la technique de dépôt de couche atomique. La poudre de NiO recouverte de couche d'alumine a montré une conversion de 80% de CH_4 à 800°C et une stabilité durant 12h de temps de réaction. Cependant, l'activité catalytique diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'alumine. En outre, le revêtement d'alumine empêche le frittage de la phase active et conduit à une diminution de la cokéfaction par rapport au catalyseur non revêtu.

- **L'oxyde de silicium-SiO₂**

La silice est un autre matériau utilisé généralement en catalyse comme support. Huang et al [53] ont étudié l'effet des conditions de préparation du support de silice sur son activité catalytique en réaction RMC à 700°C. Les supports de silice préparés via la méthode sol-gel présentent divers types de morphologies et de texture tels que : sphère, forme de coquille et forme d'arachide. Les meilleures activité et résistance à la cokéfaction ont été enregistrées pour la structure de silice de type coque. Ce type de support de silice permet une meilleure dispersion et l'obtention de très faibles tailles des particules de Ni. Il convient de mentionner cependant, que bien que le catalyseur en forme de coquille ait montré des conversions élevées en CH₄ et en CO₂, une quantité importante de carbone (60% de perte en poids de catalyseur) est déposée à la surface du catalyseur durant la réaction. Le type de carbone formé à la surface du catalyseur dépend également de la morphologie de la silice. Des résultats similaires ont été rapportés par Zhang et Li [54] qui ont étudié le catalyseur Ni de type cœur-coquille dans la réaction de RMC. Selon leurs études, les micros et mésopores présents dans la silice amorphe, formés lors de la calcination ont servi de canaux à travers lesquels les molécules de gaz diffusent à l'intérieur. En revanche, la structure de la coquille de silice avec des pores étroits inhibe la croissance des filaments de carbone.

L'influence des conditions de prétraitement (conditions de réduction et de calcination) du catalyseur à base de silice imprégné de Ni a été examinée par Kroll et al [55]. L'activité initiale du catalyseur ne dépend pas du prétraitement par contre il dépend de l'augmentation de la TOS. Les échantillons calcinés et réduits à des températures élevées de 700-900°C ont présenté une perte significative de l'activité catalytique tandis que le catalyseur non réduit a amélioré la stabilité. Ce résultat a été expliqué par la formation d'une couche de carbure de nickel, phase active formée à la surface juste au contact du mélange réactionnel.

I.3.3. Les supports mésoporeux Ni/SBA15

Bien que le support SiO₂ soit disponible et bon marché, le principal inconvénient de l'utilisation du SiO₂ comme support pour les catalyseurs à base de Ni est sa faible résistance au dépôt de carbone et au frittage de la phase active [29,56]. La faible activité des catalyseurs supportés par SiO₂ dans le reformage à sec du méthane a été interprétée par les faibles

interactions entre le Ni et le support SiO₂ ainsi qu'à la mauvaise dispersion des particules de Ni sur sa surface [56]. Ces faibles interactions entre nickel et support, engendrent un libre déplacement des particules métalliques de nickel à la surface du support. Par la suite, ces particules s'agglomèrent, pour en former de plus grosses, ce qui conduit au frittage du métal pendant la réaction aux hautes températures.

Ces dernières années, une grande attention est accordée à la synthèse des supports mésoporeux comme MCM-41 et SBA-15 en raison de leurs caractéristiques texturales : ils présentent de grandes surfaces spécifiques, volume poreux élevé et diamètre de pores situé dans la gamme des mésopores. Ces caractéristiques permettent l'accessibilité à une grande surface active (sites actifs), une bonne diffusion des réactifs à l'intérieur des pores et un bon contrôle de la taille des particules métalliques. Par conséquent, les systèmes Ni/SBA15 présentent une très bonne activité catalytique en reformage à sec du méthane [57].

I.3.3.1. Synthèse des supports mésoporeux

Le développement des matériaux mésoporeux à surface spécifique élevée est un domaine de recherche très actif au regard des applications potentielles de ceux-ci. Les matériaux poreux se différencient selon la taille des pores qui les constituent : d'après l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), on qualifie de microporeux un matériau dont le diamètre des pores (D_p) est inférieur à 2 nm. Les matériaux macroporeux présentent une porosité large, avec des diamètres de pore D_p supérieurs à 50 nm. Le solide est alors mésoporeux si le diamètre des pores est compris entre 2 nm et 50 nm [58]. De nouvelles structures «moléculaires» mésoporeuses présentant des pores ouverts de diamètres réguliers et s'organisant en réseau structuré connaissent un essor considérable [59-60]. La silice mésoporeuse est ainsi un matériau très utilisé dans le domaine de la catalyse [61] et de la chromatographie [62].

Devant cet intérêt croissant, de nombreux articles ont été publiés ces dernières années [63-68]. En 1992, la firme Mobil Oil Company a publié l'invention d'une nouvelle classe de silices périodiques mésostructurées dénommée M41S, premier exemple de solides mésoporeux à porosité organisée. Les silices mésoporeuses se différencient par la structure des pores à l'intérieur de la matrice : par exemple, les silices de type MCM-41, HMS et SBA-15, présentent une structure hexagonale 2D ($p6mm$). Par contre, les matériaux de type MCM-48 et MCM-50 possèdent respectivement une structure cubique 3D ($Ia3d$) et lamellaire ($p2$).

La préparation des solides mésoporeux organisés repose sur l'utilisation d'agents tensioactifs capables de former en solution aqueuse des assemblages supramoléculaires de type micelles (cationiques, anioniques, neutres ou non ioniques). Après condensation de l'espèce inorganique autour des micelles, la porosité est obtenue par élimination du tensioactif par lavage ou par calcination. Cela fait une dizaine d'années que les chercheurs se sont efforcés de comprendre le (ou les) mécanisme(s) de formation des MTS (Matériaux aux Tensioactifs Structurants). Cela reste à ce jour un sujet de débat même si plusieurs techniques ont été mises en œuvre, permettant aujourd'hui une meilleure compréhension des phénomènes. Dans le paragraphe ci-contre, quelques MTS siliciques publiés dans la littérature ainsi que leurs mécanismes de formation sont présentés.

Les différentes étapes de ce schéma réactionnel (figure II.2) montrent que les différents matériaux que l'on peut obtenir dépendent :

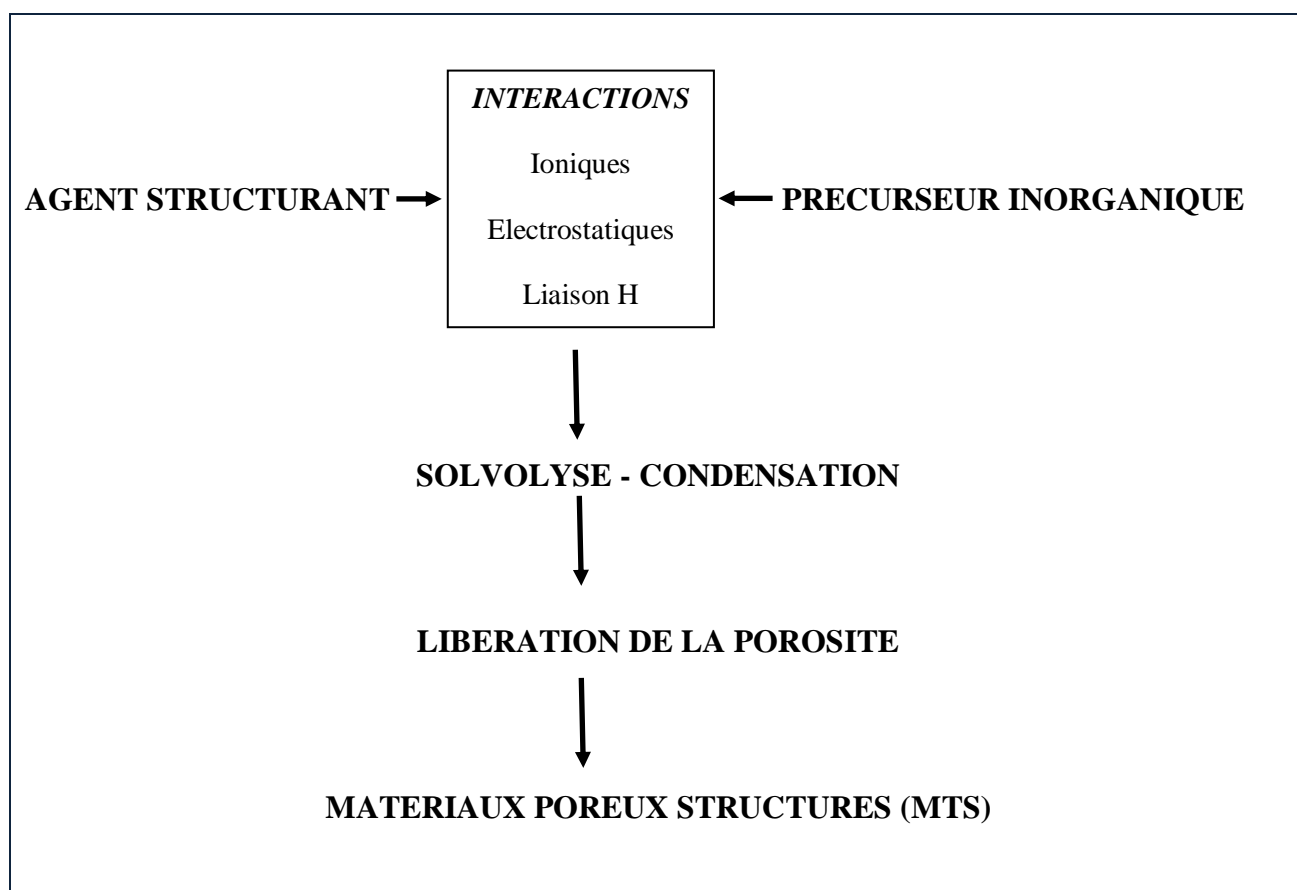


Figure I.4. Mode de synthèse des MTS

- du type de précurseur inorganique,
- du type d'agent structurant et donc des différentes interactions entre les 2 précurseurs,
- du mode de libération de la porosité.

D'après la figure I.4, on constate également qu'il est intéressant de comprendre la chimie d'agrégation des tensioactifs ainsi que les différentes interactions en résultant. En effet ce sont ces interactions qui détermineront les propriétés texturales du futur oxyde.

La synthèse des MTS (Matériaux aux Tensioactifs Structurants) est réalisée grâce aux interactions qui s'établissent entre la tête polaire du tensioactif (S) et la phase inorganique (I). Cette dernière peut être présente sous diverses formes : dans le cas de la silice, la phase inorganique peut être chargée négativement (I^-) ou positivement (I^+) selon les conditions de synthèse (pH, température, concentration et nature de l'agent tensioactif.) ou peut se présenter sous forme d'alcoolates partiellement hydrolysés (I^0).

Ces différents types d'interactions sont schématisés dans le Tableau. II.4 où les sigles des différents MTS obtenus par ces interactions sont indiqués.

Tableau. II.4. Les différents types de MTS en fonction des interactions entre agent structurant et précurseur inorganique

Interaction	Tensioactif	Phase inorganique	Nomenclature des MTS
S^+I^-	S^+	I^-	MCM-41, MCM-48
S^-I^+	S^-	I^+	
S^+XI^+ (avec X : Cl, Br,...)	S^+	I^-	SBA-1, SBA-3
$S^-M^+I^-$ (Avec M : Na, K,...)	S^-	I^+	
$(S^0H^+)(XI^+)$	S^0	I^+	SBA-15, SBA-16
N^0I^0	N^0 (R-NH ₂)	I^0	HMS
S^0I^0	S^0	I^0	MSU
S-I	S	I	TMS-1

Remarque

L'utilisation de tensioactifs de différentes longueurs de chaîne permet un ajustement de la taille des pores [69].

- Pour accéder à des tailles de pores supérieures, dans certains cas, un agent organique auxiliaire ou agent de gonflement, généralement un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, qui se loge au cœur des micelles du tensioactif (partie hydrophobe) peut être ajouté. Il aura pour effet d'augmenter sensiblement la taille des micelles [60] [70].
- Des traitements post-synthèses, comme un traitement hydrothermal à haute température, peuvent conduire à une augmentation de la taille des mésopores [71-72].

Le schéma ci-dessous (figure I.5), montre les différentes combinaisons possibles pour des tensioactifs anioniques et cationiques.

Surfactant →	Cationique		Anionique		
Espèces inorganiques solubles ↓	a. R'=R=CH ₃ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₇ b. R=CH ₃ , R'=H, (CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻ , OH C ₂ H ₅ , C ₂ H ₄ OH, CH ₂ - c. (NR,R')= , , C ₂ H ₅ N		C_nH_{2n+1} $n = 8 - 22$		
Cationique	S⁺XI⁺ Oxyde de silicium (hexagonal, cubique Pm3n, lamellaire) Phosphate de zinc (lamellaire)		SI⁺ Oxyde de plomb (hexagonal, lamellaire) Oxydes de Mg, Al, Ga, Mn, Fe, Co, Ni et Zn (lamellaire)		
Anionique	S⁻I⁻ Oxyde d'antimoine (V) (hexagonal, cubique Ia3d) Oxyde de tungstène (VI) (hexagonal) MCM-41 (hexagonal) MCM-48 (cubique Ia3d), silicate (lamellaire)		S⁻M⁺I⁻ Oxyde de zinc (lamellaire) Oxyde d'aluminium (lamellaire)		
Phases observées					
	Hexagonal		Cubique (Ia3d)	Cubique (Pm3n)	Lamellaire

Figure I.5. Modes de synthèses utilisant différents tensioactifs et espèces inorganiques solubles. Schéma issu des références [63-69].

I.3.3.2. Synthèses de la silice de type SBA15

Les silices SBA-15 sont préparées en utilisant un polymère à base de glycols (tensioactif non ionique), plus particulièrement les co-polymères à trois blocs constitués d'un assemblage d'unités de polyéthylène glycol-polypropylène glycol-polyéthylène glycol tels que les Pluronic commerciaux (P123). Le mécanisme de formation est donc de type $(S^0H^+)(X^+I^-)$. Ces solides présentent un arrangement des pores, hexagonal ordonné possédant des murs inorganiques (ou parois) épais (entre 3 et 7 nm). La taille des pores est ajustable, de 4 à 15 nm environ (Figure I.6). Une telle épaisseur de mur favorise une grande stabilité thermique et hydrothermale, mais entraîne des surfaces spécifiques inférieures à celles obtenues sur des solides de type HMS ou MCM-41. La taille des pores dépend des conditions de synthèse. En effet, elle est facilement contrôlée par la durée et la température de vieillissement du gel synthétisé [73-74].

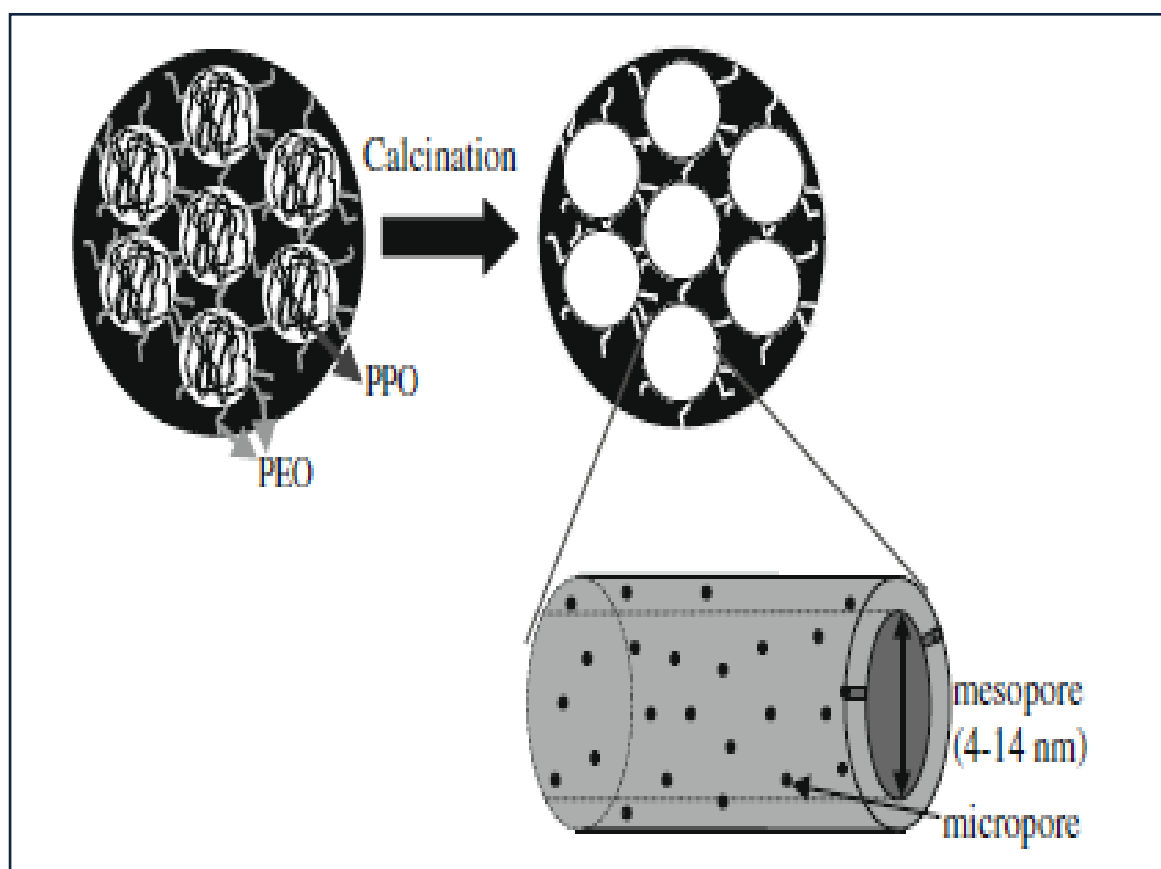


Figure I.6. Schéma représentatif de SBA-15 avant et après calcination [75]

I.3.3.2. Reformage à sec du méthane sur les catalyseurs Ni/SBA15

Une série de catalyseurs à base de nickel déposé sur plusieurs silices mésoporeuses ordonnées, Ni-SBA-15, Ni-KIT-6 et Ni-MCM-41, a été développée par Zhang et al [76]. Elle est préparée via une méthode de broyage simple à l'état solide. L'étude de l'activité de ces catalyseurs en reformage à sec du méthane a montré 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 empêche 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 du support. Le classement décroissant de l'activité, la stabilité et la résistance au dépôt de carbone après 100h de réaction suit l'ordre suivant :

Ni-SBA-15 > Ni-KIT-6 > Ni-MCM-41

L'activité catalytique du nickel supporté sur la silice mésoporeuse ordonnée SBA-15 préparée par imprégnation et précipitation assistée par l'acide ascorbique a été étudiée par Galvez et al [77]. L'utilisation de l'acide ascorbique comme agent réducteur entraîne la formation des espèces de Ni à l'intérieur des mésopores de SBA-15, ce qui améliore l'activité et la stabilité du catalyseur.

Kang et al [78] ont préparé des nanoparticules de Ni, confinées dans le support SBA15 par la méthode d'imprégnation modifiée en utilisant le précurseur de Ni prétraité avec du polyéthylène imine (PEI). Ces catalyseurs ont montré une activité stable à 750°C pendant 40h 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 forme cubique apparaît, engendrant de nanoparticules de NiO bien dispersées qui améliorent les performances catalytiques en reformage de méthane [79]. Des catalyseurs Ni-SBA-15 ont également été préparés par la méthode d'imprégnation avec de l'éthylène glycol (EG) comme solvant. L'étude a montré que Ni²⁺ coordonnés avec EG s'insèrent facilement dans les canaux de la SBA-15 grâce à 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 empêche également la migration et le frittage des nanoparticules de Ni [80]. D. Sellam et al [81] a utilisé la méthode d'autocombustion pour préparer une structure pérovskite confinées dans les pores d'un support SBA (20 LaNi-SBA(10)). La réduction de tels précurseurs composites sous hydrogène génère des nanoparticules de NiO de taille de l'ordre de 3 nm et homogène. Le contrôle de la taille et de la distribution granulométrique des nanoparticules métalliques a clairement amélioré l'activité catalytique dans la réaction de reformage à sec du méthane. De plus, ces matériaux composites présentent une excellente stabilité dans des conditions de réaction sévères.

I.3.4. Influence de l'ajout d'un promoteur

Bien que les catalyseurs supportés sur la silice mésoporeuse ont toujours présenté de meilleures activités catalytiques par rapport à la silice commerciale, ces structures mésoporeuses ordonnées ne sont néanmoins pas stables à des températures élevées en présence d'eau produite par la réaction inverse de formation de l'eau (water gaz shift) [79]. Ce problème peut être réglé en modifiant la surface par l'ajout des promoteurs sous forme d'oxydes métalliques basiques [82-89].

Les promoteurs sont des substances non actives utilisées afin d'améliorer les performances catalytiques du catalyseur [90]. Ils améliorent la dispersion du métal actif dans le support par les fortes interactions métal-support. Ils augmentent aussi la basicité des catalyseurs [91]. Leur influence sur la stabilité et l'activité du catalyseur peut s'expliquer par leur capacité à modifier la structure de ce dernier (type de sites actifs, sites supplémentaires). Ces promoteurs peuvent être divisés en trois groupes:

- i. les métaux alcalins ou alcalino-terreux, tels que K, Li, Mg, Ca, Ba,
- ii. les métaux des terres rares, tels que Ce, Zr, La
- iii. les autres métaux, tels que Au, Ag, Sn, Bi, As, Pb et Cu.

Dans la réaction RMC l'utilisation de différents types de promoteurs a généralement pour but d'augmenter la stabilité du catalyseur plutôt que son activité. C'est le cas du magnésium Mg qui a été largement étudié par plusieurs auteurs comme promoteur du nickel supporté sur l'alumine [92-96] et la silice [87,96-97].

Généralement, l'addition de faibles quantités de magnésium au catalyseur à base de Ni supporté par Al_2O_3 a un double effet :

- i. Celui de modifier la disposition des particules de Ni, en raison de la formation de la phase spinelle MgAl_2O_4 et d'empêcher la formation de la phase NiAl_2O_4 inactive. Ceci peut être attribué au caractère basique de MgO, qui lui permet de réagir de préférence avec Al_2O_3 à caractère acide.
- ii. Le second effet est le fait que MgO inhibe l'agglomération des dépôts de coke par une gazéification efficace du CO_2 .

Les deux effets conduisent à une très bonne stabilité du catalyseur [92]. Le dopage du catalyseur Ni par BaO, MgO et CaO [92] permet la suppression de coke dans le cas de l'ajout de 3% de Mg. Bien que le promoteur Mg augmente la stabilité de ce catalyseur, il a par contre un effet négatif sur la conversion du CO_2 et du CH_4 . Par ailleurs dans leur étude, Sengupta et al [94] ont comparé l'activité des catalyseurs Ni/ Al_2O_3 promu par Mg et Ca. Le résultat a montré que l'addition de Ca est plus efficace que celle de Mg. Par conséquent, l'activité catalytique en terme de conversion de CO_2 et CH_4 et la stabilité du catalyseur sont plus améliorées pour le matériau promu par le Ca par rapport aux catalyseurs promu par Mg et celui non promu.

L'interaction métal-promoteur joue deux rôles essentiels. Le premier est d'améliorer la dispersion métallique au moyen du promoteur qui conserve les petites particules métalliques formées lors de la réduction et du reformage. Le second rôle est de permettre la gazéification du coke formé. A cet effet l'ajout de métaux de la classe des terres rares entraîne la réduction du dépôt de carbone par l'augmentation de la dispersion des particules de NiO sur la surface du support qui est due aux fortes interactions entre Ni et le support SiO_2 [96]. Dans ce contexte, Zhu et al [97] ont comparé les effets des promoteurs La, Mg, Co et Zn sur les propriétés catalytiques du catalyseur Ni/ SiO_2 dans le RMC. Les meilleures performances catalytiques ont été observées pour le catalyseur promu par 5% de La. En effet, il présente une excellente stabilité dans le RMC pendant 30 h de réaction. Une stabilité similaire a été observée avec le catalyseur dopé par Zn. Quant à l'addition de Mg, elle inhibe la réaction RWGS et augmente ainsi le rapport molaire H_2/CO .

Dans le but d'améliorer la basicité, qui est un facteur important pour la stabilité du catalyseur, plusieurs types de catalyseurs à base de Ni supportés par la silice et préparés par différentes méthodes de synthèse ont été développés et des promoteurs alcalins en particulier, le Mg ont été rajoutés dans le catalyseur. L'efficacité de ce dernier dépend fortement de sa charge, de la méthode de synthèse ainsi que du sel précurseur du promoteur utilisé. Le facteur optimal obtenu diffère d'un type de catalyseur à l'autre comme cela a été rapporté par plusieurs auteurs. Parmi eux, Zhu et al [97] ont mené une étude sur les catalyseurs Ni/SiO₂ promus par le Mg avec différents précurseurs de Mg, préparés par différentes séquences d'imprégnation et testés dans le reformage du méthane. L'imprégnation de Mg (CH₃COO)₂ avant Ni a conduit à la formation de fortes interactions des espèces de nickel avec le support et ainsi, à la formation d'espèces stables de Ni₂SiO₄ et Mg₂SiO₄. Ce qui inhibe le frittage du Ni métallique et entraîne de meilleures activité et stabilité du catalyseur. Une autre étude sur des matériaux SBA-15 revêtus de MgO avec des teneurs en MgO allant de 2 % à 15 % en poids a été menée par N. Wang [86]. Ces systèmes catalytiques ont été préparés par une méthode de synthèse en une seule étape en mélangeant directement les précurseurs. Un autre support SBA-15 modifié avec 8% en poids de MgO a été également préparé par la méthode d'imprégnation conventionnelle. Ces matériaux basiques ont été imprégnés avec du nickel et testés dans la réaction de reformage à sec du méthane. Les catalyseurs Ni/SBA-15 revêtus de MgO présentent une meilleure activité catalytique par rapport au catalyseur imprégné Ni /SBA-15. Le catalyseur avec une charge de 8% en poids de MgO montre une excellente activité catalytique. L'échantillon revêtu de MgO a donné de meilleurs résultats que celui imprégné pendant le test de stabilité. Pour les catalyseurs supportés par SBA-15, le confinement de Ni dans les pores inhibe l'agrégation des particules de Ni. Le revêtement de MgO induit une bonne dispersion des espèces Ni, ce qui conduit à une très bonne stabilité et une forte résistance à la formation de carbone. J.S. Chang et al [98] a rapporté que les promoteurs alcalins tels que K, Ca et Mg améliorent la résistance au dépôt de carbone et la stabilité des catalyseurs à base de zéolite dans la réaction de RMC. Leur forte basicité augmente la chimisorption du CO₂, ils favorisent la réaction de dissociation du CO₂ en produisant des espèces d'oxygène, qui éliminent le carbone formé sur le métal Ni. En revanche, De Jesus et al [99] ont étudié l'effet de la charge de MgO sur les catalyseurs à base de nickel supportés par la zéolite β et ont constaté que la quantité de dopage optimale est de 10 % en poids. Ce pourcentage permet une bonne dispersion de Ni et de fortes interactions métal- support. Par

conséquent, le catalyseur promu présente de bonnes performances catalytiques en termes de stabilité et la résistance à la formation de carbone.

Un catalyseur de forme cœur-coquille (core-shell) à base de phyllosilicate Ni et Ni-Mg, a été également synthétisé par la méthode hydrothermale [100]. Une forte basicité et une bonne accessibilité du Ni aux réactifs ont été facilement obtenues ce qui permet au catalyseur une activité élevée et une bonne résistance au carbone.

I.3.5. Influence de la méthode de préparation

Les performances des catalyseurs dépendent, entre autres, du choix judicieux de leur préparation qui est un facteur crucial pour obtenir un catalyseur adéquat avec les performances recherchées. Celles-ci doivent 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 sites actifs bien dispersés. Les méthodes chimiques utilisées sont généralement l'imprégnation, le sol-gel, la co-précipitation, l'autocombustion, hydrothermale et la microémulsion. Il existe dans la littérature d'autres méthodes de synthèse des catalyseurs, on ne peut pas toutes les évoquer dans cette étude. Nous nous sommes contentés de ne citer que les techniques les mieux et les plus utilisées pour l'élaboration des systèmes catalytiques avec les caractéristiques souhaitées. Dans notre travail deux méthodes ont été utilisées pour la préparation de nos catalyseurs: la microémulsion et l'imprégnation à sec.

La description de ces méthodes de synthèse est brièvement rapportée dans ce chapitre, toutefois, la méthode de microémulsion qui est adoptée pour la préparation de nos catalyseurs est décrite avec un peu plus de détails.

I.3.5.1. Méthode par Imprégnation

L'imprégnation [101] est la méthode la moins onéreuse et la plus facile à développer à l'échelle industrielle [102-103]. Elle consiste à imprégner le support, qui est généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active. L'étape principale de cette méthode est le mouillage du support solide, en suspension dans l'eau, par des solutions de sels précurseurs de la phase active, suivie d'un séchage et d'une calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la détermination de la texture finale du catalyseur.

I.3.5.2.Méthode par Sol-gel

Le procédé sol-gel représente une autre méthode d'élaboration des matériaux sous forme de poudres ou / et de films [104-105]. Le principe de ce procédé consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation des précurseurs moléculaires en solution. Il est ainsi possible d'obtenir des espèces plus ou moins condensées qui se forment à partir des "sols" des "gels", d'où le nom du procédé. Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques et d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals. Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température modérée proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes qui seront à leur tour traités thermiquement. Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont : la voie inorganique ou colloïdale et la voie métallo-organique. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH (Eq. 1), puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M (Eq. 2).



I.3.5.3.Méthode par Auto-combustion

Cette méthode est généralement utilisée pour la préparation des oxydes mixtes tels que les pérovskites, elle utilise les propriétés explosives d'un agent complexant mélangé aux précurseurs des oxydes de la pérovskite [106] comme l'urée, le nitrate d'ammonium, la glycine ou un surfactant. Après séchage et calcination entre 500 -700°C, les pérovskites obtenues présentent des surfaces spécifiques comprises entre 20 et 38 m².g⁻¹.

I.3.5.4.Méthode Hydrothermale

Il s'agit d'une synthèse à haute température et sous pression réalisée généralement dans des autoclaves bien étanches, ce qui permet de générer une élévation de pression de façon autogène. Dans les méthodes solvothermiques la distinction est faite entre les méthodes hydrolytiques où l'eau est employée comme solvant et les méthodes non-hydrolytiques

utilisant généralement des solvants apolaires. Cette méthode est basée sur l'augmentation de la solubilité et de la réactivité des sels de métaux et des complexes présents dans le milieu à haute température et haute pression. Elle permet également d'atteindre des conditions critiques

où la tension superficielle de l'interface solide-solvant se trouve largement diminuée alors que la viscosité du solvant et sa capacité de solvation demeurent assez élevées. Les produits obtenus sont cristallins. Le choix du solvant et du tensioactif employés ainsi que la température et la concentration en précurseur permettent d'obtenir des mono dispersions de nanoparticules. Certains auteurs préfèrent généralement les méthodes de synthèse en phase liquide pour la synthèse des nanoparticules, vu leur caractère modulable et les conditions opératoires requises assez faciles à mettre en œuvre.

I.3.5.5.Méthode par Microémulsion

La microémulsion (ME) est décrite pour la première fois par Schulman et Friend [106]. Les microémulsions ont été appliquées dans divers processus industriels allant de la récupération du pétrole à la synthèse de nanoparticules [107]. Cependant, la synthèse de nanoparticules a été réalisée pour la première fois dans les années 1980 par Magali Boutonnet et al [108]. Le principe de cette méthode est la transformation d'un sel métallique en un précipité inorganique. Ce dernier est transformé en nanoparticules métalliques avec une distribution de taille étroite. La procédure de la synthèse par cette méthode est basée sur l'utilisation des tensioactifs et des polymères à longue chaîne ayant les propriétés de molécules d'amphiphiles (tête hydrophile et queues hydrophobes) [109]. Ces matériaux ont tendance à s'auto-assembler en agrégats sous forme de micelles normales et inverses, ce qui limite leur croissance. Les principaux travaux impliquant cette technique de préparation sont rassemblés dans les publications de Magali Boutonnet et al [108,110] qui servent de références aux rappels bibliographiques

I.3.5.5 1.Définition

La microémulsion est définie comme un système composé d'eau, d'huile et d'un surfactant. Ce système est optiquement une solution isotrope et thermodynamiquement stable [110]. A l'échelle macroscopique, La microémulsion ressemble à une solution homogène, mais à l'échelle moléculaire, elle semble être hétérogène [110].

La structure interne de la microémulsion, à une température donnée, est déterminée par le rapport de ses constituants. Elle se compose soit de gouttelettes d'une taille homogène, nano sphériques ou d'une phase bi continue. Il existe deux types de système de microémulsion basés sur la phase dispersée et la phase continue et qui sont : l'émulsion de l'eau dans l'huile (E/H) ou de l'huile dans l'eau (H/E).

Dans les micelles conventionnelles, à haute concentration d'eau la phase dispersée est huileuse et la phase continue est l'eau, c'est la microémulsion de l'huile dans l'eau (H/E) comme le montre la figure I.7.

L'autre type est la micelle inverse dans laquelle la phase dispersée est l'eau et la phase continue l'huile, considérée comme étant une microémulsion eau dans l'huile (E/H). Ces gouttelettes d'eau sont stabilisées par un tensioactif qui a pour effet de limiter la croissance et l'agrégation des particules [111-112].

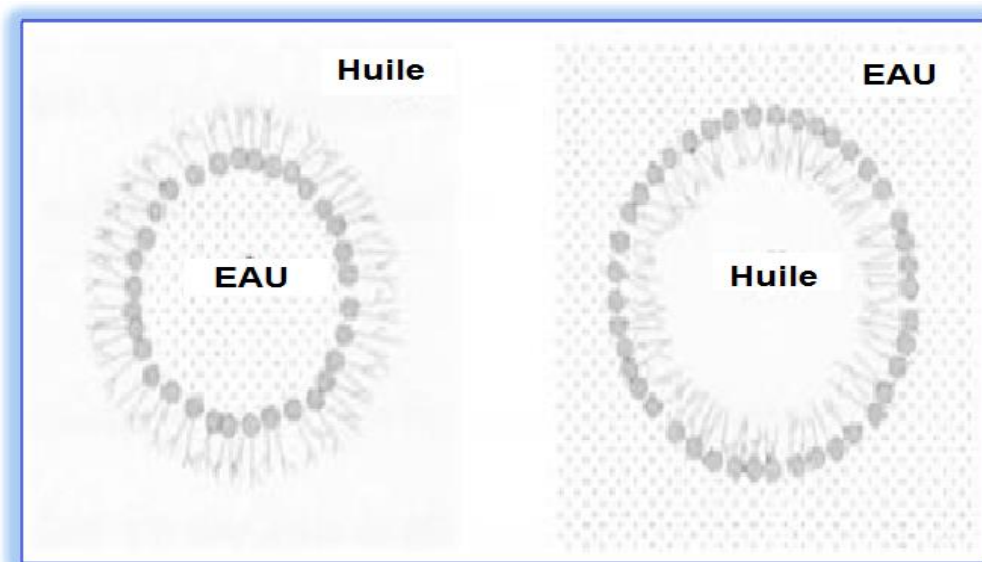


Figure I.7. Schémas des microémulsions E/H et H/E

La taille des différentes gouttelettes varie de 10 à 100 nm selon le type de tensioactif utilisé.

Le contrôle de la taille des nanoparticules est meilleur en fonction de la teneur en eau. Le système est fortement sensible à la température, en particulier dans le cas où un surfactant non ionique est utilisé pour la préparation. L'augmentation de la température détruit les gouttelettes d'huile tandis que les gouttelettes d'eau se détruisent par une baisse de

température. En dehors de la zone correspondant à la solution de microémulsion, un système des deux phases coexiste.

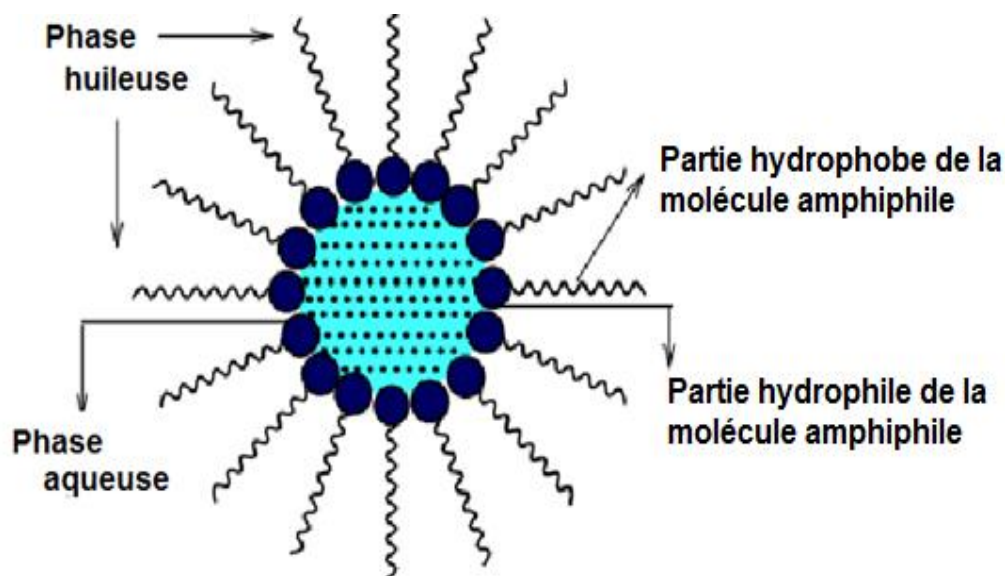


Figure I.8. Structure d'une micelle inverse

L'application de cette méthode de synthèse présente certains avantages par rapport aux autres méthodes de préparation citées précédemment (imprégnation, précipitation, méthode sol-gel, etc.) à savoir :

- la formation de nanoparticules monodispersées [113].
- la synthèse à température ambiante produit des particules de petite taille, contrairement, aux méthodes de préparation conventionnelles qui nécessitent des températures élevées générant de grosses particules [110].
- la formation de nanoparticules métalliques avec une distribution de taille étroite qui est un facteur très important pour améliorer l'activité, la stabilité et la réduction des phénomènes de désactivation [114].
- En utilisant la méthode d'imprégnation, il est assez difficile de contrôler la composition du catalyseur bimétallique cependant, la synthèse de ce dernier par microémulsion donne un meilleur contrôle de la composition.

Les facteurs qui influent entre autres, sur la taille des particules métalliques finales dans cette technique, sont la taille des gouttelettes dans la microémulsion qui dépendra elle aussi du

rapport eau/agent tensioactif [115-116], de l'agent précipitant et sa concentration [113], de la nature de surfactant ainsi que de sa concentration [117].

I.3.5.5 2. Les surfactants

I.3.5.5 2.1. Définition et types de surfactants

La source du mot tensioactif provient de «l'agent tensioactif» et est largement utilisé pour réduire la tension interfaciale entre deux phases non miscibles. La nature de la microémulsion dépend fortement du type de tensioactif utilisé. En fonction de leur structure, les tensioactifs sont normalement divisés en ioniques, non ioniques et zwitterioniques, comme cités précédemment dans (I.3.3.1. Synthèse des supports mésoporeux MTS) est illustré sur la figure ci-dessous

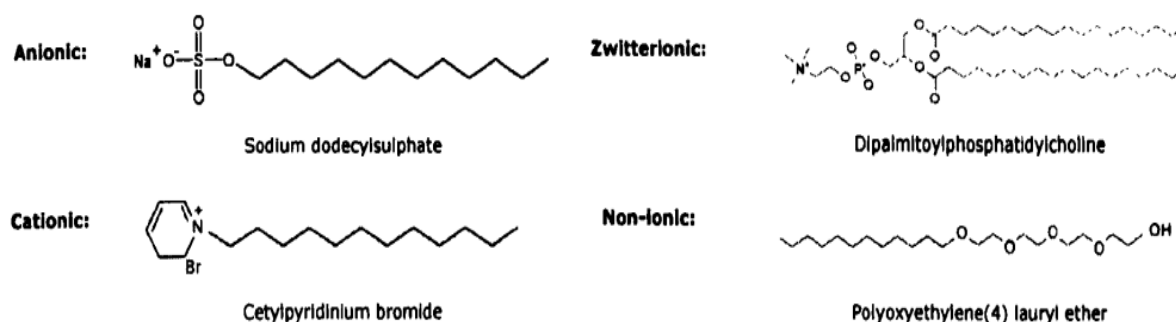


Figure I.9. Différents types de tensioactifs

I.3.5.5 2.2. Effet de la nature et de la quantité de surfactant

Les surfactants ioniques sont couramment utilisés pour préparer des colloïdes métalliques stables possédant une très faible taille de particules, alors que les surfactants non ioniques sont généralement employés pour éviter les interactions de contre-ion à la limite interne des micelles inverses [118]. Sauf si sinon spécifié, le rapport molaire eau/ surfactant est fixé à une valeur égale à 8. M.A.Lopez-Quintela et al [119] ont préparé des catalyseurs de cobalt supportés par la silice en utilisant deux différents tensioactifs, un tensioactif neutre (Triton X114) et ionique (AOT). Le catalyseur obtenu en utilisant un tensioactif ionique (AOT) possède des particules légèrement plus petites, de l'ordre de 19.5 nm, que celle de catalyseur

obtenu avec un tensioactif neutre (Triton X114), de l'ordre de 21nm. Eriksson et al [110] ont montré qu'une augmentation de la concentration en tensioactif augmente le nombre de gouttelettes. Cela conduit à la diminution de nombre d'ions métalliques par gouttelette et par conséquent à la formation d'une faible taille de particules. La taille de la gouttelette influencera la taille des noyaux mais la taille de la particule finale sera contrôlée par les molécules de surfactant environnantes [120].

Un numéro empirique spécifique a été attribué à chaque tensioactif en fonction de la taille des deux chaînes dont il est formé, connue sous le nom d'équilibre hydrophile-lipophile (HLB). Il indique le degré d'hydrophile ou de lipophile pour un tensioactif spécifique. Griffin a proposé une échelle HLB pour les tensioactifs non ioniques et la valeur 1 pour HLB a été attribuée aux molécules les plus lipophiles, tandis qu'une valeur plus élevée, de 20 a été attribuée aux molécules les plus hydrophiles. Il existe différentes méthodes pour calculer le nombre HLB pour un surfactant spécifique. Par exemple, les valeurs HLB pour les esters d'acide gras d'alcool polyhydrique peuvent être calculées en utilisant l'expression suivante, où M_h désigne le poids du groupe hydrophobe et M_w est le poids moléculaire [121].

$$HLB = 1 - M_h \cdot M_w$$

La valeur HLB pour les esters d'acide gras (type Tween) est calculée par l'expression suivante, où E est le pourcentage en poids d'oxyéthylène et P indique le pourcentage en poids d'alcool polyhydrique.

$$HLB = (E + P) / 5$$

Les valeurs HLB sont considérées comme dépendantes de sa structure et l'application de certains tensioactifs est optimisée en fonction de son nombre HLB, par exemple le type de microémulsion E / H peut être formé avec le tensioactif ayant un faible nombre HLB et la microémulsion H / E peut être formée avec un surfactant ayant un indice HLB plus élevé [121].

La figure I.10 suivante représente les valeurs HLB des différents surfactants

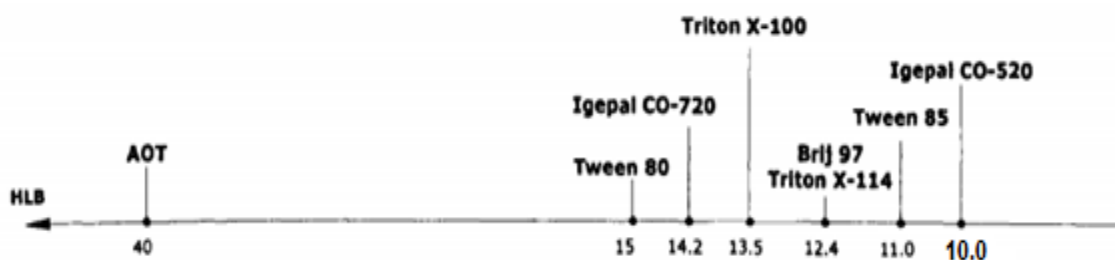


Figure I.10. Valeurs HLB de différents surfactants

I.3.5.5 2.3.La nature hydrophile des tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques sont généralement constitués d'unités d'oxyde d'éthylène (OE), telles que les séries Igepal CO-520 et Triton X ont des unités alkylphénols polyoxyéthylénés, tandis que la série Tween a des unités polyols polyoxyéthylénés [122]. La nature hydrophile des tensioactifs non ioniques dépend du nombre d'unités EO dans sa structure et une augmentation de nombre d'unités EO en appliquant différents tensioactifs non ioniques donne au fabricant la flexibilité d'avoir une solubilité et des caractéristiques différentes du système étudié [123]. Dans la solution de surfactant non ionique avec de l'huile, les molécules de surfactant ont tendance à s'agréger par la liaison hydrogène intermoléculaire [124] conduisant à la formation de micelles. Les micelles auront la capacité de solubiliser la phase aqueuse par l'interaction des unités EO présentes dans les chaînes polyoxyéthylénées (POE) [125].

Il a été suggéré que la solubilisation de l'eau dans la microémulsion augmente avec l'augmentation de la taille des micelles et cela peut être expliqué davantage par le nombre d'agrégation. Ce nombre d'agrégation est l'indication du nombre d'unités tensioactives formant la micelle. Le nombre d'agrégation peut être calculé par la formule suivante à condition que le poids moléculaire du tensioactif utilisé soit connu :

$$n = Mm / Mo$$

où **n** désigne le nombre d'agrégation, **Mm** indique le poids en micelles et le poids moléculaire en **Mo** du tensioactif [125]. L'expression ci-dessus suggère qu'un nombre d'agrégation élevée indique l'augmentation de la taille micellaire et une meilleure solubilité dans l'eau [122]. Un exemple d'un diagramme de phase du système de microémulsion eau / COgege Igepal CO-520/cyclohexane est illustré à la figure I.11 et la zone hachurée indique le rapport approprié d'eau, d'huile et de tensioactif qui doit être choisi pour former une

microémulsion eau dans l'huile [122]. Au-delà de cette zone, aucune microémulsion eau dans huile ne sera observée.

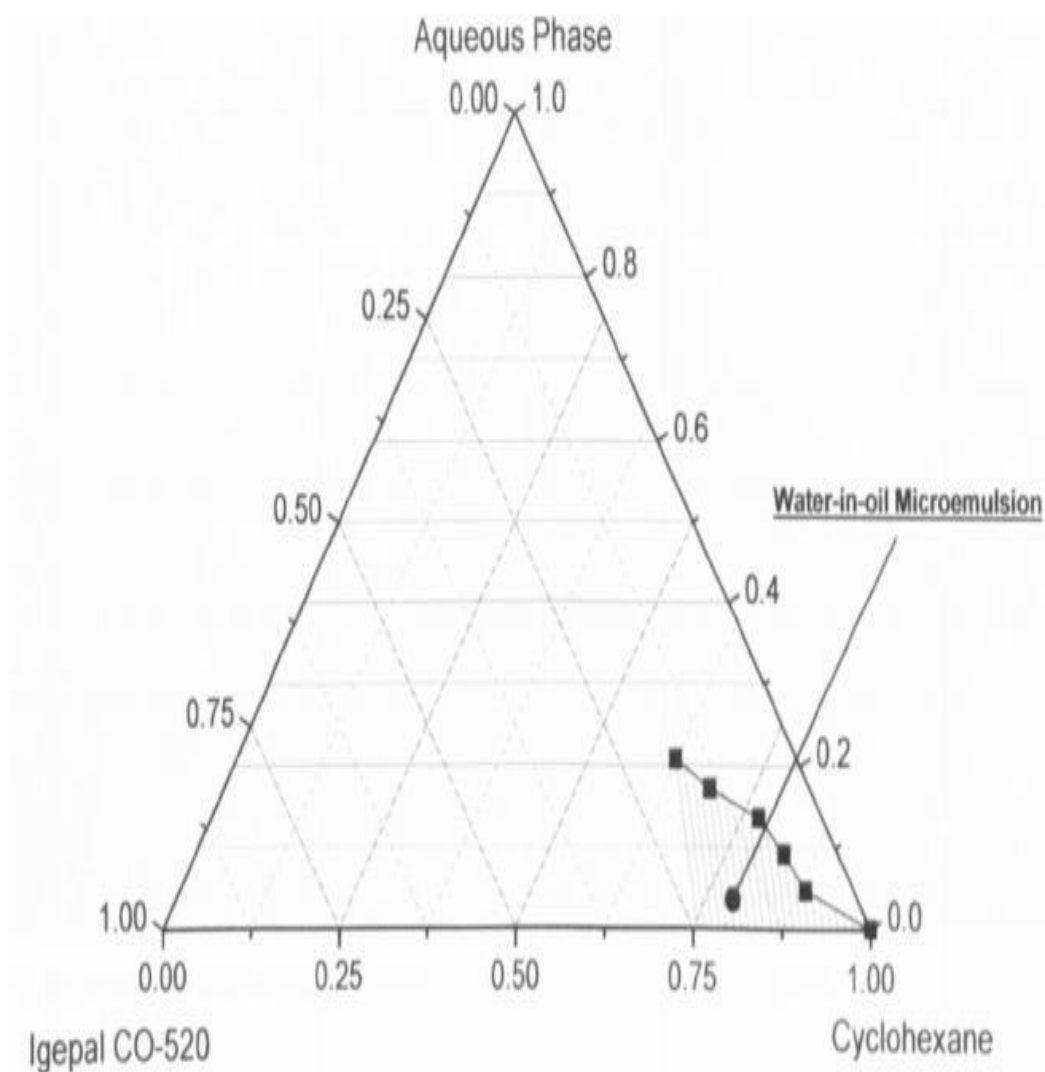


Figure I.11: Diagramme de phase : l'eau, le cyclohexane et le système Igepal CO-520 à 25°C [122]

I.3.5.5.3. Modes de préparation de nanoparticules par la méthode M.E

Il existe deux façons de préparer la microémulsion (a et b) selon la séquence de mélanger les précurseurs utilisés (figure I.12) :

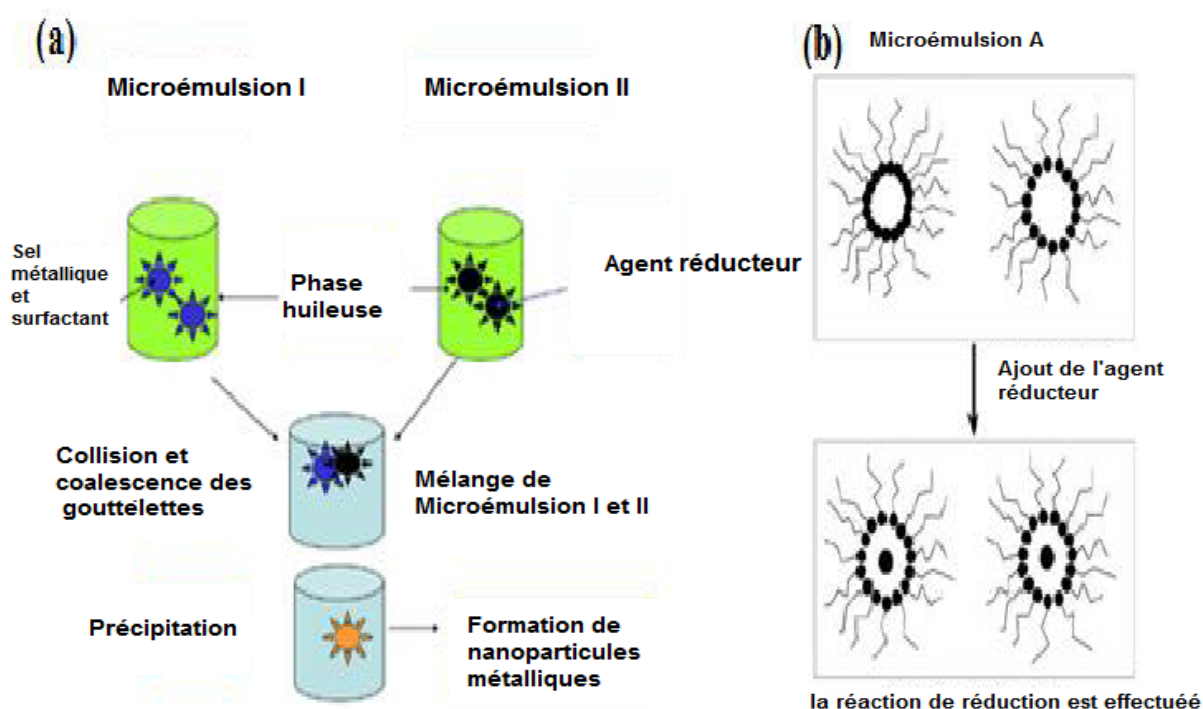


Figure I.12. Synthèse des nanoparticules à partir des deux voies de microémulsion [110,114]

(a) mélange de deux solutions de microémulsions, l'une contenant le précurseur métallique et l'autre l'agent précipitant (réducteur);

(b) ajout direct de l'agent précipitant à la microémulsion contenant le sel métallique.

La première voie de préparation (a) consiste à préparer deux microémulsions distinctes, l'une contient les ions métalliques et l'autre contient l'agent réducteur ou l'agent précipitant comme il est indiqué sur la figure I.12.(a). Le mélange des deux microémulsions conduit à la nucléation.

Une deuxième voie de préparation (b) consiste à utiliser une seule microémulsion contenant les sels métalliques dans laquelle on ajoute par la suite un agent réducteur. Figure I.12.(b).

I.3.6. Catalyseurs préparés par microémulsion et leur application en RMC

Dans des études récentes sur le reformage à sec du méthane, les catalyseurs à base de Ni supportés présentent de meilleures activités catalytiques grâce aux différents modes de préparation avancés [126].

I.3.6.1. Catalyseurs Ni-SiO₂

Récemment, de nombreux travaux ont rapporté que le confinement des nanoparticules métalliques à l'intérieur de la coque poreuse de la silice mésoporeuse SiO₂, est l'une des solutions qui peut réduire le problème de dépôt de carbone. Il a été signalé que l'isolement des nanoparticules par une coque poreuse augmente non seulement l'accès du réactif au noyau métallique actif, mais aussi il réduit le phénomène de frittage durant la réaction [127]. La préparation de ces coquilles poreuses peut être réalisée par la méthode de microémulsion [127]. Dahlberg et Schwank [128] ont préparé un catalyseur de structure cœur-coquille (yolk-shell-Ni @ SiO₂) présentant une accessibilité importante de surfaces métalliques due au mouvement des particules de Ni à l'intérieur des cavités. Un autre catalyseur du même type (yolk-shell- Ni @ SiO₂) [129] a été également préparé et testé dans la réaction de reformage du méthane. Les performances catalytiques en termes de résistance au frittage et à la cokéfaction de ce catalyseur ont été attribuées à l'effet de confinement des particules de Ni à l'intérieur de la coquille de silice. Ce même type de catalyseur a fait l'objet d'une étude menée par Takenaka et al [130-131]. Ils ont synthétisé des catalyseurs à base de nickel constitués d'une couche de NiO de 5 nm recouverte de couches de silice de 50 nm d'épaisseur par la microémulsion. Ces catalyseurs ont été testés dans le reformage de propane et l'oxydation partielle du méthane. Les particules de Ni uniformément enrobées avec des couches de silice ont présenté une stabilité et une activité catalytique élevées et une forte résistance au dépôt de carbone pour les deux réactions. Une autre étude a été effectuée sur la préparation de catalyseur Ni@SiO₂ par la microémulsion, il a présenté 60 % et 73 % de conversions respectivement en CH₄ et en CO₂ avec une bonne stabilité durant 90h de réaction [132]. Malgré la quantité de carbone déposée (29 %), le catalyseur Ni@SiO₂ présente une excellente stabilité durant les 20 premières heures de la réaction.

Une autre étude récente s'est axée sur la préparation de catalyseur bimétallique yolk-shell (Cu-Ni@SiO₂) par la méthode de microémulsion, son activité catalytique en reformage à sec du méthane a été comparée à celle d'un autre catalyseur préparé par imprégnation [133]. Le catalyseur préparé par la microémulsion est plus actif et plus stable que celui imprégné dans la réaction de RMC. Ce résultat a été expliqué par l'effet d'isolement des particules les unes des autres, ce qui entraîne une forte résistance au frittage. Aussi, cette étude contredit celle du catalyseur imprégné qui présente de faibles interactions métal-support, qui conduit à une

faible résistance au frittage ainsi qu'une faible activité catalytique et une instabilité. Une autre étude a rapporté que les nanoparticules de catalyseur LaNiO_3 recouvertes d'une coque de SiO_2 ($\text{LaNiO}_3 @\text{SiO}_2$), préparées par microémulsion, testées dans la réaction de reformage à sec du méthane présentent de meilleures performances catalytiques, en terme de stabilité et d'activité par rapport aux catalyseurs imprégnés (Ni / SiO_2 et $\text{LaNiO}_3 / \text{SiO}_2$) [134]. Cela a été attribué à la formation de fines particules de Ni et leur résistance à l'agglomération et au dépôt de carbone due à la présence de la coque protectrice d'oxyde SiO_2 .

De nouveaux catalyseurs ont été synthétisés par la combinaison de structures core shell et structures creuses yolk-shell, désignée par A@B [135]. Ces catalyseurs revêtus sont très résistants au frittage des particules métalliques par rapport aux catalyseurs supportés conventionnels [128] en raison des effets de confinement du métal actif à l'intérieur de ses coquilles [136].

