

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences
Département de Chimie



Domaine : Science de la matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie de l'environnement

Mémoire de Master

Thème

Reformage à sec du méthane sur des catalyseurs à base du Nickel supporté sur des oxydes préparés par microémulsion

Présenté par :

LACHEMOT TASSADIT
KOUBA FATMA ZOHRA

Soutenu publiquement, le 14 / 07/ 2021, devant le Jury composé de :

Mme DERMICHE LEILA	Professeur	UMMTO	Présidente
Mme BENLOUNES OUARDA	MCA	UMMTO	Examinatrice
Mme DEKKAR SADIA	MCB	UMMTO	Promotrice
Mme SELLAM DJAMILA	MCA	UMMTO	Co-promotrice

Session 2020 / 2021

Remerciements

Nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté pour entamer et terminer ce mémoire.

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

*Nous voudrions tout d'abord remercier **M^{me} Dekkar Sadia, maître de conférences classe B** à l'UMMTO pour le soutien et la confiance qu'elle nous a témoignée tout au long de la période de notre travail. Nous avons profondément apprécié de travailler avec elle pour ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et son enthousiasme communicatif. Nous la remercions encore de nous avoir accordée le privilège d'être ses étudiantes.*

*Nous tenons à remercier **M^{me} Sellam Djamila, maître de conférences classe A** à l'UMMTO pour le co-encadrement de ce travail en le soutenant et en lui accordant un grand intérêt.*

*Nous tenons tout particulièrement à remercier **M^{me} Dermeche Leila, Professeur** à l'UMMTO d'avoir accepté de présider ce jury et de juger ce travail.*

*Nous remercions également **M^{me} Benlounes Ouarda, maître de conférences classe A** à l'UMMTO de nous avoir fait l'honneur de faire partie de ce jury.*

Enfin, nous remercions notre famille et en particulier nos parents, nos frères et sœurs et mon marie.

Dédicace

Je dédie ce mémoire

*A mes chers parents ma mère Zahia et mon père Youcef
Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs
encouragements.*

*A mes grands parents à qui je dois ma réussite
Boukhalifa et Foudil Tassadit Rabah et Ladjel Tassadit*

*A mes frères Rabah, Yanis et mes sœurs, Lidia, Dihia
Massissilia et son fils Abderrahim*

*A mon mari Abderrahmane et ma fille Nelia
A toutes ma famille Lachemot et Ladjel*

*A mes amies et cousins Sadek, Amina, Narimane et ma
chère binôme zozo*

*Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire,
du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.*

«DALIA»

Introduction.....1

CHAPITRE I

I. Gaz naturel.....4

I.1.Généralités.....4

I.1.2. Valorisation du méthane.....5

I.2. Reformage à sec du méthane.....6

I.3.Catalyseur du reformage sec du méthane.....7

I.3.1. Catalyseurs d'oxyde simple supporté et nature du métal.....7

I.3.2.Nature du métal.....7

I.3.3. choix de la méthode de préparation des catalyseurs.....8

- **La méthode de Co-précipitation.....8**
- **Méthode sol-gel.....8**
- **Méthode de la microémulsion.....9**
- **La méthode d'imprégnation.....9**

I.3.4. Effet du support.....10

I.4. Origine de la désactivation des catalyseurs.....14

I.4.1.Dépôt de carbone.....14

I.4.2.Frittage des particules métalliques.....15

CHAPITRE II

II.1.Synthèse des supports et catalyseurs.....17

II.1.1.Synthèse des supports.....17

II.1.2. Synthèse des catalyseurs.....19

II.2.Caractérisations des catalyseurs.....21

II.2.1. Analyse des catalyseurs par DRX.....	21
II.2.2.1. Principe de l'analyse.....	21
II.2.2.2. Résultats et discussions.....	22
II.3. Adsorption- désorption de l'azote N₂.....	25
II.3. 1.Principe de l'analyse.....	25
II.3. 2. Résultats et discussions.....	26
CHAPITRE III	
III. Etude de la réactivité des catalyseurs dans la réaction de reformage à sec du méthane.....	28
III.1. Dispositif expérimental.....	28
III.1.1. Système d'introduction et de régulation des réactifs gazeux	29
III.1.2.Réacteur catalytique et le four.....	30
III.1.3.Système analytique.....	30
III.2. Formules calculatoires	30
III.3. Conditions opératoires	31
III.4.Résultats et discussions.....	32
III.4.1.Effet de la température	32
III.4.2.Effet du temps de réaction.....	37
Conclusion.....	42
Conclusion générale.....	45

Introduction générale

Il est reconnu par les communautés scientifique, industrielle et politique du monde entier que les concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère de la terre, en particulier celle de CO₂, sont en augmentation depuis le début de l'ère industrielle.

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.

Les dernières années ont vu naître un engouement envers l'exploitation du méthane sous différentes formes, que ce soit sous la forme de gaz naturel, de gaz de schistes ou encore de biogaz. Le gaz naturel est une des sources d'énergie les plus abordables sur la planète et le développement de cette énergie est en pleine expansion un peu partout à travers le monde. Cette source d'énergie, en plus de revêtir un intérêt certain pour la production de chaleur et d'électricité, représente aussi un potentiel certain pour la production de carburants de synthèse. Toutefois, les alcanes composant le gaz naturel ne peuvent être convertis directement en carburant et requièrent d'être transformés en mélange du gaz intermédiaire, le gaz de synthèse plus propice pour les synthèses. Ce dernier, est en fait une mixture d'hydrogène et de monoxyde de carbone. La production de ce dernier à partir du gaz naturel se fait via des procédés de reformage ci-dessous :



Les agents oxydants généralement employés dans ces procédés sont la vapeur d'eau et l'oxygène. Le dioxyde de carbone peut également agir en tant qu'agent

oxydant vers une réaction portant le nom de reformage à sec. Lors de cette réaction, le méthane est oxydé en monoxyde de carbone tandis que le dioxyde de carbone est réduit en monoxyde de carbone, provoquant également la formation d'hydrogène dans un rapport équimolaire. Cette réaction est considérée très prometteuse du fait qu'elle présente un impacte positif sur l'environnement via la conversion des deux gaz à effet de serre CH_4 et CO_2 en gaz de synthèses. Sur le plan industriel cette réaction trouve son intérêt grâce à son rapport CO/H_2 obtenu proche de l'unité, idéal pour la production des produits oxygénés tels que les alcools. De plus, le gaz de synthèse H_2 , est considéré comme le carburant du futur en termes de développement des piles à combustibles, de centrales électriques et de véhicules non polluant.

Cependant, le reformage sec du méthane requiert des températures relativement élevées, de ce fait il est impératif de développer des catalyseurs actifs et stables à de plus basses températures possibles. A ce fait plusieurs catalyseurs ont été utilisés, parmi eux ceux à base de nickel qui restent les plus utilisés à cause de leur bonne activité comparable à celle des métaux nobles, leur disponibilité et leur prix relativement bas. Toutefois, le problème majeur des catalyseurs à base de nickel est le dépôt de carbone qui représente un principal poison des catalyseurs de reformage. Ce dernier influe négativement sur les performances catalytiques.

Le rôle du support est aussi important que celui du métal. En effet, le support fournit certaines propriétés texturales et structurales qui jouent un rôle important pour la stabilité de la phase active mais aussi offre la possibilité de bien disperser la phase métallique active. Par conséquent, les performances catalytiques dépendent fortement de sa nature et de ses propriétés.

Actuellement un intérêt particulier est accordé au développement d'un catalyseur à base des deux oxydes de terres rares à savoir : l'oxyde de lanthane La_2O_3 , vu son caractère basique qui rentre dans la suppression du carbone déposé en réaction CH_4/CO_2 , l'oxyde de cérium CeO_2 qui présente une bonne capacité de stockage et /ou de dégazage de l'oxygène et la zircone ZrO_2 à base de métal de transition Zirconium, qui possède des caractéristiques acido-basiques et la capacité d'adsorption de CO et de CO_2 .

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude et la comparaison des performances catalytiques des matériaux à base de nickel supportés sur l'oxyde de lanthane, de Zirconium et l'oxyde de cérium dans la réaction de reformage sec du méthane dans le but d'optimiser le meilleur. A ce fait, nous avons effectué une caractérisation texturale par la sorption d'azote et structurale par la diffraction des rayons X pour nos différents supports et catalyseurs et leur propriétés catalytiques ont été par la suite reliées à leurs propriétés physicochimiques.

Ce travail de mémoire contient trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur le gaz naturel, valorisation du méthane et quelques catalyseurs utilisés pour la réaction de reformage à sec du méthane. Le second chapitre traite les étapes de synthèse de nos supports et catalyseurs et leur caractérisation par les deux techniques utilisées, à savoir : la diffraction des rayons X (DRX) et la sorption d'azote (BET et BJH). Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés catalytiques des catalyseurs, dans la réaction de reformage à sec du méthane pour la production de gaz de synthèse (CO et H_2).

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Gaz naturel**I.1. Généralités**

Le changement climatique dû à l'augmentation des concentrations de gaz à effet de serre, en particulier le CO₂ et le CH₄ dans l'atmosphère est une grande préoccupation de la communauté mondiale. La plupart du CO₂ rejeté dans l'atmosphère est dû à la consommation des énergies fossiles telles que le charbon, le pétrole et le gaz naturel.

Parmi ces sources d'énergie, le gaz naturel. Il se trouve naturellement dans des roches poreuses sous forme gazeuse [1,2]. Il est constitué principalement du méthane avec un pourcentage de 80% et le reste c'est un mélange d'hydrocarbures : du propane (C₃H₈), du butane (C₄H₁₀), de l'éthane (C₂H₆) et du pentane (C₅H₁₂). Il contient également des impuretés, tels que les composés sulfurés (H₂S), les composés azotés, du dioxyde de carbone (CO₂) ou des métaux lourds (Hg, Pb, As), qu'il convient d'éliminer avant son utilisation [3].

Parmi ces sources énergétiques disponibles, il est le plus abondant. Ses réserves mondiales prouvées sont en constante progression et correspondent actuellement aux estimations des ressources mondiales en pétrole brut. Les réserves actuelles ont une durée de vie estimée à 60 ans environ si le rythme de consommation reste constant. Elles restent très concentrées puisque 3 pays en possèdent plus de la moitié, à savoir 26% en Russie, 15% en Iran et 14% au Qatar. L'Algérie est parmi les vingt plus grands pays du monde en termes de réserves prouvées de pétrole, avec 12,2 milliards de barils, elle est classé à la 15eme position, ce qui représente 0,8% des réserves mondiales de pétrole, qui sont estimés à 1.48 trillions de barils à la fin de l'année 2017. Selon des données satellitaires recueillies en 2020, la Russie, l'Iraq, l'Iran, les États-Unis, l'Algérie, le Venezuela et le Nigéria continuent d'occuper la tête du classement des pays émetteurs de gaz torchés pour la neuvième année consécutive depuis le

lancement du premier satellite en 2012. En effet, ces sept pays représentent 40 % de la production annuelle de pétrole à travers le monde, mais sont responsables de près des deux tiers du volume mondial de gaz torchés (65 %). D'après l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la demande mondiale de gaz est amenée à augmenter de 2,1 %/an d'ici 2030. L'Algérie est le premier pays exportateur de gaz naturel liquéfié (GNL) et le quatrième exportateur de gaz naturel. Son économie est entièrement dépendante des exportations de pétrole et de gaz, contribuant à 30% de son PIB.

Le gaz naturel est préféré à d'autres sources d'énergies pour des raisons d'ordre économique et environnemental. En effet, il peut être totalement désulfuré et sa combustion n'engendre pas de pluies acides ni de poussières. De plus, grâce à sa teneur élevée en hydrogène et à son fort pouvoir calorifique (37500 kJ. m^{-3}), il se brûle en contribuant moins que le pétrole et le charbon à l'effet de serre provoqué par l'accumulation de dioxyde de carbone dans l'atmosphère [4].

I.1.2. Valorisation du méthane

Le gaz naturel (80 % du méthane) est le plus abondant et le moins polluant. Il est utilisé principalement pour la combustion, mais également pour la production d'électricité et comme carburant automobile [5,6]. C'est la raison pour laquelle on s'intéresse à sa valorisation.

Deux voies de valorisation sont possibles. La voie directe et la voie indirecte. La première implique une transformation en une seule étape entre le méthane et l'oxygène induisant la formation de méthanol ou formaldéhyde. Cependant, cette conversion nécessite des conditions très sévères en terme de pression en raison de la forte liaison C-H qui est très stable est difficile à rompre [7]. Par

conséquent, cette voie de conversion directe du méthane est d'un intérêt industriel limité.

Actuellement, la seule voie économiquement intéressante pour la valorisation du méthane, passe par le processus indirect qui repose sur la transformation du méthane en gaz de synthèse ($H_2 + CO$). Ce mélange est en quantité variable, identifié en tant que rapport molaire H_2/CO , suivant le procédé de sa production.

