



N° d'ordre 3263

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Sciences de Matériaux

Structure de Recherche : Laboratoire de Matériaux, Nanotechnologies et Environnement

Discipline : Chimie

Spécialité : Physico-chimie des Matériaux et Catalyse

Présentée et soutenue le 30 /11/ 2019 par :

Farah MESRAR

Production d'hydrogène par reformage à sec du méthane au CO₂ sur des catalyseurs à base de nickel supporté sur des matériaux naturels

JURY

GUENBOUR Abdallah	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Président
EL HOURCH Abderrahim	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Rapporteur/Examineur
ZAITAN Hicham	PH, Faculté des Sciences et Techniques, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès	Rapporteur
JABER Boujemâa	PES, Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique, Rabat	Rapporteur/Examineur
LOTFI El Mostapha	PES, École normale supérieure de l'enseignement technique, Université Mohammed V-Rabat	Examineur
KACIMI Mohammed	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Directeur de thèse
KHACHANI Mariam	PA, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Invitée

Année Universitaire : 2019-2020



CENTRE D'ETUDES DOCTORALES – SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Résumé

L'objectif de ce travail a été la synthèse et la caractérisation des catalyseurs à base de nickel supporté sur des matériaux naturels (phosphate naturel, perlite et vermiculite) et l'évaluation de leurs performances catalytiques dans la réaction de reformage du méthane en présence de CO₂ pour produire le gaz de synthèse (un mélange de CO et H₂). Nous avons essayé à partir des résultats de caractérisations (DRX, IR, UV-Visible-PIR, TPR, ATG-ATD, MET) de dégager des corrélations entre les propriétés des catalyseurs préparés et leurs performances catalytiques. Les tests catalytiques effectués à 700 °C sur des catalyseurs à base de Ni supporté sur une 'hydroxyfluoroapatite' préparée à partir d'un phosphate naturel ont montré une activité élevée et une bonne stabilité pour la production d'hydrogène due à la basicité des catalyseurs qui inhibe leur désactivation par dépôt de carbone. Quant aux catalyseurs à base de Ni/perlite modifiée ou non par le Ce ou le Zr, il a été constaté que l'addition de Zr ou Ce améliore les propriétés texturales du support, favorise la dispersion de la phase active et par suite facilite la réduction des espèces de NiO tel qu'il a été détecté par les analyses TPR, conduisant aux meilleures performances catalytiques au niveau de la stabilité et les rapports H₂/CO proches de 1 lors d'un cycle catalytique à 700 °C pendant 12 heures. On a aussi testé la vermiculite en tant que support de Ni dans la production de H₂ par le reformage à sec du CH₄. Les tests catalytiques ont révélé que le Ni supporté sur la vermiculite expansée présentait une faible activité catalytique, tandis que le traitement acide ou basique de la vermiculite améliorait nettement les performances catalytiques du système Ni /Vermiculite dans le reformage à sec du méthane.

Mots-clés : Production d'hydrogène, Reformage à sec du méthane, Nickel supporté, Phosphate naturel, Perlite, Vermiculite.

Abstract

The main objective of this work is the synthesis and characterization of catalysts based on nickel supported on natural materials (natural phosphate, perlite and vermiculite) and the evaluation of their catalytic performances in dry reforming methane with CO₂ reaction to produce synthesis gas (mixture of CO and H₂). We have tried from characterization results (XRD, IR, UV-Visible-PIR, TPR, TGA-TDA, TEM) to elucidate some correlations between the properties of the prepared catalysts and their performances. Catalytic tests carried out at 700 °C over Ni supported natural precipitated phosphate catalysts showed high activity and good stability for hydrogen production due to catalyst basicity which inhibits catalyst deactivation by carbon deposition. As for catalysts based on Ni / perlite modified or not by Ce or Zr, it was found that the addition of Zr or Ce increased the specific surface of the perlite, favored the dispersion of the active phase Ni and improved the reduction of NiO species as detected by the TPR analyzes leading to the best catalytic performance in terms of stability and H₂/CO ratios close to 1 during a catalytic cycle at 700 °C for 12 hours. Vermiculite was also tested as a Ni support to produce H₂ by dry reforming methane. Catalytic tests revealed that the Ni supported on expanded vermiculite show a weak catalytic activity, whereas the acid or base treatment of vermiculite activated it as a Ni support in dry reforming methane.

Keywords : Hydrogen production, Dry reforming of methane, Ni-based Catalysts, natural phosphate, Perlite, Vermiculite

Année Universitaire : 2019-2020

Remerciements

Ce travail a été réalisé, sous la direction du professeur Monsieur **KACIMI Mohamed**, au Laboratoire de Matériaux, Nanotechnologies et Environnement de la Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur **KACIMI Mohamed**, Professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat pour m'avoir initiée à la recherche et m'avoir gracieusement fait bénéficier, tout le long de ce travail, de ses précieuses compétences et connaissances, de sa longue expérience dans le domaine des Matériaux et Catalyse.

J'exprime toute ma reconnaissance envers Monsieur **GUENBOUR Abdallah**, Professeur d'enseignement supérieur et directeur du Centre d'Etudes Doctorales – Sciences et Technologies à la Faculté des Sciences de Rabat pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Sincères remerciements à Monsieur **EL HOURCH Abderrahim**, Professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, qui m'a fait l'honneur d'avoir accepté la lourde tâche de rapporteur de ce travail et de faire partie du jury.

Je tiens également à remercier vivement, Monsieur **ZAITAN Hicham**, Professeur habilité à la Faculté des Sciences et Techniques Fès, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah pour avoir accepté de participer à mon jury en qualité de rapporteur.

Je remercie très chaleureusement Monsieur **JABER Boujemaâ**, Professeur de l'enseignement supérieur au Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique, pour avoir accepté de rapporter mon manuscrit et de participer à mon jury de thèse.

Je suis également reconnaissant à Monsieur **LOTFI El Mostapha**, Professeur d'enseignement supérieur à l'École normale supérieure de l'enseignement technique de Rabat, Université Mohammed V d'avoir été examinateur et de faire partie du jury de la thèse.

Mes vifs remerciements vont également à Madame **KHACHANI Mariam**, Professeur assistant à la Faculté des Sciences de Rabat pour avoir accepté de participer au présent jury.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame **Leonarda Liotta**, Directeur de Recherche à l'Institut des Matériaux Nanostructurés (ISMN)-CNR en Italie pour l'occasion qui m'a offerte pour effectuer des séjours de recherche au sein de l'ISMN dans le cadre du projet CNRST-CNRi N° 0347/14 et d'avoir codirigé une partie de ce travail avec beaucoup de soin et d'intérêt.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **Mahfoud ZIAD**, Professeur, membre de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques qui s'était toujours intéressé à ce travail en y contribuant par ses conseils et ses orientations.

Cette thèse a été réalisée grâce à l'aide financier de l'Université Mohammed V-Rabat : Project No. SCH 14/09. Une bourse d'excellence du Centre National de la Recherche Technique et Scientifique (CNRST, Maroc) a été accordée dans le cadre de ce travail de thèse.

Je remercie l'ensemble des membres de l'équipe Physico-chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement (LPCMCE), qui permettent que l'ambiance soit si agréable, ce qui rend le travail au quotidien beaucoup plus facile.

Enfin, j'exprime ma plus grande sympathie envers ma famille et mes amis. Leurs encouragements, leurs confiances et leurs gentillesse m'ont touché et donné le soutien moral qui m'a permis de réaliser ce travail.

Résumé

L'objectif de ce travail a été la synthèse et la caractérisation des catalyseurs à base de nickel supporté sur des matériaux naturels (phosphate naturel, perlite et vermiculite) et l'évaluation de leurs performances catalytiques dans la réaction de reformage du méthane en présence de CO₂ pour produire le gaz de synthèse (un mélange de CO et H₂). Nous avons essayé à partir des résultats de caractérisations (DRX, IR, UV-Visible-PIR, TPR, ATG-ATD, MET) de dégager des corrélations entre les propriétés des catalyseurs préparés et leurs performances catalytiques. Les tests catalytiques effectués à 700 °C sur des catalyseurs à base de Ni supporté sur une 'hydroxyfluoroapatite' préparée à partir d'un phosphate naturel ont montré une activité élevée et une bonne stabilité pour la production d'hydrogène due à la basicité des catalyseurs qui inhibe leur désactivation par dépôt de carbone. Quant aux catalyseurs à base de Ni/perlite modifiée ou non par le Ce ou le Zr, il a été constaté que l'addition de Zr ou Ce améliore les propriétés texturales du support, favorise la dispersion de la phase active et par suite facilite la réduction des espèces de NiO tel qu'il a été détecté par les analyses TPR, conduisant aux meilleures performances catalytiques au niveau de la stabilité et les rapports H₂/CO proches de 1 lors d'un cycle catalytique à 700 °C pendant 12 heures. On a aussi testé la vermiculite en tant que support de Ni dans la production de H₂ par le reformage à sec du CH₄. Les tests catalytiques ont révélé que le Ni supporté sur la vermiculite expansée présentait une faible activité catalytique, tandis que le traitement acide ou basique de la vermiculite améliorerait nettement les performances catalytiques du système Ni /Vermiculite dans le reformage à sec du méthane.

Mots-clés : Production d'hydrogène, Reformage à sec du méthane, Nickel supporté, Phosphate naturel, Perlite, Vermiculite.

Abstract

The main objective of this work is the synthesis and characterization of catalysts based on nickel supported on natural materials (natural phosphate, perlite and vermiculite) and the evaluation of their catalytic performances in dry reforming methane with CO₂ reaction to produce synthesis gas (mixture of CO and H₂). We have tried from characterization results (XRD, IR, UV-Visible-PIR, TPR, TGA-TDA, TEM) to elucidate some correlations between the properties of the prepared catalysts and their performances. Catalytic tests carried out at 700 °C over Ni supported natural precipitated phosphate catalysts showed high activity and good stability for hydrogen production due to catalyst basicity which inhibits catalyst deactivation by carbon deposition. As for catalysts based on Ni / perlite modified or not by Ce or Zr, it was found that the addition of Zr or Ce increased the specific surface of the perlite, favored the dispersion of the active phase Ni and improved the reduction of NiO species as detected by the TPR analyzes leading to the best catalytic performance in terms of stability and H₂/CO ratios close to 1 during a catalytic cycle at 700 °C for 12 hours. Vermiculite was also tested as a Ni support to produce H₂ by dry reforming methane. Catalytic tests revealed that the Ni supported on expanded vermiculite show a weak catalytic activity, whereas the acid or base treatment of vermiculite activated it as a Ni support in dry reforming methane.

Keywords: Hydrogen production, Dry reforming of methane, Ni-based Catalysts, natural phosphate, Perlite, Vermiculite

Liste des publications et communications

Publications :

- 1. Hydrogen production on Ni loaded apatite-like oxide synthesized by dissolution-precipitation of natural phosphate.**

Farah Mesrar, Mohamed Kacimi, Leonarda F. Liotta, Fabrizio Puleo, Mahfoud Ziyad. International Journal of Hydrogen Energy 2017; 42:19458-19466.

- 2. Syngas production from dry reforming of methane over Ni/perlite catalysts: Effect of zirconia and ceria impregnation.**

Farah Mesrar, Mohamed Kacimi, Leonarda F. Liotta, Fabrizio Puleo, Mahfoud Ziyad. International Journal of Hydrogen Energy 2018; 43: 17142-17155.

- 3. Use of Zirconium Phosphate-Sulphate as Acid Catalyst for Synthesis of Glycerol-Based Fuel Additives**

Maria Luisa Testa, Valeria La Parola , Farah Mesrar, Fatiha Ouanji , Mohamed Kacimi, Mahfoud Ziyad, Leonarda Francesca Liotta. Catalysts 2019;9:148.

- 4. Hydrogen production on Ni loaded apatite synthesized by dissolution-precipitation of Moroccan natural phosphate.**

Farah Mesrar, Mohamed Kacimi, Leonarda F. Liotta, Fabrizio Puleo, Mahfoud Ziyad. IEEE Xplore: 20 July 2017. DOI: 10.1109/IRSEC.2016.7983921.

- 5. Acetylation of Glycerol over Mixed Zirconium Phosphate-Sulphate Catalysts**

Farah Mesrar, Fatiha Ouanji, Mohamed Kacimi, Mahfoud Ziyad, Maria Luisa Testa, Valeria La Parola.. IEEE Xplore: 01 October 2018. DOI: 10.1109/IRSEC.2017.8477345.

- 6. In-Situ Three-steps Method for Biodiesel Synthesis from Acidified Waste Cooking Oil**

Fatiha Ouanji; Farah Mesrar; Mohamed Kacimi ; Leonarda Francesca Liotta.. IEEE Xplore: 01 October 2018. DOI: 10.1109/IRSEC.2017.8477314

Communications Internationales :

- 1. Acetylation of Glycerol over mixed Zirconium Phosphate- Sulphate catalysts.** 5th International Renewable and Sustainable Energy Conference, Tangier-Morocco December 4-7, 2017.
- 2. Catalytic performance of Perlite-supported Nickel in Methane reforming with carbon dioxide.** 11th European Congress on Catalysis–EuropaCat-XI, Lyon, France, September 1st-6th, 2013.
- 3. Production d'hydrogène par reformage sec du méthane en présence de CO₂ sur des catalyseurs à base de Nickel supporté sur la perlite modifié o non par la cérine.** 3ème colloque Morocco-Français en Chimie Moléculaire, Rabat, 16-17 octobre 2012

Liste des abréviations

AIE :	Agence internationale de l’Energie.
APM :	Adsorption à pression modulée.
ATG/ATD :	Analyse thermique.
COP :	Conférence des parties de la convention-cadre des Nations unies sur les changements climatique (Conference Of the Parties).
DRS :	Spectroscopie en réflectance diffuse.
DRX :	Diffraction des rayons X.
FID :	Détecteur à ionisation de flamme (Flame ionisation detector).
FTIR :	Infrarouge de transformée de fourrier.
FWHM :	Full width at half maximum.
GES :	Gaz à effet de serre.
GN :	Gaz Naturel.
GNL :	Gaz Naturel Liquide.
ICP-AES	Spectrométrie d’émission atomique par plasma à couplage inductif (Inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy)
JCPDS	Joint committee on powder diffraction standards
MWth :	Megawatt thermal.
Mtep :	Million Tonne équivalent pétrole.
RSM :	Reformage sec du méthane au CO ₂ (dry reforming methane).
SBET :	Surface spécifique.
TPR :	Thermo réduction programmée.
WGS :	Water-Gas-Shift.
RWGS :	Reverse Water-Gas-Shift.

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Figure 1-1. Evolution des concentrations de CO ₂ , CH ₄ et NO ₂ mesurées dans l'atmosphère [4].	5
Figure 1-2. Emissions de gaz à effet de serre provenant d'activités humaines [6].	6
Figure 1-3. Produits chimiques pouvant être obtenus à partir de CO ₂ .	7
Figure 1-4. Répartition des techniques de production actuelles de l'hydrogène [16].	11
Figure 1-5. Développement mondial de la capacité de biogaz (MW) depuis 2008 [26].	14
Figure 1-6. Principales étapes pour la production d'hydrogène à partir de biogaz ou de gaz de décharge via la voie du gaz de synthèse [35].	16
Figure 1-7. Variation de l'enthalpie libre vs la température de réaction du RSM [21].	19
Figure 1-8. Constantes d'équilibre de la réaction de reformage du méthane et les réactions secondaires en fonction de la température [53].	21
Figure 1-9. Courbe de conversion du méthane en fonction de la température et du rapport CO ₂ /CH ₄ à P=1 atm [54].	22
Figure 1-10. Séquence des étapes élémentaires de reformage du méthane en présence d'une réaction simultanée [60].	24
Figure 2-1. Dispositif expérimental de l'analyse par diffraction des rayons X.	43
Figure 2-2. Dispositif expérimental de la réaction de reformage à sec du méthane en lit fixe.	47
Figure 3-1. XRD patterns of: (a) NPP and Ni(x)/NPP where x is: (b) 2.5%, (c) 5%, (d) 10%	58
Figure 3-2. IR spectra of the Ni(x)/NPP Ni(x)/NPP: x = (b) 2.5%, (c) 5%, (d) 10%	59
Figure 3-3. UV-Visible-NIR Diffuse Reflectance Spectra of Ni(x)/NPP where x is: (a) 2.5%, (b) 5%, (c) 10%.	60
Figure 3-4. TPR curves of Ni(x)/NPP loaded with (a) x = 2.5%; (b) x = 5%; (c) x = 10%.	61
Figure 3-5. Methane conversion over of Ni(x)/NPP loaded with (a) x = 2.5%; (b) x = 5%; (c) x = 10%. Vs. the reaction temperature	63
Figure 3-6. CO ₂ conversion over of Ni(x)/NPP loaded with (a) x = 2.5%; (b) x = 5%; (c) x = 10%. Vs. the reaction temperature.	64
Figure 3-7. Hydrogen yield over of Ni(x)/NPP loaded with (a) x = 2.5%; (b) x = 5%; (c) x = 10%. Vs. the reaction temperature.	65
Figure 3-8. Methane conversion (%) at 700 °C over Ni(x)/NPP where x is: (a) 2.5%, (b) 5%, (c) 10%.	66
Figure 3-9. CO ₂ conversion (%) at 700 °C over Ni(x)/NPP where x is : (a) 2.5%, (b) 5%, (c) 10%.	66

Figure 3-10. H ₂ yield (%) at 700 °C over Ni(x)/NPP where x is: (a) 2.5%, (b) 5%, (c) 10%. 67	
Figure 4-1. XRD patterns of (a) perlite, (b) Ni(2.5)/perlite, (c) Ni(5)/perlite, (d) Ni(7.5)/perlite (e) Ni(15)/perlite, (f) Ni(20)/perlite. The catalyst, Ni(20)/perlite*, was prepared by wetness impregnation method. 86	
Figure 4-2. XRD patterns of selected catalysts: (a) perlite, (b) Ni(15)/perlite, (c) Zr(10)-Ni(15)/perlite, (d) Zr(20)-Ni(15)/perlite, (e) Ce(10)-Ni(15)/perlite, (f) Ce(20)-Ni(15)/perlite. 87	
Figure 4-3. (A) UV-vis spectra of (a) Ni(15)/perlite, (b) Zr(10)-Ni(15)/perlite, (c) Zr(20)-Ni(15)/perlite, (d) Ce(10)-Ni(15)/perlite, (e) Ce(20)-Ni(15)/perlite. 88	
Figure 4-4. Deconvolution of the spectrum of (b) Ce(20)-Ni(15)/perlite in the range 200-600 nm. The curve of (a) Ni(15)/perlite is reported for comparison. 89	
Figure 4-5. TPR profiles of (a) perlite, (b) Ni(2.5)/perlite, (c) Ni(5)/perlite, (d) Ni(7.5)/perlite (e) Ni(15)/perlite, (f) Ni(20)/perlite*. The catalyst, Ni(20)/perlite*, was prepared by wetness impregnation method. 91	
Figure 4-6. TPR profiles of (a) Ni(15)/perlite, (b) Zr(10)-Ni(15)/perlite, (c) Zr(20)-Ni(15)/perlite, (d) Ce(10)-Ni(15)/perlite, (e) Ce(20)-Ni(15)/perlite. 93	
Figure 4-7. CH ₄ conversion versus temperature over Ni(x)/perlite. Ni(20)/perlite*, was prepared by wetness impregnation method 94	
Figure 4-8. CO ₂ conversion versus temperature over Ni(x)/perlite. Ni(20)/perlite*, was prepared by wetness impregnation method 95	
Figure 4-9. CH ₄ and CO ₂ conversions, H ₂ , and CO yields and H ₂ /CO ratios recorded with Ni(15)/perlite versus temperature. 96	
Figure 4-10. (A) CH ₄ conversion, (B) CO ₂ conversion, (C) at 700°C over (a) Ni(15)/perlite, (b) Zr(10)-Ni(15)/perlite, (c) Zr(20)-Ni(15)/perlite, (d) Ce(10)-Ni(15)/perlite and (e) Ce(20)-Ni(15)/perlite versus time on the stream. 98	
Figure 4-11. (A) TGA (solid lines) with derivate profiles (dash lines) and (B) DTA curves of Ni(15)/perlite, Zr(20)-Ni(15)/perlite and Ce(20)-Ni(15)/perlite performed under air after catalytic tests at 700 °C for 12h. 101	
Figure 4-12. TEM micrographs of selected catalysts after catalytic tests at 700 °C for 12h: (A) Ni(15)/perlite, (B) Zr(20)-Ni(15)/perlite, (C) Ce(20)-Ni(15)/perlite. 102	
Figure 4-13. XRD diffraction patterns of selected spent catalysts after catalytic runs at 700 °C for 12h: (a) Ni metallic reference (JCPDS 4-850), (b) Ni(15)/perlite, (c) Zr(20)-Ni(15)/perlite, (d) Carbon graphite reference (JCPDS 3-401), (e) Ce(20)-Ni(15)/perlite. 104	
Figure 4-14. Particle size distribution for Ni(15)/perlite (A), Zr(20)-Ni(15)/perlite (B), Ce(20)-Ni(15)/perlite (C) after run at 700 °C for 12 h. 106	
Figure 5-1. XRD diffractograms of supports (A) and calcined catalysts (B). 117	
Figure 5-2. FTIR spectra of VE, Ni/VE, Ni/VTB and Ni/VTA. 119	
Figure 5-3. H ₂ -TPR curves for different catalysts Ni/VE, Ni/VTB and Ni/VTA. 120	

Figure 5-4. CH ₄ conversion over of Ni/VE, Ni/VTB and Ni/VTA vs. the reaction temperature.....	121
Figure 5-5. CH ₄ conversion over of Ni/VE, Ni/VTB and Ni/VTA vs. time reaction.....	122
Figure 5-6. H ₂ yield over of Ni/VE, Ni/VTB and Ni/VTA vs. time reaction.	123
Figure 5-7. TGA profiles (A) and ATD profiles (B) of spent catalysts.	124

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Tableau 1-1. Comparaison des propriétés principales de H ₂ et d'autres combustibles [10,11].9	
Tableau 1-2. Répartition mondiale de la consommation d'hydrogène dans l'industrie chimique et le raffinage [15]	10
Tableau 1-3. Composition type de quelques gaz naturels (en pourcentages volumiques) [21]	13
Tableau 1-4. Composition du biogaz selon les processus utilisés [27].....	15
Tableau 1-6. Quelques modèles cinétiques de la réaction de reformage à sec du méthane....	23
Table 3-1. Chemical composition determined by ICP analysis and specific surface area (by BET method) for Ni(x)/NPP catalysts (The chemical composition of fluoroapatite and hydroxyapatite derived from the literature [35,38], are reported for comparison)	57
Table 3-2: H ₂ -TPR peak maxima and H ₂ uptake for Ni(x)/NPP catalysts.	62
Table 4-1. Chemical composition of the perlite determined by microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES).	79
Table 4-2. Ni, Zr, Ce content (wt%) measured by microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES) and morphological properties of Ni catalysts after calcination at 500°C.....	85
Table 4-3: Chemical composition (wt%) of two selected catalysts, determined by microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES).	90
Table 4-4. TPR results in terms of reduction temperatures and H ₂ uptake (experimental values and theoretical uptake)	92
Table 4-5. Catalytic activity in dry reforming of methane over Ni(15)/perlite catalyst, in terms of conversion/yield values versus temperature. Reaction mixture: 15 vol% CH ₄ + 15 vol% CO ₂ /N ₂ , WHSV = 60,000 mL g ⁻¹ h ⁻¹ . The values listed in parenthesis are the equilibrium values reported in the literature [11].	97
Table 4-6. Catalytic activity in dry reforming of methane over zirconia and ceria loaded Ni(15)/perlite at 700°C during 12h on stream.....	99
Table 5-1. Chemical composition and surface area of the raw and treated vermiculite.....	118

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I : Synthèse Bibliographique	3
1. Gaz à effet de serre et enjeux environnementaux.....	4
1.1. Contexte général	4
1.2. Emissions de gaz à effet de serre	5
1.3. Réduction des émissions de GES	7
2. Utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie.....	9
2.1. Aspect énergétique de l'hydrogène	9
2.2. Applications d'hydrogène.....	10
2.3. Production de l'hydrogène.....	10
2.4. Production d'hydrogène à partir du méthane (gaz naturel et biogaz).....	12
2.4.1. Le gaz naturel.....	12
2.4.2. Le biogaz.....	13
2.4.3. Les types de reformage du méthane.....	16
3. Reformage à sec du méthane au CO ₂ (RSM)	19
3.1. Thermodynamique du reformage sec du méthane au CO ₂ :	19
3.2. Cinétique et schéma réactionnel de la réaction	22
4. Catalyseurs de reformage du méthane au CO ₂ (RSM) :	25
4.1. Catalyseur à base de Nickel :	26
4.2. Influence du support sur l'activité des catalyseurs :	27
4.3. Effet de l'ajout d'un promoteur :	31
4.4. Désactivation des catalyseurs :	32
5. Conclusion.....	33
6. Références	34
Chapitre II : Techniques Expérimentales	41
1. Introduction	42
2. Analyse Chimique	42
3. Mesure des Surfaces spécifiques	42
4. Diffraction des rayons X (DRX)	42
5. Spectroscopie UV-visible-PIR	44
6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	44
7. Thermo réduction programmée (TPR)	44

8. Microscopie électronique à transmission (MET)	45
9. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATD-ATG).....	45
10. Tests catalytiques de reformage sec du méthane.....	46
11. Références :	47
Chapitre III: Hydrogen Production on Ni Loaded Apatite-like Oxide Synthesized by Dissolution-precipitation of Natural Phosphate	
1. Introduction	52
2. Experimental	54
2.1. Catalyst preparation:.....	54
2.2. Characterization Methods.....	54
2.3. Catalytic tests.....	55
3. Results and discussion.....	56
3.1. Characterization.....	56
3.1.1. Chemical analysis and specific surface area.	56
3.1.2. X-Ray diffraction	57
3.1.3. FTIR spectroscopy	58
3.1.4. UV–visible–NIR (DRS).....	59
3.1.5. TPR analyses.....	61
3.2. Dry reforming methane over Ni(x)/NPP	62
4. Conclusion.....	68
5. References	69
Chapitre IV: Syngas Production from Dry Reforming of Methane over Ni/perlite Catalysts: Effect of Zirconia and Ceria impregnation	
1. Introduction	77
2. Experimental	79
2.1. Catalysts preparation	79
2.2. Characterisation techniques	81
2.3. Catalytic tests.....	82
3. Results and discussion.....	84
3.1. Catalysts characterization	84
3.1.1. Chemical analysis and specific surface areas	84
3.1.2. X-ray diffraction (XRD)	86
3.1.3. UV–visible–NIR (DRS).....	88
3.1.4. Temperature programmed reduction (H ₂ -TPR)	89

3.2. Methane dry reforming	93
3.2.1. Catalytic activity of Ni(x)/perlite catalysts	94
3.2.2. Catalytic activity of Ni(x)/perlite catalysts doped with Zr and Ce	97
4. Conclusions	107
5. References	108
Chapitre V: Influence of Acid-base treatment of the vermiculite on the stability of Ni supported vermiculite for hydrogen production via methane dry reforming with carbon dioxide.....	
	112
1. Introduction	113
2. Experimental	115
2.1. Catalyst preparation.....	115
2.2. Characterization Methods.....	115
2.3. Catalytic tests.....	116
3. Results and discussion.....	117
3.1. Characterization	117
3.1.1. X-ray diffraction	117
3.1.2. FTIR spectroscopy	119
3.1.3. TPR analyses.....	120
3.2. Catalytic activity.....	121
4. Conclusion.....	124
5. References	124
CONCLUSION GENERALE.....	127

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces deux derniers siècles, les combustibles fossiles ont énormément contribué au développement du secteur industriel et de l'économie mondiale. Néanmoins, leur combustion a eu un impact nuisible sur l'environnement en raison de l'émission des gaz à effet de serre et en particulier le dioxyde de carbone (CO₂) et le méthane (CH₄). Des études ont montré qu'entre 1750 et 2011, les concentrations de CO₂ sont passées de 280 ppm à environ 400 ppm et que 40% environ du total de ces émissions sont restées dans l'atmosphère. Le surplus est stocké sur terre et dans l'océan.

L'augmentation des émissions de gaz à effet de serre a provoqué de graves changements climatiques qui ont eu des conséquences néfastes sur les systèmes naturel et socio-économique. Ainsi, on constate notamment un réchauffement climatique conduisant à des températures de plus en plus élevées, des pluviométries chaotiques dont il en résulte de mauvaises récoltes, des incendies, l'élévation du niveau de la mer, l'acidification des océans, etc.... C'est la raison pour laquelle la Conférence des Nations Unies sur les changements climatiques réunie en 2015 (COP21) et reprise en 2017 à Marrakech (COP 22) en s'est fixée pour objectif de limiter le réchauffement planétaire entre 1,5 et 2 °C à l'orée de 2100.

La recherche d'autres sources d'énergie renouvelables et la valorisation des gaz à effet de serre en produits de haute valeur ajoutée devient aujourd'hui le principal sujet de préoccupation des décideurs socio-économiques et politiques dans le monde entier.

Le reformage à sec du méthane au CO₂ (RSM) constitue une des solutions intéressantes sur le plan environnemental pour l'atténuation des émissions de CO₂ et de CH₄ et leur valorisation en produits chimiques à forte valeur ajoutée tels que le gaz de synthèse et l'hydrogène de haute pureté. Cette réaction valorise donc une source de carbone disponible et peu coûteuse. Elle contribue ainsi à l'atténuation du réchauffement climatique et par conséquent à préserver l'environnement.

Jusqu'à présent, la réaction de RSM rencontre encore des difficultés liées à la nature des catalyseurs utilisés. En effet, les catalyseurs à base de métaux nobles sont les plus actifs et les plus stables mais leur coût trop élevé limite leur utilisation à l'échelle industrielle. Cependant,

les catalyseurs à base de métaux de transition, moins coûteux, en particulier le nickel, souffrent de désactivation. Il est donc important de développer des catalyseurs performants et stables tout en garantissant des coûts raisonnables. Généralement, on fait appel à des ajouts d'autres éléments tels que les alcalins, alcalinoterreux ou des éléments de terres rares pour stabiliser les catalyseurs à base de métaux de transition. Il convient de préciser à ce propos que les matériaux d'origine naturelle contiennent différents oxydes à des taux convenables pour servir de catalyseurs. L'exploitation de cette voie de valorisation des minerais ou même des déchets de minerais demeure rudimentaire. Par ailleurs, certains matériaux non argileux peuvent être utilisés comme supports naturellement modifiés par les éléments métalliques ou leurs dérivées habituellement utilisés en catalyse ou même en photocatalyse.

L'objectif principal du présent travail consiste à développer de nouvelles formulations catalytiques en se basant sur des matériaux naturels en tant que supports.

Ce travail s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique mettant l'accent sur le problème des gaz à effet de serre, l'aspect énergétique de l'hydrogène et les différentes voies de sa production principalement par le procédé de reformage à sec du méthane.

Le deuxième chapitre est dédié à la description des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des catalyseurs.

Le troisième chapitre relate l'étude d'un phosphate de calcium de composition similaire à l'hydroxyapatite synthétisé à partir d'un phosphate naturel, utilisé comme support de nickel, et caractérisé par différentes techniques de caractérisation et testé dans le reformage à sec du méthane.

Le quatrième chapitre étudie l'activité catalytique des catalyseurs Ni(x)/Perlite dans la réaction de reformage du méthane au dioxyde de carbone. Ainsi que l'influence de l'ajout des promoteurs Cérium et Zirconium par co-imprégnation sur l'activité des catalyseurs

Le cinquième chapitre évalue l'effet de l'activation de la vermiculite par un traitement acide ou basique sur son activité catalytique en tant que support de nickel dans le reformage à sec du méthane.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

1. Gaz à effet de serre et enjeux environnementaux

1.1. Contexte général

Le réchauffement climatique correspond à l'augmentation des températures atmosphériques et océaniques sur la Terre, en raison de l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre (GES), résultant notamment de la pollution. Le réchauffement qui se produit lorsque certains gaz de l'atmosphère terrestre emprisonnent la chaleur constituant un effet de serre. Ces gaz laissent passer la lumière infrarouge en empêchant la chaleur de s'échapper. Bien qu'il existe de nombreux types de gaz à effet de serre tel que la vapeur d'eau, N₂O et les gaz fluorés, les plus importants sont le dioxyde de carbone (CO₂) et le méthane (CH₄).

Au cours de ces dernières décennies, le réchauffement de la planète est devenu une préoccupation majeure pour tous les décideurs politiques et économiques en raison des divers changements qu'il a causé dans notre environnement et nos ressources naturelles. En effet, la fonte des glaces, l'augmentation du niveau de la mer, l'acidification des océans et le changement des conditions climatiques dans certaines parties du monde ont été attribués au réchauffement de la planète causée par l'émission de GES [1]. Naturellement, les gaz à effet de serre sont présents dans l'atmosphère pour maintenir la vie sur la terre en capturant la chaleur du soleil et en réchauffant la terre. Sans les gaz qui retiennent naturellement la chaleur (vapeur d'eau, dioxyde de carbone et méthane), la terre serait trop froide pour rester en vie [1]. L'augmentation rapide des émissions de dioxyde de carbone et d'autres gaz à effet de serre dans l'atmosphère a intensifié cet effet de serre naturel, créant ainsi un problème environnemental majeur.

Les émissions de plusieurs GES principalement le CO₂ par les activités humaines telles que la combustion des carburants fossiles, la déforestation, les pratiques agricoles intensives ont considérablement augmenté depuis le début de la révolution industrielle. En effet, les concentrations de CO₂ dans l'atmosphère ont augmenté d'environ 40% depuis le milieu du XIXe siècle. Les niveaux de méthane et de dioxyde de carbone sont les plus élevés depuis presque un demi-million d'années [2].

Les scientifiques savent avec une quasi-certitude que les concentrations croissantes de gaz à effet de serre ont tendance à réchauffer la planète. Dans les modèles mathématiques, les concentrations croissantes de gaz à effet de serre entraînent une augmentation de la température moyenne de la surface de la Terre. La hausse des températures peut modifier les régimes de précipitations, la gravité des tempêtes et le niveau de la mer.

1.2. Emissions de gaz à effet de serre

Les deux principales sources d'émission des GES dans l'atmosphère sont les activités humaines et les processus naturels. Les processus naturels impliquent la respiration des animaux et la décomposition organique contribuent pour leur part à cette production [3]. Les forêts n'arrivent plus à consommer l'excès important des gaz produits et par suit apparait un déséquilibre du système. Les plantes ne peuvent éliminer que des quantités finies de GES correspondant à leur cycle de vie. Il en résulte que les concentrations mondiales de gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O) dans l'atmosphère ont augmenté d'une façon spectaculaire depuis 1850 comme le montre la figure 1-1

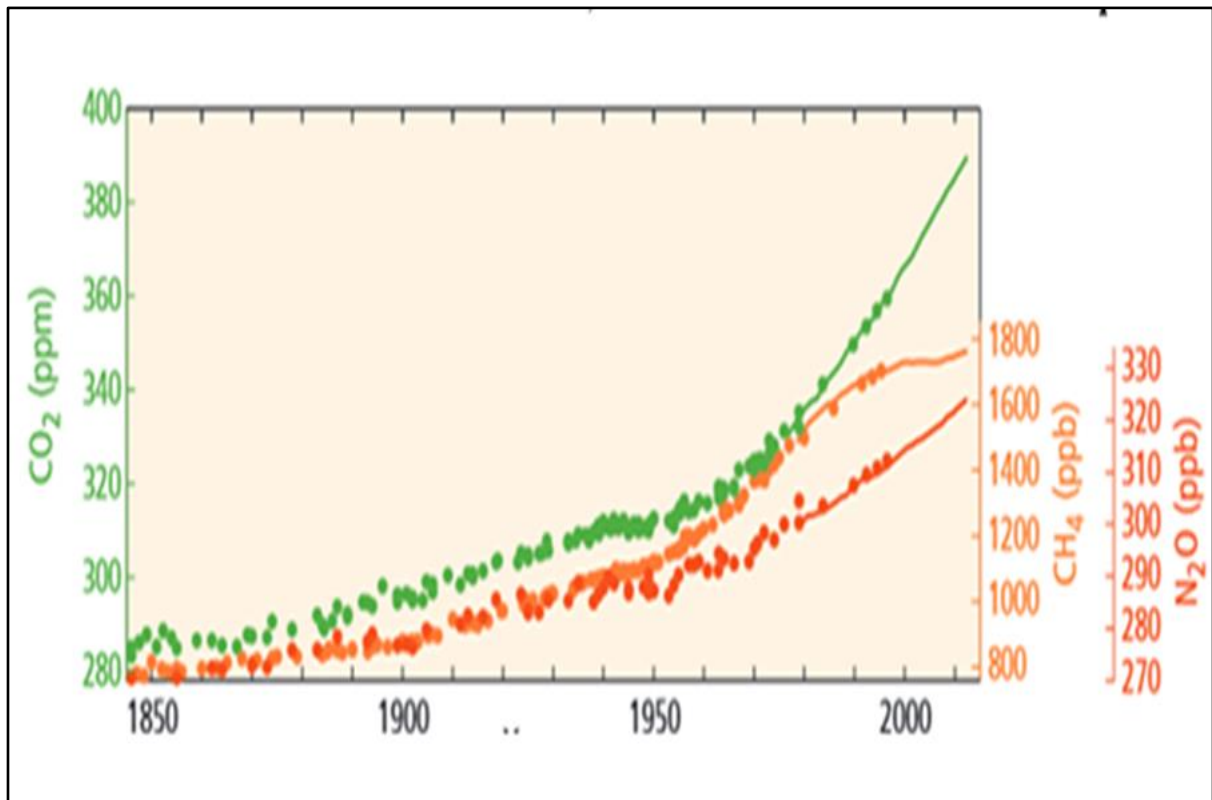


Figure 1-1. Evolution des concentrations de CO_2 , CH_4 et NO_2 mesurées dans l'atmosphère [4].

On remarque que la concentration atmosphérique mondiale du dioxyde de carbone a augmenté de 40 % depuis l'époque préindustrielle. Elle est passée de 280 ppm en 1850 à 400 ppm en 2015. Cette augmentation s'explique en premier lieu par l'utilisation de combustibles fossiles et en second lieu par la déforestation pour récupérer les sols sous prétexte d'augmenter la superficie des terres cultivables. La combustion de la biomasse, la valorisation

des déchets et les activités agricoles peuvent toutes contribuer à l'émission de CH₄ dans l'atmosphère. Bien que l'utilisation d'engrais dans l'agriculture soit la principale source d'émission de N₂O, la combustion de carburants fossiles peut également générer du N₂O. Les gaz fluorés (F-gaz) sont principalement émis par les procédés industriels, la réfrigération et l'utilisation de produits de consommation tels que les hydrofluorocarbures (HFC), les perfluorocarbures (PFC) et l'hexafluorure de soufre (SF₆) [5]. Le CO₂ et le CH₄ sont les principaux composants des gaz émis : 76% du total des gaz sont attribués au CO₂ et 16% au CH₄ selon la figure 1-2.

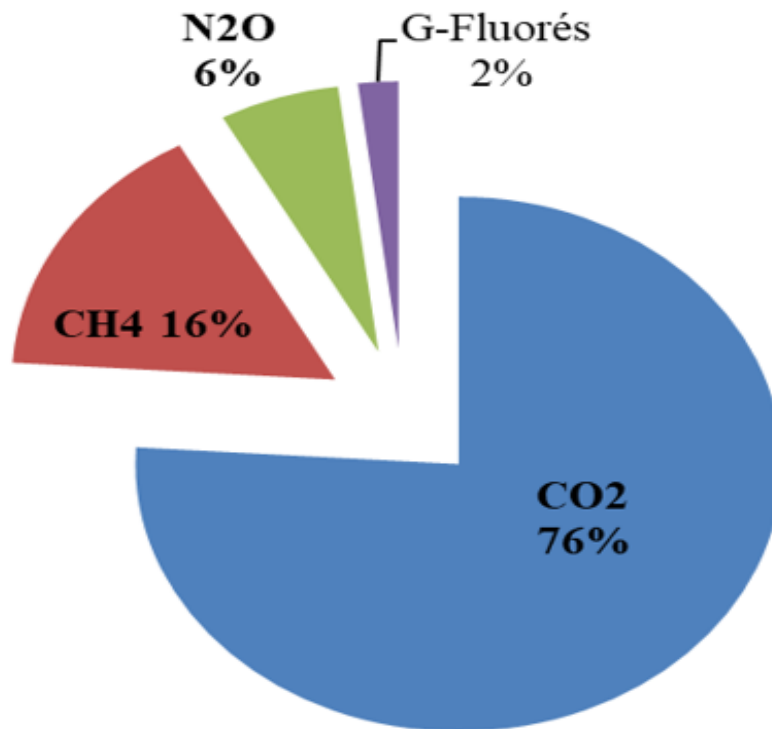


Figure 1-2. Emissions de gaz à effet de serre provenant d'activités humaines [6].

Le CO₂, le CH₄, le N₂O et les gaz fluorés sont tous bien mélangés dans l'atmosphère et ne réagissent pas aux changements de pression ou de température de l'air. Ainsi, ils ne sont pas facilement éliminés comme l'eau qui se condense en pluie ou en neige [7]. Leur longue durée de vie dans l'atmosphère leur permet d'avoir un effet durable sur le réchauffement planétaire et le changement climatique. Étant donné que ces gaz ont une longue durée de vie dans l'atmosphère, il est nécessaire de limiter leurs émissions ou de concevoir d'autres moyens de les convertir en produits utiles.

1.3. Réduction des émissions de GES

La prise de conscience croissante concernant les problèmes environnementaux causés par les GES, a conduit différents pays à multiplier d'effort pour la réduction de leurs émissions, en particulier le dioxyde de carbone et le méthane. Ainsi, on remarque la mise en œuvre de trois stratégies : (1) efficacité énergétique, (2) remplacement de l'énergie fossile par des sources d'énergie renouvelable et (3) utilisation efficace du CO₂ en tant que matière première propre pour la production des produits de haute valeur ajoutée à base de carbone. Avec un agent approprié, le CO₂ peut être converti en de nombreux produits hydrocarbonés utiles, comme le montre la figure 1-3. Tous ces produits sont utiles pour les besoins humains quotidiens et ont une bonne valeur marchande.