I.3.6.1.2. Catalyseur Ni- Al_2O_3

Récemment trois types de poudres d'alumine mésoporeuse ont été préparés par la méthode de microémulsion (ME) avec différentes structures et compositions de microémulsion (divers agents tensioactifs et différentes phases huileuses). Ces poudres ont été utilisées comme support pour la préparation de catalyseurs Ni/ Al_2O_3 mésoporeux. Ces derniers ont été testés dans la réaction de reformage à sec du méthane [137]. Les résultats ont montré que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ préparée avec des compositions et des formes de microémulsion différentes, possède une structure mésoporeuse avec une grande surface spécifique de 240 à 278 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. En outre, le catalyseur à 10wt % Ni / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ présente une activité élevée et une bonne stabilité dans la réaction de reformage à sec du méthane. Les résultats ont également révélé que la composition de microémulsion a un effet significatif sur les propriétés texturales et les performances catalytiques de catalyseur.

Xu et al [138] ont préparé un catalyseur Ni/ Al_2O_3 en utilisant la méthode de microémulsion combinée avec le sol-gel pour l'oxydation partielle du méthane. Le catalyseur a montré une bonne stabilité et résistance au cokage. Cela a été expliqué par une forte interaction métal-support qui conduit à la formation de la phase spinelle NiAl_2O_4 et de fines particules de Ni de l'ordre de 5 nm bien dispersées en raison d'une surface spécifique élevée. Ces exemples illustrent bien l'intérêt des chercheurs pour le développement d'un catalyseur bon marché, efficace et stable pour la réaction de reformage à sec du méthane.

I.3.7. Activation du catalyseur

Les catalyseurs de reformage à sec du méthane subissent des traitements d'activation thermique en l'occurrence, une calcination suivie d'une réduction. Une calcination sous air permet d'éliminer les traces d'humidité qui favorisent généralement le frittage des particules métalliques. Elle permet également de décomposer le complexe du sel précurseur en un composé plus facilement réductible. Ensuite le catalyseur subit un traitement en milieu réducteur (l'hydrogène) dans le but de l'amener à l'état métallique.

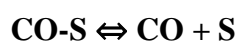
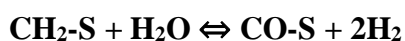
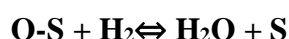
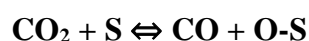
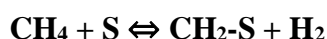
I.3.7.1. Effet de la température de calcination et de réduction

Dans certains cas, une calcination préalable à la réduction a un effet bénéfique sur la dispersion [139, 140]. La calcination à haute température améliore l'interaction métal-support, par contre favorise la croissance de la taille des particules et diminue la réductibilité du catalyseur. Beccera et al [48] ont étudié l'influence de la température de calcination sur l'activité du catalyseur Ni/Al₂O₃ imprégné. L'augmentation de la température de calcination conduit à la formation majoritaire de la phase spinelle NiAl₂O₄ qui augmente la résistance du catalyseur au dépôt de carbone. Hu et al [44] ont expliqué ce résultat par le renforcement de la liaison Ni-O dans la phase NiAl₂O₄ par rapport au cristal NiO, ce qui rend la réduction du Ni⁺² en Ni⁰ plus difficile. Des résultats similaires ont été rapportés par Chen et Ren [49]. Bhattacharyya et Chang [50] ont également montré que les catalyseurs NiAl₂O₄ préparés par coprécipitation présentent une activité plus élevée et beaucoup plus stable que Ni/Al₂O₃ préparées par mélange physique des poudres NiO et α -Al₂O₃. Certains auteurs [31, 141] ont montré que les conditions de température dans lesquelles s'effectue le traitement thermique peuvent affecter différemment la réductibilité des espèces formées. L'influence de ce paramètre dépend du type de catalyseur utilisé. Perez – Lopez et al [142] ont constaté que, bien que la température de calcination n'influence pas significativement les performances catalytiques, la température de réduction des oxydes de NiMgAl a un effet sensible sur l'activité et la sélectivité dans le RMC. Ils ont aussi constaté une augmentation de l'activité catalytique. Cette dernière est probablement due à la réduction avec un mélange d'agents réducteurs durant la réduction du catalyseur dans différents environnements (H₂, He, H₂ / He, O₂ / He, H₂- N₂ et CH₄/O₂) [143].

Il est aussi important de signaler la transformation de phases de certains catalyseurs lors de la calcination et son éventuel impact sur la réductibilité comme cela est illustré par Wang et al [144]. En effet, ils ont mis en évidence la transformation de phase des catalyseurs Ni supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et la formation d'aluminate de nickel (spinelles NiAl_2O_4) lors de la calcination, ce dernier rend difficile la réduction du catalyseur. De même, ils ont également signalé que la faible activité de Ni/MgO dans le RMC peut être attribuée à sa faible réductibilité en raison de la formation de solution solide au cours du processus de calcination [144]. A cet effet, Il est indiqué dans la littérature [33, 145-146] que le prétraitement réducteur des solutions solides et spinelles contenant du Ni à 790–900°C doit être appliqué avant la réaction de RMC [33].

I.3.8. Cinétique et mécanisme de la réaction de RMC

En 1967 Bodrov et Appel'baum [147] ont publié la première étude sur la cinétique de la réaction de reformage à sec du méthane en utilisant le nickel comme catalyseur. Ils ont supposé que le méthane ne réagit pas directement avec le dioxyde de carbone et ont proposé un mécanisme réactionnel comportant les étapes suivantes, où S correspond à un site d'adsorption :



Depuis, plusieurs auteurs ont proposé différents mécanismes [148-149], mais peu de travaux ont concerné les réactions cinétiques. Ces dernières années la cinétique et les mécanismes du reformage sec du méthane ont été étudiés par de nombreux chercheurs [21,150-152] en revanche, il n'y a pas de certitude sur les détails du mécanisme de réaction sur la surface du catalyseur ainsi que sur l'impact de la nature du catalyseur et des conditions de fonctionnement.

Trois types de modèles sont généralement utilisés pour la réaction de RMC : le modèle de loi de puissance, le modèle d'Eley Rideal (ER) et le modèle de Langmuir Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).

Le modèle le plus adapté pour les catalyseurs à base de Ni est le modèle de Langmuir Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), il est largement utilisé pour étudier les aspects mécaniques de la réaction RMC. Ce modèle montre que les deux réactifs sont adsorbés tout en se dissociant à la surface du catalyseur, l'étape déterminante est la réaction de surface des espèces adsorbées pour former les produits finaux [153]. Ce mécanisme peut être résumé en quatre étapes selon Papadopoulou et al [154] comme indiqué sur la Figure I.13 :

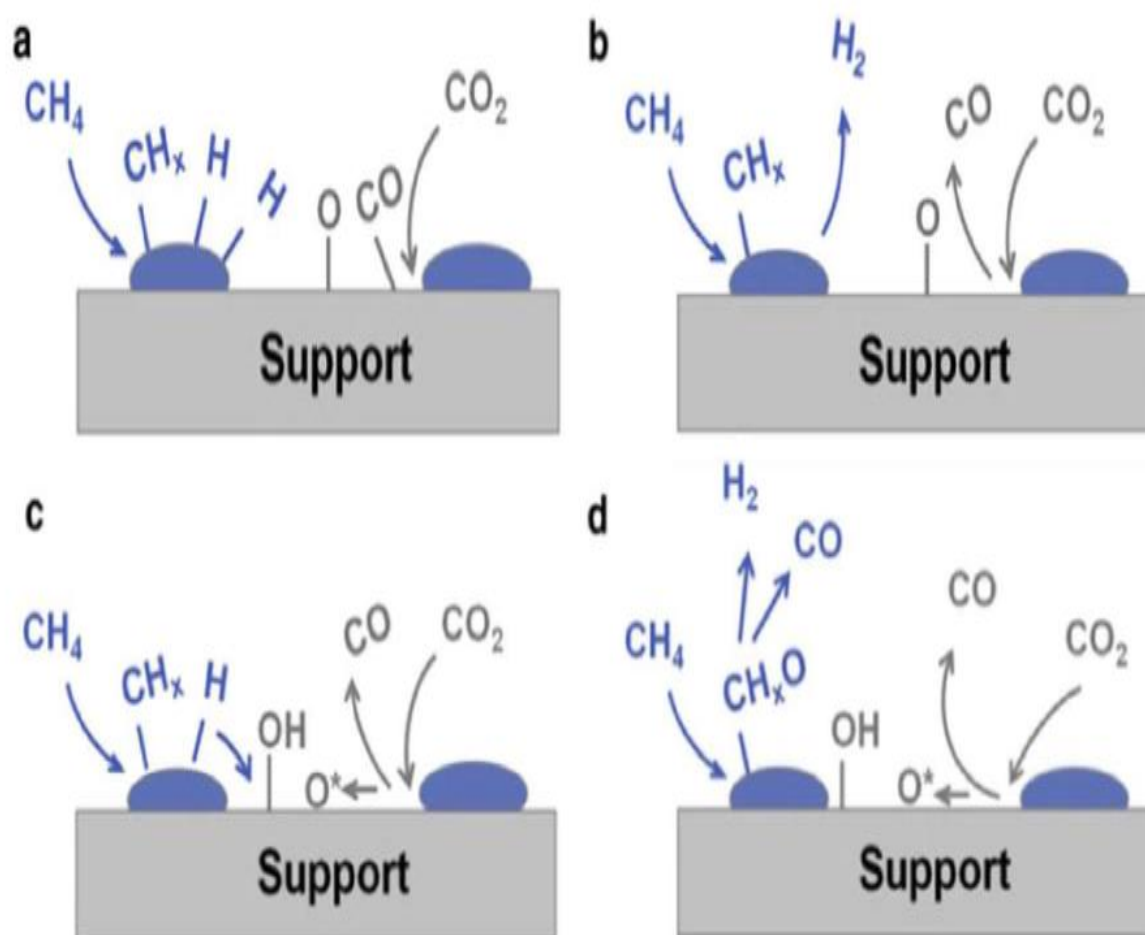


Figure I.13. Les étapes (a), (b), (c) et (d) du mécanisme réactionnel du reformage à sec du méthane [154]

Les étapes de ce mécanisme se résument en ce qui suit :

(a) Adsorption dissociative du méthane

Elle dépend des propriétés de surface, elle peut aussi être liée à la température selon Kathiraser et al [151]. C'est une étape déterminante de la vitesse. Elle se déroule en dissociations partielles successives des espèces CH_x qui mènent vers la fin à la formation d'atomes de C et d'hydrogène de surface.

(b) Adsorption dissociative du CO_2

L'adsorption dissociative de CO_2 dépend fortement de la structure de surface et de ses défauts. C'est une étape rapide où la molécule CO_2 a tendance à s'adsorber sur l'interface métal-support suivie d'une dissociation directe de CO_2 en CO et O. Elle peut se produire suivant trois types de coordinations différentes : coordination C, coordination C et O (adsorption de carbone et d'oxygène sur la surface du catalyseur exposé), ou la coordination O seulement, avec les deux atomes d'oxygène se liant au métal de surface. Les deux dernières géométries de coordination sont plus favorables au reformage à sec du méthane.

(c) Formation de groupes hydroxyles

La plupart des modèles développés prévoient la migration de l'hydrogène de la particule du métal actif vers le support, où il forme des groupements hydroxyles à des températures inférieures à $800^\circ C$. C'est une étape assez rapide du fait que la réaction du gaz à l'eau est quasi-équilibrée.

(d) Oxydation et désorption des intermédiaires

L'oxygène de surface sur la particule métallique réagit avec les groupes S- CH_x pour former S- CH_xO ou S-CO où S est un site de surface. Certains auteurs considèrent que les groupes S- CH_xO sont des précurseurs de la formation de CO alors que d'autres affirment que le CO_2 adsorbé forme des carbonates qui sont réduits en CO par le carbone sur le métal. D'autres auteurs affirment que S-CO est formé directement sans intermédiaire formate S- CH_xO . Cependant, dans de nombreux cas, la formation et/ou la décomposition des formates S- CH_xO

en CO et en hydrogène est/sont considérée(s) comme l'étape déterminant la vitesse, sachant notamment que la désorption du CO et de l'hydrogène est rapide.

I.3.9. Désactivation des catalyseurs de reformage du méthane par CO₂

Durant la réaction, le catalyseur peut se désactiver provoquant ainsi une diminution de son activité et /ou de sa stabilité. Cette désactivation dépend fortement des conditions opératoires et aussi de la nature des phases actives. Elle est due principalement au frittage des particules métalliques, la formation de carbone et l'empoisonnement des sites actifs par les impuretés.

I.3.9. 1. Le frittage

Le frittage de l'espèce active est dû principalement à la migration et à l'agglomération des particules métalliques en agrégats, phénomène entraînant la formation de particules de grosses tailles provoquant ainsi une diminution de la dispersion de l'espèce active.

Le frittage peut se manifester également par les transitions de phase solide-solide se produisant à des températures très élevées et conduisant à la transformation de phases cristallines. C'est le cas, par exemple de l'oxyde d'aluminium qui présente de nombreuses phases allant de la phase poreuse γ -Al₂O₃ à la non poreuse α -Al₂O₃, qui est la phase alumine la plus stable.

I.3.9.2. Formation de carbone

La formation de carbone entraîne généralement la désactivation du système catalytique, il réduit aussi les performances du catalyseur en termes d'activité et de stabilité. En effet, le dépôt de carbone désactive le catalyseur par recouvrement des sites actifs empêchant ainsi la circulation des gaz et endommage le circuit aval par carburation [155]. Il peut boucher aussi les réacteurs et interrompre un processus industriel s'il est en grande quantité [156]. Il est considéré comme un inconvénient majeur dans la réaction de reformage du méthane. Toutefois, la formation de carbone a fait l'objet des études de plusieurs recherches, qui sont menées sur la croissance des filaments de carbone et sur l'obtention de plusieurs formes de carbone (feuilletés, nanotubes, etc.) [156-157].

I.3.9.2.1. Les différentes formes du carbone et du coke

La définition de carbone et coke est reliée à leur origine. Le carbone est typiquement un produit de la réaction de Boudouard, alors que le coke est produit par la décomposition ou la condensation d'hydrocarbures à la surface des catalyseurs. Les formes du coke peuvent aller d'hydrocarbures à masse moléculaire élevée à des carbones primaires, tels que le graphite, en fonction des conditions dans lesquelles le coke a été formé et vieilli. Les mécanismes de déposition du carbone et de formation du coke sur des catalyseurs métalliques (à base de nickel), à partir du monoxyde de carbone et d'hydrocarbures, sont illustrés dans les figures I.14 et I.15 suivantes :

-a, g et s représentent respectivement l'état adsorbé, gazeux et solide.

-Les réactions en phase gazeuse ne sont pas prises en considération.

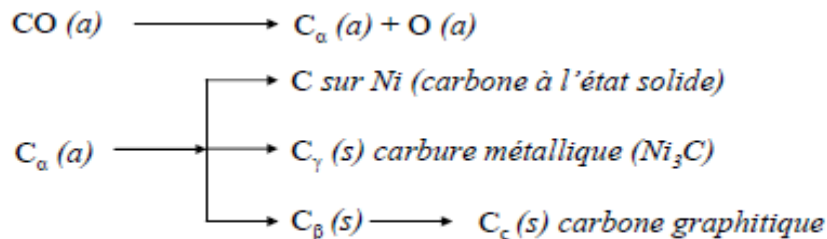


Figure I.14. Formation et transformation du carbone sur le nickel

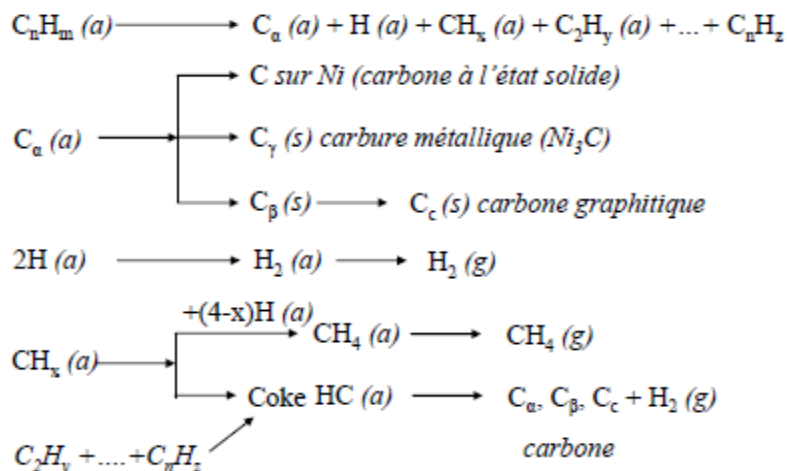


Figure I.15. Formation et transformation du coke sur le nickel [158]

I.3.9.2.2. Différents types de carbone

Différents types de carbone et de coke ayant des morphologies et des réactivités différentes sont formés lors des réactions décrites au paragraphe ci-dessus. Par exemple, le monoxyde de carbone (CO) est dissocié sur le nickel métallique pour former C α qui représente la forme adsorbée du carbone atomique, ce dernier peut à son tour réagir en un film polymérique de carbone qui est C β . Ces deux formes amorphes de carbone, les plus réactives, formées à basse température peuvent être converties au cours du temps et à haute température en formes moins réactives telles que les formes graphitiques [159].

Ces différentes formes de carbone peuvent être à l'origine ou non de la perte d'activité catalytique. Par exemple, à basse température (<300-375°C), les films polymères condensés ou carbone- β sont formés, à haute température (> 650°C), les films de carbone graphitique encapsulent les surfaces métalliques des catalyseurs de méthanation et de vaporeformage [160]. La désactivation des catalyseurs de reformage à haute température (500-900°C) peut être causée par la précipitation du carbone atomique (carbure) dissous dans les couches superficielles de Ni. Dans la gamme de températures intermédiaires comprises entre 375°C et 650°C, des filaments de carbone sont formés. Les filaments sont couramment constitués de plans de graphites plus ou moins désordonnés formant des empilements coniques (figure I.16).

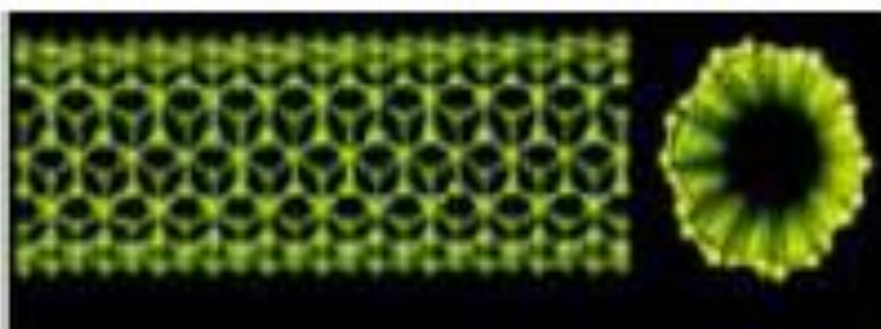


Figure I.16. Illustration possible de la structure d'une monocouche de graphite.

Le diamètre des filaments est déterminé par le diamètre des particules catalytiques à partir desquelles ils croissent [161]. Ce type de carbone est observé sur plusieurs catalyseurs (ex : Ni/Olivine) [160].

I.4. Conclusion et objectif du travail

La production de gaz de synthèse via la conversion des deux gaz à effet de serre CO_2 et CH_4 est un procédé intéressant et efficace en raison de son double intérêt industriel et environnemental. Les catalyseurs à base de Ni- SiO_2 et Ni- Al_2O_3 sont typiques et adaptés à cette réaction en raison de leur résistance mécanique, de leur bonne stabilité chimique et thermique en plus de leur faible coût et de leur disponibilité.

Les problèmes majeurs rencontrés dans les catalyseurs supportés, en particulier ceux à base de nickel sont les phénomènes de frittage des espèces actives qui favorisent la formation de carbone inactif à la surface entraînant ainsi une perte d'activité. Pour surmonter ces problèmes, des efforts considérables ont été consacrés au contrôle de la taille des particules de Ni et des recherches intensives ont été menées pour développer de nouvelles méthodes de préparation ou d'améliorer des techniques déjà connues afin de synthétiser des catalyseurs au nickel efficaces présentant de fines particules métalliques bien dispersées sur le support.

A ce jour, des résultats prometteurs ont été obtenus en améliorant les interactions métal-support. Les effets de confinement dans les supports mésoporeux et les structures cœur-coquille (Corre-Shell) se sont révélés être une excellente approche pour stabiliser efficacement les particules de nickel, empêchant ainsi la formation de coke pendant la réaction RMC. Bien que les catalyseurs supportés sur la silice mésoporeuse ont toujours présenté de meilleures activités catalytiques par rapport à la silice commerciale, les structures mésoporeuses ordonnées ne sont pas stables à des températures élevées en présence d'eau produite par la réaction inverse de formation de l'eau (water gaz shift).

Ce problème peut être résolu en modifiant la surface par l'ajout de promoteurs sous forme d'oxydes métalliques basiques comme MgO.

L'objectif du présent travail est à la fois l'étude de l'influence de la méthode de synthèse (imprégnation et microémulsion) et du support (SiO_2 et Al_2O_3) utilisé sur les performances catalytiques des catalyseurs à base de Ni. On pourra ainsi optimiser, mieux comprendre et

mieux définir les propriétés adéquates à chaque type de catalyseurs pour améliorer son efficacité et sa performance catalytique dans le reformage à sec du méthane.

A cet effet, dans ce travail, deux types de catalyseurs à base de Ni supporté par SiO₂ et Al₂O₃ sont préparés par la méthode de microémulsion Ni-Si-ME et Ni-Al-ME et leurs homologues Ni supportés sur alumine et silice mésoporeuse Ni/Al₂O₃ et Ni/SBA15 par imprégnation. Les catalyseurs frais ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse: XPS, XRD, H₂-TPR, N₂-physisorption et les catalyseurs usés par XRD, SEM et TG-DTA afin de relier leurs caractéristiques physico-chimiques à leurs propriétés catalytiques.

Enfin, ce travail est entrepris pour explorer et comparer les performances catalytiques de ces différents catalyseurs présentant différentes propriétés physicochimiques, dans le reformage à sec du méthane dans des conditions de réaction sévères (à haute température 700°C et 800°C, mélange réactionnel CH₄/CO₂ (50:50) et sans gaz diluant) et ce, dans le but d'imiter les conditions industrielles.

Références bibliographiques

- [1]A. Rojey, B. Durand, C. Jaffret, S. Jullian, M. Valais, Publications de l'institut Français du Pétrole, Editions Technip, (1994).
- [2]S.W. Benson, U.S. Patent 4, 199 (1980) 533.
- [3]G.M. Côme, Brevet Français n°2624115, (1987).
- [4]I. Vedrenne, J. Saint-Just, A. Ben Hadid, G.M. Côme, Catal. Today, 6 (1990) 381.
- [5]York, A.P.E., Xiao, T., Green, M.L.H. Topics in Catalysis, 22(2003) 3–4, 345.
- [6]Y. Liu, T. Hayakawa, T. Ishii, M. Kumagai, H. Yasuda, K. Suzuki, S. Hamakawa, K. Murata, Appl. Catal. A, 210 (2001) 301.
- [7]S. Murcia-Mascaros, R. M. Navarro, L. Gomez-Sainero, U. Costantino, M. Nocchetti, J. L. G. Fierro, J. Catal, 198 (2001) 338.
- [8]J.R. Rostrup-Nielsen, J. R. Andersen, M. Boudart, Catal. Sci Tech, (Springer, Berlin, 5 (1984)1.
- [9]Ph. Courty et P. Chaumette, Energy Progress, 7(1987)23.
- [10]R.Sheldon, Chemicals from Synthesis Gas, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1983).
- [11]J. R. Rostrup-Nielsen, Catal. Today, 18 (1993) 385.
- [12]M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, A.K. Cheetham, A.T. Ashcroft, Catal. Today, 13 (1992) 417.

- [13]Zhang, J., Wang, H., Dalai, A.K., Journal of Catalysis 249(2007)300-310.
- [14]K. Huszár, G. Rácz, G. Székely, Acta. Chim. Acad. Sci. Hungar, 70 (1971) 287.
- [15]T. Hayakawa, A.C. Andersen, M. Shimizu, K. Suzuki, K. Takehira, Catal. Lett.,22 (1993) 307
- [16]V.R. Choudhary, V.H. Rane, A. M. Rajput, Catal. Lett., 22 (1993) 289.
- [17]Trimm, D.L., Onsan, Z.I., Catalysis Review 43(2001)31-84.
- [18]Rezaei M., Alavi S.M., Sahebdehfar S., Yan Z-F. Journal of Natural Gas Chemistry 15(2006)327-334.
- [19]Ashcroft, A.T., Green, M.L.H.,Vernon, P.D.F., Cheetham, A.K., Nature352 (1991) 225-226.
- [20]Tsang, C., Claridge, J.B., Green, M.L.H. Catalysis Today 23 (1995)3-15.
- [21]V.A. Tsipouriari, X.E. Verykios, Catal. Today, 64 (2001) 83 .
- [22]M.C.J. Bradford , M.A. Vannice, J. Catal, 173 (1998) 157.
- [23]Z.L. Zhang, X.E. Verykios, Appl. Catal. A, 138 (1996) 109–133.
- [24]C. K. Vanice, C. H. Bartholomew, Appl. Catal, 7 (1983) 169.
- [25]J. H. Bitter, W. Hally, K. Seshan, J. G. Van Ommen, J. A. Lercher, Catal. Today , 29(1996) 349.
- [26]J. H. Bitter , K. Seshan, J. A. Lercher, J. Catal , 171 (1997) 279.
- [27]A. A. Lemonidou, M. A. Goula, I. A. Vasalos, Catal. Today, 46 (1998) 175.
- [28]Y. H. Hu , E. Ruckenstein, Catal. Lett, 36 (1996) 145 .
- [29]M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, Appl. Catal. A, 142 (1996) 73-97.
- [30]H. M. Swaan, V. C. H. Kroll, G. A. Martin, C. Mirodatos, Catal. Today, 21 (1994)
- [31]S. Wang and G. Q. Lu, Appl. Catal., B, 16 (1998) 267-277
- [32]Xu Y, Du X, Li J, Wang P J Fuel ChemTechnol 47(2019) 200–208
- [33]Ruckenstein, E., Hu, Y.H, Applied Catalysis A: General, 133. (1995)149-161.
- [34]Frusteri, F., Freni, S., Chiodo, V., Spadaro, L., Di Blasi, O., Bonura, G. Applied Catalysis A: General 270 (2004)1–7.
- [35]Fatsikostas, A.N., Verykios, X.E. Journal of catalysis, 225 (2004) 439-52 .
- [36]Sun, J., Qiu, X.P., Wu, F., Zhu, W.T. Inter J of Hydr Ener30 (2005)437–45.
- [37]Vizcaino, A.J., Carrero, A., Calles, J.A. Inter J of Hydr Ener, 32(2007)1450–61.
- [38]Trimm, D. L., Lam, C. W., Chem Eng Science 35 (1980)1405-1413.
- [39]Kus, S., Otremba, M., Taniewski, M., Fuel 82 (2003) 1331-1338
- [40]Das S, Sengupta M, Patel J, Bordoloi A, Appl Catal AGeneral 545(2017)113–126

- [41] C. H. B. a. R. J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Second edition ed.: wileyinterscience(2005).
- [42] Deutschmann , Knozinger.H , Kochloefl. K,Turek.T, ULLmam'sEncycl.ind.chem(2009)
- [43] Pakhare.D,Spivey,J.chem.soc.rev(2014) 43
- [44] Y.H. Hu, E. Ruckenstein, *Adv.Catal.*, Academic Press(2004) 297–345.
- [45] Y.H. Hu, American Chemical Society,(2010) 155–174
- [46] R. Shiozaki, A.G. Andersen, T. Hayakawa, S. Hamakawa, K. Suzuki, M. Shimizu, K. Takehira, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 110 (1997) 701.
- [47] K. Ikkour, D. Sellam, A. Kiennemann, S. Tezkratt, O. Cherifi, *Catal. Lett*, 132 (2009) 213.
- [48] A. Becerra, M. Dimitrijewits, C. Arciprete, A.C. Luna, *Granul.Matter*. 3 (2001) 79–81.
- [49] Y. Chen, *J. Ren Catal.Lett*. 29 (1994) 39–48.
- [50] A. Bhattacharyya, V.W. Chang, *Stud. Surf . Sci. Catal.*, Elsevier (1994)207–213.
- [51] J.-H. Kim, D.J. Suh, T.-J. Park, K.-L. Kim, *Appl. Catal. Gen*. 197 (2000) 191–200.
- [52] E. Baktash, P. Littlewood, R. Schomäcker, A. Thomas, P.C. Stair, *Appl. Catal. B Environ*. 179 (2015) 122–127
- [53] F. Huang, R. Wang, C. Yang, H. Driss, W. Chu, H. Zhang, *J. Energy Chem*. 25 (2016) 709–719.
- [54] J. Zhang, F. Li, *Appl. Catal. B Environ*. 176–177 (2015) 513–521.
- [55] V.C.H. Kroll, H.M. Swaan, C. Mirodatos, 161 (1996) 409–422.
- [56] F. Pompeo, N. N. Nichio, M. G. Gonzalez and M. Montes,*Catal. Today*, 108 (2006) 856.
- [57] L. Y. Mo, X. M. Zheng, Q. S. Jing, H. Lou and J. H. Fei, *Energy Fuels* 49 (2005)19.
- [58] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure and Appl. Chem*, 73 (2001) 381.
- [59] F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre, *Micropor. Mater*. 10 (1997) 283.
- [60] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Sclenker, *J. Am.Chem. Soc* , 114 (1992) 10834.
- [61] A. Corma, "From microporous molecular sieve materials and their use in catalysis» *Chem. Rev*, 97 (1997) 2373.
- [62] K.K. Unger, D. Kumar, M. Grün, G. Buchel, S. Ludtke, T. Adam, K. Schumacher, S.Renker, *J. Chromatography A* , 47 (2000)892.
- [63] J. S. Beck, J. C. Vartuli, *Current Opinion in Sol. State. Mater. Science* , 1 (1996) 76.
- [64] M.S. Morey, A. Davidson, G.D. Stucky , *J. Porous Mater* , 5 (1998) 195.
- [65] M. Lindén, S. Schacht, F. Schüth, A. Steel, K.K. Unger, *J. Porous Mater*, 5 (1998) 177.

- [66]J. Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, *Angewandte Chem. Inter. Edit*, 38 (1999) 56.
- [67]U. Ciesla, F. Schüth, *Micropor. Mesoporo Mater*, 27 (1999) 131.
- [68]A. Sayari, S. Hamoudi, *Chem. Mater*, 13(2001) 3151.
- [69]Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sierger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem. Mater*, 6 (1994) 1176.
- [70]B. Lefèvre, A. Galarneau, J. Iapichella, C. Petitto, F. Di Renzo, F. Fajula, *Chem. Mater*, 17 (2005) 601.
- [71]D. Khushalani, A. Kuperman, G.A. Ozin, K. Tanaka, J. Garces, M.M. Olken, Coombs. N, *Adv. Mater* , 7 (1995) 842.
- [72]F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun*,9 (2003) 2136.
- [73]D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [74]P.D. Yang, D.Y. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater*, 11 (1999) 2813.
- [75]V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Micro. Meso. Mater* , 125 (2009) 170.
- [76]Q. Zhang, T. Zhang, *J. CO₂ Util.*, 17(2017)10-19.
- [77]M.E. Gálvez, A. Albarazi, P. Da Costa, *Appl. Catal. Gen.* 504 (2015) 143–150.
- [78]D. Kang, H. S. Lim , *Int. J. Hydrogen Energ*,42 (2017)11270-11282.
- [79]E. Baktash, P. Littlewood, *ChemCatChem*, 7(2015)1280-1284.
- [80]T. Xie, L. Shi, *Chem. Commun*, 50 (2014) 7250-7253.
- [81]**D.Sellam**
- [82]H. Liu, Y. Li, H. Wu, H. Takayama, T. Miyake and D. He, *Catal. Commun*, 28 (2012) 168.
- [83]D. Liu, R. Lau, A. Borgna and Y. Yang, *Appl. Catal A*,358(2009)110.
- [84]D. Liu, X. Y. Quek, H. H. A. Wah, G. Zeng, Y. Li and Y. Yang, *Catal.Today*148 (2009)243.
- [85]S.Yasyerli, S. Filizgok, H. Arbag, N. Yasyerli and G. Dogu, *Int. J. Hydr. Energy* 36 (2011) 4863.
- [86]N. Wang, X. Yu, K. Shen, W. Chu and W. Qian, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013)9718.
- [87]S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, J. L. G. Fierro, C. Sener and T. Dogu, *Appl. Catal B* 92(2009) 250.
- [88]N. Wang, K. Shen, X. P. Yu, W. Z. Qian and W. Chu, *Catal.Sci. Technol* 3(2013) 2278.
- [89]Xu. G, Shi.K, Gao. Y, Xu.H, Wei.Y. *J of Molec Catalysis A: Chemical*147(1999)47-54.

- [90]Leendert Bezemer, G., Bitter J.H., Herman Kuipers P. C. E., Heiko Oosterbeek, Holewijn, J.E., Xu, X., FreekKapteijn, Van Dillen, A.J, de Jong, K.P,J of the Amer Chem Soc (2006)
- [91]Alipour, Z., Rezaei, M., Fereshteh Meshkani, F., EJ of Indus and Eng Chem, 20(2014) 2858-2863
- [92]Z. Alipour, M. Rezaei, F. Meshkani, J. Energy Chem. 23 (2014) 633–638.
- [93]S. Sengupta, G. Deo, J. CO2 Util. 10 (2015) 67–77.
- [94]Z.-F. Yan, R.-G. Ding, X.-M. Liu, L.-H, Chin. J. Chem. 19 (2001) 738–744.
- [95]M. García-Diéguez, C. Herrera, M.Á.Larrubia, L.J. Alemany, Catal. Today. 197 (2012) 50–57.
- [96]J.Q. Zhu, X. X. Peng, L. Yao, D. M. Tong and C. W. Hu,Catal. Sci. Technol2 (2012)529.
- [97]J.Q. Zhu, X.X Peng, L. Yao, J. Shen, D. Tong, C. Hu, Int. J. Hydrog. Energy 36 (2011) 7094–7104.
- [98]J.S.Chang, S.-E. Park and H. Chon, Appl. Catal. A 145 (1996)111-124.
- [99]A. S. de Jesus, M. L. Maloncy and M. S. Batista, React. Kinet. Mech. Catal 122 (2017) 501-511.
- [100]J. Ashok, Z. Bian, Z. Wang and S. Kawi, Catal. Sci. Technol (2018)
- [101]Z.L. Zhang, X.E. Verykios.J.Chem. Soc. Chem. Commun(1995)71-72.
- [102]V. Calvino-Casilda, R. Martin-Aranda, I. Sobczak, M. Ziolek. Appl. Catal. A 303 (2006) 121-130.
- [103]S.P. Jiang, Mat. Eng. A 418 (2006) 199-210.
- [104]E.F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken. Stud. Surf. Sci 93(1995) Chap.1, 3.
- [105]L.C. Klein. Noyes Publications . Park Ridge (1988) .
- [106]Schulman, J., & Friend, J,Journal of Colloid Science, 4(5) (1949)497-509.
- [107]Chhabra, V., Ayyub, P., Chatto padhyay, S., & Maitra.A, Materials Letters, 26(1)(1996))21-26.
- [108]Boutonnet, M., Lögdberg, S., & Elm Svensson.E ,Current Opinion in Colloid & Interface Science 13(4) (2008) 270-286.
- [109]Fendler, J. H., Chemical Reviews, 87(5)(1987) 877-899.
- [110]Eriksson, S., Nylén, U., Rojas, S., &Boutonnet, M. Applied Catalysis A: General, 265(2)(2004)207-219.
- [111]Fu, X., &Qutubuddin, S. Polymer 42(2)(2001)807-813.

- [112] Santra, S., Tapeç, R., Theodoropoulou, N., Dobson, J., Hebard, A., & Tan, W. *Langmuir*, 17(10) (2001) 2900-2906.
- [113] Chen, D.-H., Wu, S.-H. *Chemistry of Materials* 12(5)(2000)1354-1360.
- [114] Zabidi, N. M. In R. Najjar (Ed.), *Microemulsions - An Introduction to Properties and Applications*. Malaysia: Intech Open Access Publisher (2012) 262.
- [115] Cason, J. P., Miller, M. E., Thompson, J. B., & Roberts, C. B., *The Journal of Physical Chemistry B* 105(12)(2001) 2297-2302.
- [116] Kitchens, C. L., McLeod, M. C., & Roberts, C. B., *The Journal of Physical Chemistry B*. 107(41)(2003) 11331-11338.
- [117] I. Lisiecki, M.P. Pileni, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 3887.
- [118] M.A. Lopez-Quintela, C. Tojo, M.C. Blanco, L. Garcí a Rio, J.R. Leis, *Curr. Opin. Coll. Inter. Sci.* 9 (2004) 264.
- [119] Agustín Martí nez , Gonzalo Prieto , *Catalysis Communications* 8 (2007) 1479–1486.
- [120] L. Yongcheng, C.-W. Park, *Langmuir* 15 (1999) 952.
- [121] A. K Ganguli, Ganguly, A., & Vaidya, S. (2010)(2), 474-485.
- [122] M. Lin, thèse de doctorat, intitulé du sujet Synthesis of magnetic nanoparticles and nanocomposites via water-in-oil microemulsions(2006), université de Loughborough , UK. Récupérée du site <https://dspace.lboro.ac.uk/2134/7817>
- [123] Schmolka, I., & Shick, M., *Nonionic surfactants*, *Surfactant Science Series* (1967), Marcel Dekker, New York.
- [124] Kumar, C., & Balasubramanian, D, *Journal of Colloid and Interface Science* 74(1) (1980) 64-70.
- [125] M. J. Rosen, *Micelle formation by surfactants*, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Third Edition (2004) 105-177.
- [126] Kang, K.-M., Shim, I.-W., & Kwak, H.-Y, *Fuel Processing Technology*, 93(1)(2012) 105-114.
- [127] Li, Y., Lu, G., Ma, J. *RSC Advances*, 4(34) (2014) 17420-17428.
- [128] Dahlberg, K. A., Schwank, J. W , *Chemistry of Materials*, 24(14) (2012) 2635-2644.
- [129] Park, J. C., Bang, J. U., Lee, J., Ko, C. H., & Song, H, *Journal of Materials Chemistry* 20(7)(2010) 1239-1246.
- [130] Takenaka, S., Orita, Y., Umebayashi, H., Matsune, H., & Kishida, M. *Applied Catalysis A: General* 351(2)(2008) 189-194.

- [131]Takenaka, S., Umabayashi, H., Tanabe, E., Matsune, H., & Kishida, M. *Journal of Catalysis*, 245(2)(2007)392-400
- [132]Li, Z., Mo, L., Kathiraser, Y., Kawi, S. *ACS Catalysis* 4(5)(2014)1526-1536.
- [133]Wu, T., Cai, W., Zhang, P., Song, X., Gao, L. *RSC Advances* 3(46) (2013) 23976-23979.
- [134]Zheng, X., Tan, S., Dong, L., Li, S., Chen, H, *International Journal of Hydrogen Energy* 39(22) (2014)11360-11367.
- [135]Liu, J., Qiao, S. Z., Chen, J. S., Lou, X. W. D., Xing, X., & Lu, G. Q. M. *Chemical Communications* 47(47)(2011)12578-12591.
- [136]Yang, Q., Han, D., Yang, H., & Li, C. *Chemistry – An Asian Journal* 3(8-9)(2008) 1214-1229.
- [137]Shiraz MHA, Rezaei M, Meshkani F *Int J Hydrog Energy*41 (2016) 6353–6361
- [138]Xu S, Zhao R, Wang X *Fuel Process Techno* 86 (2004) 123–133.
- [139]J. Barrault, A. Alouche, V. Paul, Boncour, L. Hilaire, A. Percheron. Guegan, *Appl. Catal* 46 (1989) 269-279.
- [140]V.M. Gonzalez-DelaCruz, J. P. Holgado, R. Pereniguez, A. Caballeroal, *J. Catal* 257 (2008)307-314.
- [141]M. Sanchez, J. Gazquez, *J. Catal* 104 (1987)120-155.
- [142]Perez-Lopez, O.W.; Senger, A.; Marcilio, N.R.; Lansarin, M.A, *Appl. Catal. A Gen* 303 (2006)234-244.
- [143]Usman, M.; Wan Daud, W.M.A.; Abbas, H.F. *Renew. Sustain. Energy Rev*45 (2015) 710-744.
- [144]Wang, S.; Lu, G.Q. *Ind. Eng. Chem. Res* 38(1999) 2615-2625.
- [145]Gadalla, A.M.; Bower, B. *Chem. Eng. Sci* 43(1988) 3049-3062.
- [146]Tomishige, K.; Chen, Y.; Fujimoto, K, *J. Catal* 181 (1999) 91-103
- [147]I.M. Bodrov, L.O. Apel'baum, *Kinet. Catal*, 8(1967) 326.
- [148] J. T. Richardson, S.A. Paripatyadar, *Appl. Catal*, 61 (1990) 293.
- [149]J. R. Rostrup- Nielsen, J.H. Bak Hansen, *J. Catal*, 38 (1993) 144.
- [150]M. Németh, Z. Schay, D. Srankó, J. Károlyi, G. Sáfrán, I. Sajó, A. Horváth, *Appl. Catal.A-Gen*. 504 (2015) 608-620.
- [151]Y. Kathiraser, U. Oemar, E.T. Saw, Z. Li, S. Kawi, *Chem. Eng. J.* 278 (2015) 62-78.
- [152]P.Ferreira-Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, J.A. Anderson, A. Guerrero-Ruiz, *Appl. Catal. A-Gen* 202 (2000)183-196.
- [153]M. F. Mark, F. Mark, W. F. Maier, *Chem. Eng. Technol.* 20 (1997) 361-370.

- [154]C. Papadopoulou, H. Matralis, X. Verykios, *Catalysis for alternative energy generation* (2012) 57-127.
- [155]Parizotto N.V., Rocha K.O., Damyanova S., Passos F.B., Zanchet D., Marques C.M.P., *Applied Catalysis A:General* 330 (2007) 12–20.
- [156]Zhang J., Zhang X., Chen Z., Li L., *Energy* 35 (2010) 3103-3108.
- [157]NurunnabiM., Mukainakano Y., Kado S., Miyao T., Naito S., Okumura K., KunimoriK.,Tomishige K., *Applied Catalysis A: General* 325 (2007) 154–162.
- [158]Bermúdez J.M., Fidalgo B., Arenillas A., Menéndez J. A., *Fuel* 89 (2010) 2897–2902.
- [159]BartholomewC.H., *Applied Catalysis A General* 212 (2001) 17-60.
- [160]Swierczynski .D, Courson C ,Kiennemann. A, *Chemical Engineering and Processing* 47(2008) 508–513.
- [161]Helveg S., López-Cartes C., Sehested J.S., Hansen P.L., Clausen B.S., Rostrup-Nielsen J.R.,Abild-Pedersen F., Nørskov J.K., *Nature* 303 (2004) 511.

Chapitre II

Synthèse et techniques de caractérisation des catalyseurs

Ce chapitre est dédié, dans une première partie, aux méthodes de préparation utilisées pour la synthèse de nos catalyseurs et supports et dans une seconde partie, aux différentes techniques de caractérisations physico-chimiques, texturales et structurales. De plus, une description du montage expérimental utilisé pour les tests catalytiques y sera présentée.

Les données techniques des produits chimiques utilisés pour la synthèse de nos systèmes catalytiques et supports sont consignées au Tableau II.1.

Tableau II.1. Produits utilisés

Produit	Formule	Fournisseur	Pureté (%)
Nitrate de Magnésium	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Merck	99,5
Nitrate de Nickel	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Riedel-Haen	97
Nitrate d'Aluminium	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Riedel-Haen	98,5
d'isopropoxide d'aluminium	$C_9H_{21}AlO_3$	Merck	99,8
Acétylacétonate de Nickel	$C_{10}H_{14}NiO_4$	Merck	99,5
Butan-1-ol	$C_4H_{10}O$	Riedel-Haen	99,5
Ethanol	C_2H_5O	Riedel-Haen	99,5
Acide chloridrique	HCl (32%)		
Acide nitrique	HNO_3 (67%)		
Hydroxyde d'ammonium	NH_4OH	Panreac	30
Triton X-100	$C_{33}H_{60}O_{10,5}$	Rectapur	98
Tween 80	$C_{64}H_{124}O_{26}$	Biochem	99
Acétone	C_3H_6O	Rectapur	98
Cyclohexane	C_6H_{12}	Carlo Erba réactifs SDS	99,8
TEOS : TetraEthyl OrthoSilicate	$SiC_8H_{20}O_4$	Merck	99,8
P123 : Pluronic commercial	poly (oxyde d'éthylène) 20 poly (oxyde de propylène) 70 poly (oxyde d'éthyle) 20	Biochem	99

II.1.Préparation des catalyseurs

Nous avons synthétisé deux séries de catalyseurs à base de nickel par deux méthodes de préparation : la microémulsion et l'imprégnation. Pour la première série, pour chaque méthode de synthèse, nous avons étudié l'effet du sel précurseur. Pour cela nous avons utilisé les nitrates de nickel et l'acétylacétonate de nickel. Dans le cas de la méthode de microémulsion, nous avons synthétisé deux catalyseurs en variant le surfactant. Les deux surfactants choisis sont non ioniques : le Triton X et le Tween 80. La différence entre les deux réside dans leur structure, car ils présentent différentes parties hydrophiles et hydrophobes et du coût différents équilibres Hydrophile - lipophile (HLB) qui est évalué à 15 pour le surfactant Tween 80 et 13.5 pour le Triton X. Le précurseur de support silicique utilisé dans ce cas est le TEOS. Pour les catalyseurs préparés par la méthode d'imprégnation, le support utilisé est à base de silice, c'est un produit industriel (SPHD540 Poulenc Rhône silice, SBET = 277 m²g⁻¹). Nous avons effectué cette synthèse dans le but d'étudier l'effet de sel précurseur et de la structure de surfactant non ionique sur les propriétés physicochimiques et catalytiques des catalyseurs synthétisés. Les catalyseurs de cette série sont nommés, symbolisés et répertoriés dans le Tableau. II.2 comme suit :

Imprégnation : IMP; Microémulsion : ME ; Triton X : TX et Tween 80 : TW, Nitrates de Nickel : Ni ; Acétylacétonate de Nickel : AC.

Tableau II.2. Catalyseurs de la série 1

Catalyseurs	Ni-IMP	AC-IMP	Ni-ME-TX	AC-ME-TX	Ni-ME-TW
Méthode de préparation utilisée	IMP	IMP	ME	ME	ME
Sel précurseur utilisé	Ni	AC	Ni	AC	Ni
Surfactant utilisé	.	.	TX	TX	TW

La deuxième série de catalyseurs est préparée après avoir optimisé le sel précurseur et le surfactant adéquat pour la synthèse d'un catalyseur possédant de bonnes propriétés physicochimiques notamment une fine taille de particules. Le précurseur et le surfactant ainsi optimisés sont respectivement les nitrates de Ni et le Triton X. Cette série de catalyseurs est synthétisée par les deux méthodes, l'imprégnation et la microémulsion en utilisant deux supports mésoporeux, la silice (SBA15) et l'alumine (Al₂O₃).

Cette synthèse a pour but l'étude de l'effet de la méthode de synthèse, la nature du support, l'ajout du promoteur Mg et la structure mésoporeuse du support SBA15 et Al₂O₃. Pour la synthèse par la méthode d'imprégnation, ces deux supports ont été synthétisés selon le protocole décrit par Roggenbuck et al [1] et la procédure proposée par Yuan et al [2] respectivement.

Pour les deux séries synthétisées, nous avons fixé le pourcentage en masse de NiO à 10 %. Les catalyseurs de cette série 2 sont nommés et répertoriés dans le Tableau II.3.

Tableau .II.3. Catalyseurs de la série2

Catalyseurs	Ni/SBA15	Ni/Al ₂ O ₃	Ni-Mg/SBA15	Ni-Si-ME	Ni-Al-ME
Méthode de préparation utilisée	IMP	IMP	IMP	ME	ME

II.1.1 Préparation des catalyseurs par microémulsion (ME)

La préparation des catalyseurs par cette méthode est basée sur le protocole de synthèse d'une microémulsion inverse. La composition en pourcentages volumiques des différents constituants de la phase organique et la phase huileuse de la microémulsion a été inspirée de celle donnée dans les travaux de S. Nassos et al [3] et Jahanjeer Ahmed et al [4].

Les différentes étapes de la microémulsion inverse sont décrites dans la **Figure II.1**.

La première étape consiste à préparer deux microémulsions à température ambiante et sous agitation magnétique dont :

- Une microémulsion obtenue en mélangeant 15% de la phase aqueuse, du précurseur métallique de nickel (Ni(NO₃.6H₂O) et du précurseur de support TEOS ou bien Al(NO₃)₃.9H₂O avec la phase organique qui est composée de (14,5% TX-100 ou bien Tween80, 12,5% butan-1-ol et 58% cyclohexane).
- Une microémulsion inverse contenant l'agent précipitant obtenue en mélangeant 15% de la solution aqueuse en ammoniaque NH₄OH avec la phase organique (14,5% TX-100 ou bien Tween 80, 12,5% butan-1-ol et 58% cyclohexane).

Après une heure d'agitation pour chacune des deux microémulsions, la microémulsion contenant l'agent précipitant est ajoutée directement à la microémulsion inverse. La microémulsion résultante est par la suite, maintenue sous agitation à température ambiante

pendant 24 heures. Suite à cela, elle subit une filtration et des lavages répétés à l'éthanol absolu pour éliminer le reste de surfactant. Le solide obtenu est séché à l'étuve à 110°C pendant 24 heures puis calciné dans un four à moufle à 800°C pendant 5 heures avec une montée en température de 1°C.min⁻¹ pour la deuxième série et 5°C. min⁻¹ pour la première série.

Les différentes étapes de la préparation par microémulsion sont représentées dans l'organigramme de la **Figure II.1** suivante.

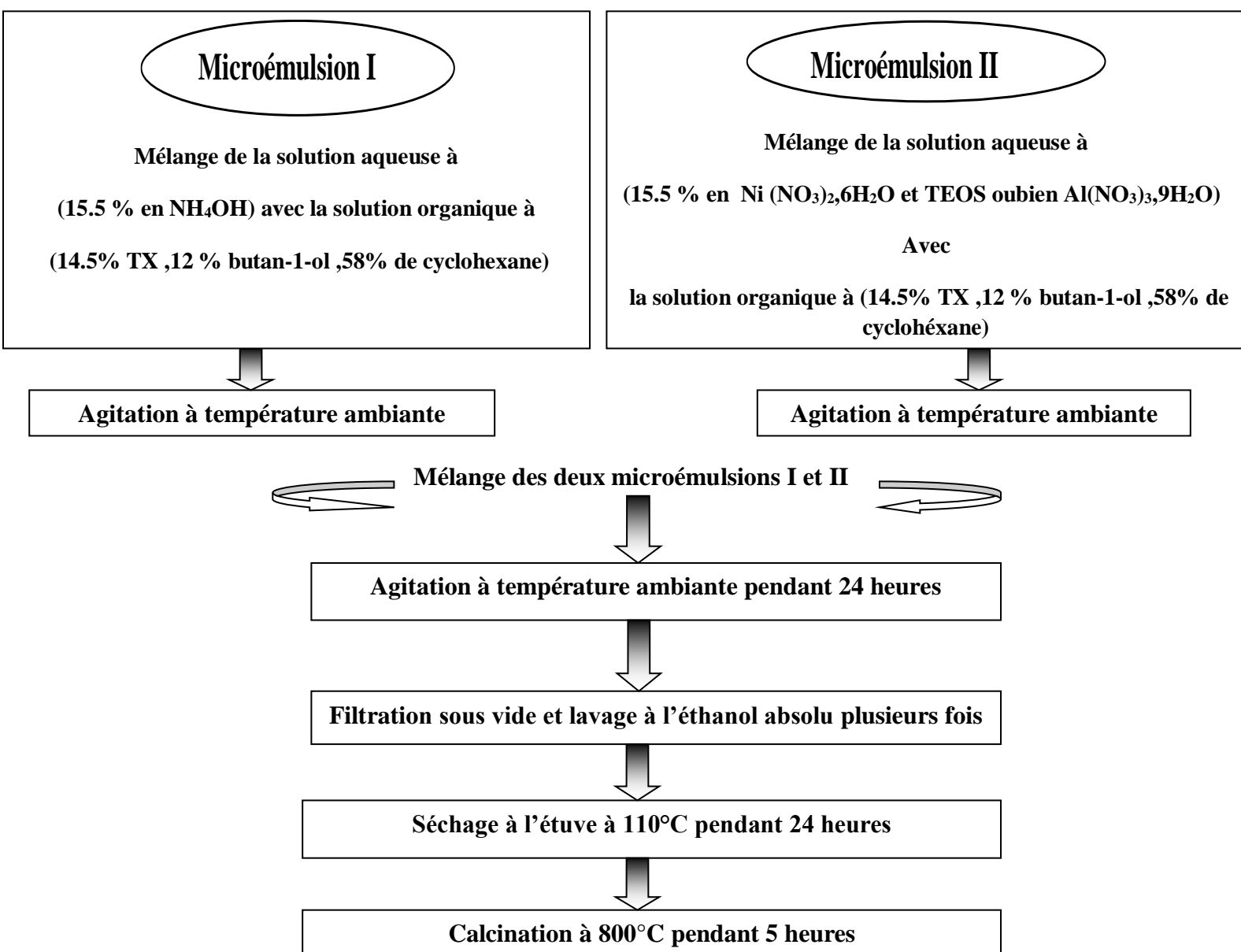


Figure. II.1: Préparation des catalyseurs par microémulsion (ME)

II.1.2. Synthèse des supports mésoporeux SBA15 et Al₂O₃

II.1.2.1. Synthèses de la silice de type SBA15

Les supports SBA15 utilisés dans ce travail ont été préparés à partir du protocole décrit par Roggenbuck et al [1]. 12 g de P123 (poly (oxyde d'éthylène) 20 poly (oxyde de propylène) 70 poly (oxyde d'éthylène) 20) est mise en solution dans 360 g d'eau distillée et 43 g de HCl (32%). La solution est agitée à 35°C pour permettre la dissolution totale du structurant. 24 g de TEOS (Tetra Ethyl Ortho Silicate) sont ensuite ajoutées sous agitation soutenue. La composition molaire du gel obtenu est 1, TEOS : 0,018 P123 : 3,3 HCl : 187 H₂O. La solution est agitée pendant 24 h à 35°C, puis transférée en autoclave pour un vieillissement de 36h à 140°C. Après vieillissement, le solide est récupéré par filtration, lavage et séchage à 80°C pendant 12h. Le solide est finalement calciné à 600°C sous flux d'air pendant 4h (rampe de température = 1°C/min). **La Figure II.5** suivante représente les différentes étapes de la synthèse de ce support.

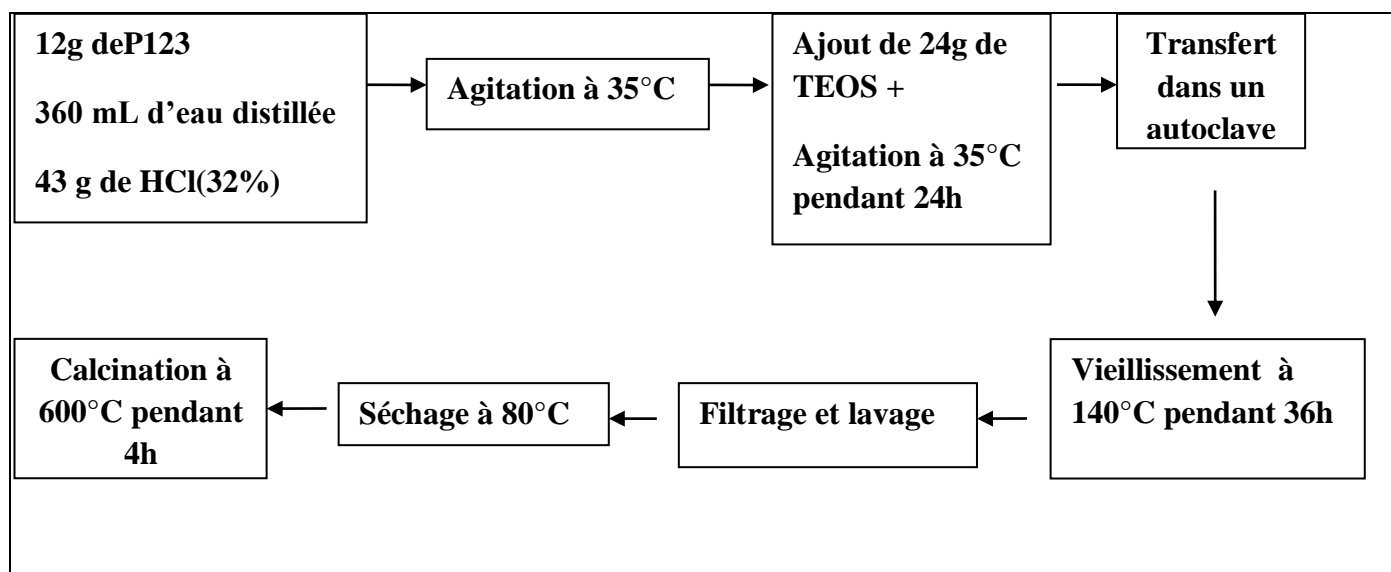


Figure II.5. Différentes étapes de préparation du support SBA15

II.1.2.2. Synthèse de l'alumine

La synthèse de l'alumine est obtenue par auto assemblage induit par évaporation (EISA, Evaporation Induced Self Assembly), en utilisant un tribloccopolymère non ionique en

solution dans l'éthanol suivant le protocole de Yuan et al [2]. Dans une synthèse type, 0.8-1.0 g de P123 sont dispersées dans 20 mL d'éthanol anhydre à température ambiante. Après ajout de 1.4-1.6 mL d'acide nitrique HNO₃ (67% pds), 2.04 g (10 mmol) d'isopropoxide d'aluminium est ajoutée au mélange. La solution est ensuite maintenue sous agitation pendant 5h, puis transférée à l'étuve à 60°C pour l'évaporation du solvant. Après 2 à 5 jours de séchage on obtient un solide qui est ensuite calciné à 600°C (rampe de température = 1°C/min) sous flux d'air pendant 5h. La **Figure. II.6** suivante représente les différentes étapes de la préparation du support Al₂O₃.