Le Tableau I.1 regroupe les différents procédés utilisés pour convertir le méthane en gaz de synthèse, à savoir le vapo-reformage (par H_2O) réaction (1), l'oxy-reformage (par O_2) réaction (2) et le reformage à sec (par CO_2) réaction (3) [8].

Tableau I.1. Procédés de reformage du méthane

Procédé	Réaction	$\Delta H_{25^\circ C}$ (KJ/mol)	H_2/CO
Vapo-reformage	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ (1)	206	3
Oxy-reformage	$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$ (2)	-36	2
CO_2 -reformage	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$ (3)	247	1

I.2. Reformage à sec du méthane

Ce procédé a été développé pour la transformation du CH_4 en utilisant le reformage du méthane par CO_2 . Il a pris de l'importance depuis l'annonce de l'augmentation critique des gaz à effet de serre.

Le reformage sec du méthane est une réaction endothermique. Le domaine de température dans lequel elle est thermodynamiquement favorable, se situe au-dessus de $640^\circ C$ ($\Delta G^{25^\circ C} = +173 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta G^{800^\circ C} = -44 \text{ kJ/mol}$).

D'un point de vue environnemental, cette réaction peut contribuer à la diminution dans l'atmosphère, des concentrations de CO₂ et CH₄, considérés comme gaz à effet de serre par excellence [9] et satisfait les valeurs fixées par le protocole Kyoto pour la réduction des émissions des gaz à effet de serre et en particulier le CO₂. D'autre part, elle offre l'opportunité d'atteindre une composition du gaz de synthèse correspondant à un rapport H₂/CO égal à 1. Cette valeur est très recherchée pour la production d'oléfines selon la synthèse de Fischer-Tropsch [10] et la fabrication de l'ammoniac. En utilisant le caractère fortement endothermique de la réaction CH₄/CO₂, de nombreuses investigations sont effectuées afin d'impliquer ce type de réaction dans des procédés de transfert et/ou de stockage de l'énergie à l'exemple des procédés CALCOR et SPRAG [11,12].

I.3. Catalyseurs de reformage sec du méthane

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

Les catalyseurs supportés sont les plus utilisés dans le reformage du méthane. Généralement, ils sont composés d'un métal ou d'un oxyde métallique déposé sur un support réfractaire stable dans les conditions opératoires qui sont souvent très sévères avec des températures de réactions trop élevées (entre 650°C et 1000°C). A retenir, que dans les réactions de reformage sec du méthane, la phase active est le métal réduit [13,14].

I.3.2 Nature du métal

Le choix de la phase active affecte considérablement les performances (activité, sélectivité et stabilité) d'un système catalytique et par conséquent

peuvent être un facteur majeur et déterminant pour la commercialisation du procédé catalytique.

Généralement, l'ensemble des éléments du groupe VIII (Rh, Pt, Ir, Ni, Fe, Co, ...) à l'exception de l'osmium sont plus ou moins actifs vis-à-vis de la réaction de reformage sec du méthane. Parmi les éléments cités, ceux à base de métaux nobles présentent une meilleure activité et stabilité pour le reformage sec du méthane. Toutefois, leur utilisation reste limitée en raison de leur disponibilité et surtout leur prix exorbitant. Ainsi, les métaux de transition, plus particulièrement le nickel, reste le catalyseur par excellence des réactions de reformage du méthane à cause de son activité comparable à celle des métaux nobles et son prix relativement bas [15].

I.3.3. Choix de la Méthode de préparation des catalyseurs

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

➤ La méthode de Co-précipitation

La Co-précipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportion stœchiométrique, généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tel que: un hydroxyde (NaOH, KOH) [16], l'acide oxalique [17,18] ou encore l'ammoniaque [19]. Le précipité obtenu, filtré puis lavé, est le précurseur du catalyseur. Ce dernier,

après calcination, est converti en oxyde qui peut constituer la phase active ou le précurseur de la phase active.

➤ **Méthode sol-gel**

Le procédé sol-gel représente une autre méthode d'élaboration des catalyseurs. Le principe de cette méthode consiste à préparer un gel à partir de la polymérisation des précurseurs moléculaires en solution en ajoutant un agent chélatant, sous agitation et chauffage à 80°C jusqu'à la formation du gel. Ensuite le gel obtenu est séché lentement à l'étuve pendant une nuit à 110°C, puis calciné pour former la structure d'oxyde. Les agents chélatants les plus couramment utilisés sont les poly phosphates ou bien les acides carboxyliques comme par exemple l'acide citrique et pour les précurseurs on utilise soit les alcoxydes métalliques ou bien les sels métalliques (chlorures, nitrates...etc.).

➤ **Méthode de la microémulsion**

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) [20]. 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 [21,22] qui servent de références aux rappels bibliographiques.

➤ **Méthode d'imprégnation**

Cette méthode consiste en une imprégnation du support avec la solution du sel précurseur. La préparation des catalyseurs par imprégnation est la méthode la moins onéreuse et a priori la plus facile à développer. Deux approches sont possibles :

- L'imprégnation à sec, pour laquelle le volume de la solution du sel métallique correspond au volume poreux du support.
- L'imprégnation avec excès, où le volume de la solution du sel est supérieur au volume poreux du support. Elle peut être réalisée de deux façons différentes: avec ou sans interaction entre le métal et le support. Dans le second cas, la solution de sel est mise au contact avec le support, agité puis la solution est simplement évaporée, laissant ainsi le métal se déposer dans la porosité du support.

Il existe dans la littérature d'autres méthodes de préparation des catalyseurs, on ne peut pas toutes les évoquées dans cette étude. On a contenté seulement de citer les techniques les mieux et les plus utilisées pour l'élaboration des systèmes catalytiques avec les caractéristiques souhaitées. Dans ce présent travail, nous avons utilisé la méthode de microémulsion pour la synthèse de nos supports et la méthode d'imprégnation pour la synthèse de nos catalyseurs.

I.3.4.Effet du support

Le rôle du support est aussi important que celui du métal. En effet, le support fournit certaines propriétés texturales et structurales qui joue un rôle important pour la stabilité de la phase active mais aussi offre la possibilité de bien disperser la phase métallique active. De plus, la sélection du support doit prendre en compte ses propriétés texturales et chimiques telles que la surface, la porosité, les propriétés redox, la basicité de surface et la capacité de stockage de l'oxygène, dans le but d'augmenter l'interaction métal-support et la dispersion

des particules métalliques actives, empêcher le frittage ainsi que la formation du coke.

La réaction du reformage sec du méthane, implique l'adsorption et la dissociation de CO_2 à la surface du catalyseur, cette adsorption dissociative est meilleure sur des sites basiques, vu l'acidité de CO_2 [23-25].

Le support facilite la formation de fines particules métalliques, permet une meilleure dispersion de la phase active et de ce fait offre une grande surface spécifique et une bonne activité catalytique.

Différents supports ont été utilisés pour disperser le Ni ou d'autres particules du métal actif. Ces supports incluent principalement CeO_2 , ZrO_2 et La_2O_3 [26-29]. Les performances catalytiques dépendent fortement de la nature et des propriétés du support. Son influence est généralement liée aux propriétés physico-chimiques et peut être ajustée de différentes manières : en variant la dispersion de la phase active, et en modifiant la réductibilité des précurseurs oxydes en jouant sur l'interaction entre la phase active et le support [30].

Actuellement un intérêt particulier est accordé au développement d'un catalyseur à base d'oxyde de lanthane La_2O_3 vu son caractère basique qui rentre dans la suppression du carbone déposé en réaction CH_4/CO_2 [31,32] et le développement des catalyseurs supportés sur l'oxyde de cérium CeO_2 [33,34] qui présente une bonne capacité de stockage et /ou de dégazage de l'oxygène [35].

La cérine (CeO_2), ou oxyde de cérium, adopte une structure de type fluorite CaF_2 . Les anions O^{2-} occupent les sites tétraédriques formant un sous-réseau cubique simple dans lequel les cations Ce^{4+} , formant un sous-réseau cubique à face centrées, occupent la moitié des sites cubiques.

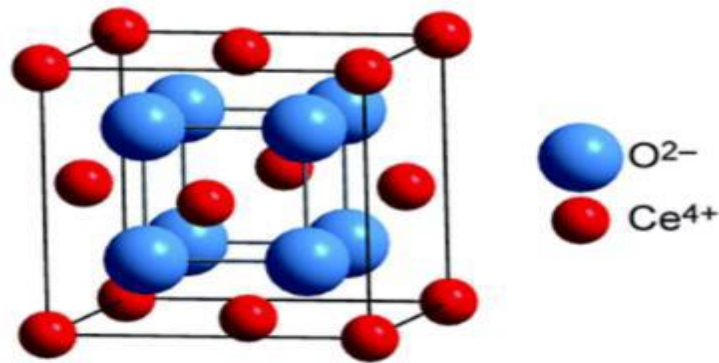
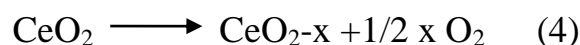


Figure I.1. Structure cristalline de la cérine CeO₂

C'est un matériau reconnu pour ses propriétés redox uniques. L'activité importante de la cérine dans plusieurs réactions est généralement attribuée aux propriétés redox du couple Ce⁴⁺/Ce³⁺ qui proviennent d'une forte mobilité d'oxygène. Ce processus de mobilité d'oxygène par captage et relâchement d'oxygène entre la forme CeO₂ sous conditions oxydantes et la forme Ce₂O₃ sous conditions réductrices peut être représenté par l'équation suivante :



En reformage à sec méthane par CO₂, la cérine faiblement basique va permettre d'activer le CO₂ (accepteur d'électron). Elle est souvent utilisée comme support ou promoteur structurel et électronique, car elle permet d'inhiber la formation de coke en changeant de forme entre CeO₂ et Ce₂O₃ dans des conditions oxydantes et réductrices respectivement.

La zircone (ZrO₂) a reçu une attention particulière en tant que support de catalyseur ou promoteur en raison de ses caractéristiques acido-basiques et de sa capacité d'adsorption de CO et de CO₂ [36,37]. La zircone est un matériau polymorphe c'est-à-dire qu'il peut prendre différentes structures cristallines de même composition chimique. Il existe trois structures cristallines de ZrO₂ (Figure I.2), à savoir les formes monocliniques m-ZrO₂ (P21/c), tétragonale t-ZrO₂ (P42/nmc) et cubique c-ZrO₂ (Fm3m).

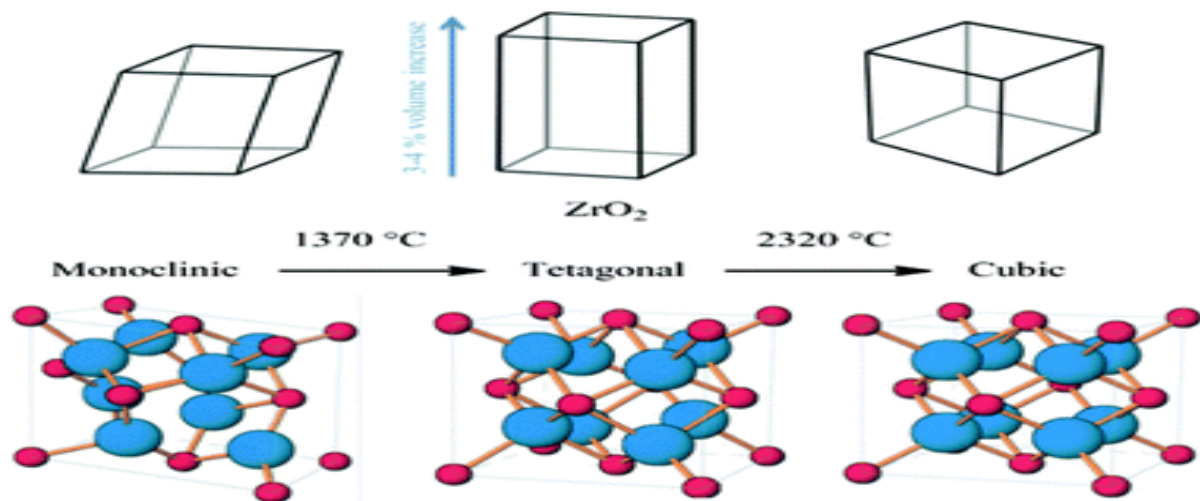


Figure I.2. Transformation de ZrO_2 : changements de maille et systèmes cristallins associés

La différence majeure entre ces trois phases principales m -, c - t - ZrO_2 est le changement de coordination des atomes de Zr qui est de 7 dans la phase monoclinique alors que la coordinence est de 8 pour les deux autres. La phase m - ZrO_2 est thermodynamiquement la plus stable en-dessous de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, mais les phases tétragonale et cubique sont stabilisées à ces températures par dopage avec des cations de faible valence. Dans la plupart des cas, t - ZrO_2 et c - ZrO_2 sont les plus adaptées à l'application industrielle, car les propriétés de résistances mécaniques de m - ZrO_2 sont très mauvaises. Cependant, le catalyseur Ni/t - ZrO_2 est sensible à la désactivation à des températures élevées principalement en raison de la transformation de t - ZrO_2 en m - ZrO_2 qui diminue la surface de ZrO_2 et la dispersion de Ni.