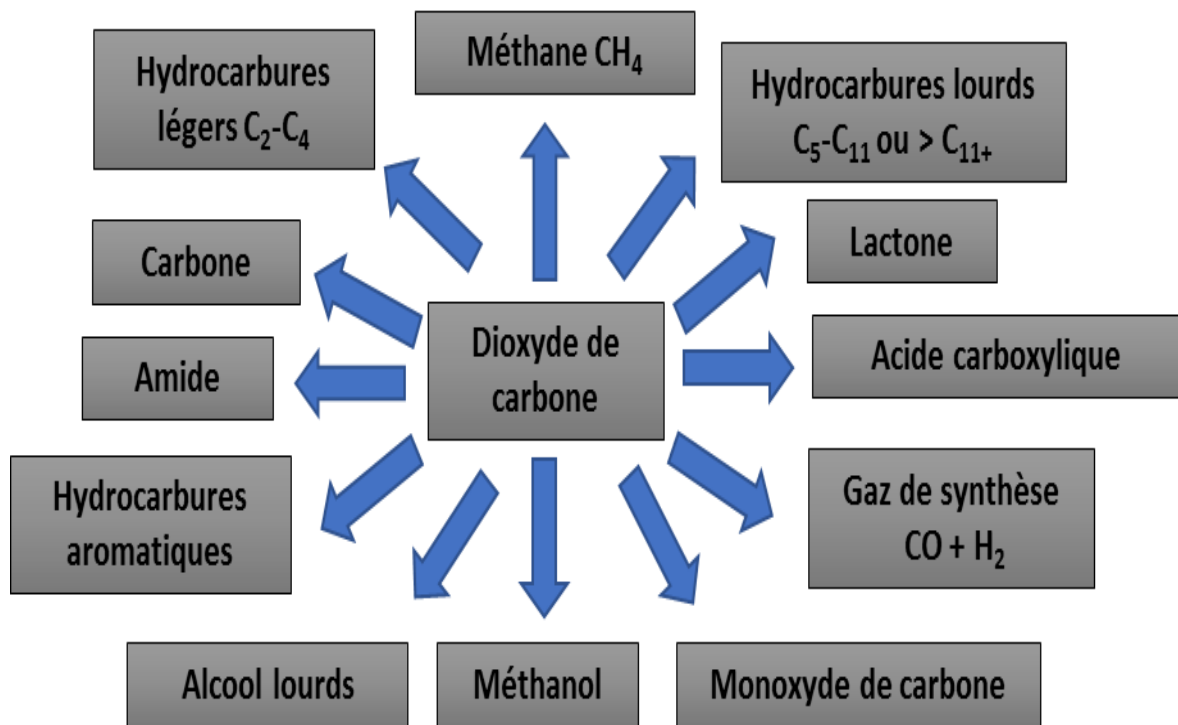


Figure 1-3. Produits chimiques pouvant être obtenus à partir de CO₂.

Il convient de préciser que les produits de transformations de GES cités ci-dessus sont obtenus par voie biologique ou chimique. A noter que la voie biologique est basée sur l'utilisation d'organismes vivants pour convertir particulièrement le CO₂. On peut citer des méthodes biologiques déjà mises en évidence [8]:

- Utilisation de CO₂ en présence de micro algues : production d'huile ou de sucre.
- Système de transfert de CO₂ vers un carburant utilisant des cyanobactéries.

- Développement d'un processus de fixation biologique du CO₂.
- Processus d'élimination du CO₂ et production de H₂ à l'aide d'*Anabaena variabilis*.
- Conversion électrochimique du CO₂ en utilisant des enzymes microbiennes.
- Technologie de fixation du CO₂ par réduction électrochimique.

Par ailleurs, la voie chimique se base sur la conversion de ces gaz en produits utiles par des réactions chimiques. Certaines des méthodes chimiques incluent [8] :

- Procédés de fabrication de méthanol et d'éther diméthylique à partir de CO₂ en utilisant un catalyseur à base de Cu / Zn / Al₂O₃.
- Production de carbonate de diméthyle à partir de CO₂.
- Déshydrogénation de l'éthylbenzène par oxydation au CO₂.
- Production d'hydrocarbures à l'aide de CO₂.
- Hydrogénation du CO₂ en utilisant la réaction reverse water-gas shift.
- Optimisation de la synthèse du méthanol et développement d'un procédé pour conversion de méthanol en oléfine par hydrogénation catalytique du CO₂.
- Reformage à sec du méthane en présence de CO₂.
- Synthèse de composés à partir de CO₂ par réaction homogène.
- Décomposition du CO₂ à l'aide d'un plasma thermique.
- Technologie de production d'un combustible de substitution par hydrogénation de CO₂.

Parmi toutes les technologies présentées ci-dessus, seul le reformage du CH₄ en présence de CO₂ utilise les deux principaux gaz à effet de serre pour donner un produit industriel extrêmement utile appelé gaz de synthèse. Il s'agit d'un mélange de CO et d'hydrogène avec un rapport CO/H₂ égal à 1. Comme il est bien admis qu'il est difficile d'obtenir un rapport de CO/H₂ de 1 en effectuant le RSM, on peut donc opter pour la production d'hydrogène pour différentes applications et tout particulièrement comme vecteur énergétique.

2. Utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie

2.1. Aspect énergétique de l'hydrogène

L'hydrogène a été présenté comme nouveau vecteur d'énergie dans un système appelé « hydrogen Economy », mentionné pour la première fois en 1973 par Derek P. Gregory [9]. L'hydrogène en tant que vecteur énergétique présente de nombreux avantages. L'hydrogène a une puissance énergétique très élevée par poids. En effet, son pouvoir calorifique massique (141,9 MJ/Kg) est trois fois plus élevé que l'essence (47,4 MJ/Kg) et le méthane (50,2 MJ/Kg), mais en raison de sa faible densité (0,0000899 kg / l à 20 ° C), son pouvoir calorifique volumique est très faible, même en état liquide elle reste faible à l'ordre de 10.1 MJ/l par rapport à d'autres combustibles comme le méthanol et l'essence qui ont des pouvoirs calorifiques volumiques de 18,10 MJ/l et 34,80 MJ/l respectivement (tableau 1-1) [10,11]. L'hydrogène est considéré comme énergie verte en raison de sa non-toxicité et sa combustion qui ne génère que de la vapeur d'eau. Sa souplesse lui permet d'être utilisé aussi bien dans les piles à combustible que dans les moteurs à combustion interne.

Tableau 1-1. Comparaison des propriétés principales de H₂ et d'autres combustibles [10,11].

Combustible	Pouvoir calorifique massique (MJ/kg)	Pouvoir calorifique volumique (MJ/l)	Emission de carbone (kg C/kg Combustible)
Hydrogène (liquide)	141,9	10,10	0
Hydrogène (gaz)	141,9	0,013	0
Essence	47,4	34,80	0,86
Mazout	45,5	38,65	0,84
Méthanol	22,3	18,10	0,50
Gaz naturel	50,2	0,04	0,46

Il est à noter qu'il existe encore quelques difficultés qui nuisent à l'adoption de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie. Elles sont essentiellement liées au stockage, la manipulation, la production verte et l'inflammabilité.

2.2. Applications d'hydrogène

Les applications pour l'hydrogène sont multiples, il est utilisé dans diverses industries :

- En chimie : production de l'ammoniac, le raffinage du pétrole et la synthèse du méthanol [12].
- Carburant pour les navettes spatiales et dans les piles à combustible qui fournissent de la chaleur, de l'électricité et de l'eau potable aux astronautes [13].
- La production d'électricité, car il est le combustible idéal pour les piles à combustible qui représentent un bon rendement énergétique pour convertir de l'énergie chimique en énergie électrique [14].

Le tableau 1-2 donne un aperçu sur la consommation mondiale de l'hydrogène en toutes utilisations confondues.

Tableau 1-2. Répartition mondiale de la consommation d'hydrogène dans l'industrie chimique et le raffinage [15]

Utilisation	Consommation (Millions de tonnes / an)	%
Production d'ammoniac	22,8	38
Autres produits chimiques	4,8	8
Raffinage	26.4	44
Divers (Industrie alimentaire, verre, etc.	6	10
Total	60	100

2.3. Production de l'hydrogène

L'hydrogène est l'élément le plus abondant sur terre, il n'est pas disponible à l'état pur dans la nature. Il est généralement combiné avec d'autres atomes (l'eau, hydrocarbures $C_nH_m...$). L'hydrogène en tant que gaz peut être produit à partir de nombreuses sources. Par exemple : l'eau, la biomasse et les hydrocarbures fossiles par les techniques de reformage ou d'oxydation partielle. C'est pour cette raison qu'il est considéré comme un vecteur énergétique plutôt qu'une source d'énergie. La figure 1-4 représente les principales sources de production de l'hydrogène.

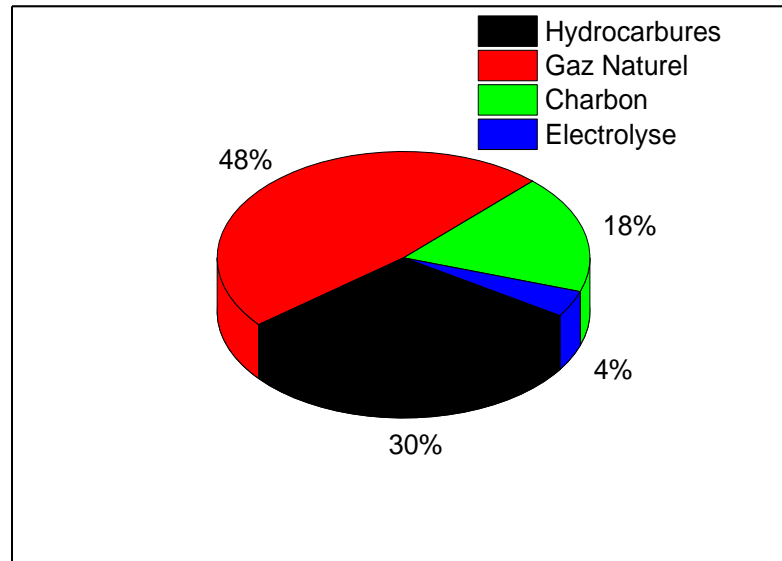


Figure 1-4. Répartition des techniques de production actuelles de l'hydrogène [16]

On remarque que 48 % de ce gaz est produit à partir du gaz naturel, 30 % est produit à partir des hydrocarbures liquides, 18 % à partir du charbon, soit 96% d'hydrogène est produit à partir des sources fossiles la solution la plus rentable et 4 % seulement à partir de l'électrolyse qui reste un procédé très coûteux. Il est envisagé aussi de produire l'hydrogène à partir de sources d'énergie renouvelables ou nucléaire mais la filière n'est pas encore économiquement rentable.

En effet, l'électrolyse utilise l'électricité pour dissocier l'eau en hydrogène et oxygène selon la réaction (1-1):



Un potentiel électrique est appliqué à travers une cellule avec deux électrodes contenant un milieu conducteur, généralement une solution alcaline d'électrolyte telle qu'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH). Les électrons sont absorbés et libérés au niveau des électrodes, formant de l'hydrogène à la cathode et de l'oxygène à l'anode [17].

L'effet net de ce processus est de produire de l'hydrogène et de l'oxygène en demandant uniquement de l'eau et de l'électricité. La tension théorique pour la décomposition à la pression atmosphérique et à 25 ° C est de 1,23 volts. A cette tension, les vitesses de réaction sont très lentes. Par conséquent, dans la pratique, des tensions plus élevées sont appliquées pour augmenter les vitesses de réaction. Cependant, cela entraîne une augmentation des pertes

de chaleur dans l'environnement et diminue l'efficacité énergétique. La tension nécessaire peut être abaissée en utilisant des catalyseurs ou des surfaces d'électrodes sophistiquées. L'augmentation de la température et de la pression peut également augmenter l'efficacité au détriment des matériaux supplémentaires nécessaires pour résister à la corrosion ou à des pressions plus élevées [18].

2.4. Production d'hydrogène à partir du méthane (gaz naturel et biogaz)

Étant donné que l'hydrogène n'est pas naturellement disponible. Il faudrait passer par une technologie de traitement des matières premières telles que la biomasse, les hydrocarbures et les alcools pour produire de l'hydrogène. A titre d'exemple, le méthane constitue une matière première de premier choix pour différentes applications y compris la production d'hydrogène [19].

2.4.1. Le gaz naturel

Le gaz naturel, ou gaz fossile, est un mélange gazeux d'hydrocarbures constitué principalement du méthane, d'éthane, du propane et du butane, en quantités plus faibles, notamment des gaz inorganiques ainsi que de faibles concentrations de contaminants tels que l'azote, le dioxyde de carbone, l'eau et les composés soufrés [20]. Après épuration, le gaz naturel contient entre 81 et 97 % de méthane. Il convient de préciser que la composition du gaz naturel varie avec la géographie. Le tableau 1-3 permet de comparer la composition du gaz naturel selon les pays producteurs [21].

La consommation mondiale de gaz naturel augmente chaque année, en 2014 la consommation a été de 12,9 Gtep, soit une hausse de 22,5% par rapport à 2004 [22]. Cette tendance devrait s'augmenter encore plus rapidement car le gaz naturel est le combustible fossile le moins cher et possède le rapport H/C le plus élevé, ce qui contribue à réduire les émissions de CO₂ par rapport aux autres combustibles fossiles [23]. Néanmoins, l'utilisation énergétique du gaz naturel continue d'émettre du CO₂, par exemple 6,9 Gt de CO₂ ont été émis en 2013 [24]. Étant donné que le gaz naturel et le dioxyde de carbone sont donc étroitement liés, trouver une solution appropriée pour atténuer l'impact environnemental de ces deux gaz est crucial pour le développement durable dans la perspective d'une économie peu polluante en dioxyde de carbone et reste conforme aux accords et politiques internationaux [25].

Tableau 1-3. Composition type de quelques gaz naturels (en pourcentages volumiques) [21]

Origine	Maroc (Korimat)	Maroc (Ndarq)	Algérie	Pays bas	Mer du nord	Russie	France (Lacq)
Méthane	79,670	47,730	88,500	82,400	85,700	97,000	97,000
Ethane	13,010	6,050	9,100	3,300	9,000	1,100	2,190
Propane	2,540	1,080	1,500	0,570	2,400	0,400	0,163
i-butane	0,734	-	0,180	0,090	0,250	0,100	0,042
n-butane	0,557	-	0,240	0,100	0,480	0,100	0,080
Néo-pentane	-	-	0,020	0,004	-	-	-
i-pentane	-	-	0,011	0,023	0,050	0,030	0,014
n-pentane	-	-	0,002	0,027	0,050	0,030	0,019
Hexane	-	-	-	0,072	0,020	0,020	0,100
Helium	-	-	-	0,047	-	0,020	0,007
Azote	3,490	45,140	0,450	12,324	0,600	1	0,390
CO ₂	-	-	-	1,031	1,400	0,200	-
P.C.S (kwh/m ³)	12,57	6,78	12,2	10,1	12,2	11,2	11,3

2.4.2. Le biogaz

Le biogaz représente une source de carbone renouvelable. Il constitue une alternative aux combustibles conventionnels d'origine fossile tels que le charbon, le gaz naturel et d'autres combustibles fossiles. Il permet de subvenir aux besoins énergétiques à diverses activités même dans des pays défavorisés en ressources énergétiques [26]. En effet, selon une étude effectuée par Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) le biogaz peut couvrir une consommation de 1800 Mtep/an dans le monde, soit une consommation annuelle comparable à celle du gaz naturel, cette énergie étant trop dispersée, on évalue le potentiel valorisable de 100 à 300 Mtep/an. La quantité valorisée aujourd'hui ne dépasse pas 0,5% du potentiel valorisable [27]. A l'échelle mondiale, la capacité de production de biogaz a atteint 16,9 GW en 2017, contre 6,7 GW en 2008. La figure 1-5 montre la capacité de biogaz dans différentes régions du monde depuis 2008.

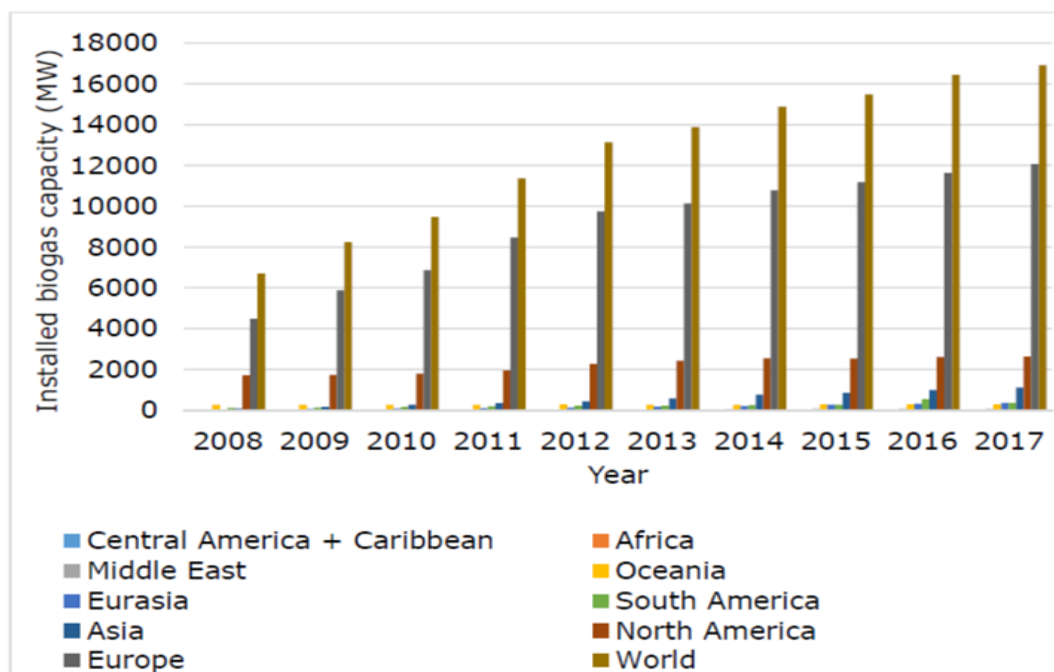


Figure 1-5. Développement mondial de la capacité de biogaz (MW) depuis 2008 [26]

Indépendamment de l'aspect énergétique, la production du biogaz par transformation des déchets correspond en fait à une dépollution. La production de biogaz aussi présente l'avantage supplémentaire d'utiliser les flux de matières organiques résiduelles comme intrants, tout en produisant comme fertilisant un engrais riche en éléments nutritifs (phosphore, azote, potassium, etc...) qui peuvent être appliqués en tant qu'engrais et amendement [28].

Le biogaz est produit par la fermentation anaérobie effectuée dans des "méthaniseurs". Les matières premières sont à base déchets organiques tels que les déchets agricoles (fumier, cultures, algues, etc...), industriels (eaux usées, boues, etc...) et les déchets municipaux (résidus alimentaires, boues d'épuration, etc...) dans des "méthaniseurs" ou digesteurs, le processus de fermentation dure de 1 à 3 semaines [29]. La composition du biogaz brut dépend fortement de l'origine de la matière première de départ comme le montre le tableau 1-4, il est principalement constitué de méthane (CH₄), de dioxyde de carbone (CO₂), d'azote (N₂) et de faibles pourcentages d'autres gaz tels que de H₂S et vapeur d'eau [27].

En effet, sa teneur élevée en méthane allant jusqu'à 75 % permet son utilisation directe comme combustible, c'est-à-dire comme substitut du gaz naturel, pour la production de

chaleur et d'électricité dans des stations de production hybrides gaz-solaire [30]. Après la désulfuration pour enlever le soufre et l'élimination du CO₂, le biogaz peut être utilisé pour des applications de chauffage résidentiel. Une fois comprimé et liquéfié, il peut être aussi bien utilisé comme carburant pour les transports [31,32]. La combustion ne produit pas d'excès de CO₂ car l'origine de ce dernier n'est pas une origine fossile.

Tableau 1-4. Composition du biogaz selon les processus utilisés [27]

Processus	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	N ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	H ₂ S (mg/m ³)
Décharge d'ordures ménagères (80% OM) production naturelle sans aspiration	50-58	25-34	2-18	0-1	4	20-50
Décharge d'ordures ménagères (80% OM) production forcée avec aspiration	30-55	22-33	6-26	2-8	4	5-20
Décharge d'ordures ménagères et industrielles (50% -50%) production forcée avec aspiration	25-45	14-29	17-49	5-8	4	100-900
Ordures ménagères triées en digesteurs	50-60	38-34	0-5	0-1	6	100-900
Boues de stations d'épuration	60-75	19-33	0-1	<0,5	6	1000-4000
Lisier de bovins ou D'ovins en fermenteurs	60-75	19-33	0-1	<0,5	6	3000-10000
Distillerie	68	26	-	-	8	400

En tant que substitut du méthane, de l'hydrogène et / ou du gaz de synthèse renouvelables peuvent également être produits à partir de biogaz, via différents procédés de reformage [33]. Par exemple, la production d'hydrogène à partir de biogaz par reformage à sec de méthane (RSM) pourrait être une application prometteuse pour l'environnement [34]. En effet, le biogaz est généralement composé principalement de méthane et de dioxyde de carbone, le RSM est le processus le mieux indiqué pour la valorisation du biogaz comme source non fossile, propre et renouvelable pour obtenir de l'hydrogène (Figure 1-6).

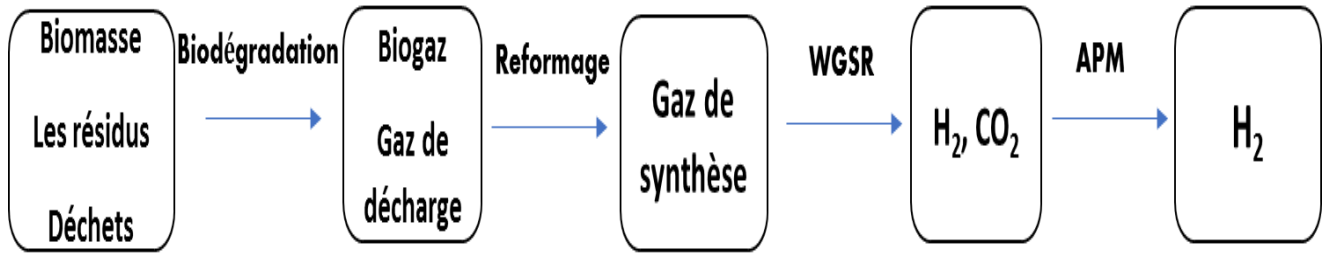


Figure 1-6. Principales étapes pour la production d'hydrogène à partir de biogaz ou de gaz de décharge via la voie du gaz de synthèse [35].

2.4.3. Les types de reformage du méthane

Le reformage est apparu au début de XX^{ème} siècle à l'occasion des études et recherches conduites par le Dr. F. Bergius [12]. C'est une réaction qui consiste à produire de l'hydrogène H₂ à partir de tout composé hydrocarboné. Actuellement, l'hydrocarbure le plus utilisé est le méthane [36].

Le reformage du méthane regroupe les réactions ayant lieu entre le méthane et un oxydant (O₂, CO₂ ou H₂O), en présence d'un catalyseur, pour former le gaz de synthèse (un mélange de CO et H₂) [37]. Il est à noter que le gaz de synthèse ou syngaz est un gaz industriel utilisé comme matière première pour la production de divers produits chimiques et pétrochimiques (méthanol, d'éther diméthylque, ammoniac, etc...) [38]. La production de gaz de synthèse dépassait 70 000 MWth, dont 45% étaient utilisés pour la production des produits chimiques et 38% pour produire des combustibles liquides, les autres produits sont les combustibles gazeux avec environ 6% et la production d'énergie avec 11% [39].

Le gaz de synthèse utilisé comme combustible est produit par gazéification [40]. Lorsqu'il est utilisé comme intermédiaire dans la synthèse de l'hydrogène à l'échelle industriel, il est produit à partir de gaz naturel via la réaction de vaporeformage selon la réaction 1-2 :



Le vaporeformage donne un rapport molaire H₂ / CO d'environ 3. Il est suivi d'une deuxième étape appelée réaction du gaz à l'eau (Water-Gas-Shift WGS) afin de transformer le CO en CO₂ avec une production supplémentaire d'hydrogène [20], selon la réaction 1-3 :



La combinaison des réactions (1-2) et (1-3) donne :



Par la suite, l'hydrogène est purifié par passage à travers d'un absorbeur qui permet l'élimination de tous les constituants autres que l'hydrogène.

Il convient de préciser que la réaction WGS nuit beaucoup au processus à cause de la formation de grandes quantités de CO₂. D'autre part, le rapport molaire H₂/CO élevé rend le gaz de synthèse inutilisable dans d'autres procédés chimiques, tel que la synthèse des composés organiques oxygénés (méthanol, acide acétique) ou d'hydrocarbures, aussi lors de la synthèse d'hydrocarbures par le procédé Fisher-Tropsch (FT), des rapports H₂/CO élevés limitent la croissance de la chaîne carbonée [41]. En plus, la réaction de vaporeformage présente l'inconvénient de sa grande endothermicité car elle nécessite des conditions de températures assez élevées (T > 800°C) afin de favoriser la formation d'H₂, par rapport à CO et CO₂. Des pressions de travail assez fortes (10-40 bar) sont également employées à l'échelle industrielle [20-42].

En revanche, l'oxydation partielle (réaction 1-5) offre l'avantage de conserver un rapport H₂/CO élevé, proche de 2, tout en impliquant un procédé quasi athermique, minimisant l'énergie calorifique consommée [43].



L'oxydation partielle du méthane est un processus exothermique et, du point de vue économique, elle peut donc être considérée comme plus rentable que les procédés de reformage car, étant une réaction exothermique, elle nécessite une quantité d'énergie thermique inférieure à celle des autres processus [42]. Cependant, une forte exothermicité de la réaction peut générer des problèmes tels que des points chauds dans les catalyseurs, ce qui rend difficile le contrôle du processus [44]. En même temps, il est très important de contrôler le procédé, car le CH₄ et l'O₂ peuvent former un mélange explosif [42,41].

Cependant, La réaction de reformage à sec du méthane au CO₂ (réaction 1-6) présente l'intérêt de consommer du gaz carbonique, souvent présent dans le gaz naturel et le biogaz et qui reste un agent responsable de l'effet de serre :



La commercialisation des RSM serait bénéfique non seulement du point de vue de l'environnement, mais aussi parce qu'il pourrait devenir une bonne alternative à d'autres réactions produisant du gaz de synthèse [45]. Le problème majeur de cette voie consiste à la désactivation des catalyseurs, due souvent à la déposition de carbone [13, 46-49]. Alors le principal défi pour l'application industrielle du RSM est surtout lié au développement de catalyseurs actifs et stables [50].

Le tableau 1-5 représente les principales réactions de reformage de méthane et les réactions secondaires qui y sont liées :

Tableau 1-5. Les principales réactions pour la production de gaz de synthèse

Procédés	Réaction principale	ΔH_{298}° (kJ.mol ⁻¹)	Numéro de la réaction
Vaporeformage du méthane (Steam Methane Reforming: SMR)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	206	1-2
Oxydation partielle (Partial Oxidation : POX)	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$	-36	1-5
Reformage sec du méthane au CO ₂ (Methane Dry Reforming: MDR)	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247	1-6
Accompagnement et réactions secondaires :			
La réaction de gaz à l'eau (Water-Gas-Shift : WGS)	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41	1-3
La réaction inversée de gaz à l'eau (RWGS)	$\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	41	1-7
Réaction de Boudouard	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	-172	1-8
Décomposition du CH ₄	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	75	1-9
Oxydation du méthane (OM)	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-802	1-10
Réduction de CO	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131	1-11

3. Reformage à sec du méthane au CO₂ (RSM)

Les premières recherches concernant la conversion du CO₂ et du CH₄ en gaz de synthèse ont été rapportées en 1888. Cette réaction a été étudiée ensuite par Fischer et Tropsch en 1928 [51]. Actuellement, le RSM retient de plus en plus l'attention en raison de la possibilité d'utiliser deux gaz à effet de serre (dioxyde de carbone et méthane) et de la production d'un mélange très précieux de H₂ et de CO avec un rapport H₂/CO proche à 1 favorable à la production des produits chimiques [52]. De plus, le RSM permet de valoriser les gisements de gaz naturel qui contiennent de grandes quantités de CO₂ et qui sont considérés actuellement comme économiquement non rentables [50]. En outre, le RSM est le procédé le plus prometteur pour la valorisation du biogaz en raison de sa composition chimique riche en CH₄ et CO₂ de point de vue économique et environnemental [33].

3.1. Thermodynamique du reformage sec du méthane au CO₂ :

Le reformage à sec du méthane est une réaction hautement endothermique, le calcul thermodynamique indique que la réaction de reformage à 1 atm n'est pas spontanée (c'est-à-dire, $\Delta G > 0$) en dessous de 630 °C (figure 1-7). Elle nécessite des températures élevées pour atteindre des conversions considérables en CH₄ et de CO₂.

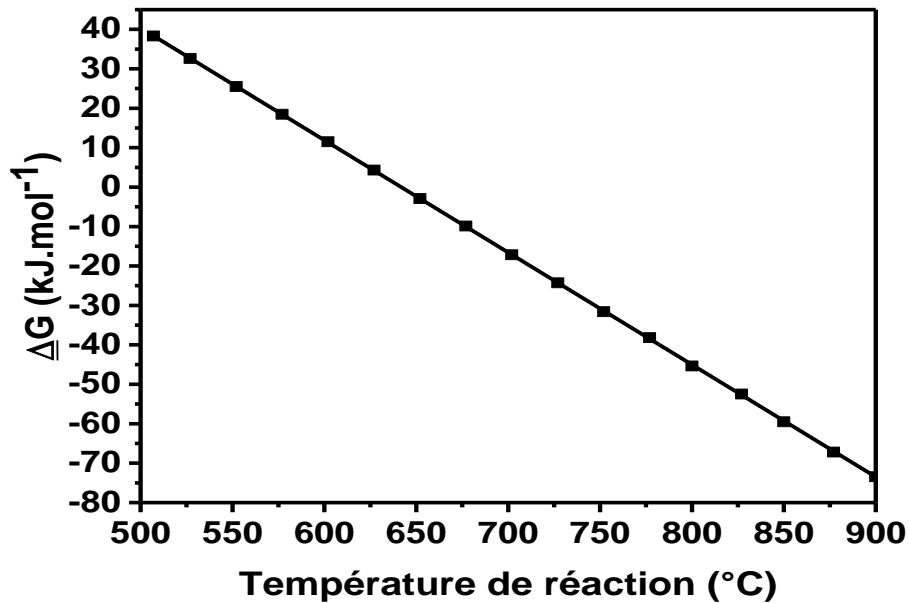


Figure 1-7. Variation de l'enthalpie libre vs la température de réaction du RSM [21]

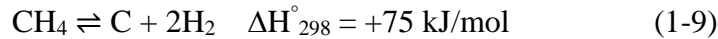
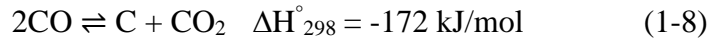
En s'appuyant sur les enthalpies libres de réaction, un certain nombre de réactions secondaires plus au moins favorisées thermodynamiquement peuvent avoir un impact significatif sur la réaction principale, on peut citer principalement :

- Réaction inverse de gaz à l'eau (éq. 1-7) - accompagne la réaction du RSM dans toute la plage de température. Cette réaction donne lieu à une conversion de CO₂ toujours

plus importante que la conversion en CH₄ ce qui traduit par un rapport H₂/CO inférieur à 1.



- Réactions de formation de carbone : Réaction de Boudouard (éq. 1-8) - favorisée en dessous de 550 °C et la décomposition du CH₄ (éq. 1-9) - favorisée aux températures élevées :



Le dépôt de carbone peut entraîner une désactivation du système catalytique, réduisant ainsi les performances du catalyseur au niveau de l'activité et la stabilité.

La figure 1-8 montre l'évolution des constantes d'équilibre des réactions qui ont lieu au cours du procédé de RSM en fonction de la température, ainsi que les réactions secondaires ou parasites qui peuvent se produire.

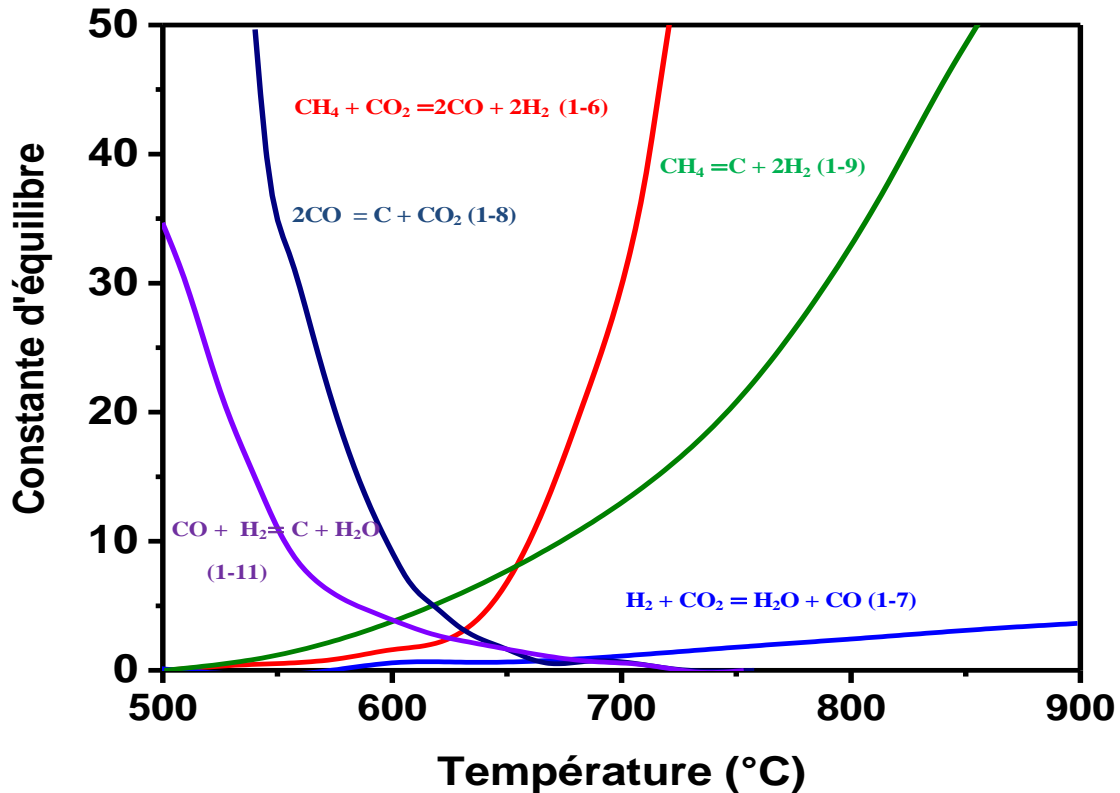


Figure 1-8. Constantes d'équilibre de la réaction de reformage du méthane et les réactions secondaires en fonction de la température [53].

D'après la figure 1-8, pour la réaction de RSM (Eq. 1-6) qui est hautement endothermique, la constante d'équilibre augmente considérablement avec la température de réaction. Alors, des conversions élevées sont favorisées à haute température. Les constantes d'équilibre des réactions endothermiques modérées, de la décomposition du méthane (éq. 1-9) et de la réaction RWGS (éq. 1-7) augmentent également avec la température. Les deux réactions de dépôt de carbone, la réaction de Boudouard (éq. 1-8) et la réaction de réduction du CO (éq. 1-11), sont exothermiques et thermodynamiquement défavorables aux températures élevées. Par conséquent, des températures de réaction élevées (à savoir 750 °C et plus) sont plus favorables pour augmenter la conversion à l'équilibre de la réaction cible RSM que celle des réactions secondaires.

La figure 1-9 représente la conversion de méthane (%) en fonction de température de 300 à 1200°C pour différents rapports de CO_2/CH_4 à pression atmosphérique.

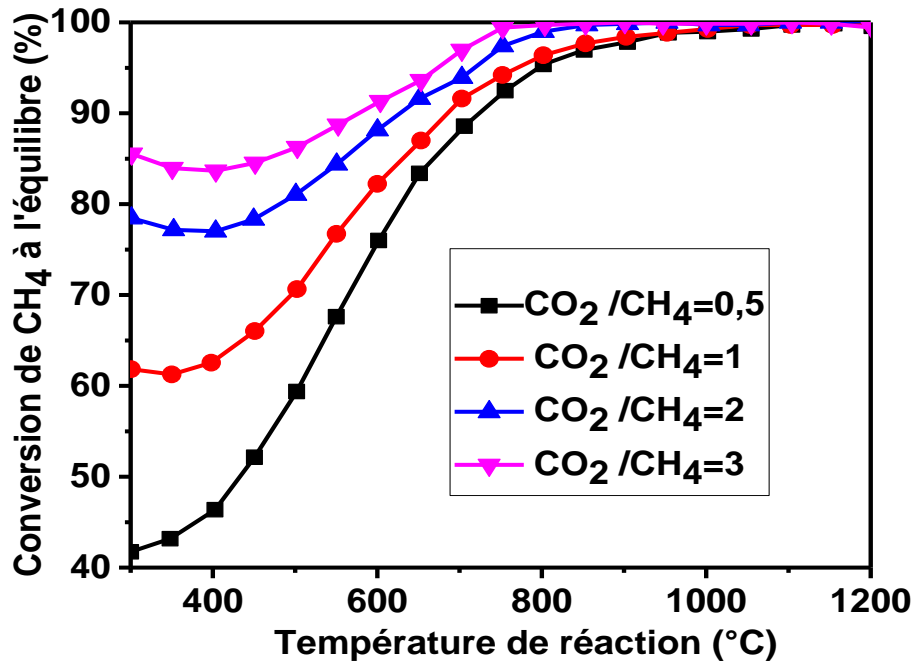


Figure 1-9. Courbe de conversion du méthane en fonction de la température et du rapport CO_2/CH_4 à $P=1$ atm [54]

Le calcul montre que la conversion de méthane augmente avec la température de réaction [52,54]. D'autre part, la conversion de méthane augmente légèrement avec l'augmentation du rapport CO_2/CH_4 , grâce à l'effet oxydant du CO_2 . Mais, si le rapport CO_2/CH_4 est supérieur à 1, les réactions parasites influent sur la conversion de méthane. On peut conclure que la conversion du méthane qui est favorisée pour le rapport CO_2/CH_4 stœchiométrique. Cependant, il est important de noter que le rapport CO_2/CH_4 n'a pratiquement pas d'effet sur la conversion dans l'intervalle de température entre 800 et 1000°C [55].

Les courbes de variation de la conversion nous indiquent à priori qu'il n'y a pas de restriction à la conversion et c'est ce qui est demandé. Mais, l'inconvénient c'est d'abord les hautes températures. En effet, il faudrait des températures de l'ordre de 800°C pour atteindre des conversions maximales.

3.2. Cinétique et schéma réactionnel de la réaction

Bien que la réaction de reformage du méthane au dioxyde de carbone ait été largement étudiée, la cinétique de la réaction n'est pas toujours claire. Les étapes élémentaires du mécanisme de la réaction restent vagues, et actuellement il n'existe aucun mécanisme général de la réaction.

Le tableau 1-6 présente les modèles cinétiques proposés dans la littérature, pour quelques catalyseurs

Tableau 1-6. Quelques modèles cinétiques de la réaction de reformage à sec du méthane

Modèle	Catalyseur	Référence
$r = k_R \cdot k_{CO_2} \cdot k_{CH_4} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{CH_4} [1 + k_{CO_2} P_{CO_2} + k_{CH_4} P_{CH_4}]^{-2}$	Rh/ Al ₂ O ₃	[56]
$r = a P_{CH_4} \cdot P_{CO_2}^2 \cdot (P_{CO_2} + b P_{CO_2}^2 + c P_{CH_4})^{-2}$	Ni/CaO- Al ₂ O ₃	[57]
$r = a P_{CH_4} \cdot P_{CO_2} / [b \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}^{(4-x)/2} + P_{CO_2} (1 + c P_{CH_4})]$	Ni/TiO ₂ Ni/MgO Ni/SiO ₂	[58]
$r = k P_{CH_4} \cdot P_{CO_2} / [1 + k_{CH_4} \cdot P_{CH_4}] [1 + k_{CO_2} \cdot P_{CO_2}]$	Ni/Al ₂ O ₃ Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	[59]

Wei et al., ont montré que dans les réactions de reformage à sec du méthane et de vaporeformage, la vitesse de la réaction est seulement limitée par l'étape de l'activation de la liaison C-H et elle n'est pas affectée par la nature ou la concentration des co-réactifs (CO₂ ou H₂O) [60]. Ils ont prouvé que les constantes de vitesse pour le reformage avec CO₂ ou avec H₂O étaient presque identiques, ainsi que les énergies d'activation les valeurs correspondaient à celles de l'activation de CH₄ sans agent oxydant. Par conséquent, l'activation du CO₂ et de H₂O à la surface du catalyseur a même été définie comme quasi équilibrée, ce qui a entraîné un mécanisme de réaction tel qu'il est présenté dans la figure 1-10. L'adsorption et la dissociation de CO₂, H₂O et H₂ sont quasi équilibrées, tandis que l'adsorption et la désorption de CO sur la surface sont supposées être réversibles et remarquablement plus rapides que l'activation de CH₄.

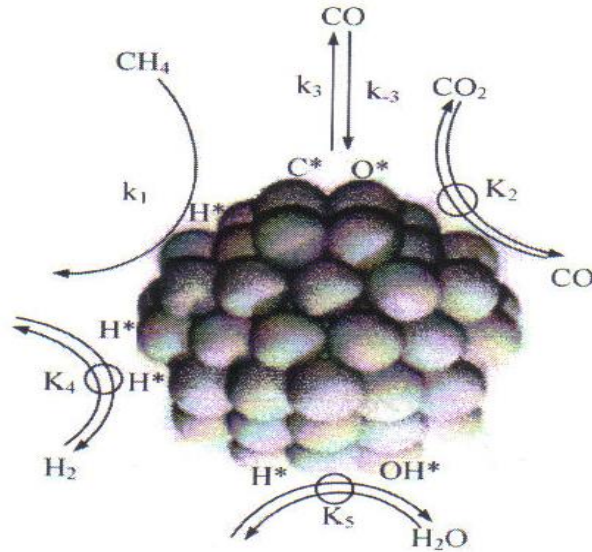
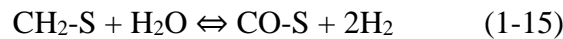
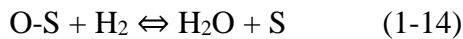
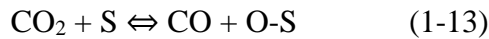
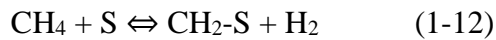


Figure 1-10. Séquence des étapes élémentaires de reformage du méthane en présence d'une réaction simultanée [60]

Bodrov et al., font parmi les premiers chercheurs qui ont proposé un mécanisme de RSM comportant les étapes suivantes, où S correspond à un site d'adsorption [61] :

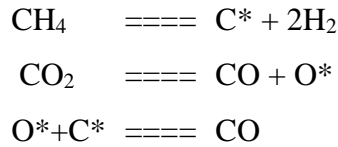


Dans ce mécanisme, le CH_4 s'adsorbe de manière dissociative sur un site actif pour produire des espèces de CH_2 et H_2 . H_2O est produit à partir de CO_2 via RWGS (réactions (1-12) – (1-13)) avant de réagir avec des espèces de CH_2 pour produire du H_2 et du CO .

L'adsorption du méthane et sa dissociation en fragments CH_x , ont été aussi avancés par plusieurs études menées sur des catalyseurs à base de nickel, mais la stabilité de ces fragments CH_x est influencé par la température de réaction [62] et la nature du support utilisé [63].

D'autres études ont permis de montrer que, dans la réaction de reformage du méthane au dioxyde de carbone, le méthane devait d'abord se décomposer en carbone à la surface d'un métal et en hydrogène gazeux [64,65]. En revanche, des avis très divergents apparaissent pour les étapes ultérieures destinées à nettoyer le carbone déposé sur le métal. Pour des métaux non

nobles comme le nickel, le métal stocke aussi de l'oxygène issu du dioxyde de carbone qui se recombine lentement avec le carbone issu du méthane pour former du monoxyde de carbone suivant le schéma réactionnel [64] :



Par contre, pour un métal noble comme le ruthénium, aucune accumulation d'oxygène n'a lieu sur le métal, ce qui permet une réaction directe et plus rapide du gaz carbonique avec le carbone du méthane [66].