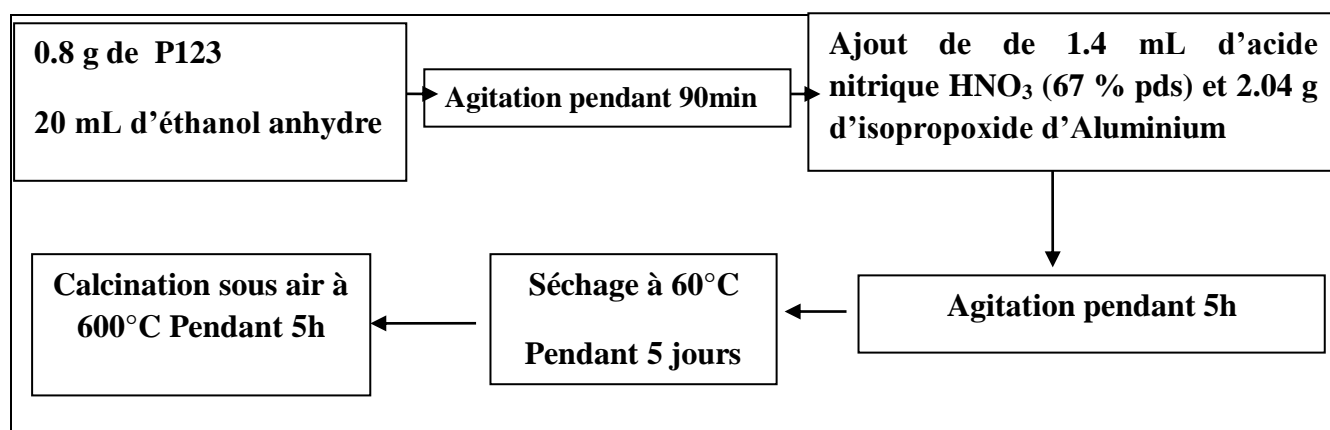


Figure II.6. Différentes étapes de préparation du support Al₂O₃

II.1.3. Synthèse des catalyseurs par la méthode d'imprégnation à sec

La synthèse des catalyseurs par la méthode d'imprégnation à sec, en utilisant le support industriel SPHD540 ainsi que les supports mésoporeux préparés ultérieurement est réalisée suivant trois étapes : dissolution des sels précurseurs utilisés, imprégnation du support suivi du séchage et enfin la calcination.

Premièrement une solution aqueuse est préparée dans laquelle la masse exacte de précurseur du métal est dissoute de façon à obtenir une proportion voulu de métal dans le catalyseur final, en utilisant un volume d'eau correspondant au volume poreux du support. Le sel précurseur de Ni utilisé sont les nitrates de Ni (Ni(NO₃)₂·6H₂O).

Dans le cas du catalyseur promu par le Magnésium Mg, la masse exacte de précurseur du promoteur est ajoutée à cette solution pour obtenir le taux de promotion désiré. Ainsi,

l'imprégnation du Nickel et du promoteur est effectuée conjointement par co-imprégnation. Le sel précurseur du promoteur utilisé est le nitrate de Mg, soit $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Après la dissolution complète du précurseur et la formation d'une solution aqueuse, cette dernière est ajoutée goutte à goutte au support choisi. L'eau est ensuite évaporée par séchage à $110^\circ C$ pendant 12h à l'étuve. Enfin dans le but d'éliminer les molécules organiques telles que les nitrates et l'acétylacétonates et d'avoir la structure finale de nos oxydes, la calcination est réalisée à $800^\circ C$ pendant 5h avec des montées en température de $5^\circ C/min$ et de $1^\circ C/min$.

L'organigramme suivant représente ces différentes étapes.

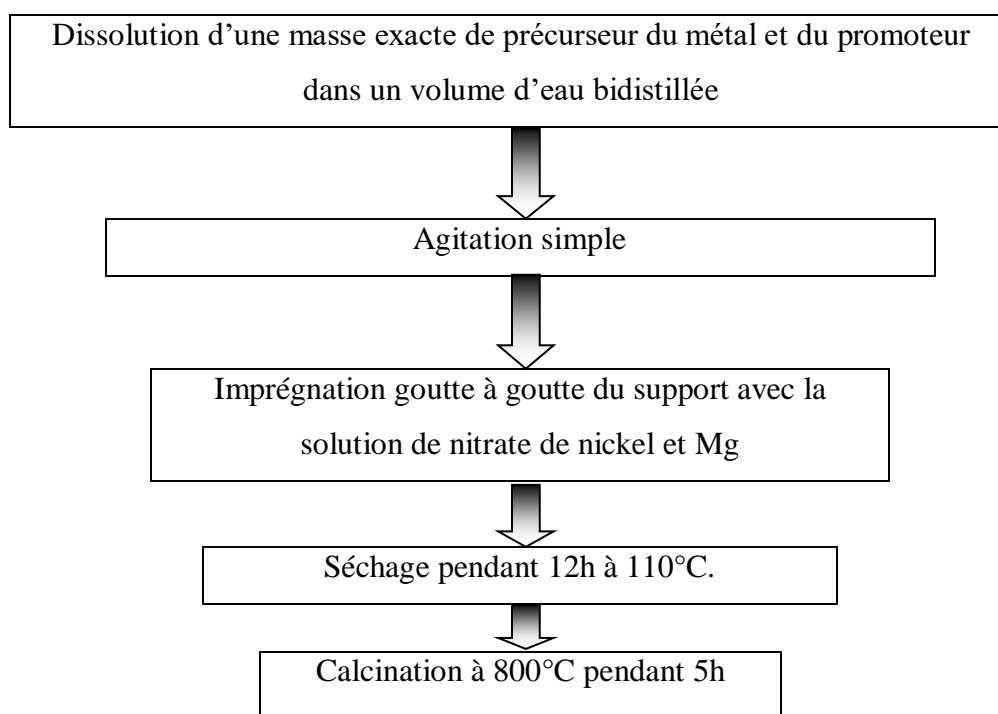


Figure II.7. Différentes étapes de synthèse par imprégnation à sec

II.2. Techniques de caractérisation physico-chimiques

Les solides synthétisés ont été caractérisés par plusieurs techniques à savoir : l'analyse élémentaire par la Fluorescence X pour déterminer leur composition exacte. La diffraction des rayons X (DRX) pour connaître leur structure cristallographique et par volumétrie d'azote à $-196^\circ C$ (BET-BJH) pour la mesure de la surface spécifique, le diamètre et le volume des pores de ces solides. La spectroscopie photo-électronique à rayonnement X (XPS) pour connaître la composition ainsi que la concentration chimique superficielle et l'environnement chimique des différents éléments. La technique de réduction à température programmée (RTP) pour

nous renseigner sur la stabilité des matériaux en atmosphère réductrice et permettre également, de connaître la quantité d'hydrogène consommée qui est liée à la quantité d'espèces réductibles (oxydes). L'analyse thermogravimétrique (ATG) pour déterminer le type et la quantité de carbone déposée après réaction. Quant à la microscopie électronique à balayage (MEB), elle nous permet de visualiser la texture microscopique de nos matériaux.

II.2.1. Analyse élémentaire Fluorescence X (FX)

Cette technique est une méthode d'analyse chimique élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Lorsqu'on bombarde de la matière avec des rayons X, celle-ci réémet de l'énergie sous forme de rayons X ; c'est la fluorescence X ou émission secondaire de rayons X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition élémentaire. En analysant ce spectre, on peut déduire la composition élémentaire, c'est à dire les concentrations massiques en éléments, données en pourcentage d'oxyde de l'élément.

Les mesures réalisées sur nos échantillons ont été obtenues à l'aide d'un spectromètre de fluorescence XSRS 3400 de Marque SIMENS.

II.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La structure cristallographique des composés synthétisés est déterminée par diffraction des rayons X. L'identification des phases cristallines présentes se fait à partir de la base de données JCPDS.

Principe

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) connue sur un échantillon. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques. Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg (équation 1) :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Avec :

d_{hkl} , distance inter-réticulaire

θ , angle de Bragg (rad)

λ , longueur d'onde du faisceau incident (Å), dans notre cas, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$

n , ordre des raies

Conditions d'analyse

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D8 advance informatisé, équipé d'une anticathode de cuivre (radiation $K\alpha$ (Cu) : $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Le porte échantillon utilisé est en verre (silice amorphe) et ne donne qu'un faible signal de diffusion des rayons X. Tous les diffractogrammes des catalyseurs frais, après TPR- H_2 et après tests catalytiques sont obtenus à température ambiante et sont enregistrés sur la gamme de 10 à 80° , avec un pas de 0.020° et un temps de 0.80 s par pas.

Evaluation de la taille des cristallites

La taille des domaines cristallins est évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction par la relation de Debye-Scherrer, équation 2, après correction de la largeur instrumentale :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Avec:

D , taille moyenne des cristaux

K , constante dépendant de la forme des cristaux, $K = 0,89$ pour des cristaux sphériques

θ , angle de Bragg (rad)

β est obtenu par la formule $\beta^2 = B^2 - b^2$, avec B , la largeur à mi-hauteur effective du pic de diffraction en radian et b , la largeur à mi-hauteur de la réflexion $2\theta = 30^\circ$ obtenue sur LaB_6 , présentant des tailles des particules supérieures à 150 nm.

II.2. 3. Adsorption-désorption d'azote

Les propriétés physiques des échantillons ont été mesurées par physisorption d'azote. Cette méthode permet de mesurer la surface spécifique (méthode BET), la répartition poreuse et le volume poreux (méthode BJH). Par ailleurs, l'analyse de la forme de l'isotherme et de

l'hystérèse entre l'adsorption et la désorption permet d'accéder à des informations précieuses sur la morphologie du composé étudié.

Principe

Mesure de la surface spécifique

Le principe de cette méthode consiste à adsorber une monocouche d'azote à la surface du solide. La température d'adsorption est la température de l'azote liquide, soit -196°C. La mesure se fait donc aux faibles valeurs de pression relative ($P/P_0 < 0,2$). La surface spécifique est déterminée à partir de la partie linéaire de la courbe BET (Brunauer Emmett Teller).

$$\frac{1}{W \cdot \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C - 1}{W_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

avec :

W, masse adsorbée

W_m , masse adsorbée d'une monocouche

P, pression de l'adsorbat

P_0 , pression d'équilibre liquide-vapeur de l'adsorbat à la température de l'isotherme

C, constante BET., liée à l'énergie d'adsorption de la première couche

Les valeurs de W_m et C, déterminées à partir de l'équation précédente, ainsi que la valeur de la surface utile d'une molécule d'azote (en général $16,2 \text{ \AA}^2$) permettent de calculer la surface développée par l'échantillon.

Mesure de la répartition en taille des pores

La répartition poreuse est obtenue par traitement BJH (Barrett, Joyner, Halenda) de la branche d'adsorption ou de désorption de l'isotherme. A partir de l'équation de Kelvin, et en supposant des pores cylindriques ouverts aux deux extrémités, il est possible de relier le volume adsorbé pour une pression P à un rayon de pore avec l'équation suivante:

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = - \frac{f \cdot V_m \cdot \gamma}{(r_p - t) \cdot R \cdot T}$$

Avec :

f , facteur propre à la forme des pores ($f = 2$ pour un pore cylindrique)

V_m , volume molaire de l'azote liquide ($V_m = 34,67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

γ , tension superficielle de l'azote liquide ($\gamma = 8,88 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$)

r_p , rayon du ménisque

t , épaisseur de la monocouche adsorbée

R , constante des gaz parfaits

T , température absolue en K

Conditions d'analyse

Les mesures de physisorption d'azote sont effectuées avec de l'azote liquide à $T = -196^\circ\text{C}$ sur un appareil Micromeritics ASAP 2420. Avant la mesure, les échantillons sont préalablement dégazés à 250°C pendant une nuit afin d'assurer sur surface propre exempte de molécules physisorbées.

Interprétation des isothermes

La forme des isothermes de physisorption d'azote, tout comme celle de l'hystérèse, est un bon révélateur des caractéristiques texturales du matériau étudié. L'analyse de ces isothermes peut être faite par comparaison avec la classification de l'IUPAC [5] (**Figure. II.8**).

L'isotherme d'adsorption de type I est obtenue avec des adsorbants purement microporeux qui se remplissent à des pressions relatives d'autant plus basses que la taille des pores est faible.

L'isotherme d'adsorption de type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire. L'isotherme d'adsorption de type IV présente une allure similaire à celle du type II pour les basses pressions relatives.

Néanmoins, pour les pressions relatives les plus élevées, l'isotherme est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) : cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire dans les mésopores aux hautes valeurs de P/P_0 .

La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible et une hystérèse est généralement observée à la désorption.

Les isothermes d'adsorption de type III et V sont beaucoup plus rares. L'inversion de courbure au départ de l'isotherme d'adsorption caractérise une interaction adsorbant/ adsorbat faible. Ce type d'isotherme est observé, par exemple, dans le cas de l'adsorption de la vapeur d'eau sur une surface hydrophobe.

L'isotherme d'adsorption à marches de type VI est observée uniquement dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches se forment les unes après les autres (c'est le cas pour certains carbones).

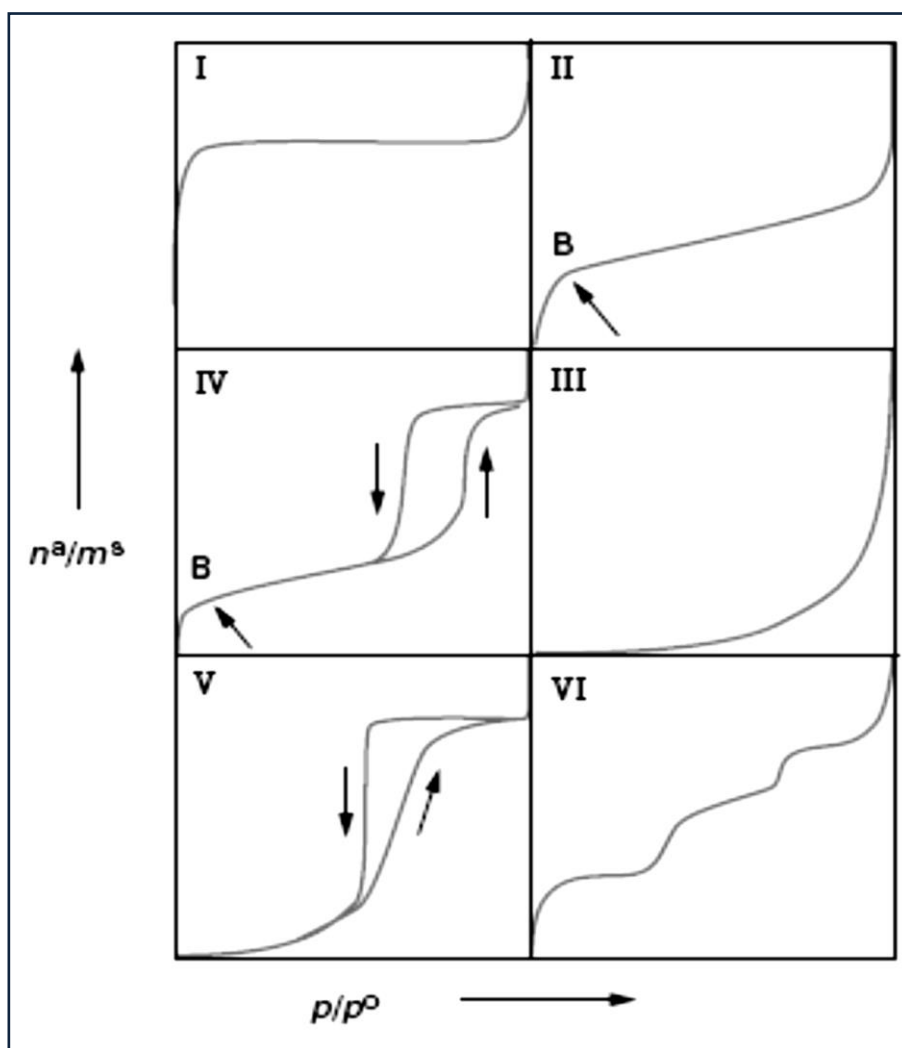


Figure. II.8. Classification par l'IUPAC [5], des isothermes d'adsorption physiques

II.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique performante pour l'observation de la topographie des surfaces en utilisant le principe des interactions électrons-matière

Principe

Le principe consiste à balayer, par un faisceau d'électrons, la surface d'un échantillon. Les interactions entre les électrons incidents (primaires) et la matière génèrent différents signaux. La détection des électrons secondaires, émergents à la surface sous l'impact du faisceau incident, permet de construire des images.

Conditions d'analyses

L'analyse MEB de nos échantillons a été mise en œuvre en utilisant un microscope électronique de modèle ZEISS Gemini SEM 500. Afin d'éviter l'accumulation des électrons en surface qui provoquerait une surbrillance, l'échantillon est préalablement recouvert par une fine couche de carbone.

II.2. 5.Spectroscopie Photo électronique à rayonnement X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy) permet d'accéder aux informations suivantes:

- la composition chimique et la concentration relative des différents constituants de l'échantillon dans les premières couches superficielles (5-50 Å)
- l'environnement chimique des différents éléments (distinction entre un métal et ses oxydes).

Principe

Le principe consiste à bombarder l'échantillon à analyser par un rayonnement électromagnétique d'énergie $h\nu$ similaire aux rayons X (1 à 2 keV). Les photons absorbés par les atomes donnent lieu à une émission d'électrons, appelés photoélectrons. Ces derniers provenant des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments sont analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié. L'énergie cinétique (E_C) mesurée est directement liée à l'énergie de liaison (E_L) des électrons sur les différentes orbitales

atomiques par la relation fondamentale de la conservation de l'énergie (1), ce qui permet de remonter à la nature des éléments.

$$h\nu = E_C + E_L + \phi_e \quad (1)$$

Où ϕ_e est le potentiel d'extraction nécessaire aux électrons pour être éjectés dans le vide (en général entre 4-6 eV).

La mise à la masse entre l'échantillon et l'analyseur égalise les niveaux de Fermi. Il peut exister une différence entre le potentiel d'extraction de l'échantillon ϕ_e et celui de l'analyseur ϕ_a , ce qui entraîne une légère variation entre l'énergie cinétique mesurée par l'analyseur (E_C') et celle du photoélectron éjecté (E_C). La relation (1) se transforme alors en (2).

$$h\nu = E_C' + E_L' + \phi_a \quad (2)$$

Où ϕ_a est une constante de l'appareillage appelée fonction de travail du spectromètre.

Même si les photons incidents ont un pouvoir de pénétration de l'ordre de 1 à 10 μm , la profondeur de l'analyse liée au libre parcours moyen des photoélectrons est limitée à quelques dizaines d'Angströms. La gamme de l'énergie cinétique variant de 400 à 1400 eV permet d'étudier les électrons des niveaux de cœur des composés.

Lors de l'analyse des échantillons faiblement ou non conducteurs, l'éjection de photoélectrons induits à la surface l'apparition de charges positives qui diminuent l'énergie cinétique apparente des photoélectrons. Cela se traduit par un déplacement des pics vers les énergies de liaisons plus élevées.

Afin de recalibrer les spectres, nous utilisons comme référence le pic $1S_{1/2}$ du carbone de contamination étalonné à 284,6 eV.

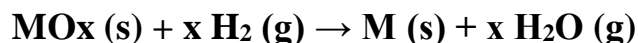
Le spectrophotomètre utilisé pour nos analyses est un spectromètre MULTILAB 2000(THERMO VG) équipé d'une anode Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV) avec 10 min d'acquisition.

II.2. 6.Réduction en température programmée par H_2 (TPR)

La température programmée de réduction par l'hydrogène (H_2 -RTP) permet de suivre la réduction du catalyseur en fonction de la température, et ainsi accéder à deux informations

liées d'une part, à la quantité d'hydrogène consommée, qui est fonction de la quantité d'espèces réductibles (oxydes) et d'autre part, à la température de réduction de ces espèces.

La réduction d'un oxyde métallique MO_x par l'hydrogène peut être décrite par la réaction chimique suivante :



Conditions d'analyse

Les analyses sont effectuées à pression atmosphérique sur un appareil Auto Chem 2920 (Micromeritics). Une quantité de poudre de catalyseur de 50 mg est introduite dans un réacteur en quartz en forme de U, déposée sur une couche de laine en quartz. La température est augmentée de l'ambiante à 900°C (vitesse de chauffage de 10°C min⁻¹) sous un flux contenant 10% de H₂/Ar (50 mL min⁻¹).

II.2. 7. Analyse thermogravimétrique (TG-ATD)

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui consiste à enregistrer en continu les variations de masse d'un échantillon soumis à un intervalle de température dans une atmosphère gazeuse contrôlée (azote, argon ou air). Cette technique met en évidence les variations de masse, de façon quantitative, liées aux transformations ou aux réactions de l'échantillon au cours de cette analyse. Ces variations de masse peuvent être associées à des phénomènes de déshydratation, de déshydroxylation, de décomposition, d'oxydation, etc. Pour une meilleure exploitation des résultats obtenus par ATG et pour mieux définir les plages de températures de décomposition, il est recommandé de travailler simultanément avec les courbes de dérivées thermogravimétriques (ATD ou Analyse Thermique Différentielle). Celle-ci nous permet d'identifier les phénomènes exothermiques ou endothermiques par mesure de la différence de températures entre l'échantillon et un matériau de référence.

Conditions d'analyse

L'analyse TG-ATD de nos échantillons a été effectuée sur un appareil Q5000 sous flux d'air (25 mL min⁻¹) entre la température ambiante et 900°C (rampe : 10°C.min⁻¹). La masse de l'échantillon étudié est de l'ordre de 1 à 3mg.

II.3. Tests catalytiques et dispositif expérimental utilisé

Les tests catalytiques en RMC ont été réalisés à pression atmosphérique en utilisant un réacteur en quartz sous forme de I. Le catalyseur est placé dans le réacteur entre deux couches de laine en quartz et positionné au milieu du four. Le montage des tests catalytiques utilisé pour ce travail est représenté sur la figure II.9. Il comporte :

(1) : Un système d'introduction et de régulation des gaz (N_2 , CH_4 , CO_2 , H_2) par des débitmètres massiques Brooks.

(2) : Un capteur de pression en avant du lit catalytique afin de quantifier la perte de charge liée au lit catalytique (utilisé principalement lors des tests cinétiques).

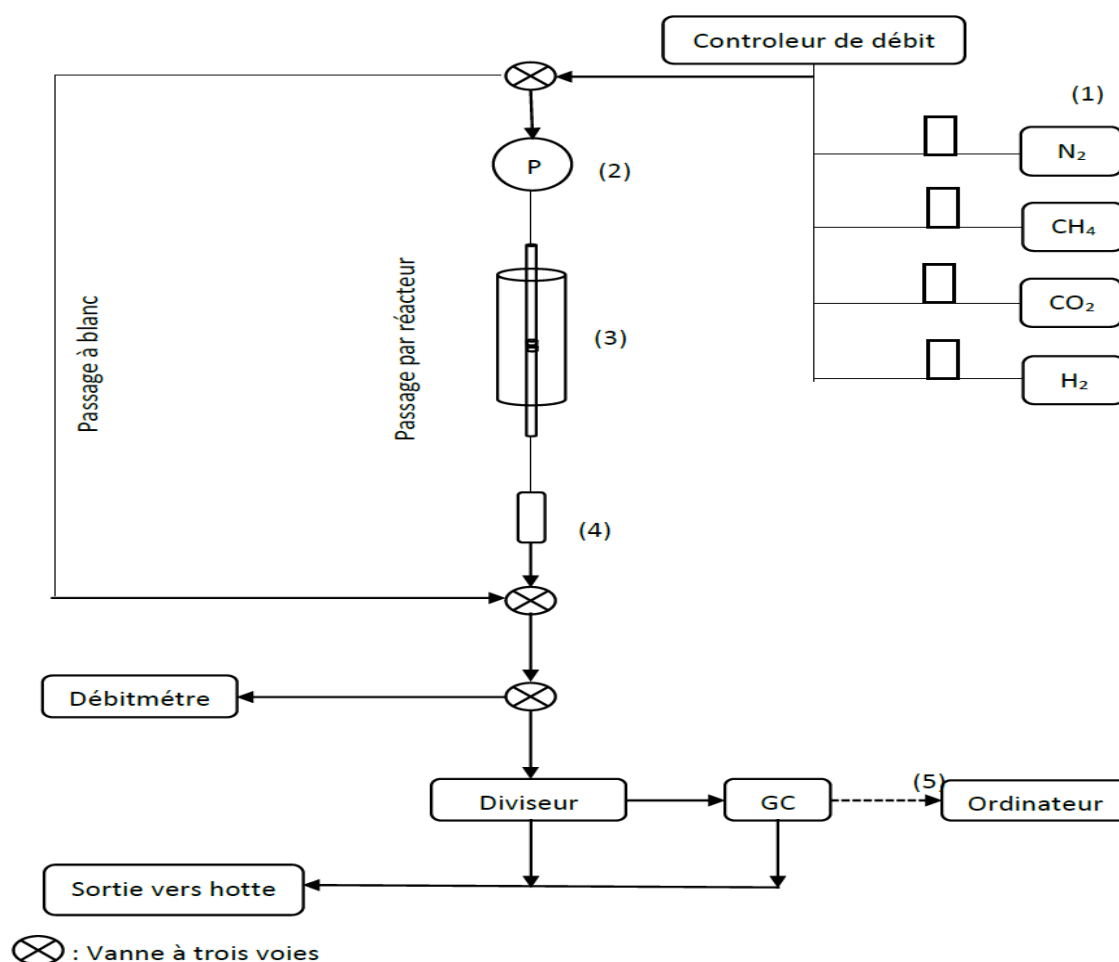


Figure II.9. Dispositif expérimental utilisé pour les tests catalytiques en RMC

(3) : Un réacteur catalytique en quartz : le réacteur contient une masse de catalyseur, placée entre deux couches de laine en quartz et positionné au milieu de four dont la température est uniforme. La température du four est contrôlée grâce à un régulateur de température.

(4) : Un système de piégeage : à la sortie du réacteur, un piège à eau est installé afin de condenser la vapeur d'eau en faisant immerger le piège dans un bain de glace.

(5) : Un système analytique qui permet la quantification des réactifs et produits gazeux représenté par un chromatographe en phase gazeuse (CPG) et un ordinateur permettant l'acquisition des données et enregistrement des résultats. Le CPG utilisé est de type Agilent 6890N équipé d'une colonne remplie de carbosphère. La détection des gaz est réalisée par un détecteur à conductibilité thermique (TCD). Les valeurs obtenues à partir des chromatogrammes permettent de quantifier les réactifs et les produits gazeux de la réaction de RMC.

Le chromatographe utilisé pour cette étude permet d'identifier et de quantifier l'hydrogène, l'azote (étalon interne), le méthane, le monoxyde et le dioxyde de carbone.

Exploitation des résultats

Pour chaque gaz, la surface du pic chromatographique est proportionnelle à la concentration molaire de ce gaz dans le mélange. Cependant, la réponse du détecteur varie en fonction de la nature du gaz considéré. Les valeurs données par les chromatographes nous permettent de chiffrer les performances des systèmes catalytiques par une quantification des réactifs et des produits formés.

Les formulations générales utilisées pour le calcul des conversions des réactifs et des rendements en produits sont présentées ci-contre.

Conversion du (CH₄)

$$X_{CH_4} = \frac{F_{en} \cdot N_{CH_4}^{en} - F_{so} \cdot N_{CH_4}^{so}}{F_{en} \cdot N_{CH_4}^{en}} \cdot 100$$

Conversion du (CO₂)

$$X_{CO_2} = \frac{F_{en} \cdot N_{CO_2}^{en} - F_{so} \cdot N_{CO_2}^{so}}{F_{so} \cdot N_{CO_2}^{en}} \cdot 100$$

Rendement en produit

$$Rend_{CO} = \frac{F_{so} \cdot N_{CO}^{so}}{F_{en} \cdot N_{CH_4}^{en} + F_{en} \cdot N_{CO_2}^{en}} \cdot 100$$

$$Rend_{H_2} = \frac{F_{so} \cdot N_{H_2}^{so}}{2 \cdot F_{en} \cdot N_{CH_4}^{en}} \cdot 100$$

Bilan Carbone

$$BC = \frac{F_{so} \cdot (N_{CH_4}^{so} + N_{CO_2}^{so} + N_{CO}^{so})}{F_{en} \cdot N_{CH_4}^{en} + F_{en} \cdot N_{CO_2}^{en}} \cdot 100$$

Dans ces formules, nous avons utilisé les symboles suivants:

F_{en} et F_{so} : Débit total respectivement, à l'entrée et à la sortie du réacteur,

N_i^{en} , N_i^{so} : Fraction molaire de gaz respectivement, à l'entrée et à la sortie du réacteur.

Références bibliographiques

- [1] J. Roggenbuck, G. Koch, M. Tiemann, Chem. Mater, 19 (2006) 4151.
- [2] Q. Yuan, A.X. Yin, C. Luo, L.D. Sun, Y.W. Zhang, W.T. Duan, H.C. Liu, C.H. Yan, J.Am. Chem. Soc , 130 (2008) 3465.
- [3] S.Nassos, E.Elm Svensson, M.Nilson, M.Boutonnet, S.Jairas, Applied catalysis B 64(2006)
- [4] A.Jahanjeer ,A.Tokeer,KandalamV.Rmanujachary,SamuelE.Lofland,Ashok.K.Ganguli,Jof colloid and interface science 321(2008).
- [5] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.H.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Appl. Chem, 57 (1985) 603.

CHAPITRE III

Caractérisation des catalyseurs

III.1. Caractérisation physicochimique des catalyseurs

L'ensemble des systèmes catalytiques synthétisés ont été caractérisés par plusieurs techniques conventionnelles à savoir, la diffraction aux larges angles (DRX), adsorption-désorption de l'azote, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Les tests de réductibilité en température programmée de réduction (H₂-RTP) ont été aussi effectués pour déterminer la nature et le nombre d'espèces réductibles. Les résultats obtenus sont présentés et interprétés dans ce chapitre.

III.1.1. Fluorescence X

La composition chimique des différents catalyseurs préparés par imprégnation et microémulsion a été vérifiée par fluorescence X. Les résultats obtenus sont regroupés dans les Tableaux III.1 et III.2.

➤ *Catalyseurs de la série 1 : Ni-ME-TX, Ni-ME-TW, AC-ME-TX, AC-IMP, Ni -IMP*

Tableau.III.1. Composition en oxyde du métal des catalyseurs calcinés à 800°C (montée en température 5°C/min)

Catalyseur	Ni-ME-TX	Ni-ME-TW	AC-ME-TX	AC-IMP	Ni -IMP
Oxyde de Ni (NiO en (%))	10.25	11	10.68	9.79	10.48

➤ *Catalyseurs de la série 2 : Ni-Si-ME, Ni-Al-ME, Ni/Al₂O₃, Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15*

Tableau.III.2. Composition en oxyde du métal des catalyseurs calcinés à 800°C (montée en température 1°C/min)

Catalyseur	Ni-Si-ME	Ni-Al-ME
Oxyde de Ni (NiO en (%))	7.60	8

Il ressort des résultats consignés au Tableau III.1 que la composition obtenue avec ces deux méthodes de préparation est proche de la composition théorique. Par ailleurs, une légère

diminution de la charge en Ni des catalyseurs préparés par la méthode de microémulsion (Tableau III.2) est observée. Ceci est probablement dû à la perte de Ni lors de l'étape de lavage. Sachant que cette étape n'est pas impliquée dans le cas de la méthode d'imprégnation.

III.1. 2. Propriétés structurales

III.1. 2. 1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des rayons X obtenus pour les catalyseurs de la série 1 représentée par Ni-ME-TX, Ni-ME-TW, AC-ME-TX, AC-IMP, Ni -IMP sont présentés sur la figure III-1.

➤ *Catalyseurs de la série 1 : Ni-ME-TX, Ni-ME-TW, AC-ME-TX, AC-IMP, Ni -IMP*

Quelque soit le sel précurseur utilisé pour la préparation des catalyseurs étudiés (soit acétylacétonate ou bien les nitrates de Ni), les spectres de diffraction obtenus pour l'ensemble des catalyseurs montrent la présence d'un pic large aplaté enregistré au voisinage de $2\theta = 22^\circ$ caractéristique de la silice amorphe [1].

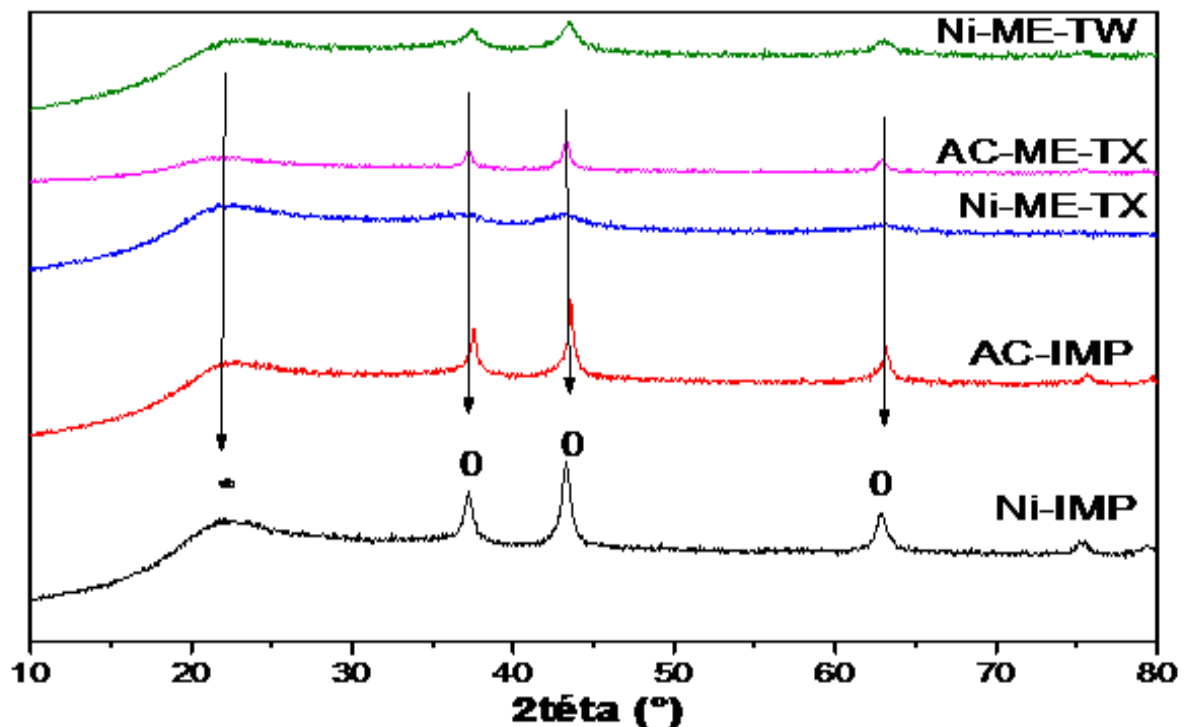


Figure III.1. Spectres DRX des catalyseurs calcinés à 800°C de la série 1.

*: SiO₂, o: NiO

L'analyse DRX a montré aussi la présence de NiO (JCPDS n°00-0040835). Cette dernière est caractérisée par des pics observés aux angles $2\theta = 37.32^\circ, 43.42^\circ, 62.98^\circ$. Ces pics sont plus larges et moins intenses dans le cas du catalyseur préparé par microémulsion et en utilisant le sel précurseur nitrates de Ni (Ni-ME-TX).

Les tailles des cristallites calculées à partir de l'équation de Debye-Scherrer par rapport au pic le plus représentatif de chacun de ces catalyseurs sont consignées au Tableau III.3.

Tableau III.3. Taille des particules des catalyseurs de la série 1

Catalyseur	Taille des cristallites de NiO (nm)
Ni-IMP	14
Ni - ME- TX (5°C/min)	5
Ni – ME-TX (1°C/min)	4
AC - IMP	14
AC - ME- TX	17
Ni - ME- TW	7

D'après le tableau ci-dessus, la taille des cristallites de catalyseur synthétisé par la méthode de microémulsion en utilisant le sel précurseur de nitrates de Ni est la plus petite comparée aux autres tailles. On peut noter que la nature du sel précurseur utilisé dans la méthode de microémulsion influe significativement sur la taille des cristallites du catalyseur obtenu. L'utilisation des nitrates de Ni conduit à la formation de cristallites de tailles plus faibles que celles formées en utilisant d'acétylacétonate de Ni. Cela pourrait être dû à plusieurs facteurs tels que l'affinité du surfactant aux ions nitrates et à l'acétylacétonate. Le facteur réduction peut aussi influencer cette taille de particules.

Par contre, cette influence est non significative dans le cas de l'imprégnation du support avec une solution aqueuse de sel précurseur de nitrates de Ni et de l'acétylacétonate de Ni. Ce résultat est en bon accord avec les résultats d'autres études ultérieures [2-3]. Ces travaux ont porté sur la comparaison de différents sels précurseurs de nickel (nitrates, chlorures, acétates ou encore l'acétylacétonate). Les auteurs ont montré qu'avec le précurseur nitrate, on obtient une meilleure homogénéisation de Ni à la surface du support, ce qui favorise la formation de fines particules de Ni avec une bonne dispersion. Le même résultat a été obtenu par Boitiaux et al [4] avec l'acétylacétonate dans leur étude des catalyseurs à base de palladium et par Takayasu et al [5] sur les catalyseurs à base de nickel.

En plus de l'effet du sel précurseur sur la taille des cristallites du catalyseur, le surfactant utilisé dans la préparation par microémulsion également joue un rôle important dans la formation des micelles, notamment leur taille et éventuellement la taille finale des cristallites.

A cet effet, la taille des cristallites de NiO du catalyseur préparé en utilisant le Triton X (5 nm) est plus petite que celle de ceux préparés en utilisant le Tween80 (7 nm). Cela pourrait être dû à l'affinité du surfactant vers le centre métallique. En effet, une faible affinité favorise un échange intermicellaire et par conséquent un non control de la croissance des micelles. Ce qui conduit à la formation de grosses particules [6]. Cette affinité dépend de la structure des deux molécules de surfactant et le plus hydrophile (qui présente un équilibre hydrophile - lipophile (HLB) élevé (15 pour Tw80) par rapport à celui qui présente une valeur plus faible (13.5 pour le TX100)) favorise la formation de grosses particules [7]. Le facteur degré de solubilisation de l'eau dans le système de microémulsion, qui est lié à la compatibilité ou miscibilité du surfactant avec l'huile utilisée, peut également influencer cette taille. En effet, une bonne solubilisation de l'eau dans le système de microémulsion favorise la formation d'une microémulsion inverse [8].

Il est également important de signaler que la rampe de température de calcination a elle aussi un effet sur cette taille. Il a été déduit que la calcination du catalyseur Ni-ME-TX (1°C/min, taille 4nm) avec une large rampe favorise la formation de faibles tailles de Ni-ME-TX (5°C/min, taille 5 nm) ce qui permet une bonne dispersion des particules. Leila Karam et al [9] ont suivi l'évolution des tailles des nanoparticules de nickel à l'intérieur des mésopores du support SBA15 du catalyseur 5%Ni/SBA-15, ils ont étudié trois vitesses de calcination (0.25, 0.5 et 4.5°C. min¹). Ils ont trouvé que la vitesse de 0.5°C/min est la meilleure pour avoir de petites tailles de particules de Ni bien dispersée sur le support.

➤ *Catalyseurs de la série 2 : Ni-Si-ME, Ni-Al-ME et Ni/Al₂O₃, Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15*

Les résultats des diffractogrammes obtenus des catalyseurs synthétisés frais et réduits sont présentés sur les Figure III.2 et III.3.

La Figure III.2. montre les diffractogrammes des différents catalyseurs Ni-Si-ME, Ni-Al-ME , Ni/Al₂O₃, Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15 après calcination à 800 °C.

Dans le cas des catalyseurs Ni-Si-ME et Ni/SBA15, la DRX a montré la présence d'un pic large et aplaté caractéristique de la silice amorphe SiO_2 qui apparaît à 22.3° (JCPD n° 00-039-1425) [1]. En plus de ce pic, d'autres pics de diffraction attribués à NiO et Ni_2SiO_4 [10–13] ont été observés pour ces deux catalyseurs Ni/SBA15 et Ni-Si-ME respectivement. Les pics de diffraction du catalyseur Ni-Si-ME sont assez faibles et larges par rapport à ceux de Ni/SBA15 préparé par imprégnation. Ces derniers possèdent une faible intensité et apparaissent à 37.1° , 44.8° , 51.8° et 64.1° . Ils correspondent aux espèces de NiO en fortes interactions avec la silice SiO_2 dans la phase Ni_2SiO_4 (98-000-4337 ICSD).

Cependant, dans le cas du catalyseur Ni/SBA15, les pics caractéristiques de la phase NiO (JCPD n° 03-065-2901) situés à $2\theta = 37.31^\circ$, 43.36° , 62.69° , 75.15° , 79.28° sont très intenses, ce qui indique une faible interaction entre NiO et le support SiO_2 . Ces derniers pics sont également enregistrés sur les diffractogrammes du catalyseur Ni/ Al_2O_3 , d'autres pics ont été aussi observés à $2\theta = 19.7^\circ$, 31.9° , 37.5° , 45.5° , 51.7° , 60.5° et 66.5° , qui sont attribués à la phase spinelle NiAl_2O_4 (98-015-7690 ICSD). Ces pics se chevauchent avec ceux de la phase $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [14–18]. Leur intensité diminue tandis que leur largeur augmente, entraînant la disparition des pics de faible intensité à 19.7° , 31.9° et 60.5° . Cela explique la faible cristallinité de la structure spinelle dans le catalyseur Ni/ Al_2O_3 [14].

Les pics caractéristiques de NiO n'ont pas été enregistrés dans le cas des catalyseurs préparés par microémulsion Ni-Si-ME et Ni-Al-ME, suggérant une forte dispersion de NiO dans la structure du catalyseur en raison de l'existence d'une forte interaction entre NiO et le support. L'utilisation de la méthode de microémulsion permet la formation exclusive de Ni_2SiO_4 dans le cas des catalyseurs Ni-Si-ME et NiAl_2O_4 dans le cas des catalyseurs Ni-Al-ME.

Les diffractogrammes DRX des catalyseurs réduits sont représentés sur la figure III.3.

Des pics correspondant au Ni métallique (JCPD n°03-065-2865) ont été observés à $2\theta = 44.54^\circ$ et 51.94° pour les deux catalyseurs réduits Ni/ Al_2O_3 et Ni-Al-ME indiquant ainsi une réduction quasi complète du NiO en Ni pour le catalyseur Ni/ Al_2O_3 et une réduction partielle pour Ni-Al-ME. Leurs intensités dans le cas de Ni-Al-ME sont très faibles par rapport à celles du catalyseur Ni/ Al_2O_3 en raison d'une faible réduction de la phase spinelle NiAl_2O_4 qui est difficile à réduire. Pour le catalyseur Ni-Si-ME, la phase métallique Ni n'a pas été observée, ce qui indique la bonne dispersion de Ni et que des cristallites de taille inférieures à 3 nm ont été probablement formées dans ce catalyseur. Ceci est également dû à une faible réduction de Ni_2SiO_4 en Ni.

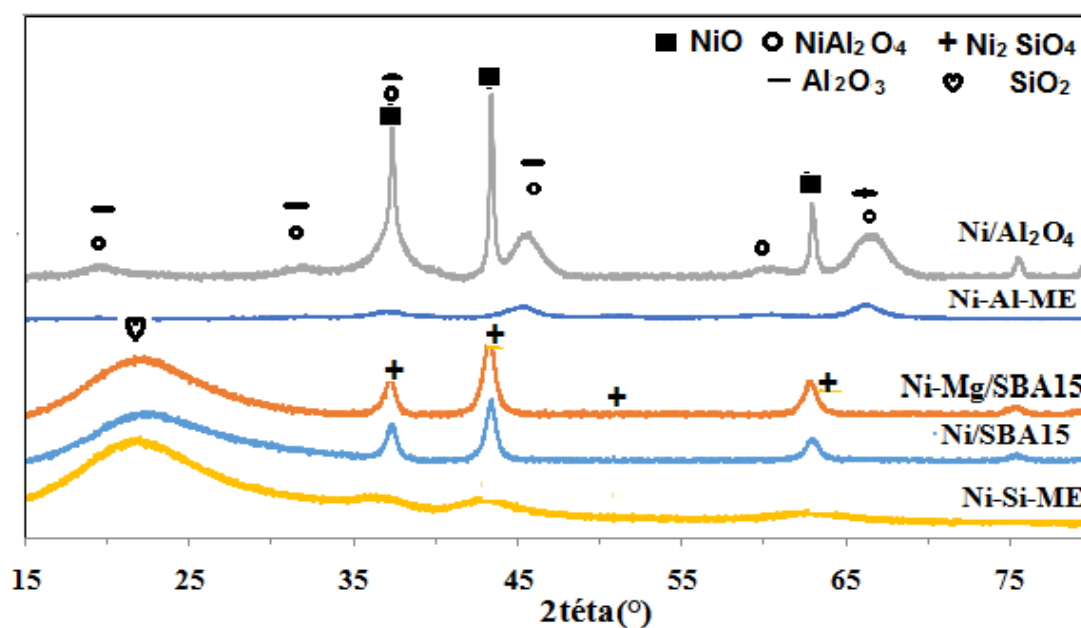


Figure III.2. Diffractogrammes des catalyseurs frais de la série 2 :
Catalyseurs Ni-Si-ME, Ni-Al-ME, Ni/Al₂O₃, Ni/SBA15, Ni-Mg/SBA15

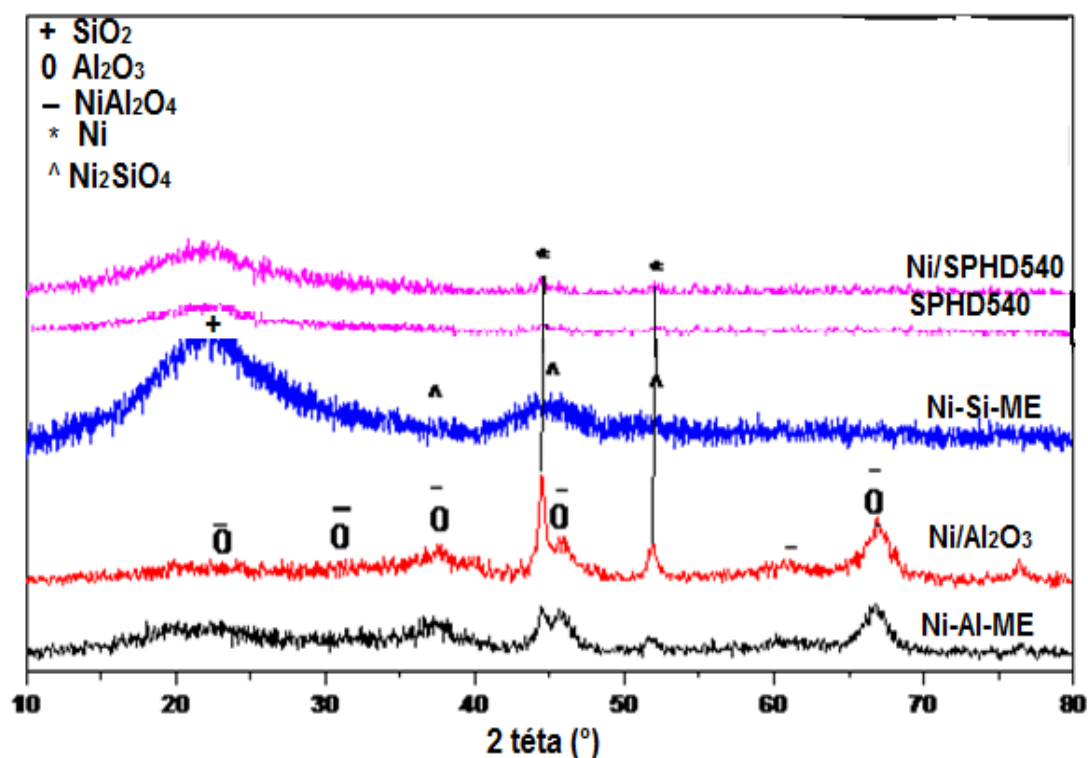


Figure III.3. Spectres DRX des catalyseurs réduits de la série 2 :
Catalyseurs Ni-Si-ME, Ni-Al-ME, Ni/Al₂O₃ et Ni/SPHD540

La taille des particules de NiO (Tableau III.4.) dans les catalyseurs Ni-Si-ME, Ni-Al-ME, Ni/SBA15, Ni-Mg/SBA15 et Ni/Al₂O₃ sont de l'ordre de 4, 4, 11, 10 et 22 nm et celles de Ni après réduction sont de 2, 6, 16 et 18 pour Ni-Si-ME, Ni-Al-ME, Ni/SPHD540 et Ni/Al₂O₃ respectivement. Ils sont estimés avec l'équation de Debye-Scherrer. Les tailles des cristallites de nos catalyseurs, préparés par microémulsion sont de même ordre de grandeur avec celles du catalyseur de nickel, recouvert de la silice synthétisée par Takenaka et al [1, 19] et celles de nickel revêtu d'alumine [20, 21], préparé par la méthode de microémulsion. Ces petites tailles ont été déterminées par l'analyse MET.

Ceci montre que la synthèse des catalyseurs par la méthode de microémulsion permet d'obtenir de petites particules de nickel bien dispersées sur le support. Dans le cas de catalyseur Ni-Mg/SBA15, la taille des cristallites de NiO est plus faible que celle de catalyseur Ni/SBA15 cela est dû à l'effet de promoteur Mg, qui augmente la dispersion de Ni et favorise les interactions entre ce dernier et le support [13].

Tableau III.4. Taille des particules des catalyseurs de la série 2

Catalyseur	Phases enregistrées	Taille des cristallites de NiO (nm)	Taille des cristallites de Ni (nm)
Ni-Si-ME	Ni ₂ SiO ₄	4	2
Ni-Al-ME	NiAl ₂ O ₄ et Al ₂ O ₃	4	5
SBA15	SiO ₂ amorphe	.	.
Ni/SPHD540	SiO ₂ amorphe et NiO	14	16
Ni/SBA15		11	.
Ni-Mg/SBA15	SiO ₂ amorphe et NiO	10	.
Al ₂ O ₃	̂-Al ₂ O ₃	.	
Ni/ Al ₂ O ₃	NiAl ₂ O ₄ etNiO	22	19

La taille des cristallites de NiO des catalyseurs imprégnés Ni/SBA15, Ni/SPHD540 et Ni/Al₂O₃ est significativement plus élevée que celle des deux catalyseurs Ni-Si-ME et Ni-Al-ME préparés par la méthode de microémulsion en raison de la formation de NiO caractérisée par des pics de forte intensité. Cette phase séparée NiO existe sous forme de grosses particules et se réduit facilement contrairement à celles obtenues pour les catalyseurs Ni-Si-ME et Ni-Al-ME dont l'absence de cette phase NiO.

Cela indique qu'il y'a une forte interaction entre le Ni et le support, ce qui engendre la formation de faible taille des particules et de fines particules métalliques bien dispersées, sur le support, obtenues après réduction. Elles sont de 2 et 6 nm dans cette étude. Aucune différence significative dans la taille de cristallites des particules de Ni n'a été observée en utilisant les deux différents supports (SiO_2 et Al_2O_3), ce qui indique que la nature du support n'affecte pas la taille des particules Ni.

On peut conclure que la taille des cristallites de Ni formées dépend fortement de la méthode de synthèse et en aucun cas de ces deux méthodes elle dépend de la nature du support utilisé et que la microémulsion favorise la formation de petites tailles.

III.1.3. Etude des propriétés texturales par la technique d'adsorption-désorption d'azote

Les analyses par physisorption de N_2 ont été réalisées afin de décrire les propriétés texturales des catalyseurs et supports utilisés et les résultats sont discutés puis répertoriés et regroupés dans le **Tableau III.5** pour les catalyseurs de la série 1 et dans le **Tableau III.6** pour les catalyseurs de la série 2.

Par ailleurs, les **figures III.4.A et III.4.B** quant à elles, montreront par la suite, les isothermes d'adsorption-désorption ainsi que la distribution de taille des pores correspondante obtenue pour les supports utilisés et les catalyseurs de la série 2: Ni-Si-ME, Ni-Al-ME et Ni/ Al_2O_3 , Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15.

➤ Catalyseurs de la série 1 : Ni-ME-TX, Ni-ME-TW, AC-ME-TX, AC-IMP, Ni –IMP

Dans un premier temps, nous pouvons remarquer que l'imprégnation du support SPHD540 par le précurseur de nickel conduit à une diminution importante de l'aire spécifique, qui est principalement attribuée au blocage des pores de silice par les espèces de nickel qui les rendent inaccessibles à l'adsorption d'azote. Cette observation est en accord avec plusieurs travaux [22-23]. Cela permet de conclure que le métal a bien été introduit dans les pores du support. Cet effet est plus accentué en utilisant les nitrates de Ni comme sel précurseur comparé au sel précurseur d'acétylacétonate de Ni, soit ($277 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le support SPHD540 contre $111,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour Ni-imp et $138 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour AC-imp).

Tableau III .5. Surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores des catalyseurs de la série1 calcinés à 800°C (5°/min)

Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)	Volume poreux total V _p (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores D _p (nm)
Support (SPHD540)	277	.	.
Ni - IMP	111	.	.
AC - IMP	138	0.4	5
Ni - ME- TW	14	.	.
Ni- ME- TX (5°C/min)	64	0.09	16
Ni – ME-TX (1°C/min)	26	0.11	24
AC - ME- TX	12	0.06	3

Ce comportement est probablement dû à la bonne dissolution des nitrates de Ni dans l'eau ce qui permet la bonne adsorption du Ni à la surface du support et ainsi sa bonne insertion dans les pores après calcination à haute température. Par ailleurs, les surfaces spécifiques des catalyseurs préparés par microémulsion sont faibles et cela quelque soit le sel précurseur utilisé. Cette différence est due à la structure obtenue des deux catalyseurs synthétisés par les deux différentes méthodes de synthèse. Contrairement aux résultats obtenus avec l'imprégnation sèche, les surfaces spécifiques des catalyseurs préparés par microémulsion en utilisant les nitrates de Ni sont plus importantes que celles des catalyseurs obtenus en utilisant l'acétylacétonate de Ni, notamment pour le catalyseur calciné avec une rampe de 5°C/min. De même, l'utilisation du surfactant (TX) entraîne une augmentation de la surface spécifique, elle passe de 14 m²g⁻¹ pour Ni-ME-TW à 64 m²g⁻¹ pour Ni-ME-TX.

Ces résultats montrent que le sel précurseur des nitrates de Ni et le surfactant TX sont les plus adéquats pour une microémulsion favorable à l'obtention d'un catalyseur présentant des propriétés texturales et structurelles importantes à savoir surface spécifique et taille de particule favorisant une meilleure dispersion de la phase active de Ni. Ces propriétés offrent de bonnes performances catalytiques au catalyseur (activité, stabilité et résistance au carbone et au frittage des particules métalliques de Ni...).

➤ *Catalyseurs de la série 2 : Ni -Si-ME, Ni-Al-ME et Ni/Al₂O₃, Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15*

Les différentes valeurs de la surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores, des catalyseurs et supports de la série 2 calcinés à 800°C à une vitesse de chauffe de 1°C/min, sont consignés au Tableau.III.6.

Tableau. III .6. Surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores des catalyseurs de la série 2 calcinés à 800°C (1°C /min).

Catalyseur	Surface spécifique Sp (m²/g)	Volume poreux Vp (cm³/g)	Diamètre des pores Dp (nm)
Ni-Si-ME	26	0.11	24
Ni-Al-ME	200	0.53	7
SBA15	305	1.42.	9
Ni/SBA15	255	0.7	8.6
Ni-Mg/SBA15	243	0.67	8.54
Al ₂ O ₃	224	0.4	6
Ni/ Al ₂ O ₃	131	0.25	8

La Figures. III.4. montrent les isothermes d'adsorption–désorption ainsi que la distribution de la taille des pores obtenues pour les supports et les catalyseurs synthétisés.

Les supports et les catalyseurs imprégnés ainsi que celui promu par Mg présentent une hystérésis bien définie avec une boucle caractéristique des isothermes de type IV selon la classification IUPAC [24-25]. Cela indique que les supports et les catalyseurs sont mésoporeux. L'isotherme correspondant au support Al₂O₃ est de type intermédiaire caractérisé par une légère augmentation du volume de N₂ adsorbé après un quasi-plateau.