Plusieurs travaux ont été effectués sur la réaction de reformage à sec du méthane en utilisant des catalyseurs à base de Nickel de structures bien définie et supportés [38 - 41]. Parmi eux, ceux utilisant un catalyseur à base de Nickel à

(17%) supporté [42] ont permis de trouver le classement suivant par ordre décroissant d'activité en reformage sec du méthane à 650°C.



Dans une autre étude sur le reformage du méthane par CO₂ en présence de catalyseurs au nickel déposé sur différents supports, Swaan et al. [43] ont proposé le classement suivant des activités relatives des catalyseurs selon le support utilisé :



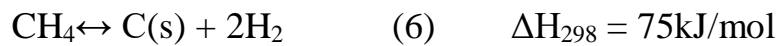
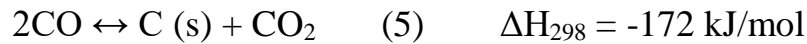
D'autre part, M.M. Barroso-Quiroga et al [44] ont étudié la réaction de reformage à sec du méthane sur une série de catalyseurs à base de 10% en Ni supportés sur différents supports oxydes (Al₂O₃, CeO₂, La₂O₃, ZrO₂), préparés par imprégnation. Les résultats ont montré que le catalyseur à base de support ZrO₂ présente une meilleure stabilité durant la période de test. Le catalyseur à base de support CeO₂ est aussi actif, par contre il se désactive au cours de la réaction.

I.4.Origine de la désactivation des catalyseurs

I.4.1.Dépôt de carbone

Pour les réactions catalytiques impliquant des hydrocarbures (ou même des oxydes de carbone), des réactions secondaires se produisent à la surface du catalyseur menant à la formation de résidus carbonés ce qui est connu par le phénomène de craquage, désignés sous le nom de coke ou de carbone, qui tendent à couvrir physiquement la surface active. Les dépôts de coke peuvent désactiver totalement le catalyseur par recouvrement des sites actifs, ou par blocage des pores.

Habituellement, le carbone est engendré soit par la dismutation de CO en C et CO₂ (réaction de Boudouard) [45,46] soit par la décomposition du méthane [47], schématisées par les deux réactions suivantes respectivement



Le carbone déposé peut être éliminé par réaction entre ce carbone et la vapeur d'eau (éq 8), formée par la réaction inverse du gaz à l'eau (éq 7)



I.4.2.Frittage des particules métalliques

La désactivation des catalyseurs de reformage du méthane est assimilée à la diminution de la surface active qui résulte de phénomène de frittage des particules métalliques, ce qui favorise la formation de carbone inactif [48]. Ce frittage entraîne une diminution de la dispersion de l'espèce active par migration et agglomération des particules métalliques. L'accumulation de carbone et la formation de coke (espèces carbonées hydrogénées) contribuent à la désactivation des catalyseurs de reformage sec de méthane par blocage des sites actifs.

L'objectif de travail

Dans ce présent travail, nous avons préparé une série de catalyseurs à base du nickel : Ni/CeO₂, Ni/ZrO₂ et Ni/La₂O₃ supporté par trois différents supports oxydes. Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation et les supports correspondants par la méthode de microémulsion. Les catalyseurs synthétisés ont été testés dans la réaction de reformage à sec du méthane, dans le but d'optimiser le plus performant et à faible coût. Par conséquent leurs propriétés catalytiques ont été étudiées et comparées à leurs propriétés physico-chimiques.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation des catalyseurs

Ce chapitre décrit, dans une première partie, les deux méthodes de préparation utilisées pour la synthèse : la microémulsion pour la synthèse de nos supports (ZrO_2 , CeO_2 et Al_2O_3) et l'imprégnation sèche pour la synthèse des catalyseurs imprégnés correspondants (Ni/ZrO_2 , Ni/CeO_2 et Ni/Al_2O_3) et dans une seconde partie, les deux techniques de caractérisations physico-chimiques, texturale et structurale. Les résultats de caractérisation obtenus ainsi que leur interprétation sont aussi détaillés dans cette seconde partie de ce chapitre.

II.1.Synthèse des supports et catalyseurs

II.1.1.Synthèse des supports

Les supports des catalyseurs utilisés dans ce présent travail sont à base de CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 . Ils ont été synthétisés par la méthode de microémulsion. Cette dernière 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 [49] et Jahanjeer Ahmed et al [50].

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 de précurseur du support, Nitrates de Zr, Ce et La avec la phase organique qui est composée de (14,5% Titon X (TX-100), 12,5% butan-1-ol et 58% cyclohexane).
- Une microémulsion inverse contenant l'agent précipitant obtenue en mélangeant 15% de la solution aqueuse en ammoniacque NH_4OH avec la phase organique (14,5% TX-100, 12,5% butan-1-ol et 58% cyclohexane).

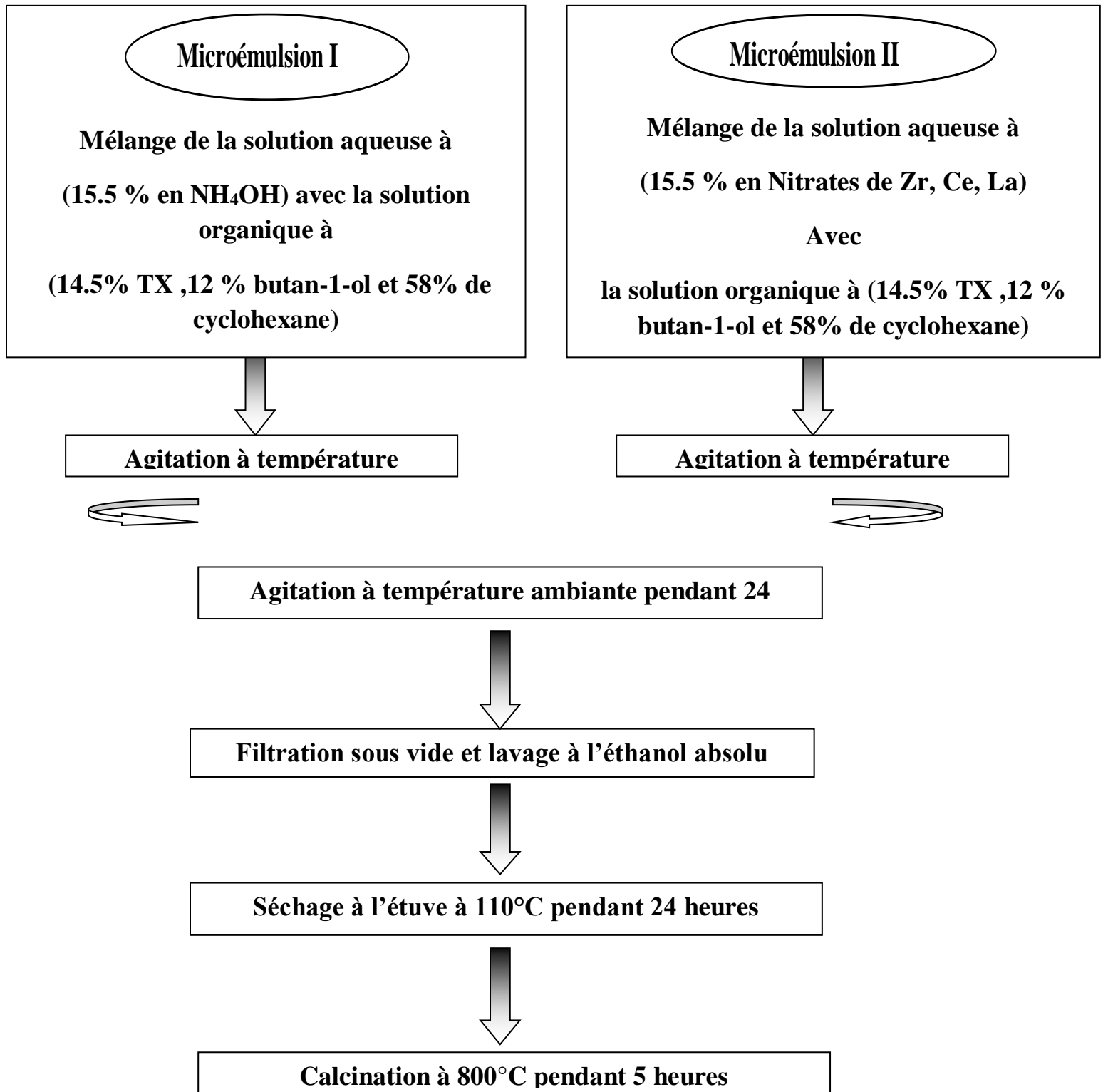


Figure. II.1. Préparation des supports par microémulsion (ME)

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 5°C. min⁻¹.

II.1.2. Synthèse des catalyseurs

Les supports synthétisés ont été ensuite imprégnés du Nickel en utilisant la méthode d'imprégnation à sec pour obtenir une série de trois catalyseurs : Ni/CeO₂, Ni/ZrO₂, Ni/La₂O₃. Le pourcentage du Nickel utilisé dans les catalyseurs par imprégnation est fixé à 10%. Cette synthèse a pour but l'étude de l'effet de la nature du support sur les propriétés physicochimiques et catalytiques.

Les catalyseurs de cette série sont symbolisés et répertoriés dans le Tableau.II.1 comme suit :

Tableau. II.1.Supports et catalyseurs

Support	CeO ₂	ZrO ₂	La ₂ O ₃
Méthode de préparation utilisée	Microémulsion	Microémulsion	Microémulsion
Symbole	CeO ₂	ZrO ₂	La ₂ O ₃
Catalyseur	10%Ni/CeO ₂	10%Ni/ZrO ₂	10%Ni/La ₂ O ₃
Méthode de préparation utilisée	Imprégnation	Imprégnation	Imprégnation
Symbole	Ni/CeO ₂	Ni/ZrO ₂	Ni/La ₂ O ₃

La méthode d'imprégnation sèche consiste à imprégner goutte à goutte une masse des supports CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 avec une solution de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Cette étape est suivie de séchage à 110°C pendant une nuit et ensuite une calcination dans un four à moufle à 600°C pendant 3h.

Les calculs effectués pour leur synthèse par cette méthode sont les suivants :

Calcul de la masse de l'oxyde de nickel (NiO) qu'il faut utiliser

10g de NiO	—————→	100g de catalyseur
mNiO	—————→	0,2g catalyseur

$$m \text{ NiO} = 0,2 * 10 / 100 = 0,02 \text{ g}$$

1mol NiO	—————→	1molNi
----------	--------	--------

(58,7 + 16)	—————→	58,7
-------------	--------	------

0,02g	—————→	mNi
-------	--------	-----

$$m\text{Ni} = 0,02 * 58,7 / 74,7 = 0.015 \text{ g}$$

$$m \text{ support} = 0,2 - 0,015 = 0,185 \text{ g}$$

Calcul de la quantité de Ni (NO₃)₂.6H₂O nécessaire pour avoir 0,015 g de Ni

1mol Ni (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	—————→	1 mol Ni
--	--------	----------

290,81 g	—————→	58,7 g
----------	--------	--------

m nitrates	—————→	0,015g
------------	--------	--------

$$m \text{ nitrates de Ni} = 0,015 * 290,81 / 58,7 = 0,07\text{g.}$$

Nous avons effectué la même méthode pour le calcul des trois catalyseurs de la série.

Les supports ainsi que les catalyseurs synthétisés ont été ensuite caractérisés par la diffraction des rayons-X (DRX) et l'adsorption – désorption d'azote liquide (BET, BJH). Leur caractérisation permet de déterminer leurs propriétés physico-chimiques. Ces propriétés se résument en caractérisation texturales et structurales à savoir la détermination de : la structure des phases formées et la taille des particules (DRX), la surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores (adsorption de N₂).

II.2. Caractérisations des catalyseurs

II.2.1. Analyse des catalyseurs par DRX

II.2.2.1. Principe de l'analyse

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

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

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

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

Θ : Angle de diffraction.

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

n : Nombre entier.

Les diffractogrammes ont été enregistrés pour 2θ compris entre 10° et 80° . Une autre information que l'on peut obtenir des diagrammes de diffraction de RX, est la taille moyenne des cristallites. Il existe plusieurs méthodes pour l'évaluer. La

plus connue est la méthode de Debye-Scherrer. On peut évaluer la taille moyenne des cristallites en appliquant la relation suivante en calculant la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic.

$$D = k \lambda / (H \cdot \cos\theta) \text{ tel que :}$$

D : Taille moyenne des cristallites (Å)

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

λ : Longueur d'onde du faisceau incident

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

II.2.2.2. Résultats et discussions

Les supports et les catalyseurs préparés ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) dans le but de déterminer les structures cristallines formées. Les diffractogrammes obtenus sont donnés sur la figure II.2 représentée ci-dessous.