4. Catalyseurs de reformage du méthane au CO₂ (RSM) :

Un catalyseur modifie la vitesse de réaction en réduisant l'énergie d'activation, mais n'affecte pas la répartition à l'équilibre des produits et des réactifs. Les catalyseurs hétérogènes pour le RSM sont sous forme solide différente de la phase gazeuse des réactifs. Les catalyseurs hétérogènes accélèrent les réactions de reformage sans être consommés, mais sont soumis à des propriétés changeantes en raison de mécanismes de désactivation. En général, les propriétés catalytiques sont classées comme dynamiques, chimiques et physiques [67]. Les propriétés dynamiques comprennent l'activité ou la sélectivité, ou le comportement du catalyseur vis-à-vis de la réaction chimique. Les propriétés chimiques comprennent l'état chimique de la phase catalytique active, tel que l'acidité et l'état d'oxydation. Les propriétés physiques sont la surface, la structure des pores, la densité et les propriétés mécaniques.

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 résistant à des températures de réaction trop élevées (entre 650 et 1000°C).

Dans la réaction de reformage du méthane, la phase active est constituée d'espèces métalliques réduites [68 – 70]. Tous les métaux ne présentent pas la même activité catalytique vis à vis de la réaction de reformage. De même pour le support, l'activité du métal peut varier selon le support utilisé.

De nombreuses recherches sur les catalyseurs pour RSM ont été étudiées afin d'obtenir les meilleures performances catalytiques en termes d'activité et de stabilité ainsi une bonne résistance à la formation de carbone. Les catalyseurs métalliques sont souvent utilisés pour

améliorer les performances des réactions de reformage. Ils sont classés en métaux nobles et non nobles. Les métaux nobles comprennent Rh, Pt, Pd, Ir, Ru et Re [71-73] tandis que les métaux non nobles incluent les métaux de transition comme Ni, Co et Fe. Les métaux les plus couramment utilisés dans la littérature ont été classés selon l'ordre d'activité décroissante : Ru \approx Rh > Ni > Ir > Pt \approx Pd \gg Co \approx Fe [73, 74].

Les métaux nobles présentent une grande stabilité et d'excellentes activités et sélectivités par rapport aux métaux de transition mais leur coût trop élevé limite leur utilisation potentielle dans les procédés industriels, par contre ils sont souvent utilisés dans les systèmes bimétalliques, leur dopage en petites quantités dans des systèmes catalytiques reste plus économique que leur utilisation en tant que phases actives. Il était avéré que l'ajout de Pt [75], Pd [76], Ru [77] ou Rh [78] sur catalyseurs à base de Ni améliore la résistance au carbone au cours de la réaction de RSM.

Les catalyseurs à base de métaux de transition Ni, Co et Fe sont les plus largement utilisés dans les réactions de reformage en raison de leur faible coût et de leur grande disponibilité.

4.1. Catalyseur à base de Nickel :

Les catalyseurs à base Ni sont les plus largement utilisés dans RSM en raison de leur faible coût, de leur activité catalytique élevée et de leur grande disponibilité, ils sont aussi pratiques pour les industries, mais ils se désactivent facilement en raison du dépôt de carbone et / ou du frittage des métaux [79].

Par conséquent, de nombreuses attentions se sont focalisées sur le développement de catalyseurs à base de Ni à la fois actif et stable dans la réaction RSM, dans les aspects suivants : modification de supports, addition de promoteurs et méthodes de préparation de catalyseur.

Les études publiées récemment ont été consacrées sur la clarification du lien entre la formation de carbone sur des catalyseurs à base Ni et la morphologie des particules métalliques. Selon ces études, la tendance au dépôt de carbone sur des catalyseurs à base Ni peut être étroitement liée à la taille des particules métalliques. Afin de trouver cette relation, Kim et al. [80], ont préparé des catalyseurs Ni/Al₂O₃ avec différentes charges de Ni par la méthode sol-gel. Cette étude a démontré que les catalyseurs Ni/Al₂O₃ avec une haute surface

spécifique et une mésoporosité élevée sont des catalyseurs appropriés pour le RSM. Les bonnes propriétés texturales et la stabilité lors du traitement thermique jusqu'à 973 K ont conduit à la formation de petites particules de Ni dispersées uniformément sur le support Al_2O_3 . Le contrôle de la taille des particules métalliques pourrait être obtenu en faisant varier la charge en Ni. Bien que les catalyseurs d'aérogel aient montré de bonnes performances catalytiques en termes d'activité et de stabilité, il était difficile d'éviter la formation de carbone pendant la réaction RSM. Les grosses particules de Ni formées lors de la préparation du catalyseur et / ou au cours de la réaction sont susceptibles à la croissance du carbone déposé.

Néanmoins, la formation des métaux actifs bien dispersés sur le support est grandement affectée par les précurseurs utilisés, les techniques de préparation et les matériaux de support. En général, le nitrate de nickel est le précurseur le plus couramment utilisé en raison de sa disponibilité commerciale, de son faible coût, de sa forte solubilité dans l'eau et de sa décomposition facile à des températures modérées [81,82]. D'autres précurseurs tels que le chlorure de nickel, l'acétate, le citrate ou le formiate sont aussi bien testés. L'utilisation de précurseurs de chlorure génère de grosses particules, comme observé sur Ni/ Al_2O_3 [83], alors que le nitrate et l'acétate semblent être efficaces pour la formation de petites particules et une bonne dispersion des métaux et par la suite une bonne activité catalytique [84-87]

La procédure de préparation des catalyseurs peut également jouer un rôle important dans la dispersion de la phase active. Par exemple, différentes techniques de préparation telles que l'imprégnation (co-imprégnation dans le cas de catalyseurs bimétalliques), la précipitation, la synthèse directe (également connue par synthèse en une seule étape), échange d'ions, et bien d'autres encore sont examinés. L'imprégnation à sec, en particulier, est la méthode la plus largement utilisée grâce à sa rapidité et sa capacité à déposer le précurseur avec des charges élevées en métal, mais elle ne conduit pas toujours à une bonne dispersion du métal [88].

En outre, le choix des supports catalytiques joue un rôle essentiel dans le renforcement de l'activité catalytique et la suppression de la formation de carbone [89].

4.2. Influence du support sur l'activité des catalyseurs :

La nature d'un support est étroitement liée à sa surface spécifique et ces propriétés acido-basiques. Il a été rapporté que les performances catalytiques des catalyseurs à base de

métal est considérablement influencée par les supports, qui ont été attribués à la dispersion de particules de métal [90], aux lacunes en oxygène [91] et à l'interaction métal-support [90, 91]. Généralement, le support lui-même n'est pas catalytiquement actif, mais il participe à la réaction lorsqu'il interagit avec les sites actifs. La réaction RSM a été étudiée de manière approfondie sur le Ni supporté sur des catalyseurs oxyde, en raison de leurs propriétés physico-chimiques appropriées.

Han et al. [92] ont rapporté que les performances catalytiques de Ni supporté sur différents oxydes étaient fortement influencés par la nature d'oxyde. En effet, Une série de catalyseurs à base de Ni a été synthétisée en utilisant différents types de supports d'oxydes métalliques (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 et TiO_2), les résultats ont montré que l'activité à 800 °C suivait l'ordre suivant : $\text{NiO} / \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni} / \text{MgO} > \text{Ni} / \text{SiO}_2 > \text{Ni} / \text{ZrO}_2 > \text{Ni} / \text{TiO}_2$, révélant que la diversité du support influençait nettement sur l'activité du catalyseur. Ils ont rapporté que l'activité prometteuse de $\text{Ni} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ($T = 800 \text{ °C}$, $X \text{ CO}_2 = 82,3\%$, $X \text{ CH}_4 = 62,8\%$) et de Ni/MgO ($T = 800 \text{ °C}$, $X \text{ CO}_2 = 71,3\%$, $X \text{ CH}_4 = 50\%$) résultait probablement d'une plus grande adsorption de CO_2 due aux propriétés basiques de la surface des supports.

Une étude similaire a également été rapportée par Zhang et al. [90] sur l'effet de différents supports Al_2O_3 modifié avec MgO (MA), SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 et TiO_2 dans la réaction RSM à 750 °C et ils ont abouti à la séquence suivante d'activités décroissantes : $\text{NiO}/\text{MA} > \text{Ni}/\text{MgO} > \text{Ni}/\text{SiO}_2 > \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\text{ZrO}_2 > \text{Ni}/\text{TiO}_2$. L'activité catalytique prometteuse de Al_2O_3 modifié avec NiO/MgO était due à ses propriétés texturales appropriées et à son forte interaction métal-support, favorables à la dispersion et à la stabilisation des espèces de NiO. Alors pour le support Al_2O_3 , la faible activité catalytique a été attribuée à la très forte interaction NiO-alumine et à la formation de spinelle NiAl_2O_4 , ce qui a rendu difficile la réduction de ce catalyseur. Le catalyseur Ni/TiO_2 a révélé une très faible activité catalytique ($T = 800 \text{ °C}$, $X \text{ CO}_2 = 5\%$, $X \text{ CH}_4 = 5\%$) pourrait être due à une faible surface de support de TiO_2 ($S_{\text{BET}} = 9 \text{ m}^2/\text{g}$) limitant la dispersion des espèces de Ni sur les canaux du support et entraînant une interaction métal-support plus faible conduisant à une désactivation rapide en raison de l'agglomération d'espèces métalliques actives. En raison de sa grande surface et de son niveau initial de dispersion de métal considérable, quant à NiO/SiO_2 a présenté une activité catalytique initiale élevée. Cependant, le frittage des métaux résultant de la faible interaction $\text{NiO}-\text{SiO}_2$ s'est produit avec le temps, entraînant la désactivation ultérieure de ce catalyseur. En ce qui concerne NiO/ZrO_2 , les auteurs ont justifié son activité initiale élevée par la faible interaction métal-support, ce qui aurait pu faciliter la réduction du

catalyseur. Cependant, il a été constaté que cette propriété pouvait par la suite conduire à la désactivation rapide du catalyseur en permettant le frittage des particules métalliques. Enfin, les auteurs ont attribué la bonne performance catalytique du catalyseur supporté par MgO à la capacité des sites basiques de MgO à améliorer la chimisorption du gaz acide CO₂ à la surface du catalyseur, réduisant ainsi le dépôt de carbone.

Outre que les oxydes métalliques, plusieurs études ont porté sur la réaction RSM sur des silices microporeuses [93,94] et mésoporeuses [95] en raison de la grande surface spécifique et des structures de pores ordonnées. Drobná et al. [96] ont comparé les propriétés et le comportement catalytique de catalyseurs à base Ni (11% en poids) supportés sur du microporeux (zéolites MFI et FAU), mésoporeux (Al-MCM-41 et SBA-15) et Al₂O₃ envers RSM. Il a été observé que les propriétés et le comportement catalytique des catalyseurs variaient de manière significative en fonction du support utilisé, reflétant ainsi l'influence importante du type de support sur l'activité catalytique et la stabilité. L'auteur a conclu que les valeurs des conversions de CH₄ et de CO₂ étaient fortement influencées par les propriétés physiques favorables du support (valeur élevée de la surface spécifique ou valeur élevée de $V_{\text{micro}}/S_{\text{BET}}$ et de la réductibilité des espèces de Ni) dans lequel il peut déclencher la distribution de Ni⁰ métallique avec une taille moyenne de particules. En général, le comportement catalytique des catalyseurs est abouti à l'ordre suivant : Ni-SBA-15 - Ni-Al-MCM-41 > Ni-Al₂O₃ > Ni-MFI > Ni-FAU. Les auteurs ont affirmé que l'activité catalytique favorable de la réaction RSM sur les deux catalyseurs Ni-SBA-15 et Ni-Al-MCM-41 catalyseurs ont été attribués à leur surface spécifique élevée qui favorise la dispersion de Ni et forme ainsi de petites particules métalliques de Ni (11 nm) provenant d'aluminates de Ni ou de phyllosilicates de Ni.

Zhang et al. [97] ont pu améliorer la stabilité du catalyseur monométallique à base de nickel en utilisant les propriétés texturales de SBA-15 pour confiner les particules de nickel à l'intérieur des pores, évitant ainsi leur frittage. Il a été constaté que la formation de coke était responsable de la désactivation du catalyseur après un temps de réaction RSM de 600 h.

Dernièrement, plusieurs chercheurs ont révélé l'importance de l'utilisation des supports structurés dans les réactions de reformage du méthane comme les argiles et les hydrotalcites. En effet, l'insertion de l'espèce active dans des structures bien définies présente plusieurs avantages :

- L'espèce active bien dispersé en raison de sa bonne répartition de manière assez homogène dans la structure.
- Une forte interaction entre l'espèce active et la structure, donc le métal devient moins mobile que dans le cas d'un support classique.
- La structure sert comme un réservoir de l'espèce active qui peut s'activer progressivement par une réduction in situ conduisant à l'obtention de sites métalliques bien dispersés. Cette bonne dispersion est le résultat de fortes interactions existant entre les différents éléments de la structure. Ces propriétés devraient donc permettre de limiter la formation de gros agrégats de l'espèce active et par conséquent de diminuer la formation de coke.

En effet, une étude menée par notre laboratoire sur les performance catalytiques des catalyseurs à base de Ni supportés sur l'hydroxyapatite et la fluoroapatite, ces deux structures ont montré des performances prometteuses en tant que catalyseurs du reformage à sec du méthane, grâce à la synergie entre les propriétés fondamentales de l'apatite et la stabilisation de Ni^{2+} par le support, les bonnes propriétés rapportées jusqu'ici des hydroxyapatites chargées de métaux ont été attribuées à la capacité d'échange ionique de Ca^{2+} par M^{2+} pour un chargement inférieur à 1% en poids et à des propriétés ajustables acide-base propres de ces matériaux [21].

Les argiles naturelles ont attiré une attention considérable en tant que supports dans la préparation de divers catalyseurs de RSM en raison de leur disponibilité naturelle, de leur faible coût et de leurs propriétés physicochimiques. Jabbour et al., ont rapporté que le Ni supporté sur de la diatomite était un catalyseur peu coûteux et prometteur dans RSM. Cependant, les résultats ont montré que le catalyseur présentait une légère désactivation au cours des essais de 12h et les auteurs ont donc suggéré que l'ajout de promoteurs pourrait augmenter la stabilité du catalyseur [98]. La vermiculite naturelle, expansée et traitée par l'acide a été examinée par Liu et al, la meilleure performance catalytique (due à sa structure intercouche), a été enregistrée par 12% Ni supporté sur la vermiculite expansée. Il est à noter que les auteurs ont effectué des tests catalytiques en présence d'oxygène. La bonne stabilité des matériaux peut donc s'expliquer par l'élimination in situ des dépôts de carbone par combustion [99].

Chamoumi et al., ont testé dans le RSM un nouveau catalyseur à base de nickel préparé à partir d'un résidu minier (UGSO) constitué essentiellement d'oxydes de Fe, Mg, Al, Ca, Mn,

V, Ti, Cr, Na, Si, K, P, Zr et Zn. Les résultats ont révélé que le Ni-UGSO présentait des hautes performances catalytiques qui sont équivalentes ou supérieures à celles obtenues avec des catalyseurs à base de Ni homologués cités dans la littérature. De surcroît, aucun type de carbone n'a été détecté sur les catalyseurs usés. Les différents éléments constitutifs du résidu minier UGSO (MgO et CaO de caractère basique et du MnO et d'autres éléments qui ont joué le rôle des promoteurs) ont été avancés pour expliquer la meilleure performance catalytique obtenue par ce matériau catalytique [100].

4.3. Effet de l'ajout d'un promoteur :

L'ajout d'un promoteur permet d'augmenter les performances catalytiques des catalyseurs, tout en augmentant leur activité, leur stabilité thermique et leur résistance au dépôt de carbone.

Les promoteurs pourraient augmenter l'activité du catalyseur à base de nickel via plusieurs mécanismes. Premièrement, les promoteurs pourraient augmenter la réduction de l'oxyde de nickel. Liu et al., ont étudié l'effet du promoteur La dans la réaction RSM à basse température (550 et 600 ° C), ils ont constaté que l'ajout de lanthane améliorerait la réduction du nickel, conduisant à la présence d'espèces de Ni⁰ dans le catalyseur promu par La. Le rapport H₂/CO a augmenté en fonction du temps, en raison de l'accroissement de la réaction de décomposition directe du méthane, correspond à la présence d'espèces Ni⁰. La conversion de CH₄ et de CO₂ sur le catalyseur HN₂ (Ni_{0,215}La_{0,012}Mg_{0,535}Al_{0,238}) contenant 2% de La dans RSM à 550 °C était respectivement de 33% et 36%, ce qui était supérieure à celle du catalyseur non promu [101].

Debek et al., ont également étudié un catalyseur dérivé de l'hydrotalcite à base de Ni et promu par Ce pour la réaction RSM et ont constaté que le promoteur Ce pouvait augmenter la réduction des particules de nickel, les résultats du TPR-H₂ ont montré que le pic de réduction de Ni-phase s'est déplacé à basse température en présence du promoteur Ce, car les paires rédox Ce³⁺ / Ce⁴⁺ pourraient transférer des électrons, ce qui a favorisé la réduction des oxydes de nickel dans le site voisin [102]. Albarazi et al., ont étudié l'effet de l'oxyde mixte Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ sur les performances catalytiques de RSM. Les résultats du H₂-TPR ont montré que l'oxyde mixte Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ a augmenté la teneur en nickel pouvant être réduite en dessous de 600 ° C, améliorant ainsi la réduction des particules de nickel [103].

Al-Fatesh a étudié l'impact des promoteurs Ce et Zr sur un catalyseur Ni / γ -Al₂O₃ à 1 bar et dans une plage de températures de 773-1073 K. Les résultats concernant la stabilité et l'activité du catalyseur ont montré que le catalyseur promu par promoteur Zr fournissait la meilleure activité au niveau des conversions de CH₄ et de CO₂. L'activité catalytique et l'amélioration de la stabilité du catalyseur promu par Zr sont attribuées à la capacité de Zr à améliorer la dissociation du CO₂ en fournissant des intermédiaires en oxygène qui facilitent l'élimination du carbone formé. Ce carbone gazéifié est produit lors de la décomposition du méthane (équation 1-9) et de réaction de Boudouard (équation 1-8) sur le métal actif [104]. Al Fatesh a également vérifié l'influence des promoteurs combinés de Ca, Ce et Zr sur la stabilité du catalyseur, le dépôt de coke et le rapport H₂ /CO. Il a été démontré que 3%Ni / γ -Al₂O₃ promu avec 0,15% de Ce et 0,05% de Ca a présenté la meilleure performance et entraîné moins de formation de coke [105].

Contrairement aux études sur les métaux actifs qui concluent clairement quel métal actif donne les meilleurs résultats, il n'existe pas d'accord sur le performant promoteur. Il faut donc poursuivre les études dans ce domaine

4.4. Désactivation des catalyseurs :

Comme nous l'avons rappelé plus haut, les catalyseurs à base de nickel souffrent de la perte d'activité. Il est bien établi que la désactivation est due à la formation de carbone et ou bien au frittage de la phase active.

De nombreuses études se sont intéressées à élucider les différentes formes de carbone, obtenues sur des catalyseurs au nickel. Il s'est avéré les différents types de carbone ont des morphologies et réactivités différentes. Par exemple le carbone peut se former par décomposition de CO, qui, dissocié sur le nickel métallique peut former le C(α) qui est la forme la plus réactive de carbone atomique adsorbé. L'utilisation prolongée conduit à la transformation de C (α) en un carbone moins réactif appelé C (β). La forme de carbone réactif est formée à basse température. La conjugaison du temps et de la température, la convertit en forme moins réactives telles que les formes graphites [106].

La désactivation des catalyseurs de reformage contenant le nickel et travaillant à haut température (500-900°C), peut être provoquée par la précipitation de carbone atomique dissous dans les couches superficielles du nickel a une profondeur d'au moins 50 à 70 nm pour des températures intermédiaires (350-650°C) il se forme des filaments de carbone

[106,107]. La formation de nanotubes de carbone a été récemment mise en évidence. Une orientation du cokage dans ce sens permettrait de limiter la désactivation.

La formation du carbone peut s'effectuer soit par la décomposition du méthane qui est une réaction endothermique ($\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ΔH (800°C)= 91kJ/mole). Soit par la réaction de Boudouard qui est une réaction exothermique ($2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ΔH (800°C) = - 170kJ/mole).

La désactivation des catalyseurs de reformage du méthane peut être aussi due à la diminution de la surface active par la formation de particules de taille plus grande entraînant une diminution du nombre de site actifs. Elle provient soit d'une instabilité intrinsèque de la phase active elle-même, soit d'une interaction trop faible avec le support dispersant, qui résulte de phénomène de frittage [55].

5. Conclusion

Cette revue bibliographique relate les différents aspects du reformage du méthane et son importance comme un des moyens économiquement viables pour la production d'hydrogène. Il ressort de cette étude que l'attention a été portée essentiellement sur la recherche et au développement de nouveaux catalyseurs afin de prévenir la désactivation des métaux de transition préconisés pour remplacer les métaux nobles comme catalyseurs. Les points les plus importants à signaler concernent :

- L'étude de l'interaction entre le métal actif choisi, le support et le promoteur.
- L'effet de l'ajout d'un second métal.
- Caractère acido-basique original ou introduit des supports, le rôle du support dans la dispersion de la phase active ou son insertion dans des structures.

6. Références

- [1] National Geography, “Climate Change” Web Source: www.nationalgeographic.com/environment/global-warming/global-warming-overview. (Accessed May, 2017).
- [2] Suzuki. D., “Global Warming” Web Source: [David Suzuki.org/issues/climate-change/science/climate-change-basics/greenhouse-gases](http://DavidSuzuki.org/issues/climate-change/science/climate-change-basics/greenhouse-gases). (Accessed April, 2017).
- [3] U. S. Department of Energy, “Carbon Cycling and Bio-sequestration”, Integrating Biology and Climate Through Systems Science: Report from the March 2008 Workshop, DOE/SC-108. U.S. Department of Energy Office of Science, 2008.
- [4] GIEC, 2014: Changements climatiques 2014: Rapport de synthèse. Contribution des Groupes de travail I, II et III au cinquième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat [Sous la direction de l'équipe de rédaction principale, R.K. Pachauri et L.A. Meyer]. GIEC, Genève, Suisse, 161 p.
- [5] U.S. Environmental Protection Agency, “Greenhouse Gases Emission”, Web Source: www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data. (Accessed May, 2017).
- [6] Intergovernmental Panel on Climate Change, “Mitigation of Climate Change Report 2014” Web Source: www.ipcc.ch/report/ar5/wg3. (Accessed May, 2017).
- [7] Ramaswamy V, Boucher O, Haigh J, Hauglustaine D, Haywood J, Myhre G, Nakajima T, Shi GY, Solomon S, “Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change”, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2001.
- [8] Choi MJ, Cho DH. Research Activities on the Utilization of Carbon Dioxide in Korea. *Clean Journal* 2008;36:426-432.
- [9] Gregory DP. The hydrogen Economy. *Scientific American* 1973;228(1):13-21.
- [10] Midilli A, Ay M, Dincer I, Rosen M. On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs'. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2005;9(3):255-271.
- [11] Scragg AH. Gaseous Biofuels'. In: *Biofuels: Production, Application and Development*. Wallingford, Oxon, GBR: CABI Publishing, 2009, pp. 81-104.
- [12] Bento N. La transition vers une économie de l'hydrogène : infrastructures et changement technique. Thèse de doctorat. Université Pierre Mendès, France-Grenoble II 2010.
- [13] Abou Rached J. Production d'hydrogène par reformage catalytique du toluène sur des oxydes mixtes Ni-Mg-Al. Effet de l'ajout de cérium ou de lanthane. Thèse de doctorat. Université du Littoral Côte d'Opale et université de Balamand, Tripoli Liban 2017.
- [14] Hotza D, Diniz Da Costab J. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008; 33:4915-4935
- [15] Alphéa Hydrogène, *Actualité Chimique* n°347, 2014.
- [16] Kothari R, Buddhi D, Sawhney R.L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2008;12(2):553–563.
- [17] Labbé J. L'Hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés. École Nationale Supérieure des Mines, Paris 2006.

- [18] Mahishi M. Theoretical and experimental investigation of hydrogen production by gasification of biomass. Thèse de doctorat. University of Florida, Florida 2006.
- [19] Nikolaidis P, Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes Renewable and Sustainable Energy Reviews 2017;67:597–611.
- [20] Rakib A. Valorisation du méthane en hydrogène par reformage catalytique. Thèse de doctorat. Université du littoral – côte d’opale, France 2012.
- [21] Boukha Z. Préparation, caractérisation et étude comparative des propriétés catalytiques de M(Pd; Ni)/Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ et M(Pd;Ni)/Ca₁₀(PO₄)₆F₂ dans la combustion et le reformage du méthane. Thèse de doctorat. Université Mohammed V Agdal– Faculté des sciences Rabat, Maroc 2006.
- [22] BP, “Energy charting tool. British Petroleum BP plc”, Web source: <http://tools.bp.com/energy-chartingtool> (accessed on 2 January 2016).
- [23] Lavoie JM. Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation. Frontiers in chemistry 2014;2:81.
- [24] U.S. Energy Information Administration. International Energy Statistics. Available online: <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm> (accessed on 6 January 2016).
- [25] United Nations Framework Convention on Climate Change. Kyoto Protocol. Available online: http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php (accessed on 1 September 2016).
- [26] Alexander S, Harris P, McCabe BK. Biogas in the suburbs: An untapped source of clean energy. Journal of Cleaner Production 2019;215:1025-1035.
- [27] Dupont N. Valorisation du biogaz de fermentation : combustion catalytique. Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard Lyon 1, France 2010
- [28] Drogg B, Fuchs W, AL Seadi T, Madsen M, Linke B, (2015). Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing, IEA Bioenergy Task 37 report, June 2015. ISBN 978-1-910154-15-1 (printed) ISBN 978-1-910154-16-8 (eBook).
- [29] Guo M, Song W, Buhain J. Bioenergy and biofuels: history, status, and perspective. Ren Sus Energy 2015;42:712-725.
- [30] Kohn MP, Lee J, Basinger ML, Castaldi MJ. Performance of an internal combustion engine operating on landfill gas and the effect of syngas addition. Ind Eng Chem Res 2011; 50:3570-9.
- [31] Borjesson P, Mattiasson B. Biogas as a resource-efficient vehicle fuel. Trends Biotechnol 2008;26:7-13
- [32] Yang L, Ge X, Wan C, Yu F, Li Y. Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. Renew Sustain Energy Rev 2014;40:1133-52.
- [33] Durán P, Sanz-Martínez A, Soler J, Menéndez M, Herguido J. Pure hydrogen from biogas: intensified methane dry reforming in a two-zone fluidized bed reactor using permselective membranes. Chemical Engineering Journal 2019;370:772-781.
- [34] Lau CS, Tsolakis A, Wyszynski ML. Biogas upgrade to syn-gas (H₂-CO) via dry and oxidative reforming. Int. J. Hydrogen Energy 2011;36:397–404.
- [35] Minh DP, Siang TJ, Vo DVN, Phan TS, Ridart C. Hydrogen production from biogas reforming: an overview of steam reforming, dry reforming, dual reforming, and tri-reforming of methane. Catherine Azzaro-Pantel. Hydrogen supply chains: design, deployment and operation. Elsevier, pp.111-166, 2018, 978-0-12-811197-0.

- [36] Ayabe S, Omoto H, Utaka T, Kikuchi R, Sasaki K, Teraoka Y, Eguchi K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2003;241:261–269.
- [37] Touahra F. Optimisation des conditions de préparation des catalyseurs type hydrotalcite utilisés en réaction de réformage sec du méthane. Thèse de doctorat. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, Algérie 2009.
- [38] Minister EO, Sunday BA, Perpetua GB. Steam Reforming of Natural Gas: A Value Addition to Natural Gas Utilization in Nigeria. *J. Chem. Chem. Eng.* 2016;1:28-41.
- [39] Ampelli C, Perathoner S, Centi G. CO₂ utilization: an enabling element to move to a resource- and energy-efficient chemical and fuel production. *Phil. Trans. R. Soc. A* 2015 ;373: 20140177.
- [40] Fedotov SA, conversion of methane and carbon dioxide on porous catalytic membranes. Thèse de doctorat. Russian academy of sciences, Moscow 2009.
- [41] Tsang SC, Claridge JB, Green MLH. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. *Catal Today* 1995;23:3-15.
- [42] Neiva LS, Gama L. A Study on the Characteristics of the Reforming of Methane: A Review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas* 2010;119-127.
- [43] Caudal J. Simulation numérique du reformage autothermique du méthane. Thèse de Doctorat. Ecole Centrale Paris, France 2013.
- [44] Tomishige K. Oxidative steam reforming of methane over Ni catalysts modified with noble metals. *Journal of the Japan Petroleum Institute* 2007;50:287-298.
- [45] Rêgo de Vasconcelos B. Phosphates-based catalysts for synthetic gas (syngas) production using CO₂ and CH₄. Thèse de doctorat. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, France 2016.
- [46] Mei D, Tu X. Conversion of CO₂ in a cylindrical dielectric barrier discharge reactor: Effects of plasma processing parameters and reactor design. *Journal of CO₂ Utilization* 2017;19:68–78.
- [47] Chang JS, Park SE, Yooand JW, Park JN, J.S. Catalytic behavior of supported KNiCa catalyst and mechanistic consideration for carbon dioxide reforming of methane. *J CATALYSIS* 2000;195(1):1-11
- [48] Max Lu GQ, Wang S. Synthesis Gas Production Using Carbon Dioxide as a Source of Carbon—Current Research and Perspectives. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 2008;7(5-6):443-462.
- [49] Schuurman Y, Mirodatos C, Aparicio PF, Ramos IR, Ruiz AG. Bifunctional pathways in the carbon dioxide reforming of methane over MgO-promoted Ru/C catalysts. *Catalysis Letters* 2000;66(1):33–37.
- [50] Debek R. Novel catalysts for chemical CO₂ utilization. Thèse de doctorat. Institut Jean Le Rond D'Alembert, France 2016.
- [51] Bradford MCJ, Vannice MA. CO₂ Reforming of CH₄. *Catalysis Reviews* 1999;41(1):1-42.

- [52] Nikoo MK, Amin NAS. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. *Fuel Processing Technology* 2011;92:678–691.
- [53] Zhang J, Wang H, Dalai AK. Development of High-Performance Ni-Based Catalyst for CO₂-CH₄ Reforming. *Journal of Catalysis* 2007;249(2):300-310.
- [54] Gao J, Hou Z, Lou H, Zheng X. Dry (CO₂) reforming. In: *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing* 2011;191–221.
- [55] Gaillard M. Reformage à sec du méthane à l'aide de catalyseurs à base de molybdène : vers la valorisation catalytique du biogaz, Thèse de doctorat, Université de Lille, France 2016.
- [56] Richardson JT, Paripatyadar SA. Carbon Dioxide Reforming of Methane with Supported Rhodium. *Appl. Catal.* 1990;61,293-309.
- [57] Zhang ZL, Verykios XE. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts. *Catal. Today* 1994;21(2-3):589-595.
- [58] Bradford MCJ, Vannice MA. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics *Appl. Catal. A :Gen.* 1996;142(1):97-122 .
- [59] Wang S, Lu GQ. Chapitre 8-Reaction Kinetics and Deactivation of Ni-based catalysts in CO₂ reforming of methane. *React. Eng. Pollut. Prev.* 2000, 75-84
- [60] Wei J, Iglesia E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts *Journal of Catalysis* 2004;224:370-383.
- [61] Bodrov NM, Apelbaum LO, Temkin MI. (1964), Kinetics of the reaction of methane with steam on the surface of nickel. *Kinetics and Catalysis* 1964;5:696-.705.
- [62] Sengodan SK, Lan R, Humphreys J, Du D, Xu W, Wang H, Tao S. Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018;82:761-780.
- [63] Osaki T, Mori T. Intermediate hydrocarbon species for the CO₂-CH₄ reaction on supported Ni catalysts. *Journal of Catalysis* 2001;204:89-97.
- [64] Kroll VCH, Swaan MH, Lacombe S, Mirodatos CJ. Methane Reforming Reaction with Carbon Dioxide over Ni/SiO₂ Catalyst: II. A Mechanistic Study. *Journal of catalysts* 1996;164:387-398.
- [65] Schuurman Y, Mirodatos C. Uses of transient kinetics for methane activation studies. *Appl. Catal.* 1997;151 (1):305-333
- [66] Walter K, Buyevskaya OV, Wolf D, Baems M. Rhodium-catalyzed partial oxidation of methane to CO and H₂. Transient studies on its mechanism. *Catal. Lett.* 1994;29, 249-260 .
- [67] Bartholomew CH, Farrauto RJ. *Fundamentals of industrial catalytic processes*. 2nd. Hoboken, NJ: John Wiles & Sons, 2006. Bartholomew C.H., Farrauto R.J. “Fundamentals of industrial catalytic processes.” 2nd. Hoboken, NJ: John Wiles & Sons, 2006.
- [68] Huszár K, Rácz G, Székely G. Investigation of the partial catalytic oxidation of methane, I. conversion rates in a single-grain reactor. *Acta. Chim. Acad. Sci. Hungar* 1971;70:287-299.
- [69] Hayakawa T, Andersen AC, Shimizu M, Suzuki K, Takehira K. Partial oxidation of methane to synthesis gas over some titanates based perovskite oxides *Catal. Lett.* 1993;22:307-317.

- [70] Choudhary VR, Rane VH, Rajput AM. Selective oxidation of methane to CO and H₂ over unreduced NiO-rare earth oxide catalysts. *Catal. Lett.* 1993;22:289-297
- [71] Bitter JH, Seshan K, Lercher JA. The state of zirconia supported platinum catalysts for CO₂/CH₄ reforming. *Journal of Catalysis* 1997;171:279-286.
- [72] Erdohelyi A, Cserenyi J, Solymosi F. Activation of CH₄ and Its Reaction with CO₂ over Supported Rh Catalysts. *Journal of Catalysis* 1993;141:287-299.
- [73] Rezaei M, Alavi SM, Sahebdehfar S, Yan ZF. Syngas Production by Methane Reforming with Carbon Dioxide on Noble Metal Catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry* 2006;15:327-334.
- [74] Trimm DL, Onsan ZI. Onboard fuel conversion for hydrogen-fuel-cell-driven vehicles. *Catalysis Review* 2001;43:31-84.
- [75] De Miguel SR, Vilella IMJ, Maina SP, José-Alonso DS, Román-Martínez MC, Illán-Gómez MJ. Influence of Pt addition to Ni catalysts on the catalytic performance for long term dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General* 2012;435-436:10-18.
- [76] Steinhauer B, Reddy Kasireddy M, Radnik J, Martin A. Development of Ni-Pd bimetallic catalysts for the utilization of carbon dioxide and methane by dry reforming. *Applied Catalysis A: General* 2009;366:333-341.
- [77] Yasyerli S, Filizgok S, Arbag H, Yasyerli N, Dogu D. Ru incorporated Ni-MCM-41 mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Effects of Mg addition, feed composition and temperature. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011;36:4863-4874.
- [78] Arbag H, Yasyerli S, Yasyerli N, Dogu D. Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35: 2296-2304.
- [79] Aziz MAA, Setiabudi, Teh LP, Annuar NHR, Jalil A. A review of heterogeneous catalysts for syngas production via dry reforming. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2019;101:139-158
- [80] Kim JH, Suh DJ, Park TJ, Kim KL. Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2000;197(2):191-200.
- [81] He S, Zhang L, He S, Mo L, Zheng X, Wang H, Luo Y. Ni/SiO₂ catalyst prepared with nickel nitrate precursor for combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane: characterization and deactivation mechanism investigation. *Journal of Nanomaterials* 2015;2015:1-8.
- [82] Marceau E, Che M, Cejka J, Zúkal A. Nickel(II) Nitrate vs. Acetate: Influence of the precursor on the structure and reducibility of Ni/MCM-41 and Ni/Al-MCM-41 catalysts. *ChemCatChem* 2010;2:413-422.
- [83] Wang S, Lu GQ. Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor. *Applied Catalysis A: General* 1998;169:271-280.
- [84] Hoang-Van C, Kachaya Y, Teichner SJ. Characterization of nickel catalysts by chemisorption techniques, X-ray diffraction and magnetic measurements: Effects of support, precursor and hydrogen pretreatment, *Applied Catalysis* 1989;46:281-296.
- [85] Li F, Yi X, Fang W. Effect of organic nickel precursor on the reduction performance and hydrogenation activity of Ni/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Letters* 2009;130:335-340.

- [86] Shi-Biao R, Zhou S, Ping Z, Zhi-Cai W, Zhi-Ping L, Chun-Xiu P, Shi-Gang K, Heng-Fu S, Highly dispersed Ni/SBA-15 catalysts prepared with different nickel salts as nickel precursors: Effects of activation atmospheres. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2014;42(5):591-596.
- [87] Urasaki K, Tanpo Y, Nagashima Y, Kikuchi R, Satokawa S. Effects of preparation conditions of Ni/TiO₂ catalysts for selective CO methanation in the reformat gas. *Applied Catalysis A: General* 2013;452:174-178.
- [88] Vergunst T, Kapteijn F, Moulijn JA. Monolithic catalysts — non-uniform active phase distribution by impregnation. *Applied Catalysis A: General* 2001;213:179–187.
- [89] Usman M, Wan Daud WMA, Abbas HF. Dry reforming of methane Influence of process parameters-A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015;45:710-744.
- [90] Zhang RJ, Xia GF, Li MF, Wu Y, Nie H, Li DD. Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming. *J Fuel Chem Technol* 2015;43:1359–65 .
- [91] Goula MA, Charisiou ND, Siakavelas G, Tzounis L, Tsiaoussis I, Panagiotopoulou P, Yentekakis IV. Syngas production via the biogas dry reforming reaction over Ni supported on zirconia modified with CeO₂ or La₂O₃ catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:13724–40 .
- [92] Han JW, Park JS, Choi MS, Lee H. Uncoupling the size and support effects of Ni catalysts for dry reforming of methane. *Appl Catal B* 2017;203:625–632 .
- [93] Sarkar B, Goyal R, Pendem C, Sasaki T, Bal R. Highly nanodispersed Gd-doped Ni/ZSM-5 catalyst for enhanced carbon-resistant dry reforming of methane. *J Mol Catal A Chem* 2016;424:17–26 .
- [94] Moradi G, Khezeli F, Hemmati H. Syngas production with dry reforming of methane over Ni/ZSM-5 catalysts. *J Nat Gas Sci Eng* 2016;33:657–65 .
- [95] Omoregbe O, Danh HT, Nguyen-Huy C, Setiabudi HD, Abidin SZ, Truong QD, Vo D-VN. Syngas production from methane dry reforming over Ni/SBA-15 catalyst: effect of operating parameters. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:11283–94 .
- [96] Drobná H, Kout M, Sołtysek A, González-Delacruz VM, Caballero A, Capek L. Analysis of Ni species formed on zeolites, mesoporous silica and alumina supports and their catalytic behavior in the dry reforming of methane. *Reac Kinet Mech Cat* 2017;121:255–74 .
- [97] Zhang M. Structural characterization of highly stable Ni/SBA-15 catalyst and its catalytic performance for methane reforming with CO₂. *Chin J Catal* 2006;27(9):777–81.
- [98] Jabbour K, El Hassan N, Davidson A, Massiani P, Casale S. Characterizations and performances of Ni/diatomite catalysts for dry reforming of methane. *Chem Eng J* 2015;264:351–8 .
- [99] Liu Y, He Z, Zhou L, Hou Z, Eli W. Simultaneous oxidative conversion and CO₂ reforming of methane to syngas over Ni/vermiculite catalysts. *Catalysis Communications* 2013;42:40–44
- [100] Chamoumi M, Abatzoglou N, Blanchard J, Maria-Cornélia Iliuta MC, Larachi F. Dry reforming of methane with a new catalyst derived from a negative value mining residue spinellized with nickel. *Catalysis Today* 2017;291:86-98
- [101] Liu H, Wierzbicki D, Debek R, Motak M, Grzybek T, Costa PD, Gálvez ME. La promoted Ni-hydrotalcite-derived catalysts for dry reforming of methane at low temperatures. *Fuel* 2016;182:8–16.

- [102] Dębek R, Radlik M, Motak M, Galvez ME, Turek E, Costa PD, Grzybek T. Ni containing Ce-promoted hydrotalcite derived materials as catalysts for methane reforming with carbon dioxide at low temperature – on the effect of basicity, *Catal. Today* 2015;257:59–65.
- [103] Albarazi A, Beaunier P, Da Costa P. Hydrogen and syngas production by methane dry reforming on SBA-15 supported nickel catalysts: On the effect of promotion by $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ mixed oxide. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:127-139.
- [104] Al-Fatesh ASA, Fakeeha AH, Abasaeed A. Effects of Selected Promoters on Ni/Y- Al_2O_3 Catalyst Performance in Methane Dry Reforming. *Chinese Journal of Catalysis* 2011;32(9–10):1604-1609.
- [105] Al-Fatesh ASA, Fakeeha AH, Abasaeed A. Effects of promoters on methane dry reforming over Ni catalyst on a mixed (α - Al_2O_3 + TiO_2 -P25) support. *International Journal of the Physical Sciences* 2011;6(36): 8083-8092.
- [106] Bartholomew CH. Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl. Catal.* 2001;212-17.
- [107] Bridgewater AV. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *J. Chem. Eng.* 2003;91:87-102.

Chapitre II : Techniques Expérimentales

1. Introduction

La caractérisation des catalyseurs est l'un des aspects les plus importants de la catalyse, elle permet de fournir des informations sur les caractéristiques physicochimiques du catalyseur, et d'en tirer des conclusions concernant les différences fondamentales existantes entre les systèmes catalytiques étudiés et de trouver des corrélations avec leurs performances catalytiques. Parmi les exploitations envisagées étaient la détermination des sites actifs responsables de l'activité ainsi les types d'interactions entre la phase active (Nickel) et les supports. Dans ce qui suit, nous allons décrire brièvement les techniques physico-chimiques que nous avons utilisées pour caractériser nos catalyseurs ainsi le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la réaction de reformage sec du méthane.

2. Analyse Chimique

L'analyse chimique des échantillons a été effectuée par spectroscopie d'absorption atomique. Les poudres (0,1 g) ont tout d'abord été traitées dans un creuset avec de l'eau régale, en utilisant un mélange de 3 mL de HCl + 1 mL de HNO₃ (acide nitrique de qualité analytique Sigma Aldrich à 68-70% m / v, acide chlorhydrique à 36,5-38% v). Après évaporation jusqu'à siccité, les solides ont été dissous dans du HF (réactif Sigma Aldrich ACS à 48%) puis portés aux volumes finaux appropriés avec de l'eau désionisée ultra-pure.

3. Mesure des Surfaces spécifiques

La surface spécifique BET (Brunauer – Emmet – Teller) et la distribution de la taille des pores des catalyseurs a été effectuée par l'adsorption et la désorption d'azote à -196 °C. Les échantillons ont été préalablement dégazés sous vide à 300°C pendant 2 heures après une montée en température de 5°. min⁻¹. Le volume poreux et la distribution de taille des catalyseurs ont été calculées en appliquant la méthode BJH [1]

4. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet la détermination de la nature des phases cristallisées. Elle se base sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin (d_{hkl} = distance inter-réticulaire de familles de plans hkl) et du rayonnement incident (longueur d'onde λ) par la loi de Bragg : $2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$

Le schéma de principe du diffractomètre est donné sur la figure 2-1.