La courbe de désorption montre un changement de pente mettant en évidence les différentes tailles de pores. La courbe de distribution de la taille des pores montre deux pics maximums qui représentent deux tailles de pores à 4 et 8 nm (support avec une porosité bimodale). Par ailleurs, le catalyseur Ni/Al₂O₃ obtenu après imprégnation du support ne présente pas d'isotherme de type intermédiaire indiquant ainsi un seul type de pores (monopores). L'imprégnation du support et la calcination du catalyseur imprégné à haute température ont conduit à la disparition des micropores et des petits mésopores. Cependant, ce catalyseur présente une distribution poreuse plus élargie avec un seul maximum à 8 nm. Ce qui indique qu'une modification de la structure du matériau a dû se produire pour ce catalyseur notamment, la formation de la phase NiAl₂O₄ et NiO indiquées par l'analyse DRX.

Les surfaces spécifiques des supports synthétisés sont relativement élevées (224 m²g⁻¹ pour Al₂O₃ et 305 m²g⁻¹ pour la SBA15). Après imprégnation du nickel dans les mésopores du

support, une réduction significative du volume des pores et de leur diamètre est enregistrée. Ils passent ainsi (de $0.40 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ pour le support Al_2O_3 à $0.25 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ pour le catalyseur

$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, de $1.42 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ pour le support SBA15 à $0.7 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ pour le catalyseur $\text{Ni}/\text{SBA15}$ et 0.67 pour $\text{Ni-Mg}/\text{SBA15}$).

La surface spécifique suit la même tendance : elle passe de $224 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pour le support Al_2O_3 à $131 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pour le catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et de $305 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pour le support SBA15 à $255 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pour le catalyseur $\text{Ni}/\text{SBA15}$ et $243 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pour $\text{Ni-Mg}/\text{SBA15}$.

La diminution significative de la surface spécifique et du volume moyen des pores du catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est probablement dû au blocage partiel des pores initialement présents par l'oxyde de NiO et à la destruction des petits mésopores [26-27]. Ces déclin visibles de la surface spécifique et le volume des pores dans le cas du catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont moins significatifs dans le cas des catalyseurs $\text{Ni}/\text{SBA15}$ et $\text{Ni-Mg}/\text{SBA15}$. De plus, comparé au support mésoporeux SBA15, la taille moyenne des pores a très légèrement diminuée (non significative) ce qui implique que les espèces de nickel sont bien dispersées sur le support mésoporeux. Les mêmes conclusions ont été signalées par les travaux réalisés par Zhang et al [27].

Les catalyseurs préparés par la méthode de microémulsion présentent différentes isothermes. Le catalyseur Ni-Al-ME présente une boucle d'hystérésis bien définie pour le type d'isothermes IV selon la classification IUPAC [24-25], ce qui indique que le catalyseur est mésoporeux. Cependant, le catalyseur Ni-Si-ME présente une isotherme d'adsorption de type II selon l'IUPAC dans l'intervalle de pression relative (P / P_0) de 0 - 0.9.

Ce type d'isotherme est caractéristique des macroporeux ou des matériaux amorphes non poreux. La présence d'une hystérésis de type H1 relativement petite à des pressions relatives (P / P_0) entre 0.85 et 1.0 indique la présence de mésopores. Une isotherme similaire a été observée pour le catalyseur à base d'argile illite promue par Ce [28]. La courbe de distribution de la taille des pores présente un large pic et le diamètre moyen des pores de 24 nm confirme cette mésoporosité.

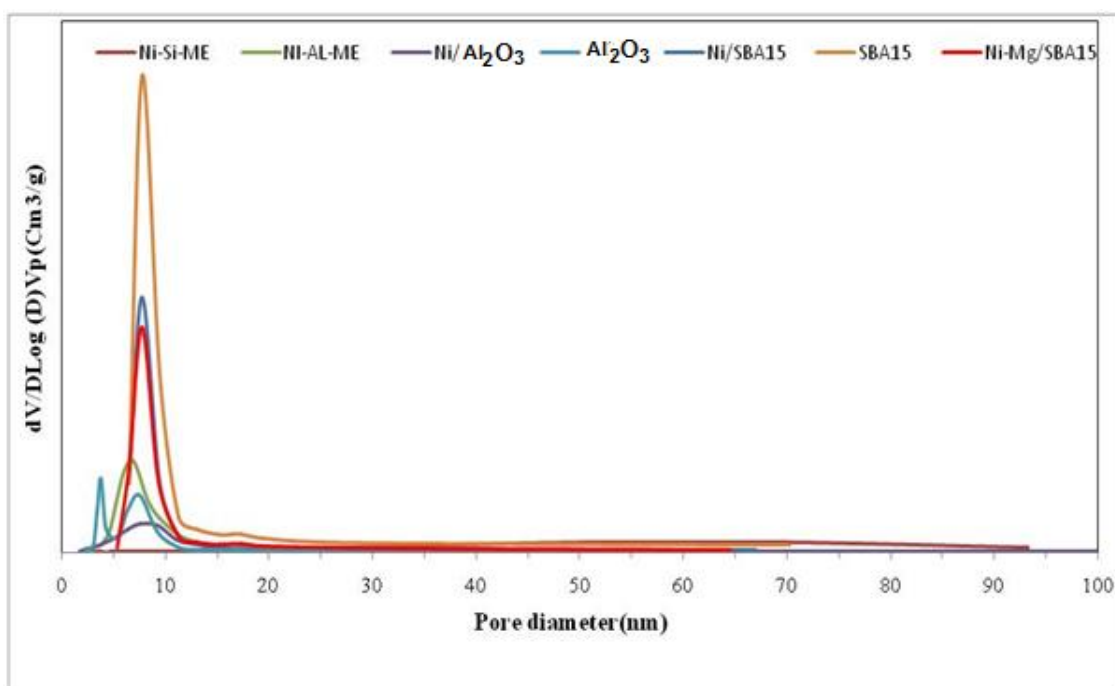
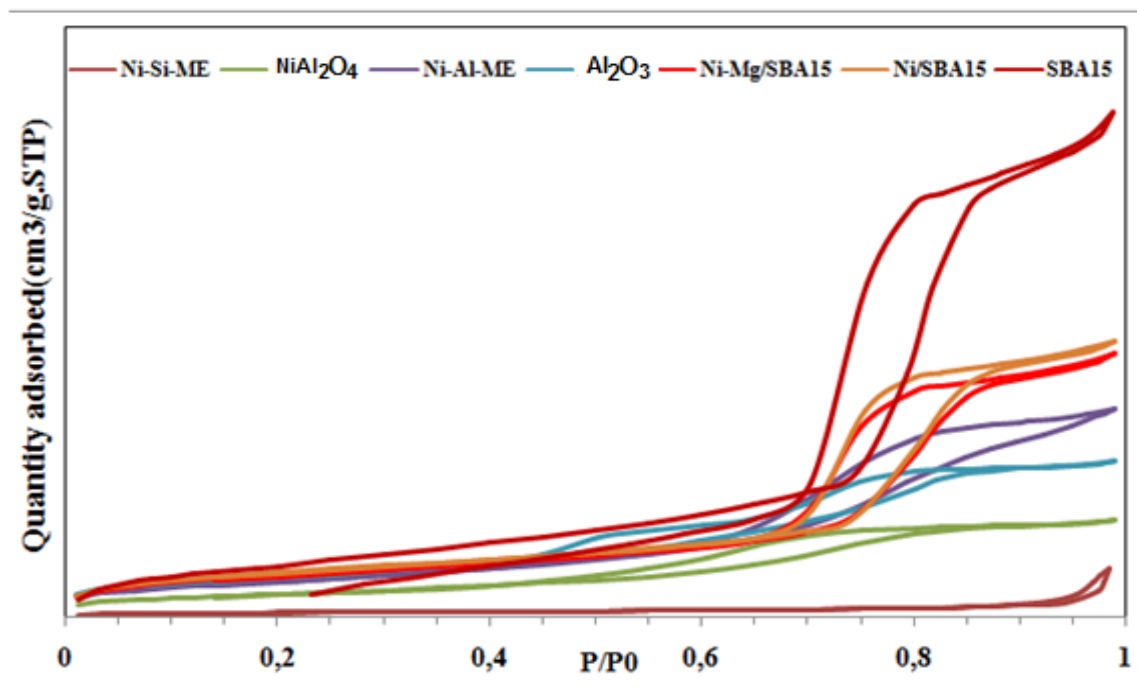


Figure.III.4: Isothermes d'adsorption-désorption et distributions des tailles des pores obtenues pour les catalyseurs de la série 2frais:

Ni-Si-ME, Ni-Al-ME, Ni/Al₂O₃, Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15

Pour le catalyseur Ni-Al-ME, la distribution de taille des pores indique une taille moyenne d'environ 7 nm. Une surface spécifique élevée est enregistrée pour ce dernier ($200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) par rapport à celle du catalyseur Ni-Si-ME ($26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). La faible valeur enregistrée de la surface spécifique de ce dernier est probablement due à la non-porosité du catalyseur découlant de la présence, en majorité, de macropores comme le montre l'isotherme correspondante.

III.1.4. Résultats de la XPS

➤ Catalyseurs de la série 2 ; Ni-Si-ME, Ni-Al-ME, Ni/Al₂O₃, Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15

Les profils XPS des catalyseurs frais : général, doublet de transitions Ni 2p_{1/2} et Ni 2p_{3/2} dans les régions 855–895 eV et le Si2p – Ni3p, Al2p – Ni3p et Mg2p sont représentés sur les figure III.5. et figure III.6. Tous les catalyseurs présentent deux pics principaux, l'un dans la région Ni2p_{3/2} et l'autre dans Ni2p_{1/2}. Chacun d'eux est accompagné de son pic satellite indiquant l'état d'oxydation (+2) du Ni. Deux autres pics, de faible intensité, observés dans le Ni2p_{3/2} à 863.4 eV et dans le Ni2p_{1/2} à 873 eV. Ces pics sont attribués à Ni⁺² dans NiO libre (Bulk) pour le catalyseur Ni/Al₂O₃ et dans le spinelle NiAl₂O₄ pour Ni-Al-ME respectivement. Les valeurs de leurs positions sont discutées puis répertoriées dans le Tableau III.7.

Pour le catalyseur Ni/SBA15, ces pics sont observés à 863.2 et 888.3 eV accompagnés de leurs pics satellites à 869.5 et à 888.3 dans les régions Ni2p_{3/2} et Ni2p_{1/2} respectivement. Un pic intermédiaire dans la région Ni2p_{3/2} est observé à 865.7, accompagné de son pic satellite à 885.1. En comparant l'énergie de liaison Ni2p_{3/2} de NiO libre qui est comprise entre 853.6 et 854.4 eV [29], ces pics correspondent à NiO faiblement lié à SiO₂.

Après imprégnation de Mg, l'environnement électronique des ions dans le catalyseur Ni-Mg/SBA15 est modifié. Le déplacement de Ni 2p_{3/2} de 863.2 eV à 864.4 après l'imprégnation de Mg pourrait être dû aux fortes interactions métal-support entre Ni et MgO-SBA15. Cela est confirmé par l'énergie de liaison de Mg2p qui est représentée par 2 pics de convolution, le premier est faible d'intensité enregistré à 57.5 eV et le deuxième plus intense à 59.4 eV. Ces valeurs sont plus élevées que celle qui correspond à Mg2p rapporté pour MgO libre et qui est de 50.2 eV dans le cas du catalyseur NiMgSBA-15 traité par plasma pour le reformage du méthane [30].

Pour Ni-Si-ME, les bandes Ni2p_{3/2} et Ni2p_{1/2} à 864.2 et 883.6 eV accompagnés de Pics satellites à 869.0 et 890.0 eV respectivement indiquent que l'état d'oxydation de Ni est +2. Ils sont caractéristiques de l'état Ni⁺² dans la phase Ni₂SiO₄ [31-32]. Ces positions sont légèrement décalées vers des positions de faibles valeurs par rapport à celles observées pour Ni/Al₂O₃ en raison des différences de nature des interactions Ni-support. Un autre pic de faible intensité apparaît à 879.2 eV et chevauche avec les pics dans le spectre Ni2p_{1/2}. Par analogie avec les résultats de l'étude de la référence [33], la présence d'ions Si⁴⁺ et Ni²⁺ dans la région d'interface indique qu'une charge disproportionnelle du type: Si³⁺ - Ni³⁺ → Si⁴⁺ - Ni²⁺ s'est produite à l'interface. Ce dernier pic est par conséquent le Ni³⁺3p_{3/2} attribué à Ni à l'interface Ni₂SiO₄ – SiO₂. Il est observé aussi dans le cas de Ni-Mg/SBA15 à une valeur de l'énergie de liaison plus élevée (898.8 eV).

Le spectre Si2p du catalyseur Ni-Si-ME sous forme oxydée présente un seul pic symétrique large à 110.7 eV qui correspond à l'état Si⁴⁺. En utilisant l'XPS, il est difficile de distinguer entre Si sous forme de silicates et SiO₂. Les énergies de liaison de Si2p données dans la littérature pour le SiO₂ et les silicates de nickel sont respectivement de 103.3–103.8 eV [34] et de 103.0–103.5 eV [32], raison pour laquelle ce pic principal est attribué à Si dans Ni₂SiO₄ et SiO₂. Il est aussi relativement remarqué que les positions des pics dans tous les spectres des catalyseurs sont déplacées vers des énergies plus élevées que celles de la plupart de celles signalées dans la littérature [15, 31, 32, 34-35]. Cela peut être dû aux fortes interactions entre Ni et le support.

Pour le catalyseur Ni/Al₂O₃, le pic Al2p est résolu en deux pics satellites à 78.1 eV, 84.1 eV et un troisième de faible intensité à 75.6 eV. Le premier est important, il est attribué à Al dans Ni en faible interaction avec Al₂O₃, le second est moins important que le premier et est attribué au spinelle NiAl₂O₄. Cependant, pour Ni-Al-ME, le pic principal attribué au spinelle NiAl₂O₄ est plus important tandis que celui assigné à Al dans Ni, en faible interaction avec Al₂O₃, est faible. De plus, ces pics sont observés à 82.8 et 77.0 eV, tous deux légèrement décalés par rapport aux positions observées pour le catalyseur Ni/Al₂O₃. Cela est dû aux fortes interactions entre Ni et le support d'alumine. Le pic intermédiaire observé à 79.0 eV accompagné d'un pic satellite à 83.2 eV est attribué à Al en solution solide Al₂O₃-NiAl₂O₄. Le pic apparaissant à 72.7 eV est attribué à NiAl₂O₄ dans la région Ni3p. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats DRX obtenus précédemment.

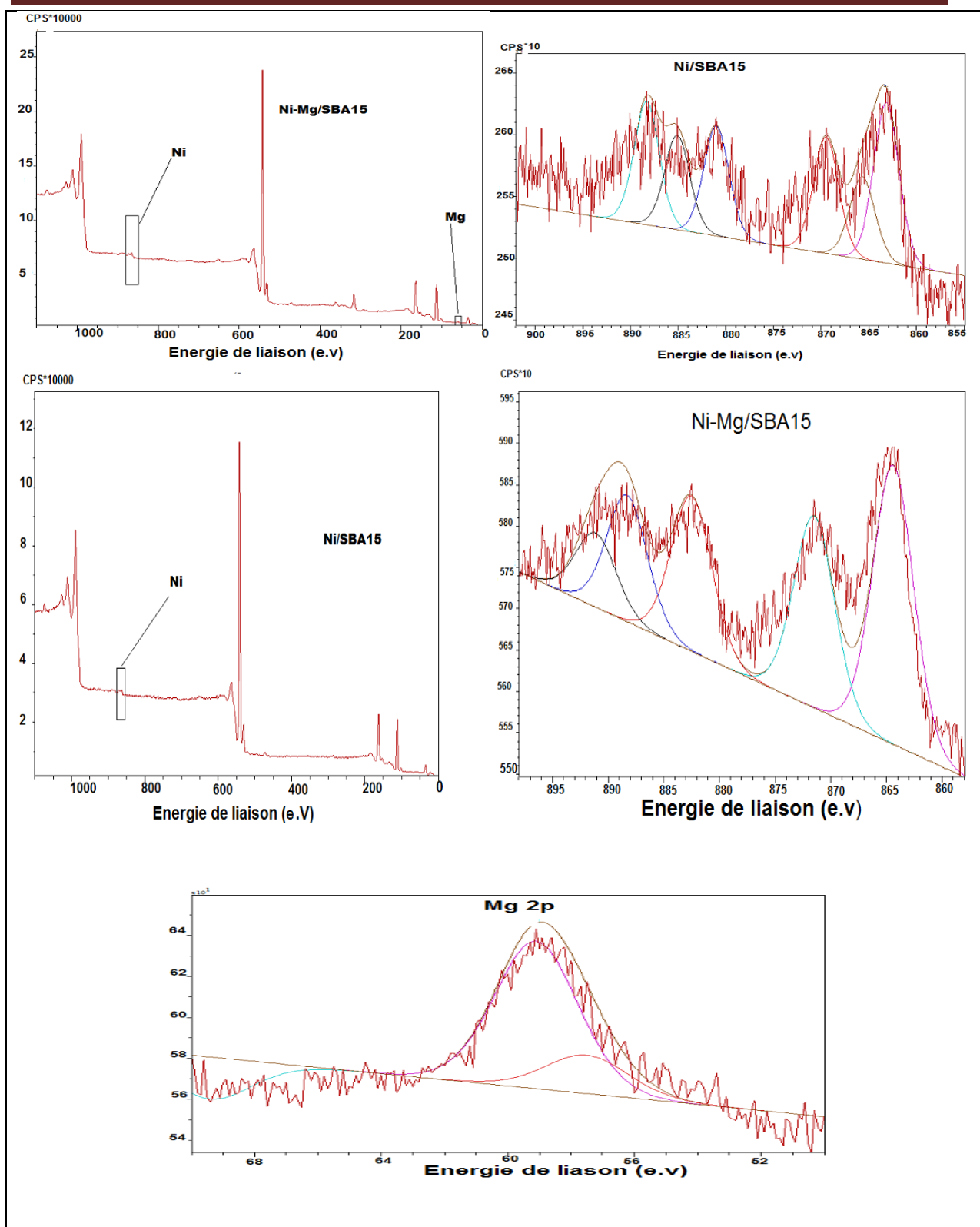


Figure III.5. Profils XPS des catalyseurs frais : général, Ni 2p et Mg2p pour les catalyseurs de la série2 : Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15

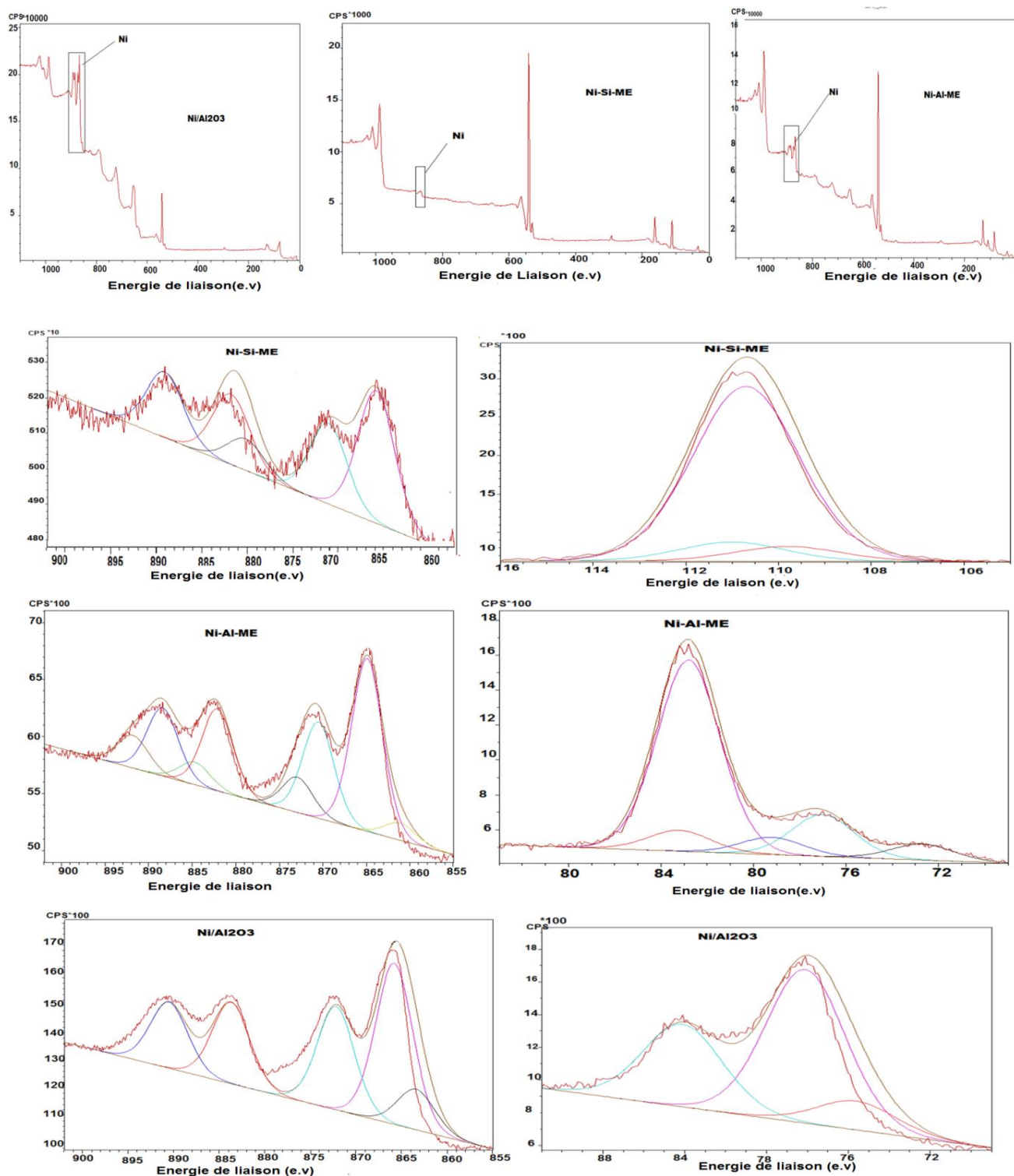


Figure.III.6. Profils XPS des catalyseurs frais : général, Ni 2p (gauche) et Si ou Al 2p-Ni (3p) (droite) :

Catalyseurs de la série 2 : Ni-Si-ME, Ni-Al-ME et Ni/Al₂O₃

Le Tableau III.7. qui suit, résume les concentrations atomiques des éléments présents à la surface du catalyseur. Les concentrations de Ni sont plus élevées à la surface des catalyseurs à base de support d'Alumine notamment à la surface du catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation. Cela pourrait être observé sur la figure qui représente les pics de l'élément Ni qui sont plus intenses dans le cas du catalyseur imprégné Ni/Al₂O₃ par rapport à ceux des catalyseurs préparés par microémulsion.

Tableau III.7. Énergies de liaison (eV) des électrons de cœur et composition de surface des éléments : catalyseurs de la série 2

Catalyseur	Ni-Al-ME	Ni/Al ₂ O ₃	Ni-Si-ME	Ni/SBA15	Ni-Mg/SBA15
Ni2p3/2	Pic1(861.1) Pic2(864.9)	Pic1(863.4) Pic2(865.8)	Pic1 (864.2) Pic 2 (879.2)	Pic1(863.2) Pic2(865.7)	Pic1(864.4)
Ni2p3/2sat	Pic1(882.1) Pic2(884.7)	Pic1(883.7)	Pic 2(880.9)	Pic1(869.5) Pic2(885.1)	Pic2(871.5)
Ni2p1/2	Pic1(870.5) Pic2(872.9)	Pic1 (872.2)	Pic1 (869.7)	Pic1(881)	Pic1(882.5) Pic2(898.8)
Ni2p1/2 sat	Pic1(888.4) Pic2(891.8)	Pic2 (890.5)	Pic2 (888.5)	Pic1(888.3)	Pic2(888.3)
Al2p-3S	82.8 77	78.1 84.1 75.6			
Si2p	.	.	110.7	111.5 111.7 petit 111.4 petit	112.2 111.7 petit 113.5 petit
Mg2p					59.4 57.5
composition de surface en éléments (% en mol)					
Si ou Al	8.7	6.8	11.8	13.15	12.68
Ni	30.7	77.5	5.5	1.79	2.45
Mg	0.5
O1s	59.2	14.9	80.3	83.52	83.5
C1s	1.4	0.9	2.2	1.55	1.05

Cette concentration est également influencée par la nature du support. Cependant, le nickel se trouve en très faible quantité à la surface des catalyseurs à base de support de silice. Par ailleurs, sachant que les rayons X ne détectent que les éléments situés à proximité de la

surface (2-10 nm) et ne traversent pas la surface plus profondément pour détecter le NiO interne, il est raisonnable d'avancer que cet enrichissement en Ni à la surface du catalyseur imprégné Ni/Al₂O₃ est dû à la présence de NiO à la surface du catalyseur. Contrairement aux deux catalyseurs Ni-Si-ME et Ni-Al-ME préparés par microémulsion qui présentent une forte interaction entre Ni et le support, ce qui conduit à la formation des phases Ni₂SiO₄-SiO₂ et NiAl₂O₄-Al₂O₃ respectivement confirmées par l'analyse DRX.

Dans le cas de Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15, les faibles concentrations de Ni enregistrées à leurs surfaces sont probablement dues à son bon confinement et sa bonne insertion à l'intérieur des pores. L'imprégnation de Mg induit un léger enrichissement de Ni à la surface (Tableau III.7). En effet la concentration de Ni dans le catalyseur Ni/SBA15 est de 1.79 %, alors qu'elle est de 2.45 dans Ni-Mg/SBA15.

Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Vizcaíno et al [36] sur le catalyseur Cu-Ni/SBA-15 promu par Mg et par NingWanga et al [37] sur le catalyseur Ni-Mg/SBA15.

III.1.5. Réductibilité : Réduction programmée en température (RTP-H₂)

Les profils H₂-RTP des catalyseurs des séries 1 et 2 sont présentés sur la figure III.7. et III.8. respectivement.

➤ *Catalyseurs de la série 1 : Ni-ME-TX, Ni-ME-TW, AC-ME-TX, AC-IMP, Ni -IMP*

A l'exception du catalyseur synthétisé par la méthode de microémulsion en utilisant les nitrates de nickel, les profils RTP de tous les catalyseurs de cette série (figure III.7.) montrent deux pics de réduction. Pour ceux préparés par la méthode d'imprégnation, le profil du catalyseur Ni-imp est similaire à celui du catalyseur AC-imp. Ils montrent en effet deux pics : le premier est de faible intensité est enregistré à une faible température, soit 360°C pour le catalyseur AC- Imp et 320°C pour le catalyseur Ni-imp. Il est attribué à la réduction de NiO libre (bulk). Le deuxième pic est situé à 566°C pour le catalyseur AC- Imp et à 555°C pour le catalyseur Ni-imp. Il correspond à la réduction du nickel faiblement lié à la silice [13, 38-41]. En revanche, dans le cas des catalyseurs préparés par la méthode de microémulsion, en utilisant l'acétylacétonate de nickel, le premier pic enregistré à 530°C est large et intense, il correspond à la réduction du nickel faiblement lié à la silice. En revanche, on note la présence d'un deuxième pic situé à une température élevée (720°C) large et de faible intensité. Ce profil est dû à la réduction de NiO en forte interaction avec la silice [13, 38-42].

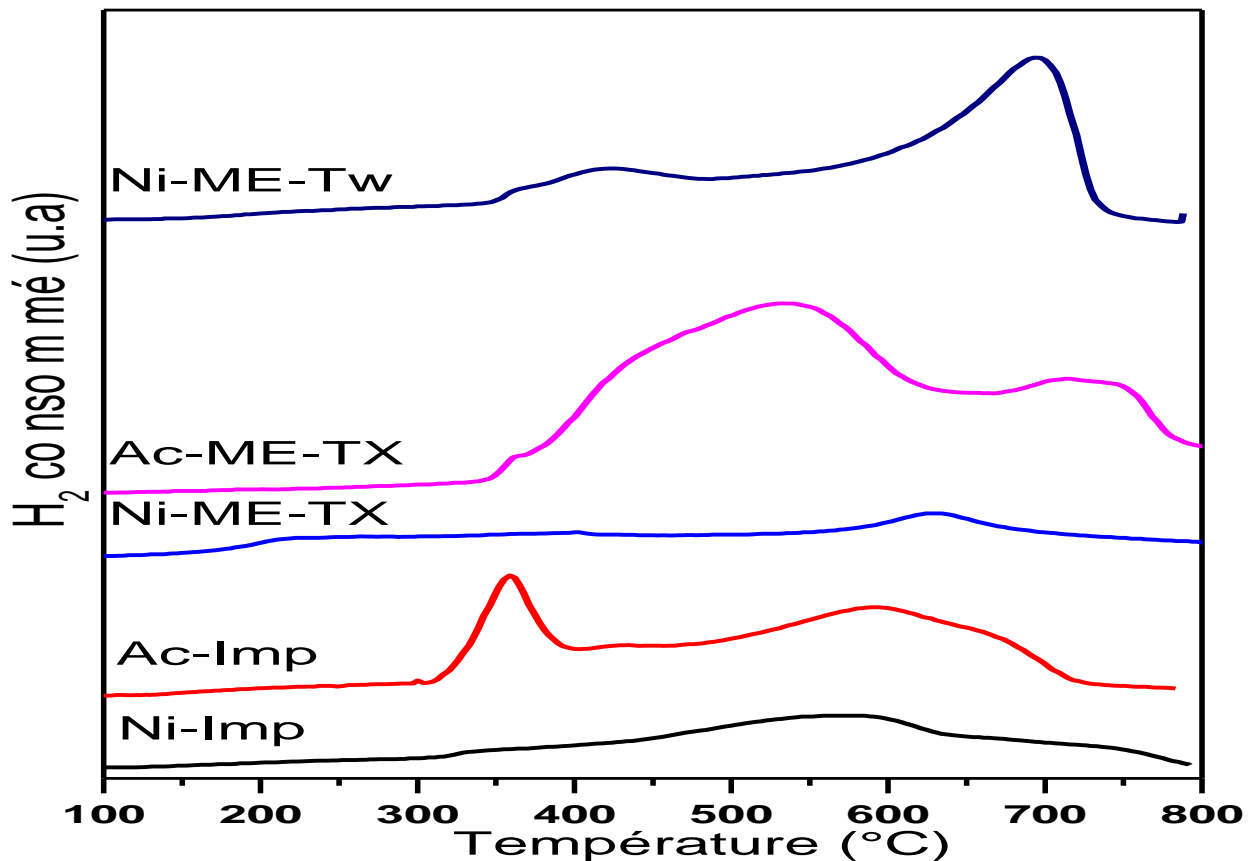


Figure III.7. Profils RTP des catalyseurs de la série 1

Le profil RTP du catalyseur Ni-ME-TW montre deux pics de réduction, Le premier est de faible intensité observé à 403°C et le deuxième qui est à la fois plus large et plus intense, enregistré à 712°C. Le pic de réduction à basse température est attribué à la réduction de NiO faiblement lié à la Silice. La température de réduction de Ni augmente avec l'interaction entre NiO et la silice, par conséquent, le pic de réduction à 712°C pourrait être attribué à la réduction de NiO fortement lié à la silice [13]. Par ailleurs, le catalyseur Ni-ME-TX enregistre un seul pic très large mais, de très faible intensité. Son maximum de réduction est à 620°C et est attribué à la réduction de Ni fortement lié à la silice [13]. Ces interactions sont plus accentuées quand ce catalyseur est calciné lentement comme cela est observé pour le catalyseur Ni-ME-TX (1°C/Min) qui présente un profil de maximum de réduction déplacé de 620°C vers 690°C (Figure III.8.) pour le catalyseur Ni-ME-TX (5°C/Min) (Figure III.7.).

De ce résultat, nous pouvons donc constater que pour les catalyseurs préparés par la microémulsion, le nickel existe sous deux formes différentes (NiO faiblement lié au support et oxyde mixte Ni₂SiO₄ fortement lié au support). Dans le cas du catalyseur Ni-ME-TW, c'est la

forme mixte qui prédomine dans sa structure alors que la forme NiO est présente en proportion plus large dans la structure de catalyseur AC-ME-TX. En outre, la totalité de nickel est insérée dans la silice du catalyseur Ni-ME-TX pour former la phase mixte Ni₂SiO₄, ce qui conduit à la présence d'un seul pic de réduction à température élevée.

Ces résultats corroborent ceux obtenus par la DRX concernant la taille des particules qui sont relativement faibles pour Ni-Si-ME et Ni-ME-TW (5 et 7 nm) respectivement et plus grosses pour le catalyseur AC-ME-TX (17 nm). Ce résultat peut être rapproché des propriétés texturales observées. En effet, il existe une bonne cohérence entre les différentes tailles des particules de ces catalyseurs et leurs surfaces spécifiques. Ces dernières varient dans le sens inverse de la taille de la particule (T_p) selon l'ordre décroissant suivant : Ni-Si-ME (64 m²/g, $t_p = 5$ nm) > Ni-ME-TW (14 m²/g, $T_p = 5$ nm) > AC-ME-TX (12 m²/g, $T_p = 7$ nm).

➤ **Catalyseurs de la série 2 : Ni-Si-ME, Ni-Al-ME, Ni/Al₂O₃, Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15**

Chacun des deux catalyseurs préparés par la méthode de microémulsion présente un seul pic de réduction à haute température. Le maximum de réduction du catalyseur Ni-Si-ME est enregistré à une température de 692°C pour le catalyseur calciné avec 1°C/min, 620°C pour celui calciné avec 5°C/min et 850°C pour le catalyseur Ni-Al-ME. Dans chacun de ces cas, ce pic de réduction apparaît large et intense et il correspond à la réduction de NiO en forte interaction avec le support. Il est attribué à la réduction de la structure spinelle NiAl₂O₄ [15, 34-35] dans le cas du catalyseur Ni-Al-ME et à la structure Ni₂SiO₄ [1, 12-13, 19, 41] dans le cas du catalyseur Ni-Si-ME.

Ce résultat montre que les interactions entre les espèces de nickel et le support sont accentuées par la méthode de microémulsion. En revanche, les propriétés réductibles des catalyseurs imprégnés sont assez différentes de celles des catalyseurs préparés par la méthode de microémulsion où le nickel se trouve sous différentes espèces chimiques.

Le catalyseur Ni/SBA15 présente un large pic avec deux maximums de réduction, le premier est intense, il apparaît à 460°C et le second moins intense enregistré à 510°C. Les deux pics correspondent à la réduction de Ni faiblement lié la silice [13].

L'introduction du promoteur Mg dans le catalyseur Ni-Mg/SBA15 a fortement déplacé les pics du maximum de réduction vers des températures plus élevées du fait des fortes interactions entre Ni et Mg-SBA15 [13] : Un pic large et intense est observé avec deux

maximums de réduction : le premier est d'une faible intensité enregistré à environ 700°C et le deuxième très intense et étroit apparaît à haute température 860°C [13]. Ils correspondent respectivement à la réduction de Ni^{+2} dans les structures stables Ni_2SiO_4 et Mg_2SiO_4 [13]. Cependant, ces structures n'apparaissent pas dans le spectre DRX, ce qui pourrait s'expliquer par la faible teneur en poids de Mg (5 %) utilisée dans le catalyseur et sa bonne dispersion dans le support dues aux fortes interactions entre Ni et SBA15 renforcées par l'introduction de Mg. De plus, les pics caractéristiques de ces phases mixtes (Ni_2SiO_4 et Mg_2SiO_4) apparaissent aux mêmes valeurs de 2θ que les pics caractéristiques des différentes phases NiO, MgO d'où leur chevauchement. Le catalyseur Ni/ Al_2O_3 présente trois pics centrés à 400, 525 et 825°C. Ils sont attribués à la réduction de l'oxyde de nickel isolé, NiO en interaction avec le support [15, 24, 43] et la phase spinelle NiAl_2O_4 [11, 12] respectivement.

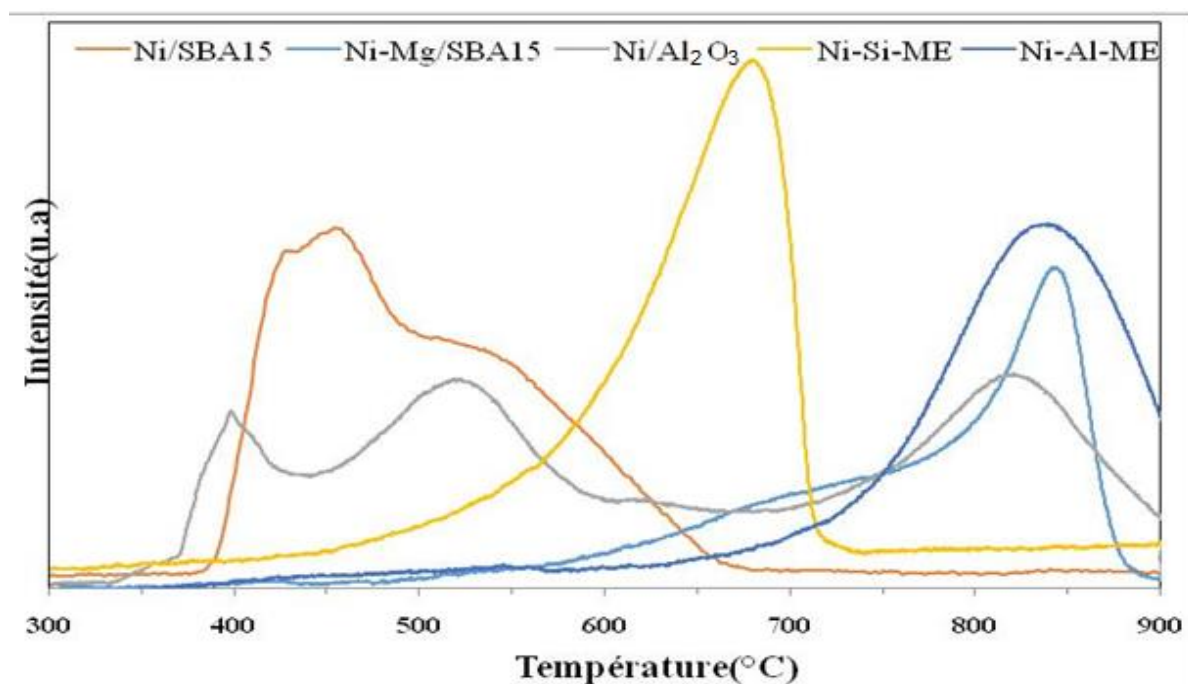


Figure III.8. Profils RTP des catalyseurs de la série 2 :

Ni-Si-ME, Ni-Al-ME, Ni/ Al_2O_3 , Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15

Le pic du maximum de réduction du spinelle NiAl_2O_4 est déplacé vers la région à plus basses températures 825°C par rapport à celui du catalyseur préparé par microémulsion (850°C pour le catalyseur Ni-Al-ME). La présence de différents états de NiO est liée à la

distribution inhomogène de l'espèce Ni sur le support Al_2O_3 . Tous ces résultats sont en accord avec les résultats de DRX et XPS.

La quantité de Ni réduite est calculée en pourcentage de réduction (% en poids). Les résultats sont consignés au Tableau III.8. La quantité de Ni réduite est de 72 % pour le Ni du catalyseur Ni-Si-ME. En raison des fortes interactions entre Ni et SiO_2 , le Ni s'est réduit partiellement lors du processus de réduction à 700°C. La quantité de Ni réduite dans les catalyseurs Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15 sont respectivement 88 % et 92 % (calculée par rapport à la valeur théorique de la composition en Ni et Mg du catalyseur). Ce résultat montre une bonne réductibilité des deux catalyseurs. Il montre aussi que la réductibilité obtenue pour le catalyseur Ni-Mg/SBA15 est plus élevée avec l'introduction de Mg malgré les fortes interactions entre Ni et le support. Cela pourrait s'expliquer par l'enrichissement de la surface du support par le nickel dû à l'introduction de Mg comme ça été confirmé par l'XPS.

Tableau III.8. Taux de Ni réduit dans les catalyseurs de la série 1

Catalyseur	Ni-Si-ME	Ni/SBA15	Ni-Mg/SBA15	Ni-Al-ME	Ni/ Al_2O_3
Quantité de Ni réduite en (%) poids	72	88	92	Non déterminée	Non déterminée

En fait, pour les catalyseurs à base de support d'alumine, le pic de réduction du spinelle stoechiométrique NiAl_2O_4 est supérieur à 800 ° C [15] et continue d'augmenter au-delà de 900 °C comme le montre la Figure III.8. représentée ci-dessus. En raison des limites de température de notre appareil, le test H_2 -RTP au-delà de 900°C n'a pas pu être effectué. Par conséquent, la quantité de Ni réduite dans les deux catalyseurs Ni/ Al_2O_4 et Ni-Al-ME n'a pas pu, elle non plus, être déterminée avec précision par ce test.

Ces résultats confirment la faible réduction de Ni_2SiO_4 et NiAl_2O_4 en Ni dans le cas des catalyseurs Ni-Si-ME et Ni-Al-ME respectivement, comme cela a été suggéré et interprété par les faibles pics de Ni obtenus par analyse DRX après réduction.

Références bibliographiques

- [1] Takenaka S, Yoshiki O, Hiroshi U, Matsune H, Kishida M *Appl Catal A* 351(2008)189-194
- [2] Shaobin Wang, G.Q. Lu, *Appl. Catal. A.*, **161**, 271 (1998)
- [3] Courson C, *Catal Today* 76 (2002) 75-86
- [4] J.P. Boitiaux, J. Cosyna, E. Robert, *Appl. Catal.*, 49(1989) 235
- [5] O. Takayasu, C. Soman, Y. Takegahara, I. Mastsuura, *Stud. Surf. Catal*, 88(1994)281
- [6] Lisiecki, I. Size, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 12231-12244
- [7] Ganguli, A. K., Ganguly, A., & Vaidya, S, *Chemical Society Reviews*, 39 (2010) 474-485
- [8] M. Lin, thèse de doctorat, intitulé du sujet Synthesis of magnetic nanoparticles and nanocomposites via water-in-oil microemulsions(2006), université de Loughborough , UK. Récupérée du site <https://dspace.lboro.ac.uk/2134/7817>
- [9] Leila Karam, Sandra Casale, Henri El Zakhem, Nissrine El Hassan *Journal of CO₂ Utilization* 17 (2017) 119-124
- [10] Takahashi R, Sato S, Toshiaki S, Norifumi N, Satoshi T, Takatoshi K, Satoshi Y *J Nanosci Nanotech* 1(2001)169-176
- [11] Tomiyama S, Takahashi R, Sato S, Sodesawa T, Yoshida S, *Appl Catal A* 241(2003) 349-361
- [12] Takahashi R, Sato S, Tomiyama S, Ohashi T, Nakamura N, *Microporous Mesoporous Mater* 98(2007)107-114
- [13] J.Q. Zhu, X. X. Peng, L. Yao, D. M. Tong and C. W. Hu, *Catal. Sci. Technol* 2 (2012)529.
- [14] Shamskar FR, Rezaei M, Meshkani F *Int J Energy* 42 (2017)4155-4164
- [15] Shang Z, Li S, Li L, Liu G, Liang X, *Appl Catal B* 201(2017) 302-309
- [16] Jiménez-González C, Boukha Z, Delgado JJ, Cauqui MA, González-Velasco JR, Gutiérrez-Ortiz JJ, López-Fonseca R *Appl Catal A General* 466(2013) 9-20
- [17] Sahli N, Petit C, Roger AC, Kennemann A *Catal Today* 113(2006) 187-193
- [18] Hao Z, Zhu Q, Jiang Z, Hou B, Li H *Fuel Process Technol* 90(2009) 113-121
- [19] Takenaka S, Umebayashi H, Tanabe E, Matsune H, Kishida M *J Catal* 245(2007)392-400
- [20] Xu S, Zhao R, Wang X *Fuel Process Technol* 86(2004)123-133
- [21] Shiraz MHA, Rezaei M, Meshkani F *Int J Hydrog Energy* 41 (2016) 6353-6361
- [22] H. Zhang , Y.A. Alhamed , W. Chu , et al. , *Appl. Catal., A* (2013) 156-164
- [23] Fei Huang , Rui Wang, Chao Yang, Hafedh Driss d , Wei Chu , Hui Zhang , *Journal of Energy Chemistry* 25 (2016) 709–719

- [24] Fu Y, Wu Y, Cai W, Yue B, He H *Sci China* 58(2015)148-155
- [25] Morris SM, Fulvio PF, Jaroniec J *Am Chem Soc* 130 M (2008)15210-15216
- [26] Qingxiang Ma, Yunxing Han, Qinhong Wei, Shengene Makpal, Xinhua Gao, Jianli Zhang, Tian-sheng Zhao, *Journal of CO₂ Utilization* 35 (2020) 288–297
- [27] Qiulin Zhang, Tengfei Zhang, Yuzhen Shi, Bin Zhao, Mingzhi Wang, Qixian Liu, Jing Wang, Kaixian Long, Yankang Duan, Ping Ning, *Journal of CO₂ Utilization* 17 (2017) 10-19
- [28] Akri M, Chafik T, Granger P, Ayrault P, Batiot-Dupeyrat C, *Fuel* 178(2016)139-147
- [29] Chen D, Lødeng R, Anundska s A, Olsvik O, Holmen A. *Chem Eng Sci* ,56(2001)1371-9
- [30] Ning Wang, Kui Shen, Xiaopeng Yu, Weizhong Qian and Wei Chu, *Catal. Sci. Technol.* 3(2013)2278-2287
- [31] Lian J, Chen S, Zhou S, Wang Z, O'Fallon J, Li C-Z, Garcia-Perez M *Bioresource Technol* 101(2010)9688-9699
- [32] Chi Z, Rover M, Jun E, Deaton M, Johnston P, Brown RC, Wen Z, Jarboe LR *Bioresource Technol* 150 (2013) 220-227
- [33] Xingkun Ning, Zhanjie Wang, Zhidong Zhang, Fermilevel shifting, charge transfer and induced magnetic coupling at La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/LaNiO₃ interface. *Sci Rep* 5(2015) 8460
- [34] Kim S, Kim MC, Choi SH, Kim KJ, Hwang HN, Hwang CC, *Appl Phys Lett* 91(2007) 103-113
- [35] Benrabaa R, Barama A, Boukhlof H, Guerrero-Caballero J, Rubbens A, Bordes-Richard E, Löfberg A, Vannier R-N, *Int J Hydrog Energy* 42(2017)12989-12996
- [36] Ning Wang, Xiaopeng Yu, Kui Shen, Wei Chu, Weizhong Qian, *International j of hyd energy* 38 (2013) 9718-9731
- [37] Vizcaíno AJ, Carrero A, Calles JA, *Catal Today* 146(2009)63-70.
- [38] Pan Y, Liu C-J, Shi P, *J Power Sources* 176(2008)46-53
- [39] Hou Z, Gao J, Guo J, Liang D, Lou H, Zheng X, *J Catal* 250(2007)331-341
- [40] Han LJ, Li Y, Bao Z, *Appl Catal A General* 49(2015)1116-1126
- [41] Majewski AJ, Wood J, Bujalski W, *Int J Hydrog Energy* ,38(2013)14531-14541
- [42] Quek X-Y, Lu D, Cheo WNE, Wang H, Chen Y, Yang Y, *Appl Catal B* 95(2010)374-382
- [43] Kim P, Joo JB, Kim H, Kim W, Kim Y, Song IK, Yi J, *Catal Lett* 104(2005)181-189

Chapitre IV

Réactivité des catalyseurs

IV. 1. Etude de la réactivité des catalyseurs dans la réaction de reformage à sec du méthane

IV. 1.1. Introduction

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre est l'étude des propriétés catalytiques des catalyseurs à base de nickel supportés. Dans le cadre de cette étude, l'effet de la méthode de synthèse (microémulsion et imprégnation à sec) et la nature du support ainsi que sa composition (SBA15 et Al_2O_3) sur la réactivité catalytique des particules d'oxydes générées a été étudié dans la réaction de reformage à sec du méthane. L'accent sera mis à la fois sur l'activité et la stabilité. Le choix de la méthode de synthèse est un point crucial dans la catalyse. En effet, la méthode de microémulsion permet d'obtenir des nanoparticules d'oxydes mixtes. Ces derniers libèrent de fines particules métalliques de Ni de taille homogène bien dispersées sur la surface du support après leur réduction, ce qui confère au catalyseur une bonne résistance au frittage et à la formation de carbone ainsi qu'une bonne stabilité de ce dernier durant la réaction.

Dans la présente étude, les propriétés catalytiques des catalyseurs préparés par microémulsion ont été étudiées et comparées à celles de leurs catalyseurs homologues imprégnés à base de Ni supportés sur différents supports mésoporeux, la silice mésoporeuse (support industriel SPHD540 et la SBA15) et l'alumine Al_2O_3 . Le choix du support mésoporeux est basé sur leurs propriétés texturales (surface spécifique, volume poreux, diamètre des pores) importantes. D'après les données bibliographiques (cf. Chapitre I. Etude bibliographique), les catalyseurs à base de Ni- SiO_2 et Ni- Al_2O_3 sont typiques et adaptés à cette réaction en raison de leur résistance mécanique, leur bonne stabilité chimique et thermique, leur faible coût et leur disponibilité.

Cette étude comparative a également été entreprise dans le but d'optimiser, de mieux comprendre et mieux définir les propriétés adéquates de chacun de ces catalyseurs afin d'obtenir un catalyseur efficace pour la réaction de reformage à sec du méthane. A cet effet, nous avons travaillé dans des conditions de réaction sévères (à haute température 700°C et 800°C, mélange réactionnel CH_4/CO_2 (50:50) et sans gaz diluant) pour s'approcher des conditions industrielles.

Le catalyseur imprégné Ni/SBA15 s'est avéré très actif à 700°C par rapport aux autres catalyseurs de la série étudiée à 800°C, cependant il se désactive au cours du temps et son activité chute de 16 % après 25 h de réaction. Afin d'augmenter ses performances catalytiques et améliorer sa stabilité, un promoteur Mg a été ajouté. Ainsi une étude de l'influence du

promoteur Mg sur les performances catalytiques de catalyseur Ni-Mg/SBA15 a été également menée dans la réaction de reformage à sec du méthane.

IV.1.2.a. Procédures expérimentales et conditions opératoires

La réaction de reformage à sec du méthane a été réalisée sous pression atmosphérique dans un réacteur à lit fixe. Ce dernier consiste en un micro-tube de quartz de forme tubulaire, de diamètre intérieur et extérieur respectivement de (\varnothing_E : 8,0 mm, \varnothing_I : 6,0 mm). Avant chaque test, une masse de 0.020 g de catalyseur est réduite pendant 60 min sous un flux d'hydrogène pur (10 mL min^{-1}) à la température de réduction de 700°C pour tous les catalyseurs à base de silice et de 850°C pour les catalyseurs à base d'Alumine ainsi que le catalyseur Ni-Mg/SBA15. Le mélange réactionnel qui est composé de CH_4 (pureté 99,99%), CO_2 (pureté 99,5%) d'un rapport molaire CH_4/CO_2 égal à 1, est ensuite introduit dans le réacteur avec un débit de 20 mL min^{-1} et un flux d'azote de 5 mL min^{-1} (N_2 est un étalon interne utilisé pour l'analyse en chromatographie en phase gazeuse et l'établissement du bilan de matière). L'activité catalytique des différents catalyseurs synthétisés est évaluée à 800°C pendant 5h de réaction à l'exception des deux catalyseurs Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15 qui sont testés à 700°C . Le test de stabilité est effectué à 800°C pendant 24 h pour les catalyseurs Ni-Si-ME et Ni-Al-ME et à 700°C pour Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15. Cependant, pour le catalyseur Ni/ Al_2O_3 , le test de stabilité a été réalisé à 800°C pendant 66 h. Les conditions réactionnelles adoptées sont regroupées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1. Conditions réactionnelles

Conditions réactionnelles (Paramètres)	Abréviation	Valeur ($^\circ\text{C}$)
Température de réduction ($^\circ\text{C}$)	Tréd	700 et 850
Température de réaction ($^\circ\text{C}$)	Tréa	650-800
Débit volumique total (L.h^{-1})	D	60
Pression (atm)	P	1
Température de calcination ($^\circ\text{C}$)	Tcal	800
Temps de réaction (h)	tréa	5, 25 et 66
Rapport réactifs	CH_4/CO_2	1

IV. 1.2.b. Conditions thermodynamiques

Les conditions de la mise en œuvre de la réaction de reformage à sec du méthane (RMC) ont été choisies selon l'étude thermodynamique réalisée par Challiwala et al [1]. Ces conditions sont les suivantes :

- températures de réaction supérieures à 650°C,
- pression atmosphérique et
- rapport CH₄/CO₂ égal à 1.

IV.1.3. Résultats et discussion

➤ **Etude des catalyseurs de la série 1 : Ni-ME-TX, Ni-ME-TW, AC-ME-TX, AC-IMP, Ni-IMP**

Dans un premier lieu nous avons réalisé des tests de réactivité sur les catalyseurs de la série 1 dans le but de déterminer l'effet de quelques paramètres tels que, le sel précurseur et le surfactant utilisés pour l'optimisation de la préparation par microémulsion sur les propriétés catalytiques des catalyseurs. L'effet du sel précurseur a été aussi étudié sur la méthode d'imprégnation à sec.

Les valeurs de conversion de CH₄, et de CO₂, les rendements en H₂ et CO ainsi que le rapport H₂/CO obtenues après 5h de réaction des différents catalyseurs de cette série sont consignés au Tableau IV.2 et représentés par les figures IV.1. et IV.2.

Tableau IV.2. Résultats de la réactivité des catalyseurs après 5h de temps de réaction

Catalyseurs	X _{CH₄} (%)	X _{CO₂} (%)	Rend _{H₂} (%)	Rend _{CO} (%)	H ₂ /CO
Ni-IMP	63	74	58	77	0.75
AC-IMP	80	82	70	85	0.82
Ni-ME-TX	85	90	80	89	0.9
Ni-ME-TW	86	84	76	88	0.80
AC-ME-TX	75	100	72	98	0.74

X_{CH₄} : Conversion de CH₄ (%). X_{CO₂} : Conversion de CO₂ (%).

Rend_{CO} (%) : rendement en CO. Rend_{H₂} (%) : rendements en H₂,

H₂/CO: Rapport molaire H₂/CO

Sous les conditions expérimentales utilisées, le catalyseur Ni-ME-TX est celui qui est le plus actif, il présente les meilleures conversions de CH₄ (85 %) et CO₂ (90 %) respectivement, les meilleurs rendements en H₂ (80 %) et CO (89 %) avec un rapport H₂/CO = 0.9.

Les résultats obtenus pour le catalyseur Ni-ME-TW préparé avec le surfactant Tween 80 sont très proches. Ils montrent des conversions de (86 % en CH₄ et 84 % en CO₂), des rendements de (76% en H₂ et 88 % en CO) et un rapport molaire H₂/CO = 0.8).

Le catalyseur AC-ME-TX montre une conversion complète de CO₂ (100%), supérieure à celle de CH₄ avec un bon rendement en CO par rapport à H₂. Par contre, le catalyseur AC-imp est plus actif et sélectif par rapport à son homologue Ni-IMP, malgré leurs propriétés physicochimiques qui sont très proches (réductibilité, taille des particules de Ni), leurs propriétés catalytiques semblent être différentes. Cela est probablement dû à la différence de leurs propriétés texturales, notamment la surface spécifique du catalyseur AC-IMP (Sp = 138 m²/g) qui est plus élevée par rapport à celle du catalyseur Ni-IMP (111 m²/g).

Il est à noter que pour certains catalyseurs de cette série, les conversions de CO₂ sont supérieures à celles du méthane qui peuvent être expliquées par l'occurrence à la réaction secondaire inverse de gaz à l'eau (H₂ + CO₂ → CO + H₂O). Le faible rapport molaire H₂/CO confirme la présence de cette réaction (GWSR). Cette dernière est moins impliquée dans le cas du catalyseur Ni-ME-TX où la réaction de reformage à sec est prédominante. Elle est par contre plus prononcée dans le cas du catalyseur AC-ME-TX où le rapport H₂/CO est le plus faible (0.75).

Dans le cas de la méthode de microémulsion, l'activité catalytique des catalyseurs dépend essentiellement des interactions Ni-support. Ces fortes interactions génèrent la formation des phases mixtes (Ni₂SiO₄). La réduction de ces dernières à haute température permet la libération de fines particules métalliques de Ni bien dispersées sur le support de silice, ce qui offre une bonne activité et stabilité catalytique, en inhibant le frittage des particules de Ni et le dépôt de carbone. Les meilleures performances catalytiques obtenues pour les deux catalyseurs Ni-ME-TX et Ni-ME-TW sont probablement dues à la présence de fines particules de NiO et qui généralement, sont bien dispersée sur le support après leur réduction. Comme indiqué plus haut, les figures IV.1 et IV.2 ci-dessous montrent, respectivement :

- L'évolution des conversions en CH₄ et CO₂ en fonction du temps, pour les catalyseurs de la série 1; dans les conditions : GHSV=30 Lh⁻¹g⁻¹, T_{réaction} = 800°C pendant 5 h et
- L'évolution du rendement en CO et H₂ et du rapport H₂/CO en fonction du temps, pour les catalyseurs de la série 1, dans les conditions : GHSV=30 Lh⁻¹g⁻¹, T_{réaction} = 800°C pendant 5 h.