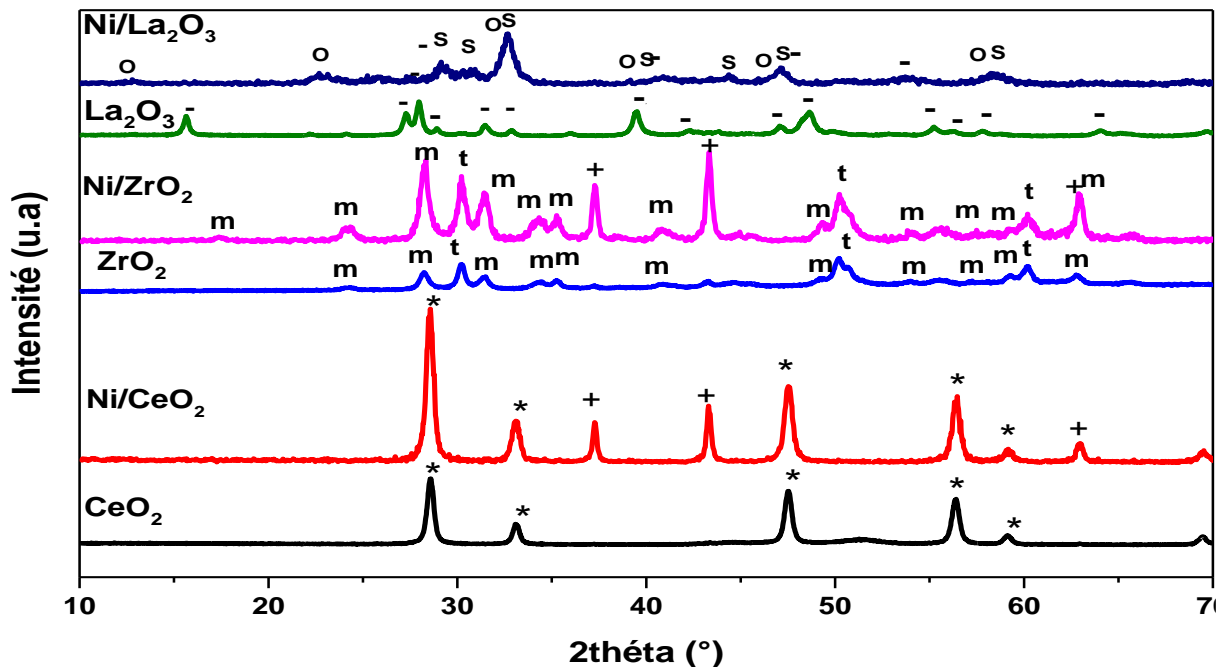


Figure II.2: Diffractogrammes DRX des supports et catalyseurs

* : CeO₂ + : NiO m : ZrO₂ monoclinique t : ZrO₂ tétragonale

s : pérovskite NiLaO_{2.7} o : La₂NiO₄ - : La₂O₃

L'ensemble des diffractogrammes obtenus pour tous les supports révèlent des structures qui les caractérisent à savoir La_2O_3 de structure cristalline hexagonale P-3m1(01-083-1345) pour le support à base de Lanthane, deux structures cristallines qui caractérisent le support ZrO_2 : la Phase monoclinique Baddeleyite (98-006-0900) de groupe spatial P121/C1 et ZrO_2 tétragonale de groupe spatiale P42/nmc (01-079-1769) et CeO_2 de structure cubique Fm-3m (01-081-0792) pour le support CeO_2 .

Les diagrammes de diffraction du catalyseur Ni/ CeO_2 révèlent des pics de NiO de la structure cristalline cubique Fm-3mdite (01-081-0792) caractérisée par les pics situés à $2\Theta = 37,29 ; 43,45 ; 62,88$ et des réflexions associées à CeO_2 de structure cubique Fm-3m (01-081-0792) caractérisée par des pics de diffraction situés à $2\Theta = 28,4 ; 33,18 ; 47,42 ; 56,45 ; 59,18 ; 69,45$. Les diagrammes DRX du catalyseur Ni/ La_2O_3 montrent la présence de deux structures d'oxydes mixtes pérovskites $\text{LaNiO}_{2,7}$ de structure anorthic (00-037-0928) à $2\Theta = 23,05 ; 32,77 ; 40,5 ; 47,14 ; 58,50 ; 68,76$ et La_2NiO_4 tétragonale P42 /ncm (01-079-0953) à $2\Theta = 32,50 ; 46,87 ; 31,54$. En plus de ces deux oxydes mixtes, une structure caractérisant le support La_2O_3 hexagonale P-3m1 (01-083-1345) apparaît aussi à $2\Theta = 26,06 ; 29,21 ; 27,57 ; 30,85 ; 42,08 ; 44,68 ; 47,28 ; 53,58 ; 60,8$. Le diagramme DRX du catalyseur Ni/ ZrO_2 montre en plus de la formation de NiO hexagonale de groupe spatial R-3m (98-009-2129) à $2\Theta = 37,56 ; 43,45 ; 63,02 ; 75,74$, la présence de deux structures cristallines qui caractérisent le support ZrO_2 : la Phase monoclinique (98-006-0900) de groupe spatial P121/C1 à $2\Theta = 17,58 ; 24,42 ; 28,4 ; 31,4 ; 34,5 ; 35,5 ; 42,2 ; 50,28$ et ZrO_2 tétragonale de groupe spatiale P42/nmc (01-079-1769) situé à $2\Theta = 30,31 ; 34,69 ; 43,17 ; 50,84 ; 60,28 ; 73$. Ces deux structures ont été obtenues dans les travaux de la littérature [44].

La taille des particules de NiO obtenues pour les différents catalyseurs, calculées en utilisant la relation de Debye Scherrer, sont répertoriées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.2. Taille moyenne des particules (nm) calculée par DRX des catalyseurs frais

Support	CeO ₂	ZrO ₂	La ₂ O ₃
Phases détectées et leurs structures	CeO ₂ Cubique, Fm-3m	ZrO ₂ Monoclinique, P121/C1	La ₂ O ₃ Hexagonale P-3m1
		ZrO ₂ Tétraogonale P42/nmc	
	Ni /CeO ₂	Ni/ZrO ₂	Ni/La ₂ O ₃
Phases détectées et leurs structures	NiO Cubique, Fm-3m	NiO hexagonale, R3-m	LaNiO _{2,7} anorthic
	CeO ₂ Cubique, Fm-3m	ZrO ₂ Monoclinique, P121/C1	La ₂ NiO ₄ Tétraogonale P42/nmc
		ZrO ₂ tétraogonale P42/nmc	La ₂ O ₃ hexagonale P-3m1
Taille des particules de NiO(nm)	39	28	7,8

Il ressort des résultats que les tailles des particules obtenues pour le catalyseur à base de support Lanthane est la plus faible comparée à celle obtenue pour les deux autres catalyseurs de la série .Ce résultat indique une bonne dispersion de Ni dans le support Lanthane dans le cas du catalyseur Ni/La₂O₃. Cela est due aux fortes interactions Ni-Supports qui engendrent la formation de deux phases mixtes

pérovskites $\text{LaNiO}_{2,7}$ et La_2NiO_4 . Un ordre décroissant de la taille des particules de NiO des différents catalyseurs est obtenu et est donné par la séquence suivante :

$$T_p \text{ Ni/La}_2\text{O}_3 > T_p \text{ Ni/ZrO}_2 > T_p \text{ Ni/CeO}_2$$

Les tailles de particules de NiO des deux catalyseurs 15% Ni/CeO₂ et 15%Ni/La₂O₃ préparés par imprégnation obtenues par les auteurs N.Yahi et al [51,52] sont respectivement de l'ordre de 35 nm et 17.5 nm. Ce qui est en accord avec le résultat obtenu sur le catalyseur Ni/CeO₂, par contre loin de celui obtenu sur le catalyseur Ni/La₂O₃

II.3.Adsorption-désorption de l'azote N₂

II.3.1.Principe de l'analyse

La mesure de la surface spécifique est réalisée par adsorption - désorption d'azote à -196°C selon la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T). Le principe de cette méthode est basé sur l'adsorption physique d'un gaz (N₂) par un solide avec une augmentation progressive de la pression d'azote en isotherme jusqu' à la pression de saturation, suivie par une désorption. La détermination du volume d'azote adsorbé nécessaire pour former une monocouche permet de calculer l'aire spécifique de ce solide. Selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), les pores sont classés selon leur taille

- (i) les pores dont la largeur dépasse environ 50 nm sont appelés macropores ;
- (ii) les pores de largeur comprise entre 2 nm et 50 nm sont appelés mésopores ;
- (iii) les pores d'une largeur n'excédant pas environ 2 nm sont appelés micropores.

L'utilisation de cette technique, dans notre présent travail a pour objectif de déterminer la surface spécifique (m^2/g) par la méthode BET, le volume poreux (cm^3/g) et la taille des pores (nm) par la méthode BJH. Pour ces mesures un porosimètre Coulter SA 3100 a été utilisé, il permet d'obtenir d'une manière automatisée les isothermes d'adsorption-désorption à 77 K. Avant l'analyse l'échantillon subit un dégazage pendant une nuit à une température de 250°C.

II.3.2. Résultats et discussions

Les surfaces spécifiques, les volumes poreux et les diamètres des pores ainsi que les tailles des cristallites calculées à partir de l'équation de Debye-Scherrer par rapport aux deux pics les plus représentatifs de chacun de ces catalyseurs sont consignés au Tableau III.3 ci-dessous :

Tableau II.3 : Les propriétés texturales des Catalyseurs frais

Catalyseur	Ni /CeO ₂	Ni/ZrO ₂	Ni/La ₂ O ₃
Surface spécifique (m^2/g)	15,3	24,6	116
Volume poreux (cm^3/g)	0,091	0,053	0,130
Diamètre des pores(nm)	2	3,4	2
Taille des particules NiO(nm)	39,3	28,4	7,8

La comparaison des aires BET ainsi que les volumes poreux de l'ensemble des catalyseurs montre une plus grande surface spécifique et un volume poreux le plus important pour le catalyseur à base du support lanthane comparé aux restes des

catalyseurs de la série. Les deux catalyseurs Ni/CeO₂ et Ni/ZrO₂ présentent de faibles surfaces spécifiques et volume poreux. Ce qui donne la séquence suivante :

$$S_p\text{Ni/CeO}_2 = 15,3 < S_p\text{Ni/ZrO}_2 = 24,56 < S_p\text{Ni/La}_2\text{O}_3 = 116.$$

Les trois catalyseurs montrent une surface spécifique relativement plus élevée que celles de leurs homologues à base des trois supports et préparés par imprégnation des supports industriels (La₂O₃, ZrO₂ et CeO₂) obtenus par les travaux de la littérature [44] ($S_p\text{10\%Ni /CeO}_2 = 9\text{m}^2/\text{g} > S_p\text{10\% Ni/ZrO}_2 = 5\text{m}^2/\text{g} > S_p\text{10\%Ni/La}_2\text{O}_3 = 3\text{m}^2/\text{g}$) [44], notamment celui à base de Lanthane qui présente un grand écart. De même pour les surfaces trouvées pour les deux catalyseurs 15% Ni/La₂O₃ ($S_p = 4\text{m}^2/\text{g}$) et 15% Ni/CeO₂ ($S_p = 9\text{m}^2/\text{g}$) préparés par imprégnation et testés dans la réaction de reformage à sec du méthane [51,52]. Ces auteurs [44] ont trouvé une variation de la surface spécifique relative à leurs catalyseurs, inversement proportionnelle à celle que nous avons trouvé par ce résultat.

A l'exception du catalyseur à base de support ZrO₂, qui présente une taille des pores située dans la gamme des mésopores, les deux autres catalyseurs de la série préparés dans ce travail, sont microporeux. La taille des particules de NiO varie parallèlement avec la surface spécifique et dans le même sens, ce qui indique une bonne dispersion de Ni dans le support notamment dans le cas du catalyseur Ni/La₂O₃. Cela est due aux fortes interactions Ni-Support qui engendrent la formation de deux phases mixtes pérovskites LaNiO_{2,7} et La₂NiO₄. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par la DRX.

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

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

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de la réactivité d'une série de catalyseurs Ni/CeO₂, Ni/ZrO₂ et Ni/La₂O₃, synthétisés par imprégnation à sec du support, dans la réaction de reformage à sec du méthane (CH₄ /CO₂) pour produire le gaz de synthèse H₂ et CO. L'objectif consiste à étudier l'effet de la nature du support CeO₂, ZrO₂ et La₂O₃ sur l'activité catalytique des catalyseurs à base de nickel.

III.1. Dispositif expérimental

Les tests catalytiques sont effectués sur le montage catalytique représenté sur la Figure III.1 .Le bâti réactionnel se compose principalement de trois parties principales :

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

Les deux éléments numérotés (2) et (4) sur la figure III.1 représentent respectivement :

- (2) A l'entrée du réacteur : un mélangeur des gaz réactifs
- (4) A la sortie du réacteur : un système de piégeage. Il s'agit d'un piège à eau installé afin de condenser la vapeur d'eau en faisant immerger le piège dans un bain de glace.