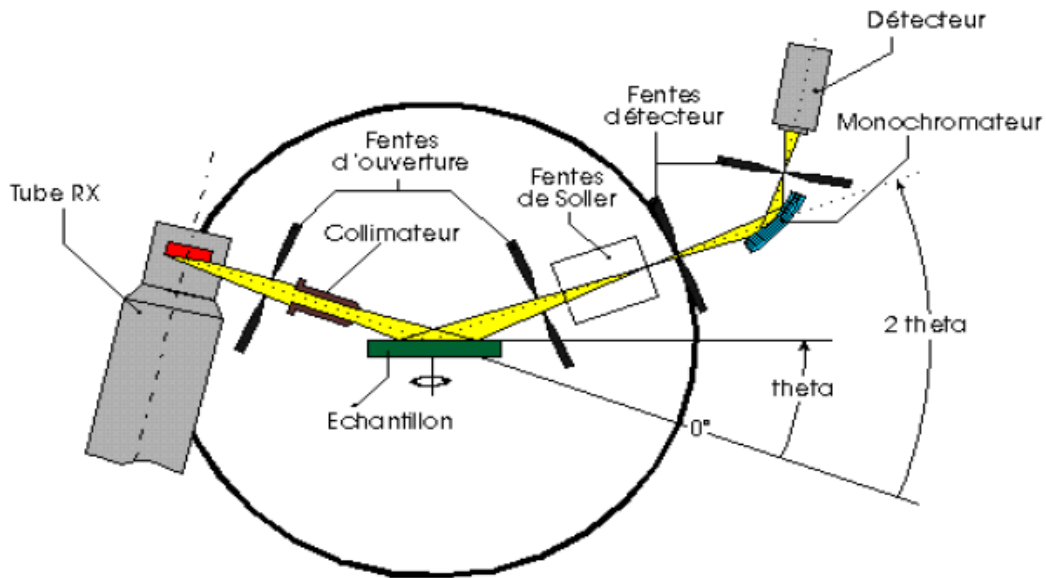


Figure 2-1. Dispositif expérimental de l'analyse par diffraction des rayons X.

Les diagrammes de DRX des échantillons ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un appareil Siemens D 500 équipé d'une anticathode de Cu ($K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$). Les données ont été rassemblées avec un pas de 0.02 degré en 2θ , de $2\theta = 5^\circ$ à 80° . L'échantillon se présente sous forme d'une poudre fine formée de cristaux obtenue après broyage dans un mortier en agate. Cette poudre est déposée sur une lame de verre et étalée uniformément en une couche mince, pour obtenir une épaisseur inférieure à 0,1 mm.

La diffraction permet de caractériser et identifier un matériau mais permet aussi de déterminer la taille des cristallites par la formule de Scherrer [2] :

$$D_p = (K \lambda) / (\beta \cos\theta)$$

D_p : la taille des cristallites

K : constante égale à 0,9 pour des cristallites isotropes ou quasi isotropes.

λ : Longueur d'onde de la source au cuivre.

θ : Angle de diffraction de la raie (hkl).

B : largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie (hkl)

5. Spectroscopie UV-visible-PIR

La spectroscopie UV-VISIBLE-PIR est devenue une méthode largement utilisée en catalyse hétérogène. Elle permet de fournir des informations précieuses sur le degré d'oxydation des éléments de transition, leur coordinence et la symétrie des espèces où ils sont engagés [3]. Les spectres UV-visible-PIR des catalyseurs, ont été enregistrés à température ambiante entre 190 et 2500 nm en utilisant des portes échantillons classiques munies de fenêtres en quartz sur un appareil Varian Cary 5^E à double mono-chromateur, équipé d'une sphère intégrale recouverte de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Le PTFE a également été utilisé comme référence.

6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le composé. Dans notre cas, la spectroscopie IR constitue une méthode de choix pour examiner l'influence de la phase métallique sur les vibrations moléculaires des groupements fonctionnels existants sur les supports.

Les spectres IRTF des solides ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} avec un spectromètre Bruker Equinox à transformée de Fourier. L'échantillon à analyser se présente sous la forme d'une poudre. Les solides ont été broyés dans du KBr (0,1 à 1 mg pour 100 mg de KBr) dans un mortier en agate et comprimés sous une pression de $6 \cdot 10^5$ Pa pour former une pastille translucide.

7. Thermo réduction programmée (TPR)

Le thermo-gramme de la TPR permet d'apporter de précieuses informations sur le processus de réduction des espèces étudiées en catalyse et définir, dans des cas précis, la nature des sites métalliques actifs [4,5]. Elle peut aussi servir au dosage d'éléments réductibles. Le principe consiste à suivre l'évolution de la consommation d'hydrogène par une quantité connue de catalyseur introduit dans un réacteur en Pyrex en forme U.

Les échantillons (50-100 mg) examinés sont traités en programmation de température par un mélange constitué de H_2 -Ar ou H_2 - N_2 . Avant les expériences TPR, les échantillons sont préalablement traités sous oxygène (5% vol. O_2 dans He ou dans Ar, 30-40 mL min^{-1}) à

400/500°C pendant 30min avec une montée en température de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et une évacuation sous argon à la même température. Après refroidissement à température ambiante, le solide est soumis à une montée de température de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ allant jusqu'à 1000°C , durant laquelle l'hydrogène dilué (5% vol.) balaye en continu l'échantillon. La composition des mélanges de gaz utilisés a été certifiée par le groupe SOL et correspond à 5% en volume $\pm 0,01$. L'absorption d'hydrogène au cours des expériences TPR a été évaluée en utilisant des courbes d'étalonnage enregistrées associant le signal TCD au mélange H_2 / Ar à différentes concentrations. La reproductibilité des courbes TPR a été vérifiée en utilisant une référence Ag_2O (Micromeritics), l'absorption d'hydrogène a été citée avec une erreur de $\pm 3\%$, tandis que la température a été citée avec une erreur de $\pm 15^{\circ}\text{C}$.

8. Microscopie électronique à transmission (MET)

La caractéristique principale de la microscopie électronique à transmission (MET) est son excellente résolution qui facilite l'observation de l'état finement divisé des poudres (le pouvoir séparateur est de l'ordre de l'Angström). Cette technique a été utilisée pour l'étude structurale et morphologique des matériaux à l'échelle nanométrique, ainsi que la détermination de la taille des particules.

Les clichés de microscopie électronique à transmission ont été obtenus avec un microscope Tecnai G2 F20 U-TWIN. Les échantillons en poudre sont déposés de manière homogène sur une grille de cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'un très fin film de carbone. Pour cela, la poudre est dispersée dans l'éthanol par agitation ultrasonique pendant 15 minutes à l'aide d'un ultrasonographe scientifique Fisher Bio-block (750 W, 20 kHz, Alost)

9. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATD-ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. De nombreux phénomènes physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse des échantillons. Le choix du gaz envoyé sur l'échantillon est très important car il détermine le type de réaction qui peut se produire : oxydation, réduction, adsorption, désorption...etc.

L'analyse thermique différentielle (ATD), permet de suivre les modifications d'état physicochimiques d'un échantillon en mesurant les échanges énergétiques résultants d'un changement de phase pouvant se produire lors du chauffage de l'échantillon.

Les analyses thermiques ATG-ATD ont été effectuées sur 10 mg d'échantillon par chauffage de la température ambiante jusqu'à 800 ° C (à une vitesse de 10 ° C min⁻¹) sous un flux d'air (30 ml.min⁻¹) en utilisant un TGA / DSC1 Star Système Mettler Toledo. L'évolution des espèces gazeuses apparaissant lors des mesures a été suivie par quadripôle de masse en ligne (ThermostarTM, Balzers).

10. Tests catalytiques de reformage sec du méthane

Les tests de reformage sec du méthane en montée programmée de température ont été effectués dans un réacteur à lit fixe en silice fonctionnant à la pression atmosphérique relié à des réserves de gaz, qui sont purifiés par passage dans des pièges contenant différents adsorbats. Un jeu de vannes à plusieurs voies, permet d'introduire dans le réacteur, soit le mélange réactionnel (CH₄/CO₂/N₂), soit des gaz de prétraitement qui permettent d'éliminer toutes les impuretés et H₂O, CO₂ chimisorbés. L'analyse des produits de réaction est effectuée par un chromatographe en phase gazeuse muni d'un détecteur à ionisation de flamme et de catharomètres.

Le catalyseur, de granulométrie (125-180 µm) et de masse bien précise est disposé entre deux tampons de laine de quartz. L'étude de l'activité en fonction de la température de réaction a été réalisée en montée de température de l'ambiante à 800°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/mn. Les catalyseurs n'ont subi aucun traitement préalable avec l'hydrogène.

Le dispositif expérimental mis en œuvre est représenté sur la figure 2-4. Il est constitué de :

- Un système d'introduction et de régulations des réactifs.
- Le réacteur catalytique.
- Un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés.



Figure 2-2. Dispositif expérimental de la réaction de reformage à sec du méthane en lit fixe.

Les grandeurs calculées à partir des systèmes de détection sont :

$$CH_4 \text{ conversion } (\%) = \frac{(CH_4)_{in} - (CH_4)_{out}}{(CH_4)_{in}} \cdot 100$$

$$CO_2 \text{ conversion } (\%) = \frac{(CO_2)_{in} - (CO_2)_{out}}{(CO_2)_{in}} \cdot 100$$

$$H_2 \text{ yield } (\%) = \frac{(H_2)_{out}}{(CH_4)_{in}} \cdot \frac{100}{2}$$

$$CO \text{ yield } (\%) = \frac{CO_{out}}{(CH_4)_{in} + (CO_2)_{in}} \cdot 100$$

11. Références :

- [1] Barret EP, Joyner LG, Halenda PP. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. J Am Chem
- [2] Klug H P, Alexander L E. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. 2nd Edition. John Wiley and Sons New York; 1954.
- [3] Y. Brik, M. Kacimi, F. Bozon-Verduraz, M. Ziyad, Journal of Catalysis 211, 470–481 (2002).
- [4] Guo J, Lou H, Zhao H, Chai D, Zheng X. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. Appl. Catal. A Gen. 2004;273:75–82
- [5] Roh HS, Jun K, Dong K, Park S, Baek Y. Highly stable Ni catalyst supported on Ce–ZrO₂ for oxy-steam reforming of methane. Catal. Lett. 2001;74(1-2):31-36.

Chapitre III: Hydrogen Production on Ni Loaded Apatite-like Oxide Synthesized by Dissolution-precipitation of Natural Phosphate

International Journal of Hydrogen Energy



Volume 45

Issue 2

6 January 2020

ISSN 0360-3199

International Journal of **HYDROGEN ENERGY**

Editor-in-Chief:

Emre A. Veziroğlu

Senior Associate Editor:

J.W. Sheffield

Associate Editors:

S.I. Allakhverdiev, A. Basile,
F. Chen, I. Dincer, A.M. Kannan,
E.C. Kumbur and N.Z. Muradov

Assistant Editors:

S. Andreasen, U.B. Demirci,
F. Gallucci, A. Iranzo, U.O. Koylu,
M.M. Najafpour, J.N. Ortiz,
V. Palma, R. Solmaz and S. Tsushima

SPECIAL ISSUE

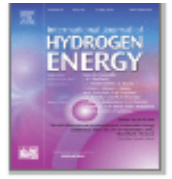
**International Hydrogen and Fuel Cell
Conference 2018, Trondheim, Norway**

Guest Editors: Bruno Pollet and Odne Stokke Burheim



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect



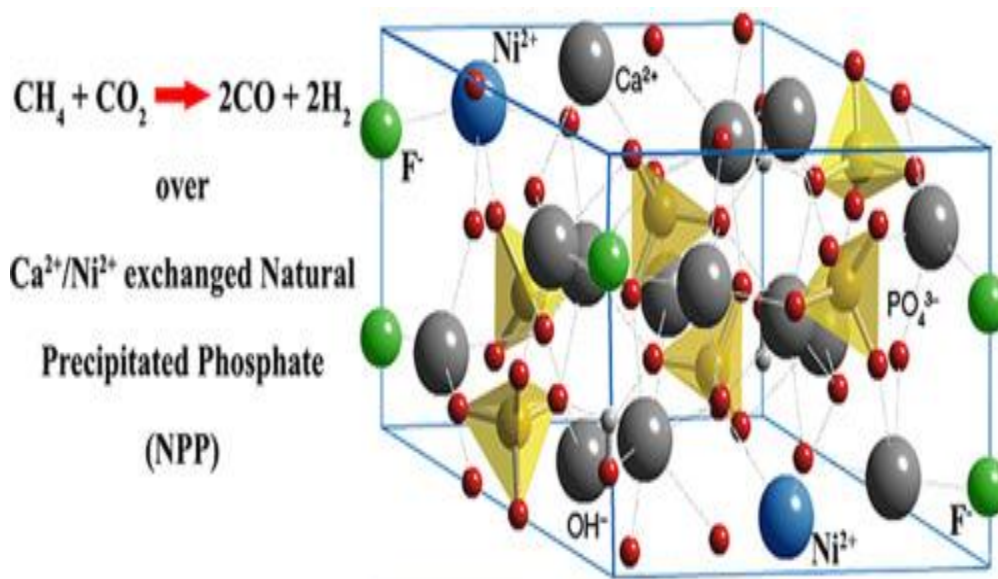
Hydrogen production on Ni loaded apatite-like oxide synthesized by dissolution-precipitation of natural phosphate

Farah Mesrar^a, Mohamed Kacimi^a  , Leonarda F. Liotta^b  , Fabrizio Puleo^b, Mahfoud Ziyad^{a, c}

- ^a Université Mohammed V, Faculté des Sciences, département de chimie, Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse (URAC26), B.P. 1014, Rabat, Morocco
- ^b Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)-CNR, Palermo, Italy
- ^c Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

Received 27 February 2017, Revised 21 April 2017, Accepted 28 April 2017, Available online 22 May 2017.

Graphical Abstract



Highlights

- Dissolution and precipitation of Moroccan natural phosphate as raw material.
- Synthesis of Ni catalysts over the apatite-like oxide.
- Ni²⁺ ions partially exchanged with Ca²⁺ coexist with NiO particles at high contents.
- Effect of Ni loading, 2.5, 5, 10 wt% on dry reforming of methane.
- High catalytic activity in CH₄ and CO₂ conversion at 700 °C and stable H₂ production.

Abstract

A calcium phosphate oxide with composition analogous to the apatite phosphate, was synthesized by dissolution and precipitation of Moroccan natural phosphate, then, used as a carrier for deposition of different amount of nickel (2.5, 5, 10 wt%). The so obtained support and the resulting catalysts were characterized by several techniques, such as ICP-AES, XRD, BET, FT-IR, DRS, TPR. XRD characterization showed that the support has the crystalline structure typical of apatite and the chemical composition was close to that of fluoroapatite with some fluoride partially substituted by hydroxide ions.

After impregnation of Ni, a portion of Ca²⁺ ions of the support was exchanged by Ni²⁺ ions, as confirmed by UV-visible-NIR analysis. The prepared catalysts were tested in the methane dry reforming reaction without performing any reduction pre-treatment except the exposure to the reaction mixture. High catalytic activity at 700 °C and good stability in the production of hydrogen were registered for such Ni loaded samples suggesting a good resistance to coke poisoning according to the basic nature of the support.

Keywords

Natural phosphate, Ni exchange, Methane dry reforming reaction, Lifetime tests, Hydrogen production, Stability to carbon coking.

1. Introduction

Nowadays the major concern of the policy-makers is the increase of greenhouse gases, which produce the acidification of the oceans and many other extreme weather phenomena such as global warming [1]. These climatic disorders can be attenuated by parallel strategies, such as: (i) energy storage (namely chemical or electrochemical, mechanical, electromagnetic or thermal storage) in renewable energy systems [2]; (ii) development of hydrogen and fuel cell technologies [3]; (iii) applying more and more stringent rules for carbon heating technologies in order to restrain the CO₂ concentration in the atmosphere at 350 ppm [4]. In order to reach such goal, CO₂ has absolutely to be industrially recycled in suitable processes. Methane dry reforming ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) than can transform simultaneously two greenhouse gases into syngas is among the reactions that attracted mostly the attention of researchers in the last years [5-8]. The reaction product, syngas, contains a lower H₂/CO ratio than that produced from methane steam reforming and is more suitable as feedstock for the synthesis of oxygenated chemicals and synthetic fuels [9].

For energy saving purposes, a low temperature dry reforming process producing hydrogen-rich syngas between 400 and 550 °C is suitable [10-12]. Despite their high cost, noble metal-based catalysts are resistant to carbon deposits and appropriate for industrial application [13,14]. Among transition metals, nickel remains the most studied for methane dry reforming because of its good activity and selectivity to H₂ despite the poisoning by carbon deposits and sintering at high temperature [15, 16]. Strategies applied to improve the catalyst activity, selectivity and lifetime of Ni catalysts include modification of the carrier with additives, such as alkalis, rare earth compounds [17-23], controlling the Ni particle sizes through stabilization by the support [24-27] and promotion with noble metals [28,29]. Some of us have reported that small amount of noble metals, such as Au and Pt, can affect the type of carbon formation, inhibiting the poisoning by coke deposition and at the same time, stabilizing Ni against sintering through alloy formation [9, 30, 31].

Other main techniques being implemented to control carbon deposition during dry reforming of methane are based on maximizing coke removal. The use of CO₂ as regenerative agent in methane dry reforming with the effect to improve catalyst activity and longevity has

been recently highlighted for a Ce promoted Ni-Co/Al₂O₃ catalyst, where the presence of ceria favors CO₂ chemisorption and dissociation [32].

For the all the foregoing reasons, the design of catalysts resistant to coking and sintering is the key for the development of methane dry reforming technology. While Ni appeared as the most studied metal for dry reforming due to its activity, availability and low-cost, the type of supports is still very variable and the choice remains a challenge.

Natural materials such as clays, phosphates and volcanic rocks contain alkali and alkaline earth metals that are usually employed in the formulations of catalysts with improved performances. Phosphates with apatite-like structure M₁₀(PO₄)₆(OH)₂, where M is a divalent cation, usually calcium, are widely used in biomedical applications and as well in heterogeneous catalysis [33,34]. Calcium phosphates exist in many different types and are characterized by their Ca/P atomic ratios. Among calcium phosphates, the most common compound in nature is calcium fluoroapatite, Ca₁₀(PO₄)₆F₂, and the most used is calcium hydroxyapatite, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, [34, 35].

Pd and Pt loaded calcium hydroxyapatite (CaHAp) have been successfully used by some of us for the direct synthesis of methyl isobutyl ketone (MIBK) from acetone and H₂ [36,37]. Moreover, we have found that the impregnation of CaHAp with Pt decreased its natural basic properties and enhanced markedly the dehydrogenation of 2-butanol into methyl ethyl ketone (MEK) [37].

When the oxidative dehydrogenation of 2-butanol was carried out over Co exchanged hydroxyapatite catalysts the formation of butanone occurs, ethylene being produced in the dehydrogenation of ethane [38]. On the other hand, Ni loaded hydroxyapatite and fluoroapatite exhibited promising performances as catalysts for methane dry reforming thanks to the synergy between the basic properties of the apatite and the stabilization of Ni²⁺ by the support for loading ~1wt% or lower [39]. The so far reported good properties of metals loaded hydroxyapatites were ascribed to ion-exchange capability of Ca²⁺ by M²⁺ for loading < 1 wt% and adjustable acid-base properties peculiar of such materials.

The investigation of Ni supported on natural phosphate (NP) as catalysts for dry reforming of methane has been, recently, reported [40]. However, the original impregnated Ni(15wt%) catalyst was inactive and a modification by acid or a mechano-chemical treatment

was required in order to increase the specific surface area, decrease the crystallite size, favoring the interaction of Ni metallic phase with the support.

Based on the so far considerations and taking into account our experience on metal loaded calcium hydroxyapatite, we have considered attracting the investigation of Ni deposited over calcium apatite-like oxides prepared by dissolution-precipitation of Moroccan natural phosphate and their application as catalysts for dry reforming of methane.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation:

All chemicals used were of analytical grade (Aldrich, Fluka) and used without further purification.

The calcium phosphate support was prepared starting from Moroccan natural phosphate rock, according with the following procedure: 10 g of the starting material were purified by treating under reflux for 4 hours with HNO₃ solution (2 M). After cooling, the mixture was filtered in order to remove the insoluble residue, likely containing silica, alumina, clays. The recovered solution was, then, added of concentrated ammonia until pH 10 and refluxed for 24 h in order to precipitate the calcium phosphate oxide. The resulting solid, herein labelled as NPP (Natural Precipitated Phosphate) after being filtered, washed till neutrality and dried at 100 °C, was calcined overnight at 500 °C.

The Ni loaded NPP catalysts were prepared by impregnation at room temperature of a given mass of the phosphate oxide with a solution of nickel nitrate of known concentration. The suspension was stirred at room temperature for 24 h in order to achieve partial exchange of nickel and, then, heated to dryness. The recovered residue was calcined at 500 °C in air for 12 h. The resulting catalysts were labeled as Ni(x)/NPP, where x indicates the weight percentage of Ni. The theoretical Ni loading was fixed equal to 2.5, 5 and 10 wt%.

2.2. Characterization Methods

Chemical analysis was carried out at the central service of analysis (CNRST-Rabat) by inductive coupling plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES).

X-ray diffraction patterns were obtained with a Siemens D5000 high-resolution diffractometer using Ni-filtered Cu-K α radiation. The data were collected at room temperature with a 0.02° step size in 2θ , from $2\theta = 20^\circ$ to 80° . The crystalline phases were identified by comparison with ICSD reference files.

The textural features and BET surface areas of the samples evacuated at 300 °C were determined by equilibrium adsorption and desorption isotherms of N₂ at -196 °C with a Coulter Omnisorp 100 CX apparatus.

FTIR transmission spectra were recorded between 400 and 4000 cm⁻¹ at room temperature on a Perkin-Elmer 1600 spectrometer using self-supporting KBr disks. This technique is also sensitive to the presence of carbonates and pyrophosphates in the samples. It was used to provide information about their purity.

Diffuse reflectance spectra UV–visible–NIR (DRS) were recorded at room temperature between 190 and 2500 nm on a Varian Cary 5E spectrometer equipped with a double monochromator and an integrating sphere coated with polytetrafluoroethylene (PTFE). PTFE was also used as a reference.

Temperature Programmed Reduction (H₂-TPR) experiments were carried out with an apparatus equipped with a thermal conductivity detector and a U-shaped quartz reactor operating at atmospheric pressure. The catalyst (50 mg) was first pretreated with oxygen (5vol% O₂ in N₂) at 400 °C for 30 min, evacuated under N₂ flow at 400 °C and cooled to room temperature. The sample was then contacted with 5vol% H₂/N₂ gas mixture (40 cm³ min⁻¹) before increasing the temperature up to 800 °C (heating rate of 10 °C min⁻¹). The evaluation of hydrogen consumption during the TPR experiments was performed using proper calibration curves. The uncertainty on the estimated values is of the order of 10%.

2.3. Catalytic tests

Methane dry reforming reaction was studied in a quartz fixed bed continuous-flow microreactor operating at atmospheric pressure. The catalytic tests were carried in the range of temperature 400-800 °C by feeding over the catalyst (100 mg) a reaction mixture composed of CH₄/CO₂/N₂ = 2/2/56 at a total flow rate of 60 mL min⁻¹. Prior to the reaction, the catalysts were crushed and sieved to a grain size ranging from 125 to 180 μ m. No H₂-reduction treatment was performed, the catalysts were activated directly by flowing at 400 °C

the mixture CH₄ + CO₂. The conversion of reagents was taken at each temperature after waiting for 30-45 min until steady state values were reached. Lifetime tests were carried out running the catalysts under reaction mixture for 400 min at 700 °C.

Hydrocarbons were analyzed by on-line Delsi chromatograph equipped with a Porapak Q column and a FID. Carbon dioxide and hydrogen values were obtained by using a second gas chromatograph (Shimadzu, 8A), equipped with a carbosphere and molecular sieves (5A) columns and a TC detector.

The methane and carbon dioxide conversions and hydrogen yield were calculated as follows:

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

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

$$H_2 \text{ yield (\%)} = \frac{(H_2)_{out}}{2(CH_4)_{in}} \times 100$$

3. Results and discussion

3.1. Characterization

3.1.1. Chemical analysis and specific surface area.

The chemical composition, determined by ICP analysis and the values of specific surface areas of Ni(x)/NPP catalysts are shown in **Table 3-1**. The NPP contains 38.43 wt% Ca, 18.01 wt% P, 2.33 wt% F and 800 ppm Fe. The F/P and Ca/P atomic ratios are equal to 0.21 and 1.65, respectively. By comparing the composition of NPP with those of the stoichiometric hydroxyapatite [38] and fluoroapatite [35] (see **Table 3-1**), it results that the Ca and P wt% values (and as well the Ca/P atomic ratio) are very close. On the other hand, the F/P atomic ratio of NPP is lower than that observed for the fluoroapatite, 0.21 vs 0.33, respectively.

Table 3-1. Chemical composition determined by ICP analysis and specific surface area (by BET method) for Ni(x)/NPP catalysts (The chemical composition of fluoroapatite and hydroxyapatite derived from the literature [35,38], are reported for comparison)

Samples	Ca (wt%)	Ni (wt%)	P (wt%)	F (wt%)	F/P (atomic ratio)	Ca/P atomic ratio)	Specific surface area (m ² g ⁻¹)
NPP	38.43	0	18.01	2.33	0.21	1.65	52
Ni(2.5)/NPP	-	2.5	-	-			50
Ni(5)/NPP	-	4.9	-	-			48
Ni(10)/NPP	-	9.8	-	-			45
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	37.38	0	17.39	-	-	1.67	51 [38]; 55 [39]
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	39.70	0	18.42	3.75	0.33	1.67	45 [39]

The Ni content, as derived by ICP analysis, was close to the theoretical one within $\pm 2\%$. The NPP was characterized by a specific surface area equal to 52 m² g⁻¹, a value comparable with the hydroxyapatite and slightly larger than that of fluorapatite. Impregnation of nickel gradually decreased the specific surface of NPP, from 52 to 45 m² g⁻¹ as a function of the loading. Loading Ni 10wt% lowers the surface area by approximately 14%.

These results are in agreement with our previously data recorded on Pd, Pt, Co and Ni loaded apatites [36-39].

3.1.2. X-Ray diffraction

The XRD patterns of NPP and Ni(x)/NPP catalysts (see Figure 3-1) showed the characteristic peaks of apatite with the three most intense features at 31.9°, 32.1° and 32.9 ° 2 θ [34] indexed in the hexagonal system with P63/m space group (ICSD, n° 16742) [36,37]. A careful view of Figure 3-1, in the range 35-60 °, identified the hydroxyapatite phase, while ruled out the presence of fluoroapatite [39].

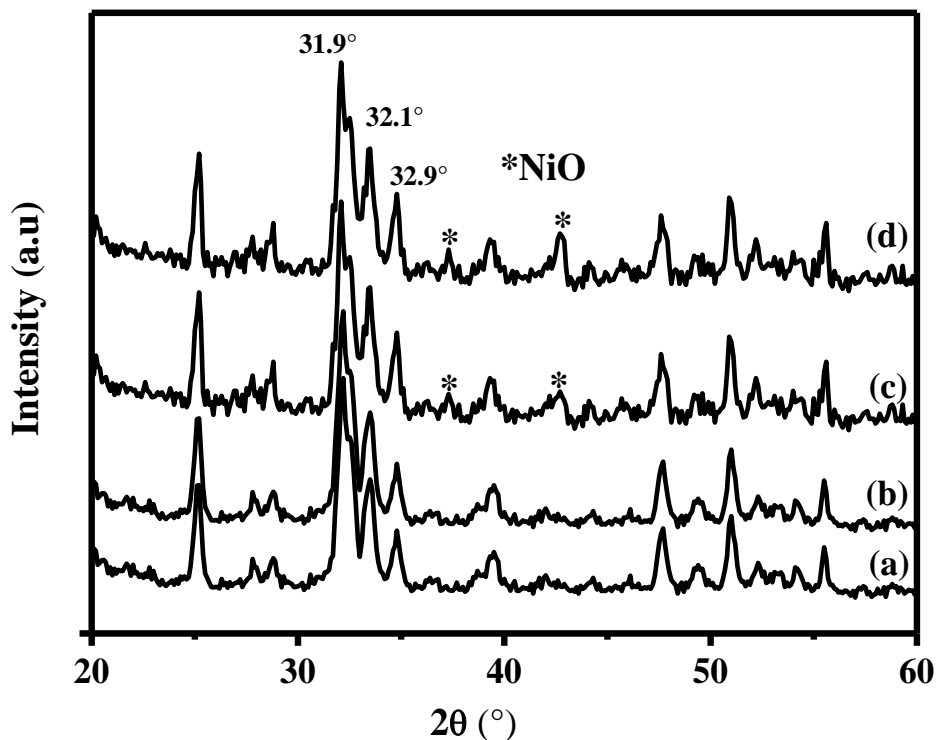


Figure 3-1. XRD patterns of: (a) NPP and Ni(x)/NPP where x is: (b) 2.5%, (c) 5%, (d) 10%

In the diffractograms Ni(10) and Ni(5)/NPP two peaks belonging to NiO appeared at 37.3° and 43.3° 2θ (ICSD, n° 646098). No lines were detected for loading of 2.5wt%, suggesting that nickel is well dispersed, likely exchanged with Ca²⁺ ions, according to our previous results [39]. The presence of NiO particles with dimensions lower than 5 nm (below detection limit) cannot be excluded.

3.1.3. FTIR spectroscopy

The IR spectra of the Ni(x)/NPP samples (figure 3-2) were similar to that of the hydroxyapatite, according with XRD analysis. They exhibited three bands centred at 965, 1035, and 1094 cm⁻¹, attributed to the different vibrational modes of the P–O bond in the (PO₄)³⁻ groups. They were also characterized by the presence of two bands at 3750 and 630 cm⁻¹ attributable, respectively, to the symmetric stretching vibrations (ν_s) and to the vibrational oscillations (ν_L) typical of the OH groups of the hydroxyapatite [35,39].

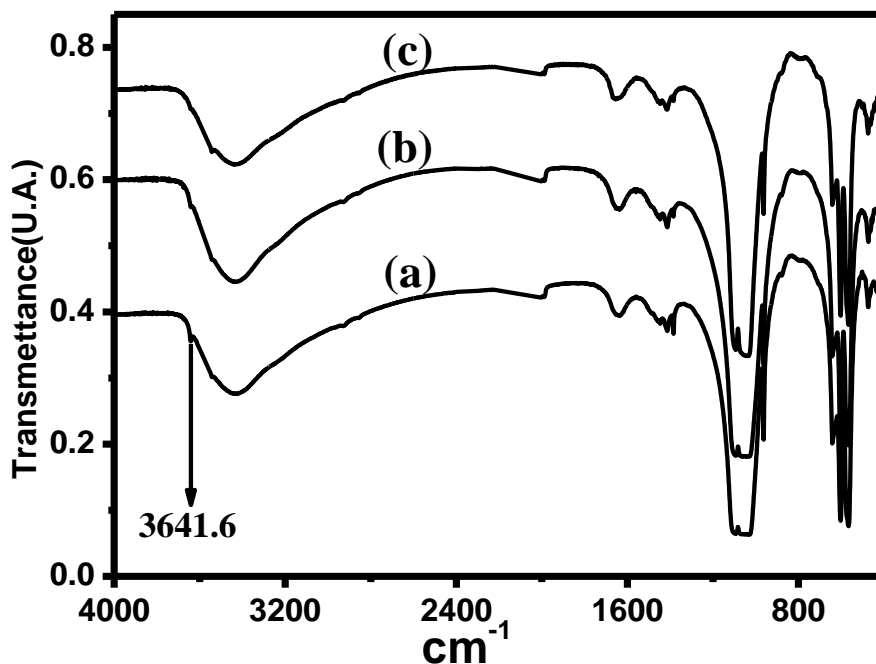


Figure 3-2. IR spectra of the Ni(x)/NPP Ni(x)/NPP: x = (b) 2.5%, (c) 5%, (d) 10%

The nickel loading did not modify the vibrational modes of the different bonds in the support. The samples do not contain pyrophosphate, according to the absence of the bands due to the stretching modes of pyrophosphate ions (1200, 920 and 720 cm⁻¹) [42].

3.1.4. UV-visible-NIR (DRS)

The spectrum of NPP (not shown) is very similar to that of CaHAp described in our previous works [32, 33, 35] and consisted mainly of a band at 250 nm, attributed to O²⁻→Ca²⁺ charge transfer and of several bands in the near infrared (NIR) due to: (i) $\nu(\text{OH})$ overtones of surface hydroxyl groups (1386 and 1432 nm) and (ii) a combination of $\nu(\text{OH})$ and $\delta(\text{OH})$ (1940 and 2220 nm). After loading different amounts of nickel, new bands appeared in the spectrum of NPP. In Figure 3-3 the spectra of Ni(x)/NPP catalysts are displayed.

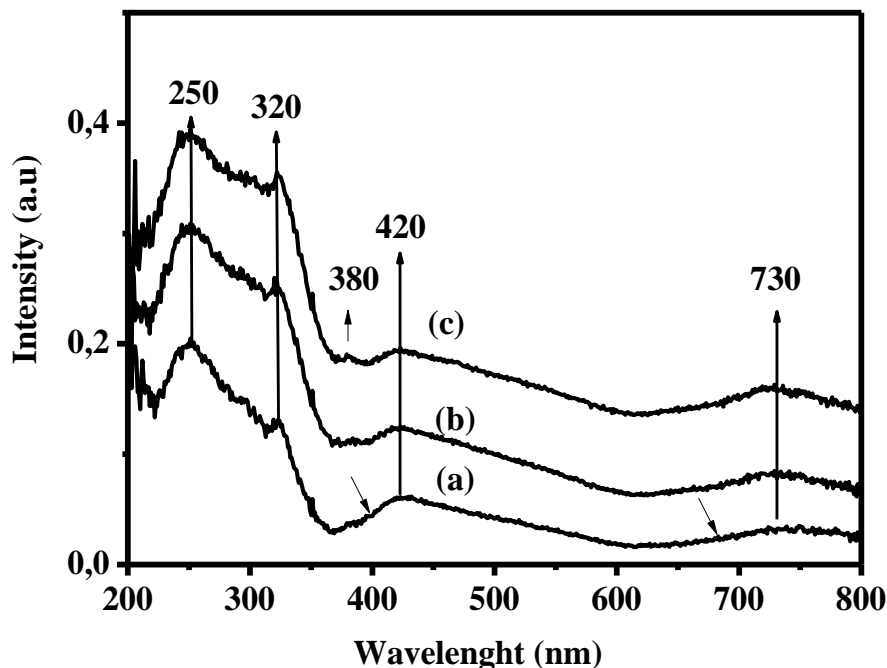


Figure 3-3. UV-Visible-NIR Diffuse Reflectance Spectra of Ni(x)/NPP where x is: (a) 2.5%, (b) 5%, (c) 10%.

The peak at 250 nm attributed to $O^{2-} \rightarrow Ca^{2+}$ charge transfer, as previously discussed, was partially overlapped by a second band at around 285 nm associated with $O^{2-} \rightarrow Ni^{2+}$ charge transfer [39]. The second maximum centred at 320 nm which intensity increased with Ni concentration was assigned to the presence of NiO particles, not exchanged with Ca^{2+} [43]. The appearance of a new small peak at 380 nm, visible only for Ni(10)/NPP, where features of NiO particles were clearly detected by XRD, confirmed such attribution.

In the visible domain, bands located at 420 and 730 nm are visible, with shoulders at ~390 and 680 nm well detectable in the spectrum of Ni(2.5)/NPP, such features are due to the ν_3 and ν_2 transitions of Ni^{2+} ions in an octahedral or pseudo-octahedral symmetry [39,43]. Moreover, by looking at the region between 700-800 nm (Fig. 3-3), it should be noticed that the band at around 730 nm, broad for Ni 2.5wt% becomes sharper and more intense by increasing Ni loading according with the presence of crystalline NiO particles [44].

In conclusion, the so far discussed data show that exchanged Ni^{2+} coexist with NiO particles at high contents (Ni 5 and 10 wt%) and the bands of NiO overlap those attributed to Ni^{2+}/Ca^{2+} exchanged ions.

3.1.5. TPR analyses

TPR analyses were carried out over the Ni(x)/NPP catalysts, for contents ranging from 2.5 to 10% of nickel. The related curves are shown in Figure 3-4 and the experimental hydrogen consumption values are reported in Table 3-2.

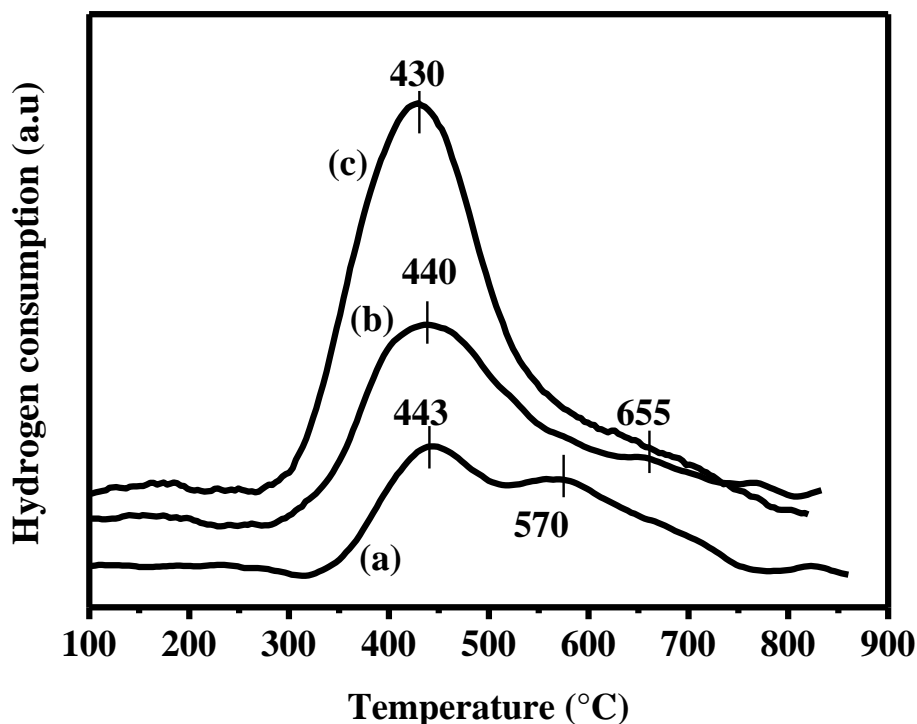


Figure 3-4. TPR curves of Ni(x)/NPP loaded with (a) x = 2.5%; (b) x = 5%; (c) x = 10%.

A good agreement between the experimental H₂ uptake and the theoretical one, considering the full reduction of Ni²⁺ to Ni⁰, was found. The shape and position of the reduction peaks of Ni²⁺ are quite similar to those reported in the literature for Ni loaded hydroxyapatite and fluoroapatite [34, 39, 46]. The reduction started at temperatures close to 300 °C and a main peak was observed which position depends on the nickel contents and was centred at around 430-440 °C. Such peak, which intensity increased with the nickel loading, was attributed to the reduction of free NiO particles dispersed over the support [30, 31, 39]. Due to the broadness of the peak, it is likely that NiO_x species with a different local environment and/or differently interacting with the support are present [40,41]. For Ni(2.5)/NPP a secondary peak at 570 °C was also observed. According with the literature,

hydrogen consumption above 500 °C was attributed to the reduction of small NiO particles exhibiting great interactions with the support and likely in different coordination sites [39, 40, 44]. In the reduction profiles of Ni(5) and Ni(10)/NPP, such high-temperature peak shifted to around 655 °C, appearing as a shoulder, and was attributed to Ni²⁺ species in a strengthened interaction with the NPP oxide [45].

Table 3-2: H₂-TPR peak maxima and H₂ uptake for Ni(x)/NPP catalysts.

Catalysts	T (°C)	H ₂ experimental uptake (mmol H ₂ g cat ⁻¹)	H ₂ theoretical* uptake (mmol H ₂ g cat ⁻¹)
Ni(2.5)/NPP	443, 570	0.41	0.42
Ni(5)/NPP	440, 655 (shoulder)	0.83	0.84
Ni(10)/NPP	430, 655 (shoulder)	1.67	1.67

*The theoretical H₂ uptake was calculated on the basis of the real Ni loading (wt%) and considering full reduction of Ni²⁺ to Ni⁰

In conclusion, the TPR characterization is in agreement with previous data and confirms that in Ni(x)/NPP catalysts some Ca²⁺ ions of the support, NPP, were exchanged by Ni²⁺ ions that, therefore, become reducible at higher temperature than NiO dispersed on the support. At high Ni content exchanged Ni²⁺ species coexist with NiO particles.

3.2. Dry reforming methane over Ni(x)/NPP

Although it is usually reported that Ni catalysts for the dry reforming of methane are pre-reduced under hydrogen atmosphere [30, 31, 46, 47], in this work we have proved that the catalyst could be activated by the reactants only, without the H₂ pretreatment according with other few reports [48].

Figure 3-5 shows the evolution of the methane conversion as a function of temperature for the various Ni (2.5; 5 and 10%) compositions. For all the catalysts tested, the activation of the methane begins at about 550 °C, and increases rapidly to reach a value close to 100% around 800 °C. The temperature of 50% methane conversion was sensitive to the content of impregnated nickel and decreased by increasing the Ni content. Indeed, 50% of methane

conversion was achieved at 685 °C for the Ni (2.5)/NPP catalyst, while at 647 °C over the Ni (10)/NPP catalyst.

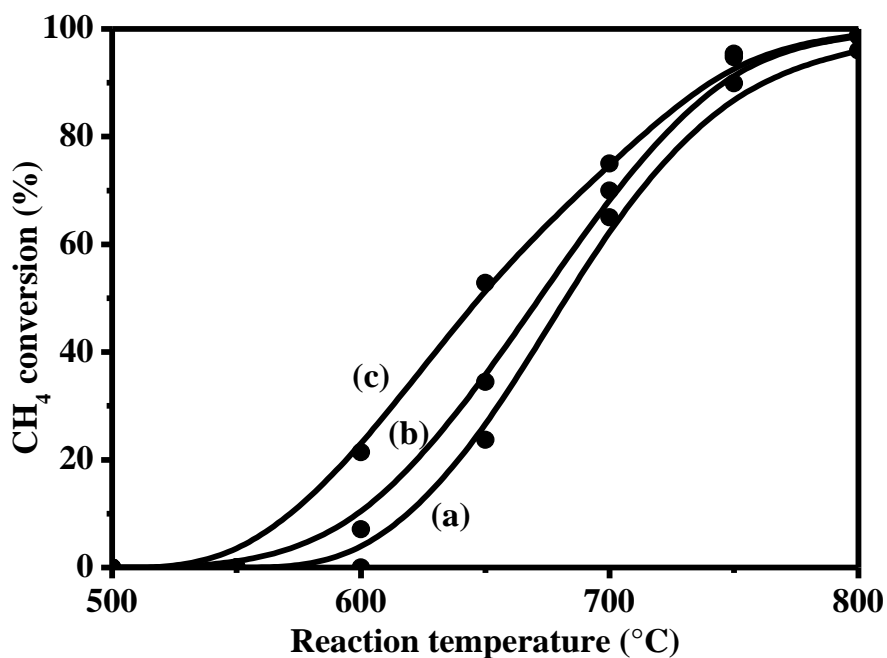


Figure 3-5. Methane conversion over of Ni(x)/NPP loaded with (a) x = 2.5%; (b) x = 5%; (c) x = 10%. Vs. the reaction temperature

The evolution of the CO₂ conversion is shown in Figure 3-6 the shape of the curves obtained is similar to that of the curves describing the evolution of the methane conversion. However, at temperature higher than 700 °C, the CO₂ conversion is higher on the Ni(10)/NPP catalyst (98%), while it does not exceed 87% for the Ni(2.5)/NPP and Ni (5)/NPP catalysts.