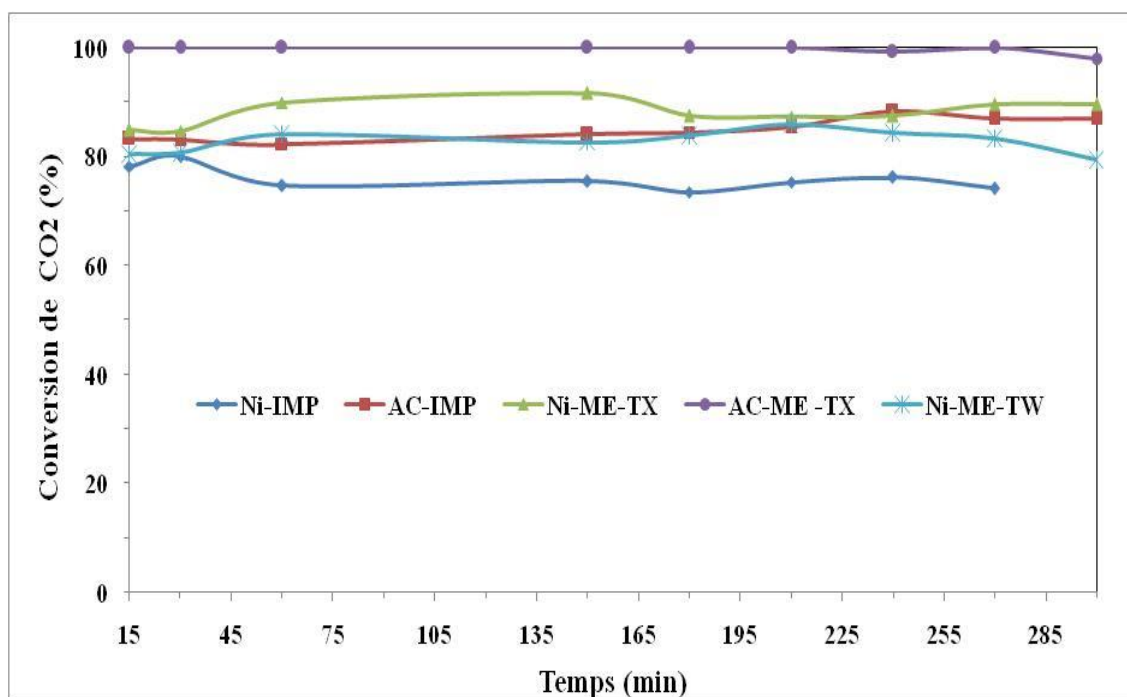
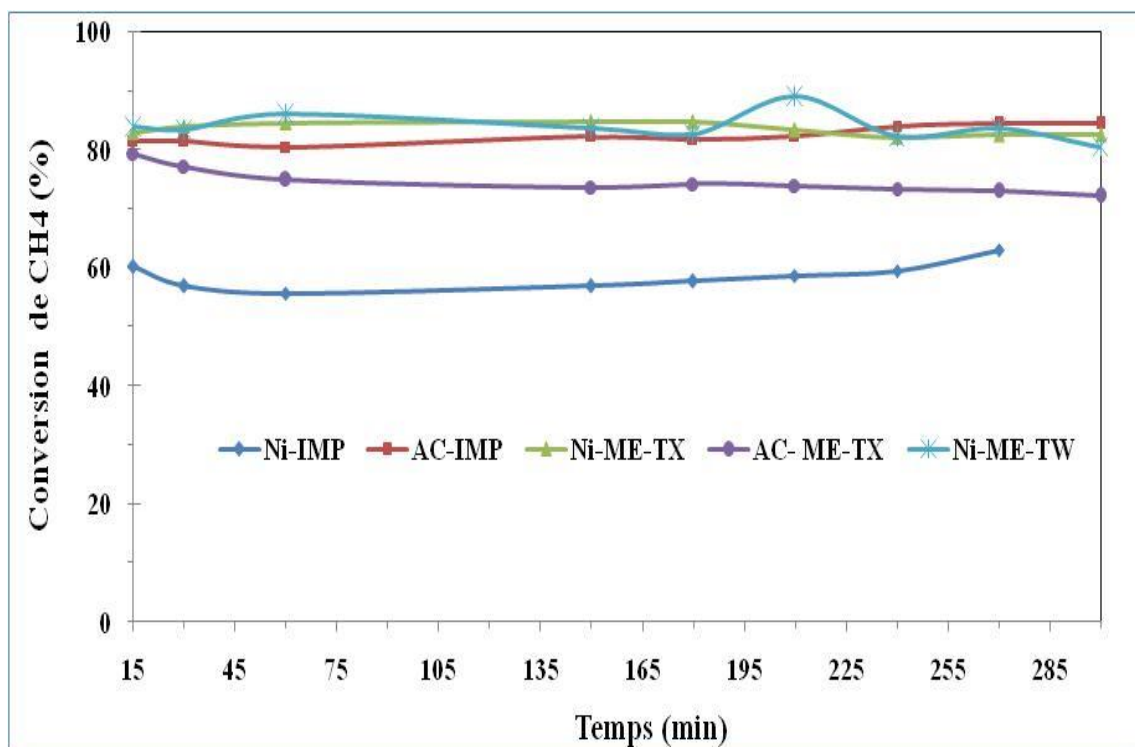


Figure IV.1. Evolution des Conversion en CH₄ et CO₂ en fonction du temps des catalyseurs de la série 1;GHSV=30 Lh⁻¹g⁻¹, Tréact = 800°C pendant 5 h

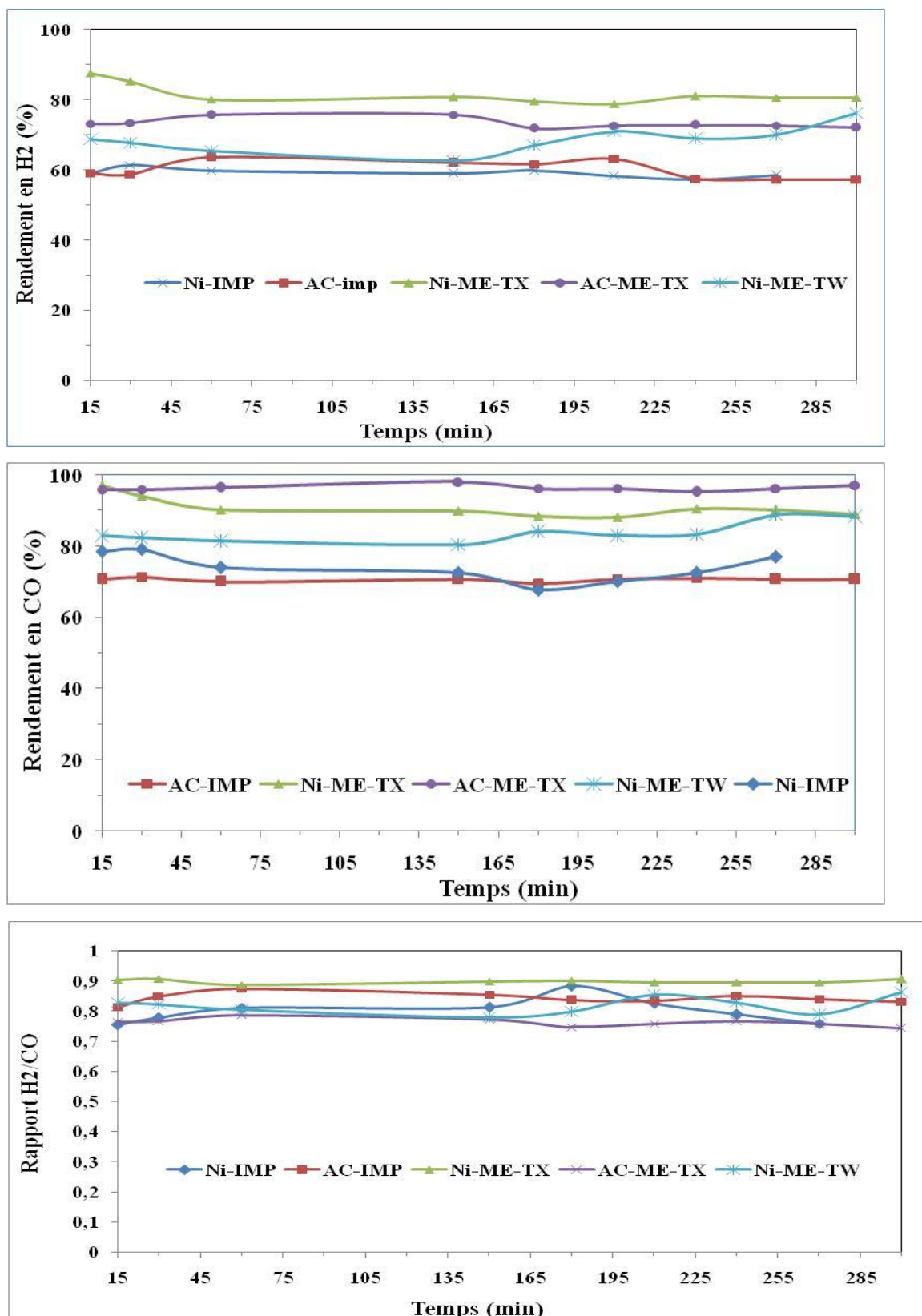


Figure IV.2. Evolution du rendement en CO et H₂ et du rapport H₂/CO en fonction du temps des catalyseurs de la série 1, GHSV=30 Lh⁻¹g⁻¹, Tréact = 800°C pendant 5 h

Le même résultat a été obtenu par Takenaka et al. [2, 3] sur le même type de catalyseur, testé dans le reformage du propane et l'oxydation partielle du méthane. En effet ces auteurs ont utilisé la méthode de microémulsion pour préparer des catalyseurs à base de nickel de taille de 5 nm recouverts de couches de silice de 50 nm d'épaisseur. Ces nanoparticules ont montré une activité et une stabilité catalytique toutes deux élevées avec une bonne résistance au dépôt de carbone pour les deux réactions. Cela est dû aux fortes interactions de NiO avec la silice et la formation de petites particules de Ni bien dispersées sur le support après réduction. La stabilité du catalyseur est due aussi aux particules de Ni immobilisées sous une couche de silice, protégeant ainsi le métal de l'agglomération. [4-6].

Sous les conditions de réaction choisies, l'activité catalytique est meilleure pour le catalyseur Ni-ME-TX préparé avec la méthode de microémulsion en utilisant les nitrates de Nickel. Ce précurseur nitrate a été retenu pour la suite de l'étude notamment, l'influence du support (Alumine et silice) et la méthode de préparation (imprégnation et microémulsion) sur les propriétés catalytiques des catalyseurs de la série 2.

➤ *Catalyseurs de la série 2 : Ni-Si-ME, Ni-Al-ME, Ni/Al₂O₃, Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15*

Selon les profils H₂-RTP, les catalyseurs calcinés à 800°C ont été réduits aux températures de maximum de réduction soit : 700°C et 850°C pour les catalyseurs à base de supports de silice et d'alumine respectivement pendant 1 h pour assurer une bonne réduction de tous les catalyseurs dans des conditions similaires.

IV.1.3.1 Effet de la température de réaction

L'effet de la température de réaction de reformage à sec du méthane a été étudié dans l'intervalle de température allant de 650 à 800°C sur les deux catalyseurs Ni-Si-ME et Ni/SBA15. Les résultats de l'évolution de la conversion en CH₄ et CO₂ et le rendement en CO et H₂ ainsi que le rapport molaire H₂/CO pour chaque catalyseur sont discutés ci-dessous.

Comme le montrent le Tableau IV.3 ainsi que la Figure IV.3, la conversion du méthane et du dioxyde de carbone sur les deux catalyseurs augmente avec l'augmentation de la température, ce qui confirme la nature endothermique de la réaction de reformage à sec du méthane. Cette augmentation est plus prononcée dans le cas du catalyseur Ni-Si-ME qui présente de faibles conversions en CO₂ et CH₄ aux basses températures (21%, 24% et 42% en CH₄ et 16% , 20% et 43% en CO₂ à 650°C et 700°C et 750°C respectivement). Ces

conversions sont beaucoup plus inférieures à celles observées pour le catalyseur Ni-SBA15 (45%, 82% et 88% en CH₄ et 49%, 87% et 92% en CO₂ à 650°C et 700°C et 750°C respectivement).

Tableau .IV.3. Variation des performances catalytiques en fonction de la température de réaction de catalyseur Ni-Si-ME et Ni/SBA15

Température (°C) de réaction	Catalyseur					
	Ni-Si-ME			Ni/SBA15		
	XCH ₄	XCO ₂	H ₂ /CO rapport	XCH ₄	XCO ₂	Rapport H ₂ /CO
650	21%	16%	0.77	45%	49%	0.8
700	24%	20%	0.79	82%	87%	0.89
750	42%	43%	0.87	88%	92%	0.92
800	86%	87%	0.91	96%	98%	0.98

Par contre à haute température 800°C, le catalyseur présente une activité plus élevée (plus que le double de celle enregistrée à 750°C) avec des conversions en CH₄ et en CO₂ égales à 86 % et 87 % respectivement. Ces dernières sont légèrement inférieures à celles enregistrées pour le catalyseur Ni/SBA15.

Ainsi le catalyseur Ni/SBA15 présente une bonne activité catalytique en termes de conversions et rendements pour toutes les températures de réaction étudiées. Contrairement au catalyseur Ni-Si-ME qui présente une faible activité aux basses températures (650°C et 700°C et 750°C) et une bonne activité à haute température (800°C). Cela est probablement dû au non activation de la structure spinelle aux basses températures comme cela a été confirmé par les résultats des analyses RTP-H₂ (réduction partielle de Ni (72%)).

Pour les deux catalyseurs, à basse température (650 et 700 ° C), les conversions de CH₄ sont légèrement supérieures à celles de CO₂, mais cet écart n'est pas significatif. A haute température (750 et 800°C), les conversions de ces deux gaz sont du même ordre de grandeur. Le rapport H₂/CO est inférieur à 1 pour toutes les températures de réaction étudiées, ce qui suggère la présence de la réaction inverse du gaz à l'eau (CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O), qui accompagne généralement la réaction de reformage du méthane avec du dioxyde de carbone.

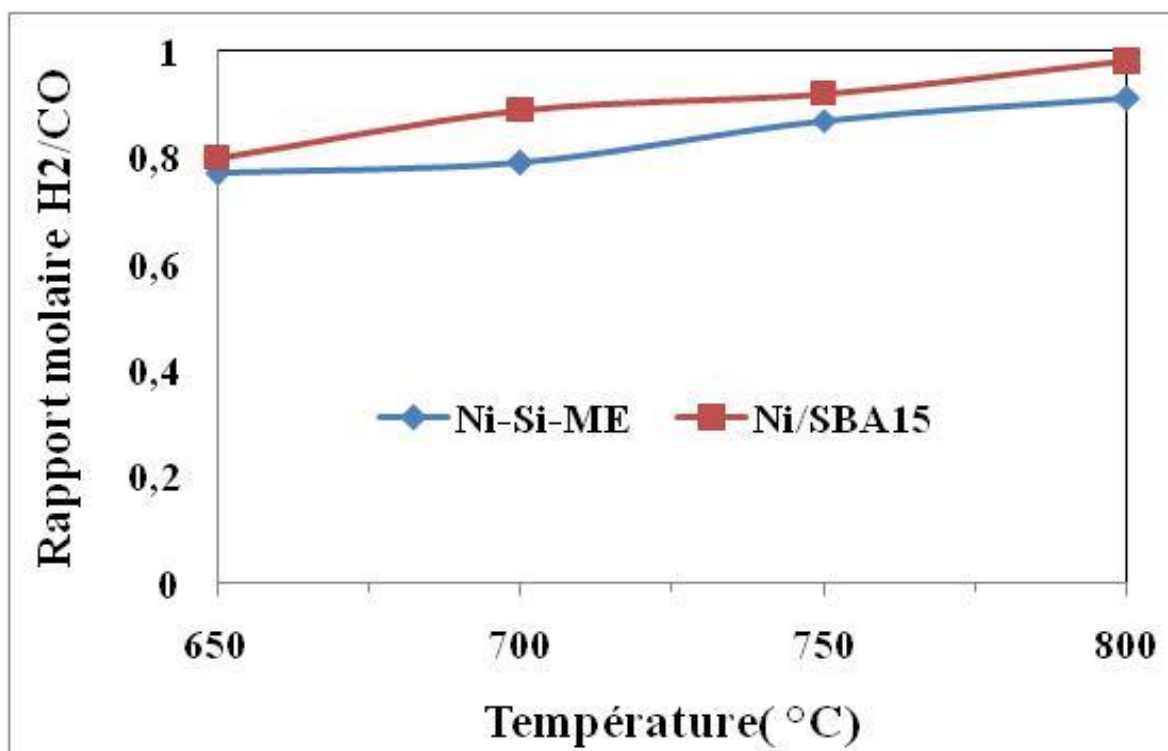
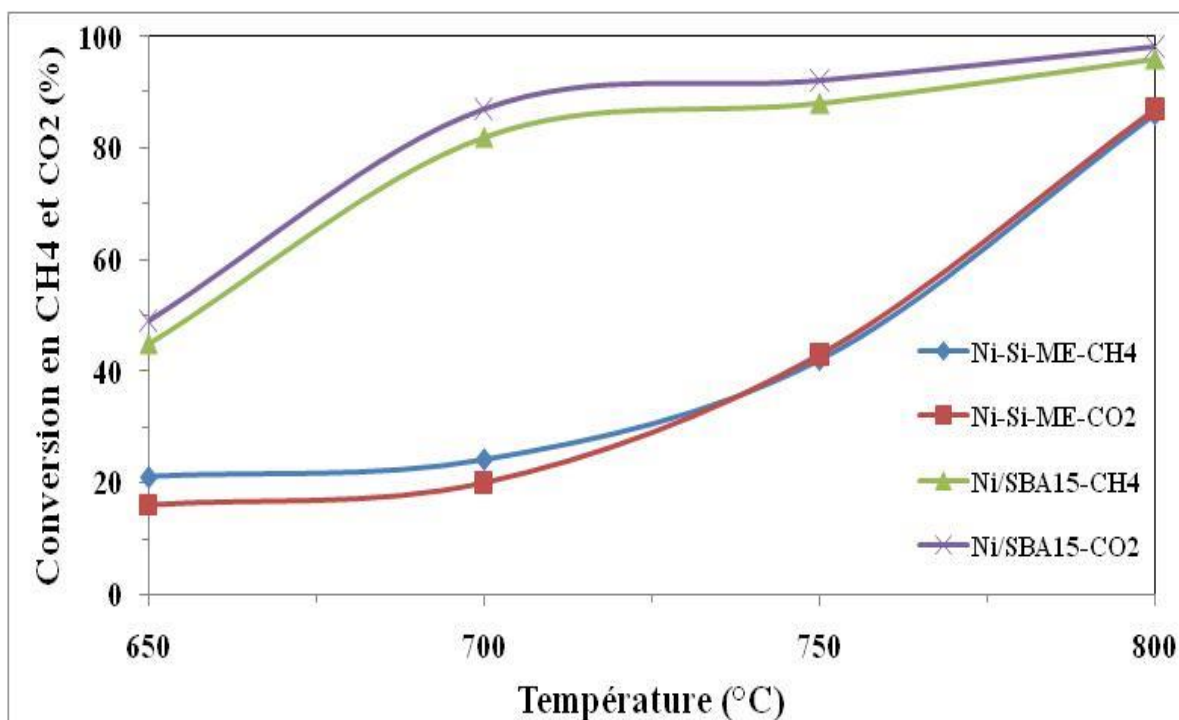


Figure IV.3. Evolution des conversions en CH₄ et CO₂ et du rapport molaire H₂/CO en fonction de la température : catalyseur Ni-Si-ME et Ni/SBA15

Ce rapport qui est proche de 1 à haute température (800°C), pourrait être dû à la faible contribution de cette réaction à cette température, contrairement aux basses températures, la consommation de H₂ par la réaction RWGS et la méthanation réduisent le rapport H₂/CO [7]. Le travail effectué par Challiwala et al [1] sur la thermodynamique de la réaction RMC a montré que les températures élevées favorisent les conversions de CH₄ et de CO₂ et limitent le dépôt de carbone. Cependant, les températures élevées favorisent également le frittage des nanoparticules métalliques. Il est donc nécessaire de respecter les conditions optimales de la réaction tout en minimisant le coût d'exploitation.

Le choix de la température pour le test catalytique est basé sur la consommation d'énergie, l'activité et le rapport molaire H₂/CO optimal pour le gaz de synthèse.

L'étude de la réactivité catalytique des catalyseurs suivants Ni-Si-ME, Ni-Al-ME, Ni/Al₂O₃, Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15 a été réalisée à 800°C pour Ni-Si-ME, Ni-Al-ME, Ni/Al₂O₃ et Ni/SPHD540 et 700°C pour Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15. Les résultats obtenus, après 5 heures de temps de réaction, sont illustrés ci-dessous sur les Figures IV.4, IV.5 et IV.6 et consignés au Tableau IV.4.

Tableau IV.4. Résultats de la réactivité des catalyseurs de la série 2: GHSV=60 Lh⁻¹g⁻¹

Catalyseurs	X _{CH4} /%	X _{CO2} /%	H ₂ /CO
Ni-Si-ME	80 (86)	82 (87)	0.91 (0.91)
Ni-Al-ME	6 (6)	42	Rendement en CO est nul.
Ni/SPHD540	42	58	0.73
Ni/Al ₂ O ₃	83 (83)	86 (86)	0.87 (0.87)
Ni/SBA15	[88] 84 (77)	[83] 78 (67)	[0.88] 0.85 (0.80)
Ni-Mg/SBA15	[86] 86 (86)	83	[0.94] 0.94 (0.94)

X_{CH4}: Conversion de CH₄ (%).

H₂/CO : rapport molaire

X_{CO2}: Conversion de CO₂ (%).

[] : après 30 min de réaction

() : après le test de stabilité

: après 5 h de réaction

L'activité du catalyseur Ni-Si-ME en termes de conversion de CH₄ et de CO₂ est meilleure que celle du catalyseur Ni/SPHD540. Par contre le catalyseur Ni/SBA15 a montré une activité supérieure en termes de conversion en CH₄ (96 %) et CO₂ (98%) et des rendements en CO et H₂ avec un rapport molaire H₂/CO égal à 0.98 à la même température (800°C).

Ces valeurs sont à l'équilibre thermodynamique, c'est pourquoi, nous avons continué l'étude de l'activité de ce catalyseur à 700°C. Les conversions de CO₂ et de CH₄ pour le catalyseur Ni-Si-ME augmentent durant la réaction, elles passent ainsi de 65% et 63% en CO₂ et CH₄ respectivement au début de la réaction pour atteindre l'état stationnaire avec des conversions de 87% en CO₂ et 86% en CH₄. Cette tendance indique que l'activation du catalyseur se poursuit progressivement au cours de la réaction. Cela pourrait être interprété par une réduction partielle de Ni comme le montre l'analyse H₂-RTP (le pourcentage de réduction est de 72 %). Cette augmentation progressive de la réactivité a été également signalée dans la littérature [8-9] sur le catalyseur Ni/SiO₂ revêtu de silice [8] et sur le catalyseur Ni/Al₂O₃ revêtu d'alumine [9]. Zhang et al [10] ont relié cette évolution de réactivité à un changement structural de la coquille (shell) de silice du catalyseur Ni@SiO₂ durant la réaction de reformage à sec du méthane.

La conversion du CO₂ du catalyseur Ni/SPHD540 est supérieure à celle du CH₄, ce qui confirme la présence de la réaction inverse du gaz à l'eau. Cette dernière explique le rendement en CO supérieur à celui de H₂ par la consommation de l'hydrogène lors de la formation de CO. En revanche, pour Ni-Si-ME, la réaction RMC est prédominante et l'absence des réactions secondaires conduit à une augmentation de la sélectivité.

Le rendement en H₂ est de 91 % et de 100 % en CO. Ces valeurs sont plus élevées par rapport à celles obtenues sur le catalyseur Ni/SPHD540 qui présentent des rendements en H₂ de 54 % et en CO de 74 %.

Le rapport de gaz de synthèse est proche de 1 (0,91) pour Ni-Si-ME et de 0,73 pour Ni/SPHD540. Plusieurs travaux ont relié l'activité aux différents paramètres. D'une part, de nombreux sites actifs qui se forment à la surface du catalyseur possèdent une bonne dispersion du métal sur le support [11]. D'autre part, l'activation du CO₂ dépend fortement de la structure du catalyseur et une faible taille des particules favorise son activation [12].

L'activation du CH₄ est également sensible à la structure, comme cela a été démontré dans des études antérieures sur l'activation du méthane sur diverses surfaces de nickel [13-14]. Ainsi, selon les résultats de ces références bibliographiques, les bonnes performances catalytiques du catalyseur Ni-Si-ME sont principalement dues aux fortes interactions métal-support qui

engendrent la formation de fines particules métalliques homogènes après réduction, bien dispersées sur le support comme le montrent les résultats H₂-RTP, DRX et XPS.

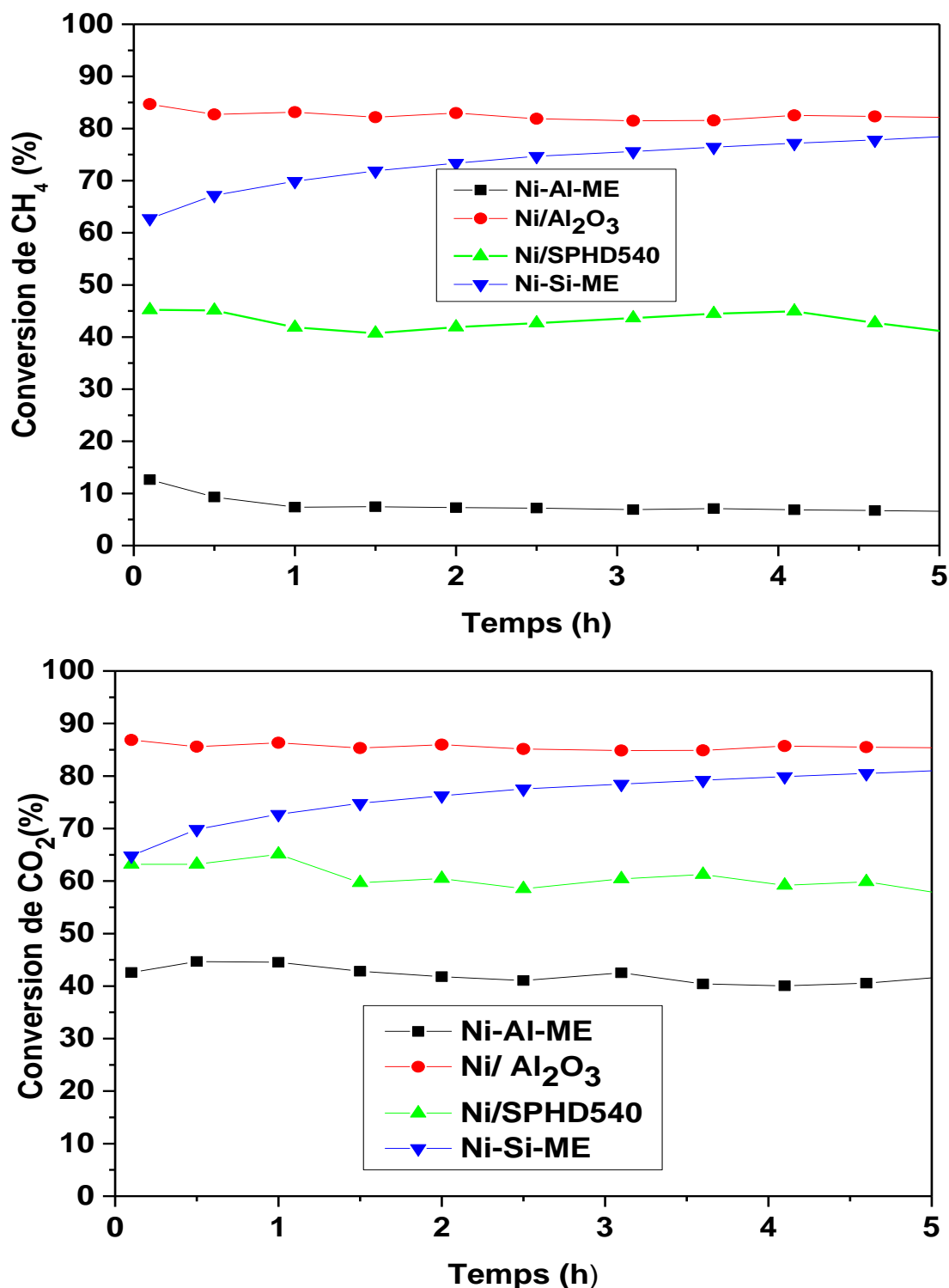


Figure IV.4 .Evolution des Conversion en CH₄ et CO₂ en fonction du temps des catalyseurs de la série 2 : Ni-Si-ME, Ni-Al-ME, Ni/Al₂O₃ et Ni/SPHD540 Tréaction = 800°C

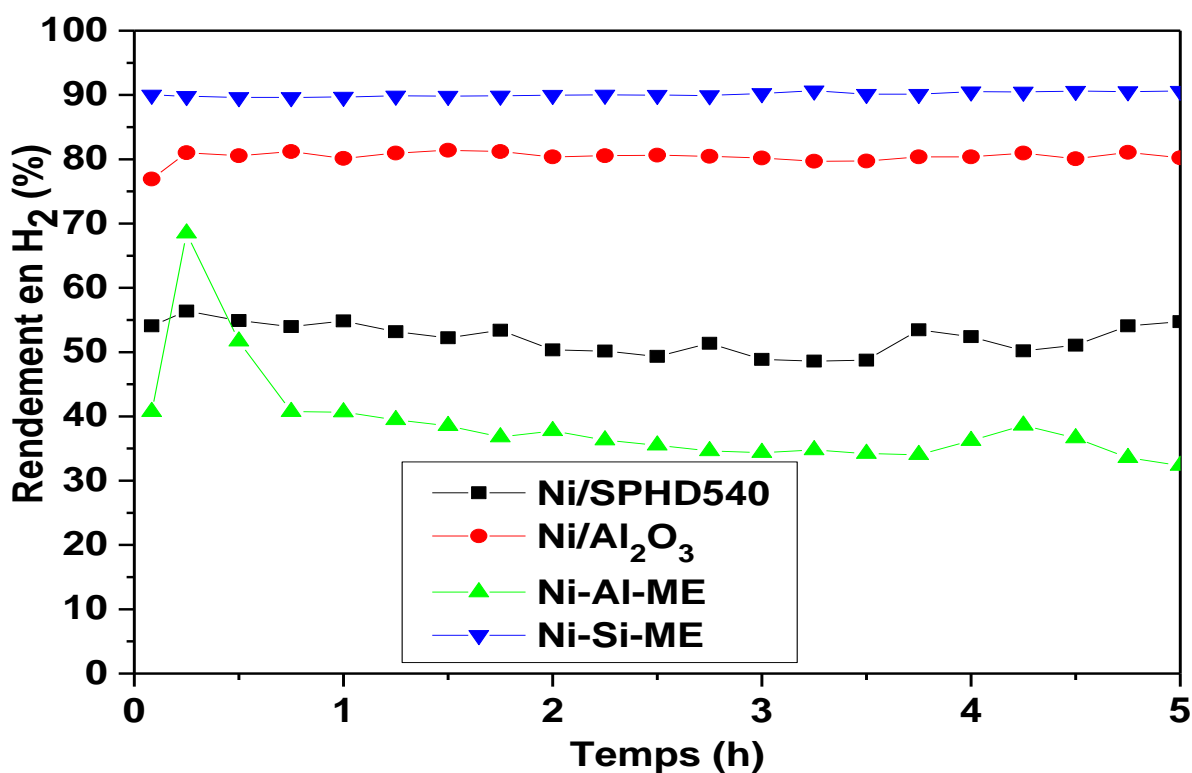
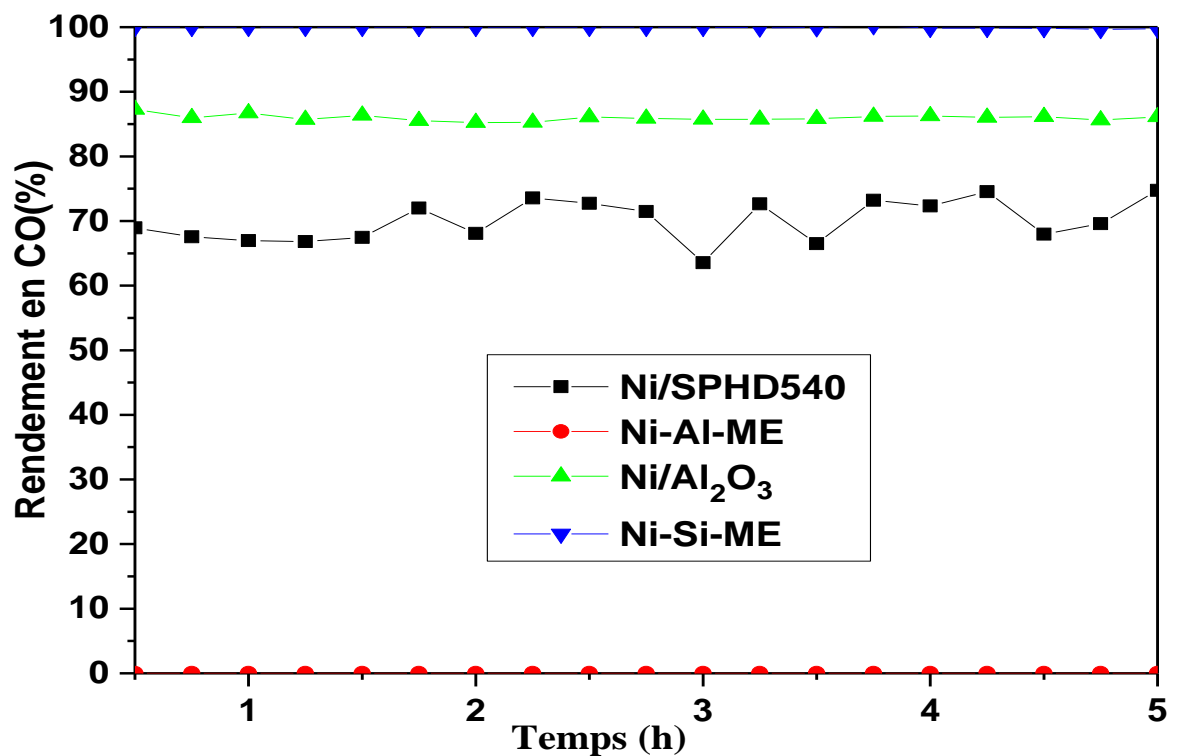


Figure IV.5. Evolution des rendements en H₂ et CO en fonction du temps des catalyseurs de la série 2 : Ni-Si-ME, Ni-Al-ME, Ni/Al₂O₃ et Ni/SPHD540
 Réaction = 800°C

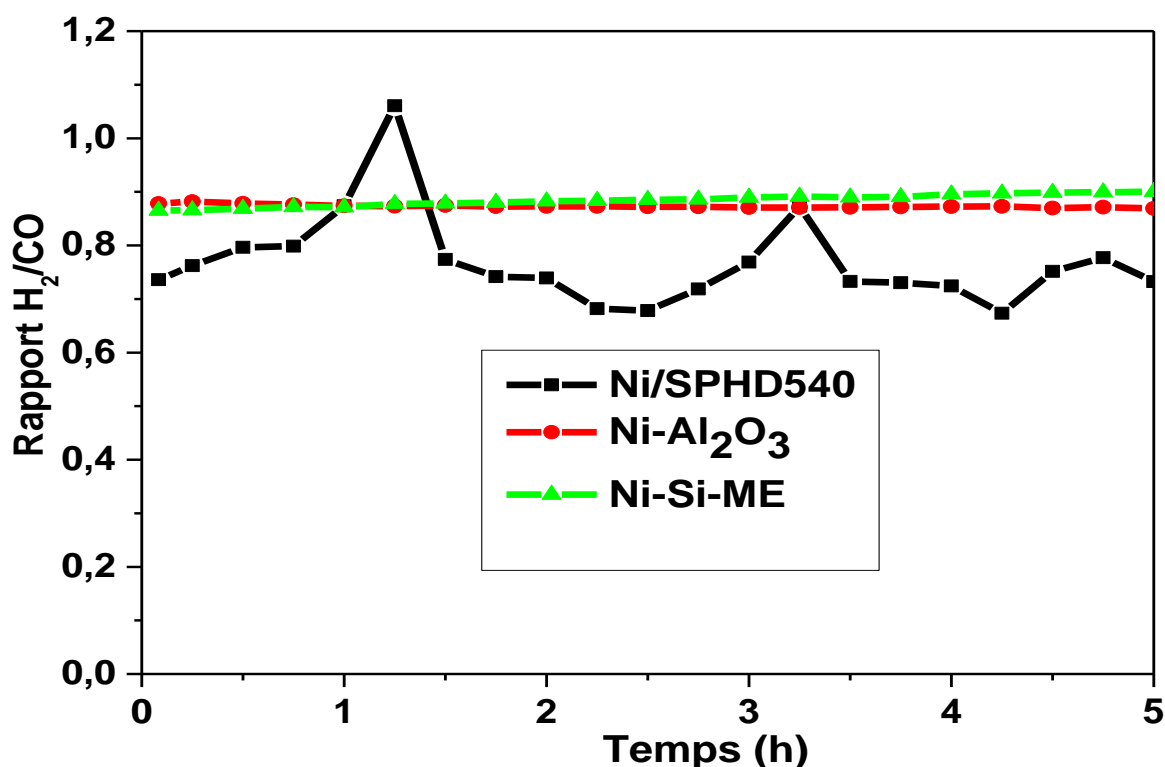


Figure IV.6. Evolution de rapport molaire H₂/CO en fonction du temps des catalyseurs de la série 2 : Ni-Si-ME, Ni-Al-ME, Ni/Al₂O₃ et Ni/SPHD540
Tréact = 800°C

De plus, ces propriétés catalytiques sont liées à la présence d'un nombre homogène de sites acides et basiques qui favorisent l'adsorption parallèle des réactifs (CO₂ et CH₄) [15]. Ceci conduit à une bonne conversion simultanée des deux gaz (CO₂ et CH₄) ainsi qu'à une bonne sélectivité en gaz de synthèse et une valeur appropriée du rapport molaire H₂/CO (qui est proche de 1 (0,92)). Ce résultat indique que la réaction de dépôt de carbone et la réaction d'élimination du coke sont produites d'une façon alternative [16].

Un effet contraire de réactivité, par rapport à la méthode de préparation utilisée (microémulsion), est observé sur le catalyseur à base du support alumine. Bien que la majorité des travaux antérieurs menés sur les catalyseurs spinelles NiAl₂O₃ aient montré que cette phase offre une bonne activité et stabilité en reformage à sec du méthane, il semble que dans le cas du catalyseur Ni-Al-ME étudié dans ce présent travail, la formation exclusive de cette phase inhibe ses propriétés catalytiques. En effet le catalyseur Ni-Al-ME préparé par la

méthode de microémulsion a montré une activité catalytique très faible. Elle est beaucoup plus faible que celle du catalyseur imprégné Ni/Al₂O₃ sous les mêmes conditions de réaction et même pré-traitement réducteur.

La conversion des deux gaz obtenus sur ce premier est de 44% pour le CO₂ et de 12% pour le CH₄ et un rendement nul en CO. Tandis que son homologue imprégné Ni/Al₂O₃ présente les meilleures performances catalytiques en termes d'activité (conversions de CO₂ est de 87% et celle de CH₄ est de 85%), un rendement en gaz de synthèse (87 % de CO et 81 % de H₂) et un rapport H₂/CO égal à 0,88. Ces résultats sont comparables aux performances du catalyseur à base de support silice préparé par microémulsion Ni-Si-ME.

Selon les résultats H₂-RTP, les catalyseurs préparés par la méthode de microémulsion ont montré l'apparition d'un pic de réduction à une température plus élevée que ceux préparés par la méthode d'imprégnation en raison des fortes interactions métal-support. Par conséquent, les conditions de pré-traitement avec H₂ et la température de réduction affectent les propriétés du catalyseur, comme rapporté dans la littérature [17]. Chen et al. [18] a précédemment rapporté que l'activation du catalyseur Ni supporté par l'alumine est produite par la réduction du spinelle NiAl₂O₄ avec de l'hydrogène produit à partir de la réaction RMC. Cependant, le mécanisme d'activation du catalyseur a montré que la réduction du spinelle NiAl₂O₄ ne s'est pas produite avec de l'hydrogène seul, comme cela a été récemment vérifié par Shang et al. [19]. Par contre, il est réduit dans un mélange de gaz réducteurs (c'est-à-dire le monoxyde de carbone et l'hydrogène) durant la réaction à 850°C.

Ils ont montré que le mélange de H₂ et CO est un meilleur activateur par rapport à H₂ seul et ils ont indiqué aussi que le méthane est également un agent réducteur du catalyseur, mais pas aussi bon que le mélange hydrogène et monoxyde de carbone.

D'autre part, Benrabaa et al [20] ont obtenu de bonnes performances catalytiques en termes d'activité et de stabilité sur des nanoparticules de NiAl₂O₄ préparées par coprécipitation dans le reformage à sec du méthane sans pré-traitement du catalyseur avec de l'hydrogène (H₂).

Dans cette étude, la faible réactivité du catalyseur Ni-Al-ME dans la réaction de reformage du méthane est probablement due à la non-activation du spinelle stoechiométrique NiAl₂O₄ avec H₂ seul, surtout que ce dernier constitue la principale phase de Ni dans la structure du catalyseur, comme l'ont montré les résultats des analyses DRX.

En outre, Wang et al. [21] ont montré que la calcination à haute température induit une température de maximum de réduction du spinelle NiAl₂O₄ élevée et une faible réduction, ce qui conduit à une faible activité catalytique du catalyseur dans le reformage à sec du méthane.

Toutes ces interprétations justifient la nécessité de réduire le catalyseur Ni-Al-ME à haute température et avec un mélange de H₂ et CO. Les bonnes performances catalytiques en termes d'activité et de stabilité du catalyseur imprégné Ni/Al₂O₃ sont probablement dues à la présence de plusieurs sites interfaciaux Ni-Al₂O₃, formés après l'imprégnation de Ni dans le support mésoporeux Al₂O₃ et la calcination à haute température augmente l'interaction entre Ni et le support d'Alumine. Ceci conduit à la formation de différentes espèces Ni-Al avec le spinelle NiAl₂O₄. Ce dernier améliore la dispersion du Ni et empêche le frittage des nanoparticules de Ni comme le montrent les résultats DRX, XPS et BET.

Ce résultat est étayé par l'étude d'Enger et al. [22] où il a été montré que la bonne activité catalytique du catalyseur spinelle NiAl₂O₄ en reformage à sec du méthane est probablement due à la présence du spinelle NiAl₂O₄ partiellement réduit et la formation d'une phase défectueuse Ni_xAl_yO_z qui possède une mobilité en oxygène de surface élevée.

Ainsi, dans notre cas, il est possible que la phase NiO soit réduite avec H₂ seul et une partie de spinelle NiAl₂O₄ qui pourrait être aussi réduite à 850°C avec le mélange de H₂ et CO produits durant la réaction. C'est pour cela que, dans la plupart des études précédemment rapportées, sur les catalyseurs Ni/Al₂O₃ réduits avec H₂ à une température relativement basse [23–25], seul le NiO est probablement réduit et non pas le spinelle NiAl₂O₄.

IV.2. Etude de la stabilité des catalyseurs

Les tests de stabilité catalytique des catalyseurs Ni/Al₂O₃, Ni-Al-ME et Ni-Si-ME ont été effectués à 800°C, pendant 66 h pour le catalyseur Ni/Al₂O₃ et 24 h pour Ni-Al-ME et Ni-Si-ME. Quant aux deux catalyseurs Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15, leurs tests de stabilité est effectué à 700°C pendant 25h comme le montrent les Figures IV.7. et IV.8.

Il apparaît clairement que l'activité catalytique des deux catalyseurs Ni/Al₂O₃ et Ni-Si-ME dans la réaction RMC est maintenue stable pendant la période du test. De même, le catalyseur Ni-Al-ME maintient également sa stabilité pendant ce temps de réaction, 24h. Cependant en raison de sa faible activité, les résultats de la stabilité obtenus ne sont pas donnés dans ce travail. Un régime stationnaire est rapidement atteint pour le catalyseur Ni/Al₂O₃ et il reste constant durant la durée de test. Sous les conditions de la réaction, le catalyseur est toujours actif. Les conversions de CH₄ et de CO₂ restent stables ayant des valeurs de 83% et 86% environ respectivement. Un rapport de H₂/CO inférieur à l'unité (0.87). Tandis que le

catalyseur Ni-Si-ME présente une augmentation progressive des conversions de CO₂ et du CH₄ au cours de la réaction. Des tendances similaires ont également été observées pour le rapport molaire H₂/CO qui passe de 0,87 au début de la réaction à 0,92 en fin de test après 24h de réaction. De plus le rendement en H₂ passe de 90 à 91% et atteint 100% pour CO.

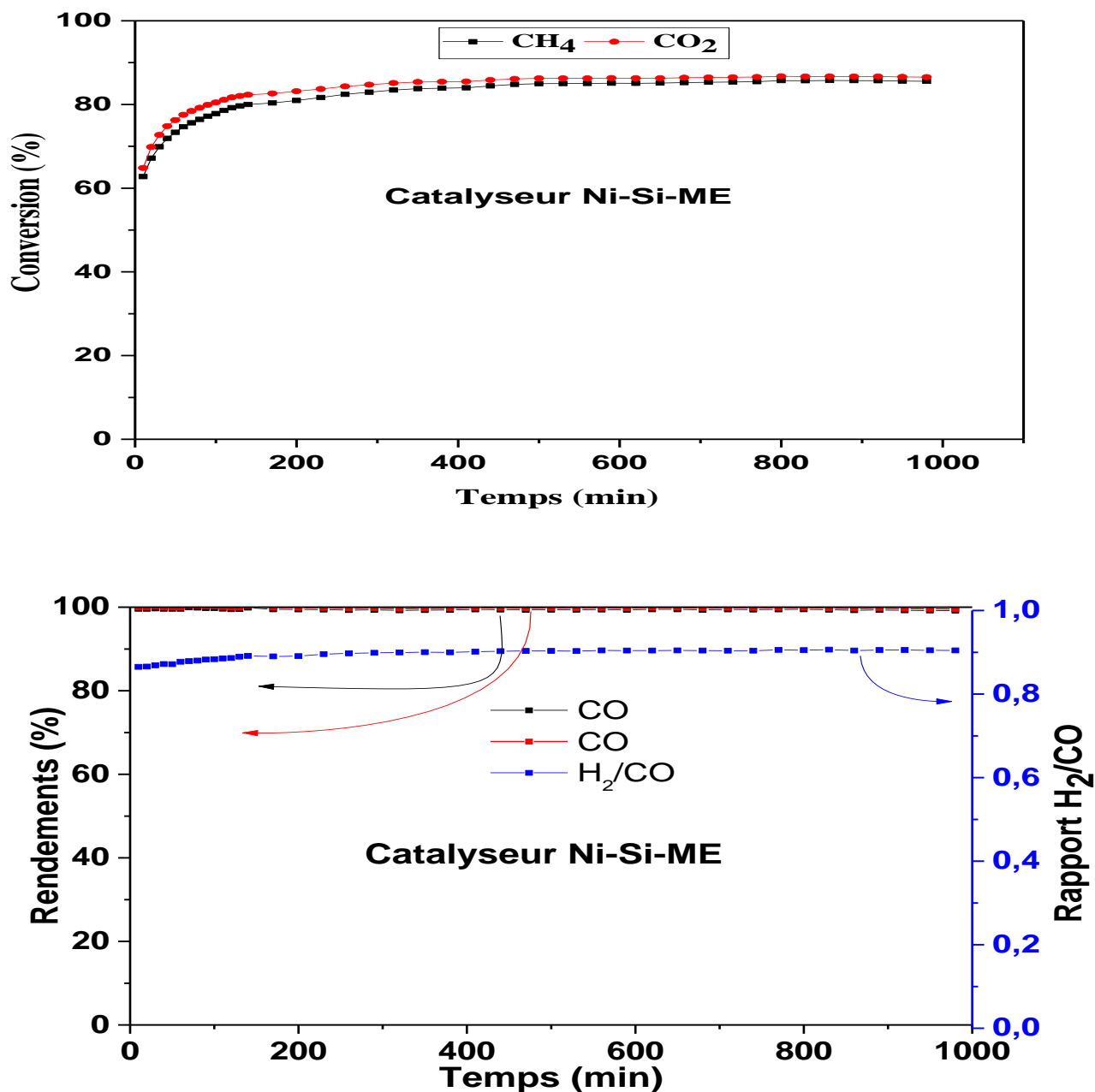


Figure IV.7. Evolution des conversions, rendements en H₂ et CO et du rapport H₂/CO en fonction du temps de catalyseur Ni-Si-ME pendant 24h ; Tréaction = 800°C

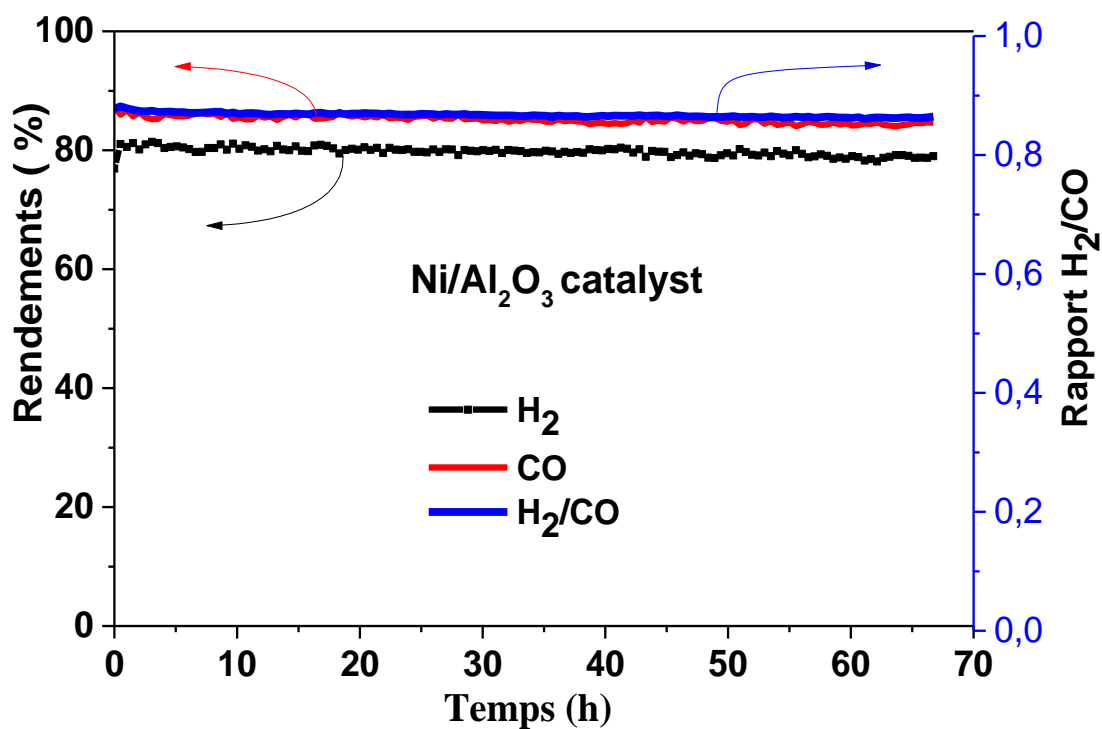
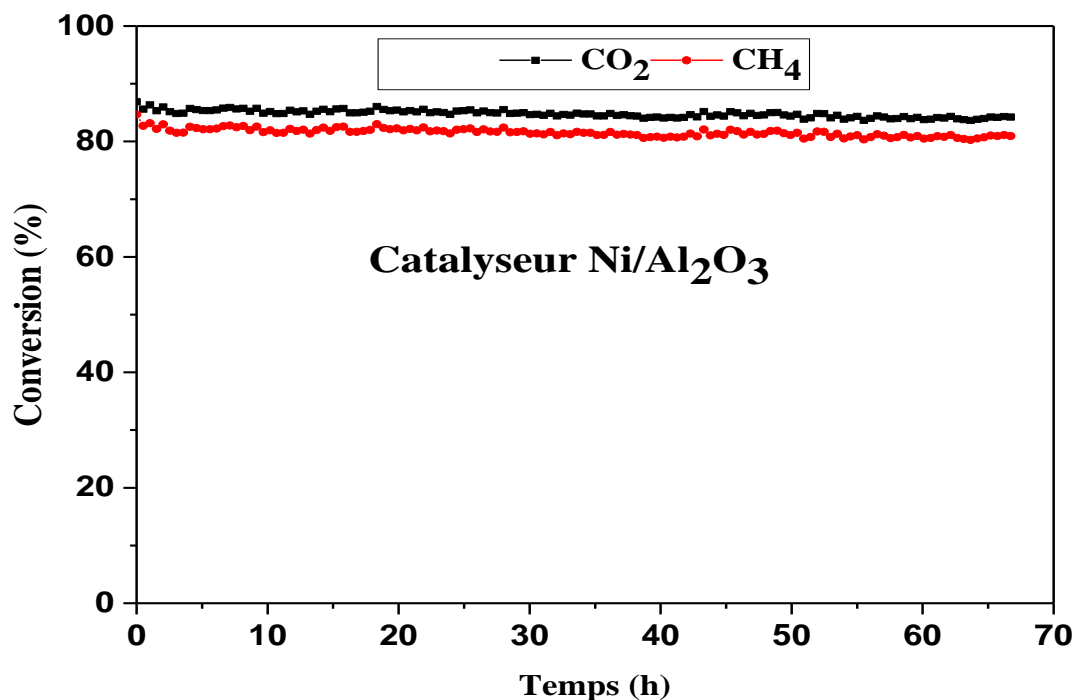


Figure IV.8. Evolution des conversions, rendements en H₂ et CO et du rapport H₂/CO en fonction du temps de catalyseur Ni/Al₂O₃ pendant 66h ;
Tréaction = 800°C

Dans le cas des deux catalyseurs, les conversions de CO₂ sont toujours supérieures à celles de CH₄, ce qui suggère que la réaction de reformage à sec n'est pas la seule réaction qui a lieu, la réaction secondaire inverse de gaz à l'eau (H₂ + CO₂ → CO + H₂O) s'étant produite. En effet, le rapport H₂/CO, qui est inférieur à l'unité, et la formation d'eau à la sortie du réacteur ont confirmé la participation de cette réaction secondaire. La figure IV.12 ne montre aucun pic exothermique (ATD) ni une diminution de la masse de TG (Partie IV.3.2).

Cela signifie qu'il n'y a pas de dépôt de carbone à la surface du catalyseur Ni-Si-ME après 24h de temps de réaction. Il a été rapporté dans la littérature [16] que la désactivation du catalyseur lors de la réaction RMC est due au dépôt de carbone et /ou au frittage du métal actif. La quantité de carbone déposée sur ce catalyseur est de 0%. Cette bonne stabilité catalytique du catalyseur Ni-Si-ME est due à l'absence de dépôt de carbone à la surface du catalyseur, indiquant une forte résistance de ce dernier à la formation de carbone. La grosseur de taille des particules de nickel favorise la formation de carbone [26]. Par conséquent, les principales raisons de la résistance du catalyseur au carbone sont les fortes interactions métal-support conduisant à la formation de fines particules métalliques de nickel de taille homogène bien dispersées sur le support [4-6].

Les résultats des performances catalytiques des catalyseurs obtenus dans ce présent travail ont été comparés à celles présentées dans la littérature, comme le montre les valeurs consignées au Tableau IV.5 ci-dessous.

Tableau IV.5. Catalyseurs récemment développés pour la réaction RMC

Catalyseur	Ni-yolk@Ni@SiO ₂	Ni/SiO ₂	Ni/SiO ₂	NiAl ₂ O ₄	Ni/δ-Al ₂ O ₃	Ni/Al ₂ O ₃	Ni-SiO ₂
Méthode de préparation	ALD	imp	imp	co-precipitation	ALD	imp	microemulsion
Température de réaction (°C)	800	800	800	800	850	800	800
Conv.CH₄ (%)	Proche de l'équilibre thermodynamique	69	80	90	93	85	86
Conv.CO₂(%)	Proche de l'équilibre thermodynamique		85	94	92	87	87
Rapport H₂/CO	0.83			0.81	0.82	0.88	0.91
Quantité de carbone formée(%)	0		0	3	0	0	0
Références	[27]	[28]	[29].	[30]	[31]	ce présent travail	ce travail

Nous n'avons pas utilisé les mêmes conditions de réaction à savoir : la vitesse (GHSV), la dilution des gaz du mélange réactionnel avec un gaz inerte et le type de réacteur utilisé,

cependant étant donné que nous avons travaillé dans de bonnes conditions de réaction en utilisant un mélange réactionnel sans gaz diluant et sous un GHSV important ($60 \text{ L}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}$), nos résultats semblent être intéressants pour une application industrielle.

Ceci à juste titre car tous les paramètres tels que,

- l'équilibre entre la faible charge de Ni et les conversions élevées de CO_2 et de CH_4 ,
- les rendements en CO et H_2 ,
- le rapport molaire H_2/CO proche de 1 et la stabilité,
- la vitesse GHSV relativement élevée et
- la température de réaction 700°C et 800°C ,

ont mené à des résultats performants pour nos catalyseurs dans le reformage à sec du méthane.