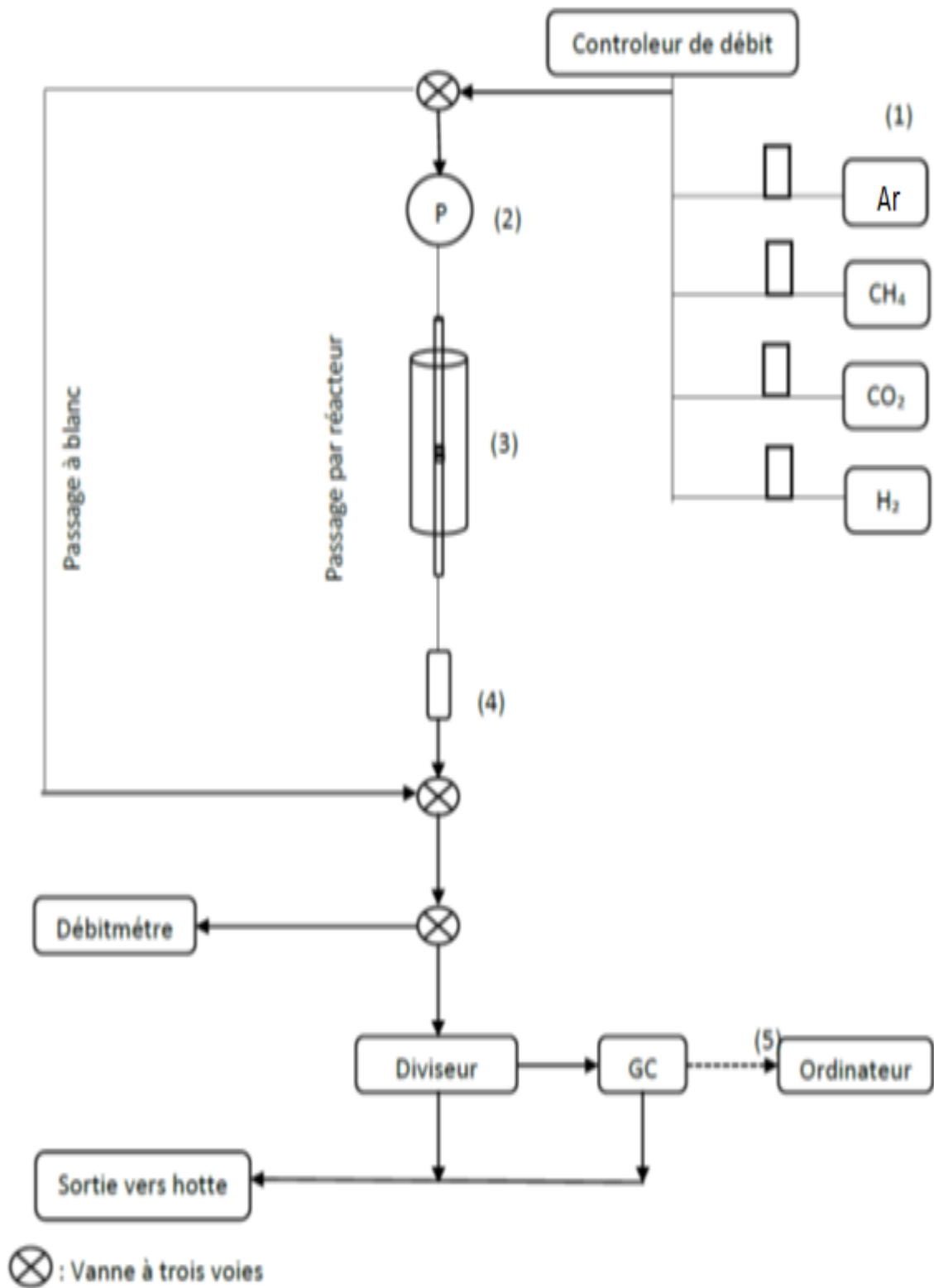


Figure III.1. Schéma du montage de la réaction de reformage à sec du méthane

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

Le système d'introduction des réactifs est constitué du méthane, du dioxyde de carbone, d'hydrogène et d'argon (CH_4 , CO_2 , H_2 , Ar). Les flux des gaz introduits sont contrôlés par des manomètres fixés sur les bouteilles de gaz sous pression, puis contrôlés précisément à l'aide des micro-vannes. Un débitmètre à bulles de savon est utilisé pour mesurer les débits du gaz utilisé.

III.1.2 Réacteur catalytique et le four

Le réacteur catalytique utilisé pour la réaction est à lit fixe. Il est en quartz et a une forme tubulaire. Son diamètre intérieur et extérieur sont respectivement de (dE: 8,0 mm, dI: 6,0 mm).

Il 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.

III.1.3 Système analytique

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 l'enregistrement des résultats. Le CPG utilisé est de type GC-14B marque SHIMADZU équipé d'un détecteur catharométrique (TCD) équipé d'une colonne remplie de carbosphère. La détection des gaz est réalisée par un détecteur à conductibilité thermique (TCD). Les valeurs données par les chromatographes nous permettent de chiffrer les performances des systèmes catalytiques par une quantification des réactifs et des Produits formés. Nous présentons ici les formulations générales utilisées pour le calcul des conversions des réactifs et des rendements en produits.

III.2. Formules générales de calculs

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 surfaces obtenues à partir des chromatogrammes de chaque gaz (CO, CO₂, CH₄ et H₂) permettent de quantifier les réactifs et les produits présents lors de la réaction. Les formules générales utilisées pour le calcul des conversions, des rendements et de bilan carbone [51, 52] sont données ci-dessous.

La conversion en méthane et en dioxyde de carbone, notées ConCH₄ et ConCO₂ respectivement égales :

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 à l'entrée et à la sortie du réacteur respectivement.

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

III.3. Conditions opératoires

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

- Masse du catalyseur utilisée est de 0.05 g.
- Réduction à 700°C pendant une heure sous un flux d'hydrogène avec un débit de 30 ml/min.

Le mélange réactionnel est composé de 25 ml/min du méthane et 25 ml/min de dioxyde de carbone. Son débit volumique total est de 50 ml /min.

L'effet de la température a été étudié entre 650°C et 800°C.

L'effet du temps de réaction a été étudié pendant 3 heures à 700°C.

III.4. Resultats et discussions

III.4.1. Effet de la température

Dans un premier temps , nous avons étudié l'effet de la température sur les propriétés catalytiques de nos catalyseurs entre 650°C-800°C. Les résultats de l'évolution de la conversion en CH_4 et CO_2 et le rendement en CO et H_2 ainsi que le rapport molaire H_2/CO pour chaque catalyseur sont représentés dans le tableau III.1 et les figures III.2, III.3, III.4 suivantes.

Tableau III.1. Activité catalytique initiale, après 5min de réaction, des catalyseurs en fonction de la température de réaction

Catalyseur	Conversion (%)		Rendement (%)		Rapport H ₂ /CO
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	
Ni/ ZrO ₂	38,29	49,95	31,63	32,54	0,97
Ni/ CeO ₂	26,64	40,43	23,73	29,18	0,81
Ni/La ₂ O ₃	9,45	14,50	7,33	6,90	1,06
Ni/ ZrO ₂	52,76	65,66	56,60	59,20	0,95
Ni/ CeO ₂	65,34	71,64	66,98	66,07	1,01
Ni/La ₂ O ₃	13,88	22,69	11,5	11,75	0,98
Ni/ ZrO ₂	64,40	88,44	87,49	92,73	0,94
Ni/ CeO ₂	81,54	92,26	96,20	93,32	1,03
Ni/La ₂ O ₃	18,07	29,93	16,00	16,30	0,98
Ni/ ZrO ₂	77,72	99,43	89,53	93,89	0,95
Ni/ CeO ₂	99,36	99,66	98,69	99,51	0,99
Ni/La ₂ O ₃	21,23	34,58	18,93	19,99	0,94

Il ressort des résultats du Tableau III.1 et de l'observation des figures III.2, III.3 et III.4 que pour tous les catalyseurs étudiés les conversions des réactifs augmentent avec la température de réaction. Le rendement suit la même tendance. Ce résultat est prévisible et confirme clairement l'endothermicité de la réaction de reformage à sec du méthane

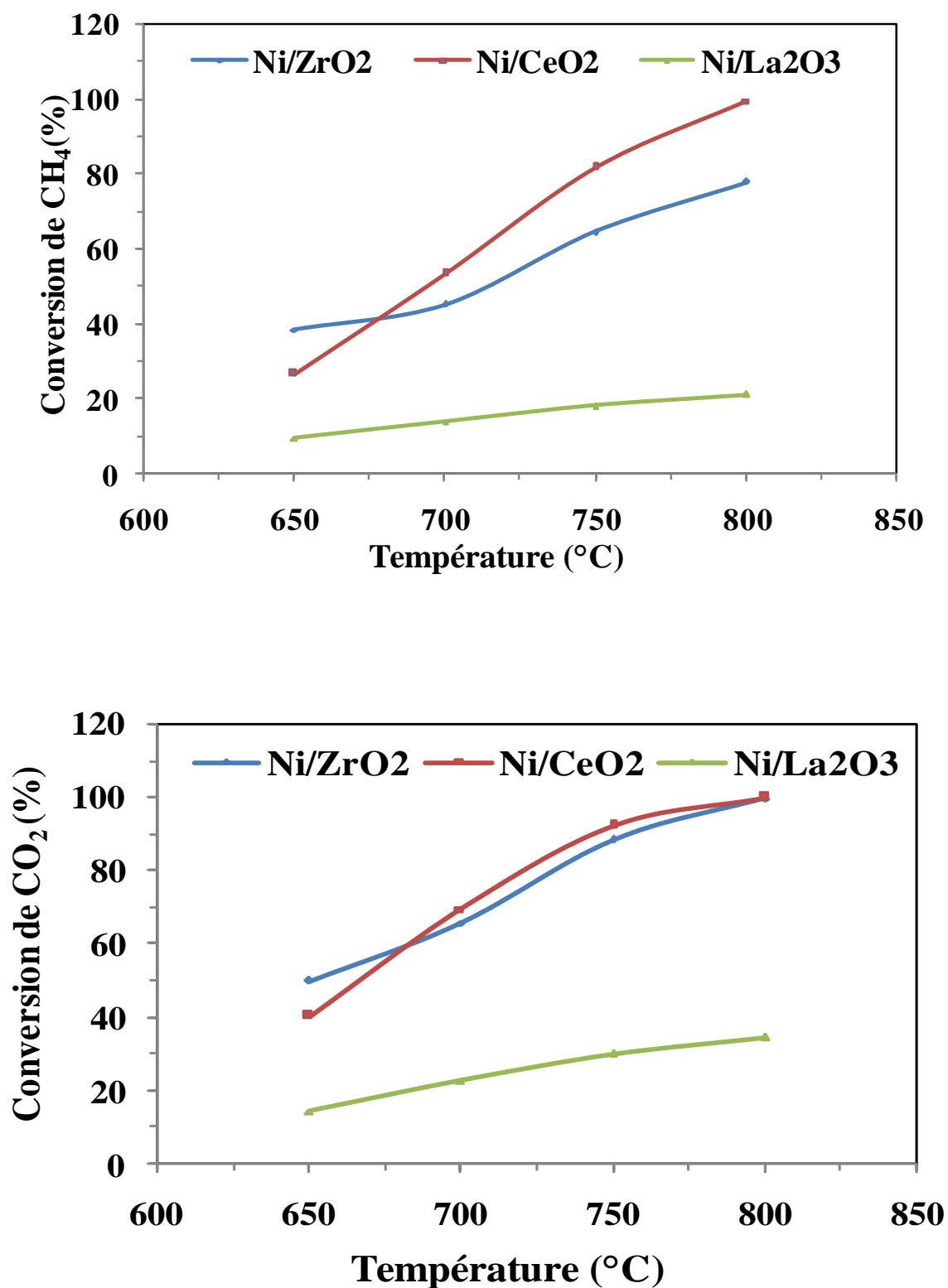


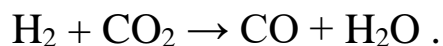
Figure III.2. Evolution de la conversion de CH₄ et CO₂ en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs Ni/CeO₂, Ni/La₂O₃ et Ni/ZrO₂

Les deux catalyseurs Ni/ZrO₂ et Ni/CeO₂ présentent une bonne activité catalytique pour toutes les températures étudiées contrairement au catalyseur Ni/La₂O₃ qui présente une faible activité catalytique.

A basse température 650°C, le catalyseur Ni/ZrO₂ est le plus actif comparé aux reste des catalyseurs de la série. Il présente une meilleure activité catalytique avec des conversions en CH₄ et CO₂ égales à (38,29% et 49,95%) et des rendements en H₂ et CO de (31,63% et 32,54%) respectivement.

A des températures plus hautes 700 ,750 et 800°C c'est plutôt le catalyseur à base du support CeO₂ qui présente la meilleure et excellente activité catalytique. Le catalyseur Ni/ZrO₂ présente aussi une très bonne activité catalytique à ces températures et qui sont proches de celles enregistrées pour Ni/CeO₂.