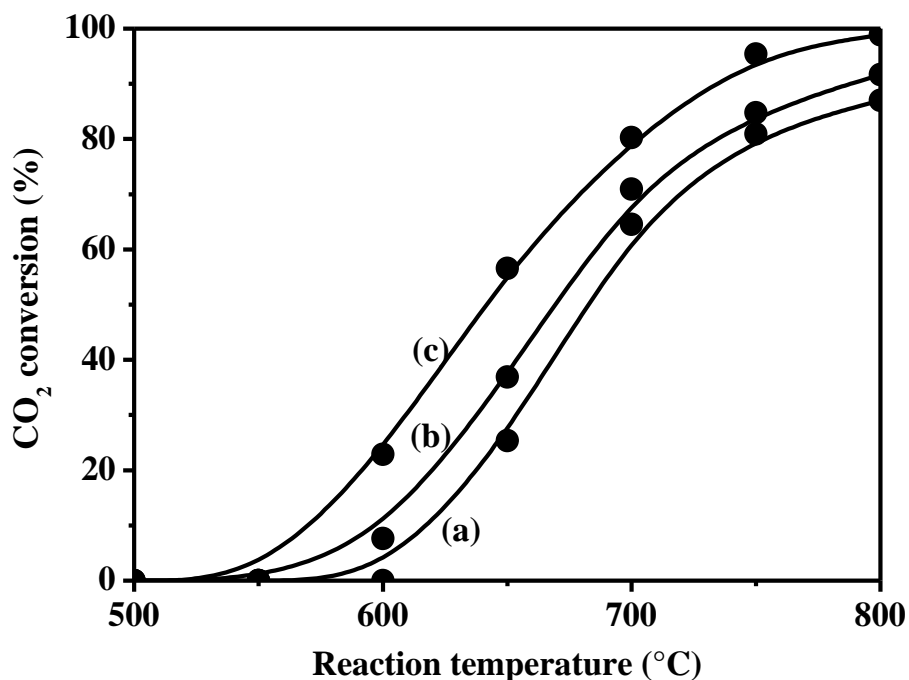


Figure 3-6. CO₂ conversion over of Ni(x)/NPP loaded with (a) x = 2.5%; (b) x = 5%; (c) x = 10%. Vs. the reaction temperature.

Figure 3-7 describes the evolution of the H₂ yield as a function of the reaction temperature. The catalyst richest in nickel (Ni(10)/NPP) leads to the greatest hydrogen yield (60% at 700 °C). In the range of temperature investigated, the shape of the hydrogen yield was similar to that of CH₄ and CO₂ conversion suggesting that the methane dry reforming was the main reaction occurring with the correct stoichiometry for all the investigated catalysts and that such reaction prevailed over possible concomitant side reactions [30, 31 39, 50]. At 800 °C there is no difference in the H₂ yield with the Ni loading according to the fact that at this high temperature experimental values tend towards thermodynamic equilibrium values [50].

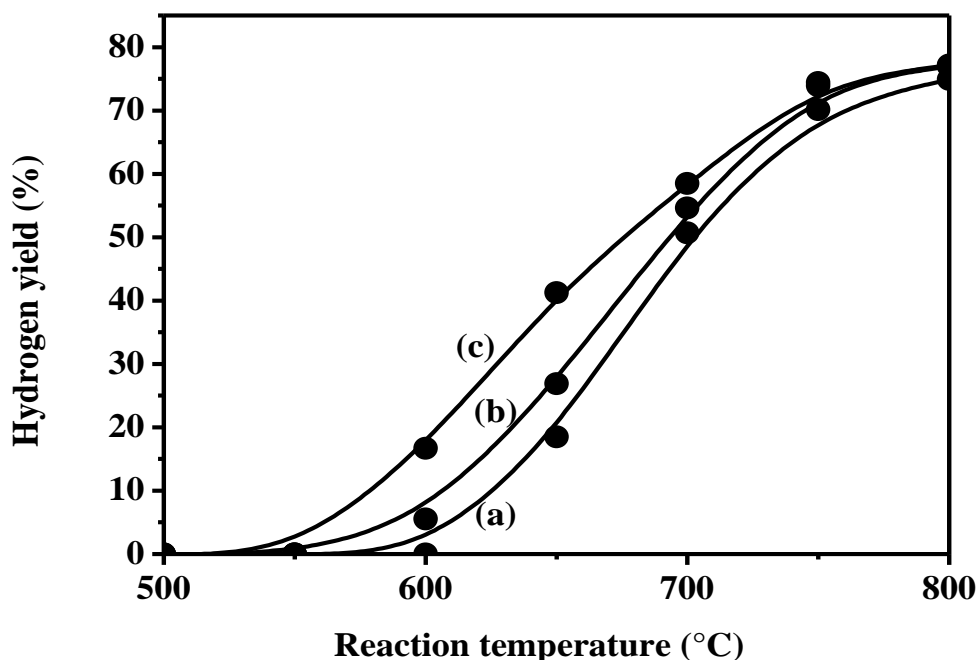


Figure 3-7: Hydrogen yield over of Ni(x)/NPP loaded with (a) x = 2.5%; (b) x = 5%; (c) x = 10%. Vs. the reaction temperature.

It is worth noting that the activity of Ni(x)/NPP in methane reforming conversion was investigated as a function of time on stream, by pretreating the catalysts at 700 °C under N₂ and then flowing the reaction mixture.

Figure 3-8, 3-9 and 3-10 displays the CH₄, CO₂ conversions and H₂ yield, versus time on stream, registered at 700 °C over Ni(x)/NPP catalysts. By feeding the reaction mixture, the CH₄ and CO₂ conversions and as well the H₂ yield started to increase. After about 100 min, almost a pseudo steady-state was reached likely due to the complete reduction of NiO active phases. Then, CH₄ conversion was ranging between ~70 and 78 % depending on the Ni content and as a function of the reaction time. The most stable conversion was attained for Ni 5wt%, while the highest CH₄ conversion was registered for Ni 10wt%. A similar ranking as a function of Ni loading was found for CO₂ conversion and H₂ yield. These findings confirm that the Ni loading has an important effect on the catalytic performance and that the loading 10w% is appropriate for achieving good hydrogen production, according with the literature [39, 48].

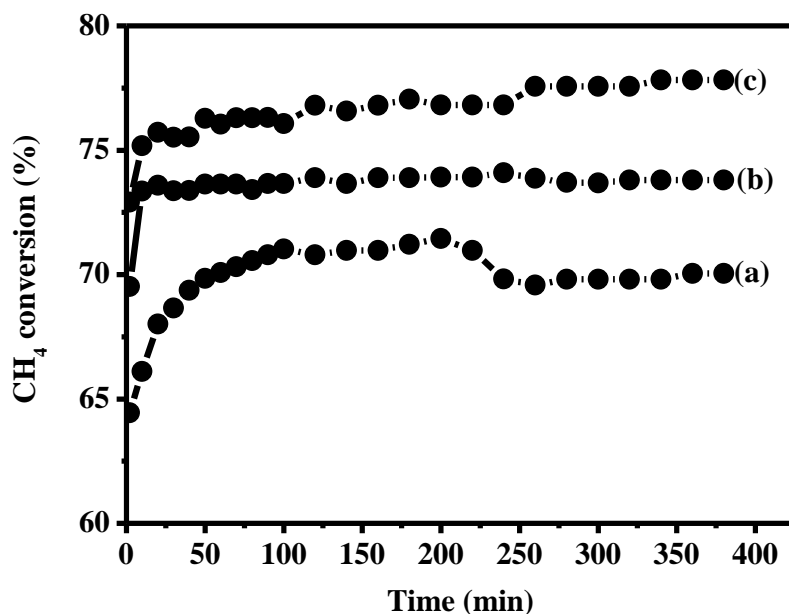


Figure 3-8. Methane conversion (%) at 700 °C over Ni(x)/NPP where x is: (a) 2.5%, (b) 5%, (c) 10%.

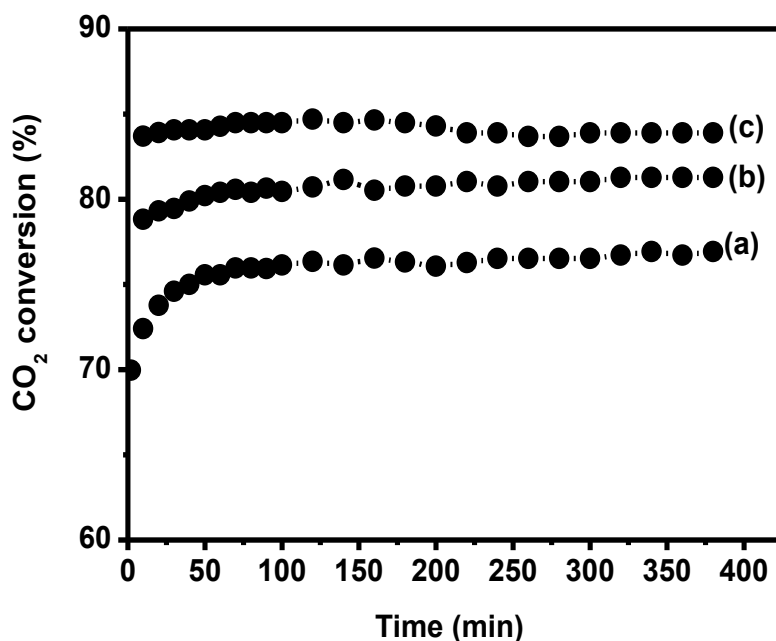


Figure 3-9. CO₂ conversion (%) at 700 °C over Ni(x)/NPP where x is : (a) 2.5%, (b) 5%, (c) 10%.

It is worth noting that the CO₂ conversion (Fig. 3-8) was always higher than that of CH₄ reaching values up to ~85 % for Ni 10wt%. The occurrence of side reactions such as the reverse water-gas shift reaction (RWGS) and the CO₂ dissociation, favored by the support

basicity, may take into account for the higher CO₂ conversion [31, 39]. After the first 100 min of reaction, also the H₂ yield reached almost stable values ranging between ~55-58 %.

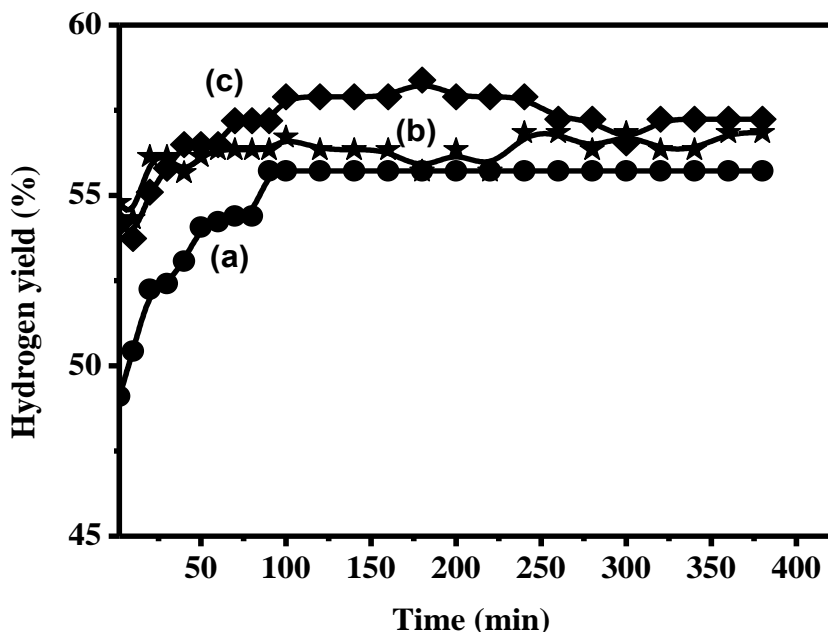


Figure 3-10. H₂ yield (%) at 700 °C over Ni(x)/NPP where x is: (a) 2.5%, (b) 5%, (c) 10%.

The fluctuation observed especially for CH₄ and H₂ values can be attributed to the blocking of the active sites by CH_x and or carbonaceous species which likely decomposed/reacted during the course of the reaction [49, 50]. Based on a recent investigation dealing with the catalytic performances of Ni-based catalysts supported on ceria and the effect of the addition of 0.5 wt% Li or K as activity modifiers [51], we cannot exclude that during the methane dry reforming reaction a fraction of calcium ions migrates from the support to the nickel surface, likely on the step sites, affecting the activity.

TGA analysis performed under air after the long run test over the most active Ni 10wt% catalyst confirmed the absence of residual carbon according with no weight loss and no CO₂ evolution.

The so far reported catalytic data compare favorably with literature results [9, 40, 46, 47, 52] and are in line with our previous investigations [30, 31, 39]. In particular, the present catalysts show higher catalytic activity and more stable conversion values than those

registered for a Ni (15 wt%) catalyst deposited over a similar natural phosphate (NP) after activation by acid treatment and/or by ball-milling [40]. By comparing the present results with those registered over Ni and Co based catalysts promoted by different Sr content [52], there is a general agreement that an improvement of Ni dispersion and interaction with the supported, namely exchange of Ca^{2+} by Ni^{2+} ions or Sr addition, enhance the gasification of carbon and generate stable hydrogen production.

Lastly, concerning the pretreatment effect, we have found that a reduction treatment directly performed by feeding the reaction mixture does not affect negatively the catalytic performances and hydrogen yield of our catalysts contrary to what recently found for Ni/ZrO₂-SiO₂ catalysts when reduced by CH₄ or by CO [47].

4. Conclusion

The following conclusions might be drawn from the presented results:

- The XRD patterns of NPP and Ni(x)/NPP catalysts showed the characteristic peaks of apatite indexed in the hexagonal system. A careful analysis identified the hydroxyapatite phase, while ruled out the presence of fluoroapatite.

FT-IR, DRS and TPR characterizations of Ni(x)/NPP catalysts showed that the catalysts contain Ni^{2+} ions that partially exchanged the Ca^{2+} ions of the NPP. Moreover, NiO particles which content increased by increasing the Ni loading, were identified. Since the catalysts were prepared by impregnation, the exchanged Ca^{2+} ions likely remain on the surface of the catalysts and increased the basicity.

- Tests of dry reforming of methane carried out at 700 °C over Ni(x)/NPP showed high activity and a good stability for hydrogen production.

- The catalysts basicity due to the presence of Ca^{2+} ions dispersed on the surface enhanced the stability against coke poisoning favoring CO₂ dissociation at high temperature.

- The results have shown that the catalytic activity in the dry methane reforming was dependent on the percentage of nickel. The catalyst with Ni 10 wt% showed the best catalytic performances and the quite stable conversion/yield values at 700 °C for 400 min.

5. References

- [1] Hu B, Guild C, Suib SL. Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ To fuels and value-added products. *Journal of CO₂ Utilization* 2013;1:16-27.
- [2] Ould Amrouche S, Rekioua D, Rekioua T, Bacha S. Overview of energy storage in renewable energy systems. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:20914-20927.
- [3] Dodds PE, Staffell I, Hawkes AD, Li F, Grünewald P, McDowall W, Ekins P. Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:2065-2083.
- [4] Song C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catal Today* 2006;148:2-32.
- [5] Ashcroft AT, Cheetham AK, Green MLH, Vernon PDF. Partial oxidation of methane to synthesis gas using carbon dioxide. *Nature* 1991;352(18):225-226.
- [6] Lunsford JH. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. *Catal Today* 2000;63:165-174.
- [7] Ross JRH, van Keulen ANJ, Hegarty MES, Seshan K. The catalytic conversion of natural gas to useful products. *Catal Today* 1996;30:193-199.
- [8] Wender I. Reactions of synthesis gas. *Fuel Process Technol* 1996;48:189-297.
- [9] Wu H, La Parola V, Pantaleo G, Puleo F, Venezia AM, and Liotta LF. Ni-Based Catalysts for Low Temperature Methane Steam Reforming: Recent Results on Ni-Au and Comparison with Other Bi-Metallic Systems. *Catalysts* 2013;3(2):563-583.
- [10] Usman M, Wan Daud WMA, Abbas HF. Dry reforming of methane: influence of process parameters-A review. *Renew Sustain Energy Reviews* 2015;45:710-744.
- [11] Lavoie JM. Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation. *Frontiers in Chemistry* 2014;2(81):1-17.
- [12] Khoshtinat Nikoo M, Amin NAS. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. *Fuel Process Technol* 2011;92: 678–691.
- [13] Pakhare D, Spivey J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chemical Society Reviews* 2014;43(22):7813-7837.
- [14] Li D, Li R, Lu M, Lin X, Zhan Y, Jiang L. Carbon dioxide reforming of methane over Ru catalysts supported on Mg-Al oxides: A highly dispersed and stable Ru/Mg(Al)O catalyst. *Appl Catal B* 2017;200:566-577.
- [15] Hu YH, Ruckenstein E. Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming. *Adv Catal* 2004;48:297-345.
- [16] Kawi S, Kathiraser Y, Ni J, Oemar U, Li Z, Saw ET. Progress in synthesis of highly active and stable nickel-based catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *ChemSusChem* 2015;8(21):3556-3575.
- [17] Dębek R, Galvez ME, Launay F, Motak M, Grzybek T, Da Costa P. Low temperature dry methane reforming over Ce, Zr and CeZr promoted Ni–Mg–Al hydrotalcite-derived catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41(27):11616-11623.

- [18] Xu J, Zhou W, Wang J, Li Z, Ma J. Characterization and analysis of carbon deposited during the dry reforming of methane over Ni/La₂O₃/Al₂O₃ catalysts. *Chinese Journal of Catalysis* 2009;30(11):1076-1084.
- [19] Li X, Li D, Tian H, Zeng L, Zhao ZJ, Gong J. Dry reforming of methane over Ni/La₂O₃ nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles. *Appl Catal B* 2017;202:683-694.
- [20] Li B, Su W, Wang X, Wang X. Alumina supported Ni and Co catalysts modified by Y₂O₃ via different impregnation strategies: Comparative analysis on structural properties and catalytic performance in methane reforming with CO₂. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41(33):14732-14746.
- [21] Bian Z, Suryawinata IV, Kawi S. Highly carbon resistant multicore-shell catalyst derived from Ni-Mg phyllosilicate nanotubes@silica for dry reforming of methane. *Appl Catal B* 2016;195:1-8.
- [22] Kambolis A, Matralis H, Trovarelli A, Papadopoulou CH. Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane. *Appl. Catal. A* 2010;377(1-2):16-26.
- [23] Al-Fatesh A. Suppression of carbon formation in CH₄-CO₂ reforming by addition of Sr into bimetallic Ni-Co/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* 2015;27(1):101-107.
- [24] Liu D, Lau R, Borgna A, Yang Y. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts. *Appl Catal A* 2009;358:110-118.
- [25] Liu D, Quek XY, Cheo WNE, Lau R, Borgna A, Yang Y. MCM-41 supported nickel based bimetallic catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: effect of strong metal-support interaction. *J Catal* 2009;266:380-390.
- [26] Li B, Zhang S. Methane reforming with CO₂ using nickel catalysts supported on yttria-doped SBA-15 mesoporous materials via sol-gel process. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:14250-14260..
- [27] Albarazi A, Beaunier P, Da Costa P. Hydrogen and syngas production by methane dry reforming on SBA-15 supported nickel catalysts: On the effect of promotion by Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ mixed oxide. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:127-139.
- [28] Guzzi L, Stefler G, Geszti O, Sajó I, Pászti Z, Tompos A, Schay Z. Methane dry reforming with CO₂: A study on surface carbon species. *Appl Catal A* 2010;375(2):236-246.
- [29] García-Diéguez M, Finocchio E, Larrubia MA, Alemany LJ, Busca G. Characterization of alumina-supported Pt, Ni and PtNi alloy catalysts for the dry reforming of methane. *J Catal* 2010;274(1):11-20.
- [30] Horvath A, Guzzi L, Kocsonya A, Safran G, La Parola V, Liotta LF, Pantaleo G, Venezia AM. Sol-derived AuNi/MgAl₂O₄ catalysts: formation, structure and activity in dry reforming of methane. *Appl Catal A* 2013;468:250-259.
- [31] Wu H, Pantaleo G, La Parola V, Venezia AM, Collard X, Aprile C, Liotta LF. Bi- and trimetallic Ni catalysts over Al₂O₃ and Al₂O₃-MO_x (M= Ce or Mg) oxides for methane dry reforming: Au and Pt additive effects. *Appl Catal B* 2014;156-157:350-361.
- [32] Alenazey F Sh. Utilizing carbon dioxide as a regenerative agent in methane dry reforming to improve hydrogen production and catalyst activity and longevity. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:18632-18641.

- [33] Bagher Z, Rajaei F, Shokrgozar M. Comparative study of bone repair using porous hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate and xenograft scaffold in rabbits with tibia defect. *Iran Biomed J* 2012;16(1):18–24.
- [34] Rêgo de Vasconcelos B. Phosphates-based catalysts for synthetic gas (syngas) production using CO_2 and CH_4 , Doctorat, Université de Toulouse, France, 2016.
- [35] Rendón-Angeles JC, Yanagisawa K, Ishizawa N, Oishi S. Conversion of calcium fluoroapatite into calcium hydroxyapatite under alkaline hydrothermal conditions. *J Solid State Chem* 2000;151:65-72.
- [36] Cheikhi N, Kacimi M, Rouimi M, Ziyad M, Liotta, LF, Pantaleo G, Deganello G. Direct synthesis of methyl isobutyl ketone in gas-phase reaction over palladium-loaded hydroxyapatite. *J Catal* 2005;232(2):257-267.
- [37] Takarroumt N, Kacimi M, Bozon-Verduraz F, Liotta LF, Ziyad M. Characterization and performance of the bifunctional platinum-loaded calcium-hydroxyapatite in the one-step synthesis of methyl isobutyl ketone. *J Mol Catal* 2013;377:42-50.
- [38] Elkabouss K, Kacimi M, Ziyad M, Ammar S, Bozon-Verduraz F. Cobalt-exchanged hydroxyapatite catalysts: magnetic studies, spectroscopic investigations, performance in 2-butanol and ethane oxidative dehydrogenations. *J. Catal.* 2004;226(1):16-24.
- [39] Boukha Z, Kacimi M, Pereira MFR, Faria JL, Figueiredo JL, Ziyad M. Methane dry reforming on Ni loaded hydroxyapatite and fluoroapatite. *Appl. Catal. A* 2007;317(2):299-309. [40] Abba MO, Gonzalez-DelaCruz VM, Colon G, Sebti S, Caballero A. In situ XAS study of an improved natural phosphate catalyst for hydrogen production by reforming of methane. *Appl. Catal. B* 2014;150:459-465.
- [41] Zhang L, Wang X, Tan B, Ozkan US. Effect of preparation method on structural characteristics and propane steam reforming performance of Ni– Al_2O_3 catalysts. *J Mol Catal A* 2009; 297:26–34.
- [42] Raynaud S, Champion E, Bernache-Assollant D, Thomas P. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders. *Biomaterials* 2002; 23:1065–1072.
- [43] Prihod'ko R, Hensen EJM, Sychev M, Stolyarova I, Shubina TE, I. van Santen RA. Physicochemical and catalytic characterization of non-hydrothermally synthesized Mg-, Ni- and Mg–Ni-saponite-like materials. *Micro Meso Mater* 2004;69:49-63.
- [44] Wang J, Dong L, Hu Y, Zheng G, Hu Z, Chen Y, Dispersion of NiO Supported on γ - Al_2O_3 and TiO_2/γ - Al_2O_3 Supports. *J Solid State Chem* 2001;157:274-282.
- [45] Dahdah E, Abou Rached J, Aouad S, Gennequin C, Tidahy HL, Estephane J, A. Aboukais A, Abi Aad E. CO_2 reforming of methane over $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2$ catalysts: Effect of lanthanum doping on catalytic activity and stability. *Int J Hydrogen Energy* 2017 in press.
- [46] Belhadi A, Boumaza S, Djadoun A, Trari M, Cherifi O. Methane steam reforming on supported nickel, effect of nickel content for product hydrogen. *Open Journal of Physical Chemistry* 2016;6(2):34-41.
- [47] Liu D, Wang Y, Shi D, Jia X, Wang X, Borgna A, Lau R, Yang Y. Methane reforming with carbon dioxide over a Ni/ ZrO_2 - SiO_2 catalyst: Influence of pretreatment gas atmospheres. *Int J. Hydrog. Energy* 2012; 37:10135-10144.

- [48] Jun JH, Lee TJ, Lim TH, Nam SW, Hong SA, Yoon KJ. Nickel calcium phosphate/hydroxyapatite catalysts for partial oxidation of methane to syngas: Characterization and activation. *J. Catal.* 2004;221(1):178–190.
- [49] Goula MA, Lemonidou AA, Efstathiou AM. Characterization of carbonaceous species formed during reforming of CH₄ with CO₂ over Ni/CaO–Al₂O₃ catalysts studied by various transient techniques. *J. Catal.* 1996;161(2):626-640.
- [50] Khoshtinat Nikoo M, Amin NAS. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. *Fuel Process Technol* 2011;92:678–691.
- [51] Barroso-Quiroga MM, Castro-Luna AE. Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:6052-6056.
- [52] Ibrahim AA, Fakeeha AH, Al-Fatesh AS. Enhancing hydrogen production by dry reforming process with strontium promoter. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:1680-1687.

Chapitre IV: Syngas Production from Dry Reforming of Methane over Ni/perlite Catalysts: Effect of Zirconia and Ceria impregnation



Volume 45

Issue 2

6 January 2020

ISSN 0360-3199

International Journal of **HYDROGEN ENERGY**

Editor-in-Chief:

Emre A. Veziroğlu

Senior Associate Editor:

J.W. Sheffield

Associate Editors:

S.I. Allakhverdiev, A. Basile,
F. Chen, I. Dincer, A.M. Kannan,
E.C. Kumbur and N.Z. Muradov

Assistant Editors:

S. Andreasen, U.B. Demirci,
F. Gallucci, A. Iranzo, U.O. Koylu,
M.M. Najafpour, J.N. Ortiz,
W. Palma, R. Solmaz and S. Tsushima

SPECIAL ISSUE

**International Hydrogen and Fuel Cell
Conference 2018, Trondheim, Norway**

Guest Editors: Bruno Pollet and Odne Stokke Burheim



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect



Syngas production from dry reforming of methane over ni/perlite catalysts: Effect of zirconia and ceria impregnation

Farah Mesrar ^a, Mohamed Kacimi ^a✉, Leonarda F. Liotta ^b✉, F. Puleo ^b, Mahfoud Ziyad ^{a, c}

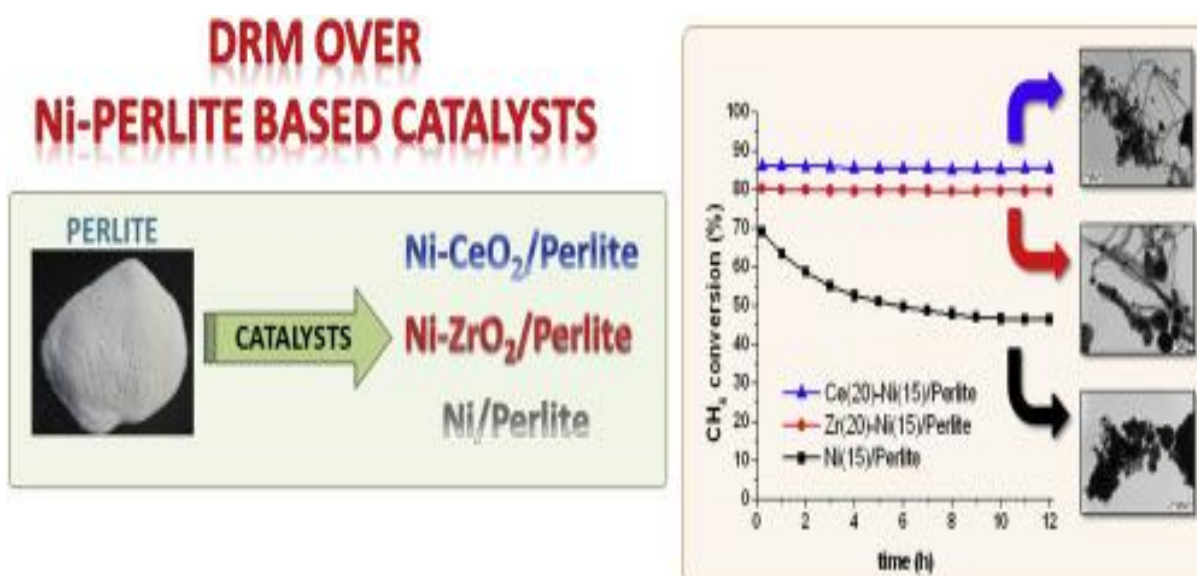
^a Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse, B.P. 1014, Rabat, Morocco

^b Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)-CNR, Palermo, Italy

^c Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

Received 20 March 2018, Revised 5 July 2018, Accepted 16 July 2018, Available online 8 August 2018.

Graphical abstract



Highlights

- Ni/perlite catalysts with loading (2.5–15 wt%) were successfully synthesized.
- The effect of Ni, ZrO₂ and CeO₂ co-impregnation was investigated.
- ZrO₂ and CeO₂ increased the specific surface area of the catalyst and favoured Ni dispersion.
- Ce(20 wt%)-Ni(15 wt%)/perlite was the best performing catalyst in the dry reforming of CH₄.
- CeO₂ improved the resistance to the formation of reticulated carbon whiskers.

Abstract

Ni catalysts with nominal loadings ranging between 2.5 and 20 wt% were synthesized over perlite by wet impregnation, then filtered, washed and calcined at 500 °C. Chemical analyses performed by MP-AES revealed that the maximum Ni content loaded over perlite corresponded to ~15 wt%. Therefore, for comparison reasons, a Ni(20wt%)/perlite catalyst was prepared by wetness impregnation without performing any washing treatment. The so prepared catalysts were tested in methane dry reforming without performing any pre-treatment reduction. The catalytic performances were compared by increasing the temperature from 500 up to 800 °C under the reaction mixture composed of 15 vol% CH₄ + 15 vol% CO₂/N₂. Ni(15wt%)/perlite was the most active catalyst among the series of monometallic samples. The effect of co-impregnating perlite with Ni and Zr or Ni and Ce precursors in order to obtain catalysts with final composition, Ni(15 wt%), 10 and 20 wt% as Zr or Ce, perlite (75 or 65 wt%) was, then, investigated. Characterizations performed by XRD, BET, DRS and H₂-TPR evidenced that the physico-chemical and reduction properties are influenced by the Ni content and by the presence of zirconia and ceria oxides. It is worth of noting the increased reducibility of NiO species promoted by zirconia and ceria addition. The catalytic activity in the dry reforming of methane was also affected by the presence of doping oxides, in terms of enhanced CH₄ and CO₂ conversions and higher H₂/CO atomic ratios. Runs tests at 700 °C for 12 h were carried out and the spent catalysts were analysed by TGA and TEM. Over Ni(15wt%)/perlite large amount of amorphous carbon grows on the surface blocking the active centres, while zirconia and ceria doping improved the resistance to carbon poisoning favouring growing of filamentous carbon residues in small amount.

Keywords

Methane dry reforming, CeO₂/ZrO₂-Ni loaded perlite, NiCeO₂ interaction, Amorphous carbon, Filamentous carbon.

1. Introduction

Until now natural gas remains the best energetic compromise compared to the other sources of non-renewable energy and fulfils the today's financial requirements, being its reserves abundant and geographically well distributed in the world.

Independently of the usage of natural gas, the approach to its rational valorisation requires search for efficient processes of production, transport, conversion and storage. Natural gas is widely used to manufacture ammonia, propanal, methanol and dimethyl ether via the syngas (CO/H₂) [1-5]. It can be used also to produce hydrogen by steam reforming of hydrocarbons [6].

The major concern of the policy-makers today is the increase of greenhouse gases, which cause the acidification of the oceans and other disastrous phenomena, especially the earth global warming [7]. These climatic changes can be attenuated if the CO₂ concentration in the atmosphere would be reduced to low ppm values. On the other hand, it must be kept in mind that many natural gas reserves contain large quantities of CO₂. Such supplies might be valorised if they are converted into high-value-added products and hydrogen [8].

Methane dry reforming (RSM) ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) is among the reactions that attracted most the attention of researchers in the last years [9]. The reaction is highly endothermic ($\Delta H^\circ_{298\text{K}} = + 247 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and normally requires temperatures above 700°C in order to reach desirable conversion levels. The composition of the produced syngas approaches a ratio H₂/CO near 1, when a high selectivity towards CO₂ reforming of methane is achieved.

The H₂/CO ratios produced from CO₂ reforming of methane is a function of the temperature and CO₂/CH₄ ratio and the desirable value varies with different industrial applications, such as synthesis of oxo-alcohols, acetic acid, dimethyl ether, C₂ hydrocarbons [10,11].

According to detailed theoretical thermodynamic calculation the RSM is thermodynamically favoured at temperatures higher than 700 °C [11], therefore the development of efficient catalysts active and selectivity towards syngas production at T ≥ 700 °C is highly required [12-14]. Despite their high cost, noble metals based catalysts are resistant to carbon deposits and appropriate for industrial usage [15]. Among transition

metals, nickel remains the most studied for methane dry reforming because of his good activity and selectivity to H₂ despite the poisoning by carbon deposits [15-21]. Improvement of Ni catalysts can be achieved by modifying with additives such as alkalis, rare earth compounds and noble metal promoters, which reduce carbon deposits [20, 22-26].

The deactivation of Ni catalysts can be induced also by other factors such as the sintering of the active particles. The beneficial action of additives is principally attributed to their dispersive effect, basic and redox properties [27-30]. It is shown that the mixed oxide supports CeO₂-ZrO₂, CeO₂-Al₂O₃, and La₂O₃-Al₂O₃, prepared using surfactant, exhibit a high catalytic activity and stability for RSM [30].

Some of us have recently reported that small amount of noble metals, such as Au and Pt, can affect the type of carbon formation, inhibiting the poisoning by coke deposition and at the same time, stabilize Ni against sintering through alloy formation [31,32]. Moreover, the doping Al₂O₃ with CeO₂ (10wt%) significantly improved the catalytic performance of the Ni (4wt%) catalyst and lowered the amount of carbon deposits [32].

Natural oxides such as clays, phosphates and volcanic rocks (namely, pumice, perlite or vermiculite) have great abundance, therefore, low price and show beneficial properties for their morphology and chemical composition, thanks to the presence of basic oxides that usually are added to the catalysts formulations [33].

Perlite is an amorphous volcanic glass which contains approximately 70–75% of SiO₂, 12–18% of Al₂O₃ along with some alkali and alkaline earth metal oxides. Perlite has several advantages such as high porosity with strong adsorbability, excellent thermal and chemical resistance, light weight, low cost, low toxicity and ease of handling. The use of perlite has been reported for the immobilization of TiO₂ for photocatalytic applications, such as decomposition of phenol and ammonia [34,35]. Perlite granules as support have porosity of more than 95% and density of 64–144 kg/m³ that allows them to stay afloat on water surface [35]. On the other hand, only a few reports concern the use of perlite as support for heterogeneous catalysts. Recently, perlite has been used as a support for the immobilization of copper nanoparticles for reduction of 4-nitrophenol in water [36]. Moreover, perlite has been successfully applied as support for immobilization of sulfonic acid as a heterogeneous solid acid catalyst for the heterocyclic multicomponent reaction and as well for for one-pot three component synthesis of 1,2-dihydro-1-aryl-naphtho[1,2-*e*][1,3]oxazine-3-one [37,38].

However as far as we know, there are no reports of using of perlite as a support for the preparation of Ni-based catalysts for dry reforming of methane.

We have recently reported that Ni deposited over apatite-like oxide prepared by dissolution-precipitation of natural phosphate is an effective catalyst for dry-reforming of CH₄, showing high catalytic activity at 700 °C and good stability in hydrogen yield, suggesting great resistance to coke poisoning according with the basic nature of the support [39].

Based on our previous promising results and on the above-mentioned application of perlite, the present work was devoted to the synthesis, characterization and investigation of Ni at different loadings over perlite, as catalysts for dry reforming of CH₄. The effect of co-impregnating perlite with Ni and Zr or Ni and Ce precursors in order to obtain catalysts with final composition, Ni15 wt%, 10 and 20 wt% as Zr or Ce, perlite (75 or 65 wt%) was addressed. Structural analysis of the spent catalysts was performed after long run tests at 700 °C for 12h. Special attention was paid to the investigation of the different catalytic activity and selectivity to syngas, as a function of the catalyst composition.

2. Experimental

2.1. Catalysts preparation

The perlite used as the catalyst carrier was acquired from Perlite In. Morocco, its chemical composition, determined by microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES) (see characterization techniques) is displayed in Table 4-1. Prior to its use, the perlite was washed with demineralised water, filtered and dried at 200°C, then crushed and sieved from 180 to 250 µm.

Table 4-1. Chemical composition of the perlite determined by microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES).

Oxides	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO
Weight (%)	72.4	14.3	5.2	3.3	2.8	2

All the other chemicals employed in this study were purchased from Sigma-Aldrich or Merck and used without any further purification.

The preparation of Ni catalysts was carried out by wet impregnation method. A typical synthesis was carried out as follows: 5 g of perlite were dispersed in 40 mL of solution prepared by nickel(II) nitrate hexahydrate (Aldrich, $\geq 98\%$) at proper concentration to yield Ni catalysts with nominal loading ranging between 2.5 and 20 wt%. Although we observed that perlite adsorbed quite rapidly the nickel dissolved in the solution (as demonstrated by the discoloration of the solution), the suspension was kept under stirring for 48 h, at room temperature, before its recovery by filtration under vacuum. The resulting solid, after washing with distilled water, was dried at 120 °C overnight, then calcined at 500 °C for 5h. The so prepared catalysts are listed in Table 4-2 and are labelled as Ni(x)/perlite, where x was determined by MP-AES analysis and corresponds to the real Ni weight content, the perlite content in the final catalysts corresponding to 100-x. Besides the Ni(20)/perlite sample, listed in Table 4-2 having real Ni loading equal to 15 wt %, as determined by MP-AES analysis (see paragraph 3.1), an additional catalyst with Ni nominal loading of 20 wt% was prepared over perlite by wetness impregnation technique. Namely, the perlite powder was impregnated with the precursor, nickel(II) nitrate hexahydrate (Aldrich, $\geq 98\%$) dissolved in the minimum volume of solution. Sequential impregnations were performed up to the entire solution was added, no filtration step was performed. Then after drying overnight at 120 °C, the catalyst was calcined at 500 °C for 5h. Such sample is labelled in the text as Ni(20)/perlite* and its real loading was closed to the nominal one (see Table 4-2).

A second series of catalysts was prepared by of co-impregnating perlite with Ni and Zr or Ni and Ce precursors in order to obtain catalysts with final composition, Ni15 wt%, 10 and 20 wt% as Zr or Ce. The co-impregnation technique was selected in order to favour the interaction of nickel oxide with zirconia or ceria phase. Due to the small pore volume of the perlite, the powder support was treated with few drops of the solution containing proper amounts of salt precursors, nickel(II) nitrate hexahydrate (Aldrich, $\geq 98\%$) plus zirconium(IV) oxynitrate hydrate (Aldrich, 99%) or cerium(III) nitrate hexahydrate (Aldrich, 99%), respectively. The procedure was repeated several times up to completeness, then, the powder was dried at 120°C overnight, then, calcined at 500°C for 5h, as previously performed for undoped Ni/perlite. The resulting catalysts were labelled as Zr(y)-Ni(15)/perlite and Ce(z)-Ni(15)/perlite, where y and z are equal to 10 or 20 and represent the weight percent of Zr and

Ce loaded on the perlite, respectively (see Table 4-2). The perlite weight content in the final catalysts was equal to 100-(y+15) or 100-(z+15), namely, corresponded to 65 or 75 wt%.

2.2. Characterisation techniques

Elemental composition of the catalysts was determined by microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES) by using an Agilent 4200 spectrometer. The powders (0.1 g) were firstly treated in a crucible with aqua regia, using a mixture of 3 mL HCl + 1 mL HNO₃ (Sigma Aldrich analytical grade nitric acid 68-70% m/v, hydrochloric acid 36.5-38% m/v). After evaporation until dryness, the solids were dissolved in HF (Sigma Aldrich ACS reagent 48%) and then carried out up to proper final volumes with ultra-pure de-ionized water (18.2 MΩ resistivity). Multielements calibration standards 1.0, 5.0 and 10.0 mg/L were supplied from High Purity Standards (Charleston, SC, USA).

The X-ray diffraction patterns were recorded at room temperature using a Siemens D 5000 high resolution diffractometer equipped with a Cu Kα anode (Kα =1.5406 Å). A proportional counter and a 0.05° step size in 2θ were used. The crystalline phases were identified by comparison with JCPDS database [40]. The mean particle size of crystalline phases was estimated through the line-broadening (LB) of the most intense reflection peaks by applying the Scherrer equation [41]: $D_p = (K \lambda) / (\beta \cos\theta)$, where: D_p is the average crystallite size, K is a shape factor which was assumed 1, β is the full width at half maximum (FWHM), in radiant, of the main diffraction peak, θ is the Bragg angle (2θ position peak/2) and λ the X-Ray wavelength (1.5418 Å for Kα Cu).

Specific surface area (BET method) [42] and pore size distributions were evaluated by performing nitrogen adsorption/desorption measurements at -196 °C, using ASAP 2020 Plus, instrument (Micromeritics). Pore mean diameter and cumulative pore volume values were calculated by applying the BJH method [43] to the desorption branch of the isotherm. Prior to the measurements the samples (1.2 g) were pre-treated under vacuum at 250 °C for 2 h. The reliability of the analyses was checked by using a glass reference material with surface area <10 m²/g.

UV-visible-NIR diffuse reflectance spectra were recorded at room temperature between 190 and 2500 nm on a Varian Cary 5E spectrometer equipped with a double

monochromator and an inte-grating sphere coated with polytetrafluoroethylene (PTFE). PTFE was also used as a reference.

Temperature programmed reduction (TPR) profiles of the samples were recorded with Micromeritics Autochem 2950 apparatus equipped with thermal conductivity detectors (TCD). A gas mixture with composition 5 vol% H₂/Ar (30 mL min⁻¹) was employed to reduce the catalyst (80 mg) by heating from room temperature up to 1000°C at a rate 10°C min⁻¹. A quartz U-shaped tube was used as reactor and a thermocouple in contact with the catalytic bed allowed the control of the catalyst temperature. Prior to the TPR experiments, the samples were pretreated by flowing a gas mixture with composition 5 vol% O₂/He (50 mL min⁻¹) at 500°C for 30 min. The composition of the gas mixtures used was certified by SOL Group and corresponds to 5 vol%±0.01. The hydrogen uptake during TPR experiments was evaluated by using calibration curves recorded associating the TCD signal to H₂/Ar mixture at different concentration. The reproducibility of TPR curves was checked by using Ag₂O reference (Micromeritics), the hydrogen uptake was quoted with an error of ±3%, while the temperature was quoted with an error of ± 15 °C.

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed over 10 mg of sample by heating from room temperature up to 800 °C (at a rate of 10 °C min⁻¹) under flow air (30 mL min⁻¹) using a TGA/DSC1 Star System Mettler Toledo. The evolution of gaseous species occurring during the measurements was monitored by on line mass quadrupole (ThermostarTM, Balzers).

Transmission Electron Microscopy (TEM) analyses were recorded with Tecnai G2 F20 U-TWIN instrument using an accelerating voltage of 120 kV and equipped with the EDS system for microanalysis. The powders were suspended in absolute ethanol, sonicated for 15 min, using Fisher Bio-block scientific ultrasonifier (750 W, 20 kHz, Aalst) and deposited on a carbon coated copper grid.