Li et al. [32] ont comparé l'activité catalytique du nanocomposite Ni@Ni@SiO_2 synthétisé avec celle de Ni@SiO_2 dans le reformage à sec du méthane. Le résultat a révélé que Ni@Ni@SiO_2 montre une conversion stable et proche de l'équilibre pour CH_4 et CO_2 pendant 90h à 800°C avec un dépôt de carbone négligeable.

Une autre étude a été effectuée sur la préparation de Ni@SiO_2 par microémulsion, ce catalyseur a présenté 60% et 73% de conversion en CH_4 et en CO_2 respectivement avec une bonne stabilité durant 90h de réaction [32]. Malgré la quantité de carbone déposée (29%), le catalyseur Ni@SiO_2 présente une excellente stabilité durant les 20 premières heures de la réaction. De même, le catalyseur $10\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparé par la méthode de microémulsion présente une activité et une stabilité élevées dans le reformage à sec du méthane à 700°C [31].

Lovel et al. [33] ont montré que le prétraitement réduction-oxydation-réduction (ROR) diminue la taille moyenne de Ni et modifie l'interaction entre Ni et SiO_2 du catalyseur $10\%\text{Ni}/\text{SiO}_2$, ce qui a considérablement amélioré les performances catalytiques, en augmentant la conversion du CH_4 (de 57 à 69 % à 800°C). Le catalyseur Ni/SiO_2 préparé par imprégnation à sec en utilisant un nouveau traitement séquentiel (traitement à l'hydrogène avant calcination à l'air) a montré une excellente performance catalytique (85% pour la conversion du CO_2 et 80% pour la conversion du CH_4), sans enregistrer ni phénomène de frittage ni dépôt de carbone pendant 100h de réaction de reformage à sec du méthane [28].

IV2.2.Effet du promoteur Mg

IV2.2.1.Etude de l'activité et de la stabilité des catalyseurs Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15

IV2.2.1.1.Activité

Les deux catalyseurs Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15 testés à 700°C présentent d'excellentes performances catalytiques en termes de conversion en CO₂ et CH₄ et des rendements en H₂ et CO. Ils présentent ainsi à la fois une activité initiale avec des conversions et des rendements en gaz de synthèse supérieurs à 80% pour les deux gaz. Ces propriétés catalytiques sont améliorées avec l'ajout du promoteur Mg. En effet les conversions, les rendements ainsi que le rapport molaire H₂/CO passent de (84 % en CH₄ et 78 % en CO₂ avec un rapport molaire H₂/CO = 0.85) pour le catalyseur Ni/SBA15 à (86 % en CH₄ et 83 % en CO₂ avec un rapport molaire H₂/CO = 0.94) pour Ni-Mg/SBA15 (cf. Tableau IV.6. et figures IV.9. A et B).

Dans le cas des deux catalyseurs, la conversion de CH₄ est légèrement supérieure à celle de CO₂. Cette différence est plus remarquée dans le cas du catalyseur promu par Mg, cela pourrait être dû à la bonne accessibilité de Ni à la surface (dans les pores) du catalyseur du fait de sa bonne dispersion, comme cela a été démontré par les analyses (BET, DRX, XPS) en favorisant ainsi l'adsorption de la molécule CH₄.

Un rapport de H₂/CO inférieur à l'unité est obtenu pour le catalyseur non promu Ni/SBA15 ce qui suggère que la réaction de reformage à sec n'est pas la seule réaction qui a eu lieu. La réaction secondaire inverse de gaz à l'eau (H₂ + CO₂ → CO + H₂O) s'est produite. Le rapport H₂/CO, qui est inférieur à l'unité, et la formation d'eau à la sortie de réacteur ont confirmé la participation de cette réaction secondaire. La sélectivité en gaz de synthèse est améliorée avec la promotion du catalyseur par Mg. Ainsi le rapport molaire H₂/CO est de 0.88 pour le catalyseur Ni/SBA15 et 0.94 pour le catalyseur Ni-Mg/SBA15. Ce qui signifie que la présence de Mg améliore la sélectivité en limitant les réactions parasites notamment l'occurrence de la réaction inverse de gaz à l'eau. Dans ce cas, le reformage du méthane est la réaction prépondérante. Le même résultat a été constaté par Zhu et al [34] dans une étude de l'effet des promoteurs La, Mg, Co et Zn sur les propriétés catalytiques du catalyseur Ni/SiO₂ dans le RMC où ils ont montré que l'addition de Mg au catalyseur inhibe la réaction inverse de gaz à l'eau et augmente ainsi le rapport molaire H₂/CO.

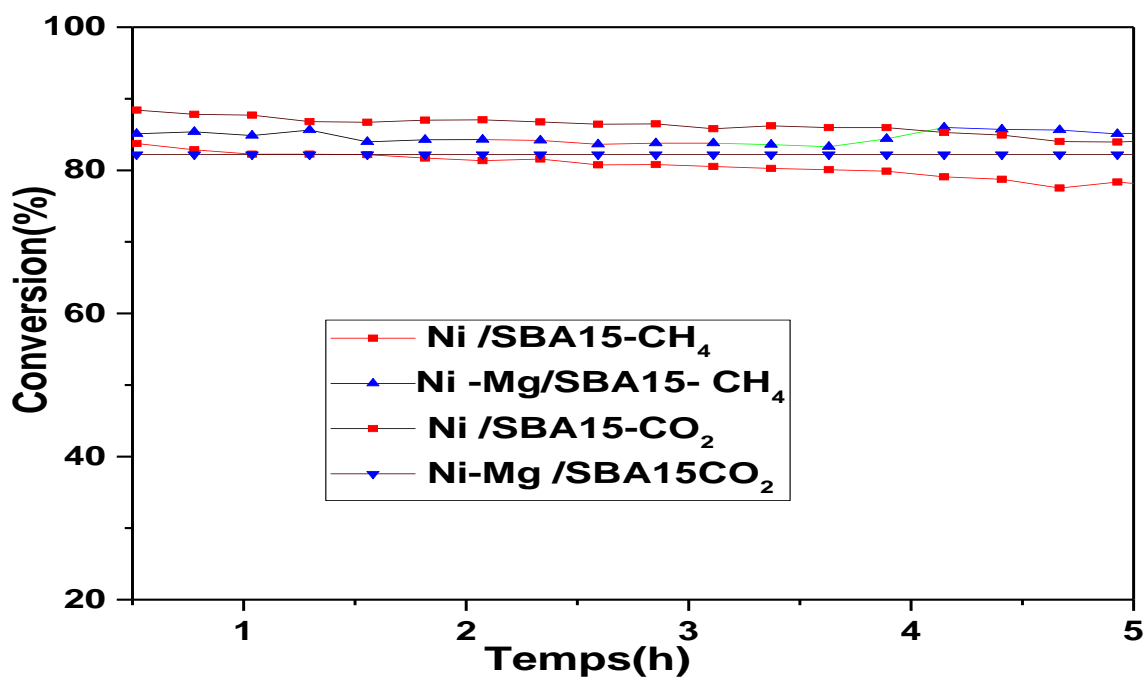
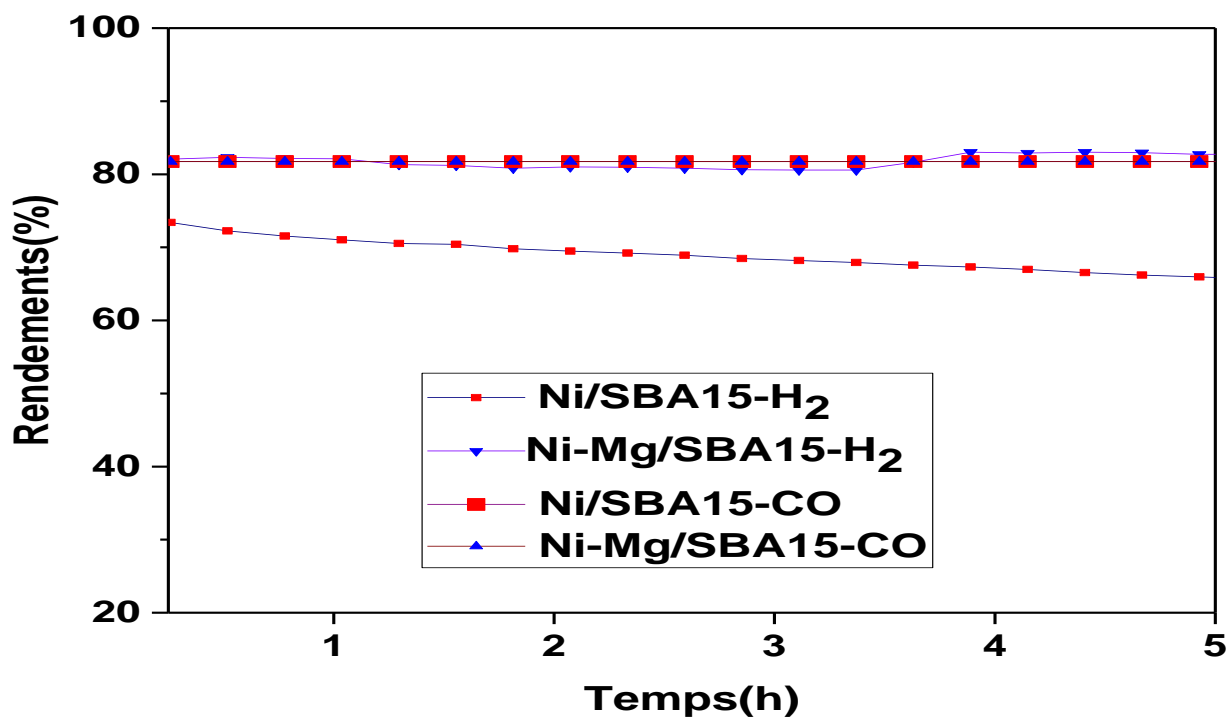


Figure IV.9.A .Evolution des conversions et des rendements en H₂ et CO en fonction du temps des catalyseurs Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15 pendant 5h;
Tréaction = 700°C

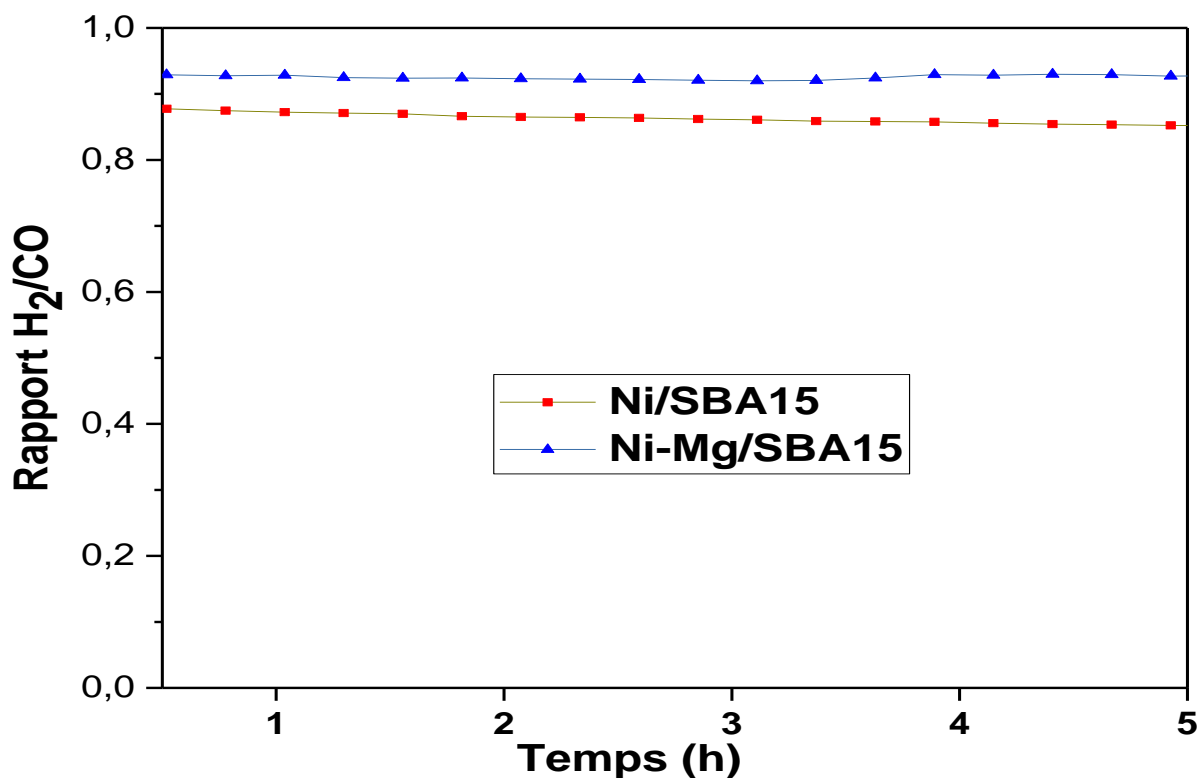


Figure IV.9.B .Evolution du rapport H₂/CO en fonction du temps, des catalyseurs Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15 pendant 5h; Tréaction = 700°C

IV2.2.1.2. Stabilité

Bien que le catalyseur non promu Ni/SBA15 soit actif et sélectif, cependant il a tendance à se désactiver dès les premières heures de réaction ainsi, les conversions, les rendements et le rapport H₂/CO, diminuent avec le temps de réaction (Figure IV.10.A et B). La vitesse de désactivation est lente et le taux de désactivation est estimé à 16% après 25h de temps de réaction. En revanche, le catalyseur Ni-Mg/SBA15 est stable, il maintient son activité pendant 25h de réaction avec les mêmes conversions et rendements enregistrés dès les premières minutes de réaction.

La différence d'activité et de stabilité de ces deux catalyseurs a été également constatée par Zhu et al [35]. Ces auteurs ont mené une étude sur les catalyseurs Ni/SiO₂ promus par le Mg avec différents précurseurs de Mg, préparés par différentes séquences d'imprégnation et testés dans le reformage du méthane. Ils ont constaté une meilleure activité et stabilité du catalyseur imprégné de Mg avant Ni. Les meilleures performances catalytiques de ce catalyseur promu par Mg sont dues à la formation d'espèces stables de Ni₂SiO₄ et Mg₂SiO₄

générées par de fortes interactions des espèces de nickel avec le support, renforcées par l'introduction de Mg. La réduction, de ces espèces de phases mixtes libère des particules métalliques avec une bonne dispersion, ce qui inhibe leur frittage et confère une meilleure activité et stabilité au catalyseur. De même, les catalyseurs Ni/SBA-15 revêtus de 8 % en poids de MgO préparés par N. Wang [36] en utilisant une méthode de synthèse en une seule étape, en mélangeant directement les précurseurs, ont montré une excellente activité et stabilité catalytique, par rapport à celles obtenues pour le catalyseur imprégné Ni8%/SBA-15.

En nous basant sur ces résultats de bibliographie, nous pouvons attribuer la bonne activité catalytique des deux catalyseurs à la bonne dispersion de Ni dans les mésopores du support SBA15. Quant au constat avéré de la meilleure activité et de l'excellente stabilité du catalyseur Ni-Mg/SBA15, il est principalement dû aux fortes interactions générées par l'introduction du promoteur Mg et qui conduit à la formation des phases mixtes stables de Ni_2SiO_4 et Mg_2SiO_4 . Leur réduction engendre une bonne dispersion de Ni dans la porosité du support inhibant ainsi l'aggrégation des particules de Ni, ce qui conduit à une très bonne stabilité et une forte résistance à la formation de carbone.

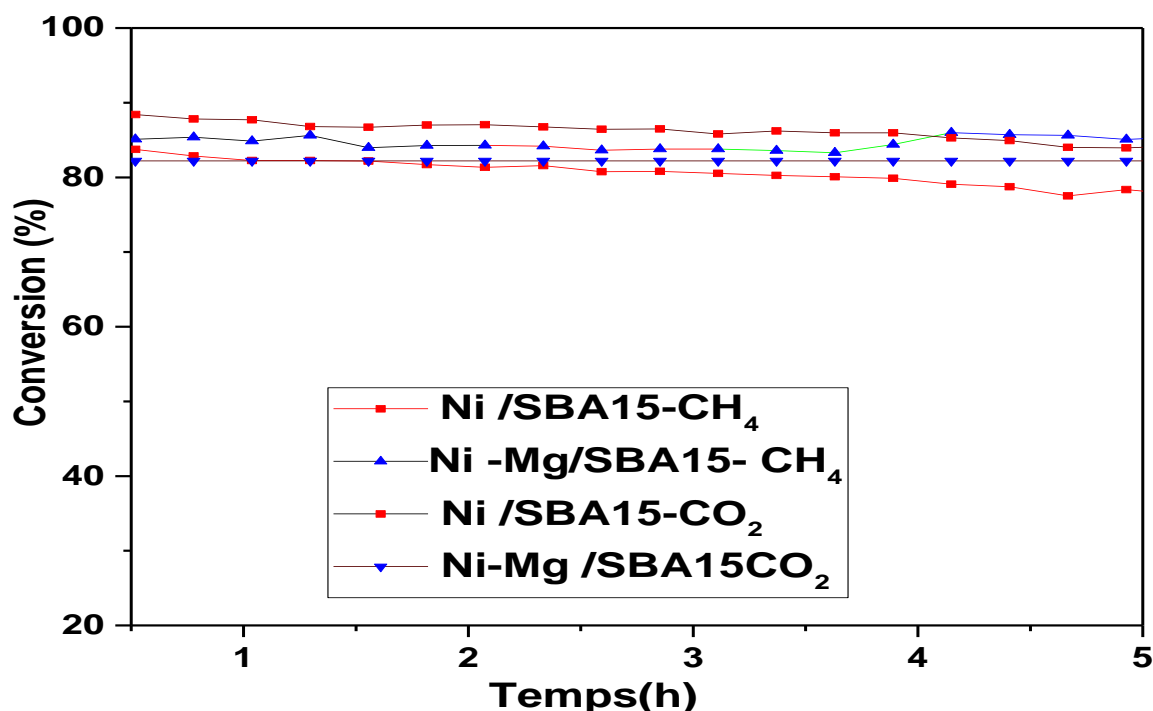


Figure IV.10.A : Evolution des conversions en CH_4 et CO_2 en fonction du temps, des catalyseurs Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15 pendant 25h ; Tréaction = 700°C

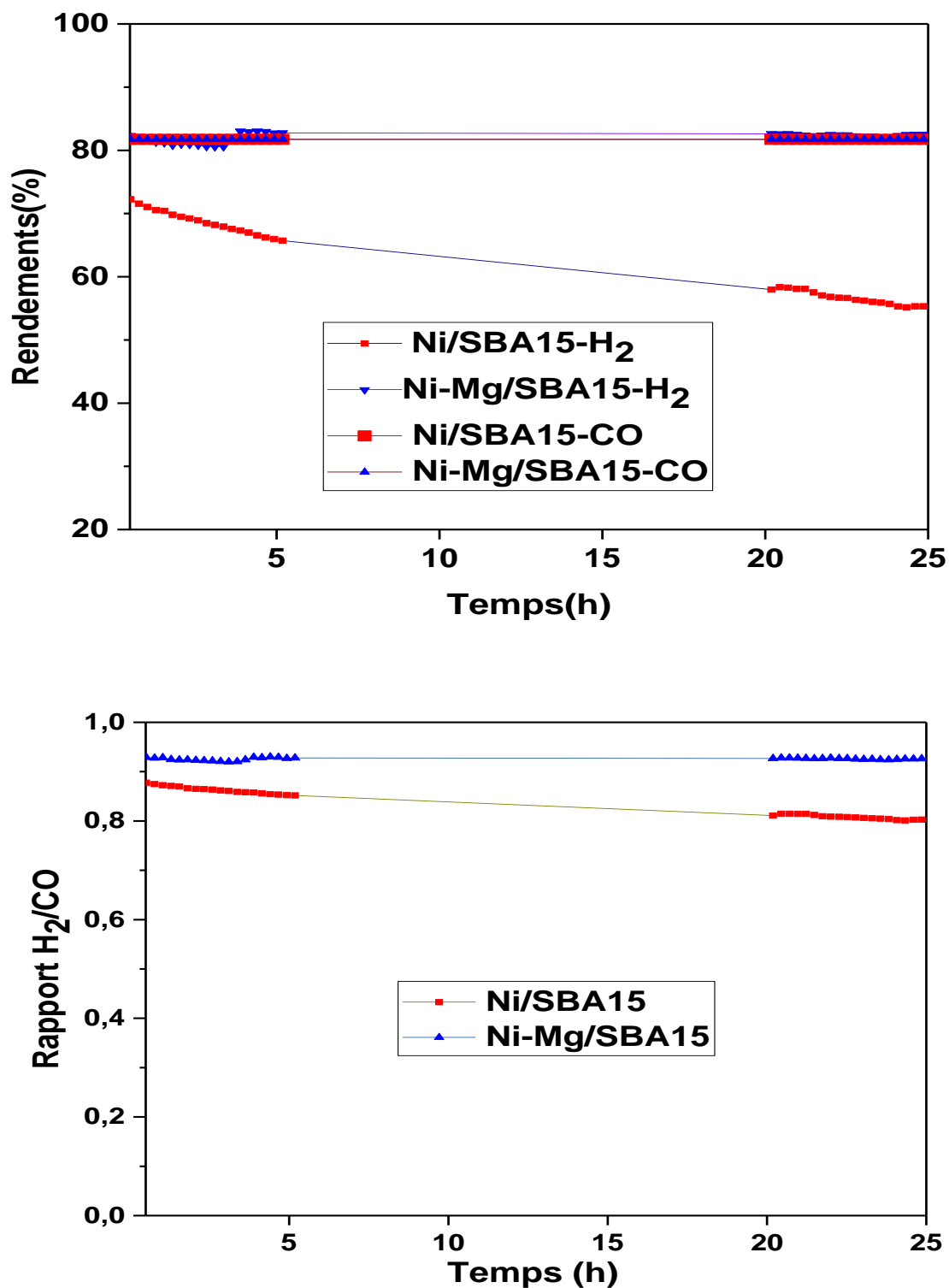


Figure IV.10.B : Evolution des rendements en H₂ et CO et du rapport H₂/CO en fonction du temps, des catalyseurs Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15 pendant 25h à 700°C

Les catalyseurs Ni-Si-ME, Ni/Al₂O₃ et Ni-Al-ME ont été caractérisés après 24, 66 et 25 heures de test respectivement sous flux réactionnel par différentes techniques de caractérisation (DRX, MEB, MET et TG-DTA). Cette prospection a pour objectif de mettre en évidence l'évolution de la structure et de la morphologie des systèmes catalytiques au cours du reformage à sec du méthane et d'apporter éventuellement des explications au comportement catalytique des solides étudiés ainsi que l'identification de la nature du dépôt de carbone formé.

Il est à noter que les caractérisations, après test catalytique, ont été réalisées ex-situ, par conséquent, une réoxydation partielle du solide peut avoir lieu pendant la remise à l'air. Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures IV.11, IV.12 et IV.13.

IV.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La figure IV.11. montre les diffractogrammes des rayons X obtenus pour les catalyseurs Ni-Si-ME, Ni/Al₂O₃ et Ni-Al-ME après test de stabilité.

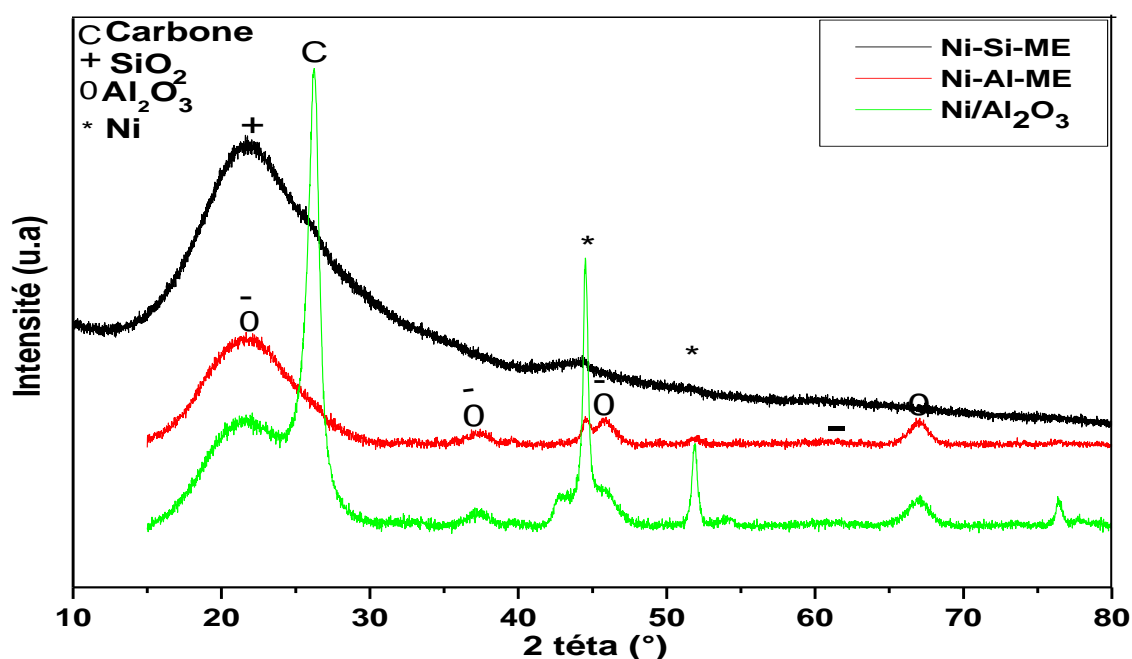


Figure IV.11. Diffractogrammes des catalyseurs Ni-Si-ME, Ni/Al₂O₃ et Ni-Al-ME après test de stabilité

Le spectre de diffraction obtenu pour le catalyseur Ni-Si-ME montre la présence d'un pic large et intense enregistré au voisinage de $2\theta = 22^\circ$ caractéristique de la silice amorphe [3]. L'analyse a montré aussi la présence de la phase métallique Ni (JCPDS n°04-0850). Cette dernière est caractérisée par des réflexions faibles observées à $2\theta = 44.6^\circ$, 51.8° et 76.3° attribués respectivement aux plans cristallins (111), (200), (220) de la phase métallique Ni (JCPDS n°04-0850). L'intensité de ces pics est si faible que seul le plus intense est apparu sur le diffractogramme et qui est enregistré à $2\theta = 44.6^\circ$. Cela confirme que ce dernier présente de petites particules de Ni <3 nm. Les particules de Ni du catalyseur réduit ont conservé leur petite taille après réaction, ce qui augmente la résistance du catalyseur à la formation de carbone. Aucun pic caractéristique de carbone n'est observé sur le spectre. L'absence de ce dernier explique bien l'augmentation progressive de l'activité par la consommation de H_2 pour continuer à activer le catalyseur. Ce résultat est en accord avec les travaux de Duprez et al. [37], qui ont rapporté que la nucléation du carbone commence sur des particules de diamètre supérieur à 6 nm. Les fortes interactions entre Ni et SiO_2 comme le montrent les analyses XRD, H_2 -RTP et XPS augmentent la dispersion des particules métalliques après réduction sur la surface du support. Ainsi, la microémulsion s'avère être une méthode de préparation efficace pour la synthèse de catalyseur avec une bonne dispersion de la phase active sur le support. Ce qui conduit à la résistance de catalyseur au frittage et au dépôt de carbone. Les pics correspondant au Ni métallique (JCPD n°03-065-2865) à 44.54° et 51.94° sont également observés sur les deux autres catalyseurs Ni/ Al_2O_3 et Ni-Al-ME. Cependant, leurs intensités ont augmenté par rapport aux catalyseurs réduits, cela est dû au frittage des particules métalliques de Ni durant la réaction. Cette augmentation n'est pas significative dans le cas du catalyseur Ni-Al-ME (la taille des particules passe de 5 à 8 nm) par rapport à Ni/ Al_2O_3 (la taille des particules augmente de 18 à 24 nm).

Ce résultat montre que le catalyseur Ni-Al-ME est plus résistant au frittage des particules métalliques, en raison de la bonne dispersion et l'homogénéité du Ni sur le support et la formation de la phase spinelle $NiAl_2O_4$. Néanmoins, le frittage des particules dans le cas du catalyseur Ni/ Al_2O_3 est dû à leur large taille. Un comportement similaire a été donné dans cette référence [38]. Ils ont déduit que le frittage du catalyseur aérogel n'est pas responsable de la désactivation du catalyseur. En revanche, cette dernière est due à la présence de larges particules de Ni, qui peuvent accélérer le taux de dépôt de carbone sur les catalyseurs [39].

En outre, un pic de carbone graphite (JPCD n°01-075-1621) à structure hexagonale [40] apparaît sur le diffractogramme de ce catalyseur, avec un signal intense à 26.22° . Zhang et al.

[41] ont rapporté que le carbone généralement formé sur le catalyseur Ni-Al₂O₃, durant le test catalytique dans la réaction de reformage sec du méthane est bien le carbone graphite.

IV.2.2. Analyse par thermogravimétrie ATG-ATD

Les quantités de coke déposées sur les catalyseurs usés après 24 h et 66 h de réaction sur les catalyseurs Ni-Si-ME et Ni/Al₂O₃ respectivement, sont estimées par analyse thermogravimétrie (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD). Les résultats sont présentés sur la figure IV.12 et consignés au Tableau IV.7 qui suivent.

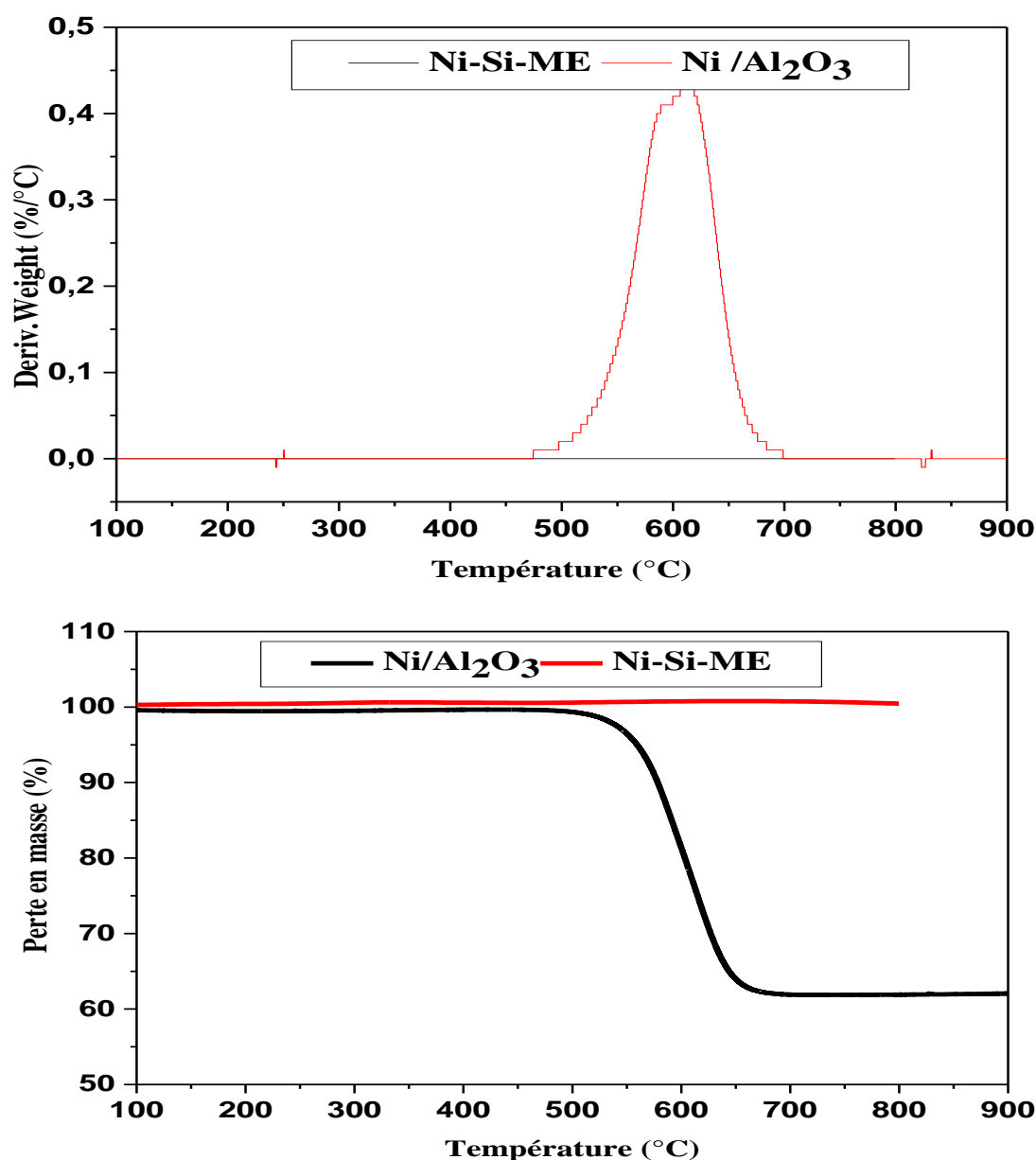


Figure IV.12. Analyse ATG-ATD des catalyseurs Ni-Si-ME et Ni/Al₂O₃ après test de stabilité

À partir des profils observés sur la figure, il est clair qu'il n'y a pas de perte de poids correspondant à la combustion du carbone déposé à la surface du catalyseur Ni-Si-ME après 25h de temps de réaction. Aux alentours de 100 °C, une légère perte de poids correspondant à la désorption de l'humidité a été observée. Un pic exothermique de très faible intensité est observé à 230° C, il est attribué à l'oxydation des particules métalliques de Ni présentes à la surface du support du catalyseur Ni-Si-ME [42]. En effet, les grosses particules de nickel favorisent la formation de carbone [26].

Par conséquent, dans le cas de ce catalyseur, sa résistance au carbone est due aux fortes interactions métal-support et la formation de petites particules métalliques de nickel, bien dispersées sur le support, comme le montrent les analyses DRX, H₂-RTP et XPS. Takenaka et al [2,3] ont rapporté que les fortes interactions entre ces particules empêchent le détachement des particules de métal Ni des supports de silice après réduction avec H₂, ce qui conduit à une forte résistance au dépôt de carbone des catalyseurs Ni revêtus de silice en reformage du propane, toutefois, la courbe TG du catalyseur usé Ni/Al₂O₃ indique une perte de poids. Cette perte de masse correspond au carbone déposé durant la réaction après test de stabilité. Elle est enregistrée entre 500 et 700°C et est attribuée à la combustion du carbone déposé sur le catalyseur Ni/Al₂O₃. Il s'agit de carbone cristallin, tel que le carbone filamenteux ou graphite [43–45]. A partir de ce pic, la quantité de carbone déposée a été calculée et évaluée à 38%. Il existe deux signaux de perte de poids, l'un aux alentours de 600°C (cf. Figure IV.12. de DTA), qui est attribué à l'oxydation du carbone actif (carbone amorphe) et l'autre plus important, est observé au voisinage de 620°C avec un pic exothermique du DTA, attribué à l'oxydation du carbone inerte [42, 46].

Tableau. IV.7. Quantité de carbone déposée sur les catalyseurs usés, déterminée par la TG

Catalyseur usé	Ni/Al ₂ O ₃	Ni-Al-ME	Ni-Si-ME
Quantité de Carbone (%)	38	.	0
Taille des particules Ni (nm)	24	5	1.9

Ce carbone déposé est sous sa forme graphitique, confirmé par la diffraction des DRX à 26° (cf. Figure IV.3.1). Malgré la présence d'une quantité importante de carbone déposée sur la surface du catalyseur Ni/Al₂O₃, dont le graphitique qui est connu comme le principal responsable de la désactivation du catalyseur [47,48], ce dernier maintient sa stabilité pendant 66h de temps de réaction. Cela signifie que le carbone déposé à la surface de ce catalyseur n'a pas d'effet significatif sur son activité ni sur sa stabilité.

Wang et al. [49] prétendent que la désactivation du catalyseur causée par le dépôt de carbone dépend de sa quantité, de son type et de sa localisation. D'autres auteurs [50] l'ont expliqué par sa présence en faible quantité par rapport à celle de l'amorphe. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Zhang et al. [51], ces derniers ont attribué la bonne activité catalytique et la stabilité du catalyseur 10 % NiO/TiO₂-SiO₂ (50:50) pendant 30h de réaction en reformage à sec du méthane, à la coexistence de ces deux types d'espèces de carbone et leur participation en tant qu'intermédiaires réactionnels dans la réaction.

IV.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les catalyseurs Ni/Al₂O₃ et Ni-Si-ME frais et usés ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage SEM afin d'examiner la morphologie et la formation de carbone.

Les images SEM des catalyseurs Ni/Al₂O₃ et Ni-Si-ME frais et usés sont regroupées sur la figure IV.13. A – D suivante :

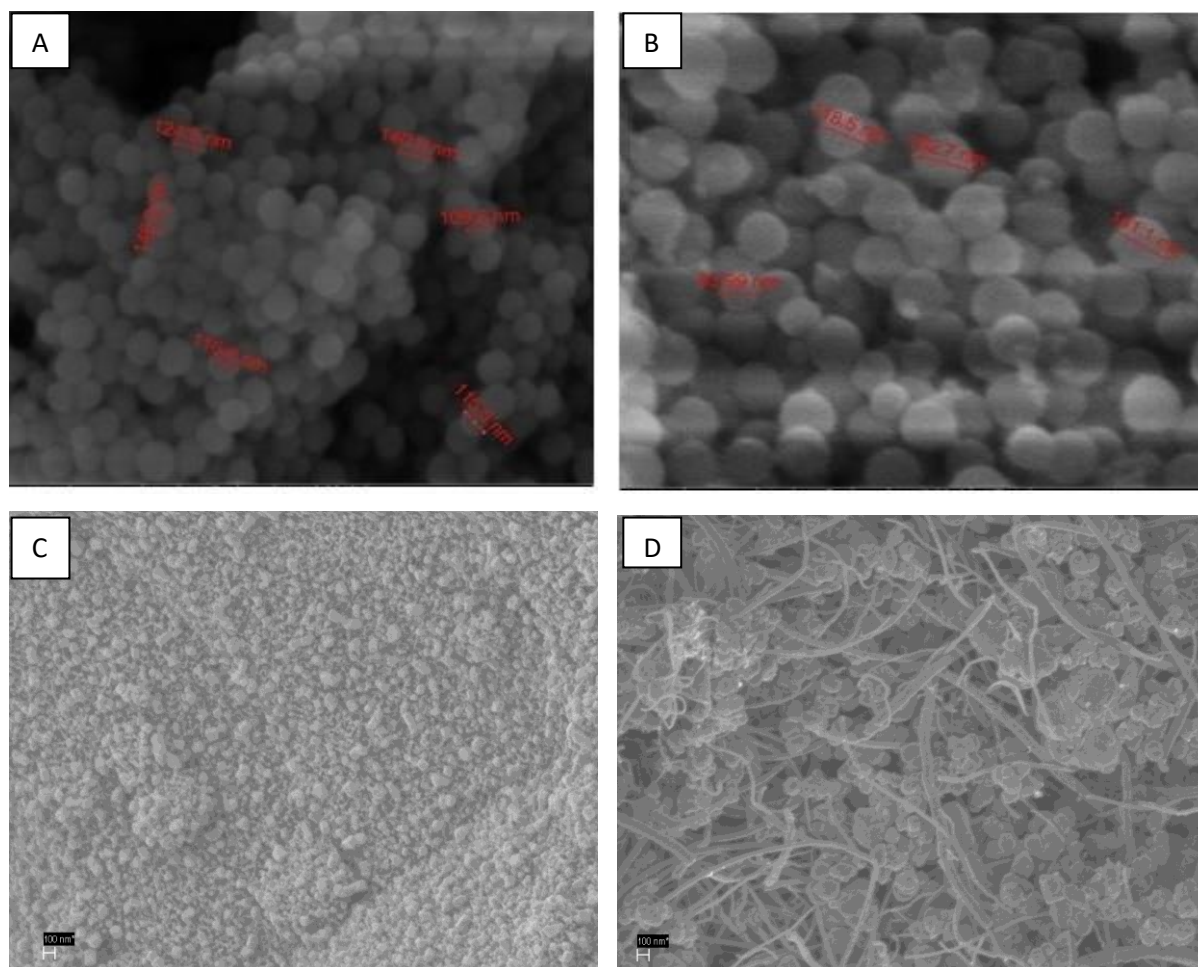


Figure IV.13. Clichés MEB des catalyseurs Ni-Si-ME (A et B) et Ni/Al₂O₃ (C et D), respectivement, avant et après test de stabilité

Les images IV.13.A et B montrent le catalyseur Ni-Si-ME avant et après le test de stabilité et C et D sont relatives au catalyseur Ni/Al₂O avant et après le test de stabilité.

Comme illustré par l'image IV.13.A, les particules du catalyseur frais Ni-Si-ME préparé par la méthode de microémulsion, sont constituées de sphères uniformes, mono-dispersées avec des surfaces relativement lisses. Leurs dimensions varient de 100 à 150 nm avec une taille moyenne de particules d'environ 130 nm. Des catalyseurs mésoporeux à base de Ni/Si ont été synthétisés par G. G. Meric et al [52] et testés dans le reformage à sec du méthane. Ces derniers ont été obtenus par micro-encapsulation par la méthode sol-gel modifiée. Ils ont la forme des microsphères de formes identiques et de dimensions différentes. En nous basant sur les images MEB et MET (Figure IV.14) de ce résultat et par comparaison à d'autres de la littérature [52-53], nous pouvons conclure que le catalyseur Ni-Si-ME possède la forme core-shell (noyau @ coquille) ou de type Ni revêtu de silice.

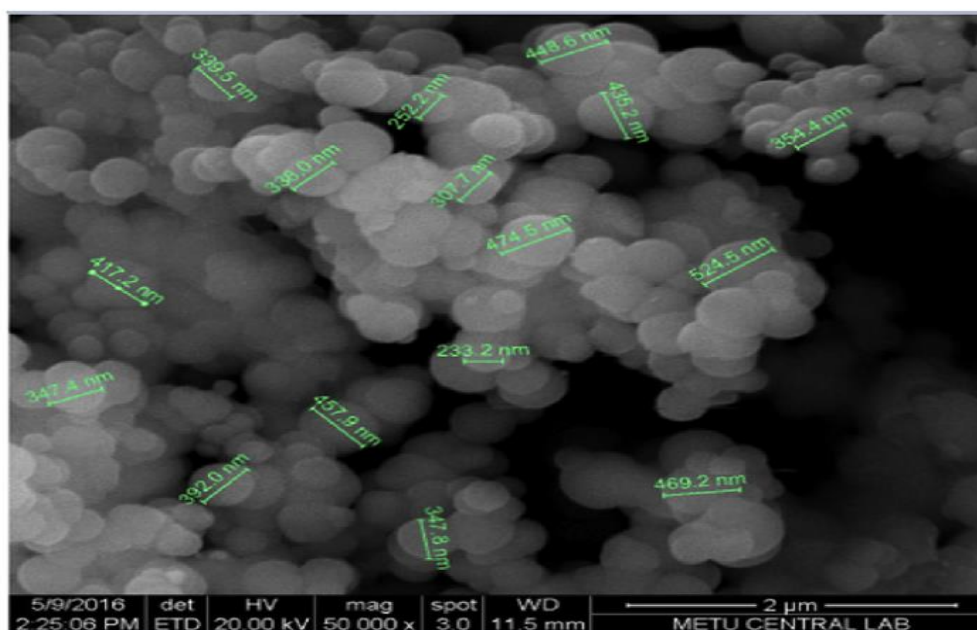


Figure IV.14. Cliché MEB du catalyseur mésoporeux 10% Ni /Si [52]

Après réaction (cf. Figure. IV.13.C), la forme des sphères et leurs dimensions n'ont pas changé, cependant leur surface est devenue moins lisse à cause du dépôt de Ni à la surface de la silice et de la présence de quelques amas. Ceux-ci peuvent être associés aux couches de silice résultant du détachement du Ni²⁺ de la structure du Ni₂SiO₄ après sa réduction. Ces amas sont plus clairs dans les images et forment des plages blanches.

Par ailleurs, il est important de noter qu'aucun filament de carbone ne s'est formé sur ce catalyseur utilisé ceci est conforme aux résultats de la TG et DRX. Les performances

catalytiques de ce catalyseur dans le RMC sont dues aux fortes interactions support-métal qui conduisent à la formation de fines particules métalliques de taille uniforme et leur bonne dispersion sur le support.

En revanche, la morphologie du catalyseur Ni/Al₂O₃ frais est totalement différente de celle du Ni-Si-ME frais, comme illustré dans la figure. IV.13 B. En effet, l'observation de l'image SEM montre que la surface du catalyseur frais Ni/Al₂O₃ est mésoporeuse (soutenue par les résultats BET) composée de clusters de forme indéfinie et de tailles différentes en raison de la formation de différentes phases lors de la synthèse du catalyseur comme cela a été établi par DRX, H₂-RTP et les résultats de l'XPS. Un changement de sa morphologie est observé après le test catalytique en RMC (cf. Figure. IV.13.D) : nous y observons l'apparition de petites particules de nickel ainsi qu'un dépôt de carbone. Il existe trois types de carbone [54] dont les filaments, les tubes et les coquilles mais seules les coquilles ont un caractère désactivant d'après la littérature [55, 56]. Aussi, il est généralement rapporté dans plusieurs travaux que le carbone filamenteux n'influe pas sur l'activité [57, 58]. Il apparaît clairement sur la figure IV.13.D que le type de carbone déposé est le filamenteux. San José et al [59] ont rapporté que la localisation des particules dans le filament de carbone joue un rôle important dans la stabilité des catalyseurs. Ces auteurs ont montré que lorsque les particules métalliques se trouvent à l'extrémité ou à l'extérieur du filament, cela n'engendre aucune désactivation, car elles restent en contact avec les réactifs. Toutefois, la désactivation peut avoir lieu quand ces particules sont emprisonnées dans le support.

Dans la présente étude, les particules de nickel se situent au bout ou à l'extérieur du filament, de nombreux sites actifs ne sont pas couverts par le carbone filamenteux, raisons pour lesquelles le catalyseur maintient son activité et reste stable pendant 66h de temps de réaction. La présence de ce carbone dans ces conditions n'a pas provoqué une désactivation de catalyseur. Cependant, dans le cas où il y'aurait une accumulation massive, ce dernier pourrait provoquer une désactivation du catalyseur [60].

Références bibliographiques

- [1]Challiwala MS, Ghouri MM, Linke P, El-Halwagi M, Elbashir, J CO₂Utilization 17 (2017) 99–111
- [2]TakenakaS, Umebayashi H, Tanabe E, Matsune H, Kishida M, J Catal 245(2007)392–400
- [3]TakenakaS, Yoshiki O, Hiroshi U, Matsune H, Kishida M, Appl Catal A351(2008)189–194
- [4] Han J.W, Kim.C, Park J.S, Lee.H, ChemSusChem 7(2014)451-456

- [5] Zhao X, Li H, Zhang J, Shi L, Zhang D, *InterJof Hydrenergy* (2016)
- [6] Dacquin J-P, Sellam D, Batiot-Dupeyrat C, Tougerti A, Duprez D, Royer S, *Chem SusChem* 7 (2014) 631–637
- [7] Quek X-Y, Lu D, Cheo WNE, Wang H, Chen Y, Yang Y, *ApplCatal B* 95(2010)374–382
- [8] Woo Han J, Kim C, Park JS, Lee H *ChemSusChem* 7(2014)451–456
- [9] Gould TD, Izar A, Weimer AW, Falconer JL, Medlin JW *ACS Catal* 4(2014)2714–2717
- [10] Zhang J, Li F, *ApplCatal B Environ* 176(2015)513–521
- [11] Norval SV, Thomsen SJ, Webb G, *Appl Surface Sci* 4(1980) 49–51
- [12] Segner J, Campbell CT, Doyen G, Ertl G *Surface Sci* 138(1984)505–523
- [13] Kuyjpers EGM, Breedijk AK, van der Wal WJJ, Geus JW, *J Catal* 81(1983)429–439
- [14] Beebe Jr. TP, Wayne Goodman D, Kay BD *J Chem Phys* 87(1987)2305–2315
- [15] Das S, Sengupta M, Patel J, Bordoloi A, *Appl Catal A General* 545(2017)113–126
- [16] Morris SM, Fulvio PF, Jaroniec M *J Am Chem Soc* 130(2008)15210–15216
- [17] Wang Z, Xun H, *Fuel Process Technol* 155(2017)246–251
- [18] Chen Y, Ren J *Catal Lett* 29(1994)39–48
- [19] Shang Z, Li S, Li L, Liu G, Liang X, *ApplCatal B* 201(2017)302–309
- [20] Benrabaa R, Barama A, Boukhlof H, Guerrero-Caballero J, Rubbens A, Bordes Richard E, Löfberg A, Vannier R-N, *Int J Hydrog Energy* 42(2017)12989–12996
- [21] Wang Z, Xun H, *Fuel Process Technol* 155(2017)246–251
- [22] Enger BC, Lodeng R, Walmsley J, Holmen A, *ApplCatal A General* 383(2010)119–127
- [23] Chen Y, Ren J, *Catal Lett* 29(1994)39–48
- [24] Baktash E, Littlewood P, Schomäcker R, Thomas A, Stair PC *Appl Catal B Environ* 179(2015)122–127
- [25] Wang S, Qing Lu G, *ApplCatal B Environ* 1(1998):269–277
- [26] Pan Y, Liu C-J, Shi P, *J Power Sources* 176(2008)46–53
- [27] He S, Wu H, Yu W, Mo L, Lou H, Zheng X *Int J Hydrog Energy* 34(2009)839–843
- [28] Li Z, Jiang B, Wang Z, Kawi S *J CO2 Utilization* 27(2018)238–246
- [29] Li Z, Wang Z, Kawi S, *ChemCatChem* 11(2019)202–224
- [30] Fu Y, Wu Y, Cai W, Yue B, He H *Sci China* 58(2015)148–155
- [31] Usman M, Bin WMA, Daud W *RSC Adv* 44 (2016) 38277–38289
- [32] Li Z, Mo L, Kathiraser Y, Kawi S, *ACS Catal* 4(5)(2014) 1526–1536
- [33] Lovell EC, Fuller A, Scott J, Amal R, *ApplCatal B Environ* 199(2016)155–165
- [34] J.Q. Zhu, X.X Peng, L. Yao, J. Shen, D. Tong, C. Hu, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 7094–7104

- [35] J.Q. Zhu, X. X. Peng, L. Yao, D. M. Tong and C. W. Hu, *Catal. Sci. Technol* 2 (2012)529
- [36] N. Wang, X. Yu, K. Shen, W. Chu and W. Qian, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013)9718.
- [37] Duprez D, Micheli MCD, Marécot P, Barbier J, Ferreti OA, Ponzi EN *J Catal* 124(1990)324–335
- [38] Hao Z, Zhu Q, Lei Z, Li H *Powder Technol* 182(2008)474–479
- [39] Jiang H, Li H, Hongbin X, Zhang Y *Fuel Process Technol* 88 (2007)988–995
- [40] Bang S, Hong E, Baek SW, Shin C-H *Catal Today* 303(2018)100–105
- [41] Z. Zhang, X.E. Verykios, S.M. MacDonall, S. Affrossman. *J. Phys. Chem.* 100(1996) 744-754.
- [42] Nair MM, Kaliaguine S, Kleitz F, *ACS Catal* 4(2014)3837–3846
- [43] Horvath A, Stefler G, Geszti O, Kienneman A *Catal Today* 169(2011)102–111
- [44] Kan H, Lee H *Appl Catal B* 97(2010)108–114
- [45] Pan YX, Liu C-J, Cui L *Catal Lett* 123(2008)96–101
- [46] Guo JJ, Lou H, *Carbon* 45(2007)1314–1321
- [47] Zhang WD, Liu BS, *Appl Catal A General* 292(2005)138–143
- [48] Effendi A, Hellgardt K, Zhang ZG, Yoshida T, *Catal Commun* 4(2003)203–207
- [49] Wang S, Lu GQ, *Appl Catal A General* 167(1997)271–280
- [50] Xu Y, Du X, Li J, Wang P *J Fuel Chem Technol* 47(2019)200–208
- [51] Zhang S, Wang J, *Catal Commun* 9(2008)995–1000
- [52] Gamze Gunduz Meric, Huseyin Arbag, Levent Degirmenci, *Inter j of Hydrogen* 42 (2017)16579-16588.
- [53] Majewski AJ, Wood J, Bujalski W, *Int J Hydrog Energy* 38(2013)14531–14541
- [54] Tracz E, Scholz R, Borowiecki T *Appl Catal* 66(1990)133–147
- [55] Swaan HM, Kroll VCH, Martin GA, Mirodatos C, *Catal Today* 21(1994)571–578
- [56] Kroll VCH, Swaan HM, Mirodatos C, *J Catal* 161(1996)409–422
- [57] Lima SM, da Silva AM, da Costa LOO, Graham UM, Jacobs G, Davis B, Mattos LV, Noronha F *J Catal* 268(2009)268
- [58] Castro-Luna AE, Iriarte ME, *Appl Catal A* 343(2008)10–15
- [59] José-Aanso DS, Juan-Juan J, Illan-Gomez MJ, Román-Martínez C *Catal Appl A* 371(2009)54–59
- [60] M.E. Rivas, J.L.G. Fierro, M.R. Goldwasser, E. Pietri, M.J. Pérez-Zurita, A. G. Constant, G. Leclercq, *Appl. Catal. A: Gen*, 344 (2008) 10.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse est l'étude des propriétés physicochimiques des catalyseurs Ni-SiO₂ et Ni-Al₂O₃ et leurs propriétés catalytiques dans la réaction de reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse (CO et H₂). L'effet de la méthode de synthèse (microémulsion et imprégnation à sec), la nature du support et sa composition (SBA15 et Al₂O₃) sur la réactivité catalytique des particules d'oxydes générées a été étudié. L'effet de l'ajout de promoteur Mg sur les performances catalytiques du catalyseur Ni-Mg/SBA15 a été aussi étudié.

Deux types de catalyseurs à base de Ni supporté par SiO₂ et Al₂O₃ ont été préparés par la méthode de microémulsion Ni-Si-ME et Ni-Al-ME et leurs homologues Ni supportés sur alumine et silice mésoporeuse Ni/Al₂O₃ et Ni/SBA15 par imprégnation à sec. Les catalyseurs frais ont été caractérisés par différentes techniques de caractérisations : FX, XPS, DRX, RTP-H₂, N₂-physisorption et les catalyseurs usés par DRX, MEB et TG-ATD afin d'établir une corrélation entre leurs propriétés physico-chimiques et catalytiques. L'étude de la réactivité a été effectuée dans des conditions de réaction sévères (à haute température 700°C et 800°C, mélange réactionnel CH₄/CO₂ (50:50) et sans gaz diluant).

La première partie de ce travail a été de réaliser des tests de réactivité sur une série de catalyseurs (la série 1: Ni-ME-TX, Ni-ME-TW, AC-ME-TX, AC-IMP, Ni-IMP), dans le but de déterminer l'effet de quelques paramètres tels que, le sel précurseur (acétylacétonate de Ni et Nitrates de Ni) et le surfactant utilisé (Tween 80 et Triton X) pour l'optimisation de la préparation par microémulsion sur les propriétés catalytiques de ces catalyseurs. L'effet de sel précurseur a été également étudié sur la méthode d'imprégnation à sec. Les résultats obtenus montrent que le catalyseur préparé par microémulsion avec le sel précurseur de Nitrates de Ni et le surfactant Triton X noté Ni-Si-ME est le plus performant. Il présente des conversions en CH₄ et CO₂ de 86% et 87%, des rendements en CO et H₂ de 100 % et 90 % respectivement avec un rapport molaire H₂/CO = 0,9. Pour cela, il a été retenu pour la suite du travail pour l'étude de la série 2 : Ni-Si-ME, Ni-Al-ME, Ni/Al₂O₃, Ni/SBA15 et Ni-Mg/SBA15, portant sur l'effet de la méthode de synthèse (microémulsion et imprégnation à sec) et la nature du support ainsi que sa composition (SBA15 et Al₂O₃) sur la réactivité catalytique des particules d'oxydes générées dans la réaction de reformage à sec du méthane.

Conclusion générale

Les analyses texturales et structurales avant les tests catalytiques, effectuées sur l'ensemble des catalyseurs préparés par microémulsion et imprégnation à sec, ont montré les résultats suivants:

- La composition réelle, obtenue par la fluorescence X(FX), est très proche de la composition théorique. Ceci montre les bonnes conditions de préparation des catalyseurs.
- La mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET a montré des aires élevées pour les supports synthétisés (Sp de la SBA15 = 305 m²/g et Sp de Al₂O₃ = 224 m²/g), la méthode BJH confirme leur mésoporosité (Dp de la SBA15 = 9 nm, Dp de Al₂O₃ = 6 nm) ainsi que celle des catalyseurs imprégnés correspondants (Dp de Ni/SBA15 = 8.6 nm, Dp de Ni-Mg/SBA15 = 8.5 nm et Dp de Ni/Al₂O₃ = 8nm). En outre, dans le cas de la préparation par microémulsion, il s'avère que les propriétés texturales telles que la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre moyen des pores dépendent fortement de la nature du support utilisé. Le catalyseur Ni-Al₂O₃ (Sp = 200 m²/g, Vp = 0.53 cm³/g et Dp = 7nm) présente les meilleures propriétés texturales par rapport au catalyseur Ni-SiO₂ (Sp = 26 m²/g, Vp = 0.11 cm³/g et Dp = 24 nm). La faible surface spécifique de ce dernier est probablement due à une présence majoritaire de la structure macroporeuse par rapport à la mésoporeuse.
- L'analyse par diffraction des rayons X(DRX) a mis en évidence la formation exclusive des phases spinelles Ni₂SiO₄ et NiAl₂O₄ des deux catalyseurs préparés par microémulsion Ni-SiO₂ et Ni-Al₂O₃ respectivement. Les tailles des nanoparticules des deux oxydes mixtes Ni₂SiO₄ et NiAl₂O₄ obtenues sont très faibles (des tailles <6 nm). Tandis que seules les phases NiO, SiO₂ et/ou Al₂O₃ ont été obtenues pour les catalyseurs préparés par imprégnation des supports mésoporeux synthétisés (Ni/SBA15 et Ni/Al₂O₃) et industriels (Ni/SPHD540). Toutefois, pour le catalyseur Ni/Al₂O₃ en plus de ces deux phases, la structure spinelle NiAl₂O₄ a été aussi formée. Par conséquent, une large taille des particules engendrées par la phase NiO est obtenue (Tp = 22 nm pour NiAl₂O₄, Tp = 11nm pour Ni/SBA15 et Tp =14 nm pour Ni/SPHD540).
- L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a confirmé la structure core-shell du catalyseur Ni-Si-ME frais et confirme les résultats BET qui révèlent la structure mésoporeuse de catalyseur Ni/Al₂O₃ et ceux de la DRX qui identifient la composition de la surface du catalyseur.