Des conversions de CO₂ légèrement supérieures à celles du méthane et un rapport H₂/CO inférieur et proche de 1 est obtenu pour tous les catalyseurs de cette série et à toutes les températures étudiées. Cela indique une faible manifestation des réactions secondaires au cours de reformage, notamment la réaction secondaire inverse de gaz à l'eau :



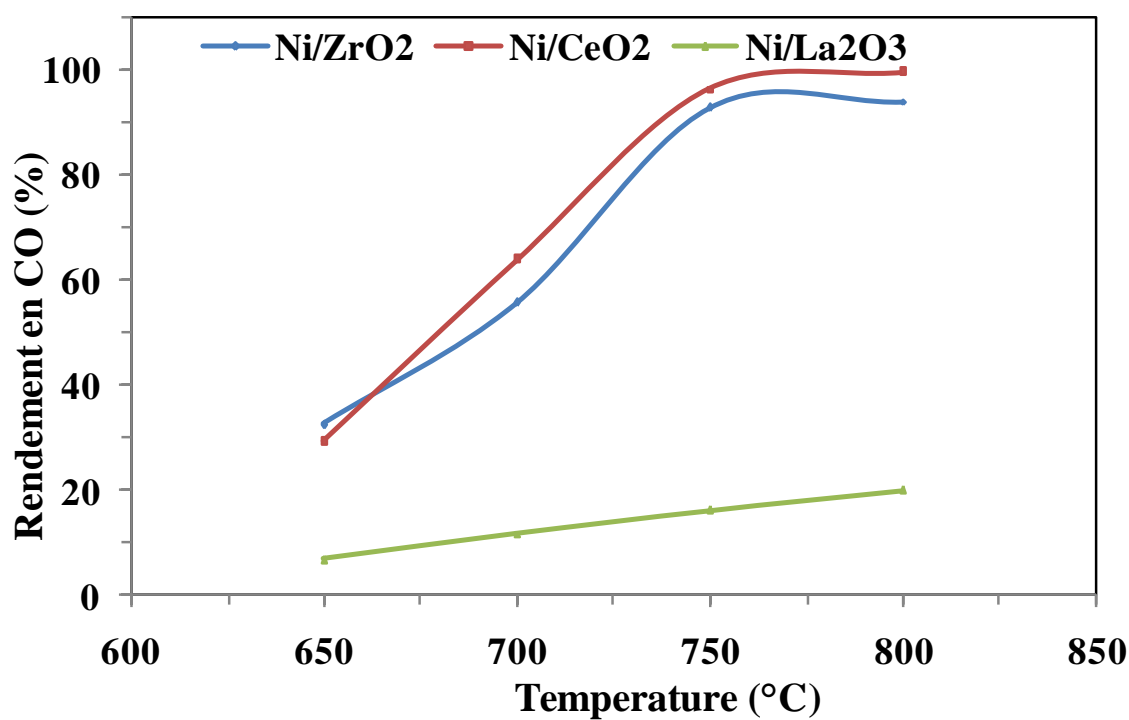
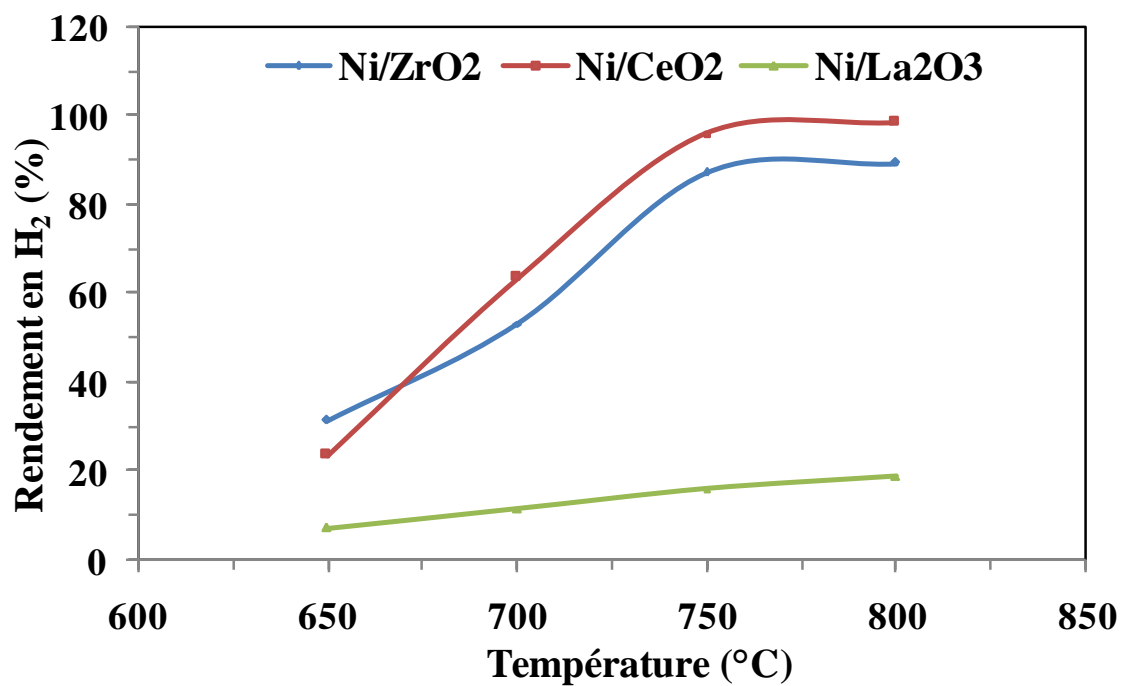


Figure III.3. Evolution de rendements en H₂ et en CO en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs Ni/CeO₂, Ni/La₂O₃ et Ni/ZrO₂

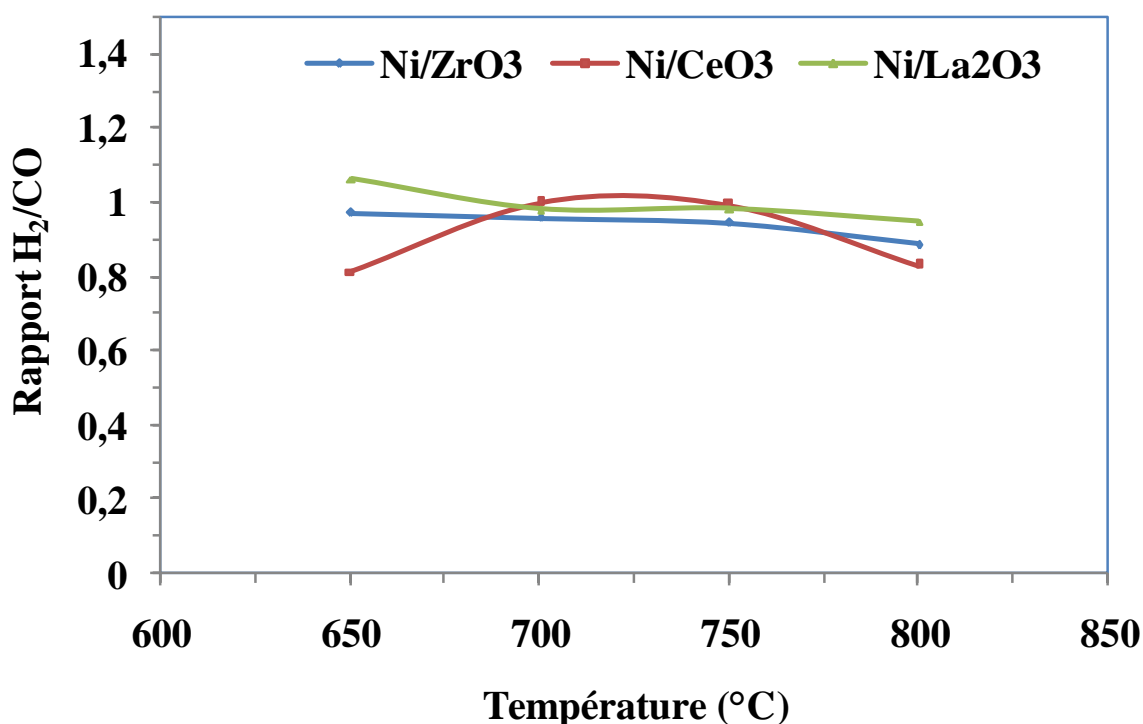


Figure III.4. Evolution du rapport molaire H₂/CO en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs Ni/CeO₂, Ni/La₂O₃ et Ni/ZrO₂

III.4.2. Effet du temps de réaction

Afin de comparer l'activité catalytique des trois catalyseurs étudiés, nous avons suivi leur activité catalytique dans la réaction pendant trois heures de temps à une température 700°C, proche de l'équilibre thermodynamique des catalyseurs les plus actifs.

Les résultats obtenus, après 3 heures de temps de réaction sont consignés au tableau III.2 et illustrés ci-dessous sur les figures III.5, III.6 et III.7.

Tableau III.2. Résultats de l'activité catalytique sur les catalyseurs

Tréaction=700°C Temps Reaction =3h

Catalyseur	Conversion (%)		Rendement (%)		Rapport H ₂ /CO
	après 30min		Après 30min		
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	
Ni/ ZrO ₂	52,76	65,34	56,60	59,20	0,95
Ni/ CeO ₂	65,34	71,64	66,98	66,07	1,01
Ni/La ₂ O ₃	6.93	13.92	3,81	6.23	0,61

La figure III.5 montre l'évolution de la conversion du méthane et de dioxyde de carbone en fonction du temps. A première vue, on remarque un régime stationnaire est atteint pour les deux catalyseurs Ni/CeO₂ et Ni /ZrO₂ dès le début de la réaction et qui est stable tout au long du test catalytique.

A cette température de réaction les deux catalyseurs Ni/CeO₂ et Ni /ZrO₂ sont actifs, ils présentent des conversions de CH₄ et CO₂ qui sont respectivement égales à 65% et 53% et 72% et 65%. Pour le catalyseur Ni/La₂O₃, on constate une diminution des conversions en CO₂ et en CH₄ au cours du temps de réaction après 3 h de test. Contrairement au catalyseur Ni/La₂O₃, qui non seulement il présente une très faible activité initiale avec des conversions en CH₄ et CO₂ égales respectivement à 7% et 23% à 30min de réaction, il a en plus tendance à se désactiver et ses conversion en CH₄ et CO₂ diminuent au cours du temps du test pour atteindre 3% en CH₄ et 10 % en CO₂ après 3h du temps de réaction. Les rendements ainsi que le rapport molaire H₂/CO varient parallèlement aux conversions des deux gaz pour tous les tests catalytiques effectués et pour tous les catalyseurs étudiés. Dans le cas des deux catalyseurs, leur rapport molaire est très proche de 1 : 0.95 pour le catalyseur Ni /ZrO₂ et 1.01 pour Ni/CeO₂ par contre loin de cette valeur : 0,78 pour Ni/La₂O₃.

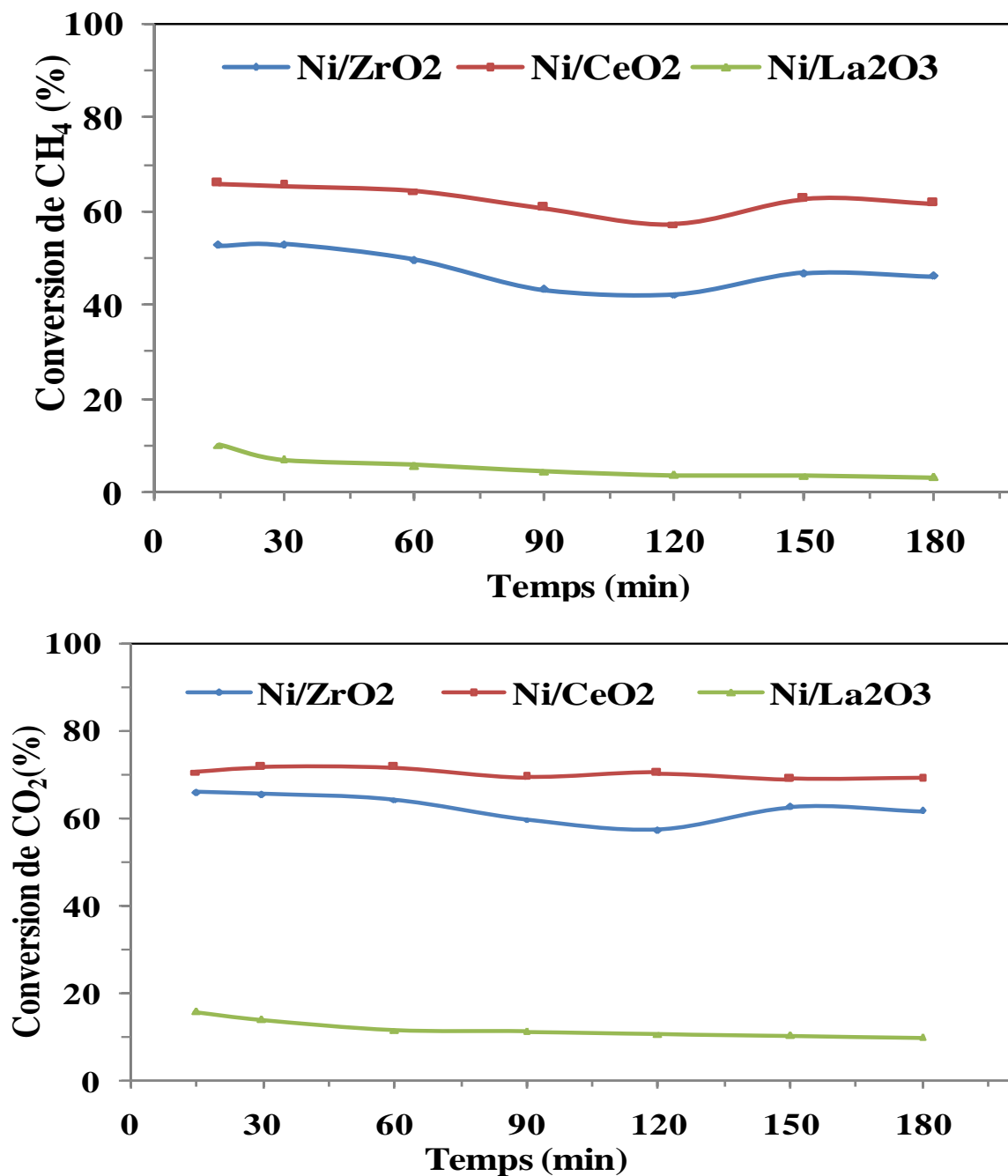


Figure III.5. Evolution des conversions en CH₄ et CO₂ en fonction du temps de réaction sur les catalyseurs Ni/CeO₂, Ni/La₂O₃ et Ni/ZrO₂