2.3. Catalytic tests

Catalytic tests were performed in a quartz fixed bed continuous-flow microreactor operating at atmospheric pressure. The catalyst (50 mg), crushed and sieved to a grain size ranging from 125 to 180 µm, was treated under 5 vol% of O₂/He at 500 °C for 30 min in order to remove any impurities and H₂O, CO₂ chemisorbed. After cooling to room temperature

under N₂, methane dry reforming tests were carried out, without any hydrogen reduction pretreatment, flowing directly the reaction mixture and increasing the temperature from 100 up to 500 °C (heating rate of 5 °C min⁻¹, holding time 1 h at 500 °C) in order to reduce the nickel oxide phase present in the catalysts. Then, the temperature was further raised from 500 up to 800 °C (heating rate of 5 °C min⁻¹) and the CH₄ and CO₂ conversion values, along with the H₂ and CO yields, were registered. The reaction mixture composed of 15 vol% CH₄ + 15 vol% CO₂/N₂ was flowed at total rate of 50 mL min⁻¹ corresponding to WHSV equal to 60,000 mL g⁻¹ h⁻¹. The specific volumetric feed composition was chosen on the basis of the composition of the certified gas mixtures (30 vol% CH₄ and 30 vol% CO₂, respectively) available in the laboratory.

Catalytic tests at the constant temperature of 700 °C versus time (12 h) were also performed. The calcined Ni catalysts were firstly subjected to the so far described treatment (heating ramp 5 °C min⁻¹ from 100 °C up to 500 °C under the reaction mixture, holding 1 h at 500 °C), then the reaction temperature was set to 700 °C and the life test was run.

Analysis of the reactants, CH₄ and CO₂, and of the reaction products, H₂ and CO, was carried out by a gas chromatograph (Shimadzu, 8A), equipped with a carbo-sphere and molecular sieves (5A) columns and a thermal conductivity detector. Certified calibration gas mixtures were used for the calibration curves. Methane and carbon dioxide conversions and hydrogen and carbon monoxide yields were calculated, respectively, as follows:

$$CH_4 \text{ conversion (\%)} = \frac{(CH_4)_{in} - (CH_4)_{out}}{(CH_4)_{in}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$CO_2 \text{ conversion (\%)} = \frac{(CO_2)_{in} - (CO_2)_{out}}{(CO_2)_{in}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$H_2 \text{ yield (\%)} = \frac{(H_2)_{out}}{(CH_4)_{in}} \cdot \frac{100}{2} \quad (3)$$

$$CO \text{ yield (\%)} = \frac{CO_{out}}{(CH_4)_{in} + (CO_2)_{in}} \cdot 100 \quad (4)$$

The above mentioned tests of dry reforming of methane were repeated 3 times for each catalyst, by using fresh portion for each test. Each value reported in figures in tables is the medium value of the 3 experiments and the estimated error is ±5%.

3. Results and discussion

Catalysts	Ni(wt%)	Zr (wt%)	Ce (wt%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Pore Volume (cm ³ /g)	Pore diameter (nm)
perlite	0	0	0	12.0	0.037	3.2
Ni(2.5)/perlite	2.48	-	-	10.1	0.034	3.0
Ni(5)/perlite	4.95	-	-	8.7	0.029	2.9
Ni(7.5)/perlite	7.43	-	-	7.5	0.025	2.7
Ni (15)/perlite	14.77			7.0	0.024	2.7

3.1. Catalysts characterization

3.1.1. Chemical analysis and specific surface areas

Table 4-2 displays the chemical composition of the above-mentioned Ni-based perlite catalysts, as determined by MP-AES. The real composition corresponded to the nominal one within $\pm 3\%$ for Ni loading up to 15wt% that represented the maximum content of Ni that can be loaded over perlite by wet impregnation and subsequent filtration and washing. This was the case of the sample Ni(20)/perlite which real Ni content corresponded to 15.0 wt%. On the contrary, the target Ni content (19.8 wt%) was detected in the catalyst, Ni(20)/perlite*, prepared by wetness impregnation method.

Chapitre IV: Syngas Production from Dry Reforming of Methane over Ni/perlite Catalysts: Effect of Zirconia and Ceria impregnation

Ni(20)/perlite	15.0	-	-	6.9	0.024	2.7
Ni(20)/perlite*	19.8	-	-	5.2	nd	nd
Zr(10)-Ni(15)/perlite	14.79	9.65	-	7.3	0.028	2.9
Zr(20)-Ni(15)/perlite	14.75	19.54	-	10.0	0.029	3.1
Ce(10)-Ni(15)/perlite	14.73	-	9.72	14.0	0.039	3.5
Ce(20)-Ni(15)/perlite	14.79	-	19.60	18.0	0.042	3.6

Table 4-2. Ni, Zr, Ce content (wt%) measured by microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES) and morphological properties of Ni catalysts after calcination at 500°C.

- nd: not determined

- The catalyst, Ni(20)/perlite*, was prepared by wetness impregnation method.

The used perlite was characterized by a specific surface area of 12 m²/g, pore volume equal to 0.037 cm³/g and mean pore diameter of 3.2 nm. The surface area was higher than that usually reported in the literature, around 1-2 m²/g [36,44,45]. Addition of nickel to the support progressively decreased its specific area (from 12 m²/g up to ~7 m²/g), pore volume (from 0.037 to 0.024 cm³/g) and pore diameter (from 3.2 to 2.8 nm), suggesting that nickel was homogeneously distributed over the surface of the support filling the pores. The lowest specific surface area (5.2 m²/g) was measured for the Ni(20)/perlite* catalyst, according with the higher metal content and bigger Ni particle sizes (see XRD). For such sample, no further characterizations concerning pore size distribution were carried out because not of interest for our purpose.

The co-impregnation of perlite with Ni and Zr or Ni and Ce precursors in order to obtain catalysts with final composition, Ni15 wt%, 10 and 20 wt% as Zr or Ce increased the surface area with respect to undoped Ni(15)/perlite (containing 85 wt% of perlite) and enlarged the pore volume, especially when ceria was added. The increased surface area fits well with the catalyst composition, namely, the lower the wt% of perlite having small surface area, the higher the specific surface. Moreover, a different morphology due to the ceria impregnation over perlite cannot be excluded. A similar effect of ceria in increasing the pores volume was reported in the literature, although a co-precipitation method was applied in that case [46]. With a loading of Ce (20wt%) a specific surface area of 18 m²/g, pore volume of 0.042 cm³/g and pore diameter of 3.7 nm were achieved.

3.1.2. X-ray diffraction (XRD)

Figure 4-1 displays the typical X-ray diffraction patterns of bare perlite and Ni(x)/perlite catalysts. As expected, being perlite's main component silica, its pattern is amorphous. Strong peaks belonging to cubic NiO (JCPDS 01-073-1519) are well detectable at $2\theta = 37.3^\circ, 43.3^\circ, 62.9^\circ, 75.2^\circ$ and 79.4° for Ni(15)/perlite. The intensity of NiO peaks increased by increasing the nickel loading from 2.5% to 15 wt%, with mean particle of NiO phase ranging from 3 to 18 nm, even bigger crystallites (23 nm) were determined for Ni(20)/perlite* catalyst.

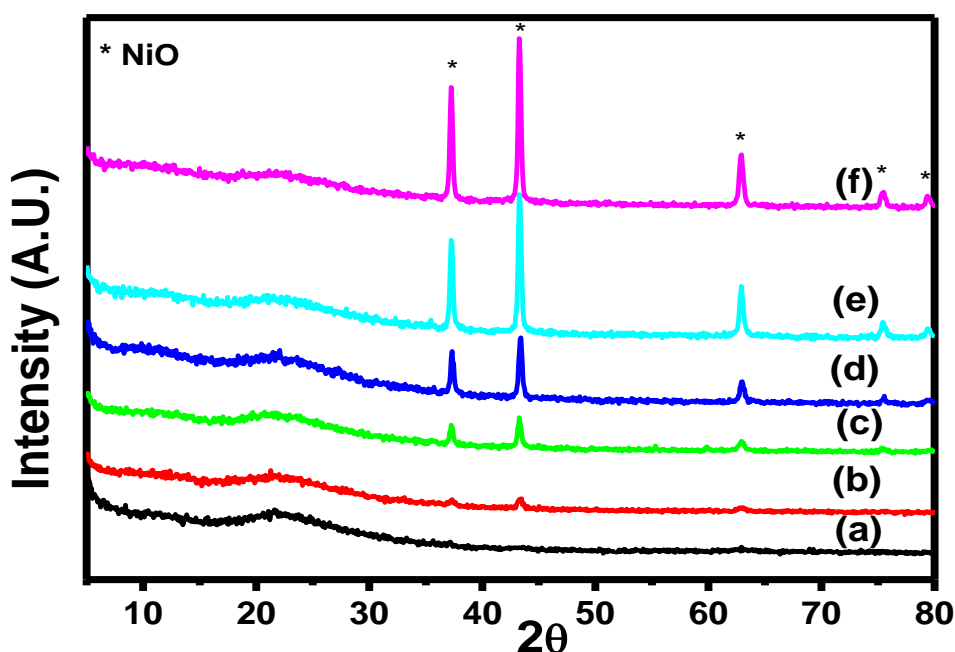


Figure 4-1. XRD patterns of (a) perlite, (b) Ni(2.5)/perlite, (c) Ni(5)/perlite, (d) Ni(7.5)/perlite (e) Ni(15)/perlite, (f) Ni(20)/perlite. The catalyst, Ni(20)/perlite*, was prepared by wetness impregnation method.

Figure 4-2 displays the typical X-ray diffraction patterns of selected catalysts, Ni(15)/perlite, Zr(y)-Ni(15)/perlite and Ce(z)-Ni(15)/perlite (with $y=z= 10, 20$). The diffraction patterns of Zr(20)- and Zr(10)-Ni(15)/perlite showed lines belonging to the tetragonal ZrO₂ phase (JCPDS 80-2155) at $2\theta = 29.9^\circ, 35.0^\circ, 49.5^\circ$ and 58.4° along with NiO peaks, less intense than those detected for undoped Ni(15)/perlite. This finding suggests that zirconia slightly increasing the specific surface area of the catalysts, may contribute to

disperse NiO crystallites. The typical diffraction lines of the cubic fluorite CeO₂ (JCPDS 01-075-0076) are visible in the patterns of Ce(20)- and Ce(10)-Ni(15)/perlite at 2θ angles of 28.6°, 33.1°, 47.5°, and 56.3°. Noticeably in ceria doped Ni perlite catalysts, especially for Ce(20)-Ni(15)/perlite, the peaks of NiO became significantly broader with respect to the zirconia doped Ni perlite and Ni perlite alone.

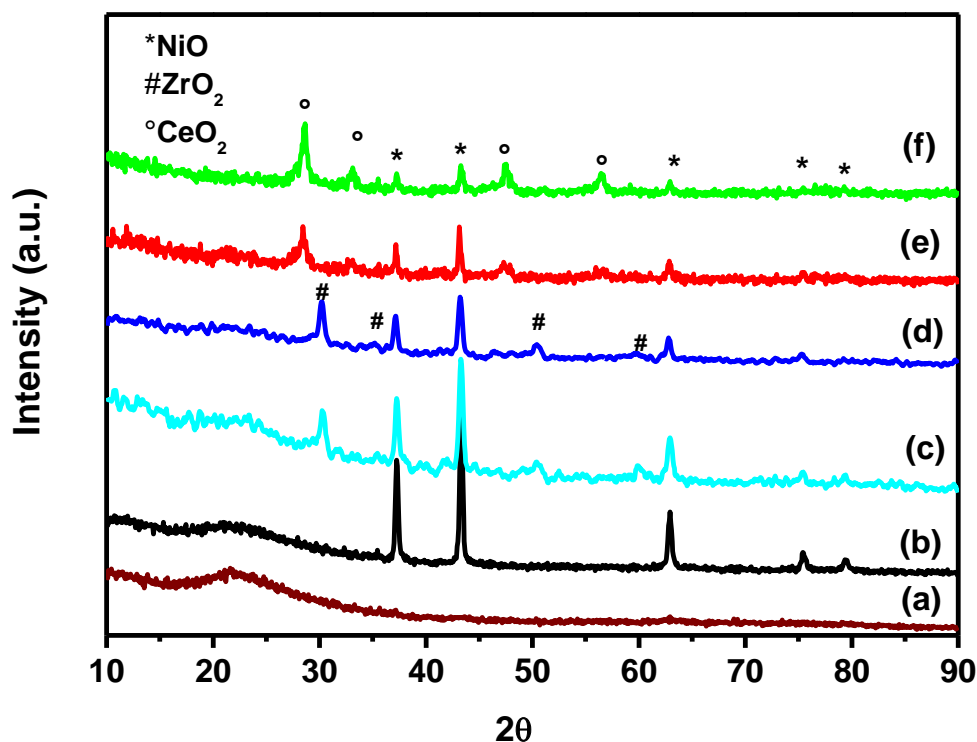


Figure 4-2. XRD patterns of selected catalysts: (a) perlite, (b) Ni(15)/perlite, (c) Zr(10)-Ni(15)/perlite, (d) Zr(20)-Ni(15)/perlite, (e) Ce(10)-Ni(15)/perlite, (f) Ce(20)-Ni(15)/perlite.

For selected catalysts, the mean particle size of NiO phase (calculated by applying the Scherrer equation) varied in the range: 18 nm for Ni(15)/perlite > 12 nm for Zr(20)-Ni(15)/perlite > 6 nm for Ce(20)-Ni(15)/perlite. According with the literature [43] ceria addition favoured the dispersion of NiO particles over its surface. On the other hand, the increased surface area of the catalyst upon impregnation suggests the presence of dispersed ceria on the top of perlite surface, therefore, favouring a strong interaction with the supported nickel phase

3.1.3. UV-visible-NIR (DRS)

Diffuse reflectance spectroscopy was used to study the symmetry and the coordination of nickel species dispersed on Ni(15)/perlite, ZrO₂ and CeO₂ doped Ni(15)/perlite catalysts. The Ni²⁺ (3d⁸) ions in octahedral surrounding exhibit a simple spectrum (3F fundamental term and 3P excited term) that displays three spin allowed d-d transitions appearing in the near infrared (NIR) and in the visible domain. Moreover, there is no Jahn-Teller effect. These transitions are usually located around 930-1660 nm for the ν_1 ($^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$), 570-1000 nm for ν_2 ($^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$) and 360-520 nm for ν_3 ($^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (P)) transition.

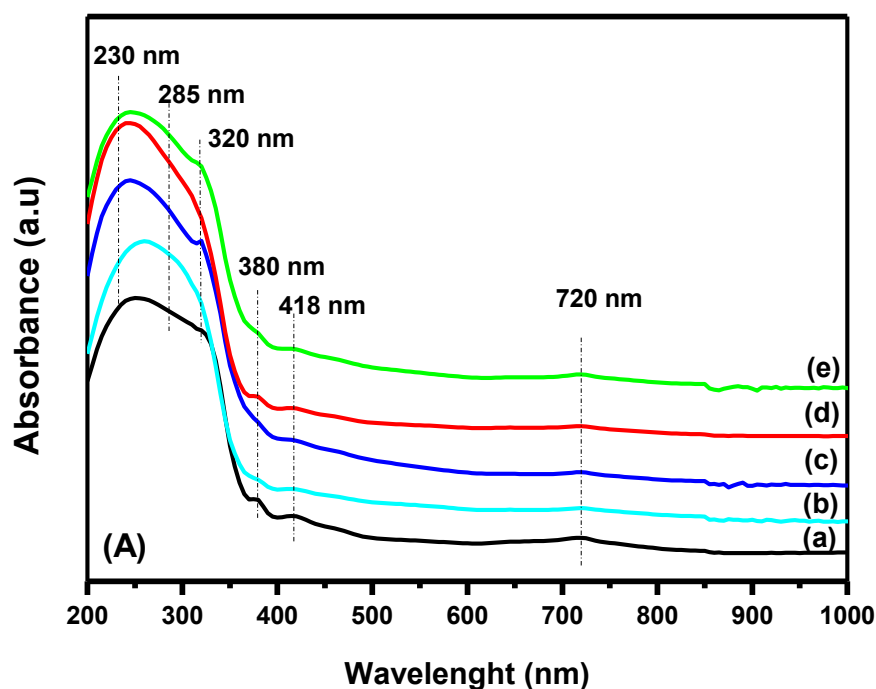


Figure 4-3. (A) UV-vis spectra of (a) Ni(15)/perlite, (b) Zr(10)-Ni(15)/perlite, (c) Zr(20)-Ni(15)/perlite, (d) Ce(10)-Ni(15)/perlite, (e) Ce(20)-Ni(15)/perlite.

The crystal field parameters are generally small due to d-d transition bands displaying low intensities as illustrated by the Figure 4-3 that shows the typical spectra of the synthesized catalysts. In the UV-visible region, the spectra of the perlite display two bands appearing around 278 and 313 nm. The first one can be attributed to O²⁻→Si charge transfers. The second might be assigned to iron cations presents in perlite [45]. Dispersion of nickel on the perlite and ceria-perlite leads to the shifting of the band position to 240-230 nm. This band is due to O²⁻→Ni²⁺. In Figure 4-4 the spectrum of Ce(20)-Ni(15)/perlite and a deconvolution are

shown and compared with Ni(15)/perlite. UV-visible spectra of ceria show several bands in the region 200-350 nm, as a function of the preparation method, crystal size [47]. Accordingly, the two bands centred at ~285 and 320 nm were assigned to $O^{2-} \rightarrow Ce^{3+}$ and $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$ charge transfer transitions. Other bands generated by Ni^{2+} ions addition appear at 387, 416, and 721 nm. In the visible domain, the bands located at 416 and 721 nm are due to the ν_3 and ν_2 transitions of Ni^{2+} ions in an octahedral or pseudo-octahedral symmetry [48]. The broad band appearing in the NIR around 1150 nm is attributed to ν_1 (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$) d-d transitions of Ni^{2+} ions. The broadening of the band indicates that there is formation of NiO on the surface of the support. No bands due to vibration modes of OH groups were detected in the NIR region at 1385, 1930 and 2220 nm.

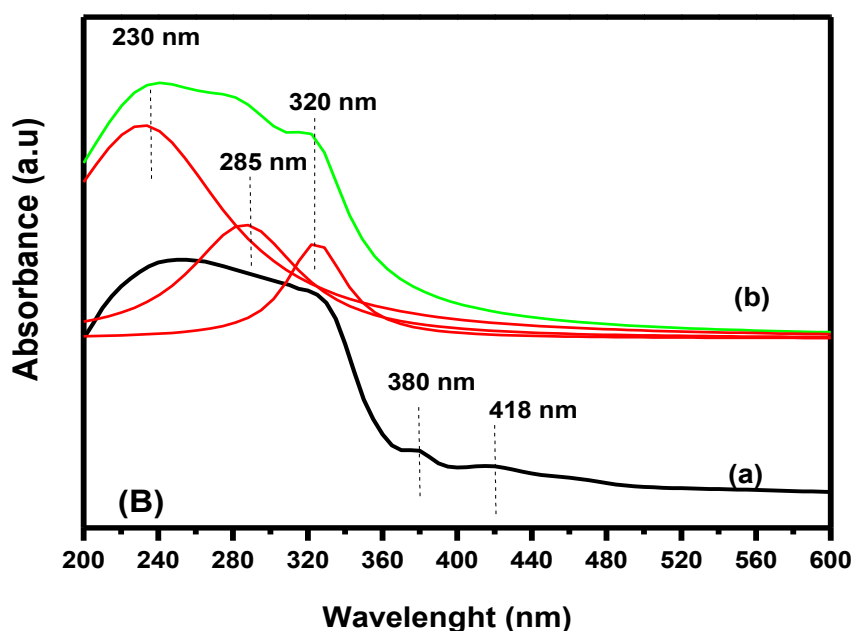


Figure 4-4. Deconvolution of the spectrum of (b) Ce(20)-Ni(15)/perlite in the range 200-600 nm. The curve of (a) Ni(15)/perlite is reported for comparison.

3.1.4. Temperature programmed reduction (H_2 -TPR)

TPR experiments were carried out in order to study the reducibility of NiO species, the interaction with perlite and the influence of the zirconia and ceria additives. As will be discussed later in the text, the reducibility of nickel species is strictly related to the RSM activity. Figure 4-5 displays the reduction profiles of Ni(x)/perlite catalysts ($2.5 \leq x \leq 20$) compared with the perlite support. The reduction temperatures and hydrogen uptake are listed in Table 4-4, where the experimental hydrogen consumption values and the theoretical ones

are compared. The theoretical H₂ uptake was calculated on the basis of the reducible species contained in the catalysts and considering the occurrence of the following reactions: complete reduction of NiO to metallic Ni; complete reduction of Fe₂O₃ to metallic Fe; complete reduction of CeO₂ to Ce₂O₃. As an example, in Table 4-3 the chemical composition determined by MP-AES analysis is listed for two selected catalysts, Ni(15)/perlite and Ce(20)-Ni(15)/perlite, detailing all components.

Table 4-3: Chemical composition (wt%) of two selected catalysts, determined by microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES).

	Ni	Ce	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO
Ni(15)/perlite	14.77	-	61.66	12.27	4.42	2.80	2.38	1.70
Ce(20)-Ni(15)/perlite	14.79	19.60	47.52	9.38	3.41	2.16	1.83	1.31

The TPR profile of perlite oxide presents two small broad peaks centred at around 350 and 520°C. They can be assigned to the complete reduction of Fe₂O₃, contained in the perlite, to metallic Fe. This is confirmed by the good correspondence between the theoretical hydrogen uptake calculated for the reduction of Fe₂O₃ (2.8 wt% see Table 4-1) and the experimental one.

The TPR profile of perlite oxide presents two small broad peaks centred at around 350 and 520°C. They can be assigned to the complete reduction of Fe₂O₃, contained in the perlite, to metallic Fe. This is confirmed by the good correspondence between the theoretical hydrogen uptake calculated for the reduction of Fe₂O₃ (2.8 wt% see Table 4-1) and the experimental one

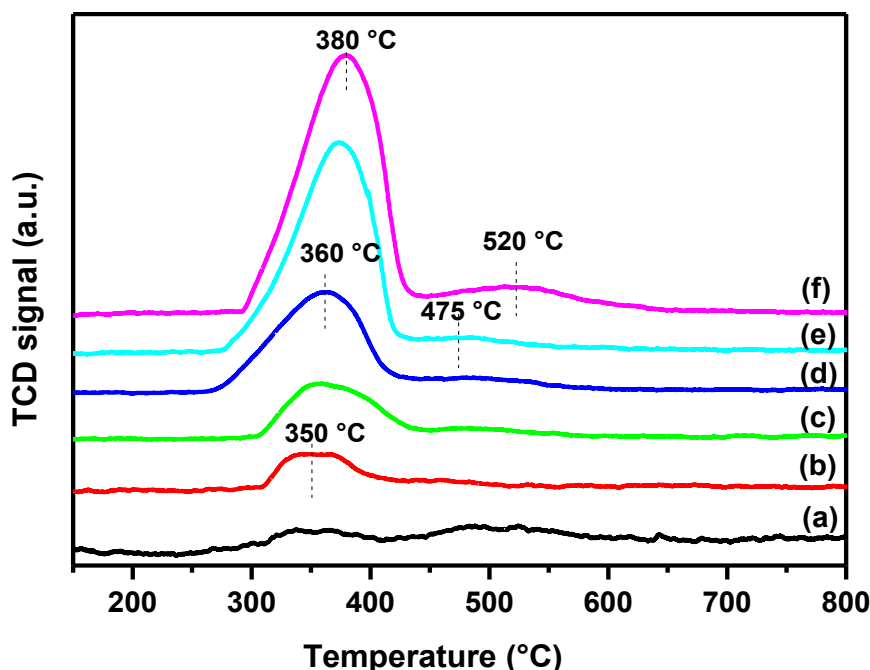


Figure 4-5. TPR profiles of (a) perlite, (b) Ni(2.5)/perlite, (c) Ni(5)/perlite, (d) Ni(7.5)/perlite (e) Ni(15)/perlite, (f) Ni(20)/perlite*. The catalyst, Ni(20)/perlite*, was prepared by wetness impregnation method.

In the Ni catalysts the peak at around 350 °C increases in intensity, shifts to slightly higher temperature by increasing the Ni loading (from 350 up to 380 °C) and get to be asymmetric with an evident shoulder at around 325 °C. The broad feature detected for perlite at around 520 °C shifts to 475 °C and decreases significantly in intensity for the catalysts with Ni loading from 2.5 to 15 wt%. Considering that the H₂ uptake corresponding to the first reduction peak (see Table 4-4) increases from 0.82 (Ni 2.5wt%) to 2.78 mmol/g (Ni 15wt%) and those values are always higher than the theoretical H₂ consumption required for the reduction of NiO (from 0.43 mmol/g to 2.55 mmol/g, respectively), it can be concluded that metallic Ni formed catalyses the reduction of Fe₂O₃ and the main process is almost complete below 400 °C. On the other hand, the asymmetric shape of the first reduction peak as well as the shift from 350 up to 380 °C can be attributed to the reduction of different nickel oxide species, likely differently coordinated on the support [39] and with different particle size. The stabilization of species Ni²⁺ over perlite results from the interaction with the hydroxyl groups of the support and is related to the exchange properties of such material [44,45,49]. Looking at the TPR curve of Ni(20)/perlite*, it results that along with the intense reduction peak centred at 380 °C, a second broad feature is visible at 520 °C. Such second peak appears at the same temperature as the second peak detected for Ni-free perlite, suggesting the presence of

big NiO particles not interacting with Fe₂O₃ (NiO particle size of 23 nm were determined by Scherrer equation, see XRD characterization).

Table 4-4. TPR results in terms of reduction temperatures and H₂ uptake (experimental values and theoretical uptake)

Samples	T _{max} (°C)			H ₂ uptake (mmol/g)			Total H ₂ uptake (mmol/g)	Theoretical H ₂ uptake ^a (mmol/g)
	Peaks							
	I	II	III	I	II	III		
perlite	350	520	-	0.17	0.33	-	0.50	0.53
Ni(2.5)/perlite	350	475	-	0.82	0.09	-	0.91	0.94
Ni(5)/perlite	360	472	-	1.2	0.12	-	1.32	1.35
Ni(7.5)/perlite	360	477	-	1.58	0.15	-	1.73	1.76
Ni(15)/perlite	375	475	-	2.78	0.15	-	2.93	2.99
Ni(20)/perlite*	380	520	-	3.34	0.45	-	3.79	3.83
Zr(10)-Ni(15)/perlite	366	475	-	2.84	0.09	-	2.93	2.94
Zr(20)-Ni(15)/perlite	360	473	-	2.77	0.10	-	2.87	2.89
Ce(10)-Ni(15)/perlite	345	475	-	3.02	0.21	-	3.23	3.30
Ce(20)-Ni(15)/perlite	340	475	710	3.07	0.25	0.10	3.42	3.60

The catalyst, Ni(20)/perlite*, was prepared by wetness impregnation method.

^aThe theoretical H₂ uptake was calculated taking into account the chemical composition of the catalysts determined by MP-AES analysis and considering the occurrence of the following reactions: complete reduction of NiO to metallic Ni; complete reduction of Fe₂O₃ to metallic Fe; complete reduction of CeO₂ to Ce₂O₃.

In Figure 4-6, the TPR curves for Zr (10, 20)- and Ce (10,20)-Ni(15)/perlite catalysts are shown. In comparison with Ni(15)/perlite, the presence of Zr and Ce promotes the reduction of NiO species at lower temperature (from 375 to 340 °C). Such trend could be indicative of the presence of free NiO particles not strongly interacting with the support, neither ZrO₂, nor perlite [39,50]. While the presence of NiO species in intimate contact with ceria enhancing the oxygen mobility would agree with the observed shift [51]. As so far discussed for Ni over perlite catalysts and according to the hydrogen consumption (Table 4-3), the all features between ~300-400 °C may include contribution from Fe₂O₃ and CeO₂ reduction. In the case of Ce(10)-Ni/perlite where no other peaks are visible at around 700-800 °C, surface and bulk reduction of small crystallites of ceria, as detected by XRD, occurs all at once below 500 °C [52,53]. At higher ceria content, namely for the sample Ce(20)-Ni(15)/perlite, the small peak at 710°C was attributed to the reduction of bulk CeO₂.

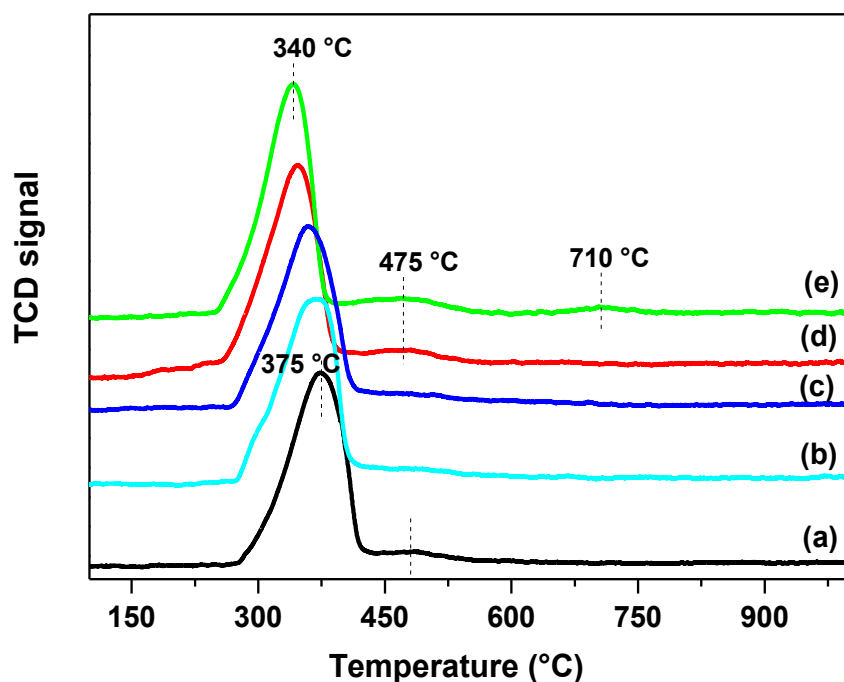


Figure 4-6. TPR profiles of (a) Ni(15)/perlite, (b) Zr(10)-Ni(15)/perlite, (c) Zr(20)-Ni(15)/perlite, (d) Ce(10)-Ni(15)/perlite, (e) Ce(20)-Ni(15)/perlite.

3.2. Methane dry reforming

Several studies have established that metallic nickel is more active than its oxide in the dry methane reforming reaction [48]. It was also reported that the nickel oxide can be directly reduced by the reaction mixture ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) without modifying noticeably the nature of the interactions bonding the carrier to the loaded metal [48]. On the other hand, nickel based catalysts have a major flaw often attributed to the formation on their surface of carbonaceous species which might provoke the drop of their activity. Nonconventional carriers such as the perlite bear a large diversity of structural, textural, thermal, acid-base and ion exchange properties that perhaps might improve the stability and the catalytic performance of the loaded nickel.

In majority of the published studies, nickel based catalysts were reduced under hydrogen prior to the determination of their activity. Those catalysts are commonly used at high temperatures (around 700°C), but they are also active in reactions such as alcohols and waste oils reforming at much lower temperatures. Methane dry reforming was scarcely investigated at temperature below 700°C , possibly because of lack of inexpensive reducible

active catalysts at moderate temperatures [54, 55]. Perhaps, the easiest approach to this problem solving is just the optimisation of the existing catalysts. As a matter of fact, H₂-TPR results showed that the nickel in the currently considered catalysts is reduced in two main regions, between 300-450°C and at 525°C, respectively. The in situ catalyst reduction can also be performed using the reaction mixture. Indeed, the practice has already been carried out industrially and it was shown that it provides various advantages [56].

3.2.1. Catalytic activity of Ni(x)/perlite catalysts

Preliminary methane dry reforming tests were carried out over all the prepared Ni(x)/perlite catalysts (with x ranging from 2.5 to 20) by increasing the temperature from 500 up to 800 °C under the reaction mixture, as described in the experimental part. In Figures 4-7 and 3-8 the CH₄ and CO₂ conversion values versus temperature are displayed respectively.

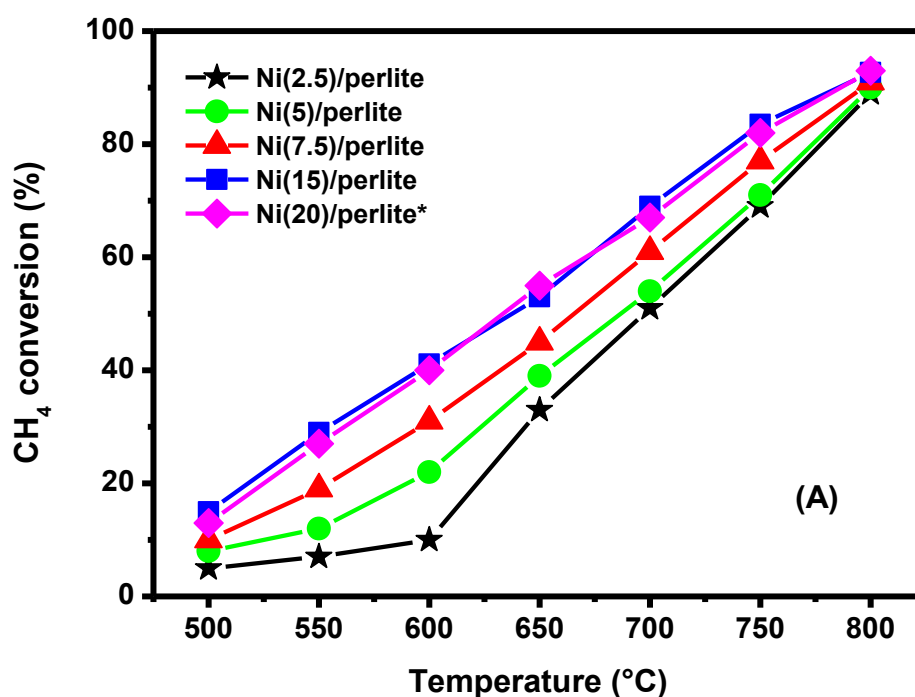


Figure 4-7. CH₄ conversion versus temperature over Ni(x)/perlite. Ni(20)/perlite*, was prepared by wetness impregnation method

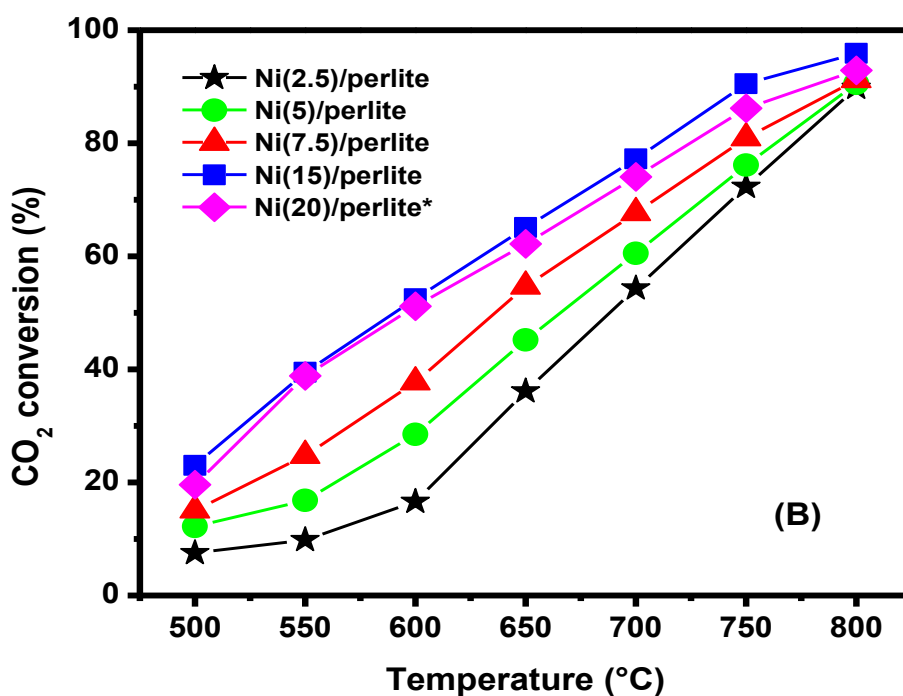


Figure 4-8. CO₂ conversion versus temperature over Ni(x)/perlite. Ni(20)/perlite*, was prepared by wetness impregnation method

CO₂ conversion was always slightly higher than CH₄ and varied in the order: Ni(2.5) < Ni(5) < Ni(7.5) < Ni(15) ≈ Ni(20)/perlite over the entire range of temperature, 500-800 °C. The two samples with the lowest nickel content (Ni 2.5 and 5 wt%) are the worse catalysts (between 500 and 550 °C conversion values were lower than 20%) proving that such loadings are insufficient for maximizing CH₄ and CO₂ conversions. By increasing the temperatures, all the curves get to be close, reaching conversion values near the RSM equilibrium values [11]. Ni(15) and Ni(20)/perlite were the most active catalysts in the entire range of temperature investigated and performed quite similarly, Ni(15)/perlite being slightly better. Therefore, the latter sample having lower metal content was chosen as the reference monometallic catalyst for further investigations.

Figure 4-9 displays CH₄ and CO₂ conversions, H₂, and CO yields and H₂/CO ratios recorded with Ni(15)/perlite in the range of temperature, 500-800 °C. In Table 4-5, the experimental values are listed and compared with equilibrium values from the literature [11].

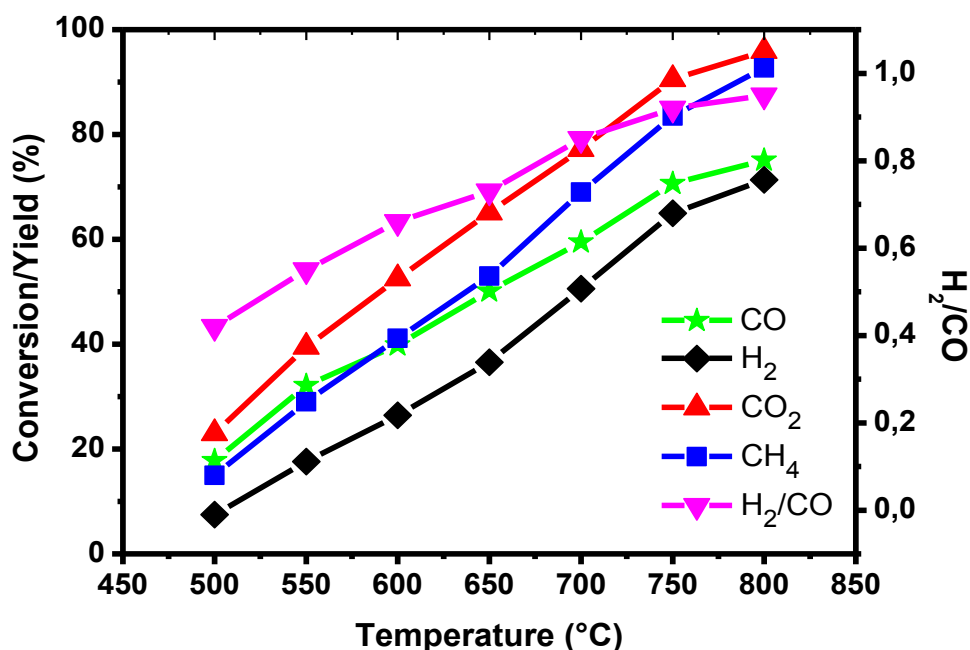
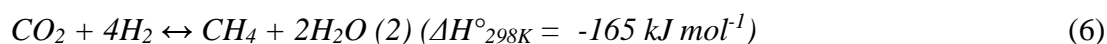
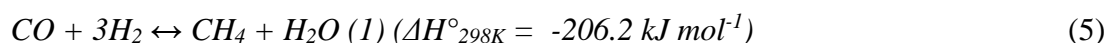
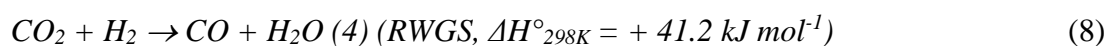


Figure 4-9. CH₄ and CO₂ conversions, H₂, and CO yields and H₂/CO ratios recorded with Ni(15)/perlite versus temperature.

In the entire range of temperature investigated the CH₄ conversion values were lower than the equilibrium, this finding may imply the preferential occurrence over Ni(15)/perlite, at $T \leq 550$ °C, of exothermic reactions producing methane (5, 6), according with the literature [9]. Conversely, at $T \geq 700$ °C the methane decomposition reaction (7) do not seem predominant [9].



On the other hand, CO₂ conversion values were higher than the equilibrium in the range from 600 up to 800 °C. In agreement with the literature [9,11,14], higher CO₂ conversion could be due to the concomitant occurrence of the reverse WGS reaction (8) and as well of CO₂ dissociation in CO and suprafacial oxygen, favoured by the surface basicity and or by the presence of alkali ions, and as well to the direct reaction with carbon deposit (9).





The reverse WGS reaction taking into account hydrogen consumption explains the observed H₂/CO ratios that are lower than equilibrium values. The ratio H₂/CO approaches 1 only in the range 750-800 °C, at these temperatures the CH₄ conversion is near the equilibrium, the CO₂ values being always higher. Therefore, it can be concluded that although the CO₂ adsorption/conversion continues to be favourite with respect to the CH₄ decomposition, the dry reforming of methane becomes the main reaction by increasing the temperature, as expected.

Table 4-5. Catalytic activity in dry reforming of methane over Ni(15)/perlite catalyst, in terms of conversion/yield values versus temperature. Reaction mixture: 15 vol% CH₄ + 15 vol% CO₂/N₂, WHSV = 60,000 mL g⁻¹ h⁻¹. The values listed in parenthesis are the equilibrium values reported in the literature [11].

Conversion (%)		Yield (%)		H ₂ /CO	Temperature (°C)
CH ₄	CO ₂	H ₂	CO		
15.0 (70.9)	23.0 (45.9)	7.47 (28.5)	17.8 (3.5)	0.42 (8.1)	500
29.0 (76.6)	39.5 (44.8)	17.63 (40.1)	32.10 (8.3)	0.55 (4.8)	550
41.1 (82.3)	52.5 (47.2)	26.43 (52.5)	39.82 (17.4)	0.66 (3.0)	600
53.0 (87.4)	65.1 (54.5)	36.57 (64.9)	50.1 (31.9)	0.73 (2.0)	650
69.0 (91.5)	77.2 (66.3)	50.57 (75.9)	59.49 (50.8)	0.85 (1.5)	700
83.5 (94.4)	90.5 (79.1)	65.00 (84.6)	70.65 (69.3)	0.92 (1.2)	750
92.7 (96.3)	95.9 (88.6)	71.35 (90.6)	75.10 (82.9)	0.95 (1.1)	800

3.2.2. Catalytic activity of Ni(x)/perlite catalysts doped with Zr and Ce

In order to monitor the catalysts stability and to investigate the effect of zirconia and ceria impregnation over Ni(15)/perlite, RSM tests at the constant temperature of 700 °C during 12 h were performed. **Figure 4-10 A, B and C** displays the CH₄ and CO₂ conversion values and the H₂/CO ratio registered versus time on the stream over Ni(15)/perlite, Zr(10, 20)-Ni(15)/perlite and Ce(10, 20)-Ni(15)/perlite, respectively. In Table 4-5, the values are summarized and compared with equilibrium data [11].