Conclusion générale

- L'analyse par XPS des catalyseurs a révélé un degré d'oxydation +2 de Ni dans les structures NiO, Ni₂SiO₄, NiAl₂O₄, le degré d'oxydation +4 de Si dans Ni₂SiO₄ et SiO₂ et +3 de Al dans NiAl₂O₄ et Al₂O₃. La composition de Ni à la surface des catalyseurs dépend fortement de la nature du support. Elle est cependant accumulée à la surface des catalyseurs à base d'alumine comparée à la composition théorique notamment, dans le cas du catalyseur préparé par imprégnation. Un effet contraire est observé dans le cas des catalyseurs à base de silice. La concentration la plus faible en nickel a été observée sur les catalyseurs Ni/SBA15 (1.79 %) et Ni-Mg/SBA15 (2.45 %). Les faibles concentrations de Ni enregistrées à leurs surfaces sont probablement dues au bon confinement et à la bonne insertion de l'oxyde à l'intérieur des pores. L'imprégnation de Mg conduit à un léger enrichissement de Ni à la surface.
- L'analyse RTP-H₂ a montré des températures de réduction de Ni élevées pour les deux types de catalyseurs préparés par la microémulsion Ni-Al₂O₃ (Tr = 850°C) et Ni-SiO₂ (Tr = 692°C), contrairement aux catalyseurs imprégnés qui se réduisent à basses températures (< 600°C). La formation des structures mixtes spinelles Ni₂SiO₄ et NiAl₂O₃ obtenues par microémulsion rend la réduction plus difficile à cause de fortes interactions entre le nickel et le support et ce, contrairement aux catalyseurs imprégnés qui présentent de faibles interactions Ni-Support.
- L'introduction du promoteur Mg dans le catalyseur Ni-Mg/SBA15 a fortement déplacé les pics du maximum de réduction (460°C et 510°C) vers des températures plus élevées (700°C et 860°C) à cause de fortes interactions entre Ni et Mg-SBA15. Ces pics correspondent respectivement à la réduction de Ni⁺² dans les structures stables Ni₂SiO₄ et Mg₂SiO₄. Cependant, ces structures n'apparaissent pas dans le spectre DRX, ce qui pourrait s'expliquer par la faible teneur en poids de Mg (5 %) utilisée dans le catalyseur et sa bonne dispersion dans le support. Cette dernière est due aux fortes interactions entre Ni et SBA15 renforcées par l'introduction de Mg. Il est à noter aussi que les pics caractéristiques de ces phases mixtes (Ni₂SiO₄ et Mg₂SiO₄) apparaissent aux mêmes valeurs de 2θ que les pics caractéristiques des différentes phases NiO, MgO d'où leur chevauchement. Par contre, la formation de ces structures est confirmée par l'analyse XPS.
- L'analyse DRX après réduction a montré, une réduction totale de la phase NiO en Ni et une faible réduction des phases spinelles Ni₂SiO₄ et NiAl₂O₄.

Conclusion générale

- L'étude de l'effet de la température de réaction entre 650°C et 800°C sur les performances catalytiques des deux catalyseurs Ni-Si-ME et Ni/SBA15 a montré une bonne activité catalytique du catalyseur Ni/SBA15 en terme de conversions et de rendements pour toutes les températures étudiées (45 %, 82 %, 88 % et 96 % en CH₄, 49 %, 87 %, 92 % et 98 % en CO₂ à 650°C, 700°C, 750°C et 800°C respectivement). Contrairement au catalyseur Ni-Si-ME qui présente une faible activité à basses températures (21 %, 24 % et 42 % en CH₄ et 16 %, 20 % et 43 % en CO₂ à 650°C, 700°C et 750°C respectivement). Cependant, à 800°C une bonne activité a été enregistrée pour ce catalyseur (86% en CH₄ et 87% en CO₂ à 800°C). Cela est probablement dû à la non-activation de la structure spinelle Ni₂SiO₄ à basses températures ce qui est confirmé par un taux de réduction partiel (72%) en RTP.
- Les deux catalyseurs Ni-Si-ME et Ni/Al₂O₃ testés à 800°C ont présenté d'excellentes performances catalytiques en termes de conversions et de rendements et une bonne stabilité après 24 et 66 h de réaction respectivement. Les bonnes performances catalytiques du catalyseur Ni-Si-ME sont dues aux fines particules métalliques de nickel, de tailles homogènes bien dispersées sur le support. Ces dernières sont générées après réduction de la phase mixte Ni₂SiO₄ formée par les fortes interactions métal-support. Dans le cas du catalyseur Ni/Al₂O₃, ses performances catalytiques sont dues à ses bonnes propriétés texturales et à l'effet synergique des différentes espèces de nickel issues de différentes interactions entre les espèces de nickel et le support. La faible activité catalytique du catalyseur Ni-Al-ME est probablement due aux conditions défavorables de prétraitement du catalyseur notamment, la faible activation du spinelle NiAl₂O₄.
- Le confinement de Ni dans la structure mésoporeuse du support SBA15 a amélioré sa dispersion par l'augmentation du nombre de sites actifs. Par conséquent, l'activité catalytique du catalyseur Ni/SBA15 est aussi améliorée à 700°C.
- Le dopage du catalyseur Ni-Mg/SBA15 par Mg a augmenté la température de réduction. Il a aussi amélioré considérablement la stabilité de la structure mésoporeuse et la dispersion de Ni, engendrée par les fortes interactions entre la phase active et le support. D'où, l'amélioration des propriétés catalytiques de ce catalyseur en termes de stabilité et la résistance au dépôt de carbone.

Afin de mettre en évidence l'évolution de la structure et de la morphologie des systèmes catalytiques au cours du reformage à sec du méthane, les catalyseurs Ni-Si-ME, Ni/Al₂O₃ et

Conclusion générale

Ni-Al-ME ont été caractérisés après 24 h, 66 h et 25 heures de test respectivement par différentes techniques de caractérisation (DRX, MEB et ATG-ATD). Les résultats obtenus ont montré :

- l'absence de dépôt de carbone à la surface du catalyseur Ni-Si-ME. Cela est confirmé par la diffraction des rayons X qui n'a enregistré aucun pic caractéristique de carbone graphite. L'analyse ATG-ATD n'a enregistré aucune perte de masse qui correspond à l'oxydation de carbone. Les images obtenues avec la MEB ne présentent aucune forme de carbone. La taille des particules de Ni ont également été maintenues stables après réaction comme cela a été vérifié par la DRX, ce qui indique une résistance du catalyseur au frittage et à la formation de carbone. En revanche, la formation de carbone à la surface du catalyseur Ni/Al₂O₃ après test de stabilité a été enregistrée. Ce dernier est de type graphitique. Il est confirmé par l'analyse TG avec une perte de masse de 38 % et par la diffraction des rayons X (DRX) qui révèle la présence d'un pic caractéristique du carbone graphite enregistré à 26°. Des filaments de carbone ont couvert une partie de la surface du catalyseur comme cela est observé sur les images MEB. La taille des particules de Ni a légèrement augmenté après réaction, cela a été confirmé par la DRX. Malgré la présence d'une quantité importante de carbone déposée sur la surface du catalyseur Ni/Al₂O₃, dont le graphitique qui est connu comme le principal responsable de la désactivation du catalyseur, ce dernier maintient sa stabilité pendant 66 h de temps de réaction. Cela est probablement dû à la délocalisation des sites actifs de Ni. En effet, les particules de nickel se situent soit au bout ou à l'extérieur du filament. De nombreux sites actifs ne sont pas couverts par le carbone filamenteux, raisons pour lesquelles le catalyseur maintient son activité et reste stable pendant 66h de temps de réaction. La présence de ce carbone dans ces conditions n'a pas provoqué une désactivation de catalyseur. Cependant, dans le cas où il y'a une accumulation massive, ce dernier pourrait provoquer une désactivation du catalyseur.

En somme, à partir de cette étude comparative, il est à noter que des interactions métal-support appropriées sont cruciales pour obtenir un catalyseur à base de nickel ayant une bonne activité, une stabilité et une bonne résistance au dépôt de carbone et au frittage des particules métalliques dans la réaction de reformage à sec du méthane.

Résumé

Deux types de catalyseurs à base de Ni supportés par la silice SiO_2 et l'alumine Al_2O_3 ont été préparés par la méthode de la microémulsion, notés Ni-Si-ME et Ni-Al-ME et leur homologues Ni supportés sur l'alumine et la silice mésoporeuse, désignés $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni}/\text{SBA15}$ préparés par imprégnation. L'effet de l'ajout de promoteur Mg sur les performances catalytiques de catalyseur Ni-Mg/SBA15 dans le reformage à sec du méthane a également été étudié. Les catalyseurs frais ont été caractérisés par différentes techniques de caractérisations à savoir: XPS, XRD, H_2 -TPR, N_2 -physiosorption et les catalyseurs usés par XRD, MEB et TG-DTA afin d'établir une corrélation entre leurs propriétés physico-chimiques et catalytiques. L'étude de la réactivité a été effectuée dans des conditions de réaction sévères (à haute température 700°C et 800°C , mélange réactionnel $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ (50:50) et sans gaz diluant) pour imiter les conditions industrielles. Dans un premier lieu, afin de déterminer l'effet de quelques paramètres tels que, le sel précurseur (acétylacétonate de Ni et Nitrates de Ni) et le surfactant utilisé (Tween 80 et Triton X), des tests de réactivité ont été réalisés sur une série de catalyseurs, série 1, pour l'optimisation de la préparation par microémulsion sur leurs propriétés catalytiques. L'effet de sel précurseur a été également étudié sur la méthode d'imprégnation à sec. Les résultats obtenus montrent que le catalyseur préparé par la microémulsion avec le sel précurseur de nitrates de Ni et le surfactant Triton X noté Ni-Si-ME est le plus performant, il présente des conversions en CH_4 et CO_2 de 86 % et 87%, des rendements en CO et H_2 de 100 % et 90 % respectivement avec un rapport molaire $\text{H}_2/\text{CO} = 0.9$. Pour cela, il a été retenu pour la suite de travail pour l'étude de la série 2 de catalyseurs, portant sur l'effet de la méthode de synthèse (microémulsion et imprégnation à sec) et la nature de support ainsi que sa composition (SBA15 et Al_2O_3) sur la réactivité catalytique des particules d'oxydes générées dans la réaction de reformage à sec du méthane. Des tests de stabilités ont été aussi réalisés à 800°C sur les catalyseurs les plus performants $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et Ni-Si-ME durant 66h et 24h respectivement et à 700°C sur les catalyseurs $\text{Ni}/\text{SBA15}$ et Ni-Mg/SBA15 durant 25h de temps de réaction. La caractérisation des deux catalyseurs les plus performants de la série 2, Ni-Si-ME $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ par la DRX, l'ATG-ATD et la MEB a mis en évidence la formation du carbone de type graphitique à la surface du catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Abstract

Two types of Ni-based catalysts supported by silica SiO_2 and alumina Al_2O_3 were prepared by the microemulsion method, denoted Ni-Si-ME and Ni-Al-ME and their homologous Ni supported on alumina and mesoporous silica, designated $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}/\text{SBA15}$ prepared by impregnation. The effect of the addition of Mg promoter on the catalytic performance of Ni-Mg/SBA15 catalyst in dry reforming of methane was also investigated. The fresh catalysts were characterized by different characterization techniques: XPS, XRD, H_2 -TPR, N_2 -physiosorption and the spent catalysts by XRD, SEM and TG-DTA in order to establish a correlation between their physicochemical and catalytic properties. The activity study was carried out under severe reaction conditions (at high temperature 700°C and 800°C , $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ reaction mixture (50:50) and without diluents gas) to mimic industrial conditions. First, and in order to determine the effect of some parameters such as the precursor salt (Ni acetylacetonate and Ni nitrates) and the surfactant used (Tween 80 and Triton X), reactivity tests were carried out on a series of catalysts, series 1, for the optimization of the preparation by microemulsion on their catalytic properties. The effect of the precursor salt was also investigated on the impregnation method. The results obtained show that the catalyst prepared by the microemulsion with the precursor salt of Ni nitrates and the surfactant Triton X is the most efficient. For this, it was retained for the rest of the work about of series 2 of catalysts to study the effect of the synthesis method (microemulsion and impregnation) and the nature of the support as well as its composition (SBA15 and Al_2O_3) on the catalytic reactivity of the oxide particles generated in the dry reforming reaction of methane. Stability tests were also carried out at 800°C on the best performing $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Ni-Si-ME catalysts for 66 hours and 24 hours respectively and at 700°C on $\text{Ni}/\text{SBA15}$ and Ni-Mg/ SBA15 catalysts for 25 hours of reaction time. The characterization of the two best performing catalysts of the serie2, Ni-Si-ME and $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ by DRX, ATG-ATD and MEB has demonstrated the formation of graphitic-type carbon on the surface of the $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

Dry Reforming of Methane over Ni–Al₂O₃ and Ni–SiO₂ Catalysts: Role of Preparation Methods

**S. Dekkar, S. Tezkratt, D. Sellam,
K. Ikkour, K. Parkhomenko,
A. Martinez-Martin & A. C. Roger**

Catalysis Letters

ISSN 1011-372X

Volume 150

Number 8

Catal Lett (2020) 150:2180-2199

DOI 10.1007/s10562-020-03120-3

Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Dry Reforming of Methane over Ni–Al₂O₃ and Ni–SiO₂ Catalysts: Role of Preparation Methods

S. Dekkar¹ · S. Tezkratt¹ · D. Sellam¹ · K. Ikkour² · K. Parkhomenko³ · A. Martinez-Martin³ · A. C. Roger³

Received: 19 June 2019 / Accepted: 20 January 2020 / Published online: 10 February 2020
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020

Abstract

The production of synthesis gas via the conversion of the two greenhouse gases CO₂ and CH₄ is an efficient process due to its dual industrial and environmental interest. The catalysts based on Ni–SiO₂ and Ni–Al₂O₃ are typical and suitable for this reaction due to their mechanical strength, their good chemical and thermal stability in addition to their low cost and good availability. In this work, we have compared the catalytic performances of these two types of catalysts prepared by two different synthesis methods in dry reforming of methane (DRM). The results indicate that the catalytic performances are much more dependent on the support properties and that they are deeply influenced by the catalyst synthesis method. The textural properties as shown by N₂-physisorption analysis are strongly dependent on the support nature in the case of the catalysts prepared by the microemulsion (ME) method and the alumina-based Ni catalyst has a higher specific surface area and a higher pore volume compared to the SiO₂ based one. The XRD, H₂-TPR and XPS results indicate that the preparation method has a significant influence on the state of NiO species. A Ni particle in the two Ni–SiO₂–ME and Ni–Al₂O₃–ME catalysts prepared by microemulsion is much smaller. The strong metal support interaction promotes the formation of NiAl₂O₄ and Ni₂SiO₄ species respectively during the catalyst preparation process and makes the reduction of corresponding catalysts very difficult which may lead to a decrease in the content of active Ni species and give the Ni–Al₂O₃–ME catalyst a relatively low catalytic activity in DRM, especially when it is reduced under unfavorable conditions as is the case in this work. However, the strong metal support interaction between Ni and the support is also of beneficial to the formation and stabilization of small Ni particles well dispersed on the support after reduction of the Ni–SiO₂–ME catalyst. In this system, the sintering and

✉ S. Dekkar
fazdek@yahoo.fr

S. Tezkratt
saidtezkratt@yahoo.fr

D. Sellam
sellam_dj@yahoo.fr

K. Ikkour
kahinaikkour@gmx.fr

K. Parkhomenko
parkhomenko@unistra.fr

A. Martinez-Martin
martinezmartinalex13@gmail.com

A. C. Roger
annececile.roger@unistra.fr

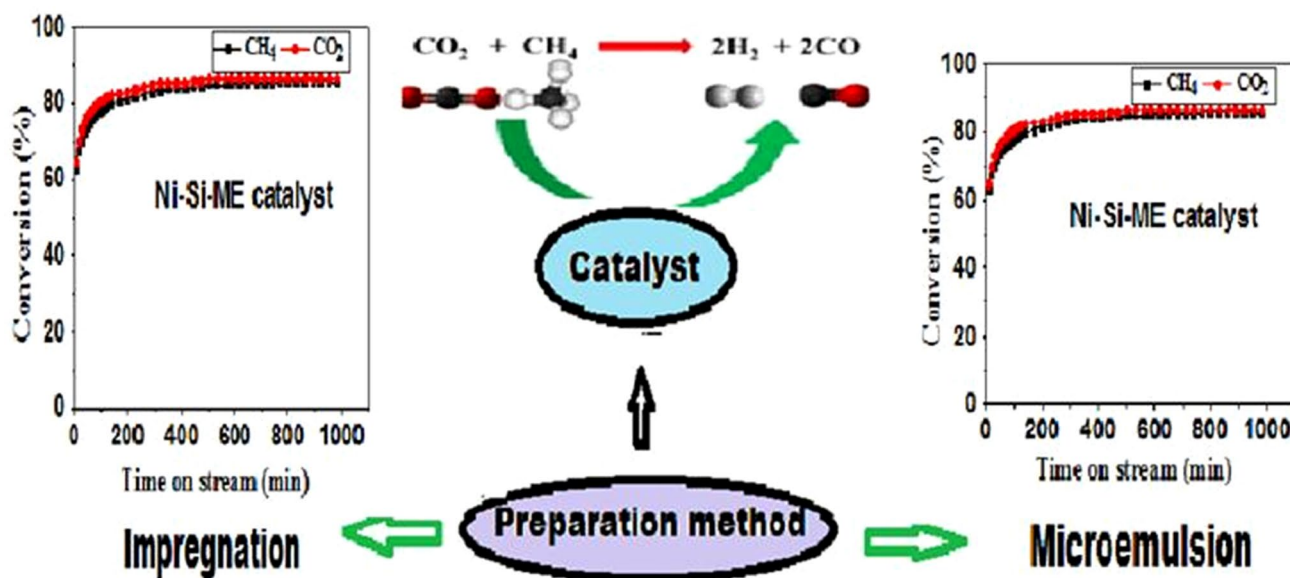
¹ Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique, Université Mouloud Mammeri (UMMTO), Tizi-ouzou, Tizi-ouzou, Algeria

² Université A. Mira Bejaia, Bejaia, Algeria

³ Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé, UMR 7515 CNRS-Université de Strasbourg, Strasbourg, France

the carbon deposition are inhibited and the catalyst presents both better activity and stability. The Ni/Al₂O₃ catalyst exhibits a synergistic effect between the various phases NiO and NiAl₂O₄ formed during the synthesis process due to the different interactions strength between metal and support, which are in favor of the dispersion and stabilization of NiO species. As a result, Ni/Al₂O₃ provided with both proper textural properties and this synergistic effect, exhibits superior catalytic performances in term of activity, selectivity and stability in DRM. Despite the formation of carbon over this catalyst, it maintains its stability during a long-term test of more than 66 hours. This is due to the formation of active type of carbon and the delocalization of the Ni active sites on the latter to maintain their activity.

Graphic Abstract



Keywords Dry reforming · Methane · Microemulsion · NiAl₂O₄ · Spinel · Silica-coated Ni

1 Introduction

Dry reforming of methane with carbon dioxide over noble metals [1–7] or Ni-based catalysts [1, 2, 7–18] producing syngas has attracted much attention from both industrial and environmental aspects. The ecological interest of this reaction is utilization and consumption of two gases responsible for the greenhouse effect. The stoichiometric composition of synthesis gas obtained via this process corresponds to a H₂/CO ratio equal to 1. This value is highly desired for further Fischer–Tropsch synthesis to liquid hydrocarbons, ammonia synthesis and other industrial applications. The main drawback of the methane dry reforming is the risk of significant formation of carbon on the surface of catalysts, caused by the methane dissociation reaction ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$), Boudouard ($\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$), water formation from synthesis gas ($\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$); the second drawback is the sintering of the active metal particles.

The supported noble-metal catalysts are by far those that present more interesting catalytic performances without showing a strong tendency to deactivation by a

deposit of coke. However, the economic constraints have amplified and stimulated research on systems with low cost as nickel-supported catalysts, which is a pretty good alternative to noble-metal catalysts for this reaction. The major problems encountered in the supported catalysts, in particular those based on nickel are the sintering phenomena of the active species which promotes the formation of inactive carbon, surface and thus resulting in a loss of activity [19–22]. To overcome these problems, extensive efforts have been devoted to control the size of Ni particles and intensive research has been carried out to develop several novel and interesting preparation methods and modified known techniques in order to synthesize efficient nickel catalysts with fine metal particles and good dispersion of the active phase [2, 14, 15, 23–25], especially for silica-supported Ni catalysts [14, 15, 21, 26, 27]. To date, promising results have been achieved by improving the metal support interactions. Confinement effects in mesoporous supports and core-shell structures have proven to be an excellent approach to effectively stabilize nickel particles thus preventing metal sintering and

preventing the formation of coke during DRM reaction [28–33]. For instance, He et al. [34, 35] have tested the reaction of combination of DRM and partial oxidation of methane to produce syngas over Ni/SiO₂ prepared with nickel citrate precursor and has found high activity and stability due to the highly dispersed supported nickel and strong nickel–silica interactions. Takahashi et al. [36] have compared the catalytic performances of the catalyst prepared by the impregnation method to those of the one prepared by the homogeneous precipitation sol–gel method. It has been found that the latter has a better thermal stability, which results in a higher dispersion of nickel on the support, thus, in a good resistance to carbon deposition during the dry reforming of methane at low temperatures compared to the catalyst prepared by the impregnation method. Recently, a novel catalyst for the DRM reaction at low temperature was prepared by plasma activation method in order to increase the classical catalysts activity [14]. This catalyst presents a small size of Ni particles, which are well dispersed on the support of high specific surface area. Lv et al. [27] have shown that the addition of ethylene glycol on the Ni/SiO₂ catalyst support enhanced the activity and stability of the unmodified silica support catalyst in the dry reforming of methane. This result is due to its highly dispersed supported nickel and the strong nickel–silica interaction. Recently, Lovell et al. [37] demonstrated that reduction-oxidation-reduction pre-treatment (ROR) decreased the average size of Ni particles and altered the interaction between Ni and SiO₂ of the Ni–SiO₂ catalyst, which significantly enhanced catalytic performance. A novel sequential treatment method (hydrogen treatment prior to air calcinations) was used to prepare Ni/SiO₂ catalysts by incipient wetness impregnation [38]. This catalyst showed a uniform and small Ni particle size and a strong metal–support interaction, yielding in an excellent catalytic performance with negligible metal sintering and no carbon deposition during the dry reforming of methane reaction. Li et al. [39] synthesized a Ni–yolk@Ni@SiO₂ nanocomposite and compared its catalytic activity in DRM with the one of Ni@SiO₂. They concluded that Ni–yolk@Ni@SiO₂ showed stable and near equilibrium conversion with negligible carbon deposition.

Microemulsions (ME) have found a wide range of applications due to interesting properties of the nanomaterials obtained with this synthetic process. These properties have been extensively explored and used in various fields especially in catalysis [40–42]. The preparation of catalysts using conventional methods such as co-precipitation and the sol–gel methods did not permit controlling the growth of the nuclei, which leads to the production of a wide range of particle sizes. Using the impregnation method one can prepare small metal particles however, without reaching a narrow particle size distribution. Furthermore, the use of

this method has disadvantages such as: the structure and size of the metal particles are dependent on the morphology of the support; also it is difficult to control the composition of bimetallic particles catalysts. Due to the particular structure of a microemulsion, this method seems to be the most suitable one for the production of small metallic nanoparticles with narrow size distribution and a possibility to control the composition of bimetallic particles [40–42]. The choice of the catalyst support will also have an important role to play in the catalytic performance. Catalyst supports that provide a strong metal–support interaction created during the catalyst preparation exhibit the highest stability, a high thermal resistance and a high coke resistance. A strong metal–support interaction is also greatly affected by the surface properties of the catalyst supports such as acid–base properties [43, 44]. It is known that the activation of CH₄ usually occurs upon Ni surface; while the CO₂ activation depends on the surface properties of the support and is activated on the supports with high basicity by formation of formates/carbonates. Otherwise, if the support is inert such as silica, CO₂ will be activated upon the metallic Ni surface together with CH₄. Basic sites on supports promote the chemisorption and the activation of CO₂, which could enhance the reactions of coke elimination therefore decreasing the carbon deposition. By contrast, the strong surface acidity can accelerate carbon accumulation.

Silica and alumina are two of the most suitable catalysts supports, due to their mechanical strength, good chemical and thermal stability in addition to their low cost and good availability. So the use of Ni–SiO₂ and Ni–Al₂O₃ catalytic systems prepared with the microemulsion method could be interesting for the process of dry reforming of methane. It is in this context that lately a lot of research studies have been done to improve nickel dispersion on silica and alumina which is an effective method to enhance the Ni/support catalyst's activity and stability. Among them Xu et al. [45] prepared a Ni/Al₂O₃ catalyst for the partial oxidation of methane using the microemulsion method combined with sol–gel. The catalyst showed a much higher coking resistance and a long-term stability. This was explained by the high metal–support interaction conducting to the formation of NiAl₂O₄ spinel phase, with the small Ni particles of 5 nm well dispersed due to a high surface area. Always using the same method of synthesis, three large mesoporous alumina powders [46] were prepared with different microemulsion structures and compositions, various surfactants and oil phases, and employed as catalyst carrier for preparation of mesoporous nanocrystalline Ni/Al₂O₃ catalysts. The prepared catalysts were used in dry reforming reaction. The results revealed that the microemulsion composition has a significant effect on the textural properties and affected the catalytic performance. The prepared 10 wt% Ni/γ–Al₂O₃ catalysts exhibited high activity and stability in this reaction. Also, Takenaka et al. [47] prepared Pt particles coated

by silica using the microemulsion method that were tested in oxidation of different hydrocarbons. The particles showed similar total activity as a catalyst prepared by conventional impregnation of silica. However, the selectivity for methane oxidation was significantly higher compared with the conventional catalyst. In a similar way, Takenaka et al. [48, 49] used a water-in-oil microemulsion to prepare nickel catalysts of 5 nm size covered by silica layers of 50 nm thicknesses and tested it in the propane stream reforming and the partial oxidation of methane. The uniformly coated Ni particles with silica layers showed high stability and catalytic activity with a remarkable resistance to carbon deposition for both reactions due to the strong interaction of NiO with the silica and hence the formation of small Ni particles well dispersed on the support after reduction. A Ni/MgO catalyst prepared by microemulsion method exhibited higher methane and carbon dioxide conversions compared to pure Ni particles [50]. Likewise, 10% Ni/Al₂O₃ catalyst prepared using the same method of preparation exhibited high activity and stability in dry reforming of methane.

The objective of this work is the study of the influence of both the synthesis method (impregnation and microemulsion) and of the support (SiO₂ and Al₂O₃) used on the catalytic performances of the Ni based catalysts. We could thus optimize, better understand and better define suitable properties for each of these types of catalysts to improve its efficiency and catalytic performance in the dry reforming of methane. Therefore, in this work two types of catalysts based on Ni supported SiO₂ and Al₂O₃ have been prepared by the microemulsion method Ni–Si–ME and Ni–Al–ME and their homologous Ni supported on mesoporous alumina Ni/Al₂O₃ and mesoporous silica catalysts Ni/SPHD540 by the impregnation method. The fresh catalysts have been characterized by different methods of analysis: XPS, XRD, H₂-TPR, N₂-physisorption and the spent catalysts by XRD, SEM and TG-DTA in order to link their physico-chemical characteristics to their catalytic properties. Finally, this work was undertaken to explore and compare the catalytic performance of these different catalysts presenting different physicochemical properties, in the dry reforming of methane under severe reaction conditions (at high temperature 800 °C under CH₄/CO₂ mixture (50:50) without diluting gas) to mimic the industrial conditions.

2 Experimental

2.1 Synthesis

2.1.1 Procedure of Al₂O₃ Support Synthesis

A mass of 5.00 g of triblock copolymer P123 is dissolved in 100 ml of absolute ethanol and 7.5 ml of HNO₃ 65 wt%. The solution is heated at 35 °C to allow the complete dissolution

of the copolymer. 10.25 g of aluminum isopropoxide are slowly added under vigorous stirring. The solution is stirred at 35 °C for 5 h then dried in an oven at 60 °C. Before use and characterization, the support is calcined under air at 600 °C for 5 h (temperature increase ramp = 1 °C min⁻¹).

2.1.2 Procedure of Catalysts Synthesis

Ni/SPHD540 and Ni/Al₂O₃ catalysts were prepared with a conventional wetness impregnation method. About 2.47 g of Ni(NO₃)₂·6H₂O were dissolved in distilled water. Then SiO₂ or Al₂O₃ powder (ca. 4.25 g) was impregnated drop by drop with a syringe with this aqueous solution. After that, the mixture was dried in air at room temperature for 12 h and then dried at 100 °C for 12 h and subsequently calcined in air at 800 °C for 5 h. The SiO₂ support used is a commercial product (SPHD540 Silica Rhone Poulenc, S_{BET} = 277 m² g⁻¹).

Silica-nickel and alumina-nickel catalysts were prepared with reverse microemulsion [51]. The steps followed in this preparation are summarized as follows:

The first step is to set up two inverse microemulsions:

An inverse microemulsion containing nitrate hexahydrate Ni precursor salt (Ni(NO₃)₂·6 H₂O) and tetraethylorthosilicate (TEOS) or Al(NO₃)₃·9H₂O) is obtained by mixing aqueous solutions of composition (2.47 g of (Ni(NO₃)₂·6H₂O, 50 mL of H₂O and 17.08 mL of TEOS or 33.06 g of Al(NO₃)₃·9H₂O)) with 274 mL of organic phase (47 mL of TritonX-100) as a surfactant, 39 mL of n-butanol as a co-surfactant and 188 mL of cyclohexane as an oil phase. This mixture is performed at room temperature under vigorous magnetic stirring.

A microemulsion containing the precipitating agent obtained by mixing (12 mL of ammonium hydroxide 32% and 50 mL of H₂O) aqueous solution with 274 mL of the organic phase (47 mL of TritonX-100, 39 mL of n-butanol and 188 mL of cyclohexane).

In the second step, after one hour stirring, the microemulsion containing the precipitating agent is added to the medium containing the precursor. The resulting microemulsion is then kept for 24 h at room temperature under vigorous stirring, then centrifuged and washed several times with isopropanol to remove the surfactant. The resulting solids were dried for 24 h in an oven at 110 °C then calcined at 800 °C (temperature rise of 1 °C min⁻¹) for 5 h in air. The catalysts prepared with this method were designated as Ni–Si–ME and Ni–Al–ME respectively. In this paper, the Ni loading of all the catalysts was 8 wt%.

2.2 Characterization

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements of the two catalysts were performed on a MULTILAB 2000

(THERMO VG) spectrometer equipped with Al K_{α} anode ($h\nu = 1486.6$ eV) with 10 min of acquisition.

The surface areas of catalysts were measured by N_2 -adsorption–desorption at -196 °C on a Micromeritics ASAP 2420 apparatus and calculated by Brunauer–Emmet–Teller (BET) method. The pore volume was calculated by the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method. The samples were outgassed at 250 °C for 12 h before the measurements to remove the adsorbed moisture.

The crystalline structure of the catalysts was determined by XRD in a Bruker AXS-D8 Advanced equipment with Cu- K_{α} radiation ($\lambda = 1.5404$ Å). The ranges scanned was from 10° to 90° with a 0.05° step size at a scan rate of 3 min $^{-1}$. The diffraction patterns have been indexed by comparison with the JCPDS files (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). The average particle size was calculated using the Scherer's equation: $D = K\lambda / (B \cdot \cos\theta)$. D is the mean size of the ordered crystalline domains (in Å), K is dimensionless shape factor whose value was taken at 0.9, the X-ray wave length $\lambda = 1.54056$ Å and B (rad) is the full width half maximum (FWHM), θ (rad) the Bragg angle.

The H_2 -TPR profiles were recorded at atmospheric pressure on a Micromeritics Auto Chem II 2920, with a TCD detector, using 50 mg of fresh catalysts. The total gas flow rate is 50 mL min $^{-1}$ of 10% H_2 in Ar with a heating ramp of 10 °C min $^{-1}$ to 800 °C. The hydrogen consumption is deduced from the peak areas with respect to an external calibration.

The amounts of coke deposition over the spent catalysts were determined using a Shimadzu DTG-60 thermogravimetric analyzer. The spent catalysts were ramped to 800 °C in air atmosphere with a heating rate of 10 °C.min $^{-1}$ in a platinum sample cell.

The SEM analysis of the samples was carried out using an electronic microscope model ZEISS Gemini SEM 500.

2.3 Catalytic Reaction

The catalytic reaction was performed in a fixed-bed reactor that consisted of a micro tubular-shape quartz-tube (OD: 8.0 mm, ID: 6.0 mm) under atmospheric pressure. Prior to each test, 0.020 g of catalyst was reduced for 60 min under a flow of pure hydrogen (10 mL min $^{-1}$), and then heated to reaction temperature (800 °C) at a rate of 5 °C min $^{-1}$. A reaction mixture gas with a gas flow rate of 20 mL min $^{-1}$ that consisted of CH_4 (99.99% purity), CO_2 (99.5% purity) (a molar ratio CH_4/CO_2 of 1) and 5 mL min $^{-1}$ of N_2 as internal standard was used. The activity tests were carried out in the temperature range of 600 – 800 °C with an increment of 50 °C and the reaction temperature at 800 °C was kept constant for 4 h. The long-term stability test experiment was conducted at

800 °C. A cold trap was employed to remove the water from the effluent reaction stream, and then the effluent gas was analyzed with an online gas micro chromatograph SRA3000 with TCD detector. The catalytic performance was evaluated by CH_4 and CO_2 conversions, CO and H_2 yields and H_2/CO molar ratio, calculated as follows:

$$\text{Conversion (XCH4\%)} = \frac{F_{(CH_4)_{in}} - F_{(CH_4)_{out}}}{F_{(CH_4)_{in}}} \times 100$$

$$\text{Conversion (XCO2\%)} = \frac{F_{(CO_2)_{in}} - F_{(CO_2)_{out}}}{F_{(CO_2)_{in}}} \times 100$$

$$\text{Yield (YCO\%)} = \frac{F_{(CO)_{out}}}{F_{(CH_4)_{in}} + F_{(CO_2)_{in}}} \times 100$$

$$\text{Yield (YH2\%)} = \frac{F_{(H_2)_{out}}}{F_{(CH_4)_{in}} + F_{(CO_2)_{in}}} \times 100$$

$$\text{Molar ratio (H2/CO)} = \frac{F_{(H_2)_{Produced}}}{F_{(CO)_{Produced}}}$$

Where F_i is the molar flow of i .

3 Results and Discussion

3.1 Catalyst Characterizations

3.1.1 Chemical Analysis

The composition of the catalysts was verified by X-ray fluorescence (XRF) analysis. The results are reported in Table 1.

The composition obtained with these two preparation methods was close to the theoretical composition with a slight decrease of Ni loading of the catalysts prepared by the microemulsion method. This is probably due to the loss of Ni during the washing step. Such step is not involved in the case of the impregnation method.

3.1.2 X-ray Diffraction Results

XRD was used to examine the crystalline structure of the fresh and reduced synthesized catalysts, with the results being displayed in Fig. 1a, b. Figure 1a shows the XRD patterns of various catalysts after calcination at 800 °C. In the

Table 1 XRF results

Catalyst percentage of oxide	Ni-Si-ME	Ni/SPHD540	Ni-Al-ME	Ni/Al ₂ O ₃
NiO	7.6	8.25	8	u.d
SiO ₂ or Al ₂ O ₃	78.5	83.25	86	u.d

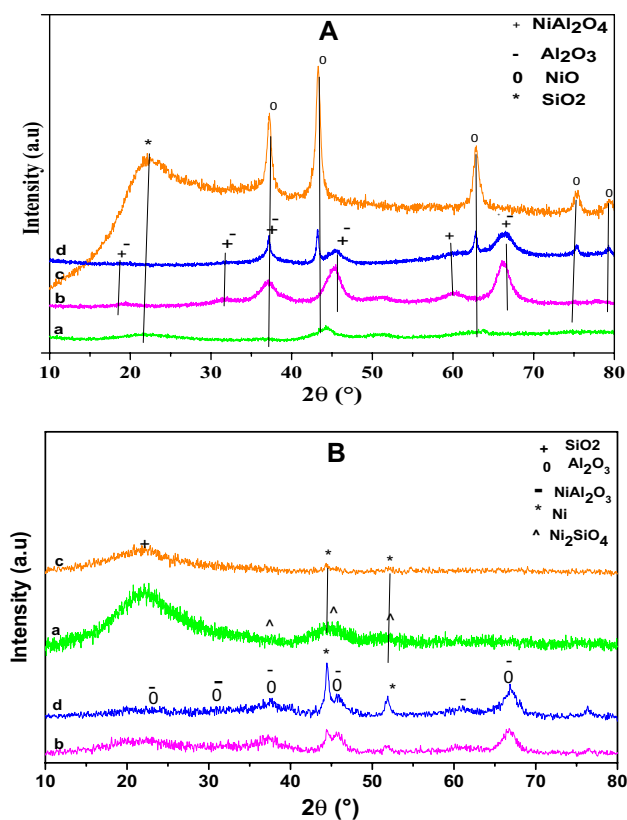


Fig. 1 XRD patterns of the fresh (a) and reduced (b) catalysts. (a) Ni–Si–ME, (b) Ni–Al–ME, (c) Ni/SPHD540, (d) Ni/Al₂O₃

case of Ni–Si–ME and Ni/SPHD540 catalysts, a broad hump and a large peak characteristic of amorphous silica appears at 22.3° [49]. In addition to this peak, other diffraction peaks ascribed to NiO and Ni₂SiO₄ [52–54] are observed for Ni/SPHD540 and Ni–Si–ME samples respectively. The diffraction peaks of Ni–Si–ME sample are quite weak and broad in comparison with the Ni/SPHD540 sample prepared by impregnation. These later with a very low intensity appeared at 37.1°, 44.8°, 51.8 and 64.1° corresponding to the nickel species with a strong interaction with SiO₂ in the Ni₂SiO₄ phase (98-000-4337 ICSD). However, in the case of the Ni/

SPHD540 catalyst, the peak intensity corresponding to SiO₂ and those characteristic of the NiO bunsenite phase (98-007-6669 ICSD) at 37.31°, 43.42°, 62.98°, 75.56°, 79.85° increase, indicating a weak interaction between NiO and SiO₂ support. These later peaks are also detected on the Ni/Al₂O₃ catalyst diffractograms in addition to the diffraction peaks assigned to NiAl₂O₄ (98-015-7690 ICSD) spinel phase at 19.7°, 31.9°, 37.5°, 45.5°, 51.7°, 60.5°, 66.5° and which are overlapped with those of δ -Al₂O₃ phase [55–60]. The intensity of NiAl₂O₄ decreased while the peak widths increased leading to the disappearance of low intensity peaks at 19.7°, 31.9° and 60.5°, which indicates the decrease of the spinel crystallinity of the Ni/Al₂O₃ catalyst. There are no NiO peaks registered in both Ni–Si–ME and Ni–Al–ME catalysts patterns, suggesting a high dispersion of NiO in the catalyst structure due to the existence of a strong interaction between NiO and the support. The use of the microemulsion preparation and the following calcinations at high temperature lead to the exclusive formation of Ni₂SiO₄ in the case of Ni–Si–ME and NiAl₂O₄ in the case of Ni–Al–ME catalysts.

The XRD patterns of the reduced catalysts are depicted in Fig. 1b. The peaks corresponding to metallic Ni (JCPD No 03-065-2865) at 44.54°, 51.94° are observed for the two Ni/Al₂O₃ and Ni–Al–ME reduced catalysts indicating an almost complete reduction of NiO to Ni for Ni/Al₂O₃ catalyst and a partial reduction for Ni–Al–ME as compared with unreduced catalysts (Fig. 1a). Their intensities in the case of Ni–Al–ME are very weak compared with the ones of Ni/Al₂O₃ because of a low reduction amount of NiAl₂O₄ spinel phase which is difficult to reduce. For Ni–Si–ME, Ni phase has not been observed indicating the high dispersion of Ni metal species or crystallites smaller than 3 nm may have formed in this catalyst. This is probably also due to a weak reduction of Ni₂SiO₄ to Ni.

The particle sizes (Table 2) of NiO in Ni–Si–ME, Ni–Al–ME, Ni/SPHD540 and Ni/Al₂O₃ catalysts are 4, 4, 23, 22 nm and those of Ni after reduction are 2, 6, 16 and 18 respectively. They are estimated with the Scherer equation. The size of the crystallite of Ni over silica-coated nickel catalyst synthesized by Takenaka et al. [48, 49] and those

Table 2 Textural properties of the catalysts

	Recorded phases	NiO crystallite size (nm)	Ni crystallite size (nm)	Specific area Sp (m ² /g)	Porous volume Vp (cm ³ /g)	Average pore diameter Dp (nm)
Ni–Si–ME	Ni ₂ SiO ₄	4	2	26	0.11	24
Ni–Al–ME	NiAl ₂ O ₄ and Al ₂ O ₃	4	6	200	0.53	7
SPHD540	Amorphous SiO ₂	–	–	277	–	–
Ni/SPHD540	Amorphous SiO ₂ and NiO	23	16	111.3	0.34	3
Al ₂ O ₃	δ -Al ₂ O ₃	–	–	224	0.4	5
Ni/Al ₂ O ₃	NiAl ₂ O ₄ spinel and NiO	22	19	131	0.25	5

over alumina-coated nickel [45, 46] using the microemulsion method and which are determined by the TEM analysis are smaller, in the same order of the ones obtained in the results of this work. This shows that the synthesis of catalysts using the microemulsion method achieves small nickel particles which are well dispersed on the support. The Ni crystalline size of the two Ni/SPHD540 and Ni/Al₂O₃ impregnated catalysts is significantly bigger than that of the two Ni–Si–ME and Ni–Al–ME catalysts prepared by the microemulsion method due to the formation of separate NiO with sharp characteristic peaks. This single phase of NiO existed in big particles and could be reduced easily. On the contrary, an opposite effect is observed in the case of Ni–Si–ME, Ni–Al–ME catalyst of which no peak corresponding to NiO is recorded on the XRD pattern indicating that Ni is indeed interacting with the support, which leads to the formation of particles of smaller sizes 2 and 6 nm in this study and subsequently fine metal particles well dispersed on the support after reduction. This result reveals that the preparation of catalysts using the microemulsion method results in the formation of smaller particle size and more homogeneous distribution of nickel species, indicating their high dispersion. No significant difference in the crystallite size of Ni particles was observed using different supports (SiO₂ and Al₂O₃) which indicates that supports are not affecting the particle size of Ni catalysts. We can conclude that the size of Ni crystallites formed determined by the XRD analysis strongly depends on the method of synthesis and that the microemulsion favors the formation of small size one, the effect of the nature of the support is on the other hand, not significant on this Ni crystallite size.

3.1.3 Textural Properties

The textural parameters of the catalysts are presented in Table 2. Figure 2 shows the adsorption–desorption isotherms as well as the corresponding pore size distribution obtained for the supports used and the catalysts. All the supports and the impregnated catalysts present a well-defined hysteresis loop characteristic of isotherms of type IV according to the IUPAC classification [61, 62]. This indicates that the supports and the catalysts are mesoporous. The isotherm corresponding to the Al₂O₃ support is of intermediate type characterized by a slight increase in the volume of N₂ adsorbed after a quasi-plateau and the curves desorption shows a change in the slope highlighting the different pore sizes. The corresponding pore size distribution curve has two maxima representing two pore sizes at 4 and 8 nm (support with bimodal porosity). On the contrary, the corresponding Ni/Al₂O₃ catalyst obtained after the impregnation of the support followed by calcination at high temperature 800 °C, exhibits no intermediate type isotherm indicating a monopore size distribution. It is clear that the structure changes may have

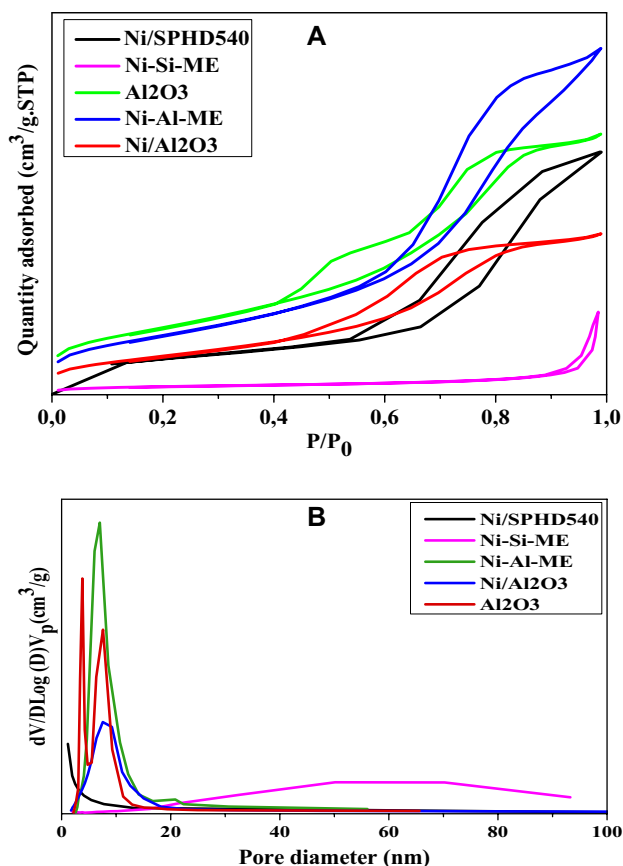


Fig. 2 Isotherms (a) and pore size distributions (b) of the two catalysts

occurred for the impregnated catalyst. As observed on the Fig. 2, the Al₂O₃ support shows two obvious peaks at about 4 and 8 nm. In the case of the Ni/Al₂O₃ catalyst, the small mesopores disappeared, indicating their destruction after impregnation and calcination at 800 °C. The obtained pore diameter and pore volume for the sample prepared using the sol–gel method by M. Akia et al. [63] under the optimum conditions were 17 nm and 1.76 cm³ g⁻¹, respectively, which were the highest values among all the samples prepared in their study of optimizing the sol–gel parameters on the synthesis of mesostructure nanocrystalline δ -Al₂O₃. A high specific surface area was found for the two supports (244 m² g⁻¹ for Al₂O₃ and 277 m² g⁻¹ for the SPHD540). The insertion of nickel particles into the support mesopores using the impregnation method and eventually followed by a calcination at high temperatures leads to a significant reduction of pores volume (from 0.40 cm³ g⁻¹ for Al₂O₃ support to 0.25 cm³ g⁻¹ for Ni/Al₂O₃ catalyst). The specific surface area follows the same trend: from 277 m² g⁻¹ for the to 111 m² g⁻¹ for Ni/SPHD540 catalyst and from 224 m² g⁻¹ for the Al₂O₃ support to 131 m² g⁻¹ for Ni/Al₂O₃ catalyst). The significant decrease of the specific surface areas and pore

volumes of Ni/SPHD540 and Ni/Al₂O₃ catalysts is probably due to the partial blockage of the pores originally present by the NiO oxide and the destruction of the small mesopores.

The catalysts prepared by the microemulsion method exhibit different isotherms. The Ni–Al–ME catalyst presents a well-defined hysteresis loop characteristic for type IV isotherms according to the IUPAC classification [61, 62], which indicates that the catalyst is mesoporous. However, the Ni–Si–ME catalyst exhibit type II adsorption isotherm according to IUPAC in the relative pressure (P/P_0) ranges of 0–0.9. This type of isotherm is characteristic of macroporous or non-porous amorphous materials. The presence of a relatively small type H1 hysteresis at relative pressures between 0.85 and 1.0 indicates the presence of mesopores. The similar isotherm was observed for Ce-promoted illite clay-based catalyst [64]. The amounts of N₂ adsorbed are very low. The pore size distribution curve exhibits a broad peak and the obtained average pore diameter (24 nm) confirms this mesoporosity. For Ni–Al–ME catalyst, the pore size distribution is around 7 nm and therefore a relatively high surface area is registered for this latter (200 m² g⁻¹) compared to the Ni–Si–ME one (26 m² g⁻¹). This notably low value of specific surface area of Ni–Si–ME catalyst is probably due to the non-porosity of the catalyst as shown by the isotherm.

Table 3 Binding energies (e.v) of core electrons and surface compositions of the catalyst's elements

Catalyst	Ni–Al–ME	Ni/Al ₂ O ₃	Ni–Si–ME
Ni2p3/2	Peak1 (861.1) Peak2 (864.9)	Peak 1(863.4) Peak 2(865.8)	Peak1 (864.2) Peak 2 (879.2)
Ni2p3/2sat	Peak1 (882.1) Peak2 (884.7)	Peak1 (883.7)	Peak 2(880.9)
Ni2p1/2	Peak1 (870.5) Peak2 (872.9)	Peak1 (872.2)	Peak1 (869.7)
Ni2p1/2 sat	Peak1 (888.4) Peak2 (891.8)	Peak2 (890.5)	Peak2 (888.5)
Al2p-3S	82.8 77	78.1 84.1 75.6	
Si2p	–	–	110.7
Surface composition of elements (molar%)			
Si	8.7	6.8	11.8
Ni	30.7	77.5	5.5
O1s	59.2	14.9	80.3
C1s	1.4	0.9	2.2

3.1.4 XPS Results

The binding energies of the elements present in the catalysts are listed in Table 3. For both of the catalysts the XPS profiles of the fresh catalysts: general, doublet of Ni 2p_{1/2} and Ni 2p_{3/2} transitions in the 855–895 eV regions and the Si2p–Ni3p and Al2p–Ni3p are shown in Fig. 3. Both of the catalysts show two main peaks, one in the Ni2p_{3/2} and another in the Ni2p_{1/2} regions. Each of these ones is accompanied by its satellites peak indicating Ni (+2) oxidation state of Ni. Two other weak peaks observed in the Ni2p_{3/2} at 863.4 eV and in the Ni2p_{1/2} at 873 eV are attributed to Ni⁺² in the bulk NiO for Ni/Al₂O₃ and in NiAl₂O₄ for Ni–Al–ME respectively. The position values of those peaks are listed in Table 3. In the case of the Ni–Si–ME, these values both slightly shifted to lower positions with respect to the positions observed for Ni/Al₂O₃ due to the different nature of the Ni–support interactions.

For Ni–Si–ME, the Ni2p_{3/2} and Ni2p_{1/2} band at 864.2 and 883.6 eV respectively indicate that the oxidation state of Ni is Ni⁺². These peaks are accompanied by shake-up satellites at 869.0 and 890.0 eV respectively. The peaks are characteristic of Ni²⁺ state of nickel, indicating the presence of Ni₂SiO₄ [65, 66]. Another weak peak is observed at 879.2 eV. This latter is Ni³⁺ 3p_{3/2} overlapped with the peaks in the Ni2p_{1/2} spectra and may be attributed to Ni in the interface of Ni₂SiO₄–SiO₂. By analogy with the results of the study in the reference [67], the presence of Si⁴⁺ and Ni²⁺ ions in the interface region indicates that the charge disproportionate of the type: Si³⁺ – Ni³⁺ → Si⁴⁺ – Ni²⁺ occurs at the interface. The Si2p spectra of the Ni–Si–ME catalyst in oxidized form show a single, broad symmetric peak at 110.7 eV, corresponding to the Si⁴⁺ state. Using XPS, it is difficult to distinguish between Si in the form of silicates and SiO₂. The Si2p binding energies given in the literature for SiO₂ and nickel silicates are 103.3–103.8 eV [68] and 103.0–103.5 eV [66] respectively. Therefore, this main peak is assigned to Si in Ni₂SiO₄ and SiO₂.

Both of the peak positions in our spectrum are even more shifted to higher energies than the most others reported in the literature [57, 65, 66, 68, 69]. This is may be due to the strong interaction between Ni and the support with the calcinations at high temperature. For the Ni/Al₂O₃ catalyst, the Al2p peak is resolved into two peaks sat 78.1 eV, 84.1 eV and another weak one at 75.6 eV. The main former one is assigned to Al in Ni weakly interacting with Al₂O₃, the second is less important than the former and is assigned to NiAl₂O₄ spinel. However, for Ni–Al–ME the main peak assigned to NiAl₂O₄ spinel became stronger while the one assigned to Al in Ni weakly interact with Al₂O₃ became weaker. Furthermore, these Al2p peaks are observed at 82.8 and 77.0 eV, both slightly shifted with respect to the positions observed for Ni/Al₂O₃ catalyst due to the strong

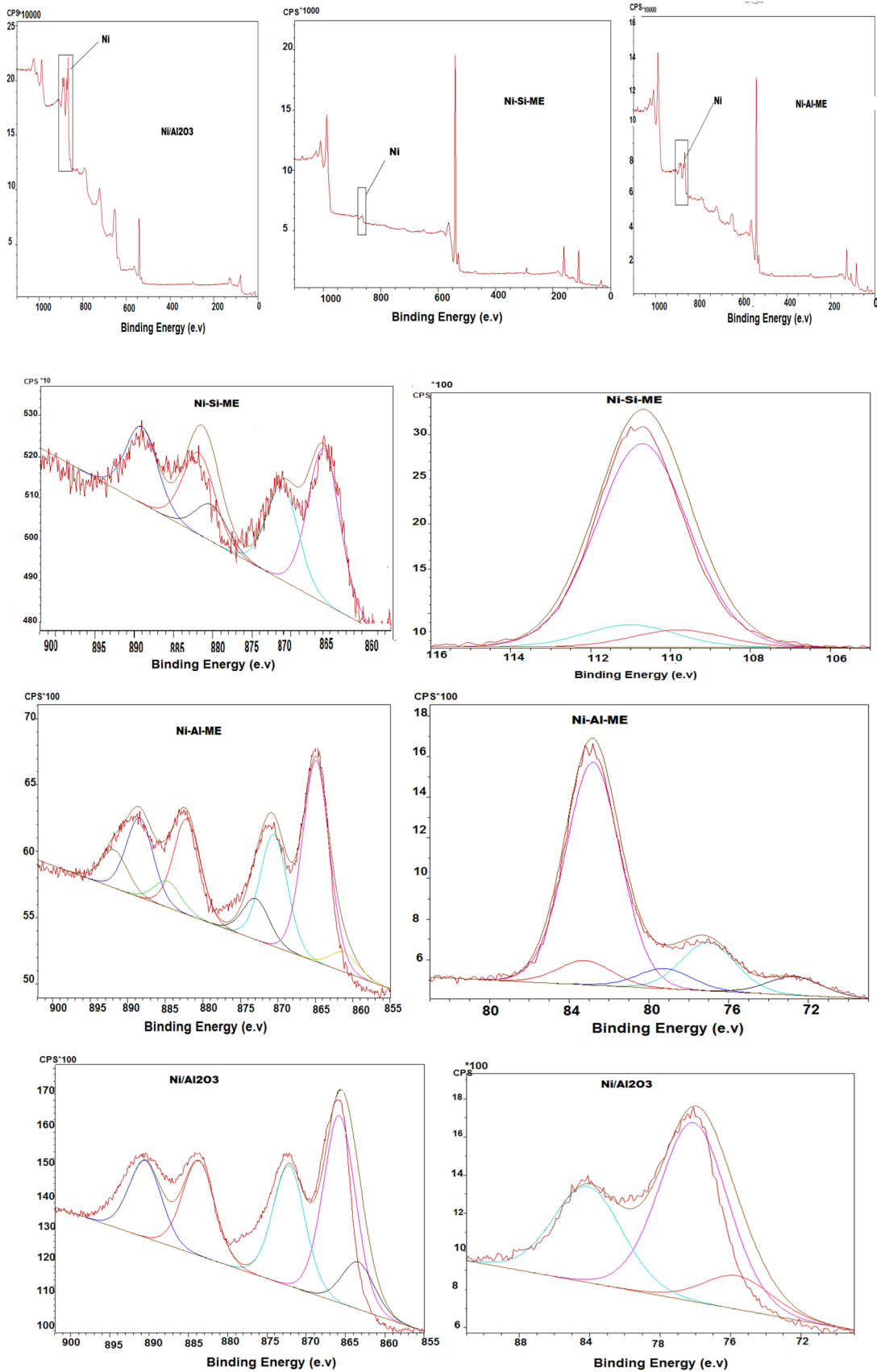


Fig. 3 XPS profiles of the fresh catalysts Ni 2p (left) and Si or Al 2p-Ni (3p) (right)

interaction between Ni and alumina support. The intermediate peak observed at 79.0 eV accompanied by a shake-up satellite peak at 83.2 eV is attributed to Al in solid solution Al₂O₃–NiAl₂O₄ spinel. The peak observed at 72.7 eV is ascribed to NiAl₂O₄ in the Ni3p region. This result is in a good agreement with the XRD and H₂-TPR results previously obtained.