Pour tous les catalyseurs étudiés à cette température, la conversion de CO₂ est supérieure à celle de CH₄ et le rapport molaire H₂/CO est inférieur à 1, ce qui

suggère un défaut en hydrogène ou une surproduction en CO. Cette dernière résulte de la réaction inverse de gaz à l'eau citée précédemment. Les résultats obtenus par N.Yahi [51] en étudiant les deux types de catalyseurs Ni/CeO₂ et Ni/La₂O₃, préparés par différentes méthodes et testés en reformage à sec du méthane à 600°C, sont en accord avec les résultats que nous avons obtenus. En effet, l'auteure [52] a obtenu une bonne activité sur les catalyseurs 15%Ni/CeO₂ préparés par la méthode sol-gel et la méthode d'auto-combustion comparés aux catalyseurs préparés par microémulsion et imprégnation. La bonne activité catalytique du catalyseur 15%Ni/CeO₂ préparé par autocombustion a été relié par l'auteure [51] à la bonne concentration en Ni et O⁻² à la surface du catalyseur et aussi à la bonne dispersion du Ni sur le support dues aux fortes interactions Ni-support. Le catalyseur 15%Ni/La₂O₃ par contre est quasiment inactif. Des résultats similaires aux nôtres ont été obtenus sur les trois catalyseurs étudiés sur la réaction à 550°C en terme d'activité par M.M. Barroso-Quiroga et al [44]. Etant donné que les résultats trouvés par les travaux donnés par la bibliographie [55-56] ont montré que la structure pérovskite pure et des pérovskites supportées par la SBA15 avec un pourcentage de 20% (20%NiLaO₃/SBA15) ont montré que ces derniers sont actifs dans la réaction, il est possible que la faible activité catalytique du catalyseur Ni/La₂O₃, présenté par notre résultat est probablement dû à la faible quantité de la structure pérovskite formée en raison de faible composition du catalyseur en Ni (pourcentage du Ni =10 %) et à sa bonne dispersion dans le support.

L'utilisation d'un support, qui possède une faible concentration en acide de Lewis /et ou qui présente des sites basiques comme le ZrO₂, augmente l'activité catalytique, diminue la vitesse de dépôt de carbone et ainsi augmente la stabilité du catalyseur durant la réaction [57]. Un autre facteur important qui influence la durée de vie de ce catalyseur est sa stabilité thermique.

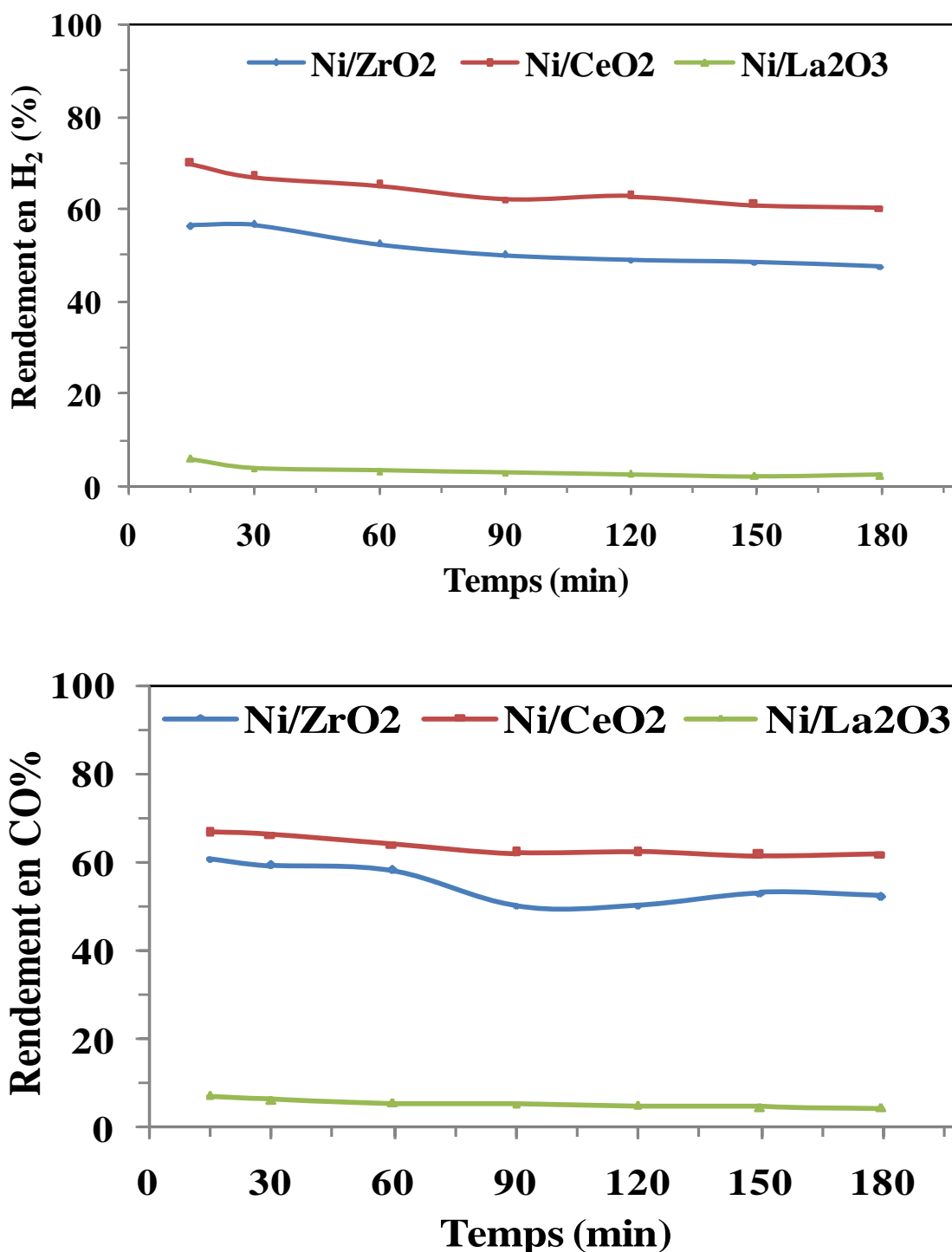


Figure III.6. Evolution de rendements en H₂ et en CO fonction en fonction du temps de réaction sur les catalyseurs Ni/CeO₂, Ni/La₂O₃ et Ni/ZrO₂

Par conséquent, les bonnes performances catalytiques de catalyseur Ni/ZrO₂ de ce résultat sont probablement dues à la formation de la structure tétragonale qui

présente une bonne stabilité thermique en plus de la monoclinique et aussi à NiO de structure hexagonale.

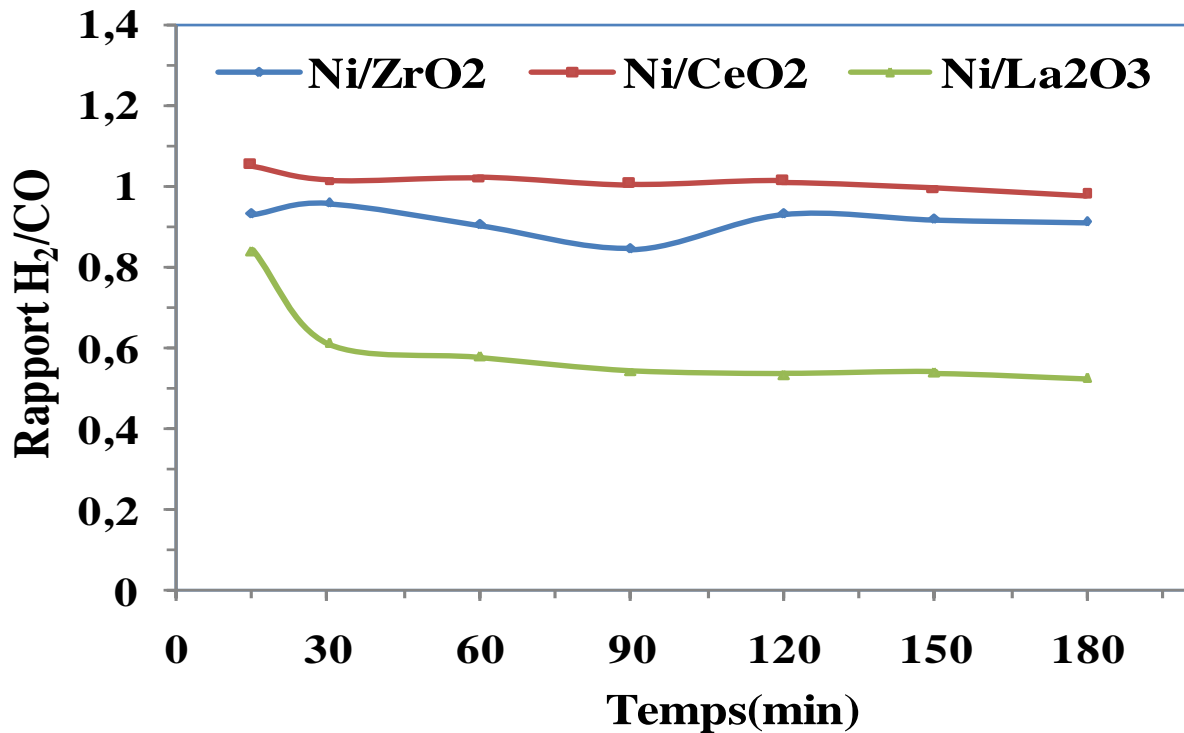


Figure III.7. Evolution du rapport molaire H_2/CO en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs Ni/CeO₂, Ni/La₂O₃ et Ni/ZrO₂

Conclusion

Au cours de ce présent travail, nous avons synthétisé une série de catalyseurs à base de Nickel supportés sur l'oxyde de lanthane Ni/La₂O₃, l'oxyde de cérium Ni/CeO₂, et l'oxyde de zirconium Ni/ZrO₂ par la méthode d'imprégnation sèche. Les supports imprégnés sont à base des éléments de terres rares et un métal de transition Zr. Ils ont été synthétisés par la méthode de microémulsion. Les catalyseurs ainsi que les supports correspondants ont été par la suite caractérisés par la diffraction des rayons X dans le but de déterminer leur structure cristalline et la taille des particules du métal de la phase active NiO. Les surfaces spécifiques ainsi que les volumes poreux et la taille des pores des différents catalyseurs ont été déterminés par la sorption d'azote en utilisant respectivement la méthode BET et la BJH.

Les catalyseurs synthétisés et caractérisés ont été ensuite testés dans la réaction de reformage à sec du méthane pour obtenir le gaz de synthèse. L'objectif visé par cette étude est de voir l'effet du support sur les performances catalytiques des catalyseurs synthétisés dans la réaction. A cet effet, l'analyse des résultats obtenus ont été interprétés en reliant les propriétés physicochimiques de ces derniers à leurs propriétés catalytiques.

La synthèse par microémulsion des trois supports étudiés influe considérablement sur leurs propriétés physicochimiques et éventuellement sur celles des catalyseurs imprégnés correspondants. Cette influence dépend de la nature du métal utilisé.