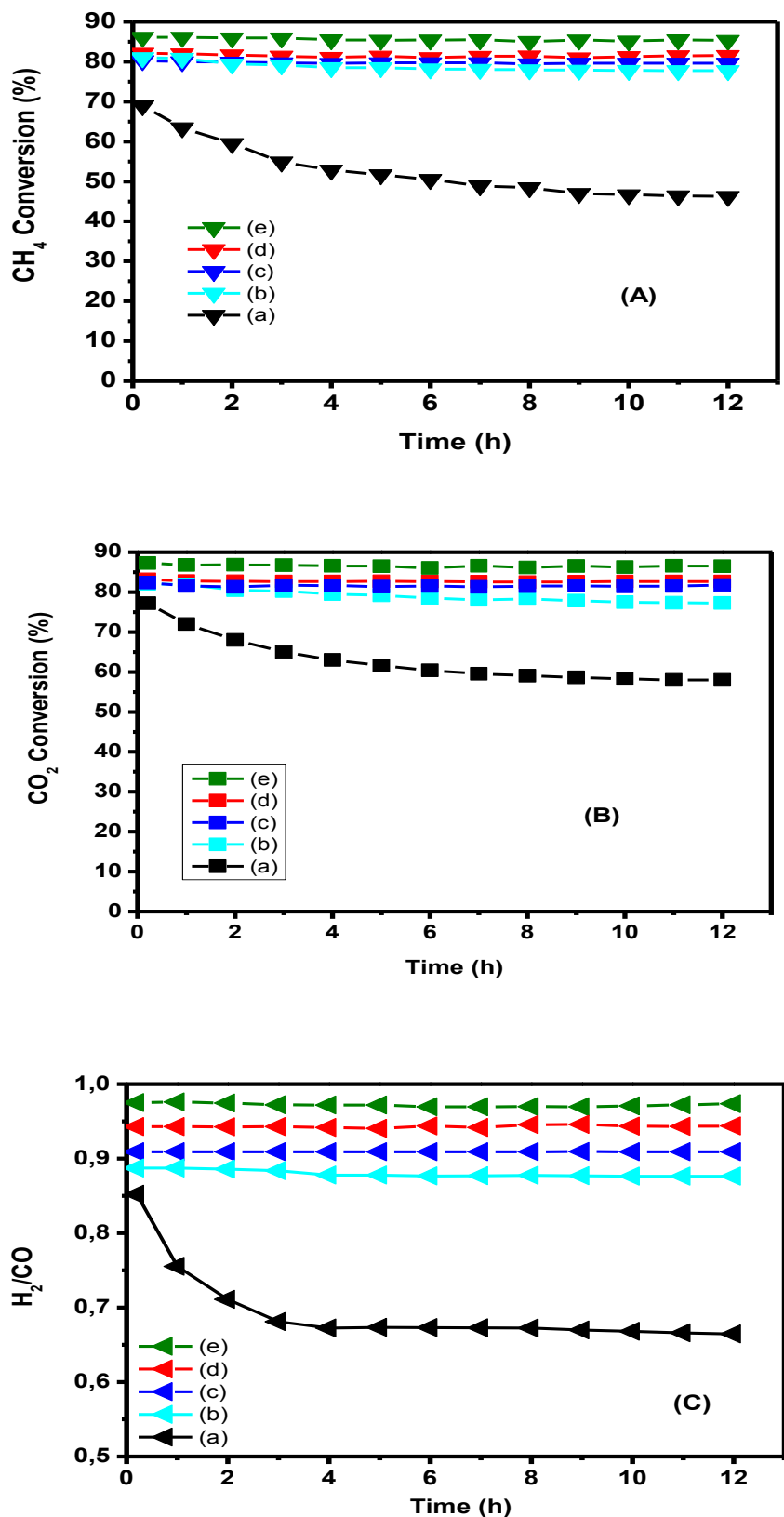


Figure 4-10. (A) CH₄ conversion, (B) CO₂ conversion, (C) at 700°C over (a) Ni(15)/perlite, (b) Zr(10)-Ni(15)/perlite, (c) Zr(20)-Ni(15)/perlite, (d) Ce(10)-Ni(15)/perlite and (e) Ce(20)-Ni(15)/perlite versus time on the stream.

The results reveal that the CH₄ conversion over Ni(15)/perlite significantly decreased, after 12 hours on the stream, from 69 % to 46.3% (~33% of deactivation). A less pronounced decrease was observed for CO₂ conversion (values from 77.2 % to 58 %), the H₂/CO ratio varying from 0.85 to 0.66. It is likely that the carbon poisoning of the Ni active sites slows down the RSM, the RWGS and the reverse Boudouard reactions becoming predominant as suggested by CO₂ conversion values still higher than those of CH₄. Both reactions produce a H₂/CO ratio lower than the stoichiometric one.

Looking at the effect of zirconia and ceria on the catalytic stability of doped Ni/perlite catalysts, it emerges that for Zr(10,20)- and Ce(10)-Ni(15)/perlite the conversion values registered at 700 °C upon 12 h of reaction were quite stable, ranging around 80% (±2) for both, CH₄ and CO₂. For Ce(20)-Ni(15)/perlite the values were equally stable and even higher (~ 85% ±2) with respect to the previous catalysts. The H₂/CO was near 1 (see Table 4-6).

Table 4-6. Catalytic activity in dry reforming of methane over zirconia and ceria loaded Ni(15)/perlite at 700°C during 12h on stream

Catalyst	CH₄ (91.5)	CO₂ (66.3)	H₂/CO (1.5)	Carbon deposition (wt.%) calculated by TGA
Ni(15)/perlite	69.0→46.3	77.2→58.0	0.85→0.66	14.25
Zr(10)-Ni(15)/perlite	81.0→77.8	82.0→77.3	0.88→0.87	-
Zr(20)-Ni(15)/perlite	80.2→79.6	82.4→81.8	0.91→0.90	2.30
Ce(10)-Ni(15)/perlite	82.1→81.6	83.2→82.7	0.94→0.94	-
Ce(20)-Ni(15)/perlite	86.1→85.3	87.3→86.5	0.97→0.97	1.05

-For each species, the value (x) registered at time = 0 and the value (y) registered after 12 h (y) are listed as (x→y). The values in parenthesis are the equilibrium values reported in the literature [11].

- Reaction mixture: 15 vol% CH₄ + 15 vol% CO₂/N₂, WHSV = 60,000 mL g⁻¹ h⁻¹, WHSV = 60,000 mL g⁻¹ h⁻¹

As reported in the literature [9,14] and in agreement with our previous data [31,32], the main drawbacks of Ni catalysts for RSM are the poisoning of active sites by carbon deposition and as well the Ni sintering at the high temperatures of the reaction. Carbon deposits are formed when the rate of methane dissociation is faster than the oxidation of carbon, occurring with the surface oxygen species arising from CO₂ dissociation on the metal component or from carbonates formed at the metal support interface. Both, the amount and the type of carbon deposited from methane decomposition during the dry reforming, would affect the activity/stability of the Ni based catalysts.

In order to have a better understanding of the catalytic differences between the various catalysts, TGA/DTA analyses under air flow were carried out from room temperature up to 800 °C over three selected catalysts, Ni(15) and Zr and Ce-promoted Ni(15)/perlite, after long run tests at 700 °C. In Figure 4-11 (A, B) the TGA and corresponding derivate profiles along with the DTA curves are displayed. In the TG plot of Ni(15)/perlite, a small weight loss (-1.3wt%) at around 400 °C takes place, accompanied by an exothermic peak, centred at 410 °C, in the DTA profile, likely due to combustion of CH_x species deposited on the catalyst [9]. By further increasing the temperature, a sharp exothermic peak centred at 595 °C with a concurrent pronounced weight loss of ca. 12.9 % was registered, indicating that combustion of carbon deposit occurs suddenly in a single step. The evolution of an intense CO₂ peak, detected by mass quadrupole (data not shown) confirmed such attribution. As reported in Table 4-5, the overall weight loss for Ni(15)/perlite after carbon coke oxidation corresponds to 14.25%. In the case of Zr(20)- and Ce(20)-Ni(15)/perlite the TG profile showed only small fluctuations ($\pm 2\%$) attributed to H₂O or CO₂ desorption at low temperature (~100-150 °C) along with to small weight loss due to oxidation of few amount of carbon coke (2.3 and 1.05 wt% for Zr(20)- and Ce(20)-Ni(15)/perlite, respectively, see Table 4-5). The DTA curves gives a better understanding of the TG behaviour, showing for the Zr promoted catalyst three small exothermic peaks, at around 400, 570 and 750 °C, while only a weak exothermic feature was visible for the Ce(20)-Ni.

Furthermore, it is worthy to comment that the TG curves of Ni/perlite and for Ce(20)-Ni/perlite evidences a small weight increase at around 400 and 500 °C, respectively, attributed to the oxidation of metallic Ni to NiO [57]. Such oxidation process should occur also for the Zr(20)-Ni/perlite, but is not well visible, likely being hidden by the concomitant oxidation of carbon deposits.

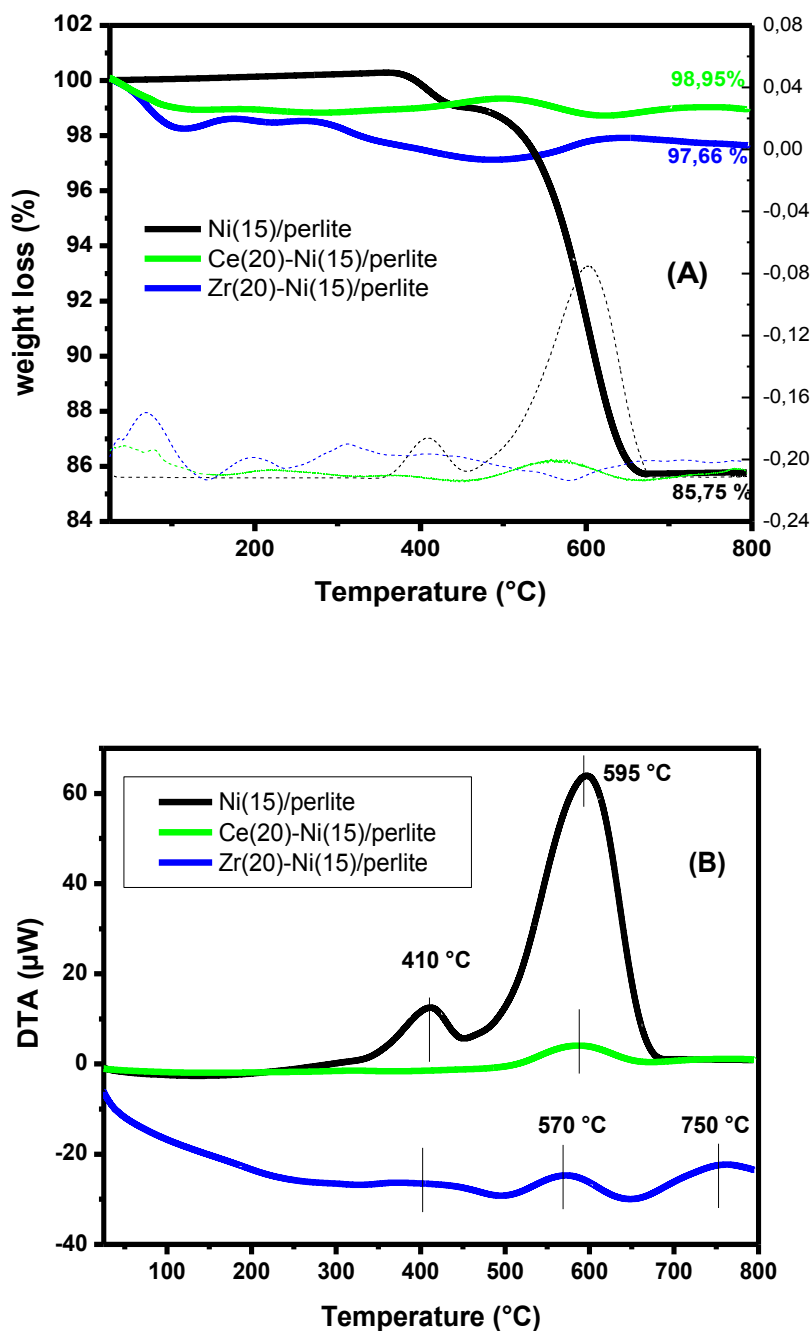


Figure 4-11. (A) TGA (solid lines) with derivate profiles (dash lines) and (B) DTA curves of Ni(15)/perlite, Zr(20)-Ni(15)/perlite and Ce(20)-Ni(15)/perlite performed under air after catalytic tests at 700 °C for 12h.

In conclusion, among the investigated catalysts, Ni(15)/perlite exhibited the highest weight loss corresponding to the highest amount of carbon burned, while much lower was the

carbon oxidized within 800 °C over Zr and Ce promoted catalysts. These results are in agreement with the catalytic results registered during long run showing pronounced deactivation for the unpromoted Ni/perlite.

Further insights into the modification occurred over the Ni catalysts after long run tests at 700 °C derived from TEM analyses. A clear difference in terms of carbonaceous species present on the surface of the catalysts was found (see Figure 4-12). For Ni(15)/perlite, only amorphous carbon covering the active site of the catalyst was detected, Zr(20)-Ni(15)/perlite contains filamentous carbon and nanotubes, while for Ce(20)-Ni(perlite) some filamentous and amorphous carbon were observed at the same time.

The activity drop of the catalysts in dry reforming of CH₄, as reported in the literature [9], can occur via three pathways (i) carbon deposition resulting from CH₄ decomposition, (ii) carbon deposition subsequent to CO disproportionation (Boudouard reaction) $2 \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ ($\Delta H^{\circ}_{298\text{K}} = -172.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and (iii) the sintering of Ni particles above 600°C.

According with our previous results [32], filamentous carbon residues that were identified in Zr and Ce promoted catalysts did not cause significant deactivation, while large amount of amorphous carbonaceous species blocking the active sites can contribute to the deactivation of the Ni/perlite.

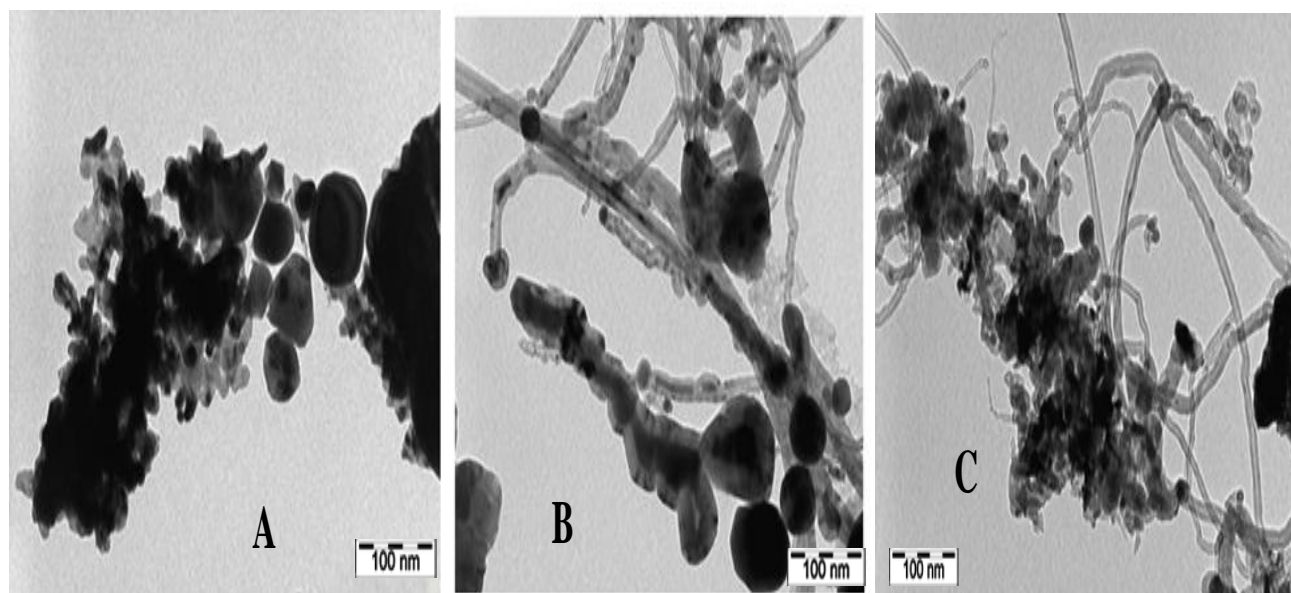


Figure 4-12. TEM micrographs of selected catalysts after catalytic tests at 700 °C for 12h: (A) Ni(15)/perlite, (B) Zr(20)-Ni(15)/perlite, (C) Ce(20)-Ni(15)/perlite.

A survey of some recent articles on Ni based catalysts for dry reforming of methane evidences that our results compare well with the literature, although a direct comparison is not feasible due to different experimental conditions, such as WHSV and CH₄, CO₂ vol% concentration and different catalysts compositions. It has been reported that Ni(10wt%)/CeAlO₃-Al₂O₃ catalysts during 250 h long-term RSM tests at 800 °C, by feeding an equimolar mixture of pure CH₄ and CO₂, gave CH₄ conversion near 80 %, CO₂ values being slightly higher than that of CH₄ throughout the test [58]. The carbon-resistance of the Ni/Al₂O₃ catalyst was significantly improved by Ce-modification. Ce and Zr promoted Fe/Cu-modified natural clay Ni (15%) catalysts were tested in dry reforming of methane (RSM) at temperatures from 600 to 800 °C flowing a mixture with composition CH₄/CO₂/Ar =1/1/8. [59].

It was found that the presence of the promoters considerable enhanced the activity of the clay based catalysts. For instance, almost 70% CO₂ conversion was obtained at 750 °C for the Ce-promoted Cu-modified clay based catalyst, in comparison to 56% CO₂ conversion measured for the non-promoted catalyst. Ni (~ 8wt%) dispersed on three commercially available catalytic supports (ZrO₂, La₂O₃-ZrO₂ and CeO₂-ZrO₂) was studied for the dry reforming of methane (RSM) in the temperature range of 500-800 °C and a CH₄/CO₂ ratio equal to 1.5. Long run tests at 750 °C for 30 h were carried out [60]. The performance of the La- and Ce-modified catalysts appeared better than the un-modified Ni/Zr catalyst. Moreover, the superior stability of Ni/CeZr in respect to that of Ni/LaZr was demonstrated, the former catalyst exhibited CH₄ conversion values around 50%, CO₂ values being slightly less than 70% and H₂/CO values ≥ 0.9 . This superiority was attributed to the improved reducibility of Ni further corroborated by the positive effect of Ce/Zr that promoted the presence of basic sites favoring CO₂ adsorption and desorption on the catalyst surface, leading to enhanced catalytic activity. These findings well agree with our results on the promoting effect played by zirconia and ceria on Ni(15)/perlite catalysts.

It is worth to mention another recent paper where the dry reforming of CH₄ was evaluated at 750 °C over Ni/(Ce,Zr)O_{2-δ} dispersed in a ceramic SiO₂-Al₂O₃ network, with different Ni loading (3.5, 6.1 and 9.1 wt%) and different CeO₂/ZrO₂ weight ratios [61]. While the loading of 3.5 wt% of Ni proved to be insufficient for maximizing CH₄ conversion and 9.1 wt% of Ni was excessive resulting in agglomeration of Ni particles, loadings around 6 wt% resulted the most promising. The CH₄ conversion and H₂/CO ratio measured in the 15-h dry

reforming test at 750 °C. The initial CH₄ conversion was ranging between 80 and 87% for catalysts with Ni loading around 6wt% and with different CeO₂/ZrO₂ weight ratios. The CH₄ conversion after 15 h decreased to 71% for the Ni catalyst with CeO₂/ZrO₂ weight ratio 1:2 (11% degradation), while much lower deactivation (3%), exhibited the Ni catalysts with CeO₂/ZrO₂ ≥ 1. The H₂/CO ratio was ~0.9 for all cases, which is considerably lower than the equilibrium ratio of 1.2. The rather low H₂/CO ratio in that study was explained by the strong contribution of the RWGS shift reaction.

A comparison of the so far discussed data with our findings (Figure 4-10 (A, B,D) and Table 4-6) shows comparable good performances in terms of CH₄, CO₂ conversions at 700 °C for 12 h for zirconia and ceria promoted Ni catalysts, whereas evidences the drastic deactivation occurring for unpromoted Ni(15)/perlite.

In order to get more insights into the structural modifications occurring in the spent catalysts XRD analyses were registered. In Figure 4-13 the diffraction patterns are displayed.

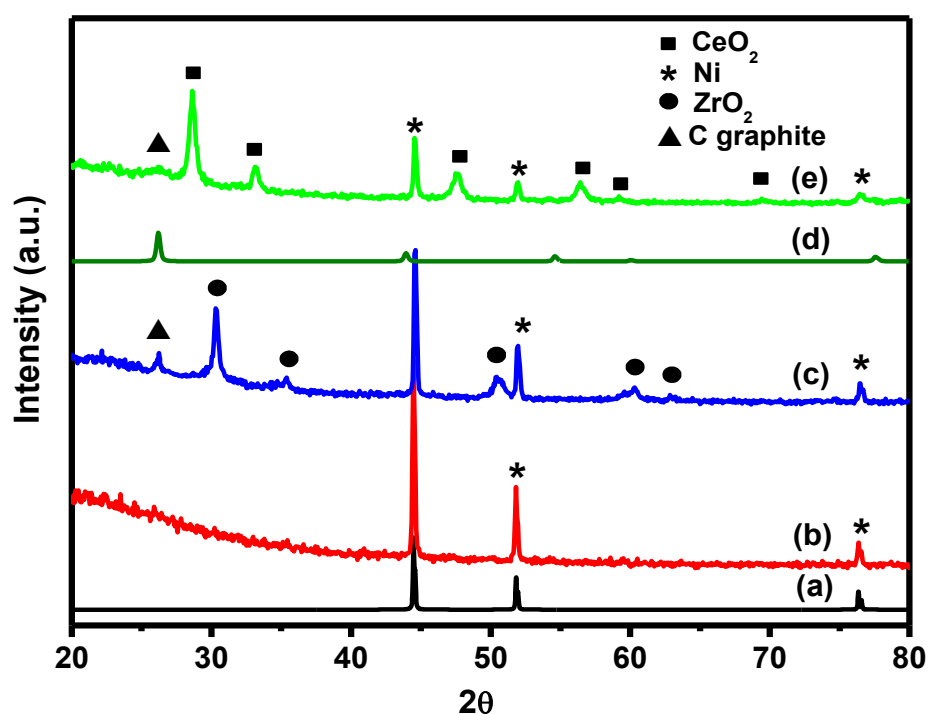


Figure 4-13. XRD diffraction patterns of selected spent catalysts after catalytic runs at 700 °C for 12h: (a) Ni metallic reference (JCPDS 4-850), (b) Ni(15)/perlite, (c) Zr(20)-Ni(15)/perlite, (d) Carbon graphite reference (JCPDS 3-401), (e) Ce(20)-Ni(15)/perlite.

According with the diffraction patterns of the calcined catalysts (see Fig. 4-1), features of tetragonal ZrO₂ phase (JCPDS 80-2155) and cubic fluorite CeO₂ (JCPDS 01-075-0076) were detected for the Zr and Ce-promoted catalysts along with sharp peaks of metallic Ni (JCPDS 4-850) well evident for Ni(15)/perlite, suggesting strong sintering of metal particles. A small feature at around 26.2 ° 2θ attributed to carbon graphite (JCPDS 3-401) was also identified in the pattern of Zr(20)- and Ce(20)-Ni(15)/perlite, while the presence of NiC_x (JCPDS 45-979) and/or of Ni₃C phases (JCPDS 72-1467) was excluded. No strong features belonging to graphite were detected in the XRD patterns, according with TEM micrographs showing over spent catalysts amorphous deposits and/or some filamentous carbon. The carbon graphite peak detected for Zr(20)-Ni(15)/perlite was slightly more intense than for the analogous ceria doped catalyst likely due to some contribution of ordered nanotubes (see TEM images, Figure 4-12).

For the spent catalysts, the average particle size of metallic Ni calculated by the Scherrer equation varied in the order: 25 nm for Ni/perlite > 15 nm for Zr(20)-Ni/perlite > 9 nm for Ce(20)/Ni/perlite. The clustering of Ni particles mainly occurring for unpromoted Ni(15)/perlite was confirmed by TEM analyses registered over spent catalysts. In Figure 4-14 the range of particle size distribution is displayed for the so far reported catalysts. It is clear that Ce(20)/Ni(15)/perlite was characterized by a narrower particle size distribution (in the range 6-11 nm ±2) and by smaller Ni particles with respect to Zr(20)-Ni(15)/perlite (particle size in the range 10-16 nm ±2) and Ni(15)/perlite (particle size in the range 15-25 nm ±2), the former showing the biggest diameters in good accordance with values derived by Scherrer equation.

It is well reported in the literature that the morphology, the acid-base and redox properties of the support can also play a role in the Ni dispersion and as well in type of carbon formation. A strong interaction between Ni active sites and the support plays an important role in preventing catalyst deactivation [57,58]. Ceria addition to Ni-supported catalysts favors the nickel dispersion on the carrier, effectively increases the catalytic performances and reduces the coke deposition on the catalyst surface [58,61-63]. Zirconia was also widely investigated because of its moderate acid-base properties, high thermal stability, and surface oxygen mobility. It has been reported that addition of 7 wt.% of ZrO₂ to Ni/Al₂O₃ confers to the catalyst a good stability and resistance to carbon deposition. The preparation method also influences the stability [64]. Same authors, in attempting to improve Ni/Al₂O₃ stability with

ZrO₂ addition in dry reforming of CH₄ found that the catalyst deactivation was mainly due to coke deposition [65]. They declared that ZrO₂ addition to Ni/Al₂O₃ inhibits partially the catalyst deactivation by dissociating CO₂ and forming active oxygen atoms that consume the deposited coke.

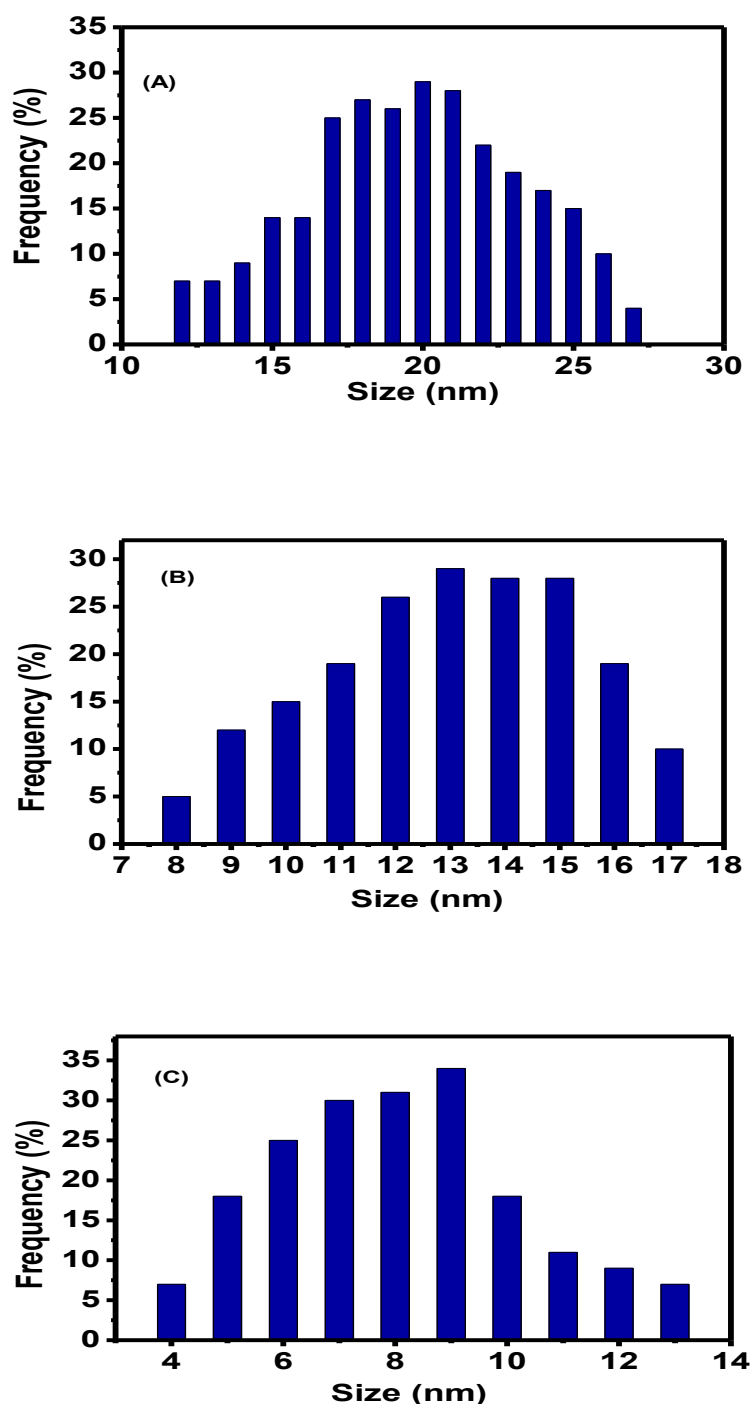


Figure 4-14. Particle size distribution for Ni(15)/perlite (A), Zr(20)-Ni(15)/perlite (B), Ce(20)-Ni(15)/perlite (C) after run at 700 °C for 12 h.

Confirming the literature so far reported, in the present study we have found the best catalytic performance for Ce(20)-Ni(15)/perlite, in terms of: (a) high and stable values of CH₄ and CO₂ conversion during long run test at 700 °C for 12h; (b) presence of narrow and small Ni particle size distribution; (c) low carbon deposition over the spent catalyst. Moreover, we have proven that CeO₂ favors dispersion of Ni particles and reduces the metal clustering, improving the resistance to carbon poisoning.

4. Conclusions

The use of perlite, an amorphous volcanic glass, as support for Ni-based catalysts was described for the first time. Ni catalysts with loadings between 2.5 and 15 wt% were successfully synthesized by wet impregnation method, then filtered, washed and calcined at 500 °C. As found by chemical analyses (MP-AES) the maximum loading of Ni that can be deposited over perlite by such method corresponded to ~15 wt%. The effect of zirconia and ceria (10 and 20 wt% as Zr and Ce) was investigated by co-impregnating perlite with Ni and Zr or Ni and Ce salt precursors, in order to obtain catalysts with composition Ni15 wt%, 10 and 20 wt% as Zr or Ce, perlite (75 or 65 wt%). It was found that zirconia and ceria addition increased the specific surface area of the perlite oxide and favored Ni dispersion, as NiO and as well as Ni metallic. NiO-CeO₂ (ZrO₂) interaction enhanced NiO species reduction, as detected by TPR analyses and improved the catalytic performances in terms of stable CH₄ and CO₂ conversion values and H₂/CO close to 1 during catalytic run at 700°C for 12 hours. The different behaviour was explained in terms of sintering of Ni particles and different types and amount of carbon residues formed. Ce(20)-Ni(15)/perlite was the most stable and active catalyst in the dry reforming of methane and formed the lowest amount of carbon. TEM observations showed that different types of carbon deposits appeared on the spent catalysts. Large amount of amorphous carbon grows on big Ni clusters over undoped perlite, while some filamentous and amorphous residues were detected over Ce(20)-Ni(15)/perlite, where CeO₂ favours the dispersion of Ni particles.

5. References

- [1] Andersson R, Boutonnet M, Järås S. Correlation patterns and effect of syngas conversion level for product selectivity to alcohols and hydrocarbons over molybdenum sulfide based catalysts. *Appl Catal A* 2012;417:119-128.
- [2] Bradford MCJ, Vannice MA. CO₂ Reforming of CH₄ *Catal Rev-Sci Eng* 1999;41:1-42.
- [3] Fang K, Li D, Lin M, Xiang M, Wei W, Sun Y. A Short Review of Heterogeneous Catalytic Process for Mixed Alcohols Synthesis via Syngas. *Catal Today* 2009;147:133-138.
- [4] Subramani V, Gangwal SK. A Review of Recent Literature to Search for an Efficient Catalytic Process for the Conversion of Syngas to Ethanol. *Energy & Fuels* 2008;22:814-839.
- [5] Tien-Thao N, Zahedi-Niaki MH, Alamdari H, Kaliaguine S. Co-Cu Metal Alloys from LaCo_{1-x}Cu_xO₃ Perovskites as Catalysts for Higher Alcohol Synthesis from Syngas. *Appl Catal A: General* 2007;326:152-163.
- [6] Rostrup-Nielsen JR, Sehested J, Norskov JK. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. *Adv Catal* 2002;47:65-139.
- [7] Hu B, Guild C, Suib SL. Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and value-added products. *J CO₂ Util* 2013; 1:18-27.
- [8] Stechel EB, Miller JE. Re-energizing CO₂ to fuels with the sun: Issues of efficiency, scale, and economics. *J CO₂ Util* 2013;1:28-36.
- [9] Aramouni NAK, Touma JG, Abu Tarboush B, Zeaiter J, Ahmad MN. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;82:2570-2585.
- [10] Cai Y, Chou L, Zhang B, Zhao J. Selective conversion of methane to C₂ hydrocarbon using carbon dioxide over Mn-SrCO₃ catalysts, *Catal. Lett.* 86 (2003) 191-195.
- [11] Nikoo MK, Amin NAS. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. *Fuel Processing Technology* 2011;92:678-691.
- [12] Baudouin D, Rodemerck U, Krumeich F, Mallmann A, Szeto KC, Ménard H, Veyre L, Candy JP, Webb PB, Thieuleux C, Copéret C. Particle size effect in the low temperature reforming of methane by carbon dioxide on silica-supported Ni nanoparticles. *J Catal* 2013;297:27-34.
- [13] Pimenidou P, Rickett G, Dupont V, Twigg MV. Chemical looping reforming of waste cooking oil in packed bed reactor. *Bioresource Technology* 2010;101:6389-6397.
- [14] Wang Y, Yao L, Wang S, Mao D, Hu C. Low-temperature catalytic CO₂ dry reforming of methane on Ni-based catalysts: A review. *Fuel Processing Technology* 2018;169:199-206.
- [15] Hu YH, Ruckenstein E. Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming. *Adv Catal* 2004;48:297-345.
- [16] Lavoie JM. Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation. *Front Chem* 2014;11:2-81.
- [17] Ronggang D, YanZ, Song L, Liu X. A Review of Dry Reforming of Methane over Various Catalysts. *Journal of Natural Gas* 2001;10:237-255.
- [18] Xu J, Zhou W, Wang J, Li Z, Ma J. Characterization and Analysis of Carbon Deposited during the Dry Reforming of Methane over Ni/La₂O₃/Al₂O₃ Catalysts. *Chin J Catal* 2009;30:1076-1084.

- [19] Ginsburg JM, Piña J, El Solh T, De Lasa HI. Coke Formation over a Nickel Catalyst under Methane Dry Reforming Conditions: Thermodynamic and Kinetic Models. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:4846-4854.
- [20] Guczi L, Stefler G, Geszti O, Sajó I, Pászti Z, Tompos A, Schay Z. Methane dry reforming with CO₂: A study on surface carbon species. *Appl Catal A* 2010;375:236-246.
- [21] Galvez ME, Albarazi, Da Costa P. Enhanced catalytic stability through non-conventional synthesis of Ni/SBA-15 for methane dry reforming at low temperatures. *Appl Catal A* 2015;504:143-150.
- [22] Kambolis A, Matralis H, Trovarelli A, Papadopoulou Ch. Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane. *Appl Catal A* 2010;377:16-26.
- [23] Osaki T, Mori T. Role of Potassium in Carbon-Free CO₂ Reforming of Methane on K-Promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts. *J Catal* 2001;204:89-97.
- [24] Hu YH, Ruckenstein E. Binary MgO-Based Solid Solution Catalysts for Methane Conversion to Syngas. *Catal Rev* 2002;44:423-453.
- [25] Miao Q, Xiong G, Sheng S. Partial oxidation of methane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide. *Appl Catal A* 1997;154:17-27.
- [26] García-Diéguez M, Finocchio E, Larrubia MA, Alemany LJ, Busca G. Characterization of alumina-supported Pt, Ni and PtNi alloy catalysts for the dry reforming of methane. *J Catal* 2010;274:11–20.
- [27] Sutthiumporn K, Kawi S. Promotional effect of alkaline earth over Ni–La₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of CH₄: Role of surface oxygen species on H₂ production and carbon suppression. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:14435-14446.
- [28] Chen W, Zhao G, Xue Q, Chen L, Lu Y. High carbon-resistance Ni/CeAlO₃-Al₂O₃ catalyst for CH₄/CO₂ reforming. *Appl Catal B* 2013;136-137:260–268.
- [29] Al-Fatesh A. Suppression of carbon formation in CH₄–CO₂ reforming by addition of Sr into bimetallic Ni–Co/γ-Al₂O₃ catalyst. *J King Saud Univ Eng Sci* 2015;27:101–107.
- [30] Kumar P, Sun Y, Idem RO. Comparative Study of Ni-based Mixed Oxide Catalyst for Carbon Dioxide Reforming of Methane. *Energy Fuels* 2008;22:3575-3582.
- [31] Horvath A, Guczi L, Kocsonya A, Safran G, La Parola V, Liotta LF, Pantaleo G, Venezia AM. Sol-derived AuNi/MgAl₂O₄ catalysts: formation, structure and activity in dry reforming of methane. *Appl Catal A* 2013;468:250-259.
- [32] Wu H, Pantaleo G, La Parola V, Venezia AM, Collard X, Aprile C, Liotta LF. Bi- and trimetallic Ni catalysts over Al₂O₃ and Al₂O₃-MO_x (M = Ce or Mg) oxides for methane dry reforming: Au and Pt additive effects, *Applied Catalysis B: Environmental* 156–157 (2014) 350–361.
- [33] Majouli A, Younssi SA, Tahiri S, Albizane A, Loukili H, Belhaj M. Characterization of flat membrane support elaborated from local Moroccan Perlite. *Desalination* 2011;277:61-66.
- [34] Hosseini SM, Borghei SM, Vossoughi M, Taghavinia N. Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. *Applied Catalysis B* 2007;74:53-62.
- [35] Shavisi Y, Sharifnia S, Hosseini SN, Khadivi MA. Application of TiO₂/perlite photocatalysis for degradation of ammonia in wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2014;20:278-283.

- [36] Nasrollahzadeh M, Sajadi SM, Rostami-Vartooni A, Bagherzadeh M, Safari R. Immobilization of copper nanoparticles on perlite: Green synthesis, characterization and catalytic activity on aqueous reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2015;400:22-30.
- [37] Kolvari E, Koukabi N, Hosseini MM. Perlite: A cheap natural support for immobilization of sulfonic acid as a heterogeneous solid acid catalyst for the heterocyclic multicomponent reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2015;397:68-75.
- [38] Ramazani A, Rouhani M, Mirhadi E, Sheikhi M, Šlepokura K, Lisc T. Perlite-SO₃H nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for one-pot three- component synthesis of 1,2-dihydro-1-aryl-naphtho[1,2-e][1,3]oxazine-3-one derivatives under both microwave-assisted and thermal solvent-free conditions: single crystal X-ray structure analysis and theoretical study. *Nanochemistry Research* 2016;1:87-107.
- [39] Mesrar F, Kacimi M, Liotta LF, Puleo F, Ziyad M. Hydrogen production on Ni loaded apatite-like oxide synthesized by dissolution-precipitation of natural phosphate. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:19458-19466.
- [40] JCPDS Diffraction Files, PDF-2 Database, Int. Centre for Diffraction Data, Swarthmore, USA 2000.
- [41] Klug H P, Alexander L E. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2nd Edition. John Wiley and Sons New York; 1954.
- [42] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* 1938;60:309–319.
- [43] Barret EP, Joyner LG, Halenda PP. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J Am Chem Soc* 1951;73:373–380.
- [44] Alkan M, Doğan M. Adsorption of Copper(II) onto Perlite. *J Colloid Interf Sci* 2001;243:280-291.
- [45] Chakir A, Bessiere J, El Kacemi K, Marouf B. A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *J Hazard Mater* 2002;95:29-46.
- [46] Zheng W, Zhang J, Ge Q, Xu H, Li W. Effects of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for the reaction of ammonia decomposition to hydrogen. *Appl Catal B* 2008;80:98-105.
- [47] Ranga Rao G, Ranjan Sahn H. XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO₂–ZrO₂ solid solutions synthesized by combustion method. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 2001;113:651-658.
- [48] Boukha Z, Kacimi M, Pereira MFR, Faria JL, Figueiredo JL, Ziyad M. Methane dry reforming on Ni loaded hydroxyapatite and fluoroapatite. *Appl Catal A* 2007;317:299-309.
- [49] Sari A, Tuzen M, Citak D, Soylak M. Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. *J Hazard Mater* 2007;148:387-394.
- [50] García V, Fernández JJ, Ruíz W, Mondragón F, Moreno A. Effect of MgO addition on the basicity of Ni/ZrO₂ and on its catalytic activity in carbon dioxide reforming of methane. *Catalysis Communications* 2009;11:240-246.
- [51] Pantaleo G, La Parola V, Deganello F, Singha RK, Bal R, Venezia AM. Ni/CeO₂ catalysts for methane partial oxidation: Synthesis driven structural and catalytic effects. *Applied Catalysis B: Environmental* 2016;189:233-241.

- [52] Zhao M, Shen M, Wang J. Effect of surface area and bulk structure on oxygen storage capacity of $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$. *J Catal* 2007;248:258–267.
- [53] Roh HS, Jun KW, Dong WS, Park SE, Baek YS. Highly stable Ni catalyst supported on Ce–ZrO₂ for oxy-steam reforming of methane. *Catalysis Letters* 2001;74:31-36.
- [54] De Souza G, Marcilio NR, Perez-Lopez OW. Dry reforming of methane at moderate temperatures over modified Co-Al Co-precipitated catalysts. *Materials Research* 2014;17:1047-1055. <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.269614>.
- [55] Choi JS, Moon KI, Kima YG, Lee JS, Kim CH, Trimm DL. Stable carbon dioxide reforming of methane over modified Ni/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Letters* 1998;52:43-47.
- [56] Centi G, Fornasari G, Trifiro F. n-Butane oxidation to maleic anhydride on vanadium-phosphorus oxides: kinetic analysis with a tubular flow stacked-pellet reactor. *Ind Eng Chem Prod Res Dev* 1985;24:32-37.
- [57] Choudhary TV, Choudhary VR. Comparative study on the promotion effect of Mn and Zr on the stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ reforming of methane. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:7268-7279.
- [58] Taufiq-Yap YH, Sudarno, Rashid U, Zainal Z. CeO₂–SiO₂ supported nickel catalysts for dry reforming of methane toward syngas production. *Appl Catal A* 2013;468:359-369.
- [59] Liu H, Da Costa P, Hadj Taief HB, Benzina M, Gálveza ME. Ceria and zirconia modified natural clay based nickel catalysts for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017;42:23508-23516.
- [60] Goula MA, Charisiou ND, Siakavelas G, Tzounis L, Tsiaoussis I, Panagiotopoulou P, Goulas G, Yentekakis IV. Syngas production via the biogas dry reforming reaction over Ni supported on zirconia modified with CeO₂ or La₂O₃ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017;42:13724-13740.
- [61] Nguyen TGH, Tran DL, Sakamoto M, Uchida T, Sasaki K, To TD, Doan DCT, Dang MC, Shiratori Y. Ni-loaded (Ce,Zr)O_{2-δ}-dispersed paper-structured catalyst for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;43:4951-4960.
- [62] Sepehria S, Rezae M. Ce promoting effect on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ in autothermal reforming of methane. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:11130-11138.
- [63] Chen W, Zhao G, Xue Q, Chen I, Lu Y. High carbon-resistance Ni/CeAlO₃-Al₂O₃ catalyst for CH₄/CO₂ reforming. *Appl Catal B* 2013;136– 137:260-268.
- [64] Therdtianwong S, Therdtianwong A, Siangchin C, Yongprapat S. Synthesis gas production from dry reforming of methane over Ni/Al₂O₃ stabilized by ZrO₂. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:991-999.
- [65] Therdtianwong, Siangchin C, Therdtianwong A. Improvement of coke resistance of Ni/Al₂O₃ catalyst in CH₄/CO₂ reforming by ZrO₂ addition. *Fuel Processing Technology* 2008;89:160-168.