Table 3 summarizes the atomic concentrations of the elements at the catalytic surface.

The concentrations of Ni are higher on the surface of catalysts prepared by the impregnation method than those prepared by microemulsion, especially on the surface of the catalyst based on alumina support. This is also observed in Fig. 3a–c which represents the peaks of the element Ni which are more intense in the case of the Ni/Al₂O₃ impregnated catalyst than those of catalysts prepared by microemulsion. This concentration is also influenced by the nature of the support in which it is more important on the catalyst Ni–Al–ME compared to the catalyst Ni–Si–ME. Knowing that the X-rays only detects the elements on the near-surface area (5 nm) do not pass through the surface more deeply to intrigue inner NiO, so that this Ni-enrichment at the surface of the Ni/Al₂O₃ impregnated catalyst is due to the presence of NiO at the surface of this catalyst together with a few amount of the spinel phase. Unlike the two catalysts prepared by the microemulsion exhibit strong interaction between Ni and the support due to the formation of Ni₂SiO₄ and NiAl₂O₄–Al₂O₃ solid solution structures in the case of the Ni–Si–ME and Ni–Al–ME catalysts respectively. This has been confirmed by the XRD analyzes where the results have shown that these are the main phases of nickel formed in these two catalysts during the ME process and no NiO existed at the surface of these two catalysts.

3.1.5 Temperature-Programmed Reduction H₂-TPR

The H₂-TPR profiles of the catalysts are shown in Fig. 4. The nature of the reduction patterns as well as the number of reducible species present in the catalyst was measured using a temperature programmed reduction in hydrogen (H₂-TPR). Both of the two catalysts prepared by the microemulsion method exhibit only one pronounced reduction peak at high temperature. For Ni–Si–ME catalyst, the maximum reduction of the single peak is registered at temperature around 692 °C and the one of Ni–Al–ME at 850 °C. In both cases, this peak is broad and intense, which corresponds to the reduction of NiO in strong interaction with the support, difficult to reduce, indicating the presence of NiAl₂O₄ spinel [57, 67–69] in the case of Ni–Al–ME catalysts and Ni₂SiO₄ [26, 48, 49, 54, 70] in the case of Ni–Si–ME. This explains that the interactions between nickel species and the silica support are accentuated with preparation by the microemulsion method and during the calcinations at high

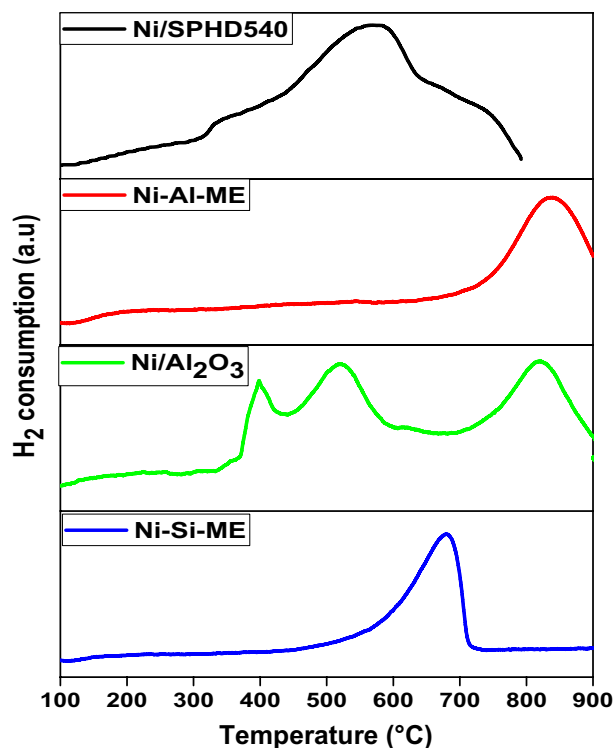


Fig. 4 H₂-TPR profiles of the catalysts

temperature. On the other hand, the reduction behavior of the impregnated catalysts is quite different from that of the one prepared using the microemulsion method which shows more than one hydrogen consumption peak. The Ni/Al₂O₃ sample exhibits three peaks centered at 400, 525 and 825 °C. They are attributed to the reduction of bulky isolated nickel oxide, NiO that interacted with the support [57, 61, 71] and NiAl₂O₄ phase [53, 54] respectively. This latter shifted toward low region 825 °C compared to that of the catalyst prepared by the microemulsion. The lower hydrogen consumption for spinel reduction is consistent with the XRD pattern in which the intensity of NiAl₂O₄ peaks decreased [57, 72]. The presence of different states of NiO is related to inhomogeneous distribution of the Ni species on the Al₂O₃ support. For Ni/SPHD540 catalyst, two reduction peaks are observed, at 340 and 585 °C. The small reduction at 340 °C may be attributed to the reduction of free NiO [26]. The broad reduction peak observed at around 585 °C is attributed to the reduction of NiO weakly interacted with the silica support [15, 24–26]. All these results are in agreement with the results of XRD.

The amount of Ni reduced in the Ni–Si–ME catalyst is not complete; the percentage of reduction calculated is 72% due to the strong interaction between Ni and SiO₂ which was not completely reduced during the reduction process at 700 °C. However, for the catalysts based on the alumina support, the reduction peak of stoichiometric NiAl₂O₄ spinel

is higher than 800 °C [57] and kept increasing over 900 °C as shown in Fig. 4. Due to limitations of our instrument, a higher temperature H₂-TPR test could not be processed. Therefore, the amount of Ni reduced in the Ni/Al₂O₄ catalyst could not be exactly determined by a H₂-TPR test. These results confirm the weak reduction of Ni₂SiO₄ and NiAl₂O₄ to Ni in the case of Ni–Si–ME and Ni–Al–ME catalysts respectively as has been suggested and interpreted in XRD pattern by weak peaks of Ni after reduction.

3.2 Catalytic Tests

3.2.1 Catalytic Activity and Stability

According to the H₂-TPR profiles, the catalysts calcined at 800 °C were reduced at the corresponding reduction peak temperatures: 700 °C and 850 °C for the catalysts based on silica and alumina supports respectively for 1 h to ensure all catalysts were reduced to the same extent. Firstly, the activity of Ni–Si–ME was conducted between the temperatures 650–800 °C and the results are shown in Fig. 5 and presented in Table 4. The methane and carbon dioxide conversions on

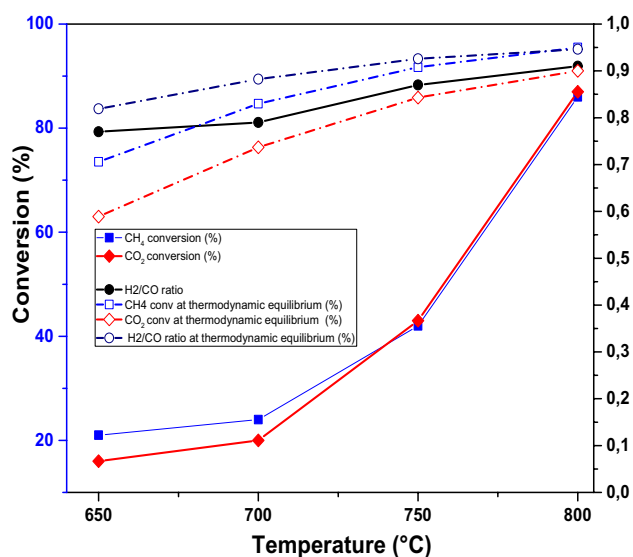


Fig. 5 Temperature dependence of catalytic activity over Ni-Si-ME catalyst

Table 4 Temperature dependence of catalytic properties over Ni–Si–ME catalyst

Reaction temperature (°C)	Ni–ME		
	X _{CH₄} (%)	X _{CO₂} (%)	H ₂ /CO ratio
650	21	16	0.77
700	24	20	0.79
750	42	43	0.87
800	86	87	0.91
At thermodynamic equilibrium at 800 °C	90	95	93/88 = 1.05

Ni–Si–ME catalyst increase with increasing temperature. They reach 86 and 87%, respectively. At low temperatures (650 and 700 °C), conversions of CH₄ are slightly higher than CO₂, but not significantly. At high temperatures (750 and 800 °C), the conversions of the two gases are of the same order. The H₂/CO ratio is less than 1 for all the reaction temperatures studied, which suggests the contribution of the inverse reaction of the gas to water (CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O), which generally accompanies the methane reforming reaction with carbon dioxide. Moreover, this molar ratio, which is far from the theoretical value at low temperatures (650 °C, 0.77) approaches the value 1 at high temperatures (800 °C). This could be due to the low contribution of this reaction at high temperature. At lower temperatures the H₂ consuming RWGS reaction and methanation, reduces the H₂/CO ratio [23]. The work done by Challiwala et al. [73] on the thermodynamics of the DRM reaction has shown that high temperatures favors the conversions of CH₄ and CO₂ and limits carbon deposition. However, high temperatures also favor the sintering of metal nanoparticles. It is therefore necessary to meet the optimal conditions of operation while minimizing the operational cost. The selection of the temperature for the catalytic test is based on the energy consumption, the activity and the optimal H₂/CO molar ratio of syngas. The catalytic activities of the catalysts at 800 °C are presented in Figs. 6 and 7. CH₄ and CO₂ conversions for Ni–Si–ME catalyst were better than for Ni/SPHD540 catalyst indicating that the Ni–Si–ME catalyst presented the highest activity. This activity increased from 65% CO₂ and 63% CH₄ conversion at the beginning of a DRM with increased reaction time to reach the stationary state with 87% CO₂ and 86% CH₄ conversion, this trend may indicate that the catalyst activation continues progressively during the reaction. Knowing that the reduction was not complete as determined by H₂-TPR analysis (the reduction percentage was 72%). The increased DRM reactivity before it reaches a steady state has also been reported for silica coated Ni/SiO₂ [74] and alumina coated Ni/Al₂O₃ [75]. Zhang et al. [76] attributed this transition period to the structural change of silica shell of the Ni@SiO₂ catalyst during the DRM.

For Ni/SPHD540, the conversion of CO₂ was higher than that of CH₄ which can be due to the occurrence of the reverse water-gas shift reaction explains why the CO

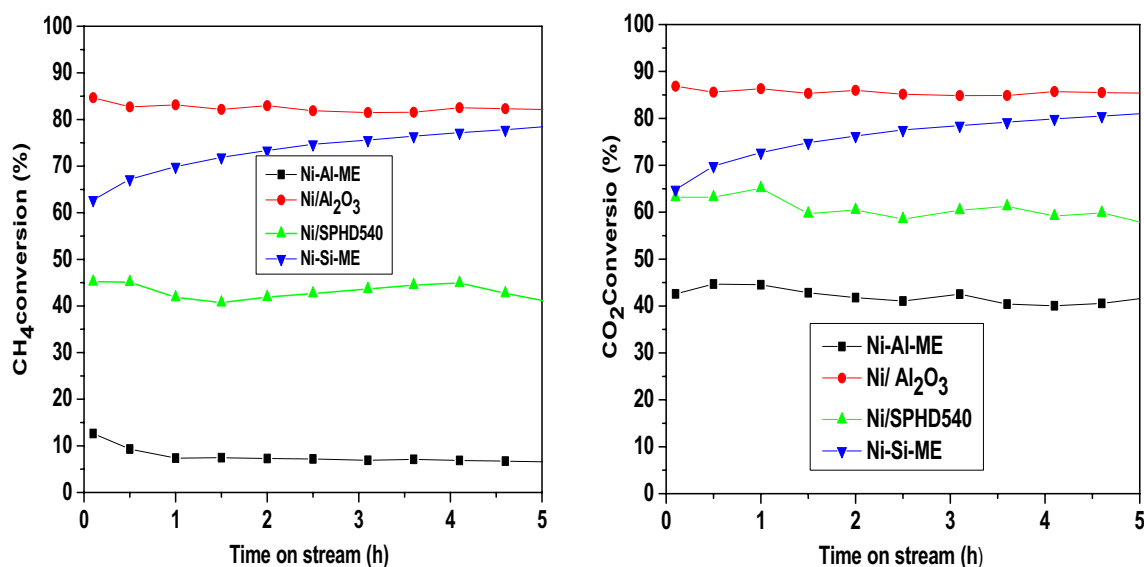


Fig. 6 Time on stream dependence of catalytic performances over catalysts

yield is higher than that of H₂ since hydrogen is consumed as CO is formed. In contrast, for Ni–Si–ME, the DRM is prevalent and the absence of secondary reactions resulted in an increase of selectivity. Yields of H₂ of 91% and CO of 100% over Ni–Si–ME catalyst were significantly higher compared to those of the Ni/SPHD540 system: yields of H₂ of 54% and CO of 74%. Syngas ratio is close to 1 (0.91) for Ni–ME and is of 0.73 for Ni/SPHD540. More active sites are formed on the surface of catalyst that possesses high dispersion of the metal on the support [77]. On the other hand, the activation of CO₂ depends strongly on the structure of the catalyst and small particle size promotes its activation [78]. The activation of CH₄ is also structure sensitive as proven in previous studies of methane activation on various nickel surfaces [79, 80]. Thus, according to the results from bibliographic references the good catalytic performances of the Ni–Si–ME are mainly due to the strong metal–support interaction which leads to the formation of fine, homogeneous metal particles after reduction, well dispersed on the support as shown by H₂-TPR, XRD and XPS results. In addition, this catalytic property has been linked to the presence of homogeneous number of acidic and basic sites which favors equivalently the adsorption of the two reactive molecules (CO₂ and CH₄) [81], therefore a good conversion as well as good selectivity to synthesis gas and an appropriate value of the H₂/CO molar ratio (which is close to 1 (0.92)) were obtained by this catalyst. This H₂/CO molar ratio result indicates that the carbon deposition reaction and the reaction of coke elimination occurred alternately [62]. A contrary result is obtained for the Ni/Al₂O₃ impregnated catalyst compared to the Ni–Al–ME catalyst prepared by the microemulsion

using the support based on alumina. However, the latter displayed poorer catalytic activity under the same conditions of the reaction and the same pretreatment with H₂. The conversion of the two gases obtained over this catalyst is 44% for CO₂ and 12% for CH₄ and non-production of CO gas was observed. Unlike its homologous impregnated Ni/Al₂O₃ catalyst which has the best catalytic performance in terms of activity (conversions 87% of CO₂ and 85% of CH₄), gas yield (87% of CO, % 81 of H₂) and H₂/CO ratio equal to 0.88 and those are comparable to Ni–Si–ME catalyst performances.

According to H₂-TPR results, the catalysts prepared by the microemulsion method showed a reduction peak at a higher temperature than those prepared by the impregnation method due to the strong metal–support interactions. Consequently, conditions of pretreatment with H₂ and reduction temperature affects catalyst properties, as reported in the literature [72]. Chen et al. [82] previously reported that the activation of alumina supported Ni catalyst happened by the reduction of NiAl₂O₄ spinel with hydrogen produced from the DRM reaction. However, the mechanism of catalyst activation should not be the reduction of NiAl₂O₄ spinel by hydrogen alone as it was recently verified by Shang et al. [57] but that NiAl₂O₄ spinel can be reduced to Ni in a reductive gas mixture (i.e., carbon monoxide and hydrogen) during the reaction at 850 °C. They demonstrated that the mixture of H₂ and CO is a better activator than H₂ alone and indicated that methane was also a reducing agent of the catalyst, but it was not as good as the mixture of hydrogen and carbon monoxide. Benrabaa et al. [69] obtained good catalytic performances in terms of activity and stability over nano-particles of NiAl₂O₄ prepared by co-precipitation

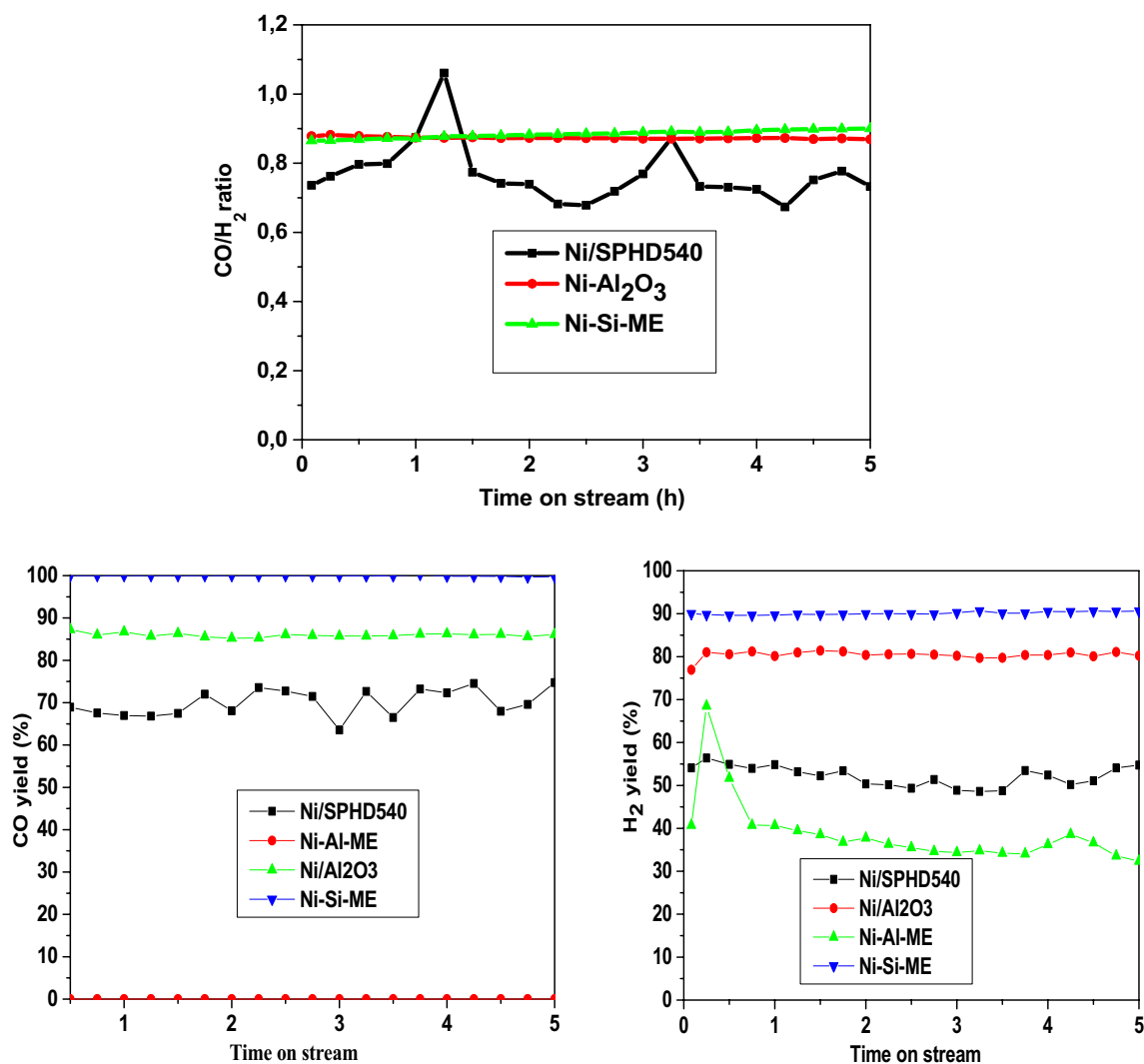


Fig. 7 Time on stream dependence of catalytic performances over catalysts

in methane dry reforming without H₂-pretreatment of the catalyst. In this study, the low reactivity of the Ni–Al–ME catalyst on the reforming of methane reaction is probably due to the non-activation with H₂ alone of the NiAl₂O₄ stoichiometric spinel which constitutes the main Ni-phase of the catalyst structure, as it was shown by the results of the XRD analyses. Accordingly, Wang et al. [72] demonstrated the higher calcination temperature caused the high temperature reduction of the NiAl₂O₄ spinel and then induced the lower catalytic activity in the dry reforming of methane. So, Ni–Al–ME catalyst must be reduced at high temperature with a mixture of H₂ and CO. On the other hand, the higher activity and stability of the Ni/Al₂O₃ impregnated catalyst is due to the presence of more Ni–Al₂O₃ interfacial sites formed after the impregnation of Ni in the mesoporous Al₂O₃ support and calcination at high temperature increased the interaction of Ni and alumina leading to the formation of

different Ni–Al species together with NiAl₂O₄ spinel. This latter improves dispersion of Ni and prevents the sintering of Ni nanoparticles as showed by XRD and XPS results. So, it is possible that NiO was reduced with H₂ alone together with a few amount of NiAl₂O₄ spinel which can be further reduced at 850 °C with the mixture of H₂ and CO produced during the reaction after the activation of NiO. This could be the reason why in most of the previously reported studies, the Ni/Al₂O₃ catalysts were reduced in H₂ at a relatively low temperature [82–84]. There was a high possibility that only NiO was reduced, but not the NiAl₂O₄ spinel. Otherwise, in the study of Enger et al. [85] it was shown that the good activity of NiAl₂O₄ sample is probably due to the presence of partially reduced NiAl₂O₄ spinel, during the catalytic test, in a reducing atmosphere, with the formation of a defective Ni_xAl_yO_z phase which possesses probably high surface oxygen mobility.

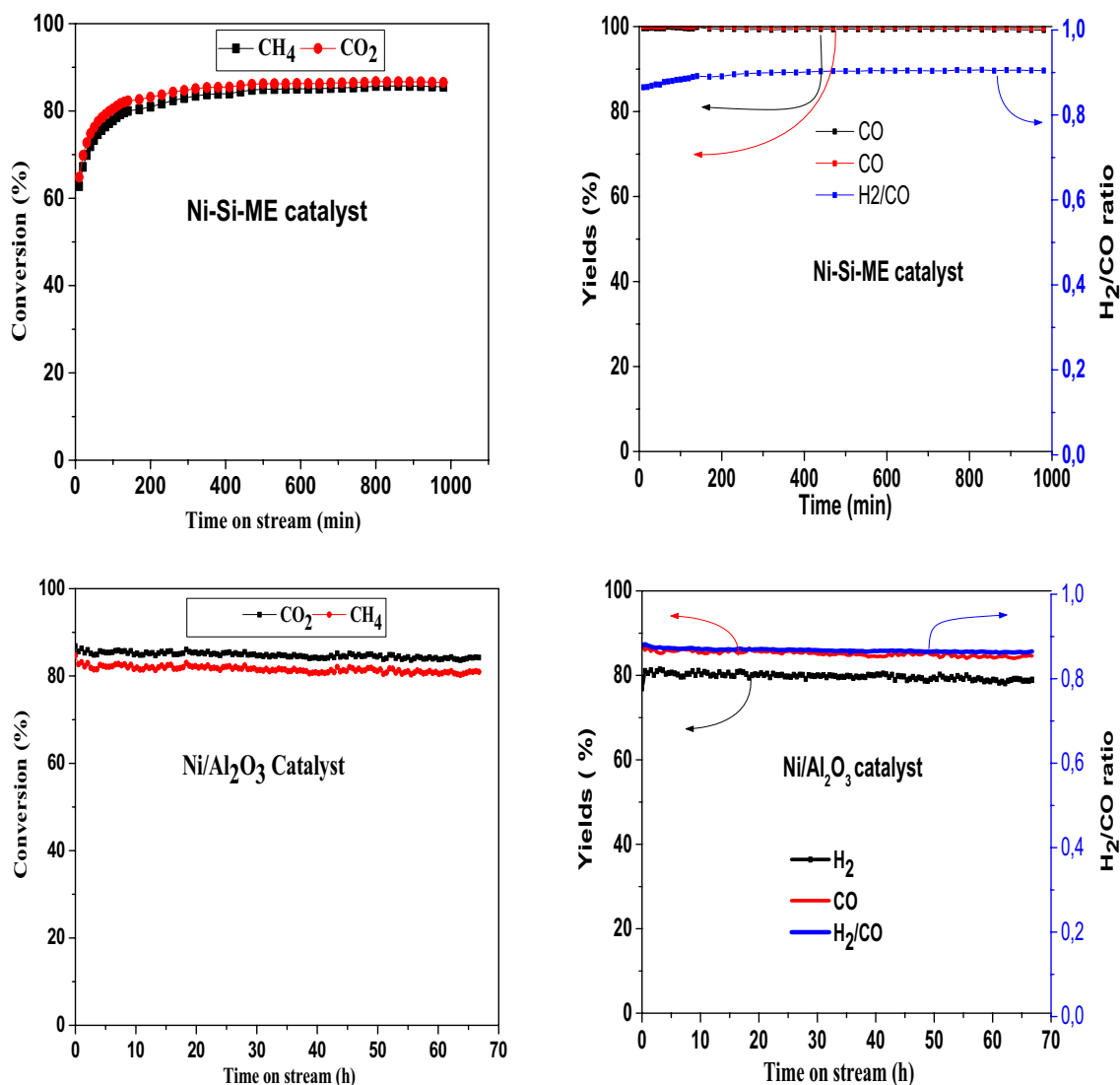


Fig. 8 The long-term catalytic stability of the Ni–Si–ME and Ni/Al₂O₃ catalysts: activity, Yields and H₂/CO ratio

3.2.2 Long-Term Catalytic Stability

The long-term catalytic stability tests of the two active catalysts were carried out at 800 °C for a period of 16 h and 66 h on Ni–Si–ME and Ni/Al₂O₃ catalysts respectively. As shown in Fig. 8. It appears clearly that the catalytic activity tested of both catalysts in DRM reaction remained stable over the period of the test. Interestingly the Ni–Si–ME catalyst, exhibits gradual increase in CO₂ and CH₄ conversions on time on stream, without any deactivation being observed on this catalyst. Similar trends were also observed for H₂/CO molar ratio (from 0.87 to 0.92) and the yield of H₂ (from 90 to 91%) and CO (100%). Figure 10 shows no exothermic peak in DTA or mass drop in TG. This means that no carbon deposited on Ni–Si–ME catalyst after 16 h on stream reaction. It was reported in the literature [62] that

the deactivation of the catalyst during the DRM reaction is due to either carbon deposition or the sintering of the active metal. The amount of carbon deposited on spent catalysts was 0%. Better catalytic stability of Ni–Si–ME is due to no carbon deposition on the catalyst surface, indicating an enhanced resistance of the Ni–Si–ME catalyst to coking. Larger sized nickel particles promote the formation of coke [15]. Therefore, the main reasons for the enhancement in the coke resistance are the strong metal–support interactions and the small nickel particles with good dispersion on the support. The catalytic performances of the catalysts obtained as results in the present work were compared with those presented in the literature (Table 5). We have not used the same reaction conditions as the gas hour-space velocity (GHSV), the dilution of the reaction gas mixture with an inert gas or a different reactor type, but since we worked in

Table 5 Recently developed catalysts for the DRM reaction

Catalyst	Ni-yolk@Ni@SiO ₂	Ni/SiO ₂	Ni/SiO ₂	NiAl ₂ O ₄	Ni/ δ -Al ₂ O ₃	Ni/Al ₂ O ₃	Ni-SiO ₂
Preparation method	ALD	Imp	Imp	Co-precipitation	ALD	Imp	Microemulsion
T(°C)	800	800	800	800	850	800	800
Conv.CH ₄ (%)	Near equilibrium	69	80	90	93	85	86
Conv.CO ₂ (%)	Near equilibrium	–	85	94	92	87	87
H ₂ /CO ratio	0.83			0.81	0.82	0.88	0.91
Coke formation (%)	0	–	0	3	0	0	0
Refs.	[33]	[31]	[32]	[60]	[49]	This work	This work

good reaction conditions by using a reaction mixture without gas diluents and under important GHSV (60,000 mLg⁻¹ h⁻¹) our results seem to be interesting for an industrial application. Furthermore, the balance between the low Ni charge and the high CO₂ and CH₄ conversions, CO and H₂ yields, the molar ratio H₂/CO close to 1 and the long term stability at the relatively high space velocity at the temperature of 800 °C underlines the performance results of our catalyst in dry reforming of methane. Li et al. [39] compared the catalytic activity of the synthesized Ni-yolk@Ni@SiO₂ nanocomposite with the one of Ni@SiO₂ in dry reforming of methane. The result found that Ni-yolk@Ni@SiO₂ shows stable and near equilibrium conversion for CH₄ and CO₂ for 90 h at 800 °C with a negligible carbon deposition. A Ni/MgO catalyst prepared by microemulsion method exhibited higher methane (49.9%) and carbon dioxide (54.80%) conversions compared to pure Ni particles (18.4% for CH₄ and 20.80% for CO₂) [50]. Likewise, the 10%Ni/Al₂O₃ catalyst prepared using the same method of preparation exhibited high activity and stability in dry reforming of methane at temperature (T = 700 °C). Lovel et al. [37] demonstrated that reduction-oxidation-reduction pre-treatment (ROR) decreased the average Ni deposit size and altered the interaction between the Ni and SiO₂ of the 10%Ni-SiO₂ catalyst which significantly enhanced catalytic performance, by increasing CH₄ conversion (from 57 to 69% at 800 °C) with comparable carbon formation between the reduced and ROR pre-treated samples. The Ni/SiO₂ catalyst prepared by incipient wetness impregnation using a novel sequential treatment method (hydrogen treatment prior to air calcination) showed an excellent catalytic performance (85% for CO₂ conversion and 80% for CH₄ conversion) with a negligible metal sintering and no carbon deposition over 100 h dry reforming of methane reaction [32].

3.3 Characterization of the Spent Catalysts

XRD, TG-DTA and SEM analysis were used to characterize the Ni-Si-ME, Ni/Al₂O₃ and Ni-Si-ME spent catalysts after 16 h, 66 h and 25 h of test, the results are exhibited in Figs. 9, 10 and 11. As shown in Fig. 9, except for the

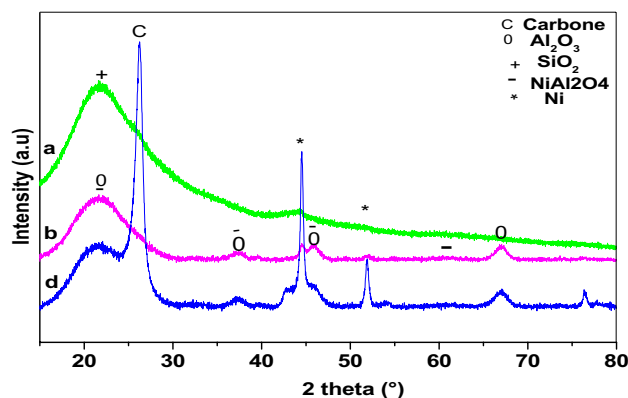


Fig. 9 Wide angle XRD patterns of the spent catalysts. (a) Ni-Si-ME, (b) Ni-Al-ME, (d) Ni/Al₂O₃

diffraction peaks at $2\theta = 44.6^\circ$, 51.8° , 76.3° attributed to (111), (200), (220) crystal faces of Ni metal phase (JCPDS 04-0850) and the peak at 22° for SiO₂, no other peaks observed on the Ni-Si-ME pattern, indicating that no other species, such as carbon generated on the catalyst after reaction, were present. The intensity of those peaks is so low that only the most intense has appeared very lightly on the diffractogram and recorded at $2\theta = 44.6^\circ$, suggesting that this catalyst showed small Ni particles < 3 nm. The Ni particles of the reduced catalyst have maintained their small size after reaction, which increases the resistance of the catalyst to carbon formation. The absence of this later explains the continuous increasing activity by consumption of H₂ to keep activating the catalyst. This result is in agreement with the work of Duprez et al. [86], who reported that the nucleation of carbon starts on particles with a diameter larger than 6 nm. The strong interaction between Ni and SiO₂ as shown by XRD, H₂-TPR and XPS analysis increases the dispersion of the metal particles after reduction on the support surface. Thus, the microemulsion proves to be an efficient preparation method for the synthesis of catalysts with a good dispersion of the active phase on the support and thus preventing the sintering of the metal particles and resisting to carbon deposition. The peaks corresponding to metallic Ni (JCPD

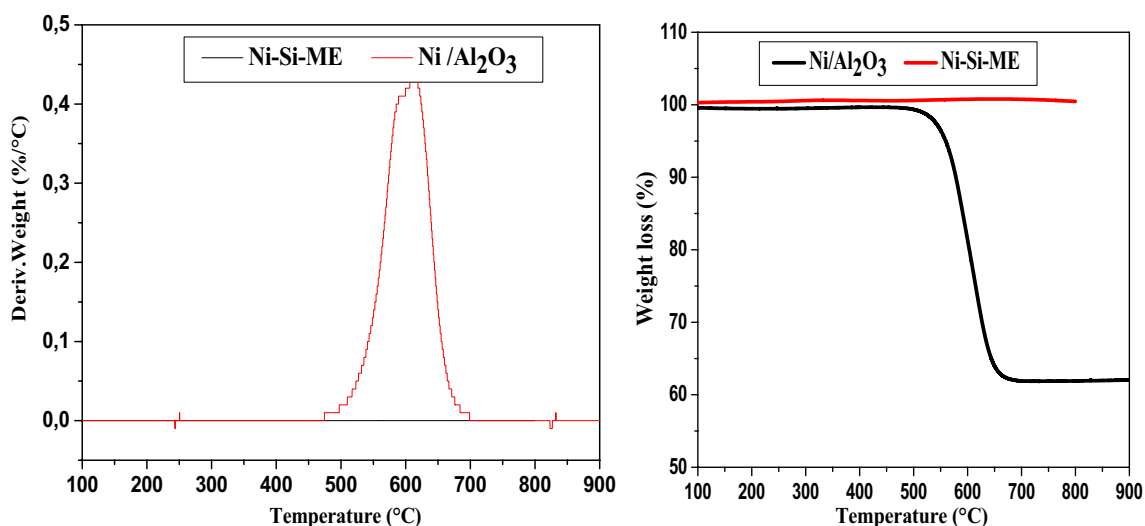
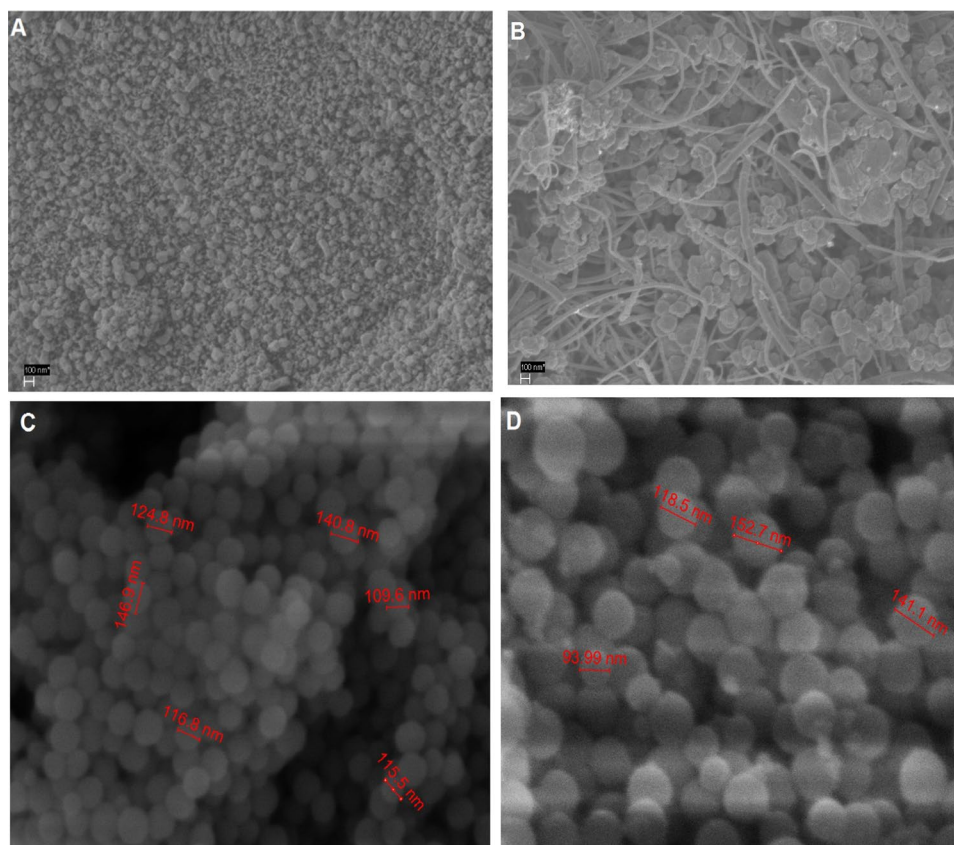


Fig. 10 ATG profiles of spent catalysts

Fig. 11 SEM images of the **a** fresh and **b** spent Ni/Al₂O₃ catalyst and **c** fresh and **d** spent Ni–Si–ME catalyst



No 03-065-2865) at 44.54°, 51.94° are also observed on the two Ni/Al₂O₃ and Ni–Al–ME after reaction as compared with the reduced catalysts (Fig. 1). However, their intensities have increased compared to the reduced catalysts due to the sintering of metallic particles of Ni during time on reaction

which is unavoidable under the reaction conditions. This increase is not significant in the case of the Ni–Al–ME spent catalyst (particle size increases from 5 to 8 nm) compared to the Ni/Al₂O₃ (particle size increases from 18 to 24 nm). This result indicates that the Ni particles on the former catalyst

showed better resistance to sintering due to the higher dispersion and homogeneity of metallic Ni on the support and the formation of NiAl₂O₄ spinel phase. However, the sintering of particles in the case of the Ni/Al₂O₃ catalyst is due to its presence in large sizes. According to the result of [87], the similar sintering behavior of the aerogel catalyst is not responsible for the catalyst deactivation. On the other hand, large Ni particles can accelerate the rate of carbon deposition on the catalysts [88]. Besides; a peak of graphitic carbon (JPCD no 01-075-1621) with hexagonal structure [89] appears on the diffractogram of this spent catalyst, with an intense signal at 26.22°. generally accepted in the

The amounts of coke deposited on spent catalysts after 16 h and 66 h reaction on Ni–Si–ME and Ni/Al₂O₃ catalysts respectively are estimated by thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA) analysis and the results are presented in Table 6 and Fig. 10. The TG curve of the spent catalyst indicated a weight loss due to the removal of the deposited carbon. From these profiles (Fig. 10), it is clear that there is no weight loss corresponding to the combustion of carbon deposited appeared on Ni–Si–ME spent catalyst. At around 100 °C a slight weight loss peak corresponding to desorption of moisture and another slight exothermic type of loss was observed at 230 °C, which was assigned to the oxidation of metallic Ni particles existed on the surface of the Ni–Si–ME catalyst support [90]. The larger sized nickel particles promote the formation of coke [15]. Therefore, the main reasons for the enhancement in the coke resistance in the case of Ni–Si–ME catalyst are the strong metal–support interactions and the small nickel particles with a good dispersion as shown by XRD, H₂-TPR and XPS analyses. Takenaka et al. [48, 49] have previously reported that the strong interactions between those particles prevent the detachment of Ni metal particles from silica supports after reduction with H₂, which leads to a high resistance to carbon deposition of coated-Ni catalysts for the steam reforming of propane. A weight loss at 500–700 °C was attributed to the combustion of carbon deposited on Ni/Al₂O₃ catalyst. The peak at this temperature range implies the formation of crystalline carbons, such as filamentous or graphitic carbon [91–93]. This signal was then employed to quantify the degree of carbon deposition (Table 6) and the deposited amount is evaluated at 38%. There are two weight loss peaks, one around 600 °C of DTA, which is attributed to the oxidation of the active carbon (amorphous carbon)

and the stronger other one, appeared around 620 °C with an exothermic peak of DTA is attributed to the oxidation of the inert carbon [90, 94]. This latter is the graphitic carbon, confirmed by peak diffraction XRD at 26° (Fig. 9). Despite the presence of a large amount of carbon on the Ni/Al₂O₃ spent catalyst, including the graphitic one which is known as the main responsible for the catalyst deactivation [95, 96], this latter remains and maintains its stability for 66 h of reaction. This meant that the carbon deposited on the surface of this catalyst has no significant effect on its activity and stability. Wang et al. [97] proposes that catalyst deactivation caused by carbon deposition depends on the amount, type and location of the carbon formed. Other authors [98] explained it by its presence with small amount compared to that of amorphous one. The same result obtained by Zhang et al. [99], they attributed the high catalytic activity and stability of 10% NiO/TiO₂–SiO₂(50:50) catalyst during 30 h of DRM and to the coexistence of these two kinds of carbon species and their participation as the reaction intermediates in the DRM reaction.

To examine the morphology of the fresh and spent catalysts and the carbon formation the SEM analysis was used. SEM images of the fresh and spent Ni/Al₂O₃ and Ni–Si–ME catalysts are shown in Fig. 11a–d. As illustrated in Fig. 11c, the particles of the Ni–Si–ME fresh catalyst prepared by the microemulsion method consists of uniform spheres, monodispersed and the surfaces of these latter were relatively smooth. Their dimensions ranged from 100 to 150 nm with average particle size around 130 nm. The dimensions of the particles obtained in [26] using deposition precipitation method to prepare a nickel-silica core shell catalyst were bigger 700 nm. Based on the SEM and TEM images of these literature results, we can conclude that the structure of our catalysts is in the form of core@shell or Ni-coated silica. After the reaction (Fig. 11d), the shape of the spheres and their dimensions have not changed, however their surface has become less smooth due to the Ni deposited on the silica and the presence of some clusters which can be the silica layers resulted after detachment of Ni⁺² from the structure of Ni₂SiO₄ after its reduction. As it appears visible in the images as white parts (Fig. 11d) no carbon filaments are formed on the spent catalyst which is in accordance with the TG and XRD results. The superior catalytic performance of this catalyst in DRM is due to the high Ni dispersion, the small and uniform Ni particle size and the strong metal support interactions. In contrary, the morphology of the fresh Ni/Al₂O₃ catalyst is totally different from the fresh Ni–Si–ME one as it is illustrated in Fig. 11a. Observation of the SEM image shows that the surface of Ni/Al₂O₃ fresh catalyst is mesoporous (supported by BET results) composed of clusters with undefined shape and different sizes due to the formation of different phases during the synthesis of the catalyst as it was demonstrated with XRD, H₂-TPR

Table 6 TGA data: the amounts of carbon deposition on the spent catalysts

Spent catalyst	Ni/Al ₂ O ₃	Ni–Al–ME	Ni–Si–ME
Amount of carbon (%)	38	–	0
Ni size (nm)	24	5	2

and XPS results. A change of morphology is observed after the catalytic test in DRM between fresh (Fig. 11a) and spent Ni/Al₂O₃ catalyst (Fig. 11b); we observe the appearance of the small particles of nickel as well as the carbon deposit. There are three kinds of carbon deposits [100]: true filaments, tubes and shell, but only the shells had a deactivating character as it has been demonstrated by previous studies [101, 102] and it is generally accepted in the literature that the most of the filamentous carbon over the spent catalysts has no influence on activity [103, 104]. It appears clearly on the image that the kind of deposited carbon is the filament one. San José et al. [105] observed that the position of the particles in the carbon filament plays an important role in the stability of the catalysts. The authors have shown that if the metal particles are at the tip or outside of the filament this does not cause any deactivation, because they remain in contact with the reagents, unlike if they were trapped in the tube. In the present study, by observing the SEM images we can see that filamentous carbon is formed besides the nano-sized catalyst particles and the metal particles are at the tip or outside, then almost all active sites are not covered by the filamentous carbon. Therefore, only limited reasons for the much better long-term catalytic stability.

4 Conclusion

In this study, the activity in methane dry reforming of silica-coated Ni and alumina-coated Ni catalysts prepared by microemulsion was investigated and compared to that of the impregnated Ni supported on mesoporous alumina and silica catalysts. Highly dispersed nickel of particle size < 6 nm on both of the two catalysts prepared by the microemulsion was successfully achieved. It was confirmed that during the microemulsion preparation, the nature of the support had a significant influence on the textural properties such as the specific surface area, the porous volume and the average diameter of the pore. These properties are significantly more important in the case of alumina-based catalyst than in the silica-based one. Among the synthesized catalysts, the silica-coated Ni and impregnated Ni supported on mesoporous alumina catalysts exhibited the excellent catalytic performance in terms of conversions compared to the rest of the catalysts and long-term stability after 16 and 66 h respectively. The good catalytic performances of Ni–Si–ME catalyst are due to the small Ni particle size and the strong metal–support interaction favoring the homogeneous distribution of the metal on the silica support. In the case of the impregnated Ni supported on mesoporous alumina catalyst those superior performances are due to the synergetic effect of different nickel species originated from different interactions between the nickel species and the support and the proper textural properties. The poor catalytic activity of the alumina coated

Ni catalyst is may be due to the unfavorable conditions of pretreatment of the catalyst. The appropriate metal–support interaction is crucial to get a nickel based catalyst with the higher activity and stability, as well as with the anti-coking ability. This comparative study will provide important indications for the development of a catalyst effective in the DRM reaction, based on both types of the support.

Compliance with Ethical Standards

Conflict of interest All authors declare that they no conflict of interest.

References

- Özkara-Aydinoğlu Ş, Erhan Aksoylu A (2013) Chem Eng J 216:542–549
- Gould TD, Montemore MM, Lubers AM, Ellis LD, Weimer AW, Falconer JL, Will Medlin J (2015) Appl Catal A General 492:107–116
- Ghelamallah M, Granger P (2012) Fuel 97:269–276
- Arbag H, Yasyerli S, Yasyerli N, Dogu G (2010) Int J Hydrog Energy 35:2296–2304
- Damyanova S, Bueno JMC (2003) Appl Catal A General 253:135–150
- Richardson JT, Paripatyadar SA (1990) Appl Catal 61:293–309
- Jóźwiak WK, Nowosielska M, Rynkowski JM (2005) Appl Catal A General 280:233–244
- Ikkour K, Sellam D, Kiennemann A, Tezkratt S, Cherifi O (2009) Catal Lett 132:213–217
- Dacquín J-P, Sellam D, Batiot-Dupeyrat C, Tougerti A, Duprez D, Royer S (2014) Chem SusChem 7:631–637
- Rezaei M, Alavi SM, Sahebdehfar S, Yan Z-F (2006) Energy Fuels 20:923–929
- Rezaei M, Alavi SM, Sahebdehfar S, Yan Z-F (2007) Mater Lett 61:2628–2631
- Sellam D, Ikkour K, Dekkar S, Messaoudi H, Belaid T, Roger AC (2019) BCREC 14:568–578
- Djaidja A, Libs S, Kiennemann A, Barama A (2006) Catal Today 113:194–200
- Liu G, Li Y, Chu W, Shi X, Dai X, Yin Y (2008) Catal Commun 9:1087–1091
- Pan Y, Liu C-J, Shi P (2008) J Power Sources 176:46–53
- Wang S, Lu GQ (1998) Appl Catal A 169:271–280
- Gao J, Hou Z, Guo J, Zhu Y, Zheng X (2008) Catal Today 131:278–284
- Guo J, Lou H, Zhao H, Chai D, Zheng X (2004) Appl Catal A 273:75–82
- York APE, Xiao T, Green MLH (2003) Green Top Catal 22:345–358
- Dissanayake D, Rosynek MP, Kharas KCC, Lunsford JH (1991) J Catal 132:117–127
- Requies J, Cabrero MA, Laura Barrio V, Güemez MB, Cambra JF, Arias P, Perez-Alonso FJ, Ojeda MP, Peña MA, Fierro JLG (2005) Appl Catal A 289:214–223
- Choudhary VR, Rajput AM, Mamman AS (1998) J Catal 178:576
- Quek X-Y, Lu D, Cheo WNE, Wang H, Chen Y, Yang Y (2010) Appl Catal B 95:374–382
- Hou Z, Gao J, Guo J, Liang D, Lou H, Zheng X (2007) J Catal 250:331–341

25. Han LJ, Li Y, Bao Z (2015) *Appl Catal A General* 49:1116–1126
26. Majewski AJ, Wood J, Bujalski W (2013) *Int J Hydrog Energy* 38:14531–14541
27. Lv X, Chen J-F, Tan Y, Zhang Y (2012) *Catal Commun* 20:6–11
28. Bian Z, Suryawinata IY, Kawi S (2016) *Appl Catal B* 195:1–8
29. Li Z, Li M, Bian Z, Kathiraser Y, Kawi S (2016) *Appl Catal B-Environ* 188:324–341
30. Das S, Ashok J, Bian Z, Dewangan N, Wai M, Du Y, Borgna A, Hidajat K, Kawi S (2018) *Appl Catal B: Environ* 230:220–236
31. Li Z, Kawi S (2018) *ChemCatChem* 10:2994–3001
32. Li Z, Jiang B, Wang Z, Kawi S (2018) *J CO₂ Utilization* 27:238–246
33. Li Z, Wang Z, Kawi S (2019) *ChemCatChem* 11:202–224
34. He S, Wu H, Yu W, Mo L, Lou H, Zheng X (2009) *Int J Hydrog Energy* 34:839–843
35. He S, Jing Q, Yu W, Mo L, Lou H, Zheng X (2009) *Catal Today* 148:130–133
36. Takahashi R, Sato S, Sodesawa T, Tomiyama S (2005) *Appl Catal A General* 286:142–147
37. Lovell EC, Fuller A, Scott J, Amal R (2016) *Appl Catal B Environ* 199:155–165
38. XY Gao, K Hidajat, S Kawi (2016) *J CO₂ Utilization* 15:146–153
39. Li Z, Mo L, Kathiraser Y, Kawi S (2014) *ACS Catal* 4(5):1526–1536
40. Boutonnet M, Lögdberg S, Svensson EE (2008) *Curr Opin Colloid Interface Sci* 13:270–286
41. Eriksson S, Nylén U, Rojas S, Boutonnet M (2004) *Appl Catal A General* 265:207–219
42. Kim W-Y, Hayashi H, Kishida M, Nagata H, Wakabayashi K (1998) *Appl Catal A General* 169:157–164
43. Bian Z, Das S, Wai M-H, Hongmanorom P, Sibudjing K (2017) *ChemPhysChem* 18:3117–3134
44. Li Z, Das S, Hongmanorom P, Dewangan N, Wai HW, Kawi S (2018) *Catal Sci Technol* 8:2763–2778
45. Xu S, Zhao R, Wang X (2004) *Fuel Process Technol* 86:123–133
46. Shiraz MHA, Rezaei M, Meshkani F (2016) *Int J Hydrog Energy* 41:6353–6361
47. Takenaka S, Huri KH, Matsune H, Kishida M (2005) *Chem Lett* 34(12):1594–1595
48. Takenaka S, Umabayashi H, Tanabe E, Matsune H, Kishida M (2007) *J Catal* 245:392–400
49. Takenaka S, Yoshiki O, Hiroshi U, Matsune H, Kishida M (2008) *Appl Catal A* 351:189–194
50. Usman M, Bin WMA, Daud W (2016) *RSC Adv* 44:38277–38289
51. Yahni N, Menad SI (2015) *Green Process Synth* 4(6):479–486
52. Takahashi R, Sato S, Toshiaki S, Norifumi N, Satoshi T, Takatoshi K, Satoshi Y (2001) *J Nanosci Nanotech* 1:169–176
53. Tomiyama S, Takahashi R, Sato S, Sodesawa T, Yoshida S (2003) *Appl Catal A* 241:349–361
54. Takahashi R, Sato S, Tomiyama S, Ohashi T, Nakamura N (2007) *Microporous Mesoporous Mater* 98:107–114
55. Sahli N, Petit C, Roger AC, Kennemann A (2006) *Catal Today* 113:187–193
56. Shamskar FR, Rezaei M, Meshkani F (2017) *Int J Energy* 42:4155–4164
57. Shang Z, Li S, Li L, Liu G, Liang X (2017) *Appl Catal B* 201:302–309
58. Jiménez-González C, Boukha Z, Delgado JJ, Cauqui MA, González-Velasco JR, Gutiérrez-Ortiz JI, López-Fonseca R (2013) *Appl Catal A General* 466:9–20
59. Guohui L, Hill LM (2006) *Appl Catal A General* 301:16–24
60. Hao Z, Zhu Q, Jiang Z, Hou B, Li H (2009) *Fuel Process Technol* 90:113–121
61. Fu Y, Wu Y, Cai W, Yue B, He H (2015) *Sci China* 58:148–155
62. Morris SM, Fulvio PF, Jaroniec M (2008) *J Am Chem Soc* 130:15210–15216
63. Akia M, Alavi SM, Rezaei M, Yan Z-F (2009) *Microporous Mesoporous Mater* 122:72–78
64. Akri M, Chafik T, Granger P, Ayrault P, Batiot-Dupeyrat C (2016) *Fuel* 178:139–147
65. Lian J, Chen S, Wang Z, O'Fallon J, Li C-Z, Garcia-Perez M (2010) *Bioresource Technol* 101:9688–9699
66. Chi Z, Rover M, Jun E, Deaton M, Johnston P, Brown RC, Wen Z, Jarboe LR (2013) *Bioresource Technol* 150:220–227
67. Xingkun Ning, Zhanjie Wang, Zhidong Zhang (2015) Fermi level shifting, charge transfer and induced magnetic coupling at La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/LaNiO₃ interface. *Sci Rep* 5:8460
68. Kim S, Kim MC, Choi SH, Kim KJ, Hwang HN, Hwang CC (2007) *Appl Phys Lett* 91:103–113
69. Benrabaa R, Barama A, Boukhlouf H, Guerrero-Caballero J, Rubbens A, Bordes-Richard E, Löfberg A, Vannier R-N (2017) *Int J Hydrog Energy* 42:12989–12996
70. Sivaiah MV, Petit S, Barrault J, Batiot-Dupeyrat C, Valange S (2010) *Catal Today* 157:397–403
71. Kim P, Joo JB, Kim H, Kim W, Kim Y, Song IK, Yi J (2005) *Catal Lett* 104:181–189
72. Wang Z, Xun H (2017) *Fuel Process Technol* 155:246–251
73. Challiwala MS, Ghouri MM, Linke P, El-Halwagi M, Elbashir NO (2017) *J CO₂ Utilization* 17:99–111
74. Woo Han J, Kim C, Park JS, Lee H (2014) *ChemSusChem* 7:451–456
75. Gould TD, Izar A, Weimer AW, Falconer JL, Medlin JW (2014) *ACS Catal* 4:2714–2717
76. Zhang J, Li F (2015) *Appl Catal B Environ* 176–177:513–521
77. Norval SV, Thomsen SJ, Webb G (1980) *Appl Surface Sci* 4:49–51
78. Segner J, Campbell CT, Doyen G, Ertl G (1984) *Surface Sci* 138:505–523
79. Kuyjpers EGM, Breedijk AK, van der Wal WJJ, Geus JW (1983) *J Catal* 81:429–439
80. Beebe Jr. TP, Wayne Goodman D, Kay BD (1987) *J Chem Phys* 87:2305–2315
81. Das S, Sengupta M, Patel J, Bordoloi A (2017) *Appl Catal A General* 545:113–126
82. Chen Y, Ren J (1994) *Catal Lett* 29:39–48
83. Baktash E, Littlewood P, Schomäcker R, Thomas A, Stair PC (2015) *Appl Catal B Environ* 179:122–127
84. Wang S, Qing Lu G (1998) *Appl Catal B Environ* 1(16):269–277
85. Enger BC, Lodeng R, Walmsley J, Holmen A (2010) *Appl Catal A General* 383:119–127
86. Duprez D, Micheli MCD, Marécot P, Barbier J, Ferreti OA, Ponzi EN (1990) *J Catal* 124:324–335
87. Hao Z, Zhu Q, Lei Z, Li H (2008) *Powder Technol* 182:474–479
88. Jiang H, Li H, Hongbin X, Zhang Y (2007) *Fuel Process Technol* 88:988–995
89. Bang S, Hong E, Baek SW, Shin C-H (2018) *Catal Today* 303:100–105
90. Nair MM, Kaliaguine S, Kleitz F (2014) *ACS Catal* 4:3837–3846
91. Horvath A, Stefler G, Geszti O, Kienneman A (2011) *Catal Today* 169:102–111
92. Kan H, Lee H (2010) *Appl Catal B* 97:108–114
93. Pan YX, Liu C-J, Cui L (2008) *Catal Lett* 123:96–101
94. Guo JJ, Lou H (2007) *Carbon* 45:1314–1321
95. Zhang WD, Liu BS (2005) *Appl Catal A General* 292:138–143
96. Effendi A, Hellgardt K, Zhang ZG, Yoshida T (2003) *Catal Commun* 4:203–207

97. Wang S, Lu GQ (1997) *Appl Catal A General* 167:271–280
98. Xu Y, Du X, Li J, Wang P (2019) *J Fuel Chem Technol* 47:200–208
99. Zhang S, Wang J (2008) *Catal Commun* 9:995–1000
100. Tracz E, Scholz R, Borowiecki T (1990) *Appl Catal* 66:133–147
101. Swaan HM, Kroll VCH, Martin GA, Mirodatos C (1994) *Catal Today* 21:571–578
102. Kroll VCH, Swaan HM, Mirodatos C (1996) *J Catal* 161:409–422
103. de Lima SM, da Silva AM, da Costa LOO, Graham UM, Jacobs G, Davis B, Mattos LV, Noronha F (2009) *J Catal* 268:268
104. Castro-Luna AE, Iriarte ME (2008) *Appl Catal A* 343:10–15
105. José-Aanso DS, Juan-Juan J, Illan-Gomez MJ, Román-Martínez C (2009) *Catal Appl A* 371:54–59

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.