L'analyse structurale représentée par la DRX et texturale par la sorption d'azote des catalyseurs frais effectués sur l'ensemble des supports et catalyseurs préparés ont respectivement montré les résultats suivants:

- La DRX a montré pour l'ensemble des supports étudiés la formation des oxydes de structures cristallines qui les caractérisent à savoir La_2O_3 de structure hexagonale P-3m1 pour le support à base de Lanthane, deux structures monoclinique et tétragonale dans le cas du support ZrO_2 et CeO_2 de structure cubique dans le cas du support CeO_2 .
- Dans le cas des catalyseurs correspondants, les résultats obtenus par l'analyse du catalyseur Ni/CeO_2 et Ni/ZrO_2 ont montré la formation de la structure cristalline de l'oxyde simple de Nickel, NiO de structure cubique et hexagonale respectivement. Cependant, dans le cas du catalyseur $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ cette phase n'a pas été formée, c'est plutôt deux structures d'oxydes mixtes pérovskites $\text{NiLaO}_{2.7}$ de structure anorthic et La_2NiO_4 tétragonale qui ont été formées. Pour l'ensemble des catalyseurs en plus de la formation de ces structures qui caractérisent la phase active, l'analyse a montré aussi la présence des pics caractéristiques de l'oxyde CeO_2 , ZrO_2 et La_2O_3 de la même structure que celles présentes dans les supports.
- La taille des particules obtenues pour le catalyseur à base de support Lanthane est la plus faible comparée à celle obtenue pour les deux autres catalyseurs de la série .Elle suit l'ordre décroissant suivant :

$$T_p \text{ Ni/La}_2\text{O}_3 = 39 > T_p \text{ Ni/ZrO}_2 = 28 > T_p \text{ Ni/CeO}_2 = 7.8.$$

- La comparaison des aires BET ainsi que les volumes poreux de l'ensemble des catalyseurs a montré une plus grande surface spécifique et un volume poreux le plus important pour le catalyseur à base du support lanthane comparé aux restes des catalyseurs de la série. Les deux catalyseurs Ni/CeO_2 et Ni/ZrO_2 présentent de faibles surfaces spécifique et volume poreux comparés à celles et ceux du catalyseur $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$. La surface spécifique de nos différents catalyseurs varie selon l'ordre séquentiel suivant :

$$S_p \text{ Ni /CeO}_2 = 15,3 < S_p \text{ Ni/ZrO}_2 = 24,56 < S_p \text{ Ni/La}_2\text{O}_3 = 116.$$

- La plus faible taille des particules de NiO est obtenue pour les catalyseurs qui possèdent la surface spécifique la plus élevée, ce qui indique une bonne dispersion de Ni dans le support notamment dans le cas du catalyseur Ni/La₂O₃. Cela est due aux fortes interactions Ni-Supports qui engendrent la formation de deux phases mixtes pérovskites LaNiO_{2,7} et La₂NiO₄.

Les conclusions qui peuvent être tirées des résultats obtenus du test catalytique sont les suivantes :

- Pour tous les catalyseurs étudiés, les conversions de CH₄ et de CO₂ ainsi que les sélectivités en H₂ et CO sont d'autant plus importantes que les températures de réaction sont élevées, ce qui explique son caractère fortement endothermique.
- Les deux catalyseurs Ni/CeO₂ et Ni/ZrO₂ sont très actifs pour toutes les températures étudiées et stables pendant la durée du test (3h) à 700°C. Le catalyseur Ni/ZrO₂ présente une meilleure activité catalytique en terme de conversion et rendement à basse température 650°C. A haute température 700°C, 750°C et 800°C c'est plutôt le catalyseur Ni/CeO₂ qui est le plus performant. Il présente de meilleures conversions en CH₄ et en CO₂ et de meilleurs rendements en CO et en H₂ par rapport aux autres catalyseurs. Le catalyseur Ni/La₂O₃, par contre présente une faible activité catalytique pour toutes les températures étudiées et une désactivation au cours de temps du test à 700°C pendant 3h.

Conclusion générale

A la lumière de ces résultats, il est à conclure que la synthèse par microémulsion permet le control des propriétés texturales et structurales des supports synthétisés et les catalyseurs imprégnés correspondants. Ces propriétés dépendent de la nature du métal utilisé. En effet, elle permet d'obtenir l'oxyde de Lanthane La_2O_3 présentant une surface spécifique importante, d'autre part des structures cristallines bien définies. Cependant, Les propriétés catalytiques des catalyseurs synthétisés dépendent de leurs propriétés structurelles et en aucun cas elles dépendent des propriétés texturales. Du point de vue économique, le catalyseur à base du support ZrO_2 semble être le plus intéressant en raison de ces bonnes performances catalytiques obtenues à plus faible température de réaction 650°C .

Références bibliographiques

- [1] Y.Lim, C.J Lee, Y.S Jeong, I.H Song. *Eng. Chem. Res* 51 (2012) 4982-4989.
- [2] W.Wang, Su C, Wu Y, Ran R and Shao Z, *Chem. Rev* 113 (2013) 8104-8151.
- [3] K.Aasberg-Petersen, I. Dybkjær, C.V Ovesen, , *J. Natur. Gas Sci. Eng* 3(2011) 423–459.
- [4] A. Rojey, B. Durand, C. Jaffret, S. Jullian, M. Valais, publications de l'institut Français du Pétrole, Editions Technip (1994).
- [5] J.A. Labingeret K. C. Ott, *J. Phys. Chem* 91(1987) 371–375.
- [6] J.H. Lunsford, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl* 34(1995)970-980.
- [7] R.Horn, R.Schlogl, *Catal. Lett* 145 (2015) 23-39.
- [8] A.P.E.York, T.Xiao, M.L.H.Green, *Topics in Catalysis* 22 (2003) 345-358.
- [9] S. Yamauchi, A. Satusuma, S. Komai, T, Asakawa, T. Hattori, Y. Murakami, *Stud. Surf.Sci. Catal*, 84 (1994) 157.
- [10] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Catal. Rev. Sci. Eng.*1 (1999) 41.
- [11] N.R. Udengarrd, J.H.B. Hansen, D.C. Hnason, *Oil Gas J* 90(1992) 225.
- [12] Z.X. Cheng, X.G. Zhao, J.L. Li, Q.M. Zhu, *Appl. Catal. A* 31 (2001) 205.
- [13] V.R. Choudhary, V.H. Rane, A. M. Rajput. *Catal. Lett* 22 (1993) 287-299.
- [14] K. Huszar, G. Racz, G. Szekely, *Actchim. Acad. Sci. Hungar* 70 (1971) 287.
- [15] M.A.Vasiliades , M.M. Makri, P. Djinović, B. Erjavec, A. Pintar, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B* 197 (2016) 168-183.
- [16] P. K. Gallagher, D. W. Johnson, E. M. Vogel, G. K. Wertheim et F. J. Schnetter ; *J. Catal* 21(1977)277.
- [17] P. K. Gallaher et D. W. Johnson ;*Thermochim. Acta* 4(1972)283.
- [18] W.S.Clabaugh, E.M.Swiggard et R.JGilchrist ; *J.Res.Nat.Bur. Std* 56(1956) 289.
- [19] Y.Tanaka, T.Takeguchi1, R.Kikuchi et K. Eguchi ; *Appl. Catal A* 279 (2005) 59.
- [20] J. H.Fendler, *Chemical Reviews*, 87(1987) 877-899.

- [21] M.Boutonnet, S. Lögberg, & E. Elm Svensson ,Current Opinion in Colloid & Interface Science 13(2008) 270-286.
- [22] S.Eriksson, U.Nylén, S. Rojas, & M .Boutonnet, Applied Catalysis A: General, 265 (2004)207-219.
- [23] S. Wang, G. Q. Max Lu, Energy and Fuels.10 (1996) 896.
- [24] Xu.Z, Li.Y ,J. Zhang, L.Chang, R.Zhou ,Z.Duan, Appl Catal AGen 210(2001) 45
- [25] J.Z.Luo, Z.L.Yu, C.F. Ng, C.T.Au J Catal 194(2000) 198-210.
- [26] Y.Zhang , G.Jacobs, D.E. Sparks, M.E .Dry, B.H. Davis, Catalysis Today 71(200)411-418.
- [27] M.A.Vannice, Journal of Catalysis 50(1977) 228-236.
- [28] A.E.Aksoylu, Z.Mısırlı, Z.İ.Önsan, Applied Catalysis A: General 168(1998) 385-397.
- [29] R.Razzaq,H.Zhu,L.Jiang,U.Muhammad,C.Li, S.Zhang, Industrial & Engineering Chemistry Research 52(2013)2247-2256.
- [30] P. Frontera, A.Macario, M.Ferraro, P.Antonucci, Catalysts 7 (2017)59.
- [31] Z.L. Zhang, X.E. Verykios,J.Chem. Soc. Chem. Commun (1995)71-72.
- [32] V. Calvino-Casilda, R. Martin-Aranda, I. Sobczak, M. Ziolek, Appl. Catal. A 303(2006) 121-130.
- [33] S.P. Jiang, Mat. Eng. A 418 (2006) 199-210.
- [34] E.F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken. Stud. Surf. Sci 93(1995) Chap.1, 3.
- [35] L.C. Klein. Noyes Publications,Park Ridge (1988).
- [36] E.M. Köck , M. Kogler, T.Bielz, B. Klötzer, S.Penner, The Journal of Physical Chemistry C, Nanomaterials and Interfaces,117(2013)17666-17673.
- [37] Bachiller-Baeza B., Rodriguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. Langmuir, 14 (1998) 3556-3564.
- [38] S.Dekkar, S. Tezkratt, D. Sellam, K. Ikkour, K. Parkhomenko, A. Martinez-Martin, A. C. Roger. Catal Lett 150 (2020) 2180–2199.

- [39] K. Ikkour, D. Sellam, A. Kiennemann, S. Tezkratt, O. Cherifi, *Catal. Lett.* 132 (2009) 213-217.
- [40] J.P Dacquin, D. Sellam, C. Batiot-Dupeyrat, A. Tougerti, D. Duprez, S. Royer. *Chem Sus Chem.*7 (2014) 631-637.
- [41] D. Sellam, K. Ikkour, S. Dekkar, H. Messaoudi, T. Belaid, A.C. Roger. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis.*14 (2019)568-578.
- [42] S.H. Seok, S.H. Choi, E.D. Park, S.H. Han, J.S. Lee; *J.Catal.* 209(2002) 6
- [43] H. M. Swan, V.C. H. Kroll, G. A. Martin, C. Mirodatos, *Catal. Today* 21(1994) 571.
- [44] Mari'a Martha Barroso-Quiroga, Adolfo Eduardo Castro-Luna, *inter j of Hydr Energy* 35(2021)6052-6056 .
- [45] H.M. Swan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos. *Catal.Today* 21(1994) 571.
- [46] K. Ikkour. These de Magister. UMMTO (2004).
- [47] N.R. Udengaard, J.H.B.Hansen, D.C.Hanson, J.A.Stal. *Oil & Gas* 90(1992) 62-67.
- [48] V.A.Tsipouriari, A.M. Efstathiou, Z. L.Zhang, X. E Verykios, *Catal. Today.* 21 (1994).
- [49] S.Nassos, E.ElmSvensson, M.Nilson, M.Boutonnet, S.Jairas, *Applied catalysis B* 64(2006)
- [50] A.Jahanjeer, A.Tokeer, Kandalam V.Rmanujachary, Samuel E.Lofland, Ashok.K.Ga nguli, *J of colloid and interface science* 321(2008).
- [51] N. Yahy , thèse de doctorat (2015)
- [52] N.Yahi, S.Menad and I. Rodriguez-Ramos, *Green Process Synth* (2015)
- [53] Yang E, Noha Y, Ramesh S, Lim S, Moon D. *Fuel. Process. Technol* 134 (2015) 404-413.
- [54] T.Zhu , M.Flytzani , *Catal. A Gen* (2001) 208-403.
- [55] J.P Dacquin, D. Sellam, C. Batiot-Dupeyrat, A. Tougerti, D. Duprez, S. Royer. *ChemSusChem* 7(2014) 631-637.

Références Bibliographiques

[56] M. Bonne, D. Sellam, J.-P. Dacquin, A. F. Lee, K. Wilson, A. Cognini, P. Marécot, S. Royer, D. Duprez. *Chem. Commun* 47(2011)1509-15.

[57] Montoya JA, Romero-Pascual E, Gimón C, Del Angel P, Monzo'n A, *Catal Today* 63(2000)71–85.

Résumé

Une série de catalyseurs à base du nickel supporté sur différents supports, oxydes simples ZrO_2 , CeO_2 et La_2O_3 ont été préparés par imprégnation sèche. Ces derniers ont été préparés par microémulsion. Les catalyseurs synthétisés ainsi que leurs supports correspondants désignés par Ni/ ZrO_2 Ni/ CeO_2 Ni/ La_2O_3 ont été caractérisés par la diffraction des rayons X dans le but de déterminer leur structure cristalline. Les catalyseurs synthétisés ont été aussi analysés par la sorption de l'azote N_2 en utilisant la méthode (BET) pour déterminer leur surface spécifique et la (BJH) pour leur volume poreux et leur diamètre des pores. Les catalyseurs synthétisés et caractérisés ont été par la suite testés dans la réaction de reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse. L'étude de l'effet de la température de réaction a été réalisée entre $650^\circ C$ et $800^\circ C$. Des tests de stabilité ont été effectués à $700^\circ C$ pendant 3h du temps de réaction sur l'ensemble des catalyseurs de la série étudiée.