Chapitre V: Influence of Acid-base treatment of the vermiculite on the stability of Ni supported vermiculite for hydrogen production via methane dry reforming with carbon dioxide

Abstract:

In this work, expanded vermiculite was treated by base or acid solutions and tested as supports of nickel catalysts in the reaction of CO₂ reforming of methane without reduction pre-treatment under hydrogen. Vermiculite supported nickel were synthesized by incipient wetness impregnation and characterized by X-ray, FTIR, temperature programmed reduction (H₂-TPR) and TAG-ATD were conducted to identify the carbon formation of the spent catalysts. The catalytic study revealed that Ni supported raw expanded vermiculite showed low catalytic activity, while acid or base treatment of vermiculite activated it as a support for Ni in dry reforming methane; the as-obtained catalysts Ni/VTB and Ni/VTA exhibited excellent catalytic performance, including high CH₄ conversion and high H₂ yield. The acid activation of vermiculite appears to facilitate the reduction of nickel species on the support and to decrease the carbon deposition on the catalyst in the dry reforming of CH₄ compared with alkali activation treatment.

1. Introduction

Natural gas is mainly used as a source of energy for industrial and domestic needs. It contains more than 80% of methane. The rest is made of heavier hydrocarbons, CO₂ and a complex mixture of pollutant gases. A major challenge of the chemical industry is to transform natural gas into ammonia, methanol, propanal, dimethyl ether or higher hydrocarbons (Fischer–Tropsch syntheses) via synthesis gas (H₂, CO) which can be produced through the dry reforming of methane [1].

Reforming of methane with carbon dioxide extensively studied because it utilizes two abundant greenhouse gases (CO₂ and methane) to produce synthesis gas (H₂+CO) that is important for industry's needs, with high purity and H₂-to-CO ratio close to 1, which is more compatible for many downstream processes such as hydroformylation, carbonylation and Fischer–Tropsch synthesis [2–6] and the same time reduce the net emission of greenhouse gases to the environment [7]. A major drawback of the dry reforming of CH₄ is the requirement of high operation temperature, to achieve high enough conversions of both CH₄ and CO₂ due to the strong endothermic nature of the reaction.

Catalyst supports have very important effects on the performance of catalysts and strongly affect the catalytic activity for methane dry reforming. The catalysts used are often transition metals (Fe, Co, Ni, Cu) supported on different supports (silica, alumina and MgO),

they have a good activity, but the deposition of carbonaceous materials is a serious handicap. The catalysts based on noble metals (Pt, Pd, Ru ...) are very selective for the catalytic reforming of methane and less sensitive to carbon deposits but their cost makes them economically less interesting. However, carbon formation (coking) most likely occurs from methane decomposition and CO disproportionation, leading to deactivation or destruction of the catalysts [8].

Investigations have essentially focused on the preparation of new catalysts which are resistant to carbon formation and with better availability and lower cost with respect to nickel catalysts on conventional oxides, such as SiO_2 , Al_2O_3 , and MgAl_2O_4 . The development of supports derived from sustainable and renewable resources has been encouraged, in a previous study; some of us have reported promising results for methane dry reforming on Ni loaded hydroxyapatite, fluoroapatite and precipitated natural phosphate [9-10]. Here, we report on the development of a Ni catalyst supported expanded vermiculite and acid or base activated vermiculite. Vermiculite is a clay mineral aluminosilicate and has a layered structure [11]. This clay as found or when expanded is extremely light weight, durable and eco-friendly (chemically inert and completely non-toxic). It's been extensively used for the adsorption of heavy metals [12-13]. Literature accounts only for the few applications of vermiculite as catalyst [14, 15] or catalyst support [16-18].

The present work is essentially devoted to the determination of the catalytic performance of the nickel loaded expanded vermiculite treated with acid or base solutions as a new carrier in carbon dioxide reforming of methane at low temperature. The catalysts were synthesized and characterized by several techniques including X-ray diffraction, FTIR, ATG-ATD and temperature programmed reduction (H_2 -TPR).

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

All chemicals used were of analytical grade (Aldrich, Fluka) and used without further purification. The raw expanded vermiculite (VE) used in this study was supplied by Xinjiang Yuli Xinlong Vermiculite Co., Ltd., China, the chemical compositions are given in Table 5-1, it's composed mainly of 39.78% SiO₂, 22.84% MgO, 20.14% Al₂O₃, 6.12% K₂O, 4.82% Fe₂O₃, 3.14% CaO, 2.12% Na₂O, and 0.87% TiO₂. The acid treated vermiculite support (VTA) was prepared by leaching VE with 1 M hydrochloric acid solution with a ratio of clay mineral mass to HCl solution of 1 g/10 cm³ at 80 °C for 2h. A second support VTB was obtained by treatment of VE with NaOH (1 M) at 60 °C for 24 h. VTA and VTB were washed, separated by filtration and dried at 120 C°. Then, the samples were calcined at 600 °C K for 12 h in air atmosphere. The incipient wetness impregnation method was employed for producing Ni/VE, Ni/VTA and Ni/VTB catalysts with 15 wt.% Ni loading, the impregnated solids were subsequently dried at 120 C° for 12 h, and then calcined in air at 600 °C for 24 h.

2.2. Characterization Methods

Elemental composition of the catalysts was determined by microwave plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) by using an Agilent 4200 spectrometer. X-ray diffraction patterns were obtained with a Siemens D 5000 high resolution diffractometer equipped with a copper anticathode ($K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$). The data were collected with a step size in 2θ , from $2\theta = 5-80^\circ$. The particle size was calculated using the Scherrer Equation $D_{hkl} = K \lambda / (b \cos\theta)$. Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra were recorded between 400 and 4000 cm⁻¹ at room temperature on a Perkin-Elmer 1600 spectrometer using spectrometer using self-supporting KBr disks. Temperature programmed reduction (TPR) profiles were recorded at atmospheric pressure using a microreactor containing around 100 mg of oxidized catalyst. This technique was chosen to study the Ni loaded vermiculite, because it can provide information on the location of nickel and its interactions with the carrier. The reduction of the samples was performed with a mixture of H₂/He = 2.5/60 at total flow rate equal to 62.5 cm³ min⁻¹ and a heating rate of 10 °C/min. The hydrogen consumption was measured with a mass spectrometer. Thermogravimetric analyses (TGA) were performed using a TGA/DSC1 Star System Mettler Toledo. The evolution of gaseous species was monitored by on line mass quadrupole (Thermostar TM, Balzers).

2.3. Catalytic tests

The methane reforming reaction was studied in a quartz fixed bed continuous-flow microreactor operated at atmospheric pressure. Prior to the reaction 100 mg of the catalyst were sieved to a grain size ranging from 120–180 μm , and placed into the reactor between two quartz wool plugs. The temperature of reaction was increased from room temperature up to 700 $^{\circ}\text{C}$ with a heating rate of 5 $^{\circ}\text{C mn}^{-1}$ using a feed mixture composed of $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 2/2/56$ and a total flow rate of 60 ml.min^{-1} . All catalysts were used without previous reduction with hydrogen. Special attention was devoted to the stability of the catalysts over reaction time. Hydrocarbons were analyzed by on-line Delsi chromatograph equipped with a Porapak Q column and a FID. Carbon dioxide and hydrogen values were obtained by using a second gas chromatograph (Shimadzu, 8A), equipped with a carbosphere and molecular sieves (5A) columns and a TC detector.

The methane and carbon dioxide conversions and hydrogen yield were calculated as follows:

$$\text{CH}_4 \text{ conversion (\%)} = \frac{(\text{CH}_4)_{\text{in}} - (\text{CH}_4)_{\text{out}}}{(\text{CH}_4)_{\text{in}}} \times 100$$

$$\text{CO}_2 \text{ conversion (\%)} = \frac{(\text{CO}_2)_{\text{in}} - (\text{CO}_2)_{\text{out}}}{(\text{CO}_2)_{\text{out}}} \times 100$$

$$\text{H}_2 \text{ yield (\%)} = \frac{(\text{H}_2)_{\text{out}}}{(\text{CH}_4)_{\text{in}}} \times \frac{100}{2}$$

$$\text{CO yield (\%)} = \frac{\text{CO}_{\text{out}}}{(\text{CH}_4)_{\text{in}} + (\text{CO}_2)_{\text{in}}} \times 100$$

3. Results and discussion

3.1. Characterization

3.1.1. X-ray diffraction

The X-ray diffraction patterns of the supports and obtained catalysts are display in Figure 5-1.

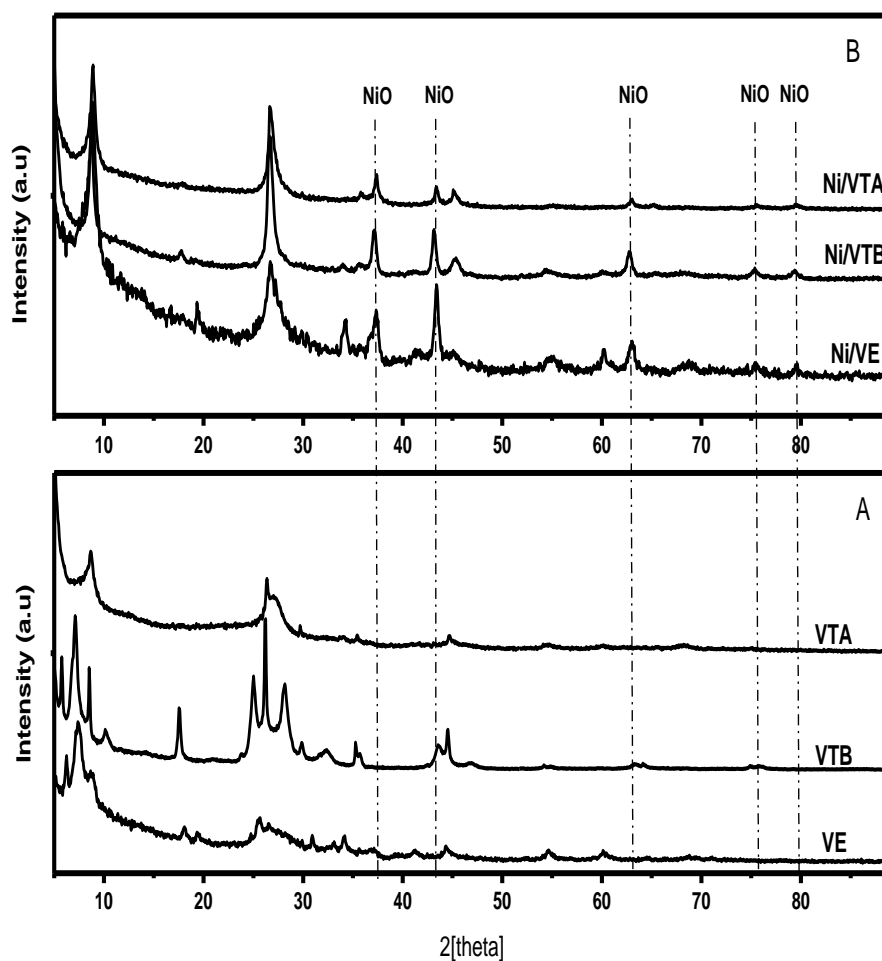


Figure 5-1. XRD diffractograms of supports (A) and calcined catalysts (B).

The starting expanded vermiculite VE (Fig.5-1.A) exhibited several reflections at 6.24° (14.2 \AA), 7.45° (11.9 \AA), and 8.85° (10 \AA), which corresponded to the basal space of 14.2 \AA , 11.9 \AA , 12.4 \AA and 10 \AA , respectively. These observations implied that such Vermiculite included several different layers cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+). In fact, the basal spacing of 14.2 \AA is characteristic for magnesium in hydrated forms of vermiculite [19], the

basal spacing of 12.4 Å nm could be attributed to the presence of partially dehydrated magnesium interlayer cations [20]; well the basal spacing at about 10 Å is related to the presence of interlayer potassium ions [19]. The reflection at about 25.6° is related to the presence of quartz impurities in vermiculite [21].

The XRD pattern of vermiculite treated with 1 M HCl (VTA) shows severe attack on the clay compared with raw vermiculite (VE), although we observe only one basal reflection at about 8.69° (d-value of 10 Å) at low intensity, characteristic of protonic form of clay. Thus, substitution of interlayer Mg²⁺ and K⁺ cations by hydroniumions during acid treatment resulted in shrinking of the interlayer distance in vermiculite [21]. In the high range of 2θ, some reflections are still visible which indicates that part of the vermiculite has been resisted to the acid attack and that is in correlation with the chemical analysis (Table 5-1) which indicates that a part of the interlayer potassium magnesium ions was not exchanged during this process. Moreover, XRD patterns of treated vermiculite with NaOH solution (VTB) showed an increase of the intensity of basal reflections on all range of 2θ compared with the starting material, proving that the alkali treatment at 60° doesn't attack the clay structure, and as we display in table 5-1 The chemical analysis showed that the composition of the material treated with NaOH (VTB) did not change compared to the starting material, what suggests no leaching of the components but their deposition in situ after the modification [22]. Acid treatment of vermiculite significantly increased its surface from 22 to 170 m² g⁻¹. While, we recorded a small increase in surface area for that treated with NaOH solution (table5-1).

Table 5-1. Chemical composition and surface area of the raw and treated vermiculite.

Solides	SBET (m ² g ⁻¹)	Chemical composition mass (%)							
		SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	F ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	NaO	TiO ₂
VE	22	39.78	22.84	20.14	4.82	6.12	3.14	2.10	0.87
VTB	27	39.42	23.28	20.40	4.87	4.12	2.90	4.10	0.90
VTA	170	93.51	2.78	2.61	0.32	0.52	0.2	<0.1	<0.1

The XRD diffraction patterns of Ni supported treated and untreated vermiculite (Fig.5-1.B) show peaks typical of cubic NiO appeared at 2θ ≈37.34 and 43.25, 62.82, 75.56 and 79.65°. A new broad reflection at 26.8° attributed to the presence of amorphous silica is detected in the all obtained catalysts [23]. The estimated nanocrystallite sizes were deduced

using the Debye–Scherrer equation. The average crystallite size of NiO for the Ni/VTB and Ni/VTA is 18.3 nm and 17.1 nm respectively which are better than that of the Ni/VE (21 nm).

3.1.2. FTIR spectroscopy

The FTIR spectra of Expanded vermiculite and the prepared catalysts are shown in Fig.5-2, presented the following characteristic bands: The band located at 3450 cm^{-1} are attributed to OH stretching νOH (H-bonding between SiO-H at the surface), a band at 1648 cm^{-1} associated with δOH bending vibration of H_2O retained in the silica or alumina, a band located at 1000 cm^{-1} and 1080 cm^{-1} attributed to $\nu\text{Si-O}$ asymmetric stretching vibration of SiO_4 in plane bending, a band at 668 cm^{-1} attributed to deformation bands of Si-O and another one at 454 cm^{-1} due to T-O-T bending vibrations (T=Si or Al), and finally at 724.8 cm^{-1} attributed to tetrahedral Al-O. The spectrums of Ni/VTA shows a new peak at 795 cm^{-1} corresponding to the bending vibrations of SiO_4 tetrahedral, which is similar to that of amorphous silica as previously observed for X-ray diffraction patterns. The addition of nickel to the supports does not modify the IR spectra.

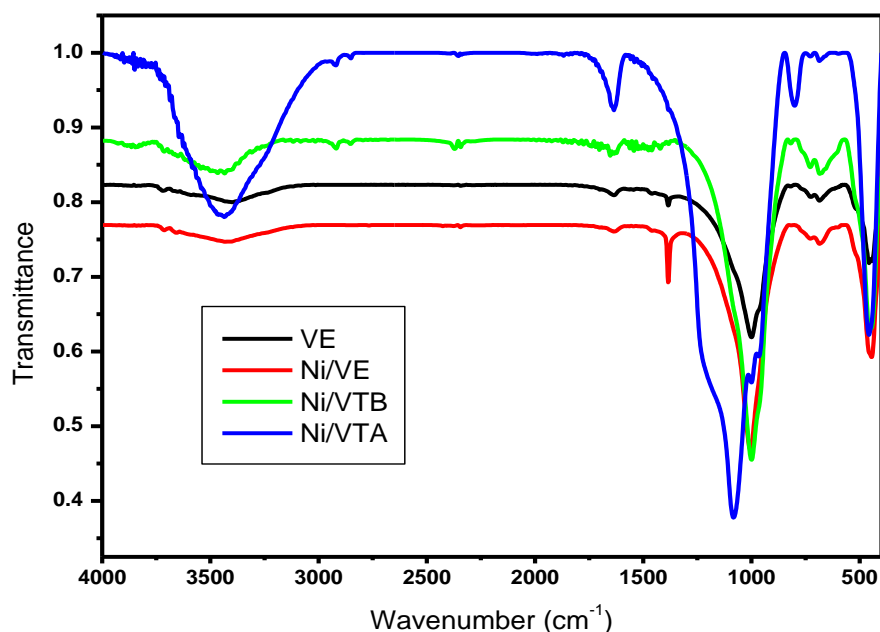


Figure 5-2. FTIR spectra of VE, Ni/VE, Ni/VTB and Ni/VTA.

3.1.3. TPR analyses

TPR analyses were performed to investigate the reducibility of the Ni/VE, Ni/VTB and Ni/VTA catalysts and the interaction between the metal species and the support (Fig. 5-3).

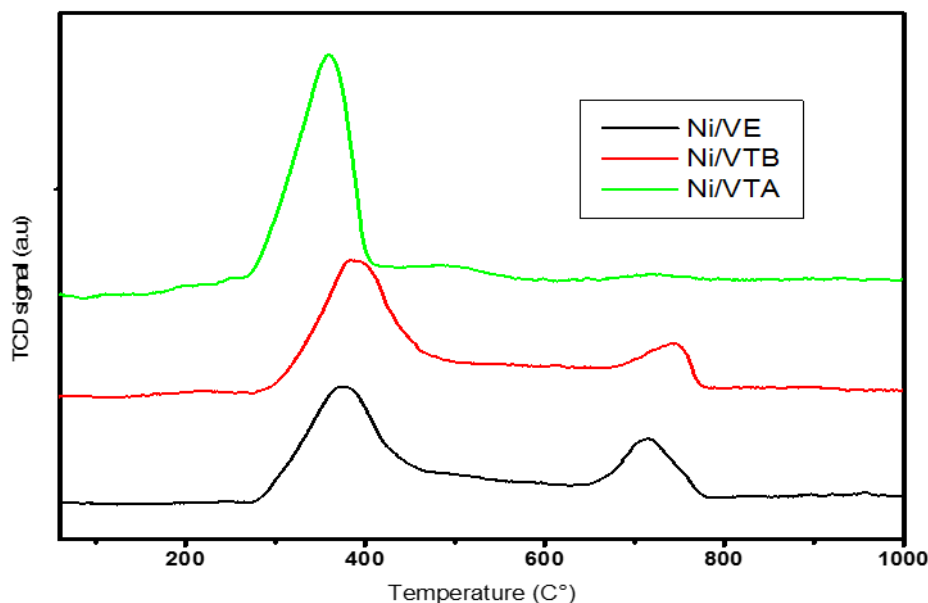


Figure 5-3. H₂-TPR curves for different catalysts Ni/VE, Ni/VTB and Ni/VTA.

For all the calcined catalysts, the reduction started at low temperatures close to 270 C°. For Ni supported expanded vermiculite and treated base vermiculite, TPR profiles display two peaks; a main peak centered around 370°C and a second weak hydrogen uptake at high temperatures, respectively at 720 °C and 737 °C, It can be attributed to the reduction of NiOx exhibiting strong interactions with the support [24]. However, For Ni supported treated vermiculite with HCl solution, TPR profiles show at low temperature only one main peak around 370°C assigned to the reduction of free NiO particles to Ni⁰ dispersed over the support [25], involving that the Ni species in treated acid vermiculite-supported Ni catalysts should be easier to be reduced. TPR profiles of Ni/VTA were similar to those Ni/SiO₂ seen in Y.H. Taufiq-Yap et al. [26].

3.2. Catalytic activity

In most of the published studies, nickel-based catalysts were reduced under hydrogen pretreatment to the determination of their activity. In this work, to evaluate the catalytic properties in the CO₂ reforming of methane and to understand the effect of alkali and acid-activation of vermiculite on the supports, the catalysts were used without previous reduction. The active phase of catalysts NiO_x will be reduced “in situ” under mixture reaction CH₄+CO₂ according with other few studies [10, 25, 27]. However, it is important to develop an active and resistant catalyst that can be use directly in the dry reforming reaction without any pre-reduction treatment using H₂ for good process efficiency at the industrial scale.

Ni supported expanded vermiculite as well as vermiculite treated with HCl or NaOH solutions were tested as catalysts of low-temperature CO₂ dry reforming methane (Fig.5-4, 5-5 and 5-6).

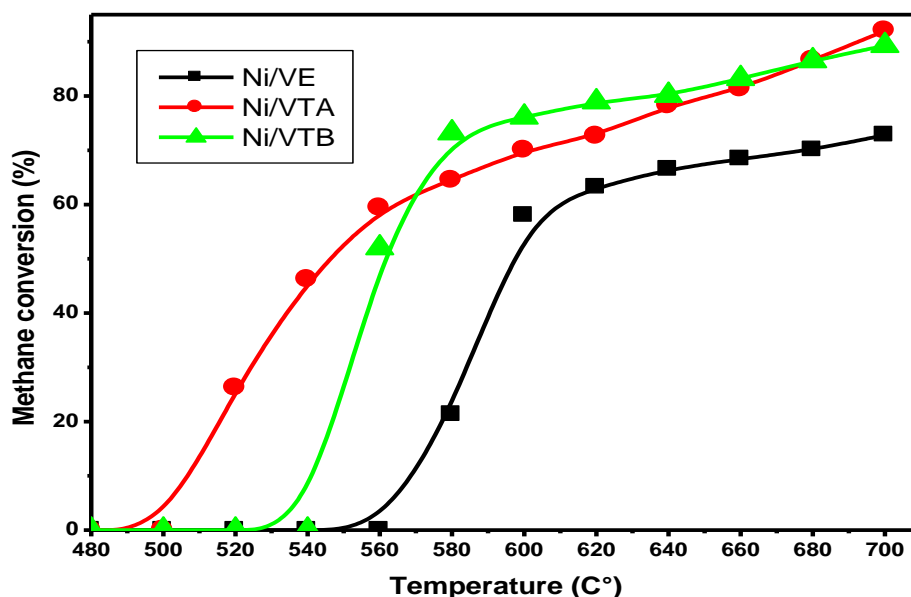


Figure 5-4. CH₄ conversion over of Ni/VE, Ni/VTB and Ni/VTA vs. the reaction temperature.

Figure 5-4 shows the evolution of the methane conversion as a function of temperature for all the catalysts. Below 520 °C none of the catalysts present activity. The activation of the methane started at about 520 °C, 560°C and 580°C for Ni/VTA, Ni/VTB and Ni/VE respectively, and increased with the reaction temperature, reaching 93% of CH₄ conversion at

700 °C against 89% and 72% for Ni/VTB and Ni/VE respectively, which is intrinsically associated with the endothermic characteristics of the reaction [28]. the kind of activation-treatment did not have a significant influence on the catalytic activity of the catalysts versus temperature; however, there is a very significant difference in catalytic activity of raw expanded vermiculite and acid or base treated vermiculite.

Stability of the catalysts under reaction conditions is a very important parameter, Fig. 5-5 and 5-6 shows the CH₄ and H₂ yield versus time on stream respectively, registered at 600 °C during 240 min over Ni/VTA, Ni/VTB and Ni/VE.

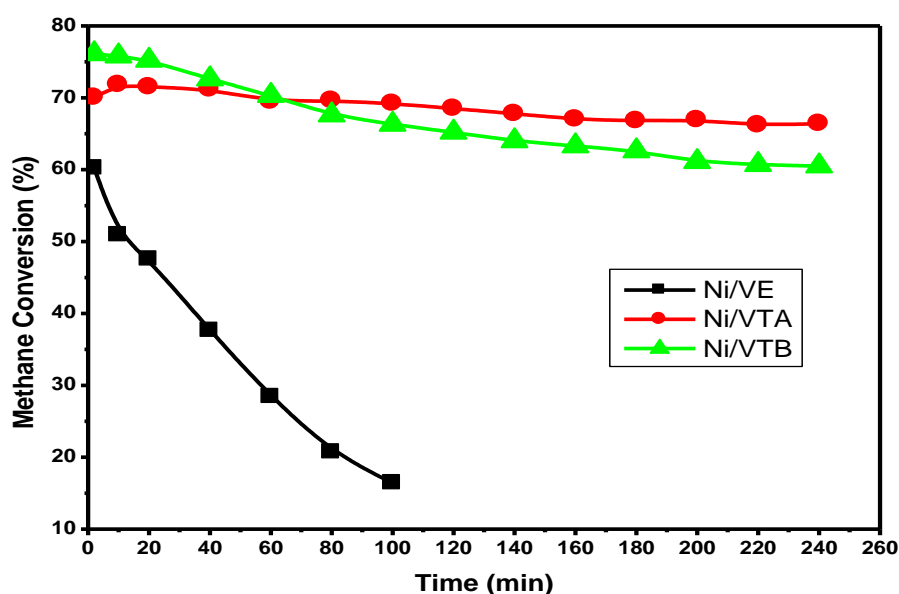


Figure 5-5. CH₄ conversion over of Ni/VE, Ni/VTB and Ni/VTA vs. time reaction.

Ni supported expanded raw vermiculite presented a very poor catalytic activity by recording a quick deactivation behavior in CO₂ reforming with methane. In fact, CH₄ conversion and H₂ yield declined from 60% to 16% and from 49% to 10% respectively over Ni/VE after only 100 min on stream. In contrast, For Ni supported base or acid treated vermiculite, results in Fig. 5-5 and 5-6 demonstrated that the CH₄ conversion was only decreased from 76% to 61%, and Hydrogen yield was slightly decreased from 65% to 57% over the Ni/VTB catalyst. While over Ni/VTA, the conversions of CH₄ and H₂ yield were slightly changed from 72% to 67% and from 62% to 58%, respectively after 240 h on stream.

For all the catalysts the catalytic activity gradually decreased as duration of the catalytic tests increased. However, for Ni/VTA and Ni/VTB the CH₄ conversion decreased only by 5%

and 15%, respectively during 240 min on stream. The above indicated that the acid treatment significantly improved the catalytic activity of the catalyst and this is an agreement with its high surface area and its easy reducibility at low temperature.

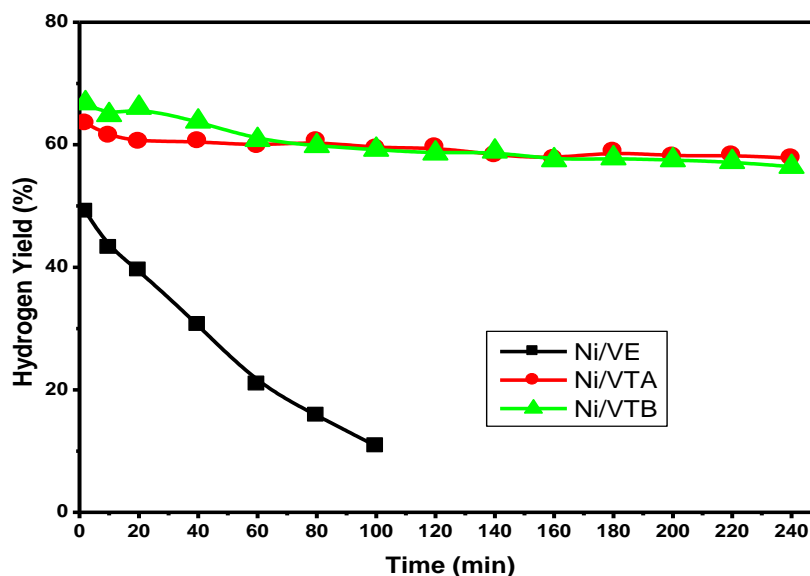


Figure 5-6. H₂ yield over of Ni/VE, Ni/VTB and Ni/VTA vs. time reaction.

to investigate the type and amount of carbon deposited over Ni/VTA and Ni/VTB catalysts after reaction at 600 °C for 240 min, TGA-TDA analysis performed under air from room temperature to 800 °C (Fig.5-6A-B). According to thermodynamics, carbon deposition engenders by the reactions of CH₄ decomposition (Eq. 2) and CO disproportionation (Eq. 3), which are favorable under the condition CH₄/CO₂ reforming. It should be noted that TGA profile of Ni support expanded vermiculite shows no loss mass justifying the weak low activity of the catalyst. TGA result (Fig. 5-4A) revealed that the spent catalysts Ni/VTA and Ni/VTB exhibited an average mass loss in the whole investigated temperature range (30–800 C °). The initial loss of weight of 4.3% and 1.5 % w/w for VTA and VTB respectively above 200 C° due to water removal. The loss weight occurred at temperature less than 300 °C, could be attributed to thermal desorption of water and removal of easily oxidized carbon species as reported elsewhere [29-31]. The weight loss in the temperature range of 500-650 °C is due to the coke gasification through oxidation of coke to CO and CO₂. However, the amount of deposited carbon over the Ni/VTA (10.5%) is lower than that of Ni/VTB catalyst (13.1%). So, the trend of carbon deposit is parallel to the catalytic stability of the catalysts.

The DTA profiles in Fig 5-7-B shows the existence of only one strong exothermic peak from 450 to 700 °C for both catalysts, the maximum peak temperatures of the Ni/VTA and Ni/VTB catalysts were 557C° and 548°C respectively, implying that there is one kind of carbon which could be assigned to the oxidation of filamentous carbon or filament (nantube de carbone) as previously reported by S. Damyanova et al [32] and W.D. Zhang [33].

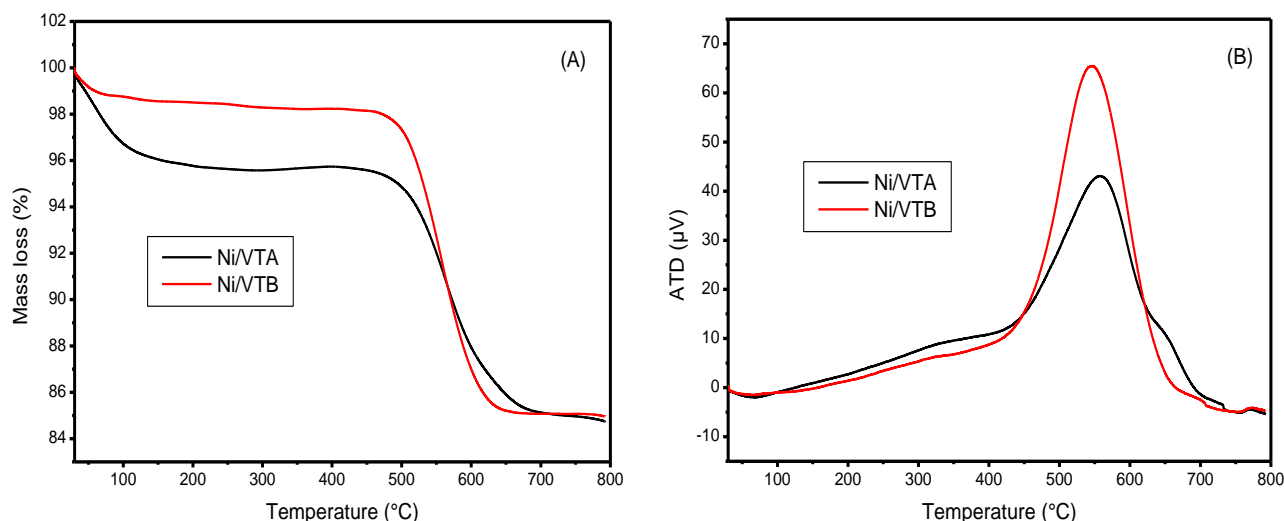


Figure 5-7. TGA profiles (A) and ATD profiles (B) of spent catalysts.

4. Conclusion

The dry reforming methane reaction was conducted by using expanded naturel vermiculite modified-vermiculite supported Ni catalysts prepared by the impregnation method. Ni supported treated vermiculite with acid or base exhibited high catalytic activity involving a conversion of methane go to 93% at 700°C. Ni/VTA show relatively good stability and good resistance to the cooking at 600°C due to its high surface area and to the easy reduction of oxide nickel on the support compared with Ni/VTB.

5. References

[1] Vermeiren WJM, Blomsma E, Jacobs P. Catalytic and thermodynamic approach of the oxyreforming reaction of methane. *Catal. Today*. 1992;13:427-436.

- [2] Corthals S, Nederkassel JV, Geboers J, Winne HD, Noyen JV, Moens B, Sels B, Jacobs P. Influence of composition of MgAl₂O₄ supported NiCeO₂ZrO₂ catalysts on coke formation and catalyst stability for dry reforming of methane. *Catal. Today* 2008;138:28–32.
- [3] M.M. Barroso-Quiroga, A.E. Castro-Luna. Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010;35:6052–6056.
- [4] Asami K, Li X, Fujimoto K, Koyama Y, Sakurama A, Kometani N, Yonezawa Y. CO₂ reforming of CH₄ over ceria-supported metal catalysts. *Catal. Today* 2003;84:27–31.
- [5] Bradford MCJ, Vannice MA. CO₂ Reforming of CH₄ *Catal Rev-Sci Eng* 1999;41:1-42.
- [6] Rostrup-Nielsen JR, Hansen JHB. CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals. *J. Catal.* 1993;144:38–49.
- [7] Selvarajah K, Phuc NHH, Abdullah B, Alenazey F, Vo DVN. Syngas production from methane dry reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst. *Res. Chem. Interm.* 2016.42(1):269-288.
- [8] Juan-Juan J, Roman-Martinez MC, Illan-Gomez MJ. Nickel catalyst activation in the carbon dioxide reforming of methane Effect of pretreatments. *Applied Catalysis A: General* 2009;355:27-32.
- [9] Boukha Z, Kacimi M, Pereira MFR, Faria JL, Figueiredo JL, Ziyad M. Methane dry reforming on Ni loaded hydroxyapatite and fluorapatite. *Applied Catalysis A: General* 2006; 317:299-309.
- [10] Mesrar F, Kacimi M, Liotta LF, Puleo F, Ziyad M. Hydrogen production on Ni loaded apatite-like oxide synthesized by dissolution-precipitation of natural phosphate. *Int. J. Hydrogen Energy* 2017;42:1-9.
- [11] Zhang J, Liu TY, Chen R, Liu XH. Vermiculite as a natural silicate crystal for hydrogen generation from photocatalytic splitting of water under visible light. *RSC Adv.* 2014;4:406–408.
- [12] Nashtifan SG, Azadmehr A, Maghsoudi A. Comparative and competitive adsorptive removal of Ni²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solution using iron oxide-vermiculite composite. *Applied Clay Science* 2017;140:38–49.
- [13] Liu Y, Li H, Zhu XH. Competitive adsorption of Ag⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺ ions on vermiculite. *Sep. Sci. Technol* 2010;45:277–287.
- [14] Chmielarz L, Rutkowska M, Jabłońska M, Węgrzyn A, Kowalczyk A, Boroń B, Piwowska Z, Matusiewicz A. Acid-treated vermiculites as effective catalysts of high-temperature N₂O decomposition. *Applied Clay Science* 2014;101:237–245.
- [15] Chmielarz L, Wojciechowska M, Rutkowska M, Adamski A, Węgrzyn A, Kowalczyk A, Dudek B, Boroń P, Michalik M, Matusiewicz A. Acid-activated vermiculites as catalysts of the DeNO_x process. *Catal. Today* 2012;191:25–31.
- [16] Huang X, Yu F, Zhu MY, Ouyang F, Dai B, J Dan JM. Hydrochlorination of acetylene using expanded multilayered 4 vermiculite (EML-VMT)-supported catalysts. *Chinese Chemical Letters* 2015;26:1101-1104.
- [17] Sun Y, Liu L, Jia DZ, Liu JH. Preparation and properties of vermiculite supported TiO₂ photocatalyst. *Chin J Inorg Chem* 2011;27:40–6.

- [18] Liu YF, He ZH, Zhou L, Hou ZS, Eli WMJ. Simultaneous oxidative conversion and CO₂ reforming of methane to syngas over Ni/vermiculite catalysts. *Catal Commun* 2013; 42:40–4.
- [19] Marcos C, Arango YC, Rodriguez I. X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. *Applied Clay Science* 2009; 42:368–378.
- [20] Węgrzyn A, Chmielarz L, Zjeżdżałka P, Jabłońska M1, Kowalczyk A, Żelazny A, Vázquez Sulleiro M, Michalik M. Vermiculite-based catalysts for oxidation of organic pollutants in water and wastewater. *Acta Geodyn. Geomater.* 2013;10:41–352, 2013
- [21] Maqueda C, Perez-Rodriguez JL, Subrt J, Murafa N. *Applied Clay Science* 2009; 44:178–184.
- [22] Stawiński W, Węgrzyn A, Freitas O, Chmielarz L, Mordarski G, Figueiredo G. Simultaneous removal of dyes and metal cations using an acid, acid-base and base modified vermiculite as a sustainable and recyclable adsorbent. *Science of The Total Environment* 2017;576:398-408.
- [23] Wu W, Cheng LC, Shen LS, Zhang K, Meng H, Guo K, Chen J.F. Effects of silica sources on the properties of magnetic hollow silica. *Colloids and Surfaces A* 2009;334:131–136.
- [24] Kang KM, Kim HW, Shim IW, Kwak HW. Catalytic test of supported Ni catalysts with core/shell structure for dry reforming of methane. *Fuel Processing Technology* 2011;92:1236–1243.
- [25] Daza CE, Kiennemann A, Moreno S, Molina R. Dry reforming of methane using Ni–Ce catalysts supported on a modified mineral clay. *Appl. Catal. Gen.* 2009;364:65–74.
- [26] Taufiq-Yapa YH, Sudarno, Rashid U, Zainala Z. CeO₂–SiO₂ supported nickel catalysts for dry reforming of methane toward syngas production. *Applied Catalysis A: General* 2013;468:359–369.
- [27] Daza CE, Kiennemann A, Moreno S, Molina R. Dry reforming of methane using Ni–Ce catalysts supported on a modified mineral clay. *Applied Catalysis A: General* 2009;364:65–74.
- [28] Wang F, Xu L, Shi W. Syngas production from CO₂ reforming with methane over core-shell Ni@SiO₂ catalysts. *J. CO₂ Util.* 2016;16:318-327.
- [29] Koo KY, Roh HS, Seo YT, Seo DJ, Yoon WL, Park SB. Coke study on MgO-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst in combined H₂O and CO₂ reforming of methane for gas to liquid (GTL) process. *Appl Catal A General* 2008;340:183-90.
- [30] Zhao X, Cao Y, Li H, Zhang J, Shi L, Zhang D. Sc promoted and aerogel confined Ni catalysts for coking-resistant dry reforming of methane. *RSC Adv* 2017;7:4735-45.
- [31] Li M, Van Veen AC. Coupled reforming of methane to syngas (2H₂-CO) over Mg-Al oxide supported Ni catalyst. *Applied Catalysis A General* 2018;550:176–183.
- [32] Damyanova D, Pawelec B, Arishtirova K, Fierro JLG, Sener C, Dogu T. MCM-41 supported PdNi catalysts for dry reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009;92:250–261.
- [33] Zhang WD, Liu BS, Tian Y L. CO₂ reforming of methane over Ni/Sm₂O₃-CaO catalyst prepared by a sol-gel technique. *Catal. Commu.* 2007;8:661-667.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail, était d'étudier la possibilité d'utiliser des matériaux d'origine naturelle ou des solides qui en dérivent comme des supports de catalyseurs à base de nickel supporté sur ces matériaux naturels, dans la réaction de reformage sec du méthane au CO₂. Pour réaliser ce travail, le choix s'est porté sur trois matériaux, un phosphate naturel utilisé comme précurseur, la perlite et la vermiculite. Les résultats obtenus sont comme suit :

L'oxyde de phosphate de calcium de composition similaire à l'hydroxyapatite a été synthétisé par dissolution et précipitation de phosphate naturel, puis utilisé comme support pour le nickel (2,5, 5, 10%). Les solides obtenus ont été caractérisés par plusieurs techniques, telles qu'l'ICP-AES, DRX, BET, FT-IR, DRS et TPR. La caractérisation par DRX a montré que le support avait une structure cristalline typique de l'hydroxyapatite et que sa composition chimique était proche de celle de la fluoroapatite avec une partie du fluor partiellement substitué par des ions hydroxyde. Après imprégnation par le Ni, une partie des ions Ca²⁺ du support a été remplacée par des ions Ni²⁺, comme confirmé par l'analyse UV-visible-NIR. Les catalyseurs préparés ont été testés dans la réaction de reformage à sec de méthane sans effectuer aucun prétraitement de réduction. Les catalyseurs obtenus possèdent une activité catalytique assez importante à 700 °C et une bonne stabilité dans la production d'hydrogène avec une bonne résistance au dépôt du carbone. Ce comportement est supposé dû à la nature basique du support qui favorise la dissociation de CO₂ à haute température.

Les catalyseurs à base de Ni (taux massique de Ni entre 2,5 et 20%) supporté sur la perlite ont été synthétisés en utilisant les propriétés absorbantes de la perlite. Les catalyseurs préparés ont été testés dans le reformage à sec du méthane sans effectuer de réduction préalable du catalyseur. Les performances catalytiques ont été évaluées dans la marge de température 500-800 °C, le catalyseur titrant 15% de nickel (Ni (15%)/perlite) apparaît comme le catalyseur le plus performant. L'effet de la modification de la perlite avec des promoteurs sélectionnés a été aussi étudié. Il a été montré que les promoteurs (Ce et Zr) améliore nettement la stabilité des catalyseurs. Les caractérisations effectuées par XRD, BET, DRS et TPR ont montré que les propriétés physico-chimiques du support et la réduction des espèces actives NiO sont influencées par la teneur en Ni et par la présence de la zirconie et de la cériine utilisée comme promoteurs car ils semblent favoriser la réduction du nickel. Les

Conclusion Générale

analyse ATG et MET réalisées sur les catalyseurs après un long test catalytique à 700 °C, ont montré un grand dépôt du carbone amorphe sur Ni (15%) / perlite qui s'est développé sur la surface du catalyseur en bloquant les sites actifs, tandis que le dopage par la zircone et la cérine améliore la résistance des catalyseurs au dépôt du carbone, favorisant la croissance de résidus de carbone filamenteux en petite quantité.

La vermiculite expansée est caractérisée par une structure lamellaire. Le traitement chimique de ce matériau conduit à un support de grande surface spécifique. La vermiculite est caractérisée par des propriétés mécaniques et thermique importantes qui en font un bon support. Pour ces raisons, des catalyseurs à base de Ni/Vermiculite ont été préparés puis testés dans la réaction de reformage du méthane au CO₂ sans traitement préalable de réduction. Les catalyseurs ont été synthétisés par imprégnation à sec et caractérisés par ICP-AES, BET, DRX, FT-IR, TPR et ATG-ATD. L'étude catalytique a révélé que le Ni supporté sur la vermiculite expansée présentait une faible activité catalytique, tandis que le traitement acide ou basique du support améliore nettement le comportement des catalyseurs préparés. L'activation de la vermiculite par l'acide conduit à l'échange d'une partie des cations contenus dans la vermiculite par des protons qui contribuent à une bonne dispersion des espèces Ni et semble faciliter la réduction ces derniers sur le support et diminuer le dépôt de carbone sur le catalyseur lors de la réaction de reformage CH₄.

En perspective de ce travail :

Ce travail est un des rares précurseurs de l'utilisation des minerais naturels, des scories ou de la partie « négative » du minerai extrait. Généralement, ce genre de matériaux contient des phases actives à base d'oxydes de métaux de transition, de promoteurs et de supports. Les recherches peuvent comprendre le traitement catalytique des effluents, la photocatalyse, etc...